

Determinación de los tiempos de relajación T_1 y T_2 en disoluciones de caña de azúcar

Determination of relaxation times T_1 and T_2 in sugarcane solutions

Lic. Yulianela Mengana-Torres, Dr. C. Manuel. A. Lores-Guevara

yulianela.mengana@cbiomed.cu, manuel.lores@cbiomed.cu

Centro de Biofísica Médica, Santiago de Cuba, Cuba

Recibido: 1 de septiembre de 2015

Aprobado: 26 de noviembre de 2015

Resumen

Se utilizó la relajación magnética para determinar los tiempos de relajación T_1 y T_2 en muestras de caña de azúcar, ya que en estas circunstancias resulta más simple y menos costosa. Esta herramienta aporta información sobre los procesos dinámicos y, además, puede ser utilizada en el proceso de enseñanza/aprendizaje de la Física. La utilización del equipo Giroimag 04, perteneciente al centro, permitió evaluar la maduración de la caña de azúcar y mostrar la importancia de la reproducción de señales características en los procesos de medición de los tiempos de relajación. Los resultados mostraron valores de un 5 % de error sistemático y rango de error aleatorio en la medición de 3-9 %.

Palabras clave: Relajación magnética, caña de azúcar, tiempos de relajación T_1 y T_2 .

Abstract

In this paper, magnetic relaxation was used to determine the relaxation times T_1 and T_2 in sugarcane samples; in these circumstances it is simpler and less expensive. This tool provides information on the dynamic processes; besides it can be used in the teaching / learning of physics. Through equipment Giroimag 04 belonging to the institution, the maturation of sugarcane was assessed; the importance of the reproduction of characteristic signals in the process of measuring relaxation times was showed. The results present values of 5 % systematic error and a range of 3-9 % random error in the measurement.

Keywords: Magnetic relaxation, sugarcane, relaxation times T_1 and T_2 .

Introducción

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) es originaria de Nueva Guinea, de donde se distribuyó a toda Asia. Los árabes la trasladaron a Siria, Palestina, Arabia y Egipto. De allí se extendió por África. Colón la llevó a las islas del Caribe y de ahí pasó a América tropical. A México llegó con la conquista; las primeras industrias azucareras fueron instaladas en las partes cálidas del país como parte de la colonización.

En el tallo de esta planta se forma y acumula un jugo rico en sacarosa, que al ser extraído y cristalizado forma el azúcar. La sacarosa es sintetizada por la caña gracias a la energía tomada del sol durante la fotosíntesis [1]. La planta suministra el 70 % de la demanda internacional de azúcar; el resto se obtiene de la remolacha. Las hojas y tallos se utilizan también como forraje para el ganado. El tallo macizo posee una altura de 2 a 5 m y un diámetro de 5 a 6 cm. El sistema radicular lo compone un robusto rizoma subterráneo en cuya parte superior encontramos la panocha, que mide unos 30 cm de largo.

Las proporciones de los componentes varían de acuerdo con la variedad (familia) de la caña, edad, madurez, clima, suelo, método de cultivo, abonos, lluvias, riegos, entre otros. Sin embargo, unos valores de referencia general pueden ser: agua (73-76 %), sacarosa (8-15 %) y fibra (11-16 %). Otros constituyentes de la caña presentes en el jugo son: glucosa (0,2-0,6 %), fructosa (0,2- 0,6 %), sales (0,3-0,8 %), ácidos orgánicos (0,1-0,8 %) y otros componentes (0,3-0,8 %) [1, 2].

El presente trabajo tiene como objetivo mostrar la importancia de la reproducción de señales características en los procesos de medición de los tiempos de relajación y de sintonización del relaxómetro Giroimag 04 como parte del entrenamiento en el manejo del mismo y como base complementaria en las conferencias respecto a las posibilidades de aplicación que ofrece para el estudio de la caña de azúcar; además de evaluar la maduración de esta planta mediante relajación magnética.

Entre las principales funciones del programa de control del relaxómetro Giroimag 04 se encuentra permitir calibrar el equipo, realizar experimentos de relaxometría y la determinación de los tiempos de relajación espín-espín (T_1) y espín-retículo (T_2) [3], basados en el diseño y ejecución de series de pulsos de radiofrecuencia.

El programa está diseñado, además, para que determinadas señales adquiridas puedan ser mostradas posteriormente sin que sea necesaria la presencia del equipo. Esta

característica lo convierte en una herramienta útil para la docencia ya que posibilita la exposición mediante una computadora de procesos tales como la sintonización del equipo y la realización de experimentos. Asimismo, facilita la enseñanza de características de la Resonancia Magnética Nuclear prescindiendo del empleo del equipo, que de otra manera requeriría de un laboratorio especializado con el que no siempre se cuenta.

Los tiempos de relajación T₁ y T₂ proporcionan información valiosa sobre la muestra debido a que se asocian a procesos relacionados tanto con la interacción entre los espines nucleares y sus entornos moleculares (T₁), como con interacciones entre los propios espines nucleares (T₂).

Tiempo de relajación longitudinal T₁

Se encuentra asociado a la relajación longitudinal por la que la colectividad de espines nucleares recupera el equilibrio térmico mediante transiciones entre los estados de espín - 1/2 (mayor energía) y + 1/2 (menor energía), recobrando la magnetización longitudinal (en el eje z). El equilibrio térmico se alcanza tras intercambios de energía asociados a dichas transiciones. Este fenómeno se debe al acoplamiento entre los espines nucleares y sus entornos moleculares y se denomina relajación espín-red.

Para medir el tiempo se usan secuencias multipulso, es decir, se generan varios pulsos de radiofrecuencias separados por intervalos de tiempo determinados. Dichas secuencias permiten revelar diferentes características de las muestras y constituyen la base de la espectroscopia RMN moderna [4].

En este caso se pueden emplear dos secuencias diferentes:

a) Técnica de recuperación de saturación (figura 1) donde se usan secuencias de dos pulsos de 90° separados por un tiempo t determinado.

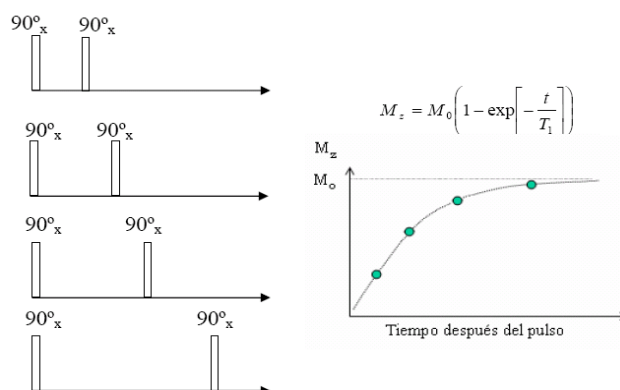


Figura 1. Técnica de recuperación de saturación

El primer pulso hace descender la magnetización al plano xy, es decir, anula M_z ; luego se permite que la magnetización se recupere durante un tiempo t y finalmente se hace descender una vez más al plano xy para poder medirla (recuérdese que el espectrómetro mide la componente x). Variando el tiempo t se obtienen puntos que se ajustan a una exponencial decreciente obteniendo T_1 como parámetro del ajuste.

b) Técnica de recuperación de inversión: Tiene el mismo fundamento que el método anterior, solo que en este caso el primer pulso de las secuencias es de 180° (invierte el sentido de la magnetización). La curva resultante es dada por la ecuación 1:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\tau/T_1} \right) \quad (1)$$

donde

M_0 : Valor de la magnetización de Curie.

τ : Tiempo de demora entre ambos pulsos.

T_1 : Tiempo de relajación espín-retículo.

El valor de T_1 determina el tiempo de repetición de la serie (TR), ya que este parámetro debe ser del orden de $5 T_1$ para evitar pérdidas de señal por saturación.

Tiempo de relajación transversal T_2

Este tiempo se encuentra asociado a la relajación transversal mediante la cual los espines nucleares dejan de precesionar perdiendo de este modo la magnetización transversal (en el plano xy). Dicho desfase es producido por tres fenómenos: interacciones entre espines: es la causa fundamental, se debe a la interacción directa entre pares de espines, por ello se denomina relajación espín-espín; desplazamiento químico: núcleos con diferente desplazamiento químico precesan a diferentes frecuencias; e inhomogeneidades en el campo magnético externo: núcleos bajo diferentes valores del campo magnético externo precesan a diferentes frecuencias.

Debido a las heterogeneidades del campo magnético (ΔH_0) la disminución de la magnetización transversal difiere de la causada por el T_2 propio del sistema, por lo que aparece un nuevo valor conocido como T_2^* . La relación que existe entre ambos valores de T_2 está expresada por la ecuación 2 [5]:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta H_0 \quad (2)$$

donde

T_2^* : Tiempo de relajación espín-espín, afectado por las inhomogeneidades del campo.

T_1 : Tiempo de relajación espín-retículo.

T_2 : Tiempo de relajación espín-espín.

γ : Razón Giroimagnética.

ΔH_0 : Caracteriza las inhomogeneidades del campo magnético.

Para medir el tiempo de relajación transversal o espín-espín existen dos secuencias de impulsos bien conocidas. La primera de ellas es la serie de Carr-Purcell, que consiste en aplicar inicialmente un pulso de RF de 90° que hará que la magnetización cambie de dirección z a dirección x o y en dependencia de la ubicación de dicho pulso. Seguidamente, al cabo de un tiempo t, cuando el sistema comienza a relajarse producto de los propios mecanismos de relajación y heterogeneidades del campo, se aplica un pulso de 180° que hace rotar la magnetización en ese mismo ángulo; esto provoca que los momentos magnéticos que se habían desfasado se reenfasen al cabo de un tiempo 2t donde se obtendrá el eco de espín. Si repetimos varios pulsos de 180° separados por un tiempo t hasta que el sistema se relaje totalmente obtendremos una exponencial decreciente dada por la envolvente de las amplitudes de los ecos que se obtendrán [4]. La segunda secuencia de impulsos es la serie de Hahn (90° -t- 180°) empleada en el presente trabajo, la cual se explica en la siguiente sección.

Materiales y métodos

Preparación de las muestras

Las muestras utilizadas fueron disoluciones de caña de azúcar, es decir, guarapo. Para esto, primeramente se escogieron dos tallos de esta planta (figura 2), de los cuales se seleccionaron 3 partes; de cada una de estas últimas se obtuvieron 3 muestras, para un total de 9 muestras.



Figura 2. Tallos de caña de azúcar empleados en los experimentos

Método de RMN para la determinación de T_1 y T_2

Los tiempos de relajación T_1 , T_2 fueron determinados en el relaxómetro universal cubano Giroimag 04 a la frecuencia de 4 MHz. Primeramente se calibró el equipo con muestras de agua. Para ello se emplearon las series de impulsos inversión por recuperación de Hahn (180° -t- 90°) y (90° -t- 180°), respectivamente [6-9]. Para la determinación de T_1 se empleó el método de paso por cero utilizando 350 μ l de guarapo.

Determinación de T_1 . Serie de impulsos Inversión por recuperación

Para medir T_1 se empleó la serie de impulsos Inversión por recuperación (figura 3), la cual consiste en aplicar a la muestra un impulso de RF que haga girar 180° al vector magnetización (\vec{M}) en el sistema de coordenadas rotativas respecto a la dirección del campo magnético externo aplicado (\vec{B}_0). De este modo toda la magnetización se mantiene en un eje perpendicular al eje de la bobina, pero con un sentido vectorial opuesto al inicial $\vec{M}_z = -\vec{M}$, $\vec{M}_{xy} = 0$ - y no se induce ninguna señal en el bloque de recepción del equipo.

Se espera un tiempo t durante el cual tiene lugar la recuperación longitudinal de la magnetización hacia su posición de equilibrio termodinámico. Al cabo del cual la muestra es excitada con un impulso de 90° que coloca el vector magnetización en el eje de la bobina induciendo una señal de inducción libre (SIL) cuya amplitud es proporcional al valor de \vec{M}_z en el momento de dar el segundo impulso, también conocido como impulso de medición.

A continuación se espera un tiempo igual a t para evitar la saturación y se repite la serie de impulsos incrementando el valor de t. La repetición de esta secuencia de impulsos con un paulatino incremento de t posibilita que la amplitud del SIL reproduzca la recuperación longitudinal de la magnetización según la ecuación 3:

$$A(\tau) = A_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (3)$$

donde

A_0 : Valor inicial de la amplitud del SIL.

τ : Tiempo de demora entre ambos pulsos.

T_1 : Tiempo de espín-retículo.

En la figura 3 puede observarse la ausencia de señal después del impulso de 180° y la aparición del SIL después del impulso de 90°. La amplitud del SIL varía con t según la anterior. Fue empleado el método de paso por cero ya que el tiempo necesario para medir T₁ con este método es mucho menor que el empleado con la exponencial total.

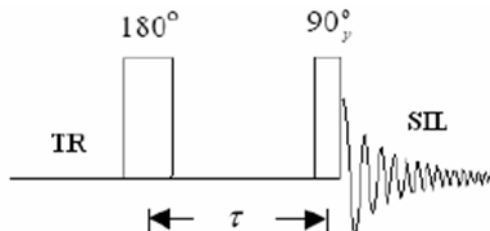


Figura 3. Representación esquemática de la serie de impulsos de inversión por recuperación

Para medir T₂ se utilizó la serie de Hahn (90°-t-180°)

El método comúnmente empleado para determinar el valor de T₂ es la serie de Hahn donde se aplica un pulso de 90° a lo largo del eje x seguido por un pulso de 180° alineado a lo largo del eje y después de un tiempo t. Al cabo de un tiempo 2t conocido como tiempo de eco se regenera la señal formando lo que se conoce como eco de espín. En el centro del eco todos los componentes de la magnetización son reenfocados. Debido al tiempo de relajación T₂ una parte de la magnetización transversal habrá desaparecido de forma tal que la amplitud del eco, que irá disminuyendo según la ecuación 4, será ligeramente menor que la amplitud del SIL que se obtiene después del primer pulso de 90°.

$$A(t) = A_0 \exp\left(-\frac{2t}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2\gamma^2 G^2 D t^3}{3}\right) \quad (4)$$

donde

T₂: Tiempo de relajación espín-espín.

D: Coeficiente de difusión molecular.

G: Gradiente que caracteriza fundamentalmente las inhomogeneidades del campo externo.

t = 2t.

En la figura 4 puede observarse la aparición del SIL después del impulso de 90° y la formación del eco al cabo de $2t$. El SIL disminuye su amplitud exponencialmente con una constante igual a $1/T_2^*$. La amplitud del eco depende de t según la ecuación 4.

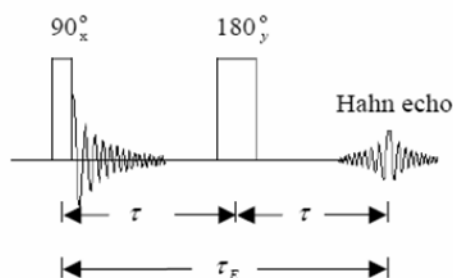


Figura 4. Representación esquemática de la secuencia de impulsos de Carr-Purcell

Resultados y discusión

A partir de los métodos descritos se presentan algunos de los resultados obtenidos que pueden ser utilizados en el desarrollo de las actividades docentes y que muestran las series de medición más sencillas.

El primer experimento se preparó para determinar los primeros valores de T_1 y T_2 . Tiempo de repetición (Tr) $Tr = 3$ ms, frecuencia: 4 MHz.

Medición del tiempo de relajación espín-retículo (T_1)

Ajustando los datos se obtuvo el valor de T_1 a partir de las mediciones realizadas por el equipo (tabla 1).

TABLA 1. DATOS MEDIDOS EN EL EQUIPO PARA OBTENER EL TIEMPO DE RELAJACIÓN ESPÍN-RETÍCULO (T_1)

Tau (ms)	Amplitud del eco		
5	2,520 9	2,756 0	2,671 2
15	2,209 1	2,514 6	2,290 6
25	1,940 5	2,156 8	1,806 6
50	1,256 8	1,460 1	1,475 1
100	0,402 5	0,541 8	0,553 1
150	0,190 8	0,157 8	0,157 4
200	0,000 0	0,000 0	0,000 0
250	0,226 4	0,208 3	0,167 9
300	0,278 8	0,278 3	0,248 1
350	0,324 4	0,304 3	0,213 8
400	0,374 5	0,335 2	0,338 4

Se muestran los ajustes de la amplitud en función de los tiempos de relajación T_1 para las muestras 1 (figura 5), 2 (figura 6) y 3 (figura 7).

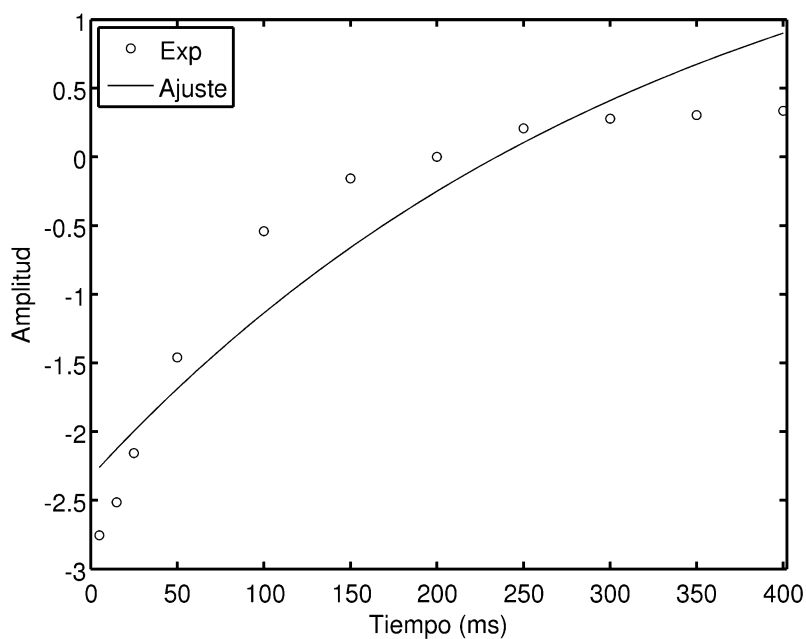


Figura 5. Ajuste de la amplitud en función del tiempo de relajación T_1 para la muestra 1

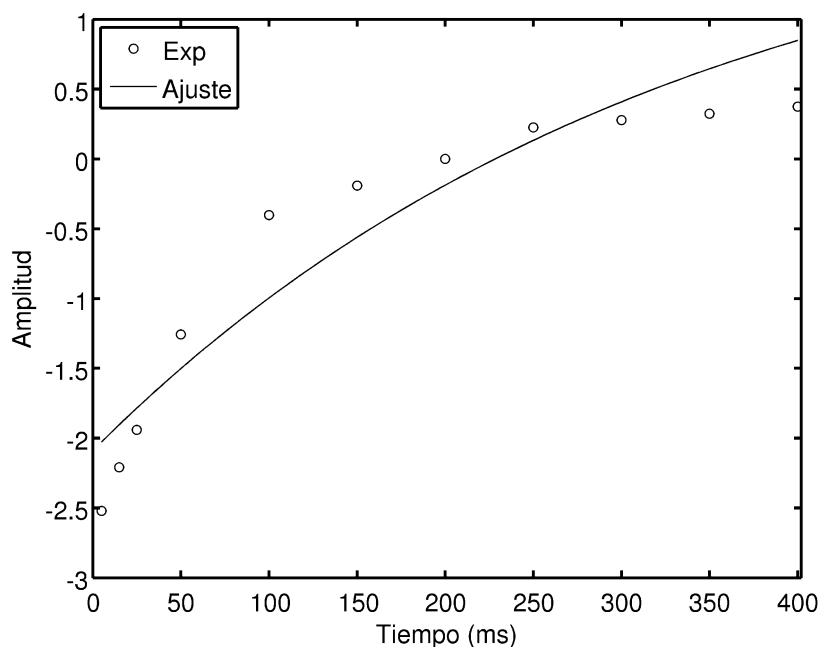


Figura 6. Ajuste de la amplitud en función del tiempo de relajación T_1 para la muestra 2

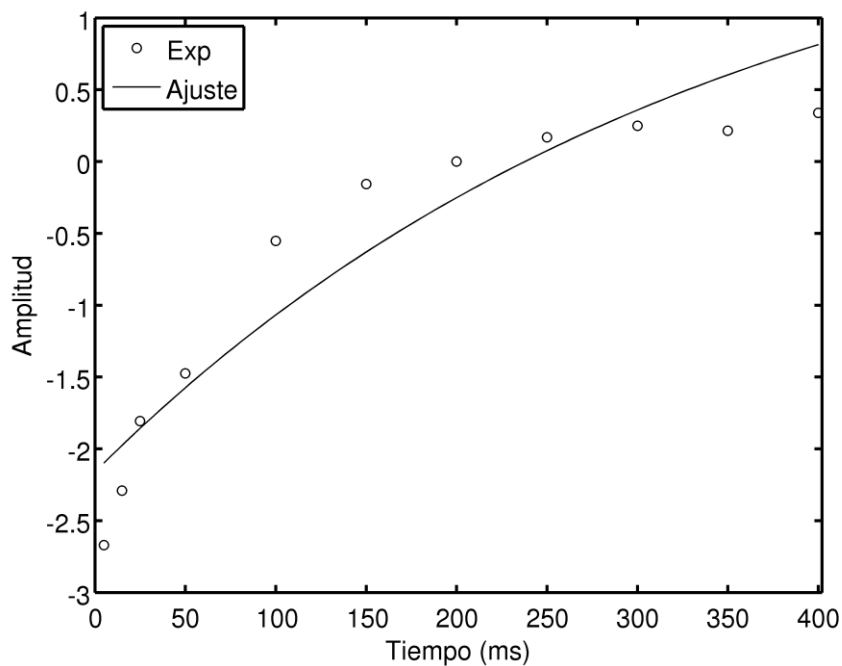


Figura 7. Ajuste de la amplitud en función del tiempo de relajación T_1 para la muestra 3

Los datos obtenidos luego del ajuste de los gráficos para la determinación de los tiempos de relajación T_1 con las muestras 1, 2 y 3 se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. DATOS OBTENIDOS LUEGO DEL AJUSTE DE LOS GRÁFICOS PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS

Muestras	T_1 (ms)	R^2	Desviación estándar (%)	Error relativo
1	329 ± 7	0,98	0,02	0,04
2	338 ± 7	0,95	0,1	0,1
3	343 ± 8	0,94	0,1	0,1

Medición del tiempo de relajación espín-espín (T_2)

Ajustando los datos se obtuvo el valor de T_2 a partir de las mediciones realizadas por el equipo (tabla 3).

TABLA 3. DATOS MEDIDOS EN EL EQUIPO PARA OBTENER EL TIEMPO DE RELAJACIÓN ESPÍN-ESPÍN (T₂)

Tau (ms)	Amplitud del eco		
	1	2,404 3	3,140 47
2	2,387 7	2,981 2	2,787
3	2,359 3	2,924 7	2,605 4
4	2,256 5	2,852 9	2,518 7
5	2,238 5	2,799 7	2,445 5
10	2,205 2	2,459 4	2,355 4
20	1,944	2,235 5	2,320 3
30	1,78	1,954 8	1,891 1
40	1,681 1	1,876	1,758 7
50	1,439 7	1,768 5	1,616
60	1,243 2	1,442	1,571 3

Se muestran los ajustes de la amplitud en función de los tiempos de relajación T₂ para las muestras 1 (figura 8), 2 (figura 9) y 3 (figura 10).

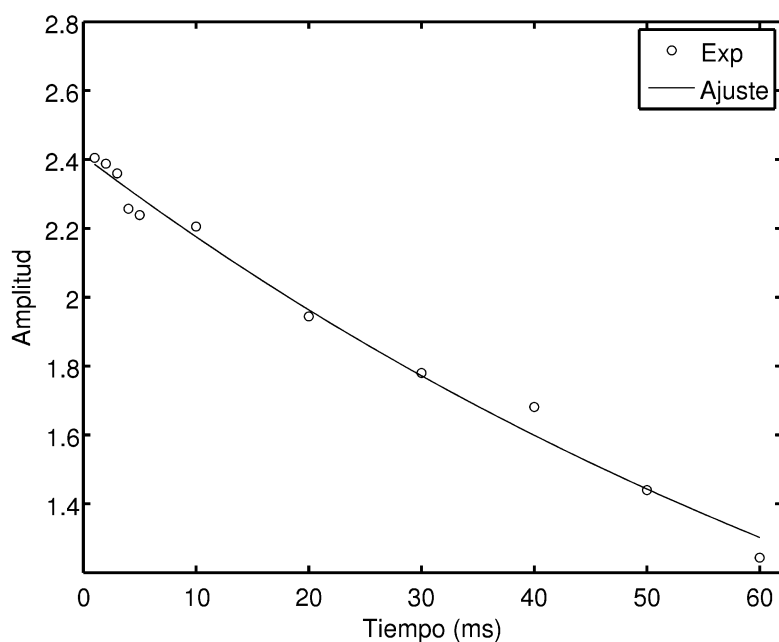


Figura 8. Ajuste de la amplitud en función del tiempo de relajación T₂ para la muestra 1

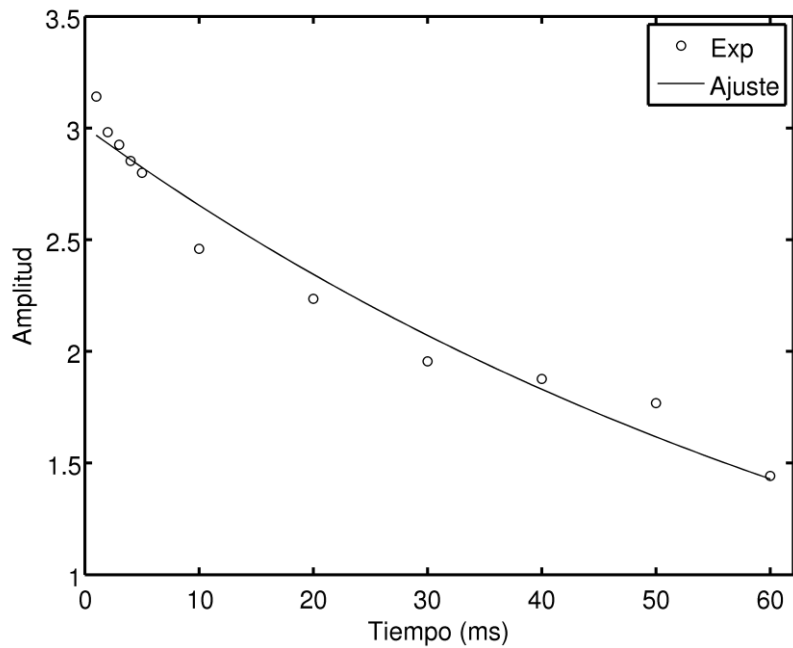


Figura 9. Ajuste de la amplitud en función del tiempo de relajación T_2 para la muestra 2

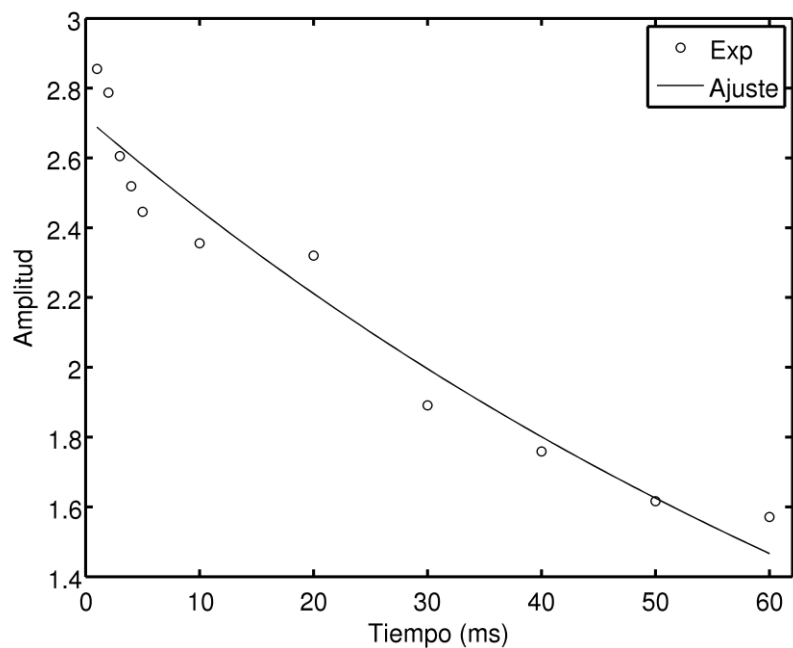


Figura 10. Ajuste de la amplitud en función del tiempo de relajación T_2 para la muestra 3

Los datos obtenidos luego del ajuste de los gráficos para la determinación de los tiempos de relajación T_2 con las muestras 1, 2 y 3 se muestran en la tabla 4.

TABLA 4. DATOS OBTENIDOS LUEGO DEL AJUSTE DE LOS GRÁFICOS PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS

Muestras	T ₂ (ms)	R ²	Desviación estándar (%)	Error relativo
1	97 ± 88	0,98	0,02	0,04
2	81 ± 13	0,95	0,1	0,1
3	97 ± 19	0,94	0,1	0,1

Conclusiones

El programa de control del relaxómetro universal Giroimag 04 constituye un medio de enseñanza que permite al profesor exponer los elementos básicos del empleo de las series más utilizadas para la medición de los tiempos de relajación. Posibilita, además, explicar y ejemplificar de forma amena y, a la vez, científica la teoría impartida en las conferencias, así como ejercitarse en el manejo del equipo para solucionar diferentes problemas reales.

Recomendaciones

Repetir los experimentos con muestras escogidas de canuto a canuto midiendo los tiempos de relajación mediante las series Carr-Purcell y Hanh para comparar ambos resultados; además de medir el T₂^{*} de las muestras.

Referencias bibliográficas

1. TORRES PAZ, J.; ACOSTA GRANADOS, J., *Fisiología de la caña de azúcar. I. La maduración y el sazonado*, La Habana, Editorial Científico-Técnica, 2011.
2. TORRES, J.; VERANO, B.; MOYA, N.; RODRÍGUEZ, S.; ACOSTA, J.; CABALLERO, M., *Fitotecnia de la caña de azúcar*, La Habana, Ministerio de Educación Superior, 1989.
3. CHIZHIK, V. I., *Relajación Magnética Nuclear*, Leningrado, Ed. Universidad Estatal de Leningrado, 1991.
4. VASHMAN, A. A.; PRONIN, Y. C., *Espectrometría de RMN*, Moscú, Ed. Hayka, 1986.
5. PERLO, J. Y.; ANOARDO, E., “Estudio de campos locales residuales mediante relaxometría magnética nuclear en el sistema rotante”, *Revista Mexicana de Física*, 2006, 52(3), 230-237.

6. ÁLVAREZ, E.; PARKES, H.; BELL, J., "Evaluación de métodos de preprocesamiento de muestras para el estudio de sangre total por espectroscopia de resonancia magnética", *Rev. Cubana Quím.*, 2004, 16(2), 14-21.
7. COWAN, B., *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*, Cambridge, Cambridge University Press, 1997.
8. FERNÁNDEZ, A.; ARTIGAS, F., "Programa de Control del Giroimag® como medio de enseñanza de la RMN y sus aplicaciones", *Memorias del II Congreso Latinoamericano de Ingeniería Biomédica* (La Habana, 23 al 25 mayo de 2001), La Habana, 2001.
9. LORES, M., "Estudio de los procesos de interacción magnética y la movilidad molecular durante la polimerización de la HbS con métodos de Resonancia Magnética" [tesis doctoral], Santiago de Cuba, Universidad de Oriente, 2005.