



## DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PULSOS FORMATADOS PARA RMN-DT

R.H.S. Garcia<sup>1</sup>, L.A. Colnago<sup>2</sup>, A. Tannús<sup>3</sup>

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-690, São Carlos, SP, rodrigogarciaquimico@yahoo.com.br  
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, luiz.colnago@embrapa.br  
(3) Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-690, São Carlos, SP, goiano@if.sc.usp.br

**Resumo:** A ressonância magnética nuclear (RMN) no domínio do tempo (RMN-DT) vem tendo um grande avanço nos últimos anos na análise quantitativa e qualitativa de amostras líquidas ou dos líquidos em amostras heterogêneas. No entanto, a RMN-DT é raramente usada para a análise de materiais sólidos. A limitação é o tempo de decaimento do sinal de RMN dos materiais sólidos em torno de 20  $\mu$ s, que ocorre durante o tempo morto do espectrômetro. Neste trabalho estudamos o uso de pulsos formatados, utilizando modulação senoidal e sinc que reduziu o tempo morto de 15 para 5  $\mu$ s. Com esses pulsos foi possível caracterizar amostras sólidas e monitor reações de polimerização.

**Palavras-chave:** RMN-DT, tempo morto, pulso formatado.

### DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PULSE FORMATTED FOR TIME-DOMAIN NMR

**Abstract:** Time domain Nuclear magnetic resonance (TD-NMR) has been widely used in quantitative and qualitative analysis of liquid samples or liquids in heterogeneous samples. Nevertheless, the TD-NMR is rarely used in the analysis of solid materials. The limitation is the very short decay time, less the 20  $\mu$ s, that happens during the spectrometer dead time. In this work we have studied the use of shaped pulses, using sine and sinc modulation that reduces the dead time from 15 to about 5  $\mu$ s. With these pulses it was possible to characterize solid samples and monitor polymerization reactions.

**Keywords:** TD-NMR, dead time, shaped pulse

### 1. Introdução

A espectroscopia por RMN se divide em duas classes: a RMN em alta resolução em alto campo, cuja principal aplicação é a elucidação estrutural e a RMN de baixa resolução ou baixo campo, ou RMN no domínio do tempo (RMN-DT), que é usada principalmente em análise quantitativa e qualitativa de amostras heterogêneas. Uma das principais vantagens da RMN-DT é o baixo custo do espectrômetro. Uma das limitações da RMN-DT é a dificuldade de analisar amostras sólidas, porque o sinal dos componentes sólidos, que tem um tempo de relaxação transversal muito curto, desaparece durante o tempo morto do equipamento (1). O tempo morto é o tempo entre a excitação da amostra, com um pulso de radiofrequência de centenas de Watts e o início da aquisição do sinal de RMN, sem distorções instrumentais (Figura 1). Nos aparelhos comerciais de alta qualidade esse tempo morto está acima de 10  $\mu$ s, que é um tempo muito longo para medidas quantitativas das substâncias ou matérias sólidas (2).

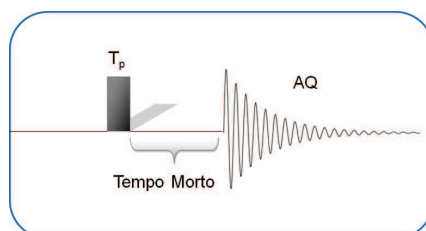


Figura 1. Diagrama de um experimento de RMN pulsado, com um pulso de duração  $T_p$ , seguido por um tempo morto e a aquisição do sinal (AQ).

Assim, para reduzir o tempo morto do nosso espectrômetro de RMN de 15 para 5  $\mu$ s, avaliou-se o uso de pulsos formatados e seu uso na análise de materiais poliméricos, alimentos sólidos entre muitas outras aplicações. Um exemplo da potencialidade do uso desta técnica é o acompanhamento do tempo de cura em resinas, inclusive com aplicações em matérias, biomateriais entre outras aplicações. Através da RMN é possível acompanhar a reação de polimerização, tanto do ponto de vista cinético, quanto no que diz respeito a variações na mobilidade das cadeias, e interações entre elas. A cinética da reação pode ser acompanhada pelo monitoramento do sinal de RMN com o tempo, em geral o sinal de FID, que tende a diminuir com o consumo dos reagentes e solidificação do material. Já a mobilidade das cadeias, a formação de ligações inter cruzadas, e uma consequente alteração nas interações intra e intermoleculares, podem ser acompanhadas pelo monitoramento dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ , ou sinal de eco-sólido, que está diretamente relacionado à mobilidade dos núcleos (3).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Equipamentos e magneto utilizado

O espectrômetro de RMN foi baseado em um console Apollo da Tecmag®, o amplificador será o modelo AMT-3205 da Herley Medical Products e o pré-amplificador da Miteq® 1114 – SMA. O magneto e sonda utilizadas foram de um espectrômetro Oxford, que consiste de um ímã permanente  $B_0=0.54$  T ( $^1\text{H} = 23,25$  MHz).

### 2.2 Gerações das sequências e tratamento dos resultados

O programa NT-NMR (Tecmag) foi usado tanto para a geração dos pulsos formatados quanto para o processamento dos sinais de RMN. Foram utilizados pulsos retangulares (convencional) e pulso modulados com função seno ( $f(x)=\text{sen}(x)$ ), Sinc ( $f(x)=\text{sen}(x)/x$ ), Reta-sine (pulso retangular com o decaimento  $f(x)=\text{sen}(x)$ ) e Reta-sinc (pulso retangular com o decaimento  $f(x)=\text{sen}(x)/x$ ). Os sinais de RMN foram adquiridos com quatro varreduras, com 2048 pontos, largura espectral de 1 MHz, dwell time de 1  $\mu$ s, e tempo de repetição de 5s. Os pulsos de 90 graus foram de 11, 18, 30, 14 e 22  $\mu$ s de para os pulsos retangular, Seno (sine), Sinc, reta-sine e reta-sinc, respectivamente.

## 3. Resultados e Discussão

Na figura 2 A e B estão os sinais das distorções instrumentais logo após o pulso, que causam o tempo morto do espectrômetro. Na figura 2A estão os sinais para os pulsos retangular, seno (sine) e Sinc. Nesta figura pode-se ver que o pulso retangular só estabiliza em zero após cerca de 15  $\mu$ s, após o pulso. Já para os pulsos formatados, Sine e Sinc, esse tempo é de cerca de 8  $\mu$ s, que representa uma redução de 50% do tempo morto do espectrômetro. Na figura 2B estão os sinais dos pulsos retangular, reta-sine e reta-sinc. Assim como na figura 2A, os pulsos formatados tiveram um tempo morto de 8  $\mu$ s. A vantagem desses pulsos reta-sine ou reta sinc é que tem uma maior banda de excitação que os pulsos sine e sinc. E por isso são os mais indicados para as análises de materiais sólidos.

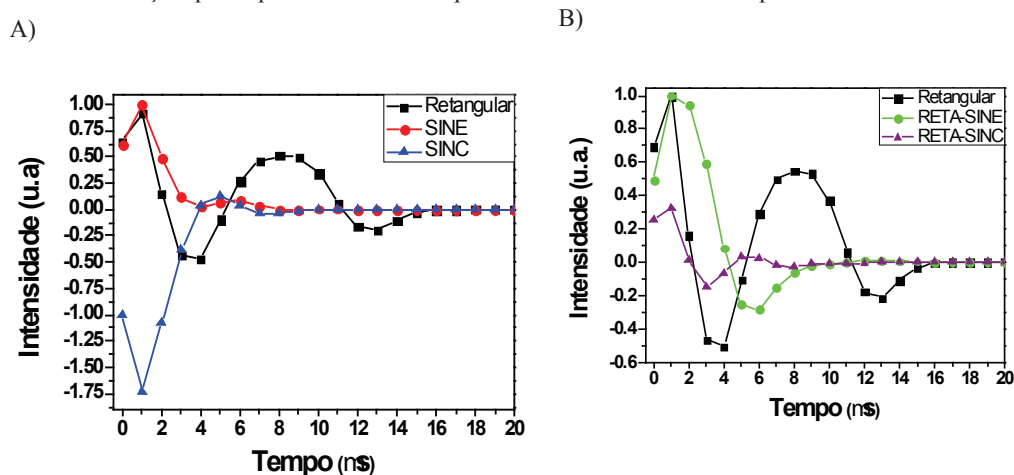


Figura 2. Sinais observado no espectrômetro de RMN relativo ao tempo morto utilizando a) pulso retangular, SINE e SINC, B) retangular, RETA-SINE e RETA-SINC.

Na figura 3 está os 100  $\mu$ s iniciais do decaimento do sinal de RMN (FID) de uma semente de soja. O sinal em preto foi obtido com um pulso retangular, onde pode-se ver que o decaimento do sinal só é observado a partir de 15  $\mu$ s. Neste caso apenas um pequeno sinal de decaimento rápido, relativo aos componentes sólido da semente de soja (proteínas e carboidratos) podem ser observado. O sinal com decaimento longo é devido ao óleo que está na forma líquida. Já com o pulso reta-sinc, pode-se detectar o sinal de RMN da soja (linha vermelha) em cerca

de 5  $\mu$ s. Neste sinal pode-se ver que o sinal de decaimento rápido é muito mais intenso do que no caso do pulso retangular, o que permite obter informação sobre os componentes sólidos da semente (3-4).

Com esse resultado foi demonstrado que é possível a utilização de pulsos formatados em ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-DT), para medida dos componentes sólidos. Portanto o uso de pulsos formatado permite diversificar as aplicações da RMN-DT na caracterização de amostras heterogênicas para medida da razão sólido/líquido, do grau de mobilidade molecular entre outras aplicações.

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados, ficou evidente que a utilização de pulsos formatados proporciona uma diminuição no tempo morto do espectrômetro, o que abre um grande campo de aplicação para o método. A vantagem desses pulsos é que permitiram a redução do tempo morto sem a necessidade de alteração na eletrônica do espectrômetro. Assim, mesmo com um espectrômetro convencional foi possível observar sinais dos componentes sólidos de amostras heterogêneas e até mesmo monitorar reações de polimerização.

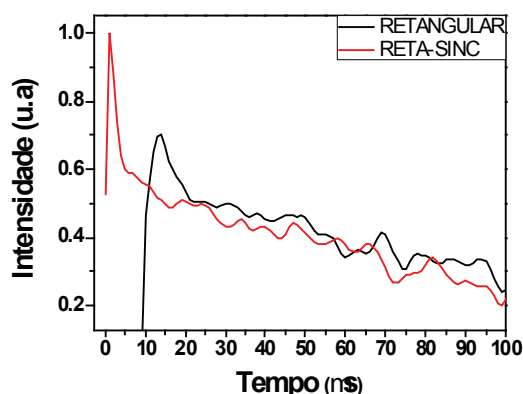


Figura 3. Sinais de RMN (FID) obtido de uma semente de soja com pulso retangular (preto) e reta-sinc (vermelho).

#### Agradecimentos

CNPq, Embrapa Instrumentação, Instituto de Química de São Carlos. Projeto: 830208/2011-9.

#### Referências

- GERALDES, C.F.G.C.; GIL, V.M.S.; Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, métodos e aplicações.; 1<sup>o</sup> ed.; 1987.
- Colnago, L.A.; Andrade, F. D.; Souza A.A.; etc.; Why is Inline NMR Rarely Used as Industrial Sensor? Challenges and Opportunities.; Chem. Eng. Technol 37.; n<sup>o</sup> 2.; 191-203.; 2014.
- Levitt, M.H.; Spin Dynamics: Basic of Nuclear Magnetic Resonance.; ed. 02.; John Wiley and Sons.; Chichester.; 2009.
- Ernst, R.R.; Bodenhausen, G.; Principles of Nuclear Magnetic Resonance in one and two Dimensions.; Clarendon Press.; Oxford 1990.

