

**Título em Português:** AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE RMN DE 1H NO DOMÍNIO DO TEMPO PARA REALIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS DE CRIOPOROMETRIA.

**Título em Inglês:** analysis of time domain nmr techniques of 1h for cryoporometry experiments

**Autor:** Bruno Trebbi

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** Eduardo Ribeiro de Azevêdo

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

## AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE RMN DE $^1\text{H}$ NO DOMÍNIO DO TEMPO PARA REALIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS DE CRIOPOROMETRIA.

**Bruno Trebbi**

**Rodrigo Santos Garcia, Jefferson Gonçalves Filgueiras**

**Eduardo Ribeiro de Azevedo**

Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

brunotrebbe@usp.br

### **Objetivos**

O objetivo geral do projeto é a implantação, teste e caracterização da metodologia da crioporometria por RMN usando técnicas de ecos de spins, assim como a avaliação do uso de técnicas baseadas em ecos dipolares, as quais tem se mostrado bastante eficientes para sondar processos dinâmicos em sistemas orgânicos. Além da implementação da técnica padrão de crioporometria por ressonância magnética em baixo campo, o estudo de novas sequências para além de ecos de spin isolados como filtro de sinal líquido-sólido serão investigadas, para formalizar a aplicação da crioporometria com o aparato disponível no instituto.

### **Métodos e Procedimentos**

A crioporometria por RMN consiste na aplicação de técnicas de ressonância magnética no domínio do tempo para aferir variações na temperatura de transição de fase, geralmente sólido-líquido, de líquidos conhecidos (líquido de prova), os quais foram embebidos em materiais poroso. O preenchimento dos poros com o líquido de prova é feito via pressão de capilaridade, podendo ser requisitado futuras etapas, como a centrifugação e remoção de ar via ambientes de baixa pressão, com auxílio de bombas de vácuo. (1) Os principais resultados da crioporometria, como a determinação de porosidade, tamanho e morfologia dos poros, são consequências da interação do líquido de prova com a superfície porosa, cuja variação

da energia livre de Helmholtz resulta em uma variação na temperatura de fusão, modelada via equação de Gibbs-Thomson clássica, a qual permite, por meio da geometria do poro, relacionar tal variação de temperatura de transição às características citadas do material poroso. A detecção dessa variação pode ser feita por meio de mudanças na intensidade do sinal de RMN do líquido de prova, que é detectado via experimento de eco de spin (2). A despeito da variação contínua na intensidade do sinal, o com a temperatura, como por exemplo, devido a Lei de Curie (3), uma transição sólido-líquido implica em uma brusca variação na intensidade do sinal. Assim, em uma amostra em que o líquido está embebido em um material poroso, serão tipicamente observadas duas variações de intensidade como função da temperatura, uma relativa ao líquido confinado e outra, ao líquido livre. Assim, em um experimento ideal, espera-se duas variações de intensidade típicas de transição de fase. Enquanto a alta mobilidade aleatória em soluções isotópicas presentes nos líquidos resultam, em média, em uma interação dipolar spin-spin nula, em sólidos isso não é verdade. Assim, devido à grande intensidade do acoplamento dipolar magnético heterogêneo, o sinal de eco de spin da fase sólida é suprimido e o eco de spin pode ser utilizado como filtro para medir o sinal apenas das partes líquidas citadas. Para tal, além dos rigorosos procedimentos na preparação das amostras, faz-se necessário determinar, por meio do tempo de relaxação  $T_2$  da amostra, a presença de líquido livre, o melhor valor de tempo ao eco, que exclua o sinal de eventuais

meta-estados provenientes da refrigeração do líquido de teste e, mais importante, um eficiente controle da temperatura da amostra, uma vez que a precisão das medições dos poros está intimamente ligada a temperatura da amostra durante cada etapa do experimento. Além disso, um pós-tratamento é necessário para levar em conta a variação do sinal com a temperatura, para que, por exemplo, a Lei de Curie seja levada em conta e o sinal seja devidamente ajustado.

## Resultados

O projeto está em fase inicial, tendo sido feito a revisão da literatura para aprendizagem das metodologias de RMN envolvidas, assim como dos procedimentos de implementação da técnica. Foi também realizado a calibração de temperatura do sistema, sendo encontrada as condições ótimas (volume e posicionamento da amostra) para realização dos experimentos com o mínimo erro na determinação das temperaturas de transição. Nas condições encontradas foi estabelecido que os experimentos poderiam ser realizados com resolução de temperatura de 0,2 °C. Também foram realizados os primeiros testes, onde uma amostra padrão constituída de esferas de silício com tamanhos de 50 nm (CPG – *controlled pore glass*). As CPGs foram entumecidas com água destilada e deionizada e após o preenchimento dos poros por capilaridade o excesso de água foi removido. Em seguida foram realizados experimentos de RMN de spin Echo desde a temperatura de 250 K. a 280 K, sendo identificada duas variações de intensidade correspondentes ao descongelamento da água confinada na região entre as esferas e da água livre. Esses experimentos estão sendo refinados e os resultados processados, sendo que os resultados mais definitivos serão apresentados no simpósio.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Mitchell, J. B. W. Webber, and J. H. Strange, "Nuclear magnetic resonance cryoporometry," Physics Reports, vol. 461, no. 1. 2008. doi: 10.1016/j.physrep.2008.02.001.
- [2] E. L. Hahn, "Spin echoes," Physical Review, vol.80,no.4,1950,doi:10.1103/PhysRev.80.580..
- [3] O. v. Petrov and I. Furó, "NMR cryoporometry: Principles, applications and potential," Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 54, no. 2. 2009. doi: 10.1016/j.pnmrs.2008.06.001

## Analysis of time domain NMR techniques of $^1\text{H}$ for cryoporometry experiments

Bruno Trebbi

Rodrigo Santos Garcia, Jefferson Gonçalves Filgueiras

Eduardo Ribeiro de Azevedo

São Carlos Institute of Physics/São Paulo University

brunotrebbi@usp.br

### Objectives

The general goal of this project is to implement, test and characterize the NMR cryoporometry methodology using spin echo techniques, besides valuating the use of dipolar echo-based techniques, which have shown to be very efficient to analyze dynamical process in organic systems. Beyond the usual low field NMR cryoporometry technique, new sequences of pulses aside from the isolated spin echoes as solid-liquid filter will be investigated, to formalize the application of the cryoporometry using the available institute's apparatus

### Materials and Methods

The NMR cryoporometry consists in the application of time domain magnetic resonance techniques to measure the temperature variation of phase transitions, generally liquid-solid, of known liquids (probe liquids), which have been imbibed in porous materials. The filling process of these pores with the probe liquid is done by capillarity pressure, which can require further procedures, such as centrifugation and air remotion, via low pressure medium, using vacuum pump. (1) The main results of the cryoporometry technique, such as the porosity, size and morphology of pores, are the result of the probe liquid's interaction with the porous surface, that causes a variation of the Helmholtz free energy and, therefore, a variation in the fusion temperature of the probe liquid, which can be modeled by the classical Gibbs-Thomson equation, allowing

to relate this temperature variation with the mentioned material characteristics. The detection of this variation can be done by the analysis of the probe liquid's NMR signal intensity using spin echo pulses (2). Although the continuous variation of signal intensity due to temperature variation, as prescribed by Curie's Law (3), a solid-liquid phase transition implies an intense signal intensity variation. Therefore, in a porous material sample in which the probe liquid is imbibed, there will be typically observed two signal variation as function of the temperature of the sample, one of these, associated with confined liquid, and the other one, with the free liquid. Hence, in an ideal experiment, it is expected two typical phase transition signal intensity variation. While the random high mobility of isotopic liquid solutions results, in average, in a zero net spin-spin magnetic dipolar interaction, this is not true in solids. Accordingly, because of the huge intensity of the heterogeneous dipolar magnetic coupling, the solid spin echo signal is suppressed, so the spin echo experiment can be used as a filter, to measure only the mentioned liquid parts of the sample. For that, besides the rigorous procedure in sample preparation, it is necessary to determine, by the  $T_2$  relaxation time of the sample, the presence of free liquid, the best echo time, which filters the signal of meta states that can appear during the sample refrigeration, and, most important, an efficient method for the temperature control of the sample must be established, as the precision of the pore measurements are directly related to the sample temperature at each step of the experiment. After the experiment, a post-processing step must be performed, in which

the signal variation with temperature is corrected, for example, using Curie's Law.

## Results

The project is currently in its initial phase, where a review of articles in the literature, the study of NMR techniques and an implementation practice of the technique have been done, so that the student can learn the NMR methodology and the cryoporometry experiment in theory and practice. Aside from that, a temperature calibration of the system has been done, in which there was found the best configuration (volume and position of the sample in the apparatus) to the implementation of the cryoporometry experiment with the least error determination of the phase transition temperatures. In this configuration, it was established that the experiments can be done with a temperature resolution of 0.2 °C. The first tests were also done, where a standardized sample constituted of silicon spheres with 50 nm of diameter (CPG – controlled pore glass). The CPGs were submerged in distilled and deionized water, and, after a pore filling process by capillarity, the excess water was removed. This process was followed by spin echoes experiments from 250 K to 280 K, where two signal intensity were found, corresponding to the liquification of the confined and free water. These experiments are currently being refined and the correspondent results are being processed, so that more definitive results will be presented in the symposia.

## References

- [1] J. Mitchell, J. B. W. Webber, and J. H. Strange, “Nuclear magnetic resonance cryoporometry,” Physics Reports, vol. 461, no. 1. 2008. doi: 10.1016/j.physrep.2008.02.001.
- [2] E. L. Hahn, “Spin echoes,” Physical Review, vol.80,no.4,1950,doi:10.1103/PhysRev.80.580..
- [3] O. v. Petrov and I. Furó, “NMR cryoporometry: Principles, applications and potential,” Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 54, no. 2. 2009. doi: 10.1016/j.pnmrs.2008.06.001