



Pós-Graduação em Ciência de Materiais
UFPE

Difusão e Transporte em Meios Porosos e
Colóides: um Estudo Através de Imagens por
Ressonância Magnética Nuclear.

Eduardo Novais de Azevedo

Tese de Doutorado

Julho de 2009



Pós-Graduação em Ciência de Materiais
UFPE

Difusão e Transporte em Meios Porosos e
Colóides: um Estudo Através de Imagens por
Ressonância Magnética Nuclear.

Eduardo Novais de Azevedo

Orientador: Mario Engelsberg

Co-Orientador: Fernando Hallwass

Tese de Doutorado

Julho de 2009

Azevedo, Eduardo Novais de.

Difusão e transporte em meios porosos e colóides: um estudo através de imagens por ressonância magnética nuclear / Eduardo Novais de Azevedo. - Recife: O Autor, 2009.

188 folhas: il. fig. tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2009.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Física - Matéria condensada. 2. Ressonância magnética nuclear. 3. Materiais porosos- Zeólitas. 4. Materiais coloidais – argila. I. Título

530.4

CDD (2.ed.)

FQ 2009-042



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DE BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

EDUARDO NOVAIS DE AZEVEDO

*"DIFUSÃO E TRANSPORTE EM MEIOS POROSOS E COLÓIDES. UM ESTUDO ATRAVÉS DE
IMAGENS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR"*

A Banca Examinadora composta pelos Professores MARIO ENGELSBERG (Presidente e Orientador), do Departamento de Física da UFPE; JOSÉ WELLINGTON ROCHA TABOSA, do Departamento de Física da UFPE; CLÉCIO CLEMENTE DE SOUZA SILVA, do Departamento de Física da UFPE; ALBERTO TANNÚS, do Departamento de Física e Informática da USP; e LUIZ ALBERTO COLNAGO, do Departamento de Instrumentação Agropecuária da EMBRAPA/SP, considera o candidato:

☒ APROVADO

☐ REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 10 dias do mês de julho de 2009.

PROF. MARIO ENGELSBERG
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. JOSÉ WELLINGTON ROCHA TABOSA
2º EXAMINADOR

PROF. CLÉCIO CLEMENTE DE SOUZA SILVA
3º EXAMINADOR

PROF. ALBERTO TANNÚS
4º EXAMINADOR

PROF. LUIZ ALBERTO COLNAGO
5º EXAMINADOR

*“E havia qualquer coisa de sublime na atitude estoica
daquele velho de longas barbas brancas, isolado e mudo, a
lutar bravamente, em obediência aos imperativos do rumo
que a si mesmo traçara.”*

Aequarone.

Agradecimentos

Talvez uma visão mais ampla da vida pudesse fazer acreditar que a conquista de novos amigos não deixaria de ser um reencontro de velhos amigos. Que a satisfação em continuar adiante, em meio de tantas lutas e dificuldades, só é possível porque temos a certeza de que estamos caminhando lado a lado.

Ao meu orientador, professor Mario Engelsberg, pelo exemplo de dedicação à pesquisa.

Aos professores Ricardo Emmanuel, Fernando Hallwass e Jon Otto, pelo apoio, incentivo e amizade.

Ao Sérgio Campelo, Rômulo Tenório, Wilsinho Barros, Lars Ramstad e Henrik Hemmen, pela grande amizade e companheirismo.

Aos professores Ricardo Longo, Clécio Clemente, Flamarion Borges, Ingrid Távora, José Albino, Walter Azevedo, Cid Bartolomeu, André Galembeck.

Aos amigos Cléssio Leão, Eroni, Lincoln, Gerson, Marcos, Petrúcio, José Ferraz, Elisabeth Lindbo, Douglas, Georgea, Fernando, Luciana, Cynthia, ...

Ao Sr. Ivo (xerox), Sr. Claudésio (almoxarifado), Dona Ana e Dona Joana (biblioteca), Dona Ângela, Carlos França e Ezaú (secretários), Sr. Ednor e Sr. Elias (manutenção), João (jardineiro), Marcos, Joaquim, Lídice e Eziel (limpeza), Clécio e Virgínia (laboratório de química), Eliete e Ricardo (central analítica), Cristina e Marcos (eletrônica), Sr. João, Sr. Severino e Sr. Valdomiro (mecânica) Gustavo e André (criogenia).

A família CELEC, pelo acolhimento e pela oportunidade de vivenciar ensinamentos tão profundos sobre a filosofia humana.

Ao Sr. Claudino, Dona Neide, Poliana, Claudino, Filipe, Joana e Dininho, pelo acolhimento, carinho e respeito.

A minha mãe e meus irmãos, pelo amor e união.

A Juliana e Germano, pelo Infinito Amor.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado.

Sumário

Resumo		6
Abstract		
Roteiro		7
Capítulo 1	Formação e estabilidade de colóides.	9
	1.1 Introdução	9
	1.2 Modelos de formação e estabilidade	11
	1.2.1 Teoria DLVO	12
	1.2.2 Modelo de Sogami - Ise	16
	1.2.3 Teoria do volume excluído	19
	1.3 Transições de fase	21
Capítulo 2	Propriedades diamagnéticas dos colóides	24
	2.1 Introdução	24
	2.2 Diamagnetismo	26
	2.2.1 Susceptibilidade diamagnética	27
	2.3 Anisotropia da susceptibilidade diamagnética	29
	2.3.1 Cálculo do parâmetro de ordem	31
	2.4 Anisotropia da susceptibilidade diamagnética em materiais	33
	2.4.1 O modelo de Linus Pauling	34
	2.4.2 O modelo de ligação química	35
Capítulo 3	Estudo da orientação de nanopartículas de Na-fluorohectorita suspensas em água. Difusão anisotrópica da água	38
	3.1 Introdução	38
	3.2 Material em estudo	40
	3.3 Detalhes experimentais	42
	3.4 Resultados e discussão	46
	3.5 Conclusões	60

Capítulo 4	Dinâmica fortemente amortecida de plaquetas coloidais de argila nematicamente ordenada em um campo magnético.	61
	4.1 Introdução	61
	4.2 Detalhes experimentais	62
	4.3 Difusividade da água e dinâmica super amortecida de plaquetas de argila	64
	4.3.1 Evolução na ausência de torque	68
	4.3.2 Evolução sobre um torque magnético aplicado	70
	4.4 Resultados e discussão	71
	4.5 Conclusões	75
Capítulo 5	Estudo da penetração de um fluido em fibras de papel	77
	5.1 Introdução	77
	5.2 Material em estudo	79
	5.3 Mecanismos de penetração do fluido	80
	5.4 Detalhes experimentais	83
	5.5 Resultados e discussão	85
	5.6 Conclusões	96
Capítulo 6	Estudo do ingresso de água em zeólitas. Difusão anômala	98
	6.1 Introdução	98
	6.2 Difusividade de transporte com dependência da concentração	99
	6.3 Material poroso	102
	6.4 Material em estudo	103
	6.5 Detalhes experimentais	105

6.6 Resultados e discussão	108
6.7 Conclusões	122
Conclusão	124
Apêndice A Equação de Fokker - Planck	126
Apêndice B Difusão normal: meio semi-infinito	133
Apêndice C Difusão anômala: meio semi-infinito	141
Apêndice D Estudo de Imagem por Ressonância Magnética	151
Referências	179
Resumo das atividades de pesquisa	184

Resumo

A aplicação da técnica de Imagens por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para a investigação de algumas das propriedades de três materiais de interesse: zeólitas, celulose (como filtros de papel) e Na-fluorohectorita. Em todos estes três sistemas, exploramos as propriedades de difusão das moléculas de água em presença destes materiais, seja em solução salina, como no caso das fluorohectoritas ou pela penetração da água em amostras sólidas prensadas, como no caso das zeólitas e dos filtros de papel, na tentativa de buscar mais informações sobre efeitos de interações entre plaquetas, características estruturais das argilas, difusividade de transporte, etc. Duas técnicas distintas de Imagens por RMN foram utilizadas para a realização das medidas. Nenhuma destas técnicas foi anteriormente utilizada para investigar os sistemas que nos propomos a estudar. Um exemplo é a obtenção dos perfis de concentração de água em materiais com comportamento anômalo subdifusivo e determinação dos valores de difusividade em função da concentração. Outra originalidade desta tese é a utilização de Imagens por RMN para investigar as diferentes orientações das partículas de argila em uma mesma amostra, na qual a formação de fases e o efeito de ancoragem das partículas nas paredes do recipiente foram observados devido à diferença nos valores dos coeficientes de autodifusão da água para cada orientação ou ordenamento das partículas.

Palavras-chave: Colóides, Fluorohectorita, IRM, Argilas, Zeólitas, Difusividade, Celulose.

Abstract

The application of the technique of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Imaging was used for investigating some properties of three materials of interest: zeolites, cellulose (as filters paper) and Na-fluorohectorite. In all these three systems, we exploited the diffusion properties of water molecules inside these materials, either in saline solution, as in the case of the fluorohectorites or by the penetration of the water in pressed solid samples, or as in the case of zeolites and filters paper, in an attempt of obtaining more information about effects of interactions among particles, structural characteristics of the clays, transport diffusivity, etc. Two different NMR imaging techniques were used to accomplish these measures. Neither of these techniques were used previously to investigate the systems that we intend to study. An example is the acquisition of the profiles of concentration of water in materials with anomalous subdiffusivity behavior and determination of the diffusivity values as a function of the concentration. Another original contribution of this thesis is the use of NMR Imaging to investigate the different orientations of the clay particles in a single sample, in which the formation of phases and the effect of anchoring of the particles in the walls of the container were observed due to the difference in the values of the coefficients of water self diffusion for each orientation or order of the particles.

Keywords: Colloids, Fluorohectorite, MRI, Clays, Zeolites, Diffusivity, Cellulose.

Roteiro

Os materiais estudados são apresentados separadamente, de modo que suas propriedades, características físicas e químicas, procedimento experimental, discussões e conclusões pudessem estar reunidas em um mesmo contexto. Por outro lado, uma introdução teórica mais geral é apresentada inicialmente em dois capítulos, que abordam questões como estabilidade de colóides e propriedades diamagnéticas de colóides. Os Apêndices trazem informações importantes sobre as equações de difusão normal e difusão anômala, bem como a equação de Fokker – Planck e uma introdução sobre o estudo de Imagens por Ressonância Magnética Nuclear.

No Capítulo 3 temos o estudo das argilas de Na-fluorohectorita (Na-fht) em solução salina. Três fases podem ser observadas neste sistema, sendo que na fase intermediária temos a formação de um gel nemático cuja principal característica é um ordenamento sistemático das plaquetas de argila. Aqui a utilização de Imagens de RMN pesada (ou ponderada) por difusão da água foi usada como ferramenta para a investigação de interações interfaciais destas plaquetas de argila suspensas em água. A interação interfacial entre as paredes do recipiente de vidro e as plaquetas de argila na região do gel, produz uma ancoragem das plaquetas do tipo face-parede. Sendo mostrado também, que a aplicação de um campo magnético sobre as plaquetas de argila nesta fase gel nemática tem um forte efeito de orientação.

No Capítulo 4 fizemos imagens por RMN ^1H pesadas por difusão para estudar a dinâmica extremamente lenta na fase nemática de plaquetas sintéticas de Na-fluorohectorita suspensas em água. A anisotropia na susceptibilidade diamagnética das plaquetas $\Delta\chi$ e o torque experimentado em um campo magnético permitiram monitorar a evolução da orientação destas argilas com o tempo, a partir de duas condições iniciais diferentes. A dinâmica de plaquetas ordenadas foi modelada por uma equação de Fokker-Planck unidimensional que permitiu uma descrição satisfatória dos resultados experimentais.

No Capítulo 5 temos um estudo da celulose, utilizada na fabricação de filtros de papel. A partir de amostras sólidas preparadas sobre diferentes pressões, medidas da cinética dos perfis de penetração de água foram realizadas para se determinar a dependência da difusividade de transporte efetivo sobre o grau de saturação dos poros. Em geral, os processos de transporte foram encontrados sendo do tipo não Fickiano, como no caso das amostras de zeólita, estudadas no Capítulo 6, o que nos leva a discutir dois diferentes métodos de análise de dados, adotados para esta situação.

No Capítulo 6 temos o estudo, utilizando Imagens por RMN, do ingresso de água líquida em amostras de zeólita (Na) do tipo-Y não-ativadas, preparadas sob diferentes condições. Usando um arranjo experimental que permite a aplicação da transformação de Boltzmann na equação de difusão foi possível observar um comportamento anômalo da difusividade. Assim, é mostrado que a equação de difusão fracionária no tempo, em uma dimensão, constitui uma poderosa ferramenta para analisar os dados e gerar uma conexão entre a dependência da difusividade de transporte efetivo com a concentração e o formato das curvas universais.

Capítulo 1

Formação e Estabilidade de Colóides

1.1 Introdução

Os sistemas coloidais vêm sendo utilizados pelas civilizações desde os primórdios da humanidade. Os povos antigos utilizaram géis de produtos naturais como alimento, dispersões de argilas para fabricação de utensílios de cerâmica e dispersões coloidais de pigmentos para pinturas rupestres.

Sistemas coloidais são amplamente encontrados no cotidiano das pessoas através de produtos como sabonetes, xampus, pastas de dente, geléias de frutas, temperos, refrigerantes, etc. O termo colóide foi introduzido por Graham, em 1861, em um estudo sobre a difusão da matéria nos estados gasoso e líquido. O termo colóide vem do Grego e significa cola. Na época, referiu-se às soluções de goma arábica, substância sem estrutura definida e de natureza viscosa ^[1].

A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais pelo menos um dos componentes de uma mistura de diferentes fases apresenta dimensões entre 1nm e 1 μ m. Em um sistema coloidal as principais fases são: fase dispersa (partículas) e fase de dispersão (contínua). A tabela 1.1 mostra o exemplo de alguns colóides mais comuns com suas fases no estado sólido, líquido ou gás.

Tabela 1.1. Sistemas coloidais com suas fases dispersa e de dispersão nos estados líquido, sólido e gasoso.

Colóide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplo
Aerossol líquido	Líquido	Gás	Desodorante
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, creme dental

Em sistemas coloidais as partículas anisométricas dispersas em uma solução podem apresentar diferentes ordenamentos. Alguns exemplos destes ordenamentos são mostrados na Figura 1.1. Um ordenamento nemático é aquele em que se observa uma orientação preferencial, mas sem ordem de longo alcance, na posição. Um ordenamento esmétrico é característico de um arranjo periódico das partículas em uma dimensão. Em uma formação colunar, o ordenamento está presente em duas direções. A ausência de ordem na orientação das partículas é denominada isotrópico.

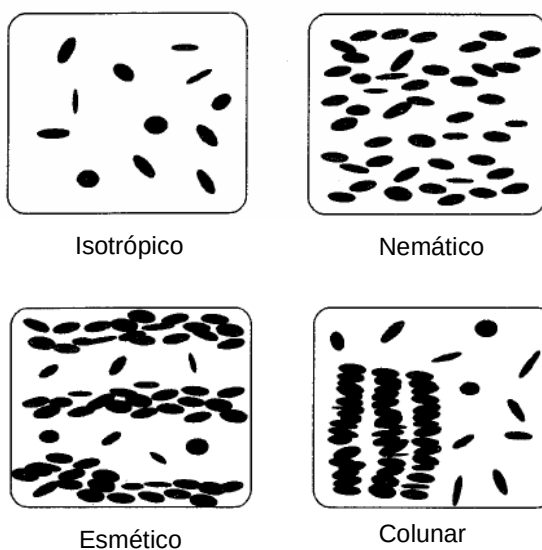


Figura 1.1. Diferentes tipos de ordenamento de partículas em sistemas coloidais.

As partículas dispersas podem ainda ter tamanhos diferentes e, neste caso, o sistema coloidal é denominado polidisperso. Como a área total de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas, as propriedades da interface entre as duas fases (dispersa e de dispersão) determinam o comportamento dos diferentes sistemas coloidais. As diferentes interações entre estas fases constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade dos colóides

1.2 Modelos de Formação e Estabilidade de Colóides

Os sistemas coloidais podem permanecer estáveis e constantes no tempo devido à afinidade entre a superfície da partícula e o solvente. Estes sistemas são classificados como colóides liofílico (do grego lyein = solvente e philein = gostar de). Por outro lado, existem sistemas que são instáveis devido às interações entre as fases, fazendo com que elas se agreguem, com o tempo, e formem unidades maiores que se sedimentam sob a ação do campo gravitacional, separando a fase dispersa da solução contínua. Estes sistemas são classificados como colóides liofóbicos. Neste contexto de estabilidade de colóides é curioso apontar, como exemplo, os sóis de ouro obtidos por Michael Faraday, em 1864, que permanecem estáveis até hoje e se encontram expostos na Royal Society of Chemistry, em Londres.

A moderna visão de sistemas de partículas coloidais em água está baseada na **teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek)**, desenvolvida na década de quarenta, que estritamente traz como hipótese a interação repulsiva de longo alcance de partículas carregadas ^[2].

1.2.1 Teoria DLVO

A existência de cargas na superfície das partículas influencia a distribuição dos íons na solução, atraindo e repelindo íons e dipolos elétricos. Esta distribuição de íons desde a superfície carregada da partícula até o interior da solução (meio disperso) gera diferentes potenciais. De acordo com a teoria DLVO, desenvolvida simultaneamente pelos cientistas Russos, Derjaguin e Landau ^[3] e pelos cientistas Holandeses Verwey e Overbeek ^[4], a estabilidade coloidal é atingida quando as partículas carregadas são aprisionadas em um mínimo local da energia potencial resultante da sobreposição de interações atrativas de van der Waals com as interações repulsivas da dupla camada. As interações de London-van der Waals ocorrem quando a flutuação na densidade eletrônica de uma partícula induz um estado temporário de polarização, podendo ser percebido pelas partículas vizinhas, que sofrerão uma variação em seus estados de polarização. Na prática, as interações atrativas de curto alcance de van der Waals induzem a formação de agregados à medida que as superfícies das partículas se aproximam umas das outras.

O potencial da interface entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica (concentração de sais, por exemplo, NaCl), porque a dupla camada que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da suspensão.

O modelo de Helmholtz foi o primeiro proposto para descrever a estrutura física da dupla camada e corresponde ao modelo de um capacitor, no qual a interface entre uma superfície carregada (eletrodo) e os íons e dipolos adsorvidos nesta superfície podem ser considerados como um capacitor de placas paralelas, veja Figura 1.2.

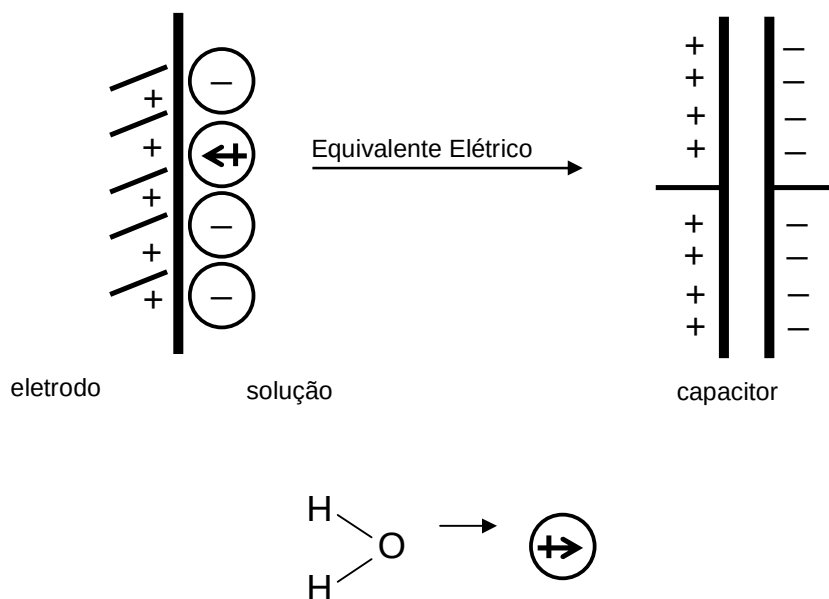


Figura 1.2. Ilustração do fenômeno de adsorção para o caso de um eletrodo carregado positivamente. O equivalente elétrico da dupla camada é um capacitor, como proposto pelo modelo de Helmholtz.

Outro modelo para a dupla camada foi proposto independentemente por Gouy e Chapman, denominado de modelo de camada difusa ou modelo de Gouy – Chapman ^[5]. Neste caso, os íons que formam a placa do capacitor do lado da solução eletrolítica não estão efetivamente alinhados a uma distância fixa do eletrodo, mas formam parte de uma camada volumétrica difusa. Devido a interações eletrostáticas, esses íons têm as suas concentrações aumentadas ou diminuídas nas vizinhanças do eletrodo quando comparada com a concentração no interior da solução.

O tratamento matemático deste modelo considera que os íons que formam a camada sejam supostos como cargas pontuais e que as interações destes íons com a superfície carregada sejam governadas por forças puramente eletrostáticas, de modo que os íons com cargas de mesmo sinal que o da superfície sejam repelidos, enquanto que íons de sinal oposto sejam atraídos, resultando em uma distribuição não uniforme de cargas e de potencial elétrico. A equação de Poisson é utilizada para estabelecer a variação do potencial elétrico em função da distância do eletrodo. Para isso é

necessário considerar o valor médio temporal da posição dos íons, negligenciando a agitação térmica. O perfil da concentração iônica em função da distância ou do potencial elétrico é calculado utilizando-se a lei de distribuição de Boltzmann. E ainda, o solvente é considerado um meio contínuo e suas propriedades consideradas somente através da constante dielétrica.

Stern sugeriu que o problema da teoria de Gouy – Chapman incidia sobre a necessidade de considerar que a distribuição difusa dos íons iniciava-se na superfície carregada. Entretanto, devido à presença do solvente e das camadas de solvatação, os íons somente poderiam aproximar-se da superfície até uma certa distância de máxima aproximação, formando um plano que passa pelo centro dos íons chamado de plano de Helmholtz externo ou plano de Stern.

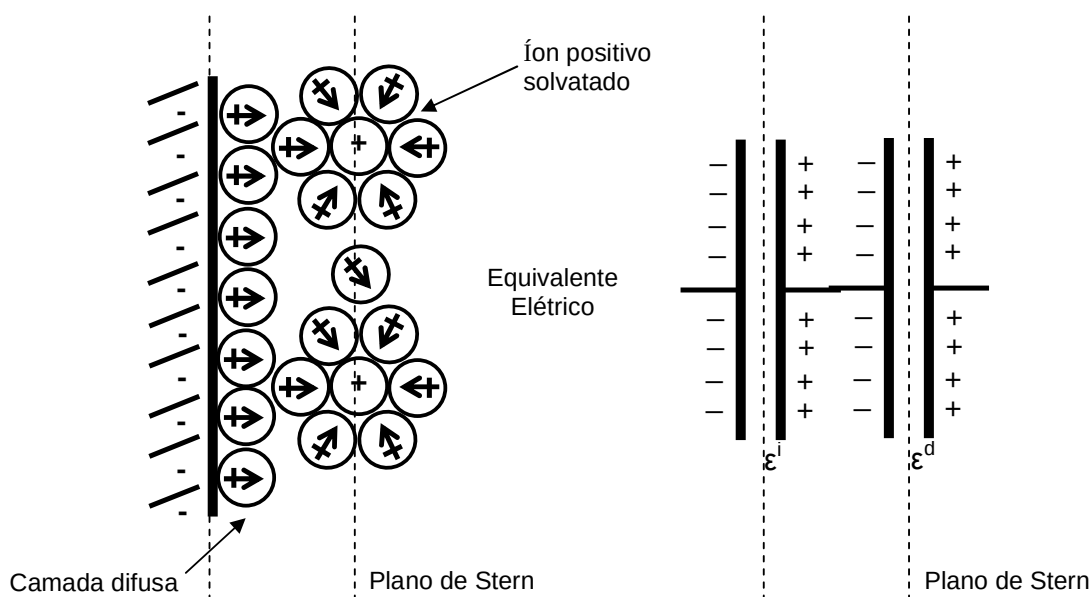


Figura 1.3. Dupla camada formada por dipolos de água adsorvido sobre a superfície carregada; O plano mais próximo (linha pontilhada) indica o início da camada difusa de Gouy Chapman e o segundo plano indica o plano de Helmholtz externo. O equivalente elétrico é representado por dois capacitores ligados eletricamente em série. ϵ^i é a constante dielétrica da água no interior do plano de Helmholtz externo e ϵ^d é a constante dielétrica da água na camada difusa.

Portanto, o potencial DLVO resultante da interação entre as superfícies carregadas dos colóides seria a soma de dois potenciais: o potencial de repulsão criado pela formação da dupla camada e o potencial de atração de van der Waals. O formato típico do potencial DLVO em função da distância entre as partículas coloidais é mostrado na Figura 1.4 ^[6], onde pode ser observada os potenciais de repulsão e atração (linha pontilhada) e o potencial resultante (linha contínua) com uma barreira de potencial separando um mínimo local secundário de um mínimo primário muito profundo. Se a energia cinética das partículas coloidais é relativamente menor do que a altura da barreira de potencial, quando se aproximam pelo lado direito da barreira, então o mínimo primário seria inacessível para as partículas, que poderiam ainda atingir uma condição de estabilidade cinética se suas energias forem comparáveis com a energia potencial do mínimo local secundário. Um aumento da concentração de íons na solução (aumento da força iônica) faz com que o potencial repulsivo da dupla camada se torne mais fraco, podendo ocorrer a formação de agregados devido à proximidade das plaquetas coloidais. Este efeito pode ser notado pela diminuição da altura da barreira de potencial, seguido por um maior efeito do potencial de atração de van der Waals.

Na prática, podemos interpretar de forma resumida a Figura 1.4, do seguinte modo, como indicado pelas letras: (a) Forte repulsão de longo alcance entre as partículas com superfícies muito carregadas em soluções de baixa concentração de eletrólitos. Apenas partículas pequenas podem permanecer estáveis. (b) Concentrações maiores de sais na solução, favorecem a formação de um potencial mínimo secundário e modifica a altura da barreira de potencial. Esta seria uma condição de estabilidade cinética do colóide. (c) Baixa densidade de carga na superfície dos colóides levaria a uma diminuição na altura da barreira de energia. Podendo ocorrer uma lenta formação de agregados. (d) A ausência de carga na superfície das partículas levaria o colóide a uma forte sedimentação. (e) Condição de pura atração de van der Waals.

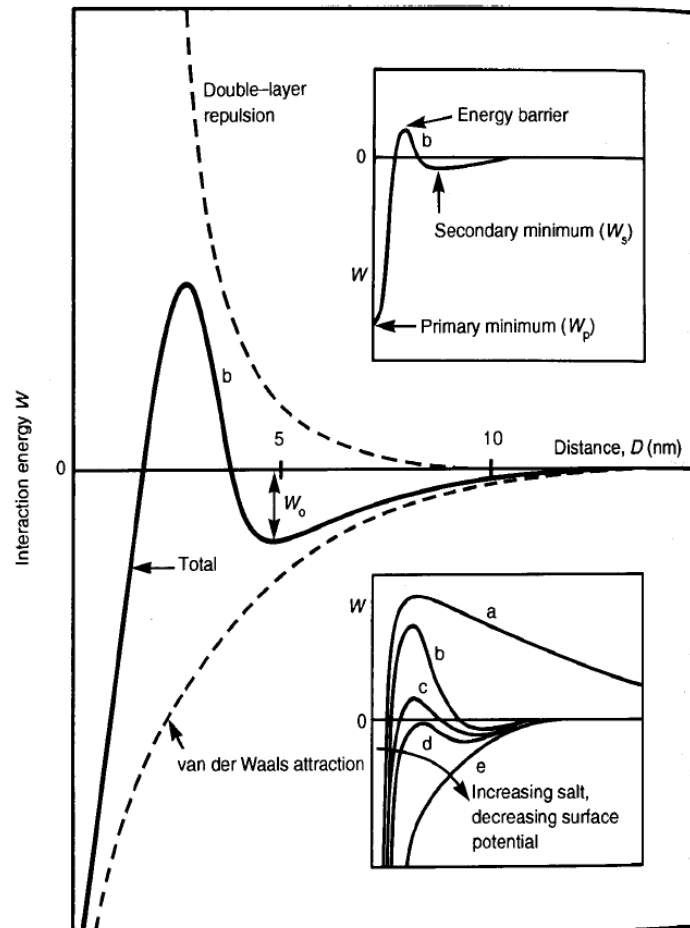


Figura 1.4. Típico potencial de interação DLVO. A combinação entre o potencial de repulsão da dupla camada e o potencial de atração de van der Waals, determina uma região de menor energia (mínimo local secundário) que seria uma condição de estabilidade coloidal. Um aumento da concentração de íons na solução faz com que o potencial repulsivo da dupla camada se torne mais fraco, podendo levar à formação de agregados.

1.2.2 - Modelo de Sogami-Ise

A complexidade de fenômenos em sistemas coloidais, como por exemplo, a coexistência (em equilíbrio) de uma fase ordenada e uma fase desordenada, observada em numerosos sistemas coloidais monodispersos e também polidispersos em água, não poderiam ser explicados pelo modelo

DLVO. É geralmente aceito que forças de van der Waals poderiam somente exceder a energia térmica para partículas coloidais em soluções que estão quase em contato, separadas por menos de alguns nanômetros [7,8]. Contudo, em separações de partículas carregadas menores do que ~ 3 nm, forças de hidratação repulsivas seriam dominantes [9]. Portanto, o modelo DLVO e outros modelos contínuos não poderiam prever a condição de colóides em estados agregados.

Portanto, em 1938, uma descrição alternativa das forças fundamentais envolvidas na formação de géis e dispersões coloidais foi tratada por Langmuir [10] e, em seguida, desenvolvida teoricamente por Sogami e Ise (1984) [11] em uma série de publicações subsequentes. Este modelo de Sogami - Ise, diferentemente do modelo DLVO, traz como hipótese a presença de força atrativa Coulombiana de longo alcance.

A razão fundamental para a diferença da teoria de Sogami – Ise e a teoria DLVO é que a teoria de Sogami – Ise trata de suspensões coloidais de partículas com superfície muito carregadas e alta concentração de sais, o que permite que os íons presentes nas suspensões se aproximem e se reorganizem ao redor das partículas, baixando a energia livre e gerando forças de atração entre as partículas coloidais [2]. Entendendo, que o modelo DLVO seria válido apenas em sistemas de suspensão coloidais bastante diluídas e com partículas com superfícies pouco carregadas.

De acordo com a teoria de Sogami – Ise, as condições favoráveis para um aumento da força de atração entre partículas carregadas são aquelas em que os íons se encontram mais próximos das partículas [12]. A Figura 1.5 traz uma ilustração destas condições. Na Fig. 1.5a, a presença de partículas com superfícies pouco carregadas levariam a uma interação repulsiva. Na Fig. 1.5b, partículas com superfícies muito carregadas levariam a uma interação atrativa.

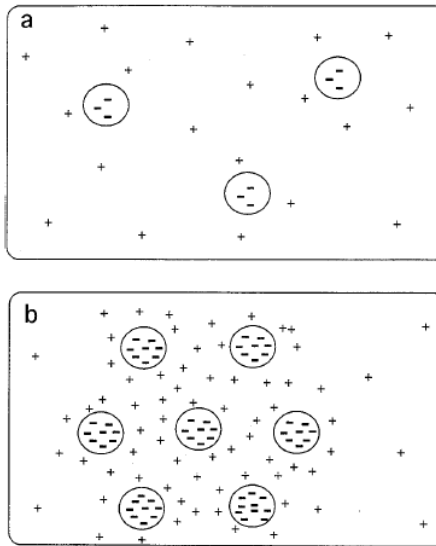


Figura 1.5. Representação da interação eletrostática de acordo com o modelo Sogami – Ise para partículas coloidais com superfície de pouca e muita carga, levando a uma interação (a) repulsiva e (b) atrativa, respectivamente.

Abaixo estão listadas algumas das condições favoráveis para um aumento das forças de atração entre partículas coloidais, de acordo com o modelo de Sogami-Ise:

1. **Baixa temperatura:** em temperaturas altas cresce a energia cinética e favorece a fuga de íons sob a influência das partículas carregadas, ou seja, aumenta a espessura da dupla camada difusa, enfraquecendo a força atrativa.
2. **Alta concentração de partículas:** diminui a tendência dos íons de migrarem para longe das partículas.
3. **Partículas bastante carregadas:** redistribuem os íons ao redor das partículas, favorecendo a atração.
4. **Presença de íons multivalentes em lugar dos monovalentes:** intensifica a atração partícula-íons e conseqüentemente a atração partícula-partícula.
5. **Força iônica fraca:** com o aumento da concentração de íons a força eletrostática de longo alcance tende a se anular.

1.2.3 - Teoria do Volume Excluído

Em 1949, a teoria do volume excluído (covolume) proposta por Onsager ^[13], apontou para alguns casos a existência de interações entre partículas aparentemente distantes, provocando transição de fase de um estado desordenado em um estado ordenado, sem envolver qualquer força de longo alcance.

Onsager reconheceu que a expansão do virial introduzida como uma correção empírica na equação de estado de um gás ideal com alta densidade ρ e pressão P (gás imperfeito), Eq. 1.1, poderia ser útil para descrever a transição de uma fase isotrópica em uma fase anisotrópica presente na solução de partículas anisométricas ^[14].

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \quad (1.1)$$

B_2 e B_3 , são os coeficientes do virial de segunda e terceira ordem, respectivamente. Esta mesma equação havia sido utilizada anteriormente em várias tentativas sem sucesso, para descrever a transição de fase de gás em líquido.

Onsager tratou, inicialmente, o caso para pequenos bastões cilíndricos com comprimento L e diâmetro D , mostrando que os coeficientes de virial de ordem superior à segunda ordem, poderiam ser negligenciados quando $L \gg D$, encontrando uma solução exata para sua teoria de covolume, segundo o virial, para $L/D \rightarrow \infty$. Utilizando a lei de Van't Hoff's que diz sobre a existência de uma estrita similaridade entre um gás ideal e uma solução ideal, quando se substitui a pressão do gás pela pressão osmótica da solução, foi possível calcular uma expressão para a energia livre de Helmholtz em função dos coeficientes do virial. Ele mostrou que os coeficientes podem ser calculados como uma função do volume excluído e da entropia. Numa condição de mínimo de energia, foi possível então indicar uma transição de fase isotrópica para uma fase anisotrópica.

A transição de fase isotrópica para anisotrópica ocorre justamente numa região onde um aumento da concentração de partículas na solução ultrapassa um determinado valor para o qual os volumes excluídos das partículas começam a se sobrepor. Nesta condição, as partículas são forçadas a se alinharem e ocorre uma redução no grau de liberdade rotacional, diminuindo drasticamente o volume excluído efetivo para um valor próximo do volume da própria partícula, baixando a entropia rotacional e a energia livre do sistema. Com o aumento da concentração nesta região de transição, a pressão osmótica sofreria uma diminuição devido a acomodação das partículas em uma nova configuração de ordenamento (anisotrópica) e em seguida assumiria novamente um crescimento, como ilustrado na Figura 1.6.

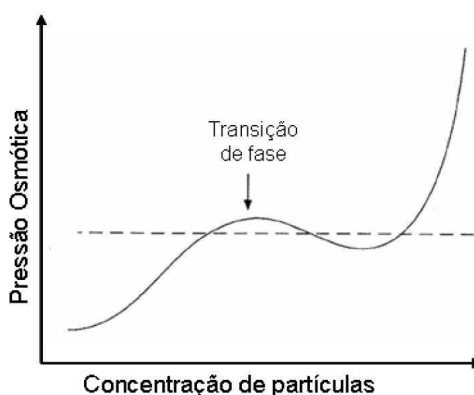


Figura 1.6. Isoterma da pressão osmótica versus a concentração de partículas, ilustrando uma transição de fase numa região onde o volume excluído das partículas estariam sobrepostos ^[2].

O volume excluído é definido como uma região (volume) ao redor de uma partícula, onde o centro de outra partícula próxima não consegue penetrar (deve ser excluído). Esta idéia surge porque as partículas coloidais não podem se cortar, ou ainda, os orbitais eletrônicos dos átomos ou moléculas que constituem as partículas coloidais não podem se sobrepor. A Figura 1.7 mostra a região do volume excluído de um bastão cilíndrico de comprimento L e diâmetro D , com uma semi-esfera em cada extremidade.

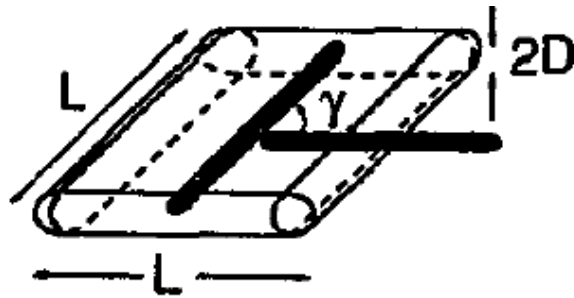


Figura 1.7. Volume excluído (V_c) de um bastão cilíndrico de comprimento L e diâmetro D com uma semi-esfera em cada extremidade. γ é o ângulo entre os dois cilindros. $V_c = 2L^2 D |\sin(\gamma)| + 2\pi L D^2 + 4\pi D^3 / 3$.

1.3 Transições de Fase

Em sistemas coloidais de partículas anisométricas, a transição de uma fase isotrópica para a uma fase nemática é esperado em uma densidade crítica de partículas [15-17]. Em argilas de silicato (veja Figura 2.3), a substituição de metais dentro das lâminas de silicato produz uma superfície carregada, que junto com a troca de cátions intercalados afeta a absorção de água dentro do espaço entre as lâminas, controlando o seu espaçamento [17]. Esta característica determina uma carga negativa na superfície das partículas, que juntamente com a geometria das partículas e as interações com os sais, produz uma rica condição de fases em suspensões de argila.

Os diagramas de fase de suspensões coloidais são geralmente controlados pelas interações entre partículas. Embora temperatura e força iônica sejam duas variáveis intensivas capazes de modular estas interações, a morfologia da partícula e sua anisotropia são parâmetros mais sutis, que também têm um papel importante na estabilidade e nas transições de fase dos colóides [18].

O nível de sedimentação em uma dada concentração de argila diminui com o aumento da concentração de sais (eletrólitos) [15], como sugere a teoria

DLVO. Para ilustrar o efeito da concentração e da força iônica na transição de fase, apresentamos na Fig. 1.8 a formação de uma fase líquida em uma fase gel e a mudança na orientação das partículas, passando de uma fase isotrópica (desordenada) para uma fase nemática (ordenada) ^[16], com todas as transições acontecendo em um único sistema coloidal de laponita $\text{Na}_x - (\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_4$. A linha que separa o gel isotrópico (IG) e o gel nemático birrefringente (NG) na Fig. 1.8a, coincide com o final do platô (C_2) das medidas da pressão osmótica, na Fig. 1.8b, para uma determinada concentração molar de NaCl. E também o início do platô (C_1) da pressão osmótica coincide com a linha de transição líquido/gel (IL / IG).

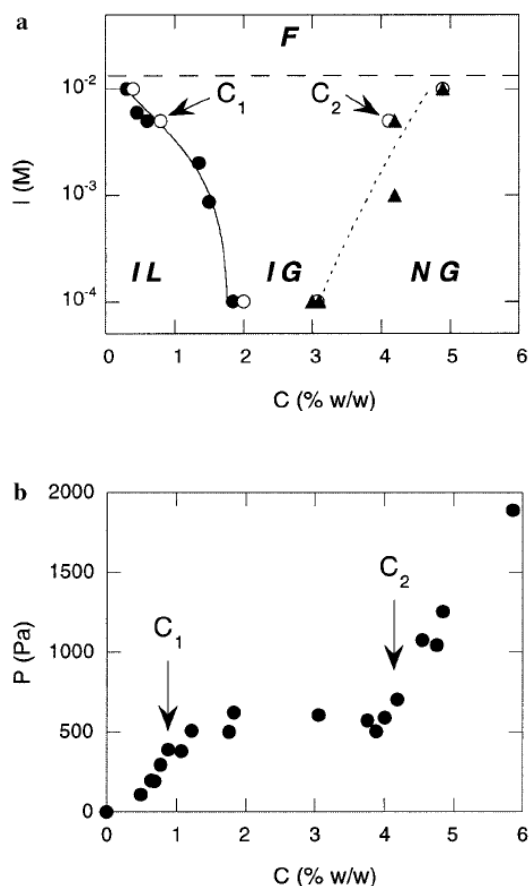


Figura 1.8. (a) Diagrama de fases para suspensões de laponita, com a concentração de sais em função da concentração de argila, obtido através de medidas de ($\blacktriangle$) birrefringência, ($\circ$) osmometria e ($\bullet$) reometria. F, floculação; IL, líquido isotrópico; IG, gel isotrópico; NG, gel nemático. (b) Evolução da pressão osmótica como uma função da concentração de partículas. C_1 e C_2 são os limites do platô, onde a suspensão é um gel isotrópico, para uma concentração molar $\sim 7 \times 10^{-3}$ M de NaCl.

Capítulo 2

Propriedades Diamagnéticas de Colóides

2.1 Introdução

Fluidos com propriedades de auto-organização são usualmente considerados como fluidos complexos. Entre eles podemos citar as suspensões coloidais, os ferrofluidos e os cristais líquidos [19]. O interesse no estudo destes materiais vai desde aspectos de física básica como transições de fase, forças intermoleculares e interfaciais, até as aplicações na indústria alimentícia, lubrificantes, cosméticos, displays, etc. Além disso, a interdisciplinaridade é outro aspecto importante, contemplando áreas como a física, química e biologia.

Recentemente muita atenção tem sido colocada em ciência de colóides na condição de partículas de argila em meio aquoso [20,21-23]. Estudos realizados em minerais de argila mostraram características tais como fases líquido-cristalinas, classificadas como nemática, esmética e colunar dependendo do grau de ordem estrutural (veja Figura 1.1). O alinhamento de argilas tem sido estudado por métodos de espalhamento de raios-X síncrotron [22], por espectroscopia de luz polarizada [23], por ressonância magnética nuclear [24], etc.

Interessantes observações do efeito de um campo magnético na orientação de suspensões coloidais de partículas de argilas têm sido realizadas [15,16]. Um exemplo deste efeito é apresentado na imagem de microscopia eletrônica extraída dos resultados de D. van der Beek [25], Figura 2.1, em que mostra, com excelente definição, a formação de uma fase líquido-cristalina de uma suspensão coloidal de plaquetas de gibisita com superfícies carregadas. Nesta imagem é possível observar não só a geometria hexagonal

das plaquetas, mas também o forte ordenamento causado pela presença conjunta do campo magnético e do campo gravitacional. A compreensão deste efeito está relacionada com a anisotropia na susceptibilidade diamagnética $\Delta\chi$ que alguns materiais anisométricos apresentam. No caso particular da gibisita $\Delta\chi_p = -1,6 \times 10^{-22} \text{ J/T}^2$ [26].

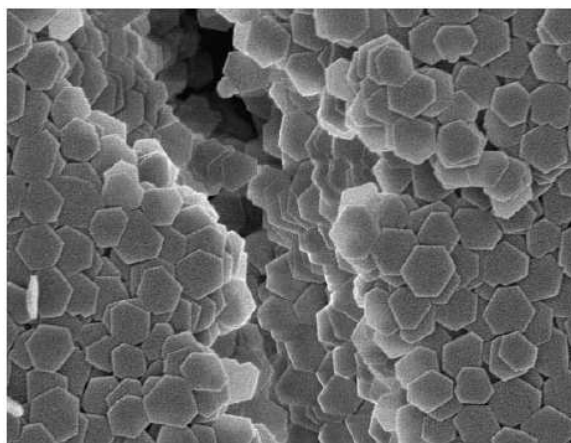


Figura 2.1. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma suspensão de nanocristais de gibisita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. O diâmetro médio destas partículas é de 230 nm, enquanto sua espessura média é de 15 nm.

É conhecido que partículas não ferromagnéticas do tamanho de micrômetro, dispersas em um meio fluido, geralmente possuem uma eficiência de alinhamento magnético causada pela anisotropia diamagnética e paramagnética [27]. O eixo magneticamente estável da partícula pode alinhar aproximadamente paralelo à direção do campo, quando a energia anisotrópica do campo induzido excede a energia do movimento Browniano rotacional que advém do movimento térmico das moléculas do fluido.

O estudo de suspensões coloidais submetidas a campos elétricos e a campos magnéticos é muito antigo [26]. Data por volta do final do século XIX, quando John Kerr [28] descobriu que certos líquidos puros mostravam birrefringência ao serem colocados em um campo elétrico forte. Kerr foi também o primeiro a relatar o fenômeno de birrefringência magnética em

suspensões de magnetita precipitada quimicamente. Majorama ^[29] e Cotton e Mouton ^[30] estudaram birrefringência magnética em suspensões conhecidas como *fer Bravais*, uma suspensão de óxidos de ferro que foi comumente usada em farmácia naquele tempo.

Nos anos recentes, Lemaire ^[31] estudou suspensões coloidais de nanobastões de goetita (α -FeOOH), que como material de fato, são semelhantes às suspensões estudadas por Majorama, Cotton e Mouton. Suspensões destes bastões (comparáveis aos ferrofluidos) são muito sensíveis a um campo magnético externo e alinham em um campo da ordem de 0,2T. Em adição, eles apresentam um fenômeno muito peculiar, ou seja, a reorientação dos bastões com o aumento da intensidade do campo. Abaixo de 0,35T, os bastões se alinham paralelamente ao campo, enquanto que acima deste valor eles se alinham perpendicular ao campo.

2.2 Diamagnetismo

O diamagnetismo está associado com a tendência das cargas elétricas protegerem o interior de um corpo, durante a aplicação de um campo magnético externo ^[32]. Em um supercondutor ou em um orbital eletrônico dentro de um átomo, a corrente induzida por um campo magnético persiste contanto que o campo magnético permaneça presente. Mesmo em um metal normal existe uma contribuição diamagnética dos elétrons de condução, que não é destruído pelas colisões dos elétrons.

O diamagnetismo é um fenômeno universal que afeta todos os átomos. É tipicamente muito mais fraco ou menos intenso do que o paramagnetismo, que é observado principalmente em átomos ou moléculas com elétrons desemparelhados ^[33]. Geralmente os estudos sobre diamagnetismo são realizados em materiais que não apresentam efeitos paramagnéticos, como por exemplo, materiais livres de íons paramagnéticos.

No diamagnetismo, os momentos de dipolo induzido apontam na direção oposta ao campo magnético. O momento magnético de um átomo

livre vem de três principais fontes: o spin eletrônico de elétrons desemparelhados, o momento angular do spin através do movimento orbital dos elétrons sobre o núcleo e a mudança no momento orbital induzido por um campo magnético externo aplicado [32]. Os dois primeiros efeitos dão a contribuição paramagnética da magnetização e o terceiro dá uma contribuição diamagnética. No paramagnetismo, os dipolos associados com os spins dos elétrons desemparelhados experimentam um torque tendendo a alinhá-los paralelos ao campo magnético. E no diamagnetismo, o movimento orbital dos elétrons é alterado de tal forma a mudar o momento de dipolo orbital na direção oposta ao campo. Em geral, quando uma amostra é colocada em uma região de campo não uniforme, os materiais paramagnéticos são atraídos e os materiais diamagnéticos são repelidos.

Na presença de um campo magnético externo, a componente do momento magnético, que é paralelo ao campo aplicado, é dada por $m_l(eh/4\pi m_e)$, onde m_l é o número quântico magnético, e e m_e são a carga e a massa do elétron, respectivamente [34]. Orbitais preenchidos não contribuem com o momento magnético orbital de um átomo, porém orbitais eletrônicos não preenchidos contribuem para o momento magnético atômico, se a soma dos números quânticos magnéticos for diferente de zero. A quantidade $(eh/4\pi m_e)$ é uma quantidade fundamental em magnetismo conhecida como magneton de Bohr, $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$.

2.2.1 Susceptibilidade Diamagnética

Em materiais paramagnéticos e diamagnéticos, a magnetização M é mantida pela presença do campo; quando B é removido, M desaparece. A magnetização é definida como o momento magnético por unidade de volume. Para muitas substâncias, M é proporcional ao campo magnético. A susceptibilidade por unidade de volume é uma medida desta proporcionalidade e pode ser definida diferentemente nas unidades do sistema internacional (si) e nas unidades eletromagnéticas (cgs–emu) como:

$$\begin{array}{ll} \text{(CGS)} \quad \chi = \frac{M}{B} & \text{(SI)} \quad \chi = \frac{\mu_0 M}{B}. \end{array} \quad (2.1)$$

B é a intensidade do campo magnético macroscópico. Em ambos os sistemas de unidades χ é adimensional.

É comum a susceptibilidade também ser definida pela unidade de massa ou pelo número de mol da substância. Substâncias com susceptibilidade magnética negativa são diamagnéticas. Substâncias com susceptibilidade positiva são paramagnéticas. O momento magnético nuclear é dado pelo paramagnetismo nuclear, sendo da ordem de 10^3 vezes menor do que o momento magnético eletrônico.

O tratamento usual do diamagnetismo de átomos e íons emprega o teorema de Larmor do movimento de precessão dos elétrons ao redor de um núcleo central, na presença de um campo magnético ^[32]. A frequência de precessão dos elétrons é dada pelas seguintes equações para os dois sistemas de unidades,

$$\begin{array}{ll} \text{(CGS)} \quad \varpi = eB/2m_e c & \text{(SI)} \quad \varpi = eB/2m_e. \end{array} \quad (2.2)$$

Se a média da corrente eletrônica ao redor do núcleo é zero inicialmente, a aplicação do campo magnético induzirá uma corrente finita ao redor do núcleo. A corrente induzida gera um momento magnético na direção oposta ao campo aplicado. A precessão de Larmor de Z elétrons é equivalente a uma corrente elétrica. O momento magnético μ de um anel de corrente é dado na Eq. 2.3,

$$\begin{array}{ll} \text{(CGS)} \quad \mu = -\frac{Ze^2 B}{4m_e c^2} \langle \rho^2 \rangle & \text{(SI)} \quad \mu = -\frac{Ze^2 B}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle. \end{array} \quad (2.3)$$

Aqui $\langle \rho^2 \rangle = \langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ é a média quadrática da distância perpendicular ao eixo do campo, medido do elétron ao núcleo. Em uma distribuição esfericamente simétrica das cargas, temos $\langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$, sendo

$\langle \rho^2 \rangle = (2/3) \langle R^2 \rangle$, desde que $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$. Se N é o número de átomos por unidade de volume, a susceptibilidade magnética será o resultado clássico de Langevin,

$$(\text{CGS}) \chi = \frac{N\mu}{B} = -\frac{NZe^2}{4m_e c^2} \langle \rho^2 \rangle. \quad (2.4)$$

O problema de calcular a susceptibilidade diamagnética de um átomo isolado é reduzido ao calculo de $\langle \rho^2 \rangle$ para a distribuição eletrônica dentro do átomo.

Os valores da susceptibilidade diamagnética para os íons O^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} são próximos de -6×10^{-6} cgs/mol. A Tabela 2.1 mostra o valor adimensional da susceptibilidade para outras matérias.

Tabela 2.1. Susceptibilidade magnética de alguns materiais ^[33].

Material	Susceptibilidade	Material	Susceptibilidade
Diamagnético:		Paramagnético:	
Ouro	$-3,4 \times 10^{-5}$	Oxigênio	$1,9 \times 10^{-6}$
Prata	$-2,4 \times 10^{-5}$	Sódio	$8,5 \times 10^{-6}$
Cobre	$-9,7 \times 10^{-6}$	Alumínio	$2,1 \times 10^{-5}$
Água	$-9,0 \times 10^{-6}$	Tungstênio	$7,8 \times 10^{-5}$
Hidrogênio	$-2,2 \times 10^{-9}$	Gadolínio	$4,8 \times 10^{-1}$

2.3 Anisotropia da Susceptibilidade Diamagnética

Considere uma simples plaqueta imersa em um campo magnético $\vec{B}$, apontando ao longo do eixo-z. A orientação da plaqueta é indicada pelo vetor normal $\hat{e}_{//}$, que faz um ângulo θ com a direção do campo magnético, Figura 2.2. Para fins ilustrativos, podemos supor ainda, plaquetas quadradas com tamanho a e espessura b , com a razão entre $a/b \gg 1$.

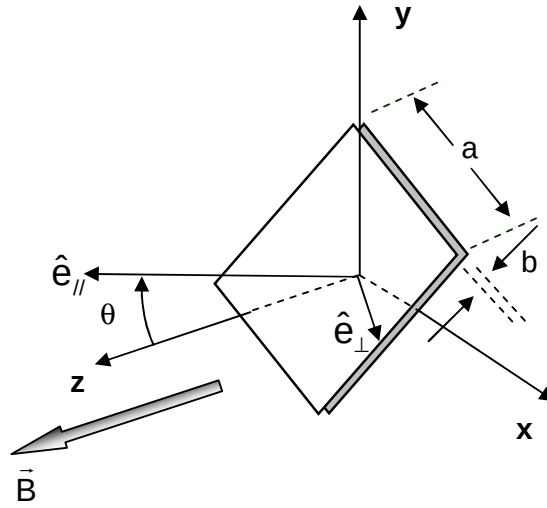


Figura 2.2. Representação de uma partícula anisométrica, com sua direção indicada pelo vetor normal $\hat{e}_{\parallel}$, que faz um ângulo θ com a direção do campo magnético (aplicado ao longo do eixo z) e vetor unitário $\hat{e}_{\perp}$ paralelo ao plano da plaqueta.

Neste caso, a susceptibilidade magnética será diferente ao longo dos diferentes eixos da partícula. Então, a magnetização $\vec{M}$ induzida na plaqueta pode ser escrita como ^[25]

$$\vec{M} = \chi_{\parallel} B_{\parallel} \hat{e}_{\parallel} + \chi_{\perp} B_{\perp} \hat{e}_{\perp}. \quad (2.5)$$

A energia magnética U_m por plaqueta é então dada por

$$U_m = -\frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{B} = -\frac{1}{2} (\chi_{\parallel} B_{\parallel}^2 + \chi_{\perp} B_{\perp}^2). \quad (2.6)$$

Portanto,

$$U_m = -\frac{1}{2} B^2 (\chi_{\perp} + \Delta\chi \cos^2 \theta), \quad (2.7)$$

onde $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

Em termos do Polinômio de Legendre de segunda ordem, $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$, temos

$$U_m = -\frac{1}{2}B^2 \left(\chi_{\perp} + \frac{\Delta\chi}{3} + \frac{2}{3}\Delta\chi P_2(\cos \theta) \right), \quad (2.8)$$

A energia magnética em função do ângulo θ pode ser apresentada simplesmente como:

$$U_m(\theta) = -\frac{1}{3}B^2 \Delta\chi P_2(\cos \theta). \quad (2.9)$$

Para o caso de $\Delta\chi$ negativo, a energia de orientação é mínima, $dU_m/d\theta = (\Delta\chi B^2/2)\sin(2\theta) = 0$, para as plaquetas alinhadas com suas normais perpendiculares ao campo, ou seja, $\theta = \pi/2$ ou $\theta = 3\pi/2$.

Devemos observar, no entanto, que em um sistema coloidal de N partículas, por exemplo; para que o alinhamento específico das plaquetas ocorra pela aplicação de um campo magnético, a energia magnética anisotrópica induzida pelo campo deve exceder a energia Browniana rotacional, $(1/2)N\Delta\chi B^2 > (1/2)k_B T$ ^[20].

2.3.1 Cálculo do Parâmetro de Ordem

Em sistemas coloidais envolvendo muitas partículas com anisotropia na susceptibilidade magnética, surge a necessidade de se conhecer qual a orientação predominante destas partículas em certa direção, quando estão sob a influência de um campo magnético, e sujeitas a ação de um torque. Em baixas concentrações de partículas, onde as interações entre partículas são negligenciadas, a função de distribuição orientacional $f(\theta)$ das plaquetas é representada pela distribuição de Boltzmann da energia magnética,

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{1}{3} \frac{\Delta\chi B^2 P_2(\cos \theta)}{k_B T} \right], \quad (2.10)$$

onde Z é uma constante de normalização. Para campos magnéticos relativamente baixos, esta expressão pode ser linearizada como [25]:

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\Delta\chi B^2 P_2(\cos\theta)}{k_B T} \right]. \quad (2.11)$$

O parâmetro de ordem, definido como $S_2 \equiv \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ [35], é dado por

$$S_2 = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} f(\theta, \varphi) P_2 \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (2.12)$$

Como $f(\theta, \varphi)$ é independente de φ por simetria, temos,

$$S_2 = 2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} f(\theta) P_2 \sin\theta d\theta. \quad (2.13)$$

Que pode ser calculado substituindo (2.11) em (2.13) e resolvendo as integrais $\int_{\theta=0}^{\pi} P_l P_k \sin\theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}$, onde $P_0 = 1$ e δ_{lk} é a função delta de Kronecker.

O resultado para o parâmetro de ordem S_2 , neste caso partículas é dado pela seguinte expressão,

$$S_2 = \frac{1}{15} \frac{\Delta\chi B^2}{k_B T}. \quad (2.14)$$

A intensidade necessária do campo magnético para um completo alinhamento de N partículas pode ser dada por [20]

$$B_s = \sqrt{\frac{15 k_B T}{N |\Delta\chi|}}. \quad (2.15)$$

Na prática, os valores de B_s encontrados para alguns minerais de silicato são de poucos Teslas.

Para $\Delta\chi$ negativo as partículas se orientam com suas normais perpendiculares ao campo magnético, portanto S_2 seria negativo. Para uma função de distribuição dada por $f(\theta) = \frac{1}{2\pi} \delta\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)$, o alinhamento das partículas estaria próximo de $\theta = \pi/2$. Então, substituindo $f(\theta)$ na Eq. 2.13 teríamos $S_2 = -0,5$.

2.4 Anisotropia da susceptibilidade diamagnética em materiais

É bem conhecido que as moléculas de benzeno são orientadas com seus planos paralelos à direção do campo magnético ^[36-38]. Isto é obtido por uma larga diferença da suscetibilidade magnética entre as direções paralela e normal ao eixo da molécula, que são $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$. O grau de orientação é da ordem de 10^{-6} , já que o ganho de energia magnética pela orientação está bem abaixo da energia térmica na temperatura ambiente. Em algumas macromoléculas, por outro lado, considerado grau de orientação é esperado se as moléculas são formadas por muitos radicais que apresentam anisotropia diamagnética. Quando N radicais estão alinhados com seus eixos diamagnéticos principais ao longo da mesma direção, a anisotropia diamagnética das moléculas torna-se $N\Delta\chi$. Quando N é grande o suficiente, um aumento da energia magnética anisotrópica é esperado e as moléculas podem facilmente ser orientadas mesmo em campos magnéticos baixos e em temperatura ambiente.

2.4.1 O Modelo de Linus Pauling

A grande anisotropia diamagnética encontrada em cristais de grafite, bismuto e muitos compostos orgânicos aromáticos [39] foi atribuída à delocalização eletrônica em ligações conjugadas (elétrons π delocalizados) [40]. Linus Pauling, em 1936 [37], apresentou uma aproximação semi-clássica para quantificar este conceito em cristais aromáticos. Uma explicação qualitativa desta susceptibilidade diamagnética elevada vem da precessão dos elétrons em orbitais incluindo muitos núcleos [38]. A anisotropia diamagnética das moléculas de benzeno foi explicada em termos da anisotropia do orbital ligante hibridizado π . O estudo deste mecanismo foi estendido, por L. Pauling, em 1979 [38], para outras moléculas orgânicas que consistem de vários tipos de orbitais ligantes π .

L. Pauling mostrou que para a molécula de benzeno, seis elétrons π são considerados livres para mover ao redor do anel benzênico. Quando um campo magnético é aplicado, o efeito diamagnético pode ser observado. O resultado clássico encontrado por L. Pauling, para a susceptibilidade diamagnética molar, $\Delta\chi(\text{emu mol}^{-1})$ é semelhante à Eq. 2.4, dada por:

$$\Delta\chi = -(nN_A e^2 / 4m_e c^2) \langle R^2 \rangle. \quad (2.16)$$

Para o benzeno, em unidades CGS, $n = 6$ é o número de elétrons π ressonantes, $R = 1,39 \times 10^{-8} \text{ cm}$ é o raio sobre o qual estes elétrons estão delocalizados, ou seja, a distância do eixo de simetria aos átomos de carbono. A carga e a massa do elétron são $e = 4,80325 \times 10^{-10} \text{ esu}$ e $m_e = 9,10956 \times 10^{-28} \text{ g}$, respectivamente, $N_A = 6,02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro e $c = 2,997925 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ a velocidade da luz. Assumindo estes valores na Eq.(2.16), L. Pauling [37] encontrou como resultado $\Delta\chi = -49,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, que está em boa concordância com os valores experimentais para o benzeno, medidos por Krishnan [39], em 1933, $\Delta\chi = -54 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

2.4.2 O Modelo de Ligação Química

A origem da anisotropia diamagnética vista entre os minerais óxidos, como por exemplo, o quartzo [SiO₂], o berilo [Be₃Al₂(Si₆O₁₈)], o topázio [Al₂SiO₄(F,OH)₂], a gibisita [Al(OH)₃], as lâminas de silicatos, dentre outros, não poderia ser explicado pelo mecanismo convencional conhecido para moléculas aromáticas tais como aquele apresentado por L. Pauling para a molécula de benzeno. Isto é o que propõe um modelo apresentado por C. Uyeda ^[41], em 1992, para a anisotropia na susceptibilidade diamagnética, $\Delta\chi$, nestes minerais. Os valores de $\Delta\chi$, a estrutura cristalina dos minerais individuais e a direção dos eixos principais nas três ligações químicas básicas destes materiais, denominadas ligações T–O, (tetraédricas [TO₄]), ligações de hidrogênio e ligações M–O, (octaédricas [MO₆]) ^[27, 41-43], parecem ser os responsáveis por esta anisotropia. A Figura 2.3 mostra uma estrutura típica de uma argila formada por camadas de silicato, sendo duas camadas constituídas de tetraedros e uma camada de octaedro.

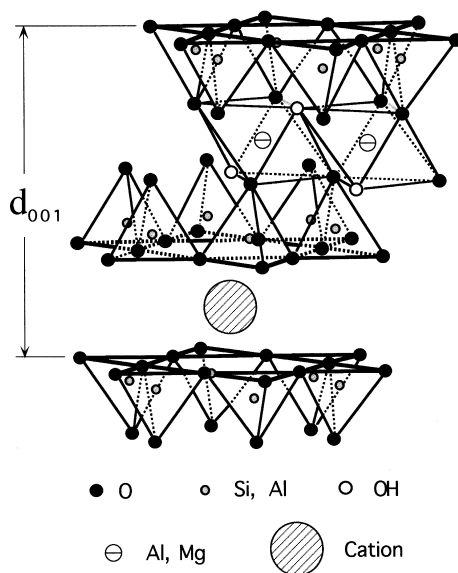


Figura 2.3. Estrutura típica de uma argila formada por camadas de silicato, que são: duas camadas de tetraedros e uma camada de octaedro. O espaço basal d_{001} mostra a distância entre os planos principais (001) ^[44].

Uyeda percebeu que a direção de cada ligação M–O em uma unidade octaédrica $[MO_6]$ da estrutura do cristal é superficialmente deformada da sua simetria regular, com uma pequena inclinação em direção ao plano (001) do cristal. Um ângulo entre a direção de ligação e o plano (001) foi definido e a diferença deste desvio foi comparada com os diferentes valores $\Delta\chi$ encontrados para os minerais medidos. Ele observou que quando a unidade $[MO_6]$ mantém a sua simetria regular, o ângulo encontrado é de $35,7^\circ$. E ainda, que das medidas para o corundum $[Al_2O_3]$ este ângulo se reduz para $34,5^\circ$; $32,1^\circ$ para a caulinita $[Al_{12}(OH)_4Si_2O_5]$ e $31,5^\circ$ para o talco $[Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}]$. Concluindo que o valor de $\Delta\chi$ tende a aumentar quando a inclinação da ligação em direção ao plano (001) torna-se maior.

Utilizando o princípio de Pascal de que a susceptibilidade magnética de uma fórmula molecular é calculada pela soma individual dos orbitais da ligação química, Uyeda assumiu que a susceptibilidade da ligação individual M–O é anisotrópica e então calculou a soma dos componentes do tensor χ para cada uma das ligações M–O na fórmula molecular.

Em seguida calculou a energia anisotrópica para uma ligação M–O, na presença de um campo magnético e a partir daí encontrou a susceptibilidade diamagnética de uma unidade octaédrica para os diferentes minerais óxidos, bem como para as lâminas de silicato. O mesmo foi realizado para as outras ligações.

Para Uyeda, a origem da anisotropia pode ser entendida considerando-se a probabilidade de distribuição espacial dos elétrons em cada ligação química. No caso da ligação M – O, em um sítio octaédrico, os orbitais ligantes são formados pelos orbitais hibridizados sp^3 dos íons O^{2-} . A distribuição espacial de cada orbital sp_3 , que é alongada na mesma direção da ligação, apresentaria um formato quase elipsóide. De acordo com o modelo clássico de Langevin para o diamagnetismo, (veja Equação 2.4), a susceptibilidade diamagnética é proporcional à média do quadrado do raio médio do orbital eletrônico. Então, na presença de um campo magnético aplicado na mesma direção da ligação química, o raio médio do orbital eletrônico seria menor do que se o campo magnético fosse aplicado na

direção perpendicular à direção da ligação. Esta propriedade poderia ser a responsável por causar a anisotropia na ligação individual.

Capítulo 3

Estudo da orientação de nanopartículas de Na-fluorohectorita suspensas em água. Difusão anisotrópica da água

3.1 Introdução

Suspensões coloidais de plaquetas de argila têm atraído atenção na literatura, pois exibem uma grande variedade de fenômenos com conseqüências ainda não totalmente compreendidas ^[45,46], tanto do ponto de vista prático ^[47], como do ponto de vista científico ^[10,48,49]. No entanto, considerável compreensão foi alcançada com o estudo de argilas da família das hectoritas.

Desde o trabalho pioneiro de Onsager ^[13] é conhecido que suspensões coloidais de partículas anisotrópicas carregadas, tais como agulhas ou discos, interagindo via um potencial central, apresentam transições de fase de uma configuração isotrópica para uma configuração nemática, caracterizada por um forte ordenamento na orientação das plaquetas, mas um fraco ordenamento na posição. Em casos particulares de plaquetas de argila é bem conhecido que suspensões coloidais podem também sofrer transições de um fluido sol para um fluido gel. Evidências de um grau de ordenamento em géis de argila foram primeiramente publicadas por Langmuir ^[10] e posteriormente observadas em géis de argilas de esmectitas, que confirmaram estes resultados sugerindo que o ordenamento ocorre apenas em pequena escala de comprimento ^[50] ou na forma de uma “textura” nemática ^[16].

Apesar de experimentos recentes serem capazes apenas de detectar uma transição nemática incompleta na fase gel da laponita, experimentos de gradiente de campo pulsado em RMN [51,52], bem como medidas de Espalhamento de Raios-x em Baixos Ângulos (SAXS) [53], indicaram que um gel nemático estendido poderia ser produzido, apesar da utilização de concentrações de argila consideravelmente altas propostas por Mourchild e colaboradores [16]. Concentrações tão grandes em géis de Laponita poderiam apenas ser conseguidas depois de aplicado uma compressão uniaxial substancial [51,52] ou por uma lenta evaporação [53].

Em uma suspensão contendo 3% (w/w) de argila de Na-Fht e 10^{-3} M – 10^{-4} M NaCl, a gravidade pode ser capaz de ordenar vários tamanhos de partículas estabelecendo extratos bem definidos [17] dentro de um único recipiente. Estes incluem: uma fase isotrópica, um gel nemático e um sedimento parcialmente floculado. Tais fases induzidas pelo campo gravitacional não são prontamente observadas em Na-Laponita, que são aproximadamente monodispersas. Além do mais, medidas recentes de difração de raios-X sincrontron [17] de suspensões aquosas de Na-fht dispersas por gravidade tais como aquelas que serão consideradas aqui, têm indicado um ordenamento nemático na fase gel com plaquetas alinhadas com suas faces paralelas às paredes do tubo.

Neste capítulo demonstramos que, para suspensões de argilas bastante diluídas em água (aproximadamente 3% w/w), um ordenamento nemático biaxial estendido face a face, pode ser atingido em um gel de plaquetas de Na-fht sob a ação de um campo magnético e um potencial de interação entre as superfícies das plaquetas e a parede, promovendo um ancoramento face-parede das plaquetas. Nenhuma força uniaxial ou outras forças são necessárias para se conseguir um ordenamento nemático.

Não apenas estes modos auto-organizados em Na-fht são completamente diferentes daquele da Na-Laponita, mas também como resultado da grande densidade de carga nas laminas de Na-fht, a condição é extremamente diferente do que poderia ser esperado de forças repulsivas ligeiramente isoladas [54]. A questão da interação interfacial num meio polar [55] em processos auto organizados de plaquetas de Na-fht será também testado

ao examinarmos o efeito da parede apolar, no lugar da formação das pontes de hidrogênio nas paredes dos vidros hidrofílicos.

Dado o interesse corrente em sistemas auto organizados de nanopartículas, os atuais resultados, obtidos usando Imagens por RMN (IRM) pesada por difusão, são especialmente atraentes já que eles apresentam, de forma direta e gráfica, novos aspectos do complexo processo cooperativo organizado em suspensões de plaquetas de argila relativamente grandes e polidispersas, sugerindo maneiras de controlá-las.

3.2 Material em Estudo

A Fluorohectorita (fht) tem uma composição celular $Q_x - (Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}F_4$ ($x=1.2$) onde Q denota um íon monovalente substituível tal como Na^+ ou Li^+ . É uma argila da família das hectoritas formadas por duas camadas de tetraedros e uma camada de octaedros, conhecidas como camadas 2:1, semelhante àquela mostrada na Figura 2.3, sendo a hidroxila substituída pelo flúor.

A amostra estudada foi uma Fluorohectorita sintética em forma de pó (Corning Inc. NY.), inicialmente desenvolvida com mudança de íons para produzir uma Na-Fluorohectorita (Na-fht), com $Q=Na^+$.

As camadas de silicato são separadas pela presença de íons e também moléculas de água; e são empilhadas formando plaquetas de espessura tipicamente de 100 nm ^[17] com diâmetro efetivo entre 1-10 μm , como revelado por medidas de microscopia de força atômica (AFM) ^[56,57]. A Figura 3.2 mostra uma imagem de AFM de pequenas plaquetas de Na-fht.

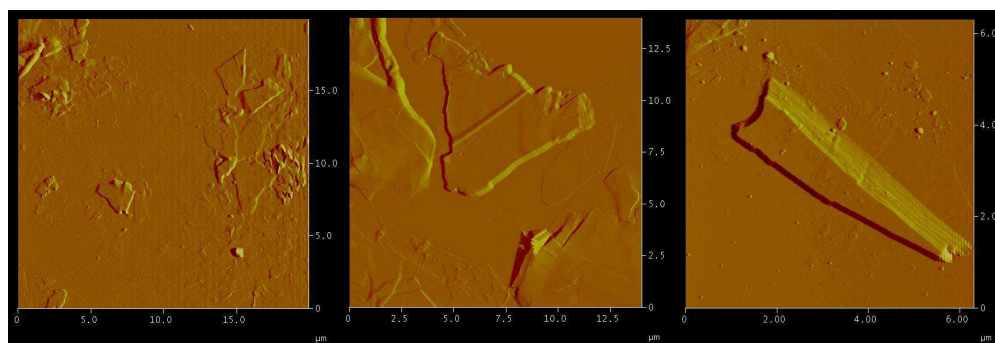


Figura 3.2. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) da Na-fluorohectorita com diferentes escalas. (Norwegian University of Science and Technology - NTNU).

Esta grande razão diâmetro/espessura faz com que a imagem por ressonância magnética (IRM) pesada por difusão da água seja uma ferramenta muito sensível para monitorar nanoplaquetas auto organizadas em suspensão aquosa. Desde que para uma fase nemática o caminho de difusão ao longo da direção paralela às superfícies das plaquetas poderia ser consideravelmente menos tortuoso que ao longo da direção perpendicular, o contraste pesado por difusão pode ser bastante revelador.

Um membro da família das hectoritas estudado extensivamente, que de alguma forma pode ser considerada uma argila modelo é a Na-Laponita com composição por célula unitária $\text{Na}_x - (\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_4$. Diferente da Na-fht, cada plaqueta de Na-Laponita é um disco monocristalino mesoscópico, consistindo de uma simples unidade de camada 2:1. Tipicamente cada plaqueta tem espessura de 1 nm com diâmetro de aproximadamente [49] 30 nm. Além do mais, Na-Laponita tem uma carga superficial de 0,4 e⁻/célula menor do que na Na-Fht, cujo valor da carga [58] é 1,2 e⁻/célula. Cada plaqueta individual carrega cargas em sua superfície devido à substituição de Li⁺ por Mg²⁺ nas camadas octaédricas.

3.3 Detalhes Experimentais

Para a realização dos experimentos em nosso laboratório de RMN, foi utilizado um sistema de IRM (Varian Inova), incluindo um magneto de 2,0 T com 30 cm de abertura e gradientes de campo magnético $\vec{G}$, com amplitude máxima de 0,2 T/m, que podem ser aplicados em qualquer direção espacial desejada. As imagens pesadas por difusão, que são mostradas nas Figuras 3.6, 3.8 e 3.11, foram obtidas com amplitude do gradiente de $G = 0,15$ T/m e um campo de visão de 50 mm x 50 mm. Uma matriz de tamanho 64 x 64 foi usada em todas as imagens, exceto para a imagem da Figura 3.12A e 3.13, nas quais o tamanho da matriz foi de 128 x 128 e a espessura da fatia selecionada 4 mm.

As suspensões aquosas contendo 3% (w/w) de argila e concentração de NaCl 10^{-4} M to 10^{-3} M foram preparadas e seladas em tubos de vidro comum de 10 mm de diâmetro e com espessuras das paredes de 0,2-0,3 mm, contendo tipicamente $8 \mu\text{mol/m}^2$ de OH^- . Depois de vigorosamente misturadas a argila em água salina e subsequente descanso por períodos de pelo menos uma semana, as amostras estavam prontas para as medidas.

Na Figura 3.3 temos um esquema simples do posicionamento da amostra dentro do Tomógrafo, a orientação dos eixos cartesianos e a direção do campo magnético.

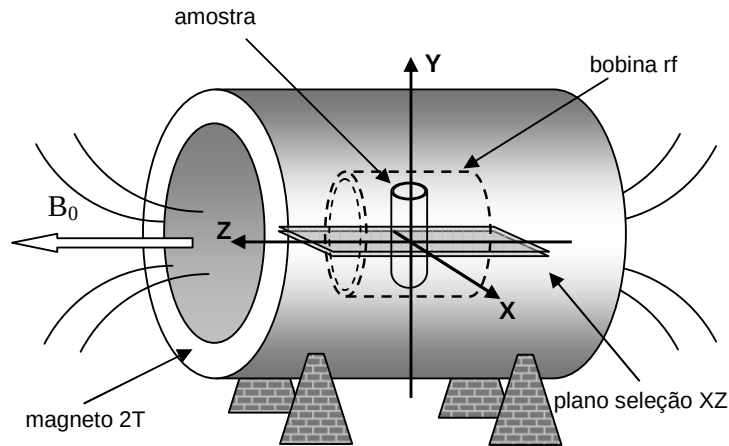


Figura 3.3. Esquema do equipamento de imagem com a bobina de rf, a posição da amostra e um dos planos de seleção também são mostrados. A bobina de gradiente é construída no interior do magneto e não aparece neste esquema.

Contrastes pesados por difusão foram alcançados usando uma seqüência de pulso Stejskal-Tanner ^[59] em conjunto com uma seqüência de imagem padrão de eco de spin, como mostrado na Figura 3.4. Na seqüência de imagem eco de spin, os pulsos de $\pi/2$ e π , de radio freqüência (rf), são aplicados juntamente com os gradientes de seleção (ss), que podem ser orientados em qualquer direção do espaço cartesiano para selecionar um plano (perpendicular) da amostra que se deseja observar. Os gradientes de leitura (ro) e os gradientes de fase (pe) são aplicados nas direções ortogonais à direção do gradiente de seleção. Enquanto que os gradientes de Stejskal-Tanner, com intensidade G e duração δ , podem ser aplicados em qualquer direção.

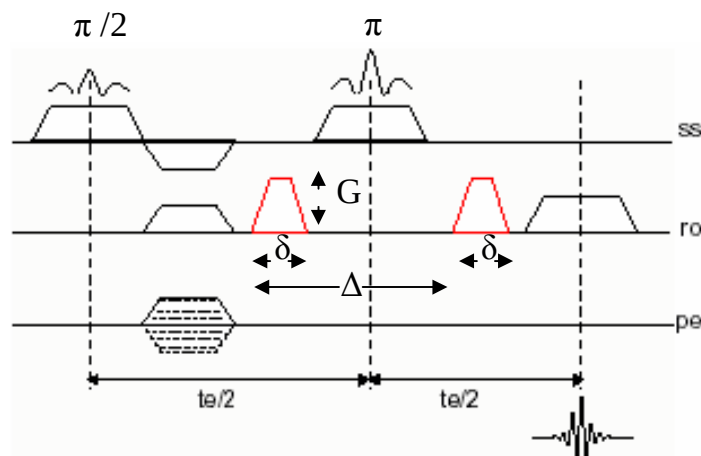


Figura 3.4. Representação esquemática da seqüência de pulso SEMSdw. É uma seqüência de eco de spin multi-slice em adição com pulso de gradiente Stejskal-Tanner, utilizada para realizar imagens de RMN pesadas por difusão.

O decaimento normalizado da amplitude do sinal $E_e(q, \Delta)$ quando dois pulsos de gradiente de campo magnético são aplicados separados por um intervalo de tempo Δ é dado por [59,60]:

$$E_e(q, \Delta) = \exp \left[- (2\pi q)^2 \hat{e} \cdot \bar{D} \cdot \hat{e} (\Delta - \delta/3) \right], \quad (3.1)$$

onde o gradiente $\bar{G} = G\hat{e}$ é assumido ser orientado ao longo da direção especificada pelo vetor unitário $\hat{e}$, e $\bar{D}$ representa um tensor de difusividade cartesiano. A duração do pulso de gradiente é denotada por δ e o vetor de onda $\vec{q}$ é definido por $\vec{q} = \gamma \bar{G} \delta / 2\pi$, onde γ é a razão giromagnética do próton. Na prática, a Eq. 3.1 mostra, como veremos nas Imagens por RMN, que quanto maior a difusividade das moléculas de água, na direção do gradiente aplicado, menor será a intensidade do sinal. Ou seja, uma região mais clara na IRM indica uma menor mobilidade das moléculas de água na direção do gradiente de campo magnético.

A Figura 3.5 mostra esquematicamente os eixos ortogonais, relativos ao recipiente da amostra e o campo magnético $\vec{B}_0$, facilitando a definição das

componentes do tensor difusividade $\vec{D}$. Durante um intervalo de tempo $\delta = 7 \text{ ms}$, em que um gradiente de campo magnético $\vec{G} = G\hat{e}$ é aplicado, a componente z do campo magnético varia como $B_z = B_0 + G\hat{e} \cdot \vec{r}$, onde $\vec{r}$ é o vetor posição do ponto de observação. As seis componentes independentes do tensor simétrico $\vec{D}$ podem ser determinadas pelas medidas de $E_e(q, \Delta)$, para um valor fixo $\Delta = 40 \text{ ms}$, pela variação das amplitudes do gradiente ao longo de seis direções não colineares. Por fim, os vetores unitários $\hat{e}$ são escolhidos ao longo dos três eixos (x y z): (100), (010) e (001) da Fig.3.5 e também ao longo das três diagonais (110), (101) e (011).

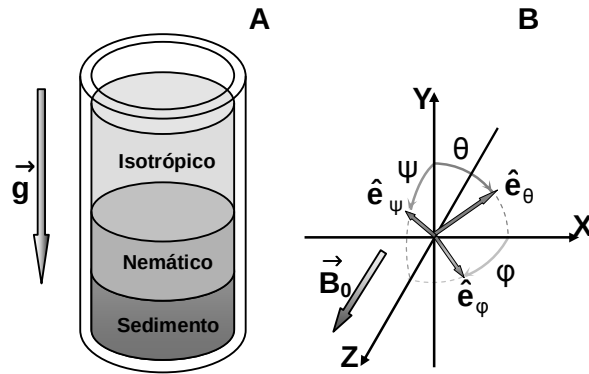


Figura 3.5. (A) Separação induzida pela gravidade observada em suspensões aquosas diluídas (3% w/w) de Na-Fht contendo 10^{-3} M a 10^{-4} M NaCl. Três estratos distintos são esquematicamente mostrados. (B) Esquema das direções, vetores unitários e ângulos de rotação empregados para a definição de componentes do tensor de difusividade. $\vec{B}_0$ denota o campo magnético aplicado.

3.4 Resultados e Discussão

Uma montagem das imagens pesadas por difusão, para $\vec{G}$ ao longo de (100), de uma amostra com concentração de 3% w/w de Na-fht, em solução de 3×10^{-4} M de NaCl, com aproximadamente 18 dias após ser preparada pode ser vista na Figura 3.6. O diâmetro do tubo é de 15 mm e as alturas da fase gel e da fase sedimentar são de 8,6 mm e 6,4 mm, respectivamente. Os valores dos gradientes na montagem são dados em Tesla/metro (10^2 Gauss/cm) da esquerda para a direita: 0,05; 0,09; 0,12; 0,15; 0,17.

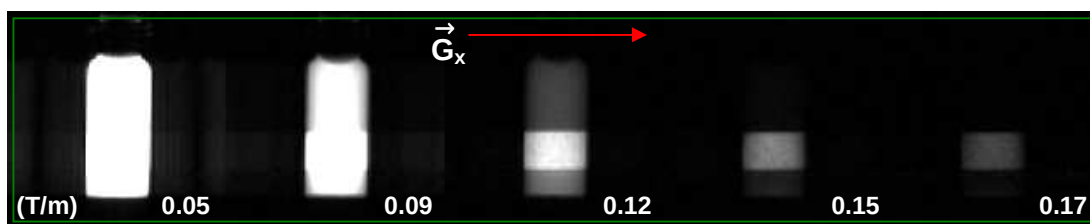


Figura 3.6. Imagens RMN pesadas por difusão, no plano (x, y), de uma amostra de 3% w/w de Na-fht em solução salina de 3×10^{-4} M de NaCl. Os parâmetros das IRM são o seguinte: tempo de repetição de 4000 ms, tempo de eco de 53 ms, 4 médias, fov de 60 x 60 mm, matriz de 64 x 64, $\delta = 7$ ms, $\Delta = 40$ ms e tempo de imagem de 4min e 16s.

O decaimento do sinal do eco de spin como função de G^2 , da Figura 3.7, foi obtido das imagens de difusão de uma suspensão de Na-fht, com força iônica NaCl 3.0×10^{-4} M, onde a densidade do próton (hidrogênio da água) nas três regiões, mostradas na Fig.3.5A, foi projetada dentro do plano (x,y). Os resultados para outras concentrações de sais dentro do regime de 10^{-3} M – 10^{-4} M não mostraram maiores diferenças de comportamento, apresentando as três fases: isotrópica, nemática e sedimento. Depois da preparação e o tempo necessário para a formação das fases, a amostra foi levada para o magneto, campo magnético de 2.0 T, e as medidas foram realizadas sem

qualquer tempo de espera significativa. É aparente na Figura 3.7 que apenas uma dessas regiões exibe apreciável anisotropia na difusividade do próton da água. Para $\vec{G}$ ao longo de (010) a difusividade parece ter seus valores maiores, enquanto para $\vec{G}$ no plano (x, z) ela é menor. Além do mais, não há praticamente diferença entre o decaimento dos sinais ao longo de (100), (001) e (101). Isto confirma que existe uma ordem nemática estendida para esta amostra de Na-fht, tendo as plaquetas orientadas com as faces paralelas à parede do tubo. Portanto, desde que as normais das faces das plaquetas sejam orientadas isotropicamente no plano (x, z), este tipo de auto-ensemble é ainda uniaxial na direção y.

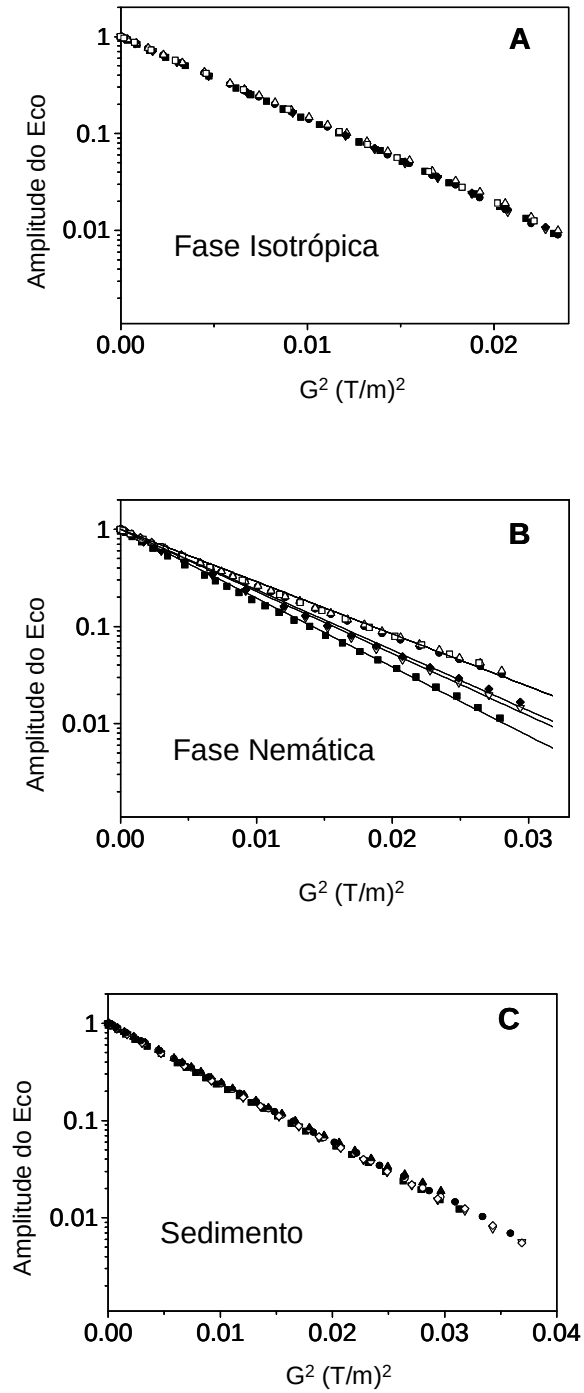


Figura 3.7. Gráfico semi-logarítmico do decaimento da amplitude do eco de spin como função do quadrado da amplitude do gradiente de campo magnético aplicado, G^2 , em uma suspensão diluída de Na-fht com alinhamento desprezível pelo campo magnético $\vec{B}_0$. $\vec{G}$ está aplicado ao longo de: (100) ($\bullet$), (010) ($\blacksquare$), (001) (Δ), (110) (∇), (011) ($\blacklozenge$) e (101) ($\square$) para as três fases da Fig.3.5: (A) Isotrópico, (B) nemático e (C) sedimento.

A conclusão acima é confirmada pelo gráfico polar da Fig.3.8A, obtida dos dados da Fig.3.7B, através da Eq.3.1 com vetores unitários: $\hat{e}_\theta$ no plano (x, y), $\hat{e}_\varphi$ no plano (x, z) e $\hat{e}_\psi$ no plano (y, z). O gráfico polar que corresponde a $D(e_\varphi)/D_0$ em função do vetor unitário $\hat{e}_\varphi$, ($\circ$), pode ser visto como um círculo, indicando isotropia no plano (x, z), onde $D_0 = 2,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ denota o coeficiente de auto-difusão da água em 25°C. Por outro lado, nos planos (y, z) e (x, y), $D(e_\theta)/D_0$ e $D(e_\psi)/D_0$ têm seus valores máximos respectivamente para $\theta = 0$ e $\psi = 0$.

Na Figura 3.8C-E imagens pesadas por difusão, típicas de algumas amostras, são apresentadas mostrando as projeções dentro do plano (x, y) para os gradientes $\vec{G}_x$, $\vec{G}_y$ e $\vec{G}_z$ ao longo das três direções ortogonais da Fig.3.5B. A maior difusividade da água na direção y, na região de gel nemático, leva a uma amplitude reduzida do sinal na Fig.3.8E com o gradiente $\vec{G}_y$ aplicado. E ainda, quando o gradiente de campo magnético é aplicado ao longo da direção x ou z, a difusividade reduzida, nestas direções, leva a uma maior amplitude do sinal. Como esperado na fase isotrópica, Fig.3.7A, a difusividade tem aproximadamente o mesmo valor nas Figuras 3.8C-E. É interessante notar que a amplitude do sinal na região de sedimento da Fig.3.8C e Fig.3.8D é menor do que na região de fase nemática correspondente. O que é consistente com as medidas de difusividade ao longo das direções x e z da Fig.3.7B e os resultados da Fig.3.7C. Isto é um indicativo de que a tortuosidade do caminho, na fase nemática, para a difusão das moléculas de água ao longo das direções x e z é mais efetiva na redução da difusividade da água do que na região de sedimento mais denso.

A Figura 3.8B mostra uma representação esquemática do modo auto-ensemble que prevalece na fase gel nemático de uma suspensão diluída de Na-fht contida dentro de um tubo com parede de vidro, assumindo que o campo magnético seja negligenciado.

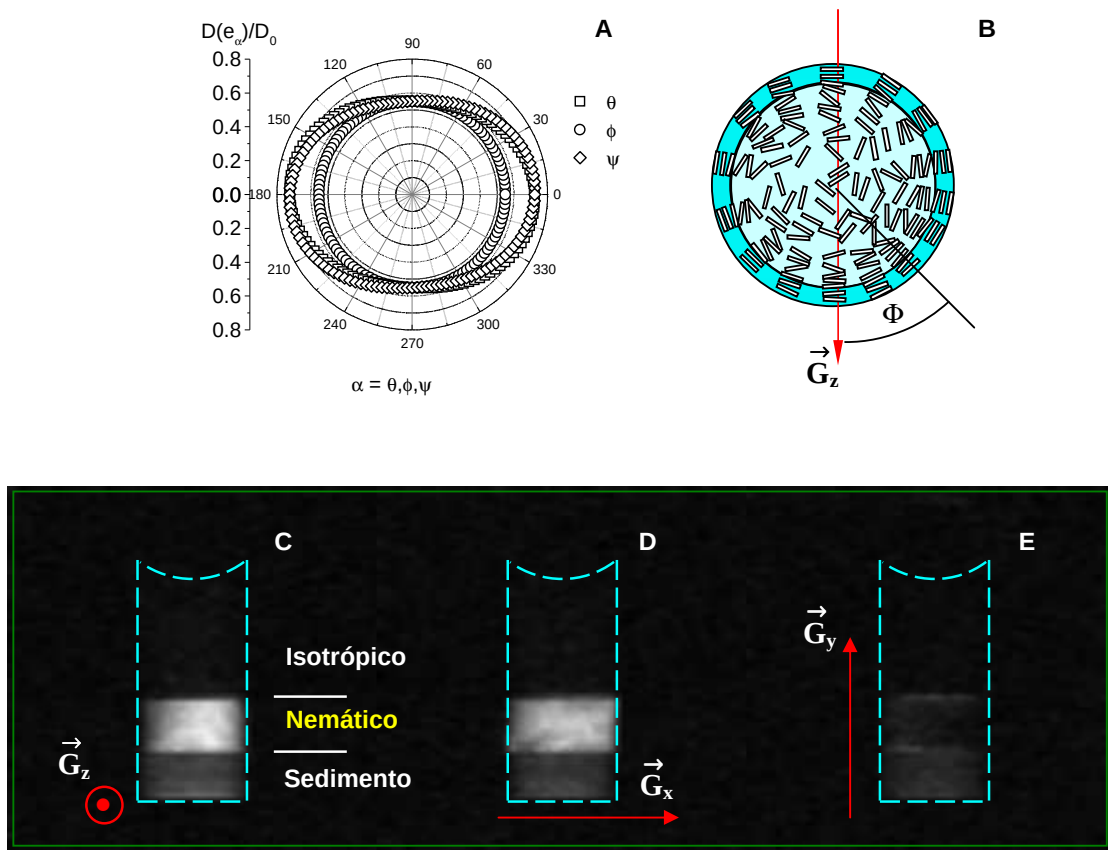


Figura 3.8. (A) gráfico polar do tensor difusividade contraído $\hat{e}_\alpha \cdot (\vec{D}/D_0) \cdot \hat{e}_\alpha = D(e_\alpha)/D_0$, obtido dos dados da Fig.3.7B, como uma função dos ângulos $\alpha = \phi$ ($\circ$), ψ ($\diamond$), θ ($\square$) definidos na Fig.3.5. $D_0 = 2.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ denota a difusividade da água em 25 °C. (B) Representação esquemática do modo auto-ensemble prevalecendo na fase gel nemática de uma suspensão diluída Na-fht contida dentro da parede de vidro, negligenciando a presença do campo magnético – alinhamento induzido. Em uma região extremamente próxima à parede, o alinhamento é predominantemente face-parede. (C)-(E) Imagens pesadas por difusão negligenciando o alinhamento pelo campo magnético $\vec{B}_0$, mostrando as projeções nos planos (x, y) das três fases da Fig.3.5. Os gradientes de campo magnéticos estão ao longo das direções: z (C), x (D), e y (E).

Observamos experimentalmente, que um campo magnético externo foi capaz de produzir um torque nas plaquetas de Na-fht, apenas na fase

nemática, quando a amostra era mantida sob o efeito do campo magnético por um tempo considerável. O que leva este sistema coloidal a assumir uma nova configuração para o ordenamento das plaquetas. Um esquema simples do efeito do campo magnético na fase nemática é apresentado na Figura 3.9, onde $\vec{g}$ e $\vec{B}_0$ são os vetores de aceleração da gravidade e campo magnético, respectivamente.

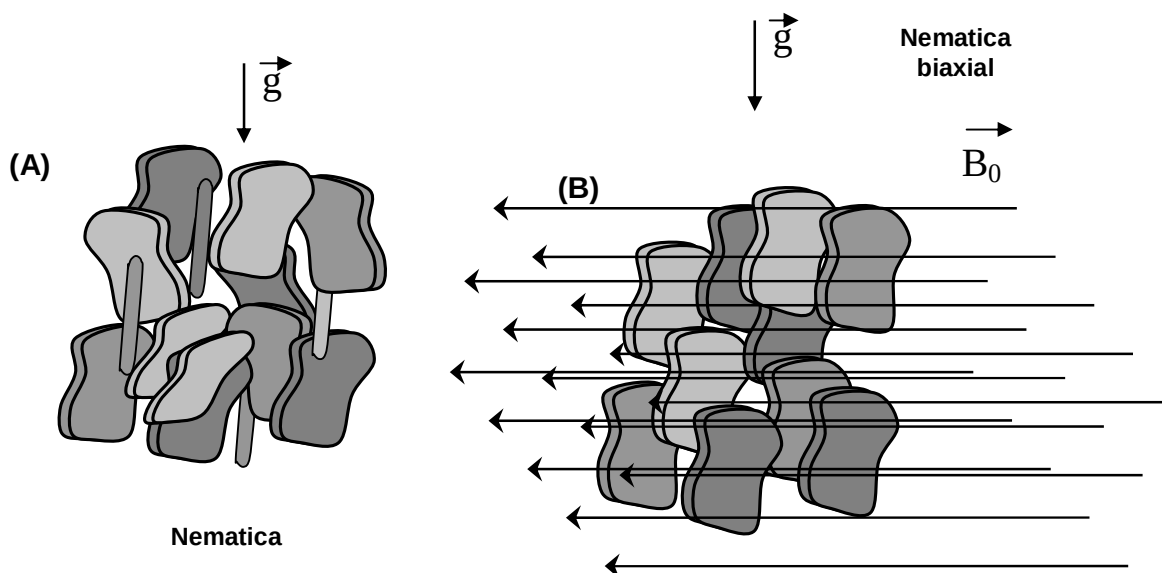


Figura 3.9. Ilustração da orientação assumida pelas plaquetas de Na-fluorohectorita quando um campo magnético é aplicado sobre uma região de fase nemática.

Ao contrário da Figura 3.7, o decaimento do eco de spin na Figura 3.10 corresponde a uma suspensão de Na-fht, com força iônica NaCl 3.0×10^{-4} M, na qual foi mantida em um campo magnético 2 T perpendicular ao eixo do recipiente cilíndrico de vidro, como mostrado na Figura 3.3, por um período de 36 horas antes das medidas serem realizadas. Isto foi suficiente para permitir que o alinhamento das plaquetas com o campo magnético fosse completamente efetivo, como representado nas Figuras 3.9B e 3.11B.

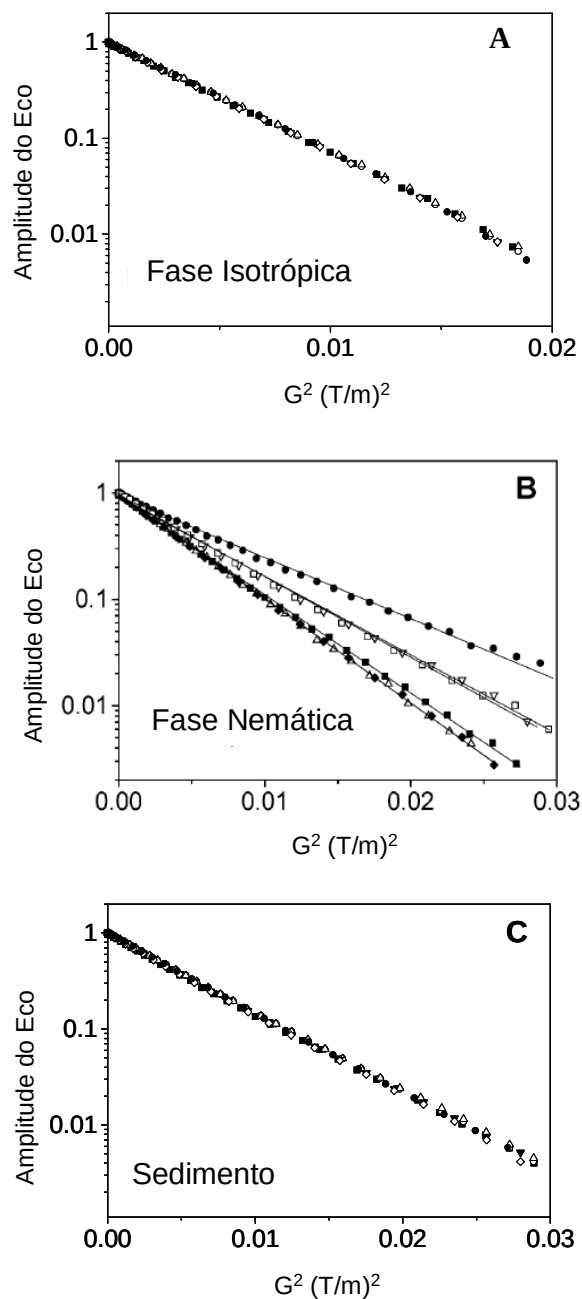


Figura 3.10. Gráfico semi-logarítimo do decaimento da amplitude eco de spin como função do quadrado da amplitude do gradiente de campo magnético aplicado G^2 . Em uma suspensão diluída de Na-fht após completamente envolvida por $\vec{B}_0$ - alinhamento induzido em um campo de 2.0 T. $\vec{G}$ é aplicado ao longo de: (100) ($\bullet$), (010) ($\blacksquare$), (001) (Δ), (110) (∇), (011) ($\blacklozenge$) e (101) ($\square$) para as três fases da Fig.3.5: (A) Isotrópico, (B) nemático, e (C) sedimentado.

Na Fig.3.11C e Fig.3.11E a difusividade ao longo das direções z e y são agora comparáveis e ambas são apreciavelmente maiores que a difusividade ao longo da direção x. As imagens da Fig.3.11 comparadas com as imagens da Fig. 3.8 mostram que uma orientação cooperativa entre as plaquetas de Na-fht foi promovida pela presença do campo magnético, indicando que uma diferença na susceptibilidade diamagnética entre a direção paralela e perpendicular à superfície das partículas ^[36] é, como em outras argilas ^[20,61], suficientemente grande para ocasionar uma orientação com o campo magnético. Além do mais, por causa da seleção de tamanho obtida pela sedimentação da argila, este efeito cooperativo parece não ser efetivo na fase isotrópica e, como uma consequência, nenhuma anisotropia na difusividade é observada para a fase que correspondem as Figuras 3.10A e 3.11C-E (fase isotrópica). Os dados indicam que uma fase nemática biaxial num auto-ensemble face a face foi obtida. Esta configuração das plaquetas alinhadas com suas faces paralelas ao campo foi representada esquematicamente na Fig.3.10B. Por outro lado, quando um campo magnético de 7 T foi aplicado ao longo do eixo cilíndrico (direção y), diferentemente do campo de 2 T na direção z, nenhum efeito no modo auto-ensemble foi observado.

Um outro efeito de ordenamento diferente e que em alguns casos é quase imperceptível, mas que certamente merecerá futuras atenções, também aparece nas imagens pesadas por difusão, como pode ser notado nas Fig.3.8E e Fig.3.11E. Quando um gradiente $\vec{G}_y$ é aplicado em imagens que mostram a projeção dentro do plano (x, y), duas camadas estreitas (~1 mm) nas regiões de transição entre a fase gel nemática e as duas outras fases são sempre observadas. Entretanto, estas regiões de transição entre as fases não são observadas em todas as imagens, como para aquela imagem da Fig.3.11C com o gradiente de campo magnético aplicado na direção z ($\vec{G}_z$). Isto sugere que, nestas regiões de transição separadas pela fase gel nemática, as plaquetas tenderiam a estarem deitadas, ou seja, com suas normais orientadas paralelas ao eixo y. Talvez esta configuração das plaquetas pudesse ser explicada como um ordenamento face-extremidade. ^[62]

O gráfico polar da Fig.3.11A, obtida dos componentes do tensor difusividade determinado dos dados da Fig.3.10B, confirmam a formação de um auto-ensemble biaxial face a face estendido. Para os gradientes no plano (y, z), onde a direção é determinada por $\hat{e}_\psi$, ($\diamond$), o gráfico polar é aproximadamente circular. Para gradientes no plano (x, z) ou no plano (x, y), respectivamente apontados ao longo de $\hat{e}_\phi$, ($\circ$), e $\hat{e}_\theta$, ($\square$), os gráficos revelam dois lóbulos ortogonais com substancial anisotropia de tamanho comparável.

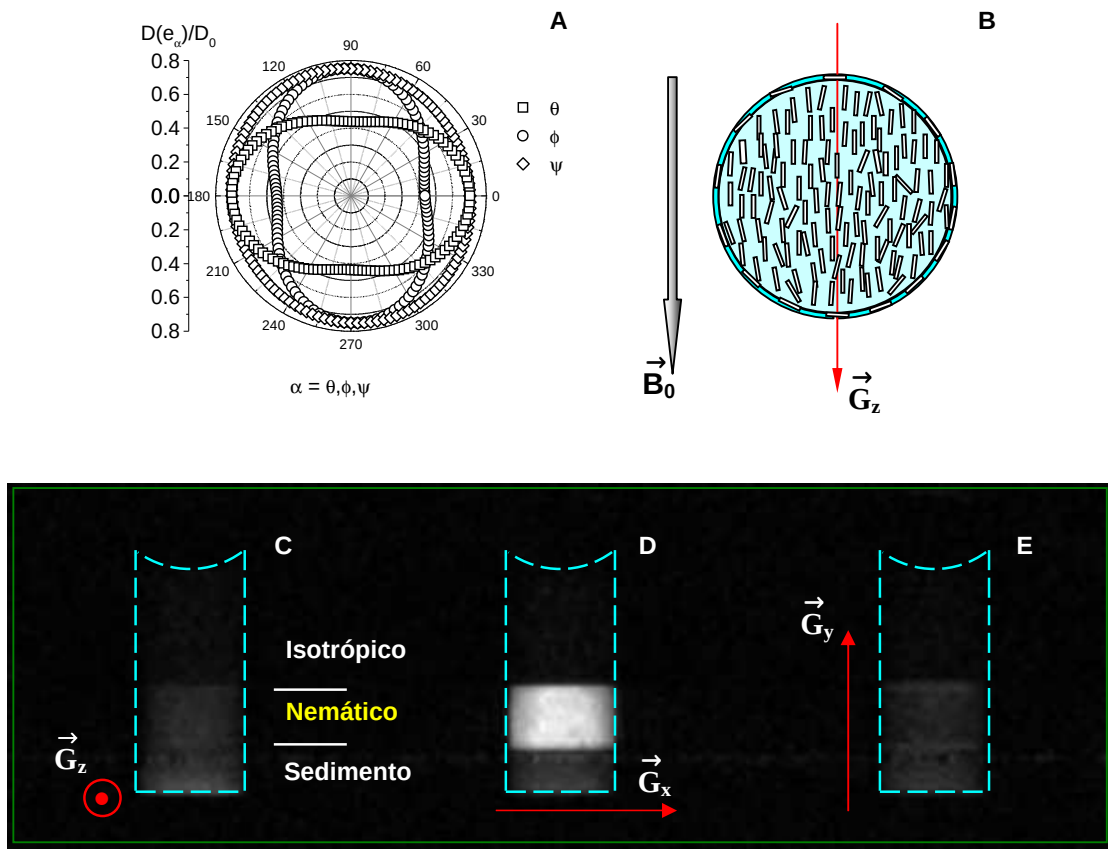


Figura 3.11. (A) Gráfico polar do tensor difusividade relativo contraído $\hat{e}_\alpha \cdot (\bar{D}/D_0) \cdot \hat{e}_\alpha = D(e_\alpha)/D_0$, como uma função dos ângulos $\alpha = \phi$ ($\circ$), ψ ($\diamond$), θ ($\square$) na fase gel nemática da Na-fht, exibindo ordem nemática biaxial após completamente envolvido por $\vec{B}_0$ – alinhamento induzido. (B) Representação esquemática do modo auto-ensemble resultante em Na-fht, mostrando o alinhamento face a face das plaquetas com as normais das faces perpendiculares ao campo magnético. (C)-(E) Imagens pesadas por difusão após completa imersão em $\vec{B}_0$ – alinhamento induzido, com gradientes de campo magnético aplicado ao longo das direções: z (C), x (D), e y (E).

As imagens pesadas por difusão podem fornecer, dentro dos limites de resolução determinados pela relação sinal ruído predominante, através da taxas de relaxação, e da força do gradiente de campo magnético [60] aplicado, uma boa descrição do modo de auto-ensemble das plaquetas coloidais. Para forças puramente repulsivas entre plaquetas coloidais duras e paredes duras, cálculos teóricos de densidade funcional [54] predizem que as faces das plaquetas devem adotar, quando muito próximo às paredes, um alinhamento completamente paralelo. Portanto, para uma distância de aproximadamente apenas um raio da plaqueta, uma mudança no parâmetro de ordem para um alinhamento perpendicular é esperada. Embora, algumas plaquetas coloidais duras, tais como a gibisita [63] suspensa em solvente não polar, poderem aproximar das condições de forças repulsivas de curto alcance, a condição das plaquetas de Na-fht é notavelmente diferente, enfatizando a questão das interações polares. Poderia ser mostrado, que precisamente estas interações são frequentemente responsáveis por algumas das propriedades mais interessantes das nossas argilas.

Um efeito das interações interfaciais em um gel nemático de Na-fht diluído em solução salina, denominado efeito de ancoragem, ocorre quando a superfície das plaquetas interage com a parede do tubo de vidro, assumindo uma configuração face-parede, como esperado para plaquetas coloidais duras com paredes duras. Portanto, diferente das plaquetas coloidais duras, as faces paralelas ao alinhamento da parede na suspensão coloidal de Na-fht podem persistir para distâncias relativamente grandes da parede.

A competição entre o alinhamento das plaquetas face a face e o alinhamento face-parede eventualmente leva a uma aleatoriedade para distâncias comparativamente grandes das paredes, mas ainda preservando um ordenamento nemático uniaxial, na direção y . A Figura 3.12A mostra uma montagem com duas IRM axiais, no plano (x, z) , com dois gradientes apontados nas direções x e z , em uma suspensão onde o campo magnético 2,0 T é aplicado por um curto período de tempo, não suficiente para causar um alinhamento significativo. As duas imagens da Fig.3.12A correspondem à mesma situação da Fig.3.8C e Fig.3.8D, mas com a seleção de um corte, ou fatia transversal, apenas através da região de gel nemático, em lugar da seleção da fatia longitudinal, como na Fig.3.8, que mostra as três regiões.

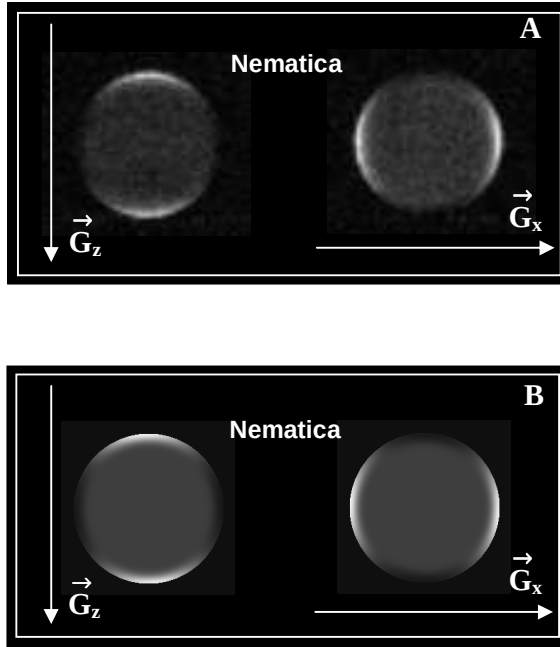


Figura 3.12. (A) Imagem transversal pesada por difusão mostrando uma fatia de 4 mm no plano (x, z) da região de fase nemática da Fig.3.5A. O alinhamento causado pelo campo magnético nestas suspensões de Na-Fht foi negligenciado e o gradiente de campo magnético foi aplicado ao longo de x e z. (B) Imagens simuladas assumindo um modo auto-ensemble tal como descrito esquematicamente na Fig.3.8B.

A amplitude do sinal quase idêntico na Fig.3.12A, para os gradientes $\vec{G}_x$ e $\vec{G}_z$ indica que, para esta ordem nemática uniaxial, as normais das faces no interior da amostra são distribuídas aleatoriamente no plano (x, z). Portanto, uma situação diferente que prevalece próximo às paredes do tubo, onde para os gradientes ao longo do eixo z, por exemplo, apenas um estreito arco cujo ângulo Φ entre $\vec{G}_z$ e o vetor radial (veja Figura 3.8B) é relativamente pequeno, exibe uma difusividade substancialmente reduzida comparada com o interior. Uma condição correspondentemente similar pode ser observada quando os gradientes são aplicados ao longo do eixo x. Isto

sugere, que as plaquetas de Na-Fht devem ser alinhadas com suas faces predominantemente paralelas às paredes do tubo. Desde que para um alinhamento face-parede, um caminho mais tortuoso deveria ser esperado para as moléculas de água difundindo em uma direção perpendicular às paredes, do que aquelas paralelas, o brilho deve ser fortemente reduzido na região onde o ângulo entre a direção do gradiente e a normal à parede aumenta.

A interpretação acima é reforçada pela simulação na Fig.3.12B mostrando o efeito de ancoragem pela parede do vidro na IRM pesada por difusão da Fig.3.12A. A imagem simulada foi calculada da Equação 3.1 usando os mesmos parâmetros δ , Δ e G empregados na medida atual. Para o tensor de difusividade contraído $\hat{e} \cdot (\tilde{D}/D_0) \cdot \hat{e} = D(e_\varphi)/D_0$ foi assumido que o efeito da difusividade no alinhamento face-parede poderia ser descrito pelo mesmo tensor de difusividade predominante quando o alinhamento das plaquetas é causado pelo campo magnético. Para isto, os dados experimentais da Fig.3.11A com a variável angular Φ (Fig.3.8B) substituída pelo ângulo $\pi/2 - \varphi$ da Fig.3.5B e Fig.3.11A foram usados. Além do mais, uma transição gradual de $\hat{e} \cdot (\tilde{D}/D_0) \cdot \hat{e}$ do seu valor atual $D(e_\varphi)/D_0$, próximo à parede, para o seu valor médio angular $\langle D(e_\varphi)/D_0 \rangle_\varphi \approx 0.6$, em grandes distâncias foi introduzida. Uma média pesada destes dois valores extremos foi adotada usando, por simplicidade, funções Gaussianas. Denotando por r_0 o raio do container cilíndrico e por $0 \leq r \leq r_0$, a distância radial de um ponto arbitrário. Uma função pesada da forma $W(r) = \exp\left(-1/2\sigma^2\right)[1/r_0 - 1/r]^2$ foi escolhida para $D(e_\varphi)/D_0$ com uma função pesada correspondendo a $1 - W(r)$ para a parte isotrópica $\langle D(e_\varphi)/D_0 \rangle_\varphi$. Nas simulações da Fig.3.11B, o melhor ajuste para os dados foi obtido com um desvio padrão $\sigma = 1/10r_0$, indicando que a largura da região próxima à parede onde existe um alinhamento face-parede substancial (fator peso 61%) é aproximadamente $r_0/11$.

As Imagens por RMN apresentadas na Figura 3.13 são de uma amostra semelhante àquelas da Figura 3.12, mas com a diferença de que as

paredes do tubo são de teflon, ou seja, apolar, ao invés das paredes de vidro. Com isso, seria de se esperar que o efeito da interação entre a parede e a superfície das plaquetas, pudesse ser menor. Assim, ao se observar a Figura 3.13, é possível perceber que a razão entre as intensidades, com os gradientes apontados nas três direções, não é a mesma daquela mostrada nas imagens como as da Figura 3.12A e da Figura 3.8C-E. O que representa um fraco ordenamento nemático, que pode inclusive ser percebido pela presença de uma camada muito fina de plaquetas ancoradas na superfície da parede, Fig. 3.13, quando comparada com a Fig. 3.12A.

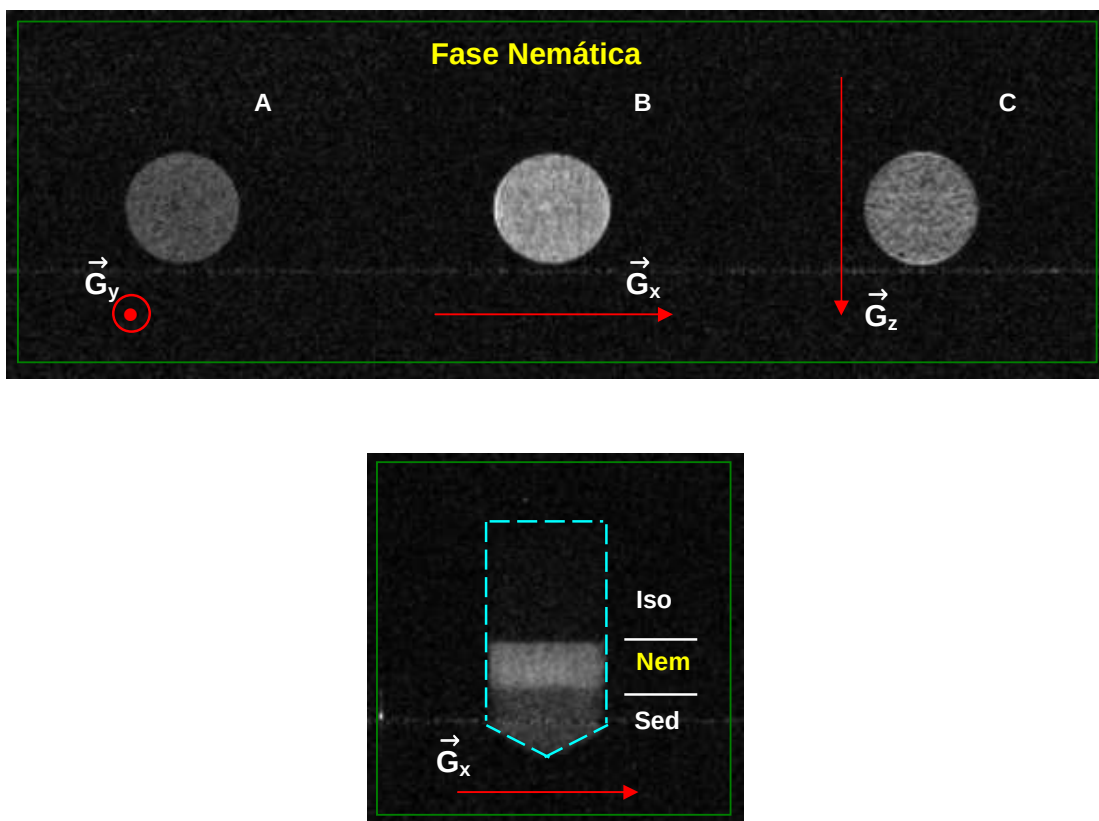


Figura 3.13. Imagens pesadas por difusão da região de fase nemática (transversal) e das três fases (longitudinal) para uma suspensão dentro de um recipiente com paredes de Teflon e nenhum campo magnético aplicado. Matriz 128x128; Fov 50x50 mm. $G = 0.15 \text{ T/m}$; $Av = 16$; 10^{-3} M de NaCl.

3.5 Conclusões

Foi mostrado, usando Imagens por RMN pesada por difusão, que suspensões coloidais de Na-Fluorohectorita, diluídas em solução salina, apresentam três extratos bem definidos, conhecidos como fase isotrópica, nemática e sedimentar. Medidas do tensor de difusividade da água nestas três regiões mostraram que apenas a fase nemática apresenta uma anisotropia na difusividade, o que evidencia um alinhamento nemático uniaxial das plaquetas nesta região, com as faces das plaquetas de argila paralelas ao eixo cilíndrico do recipiente. A fase nemática apresentou também um forte efeito de ancoragem das superfícies das partículas com as paredes do recipiente, sendo a interação mais evidente para recipientes constituídos de material polar, como o caso do vidro. A atuação conjunta entre as interações face-parede e a ação de um campo magnético foram as responsáveis por gerar um o ordenamento nemático biaxial estendido.

Capítulo 4

Dinâmica fortemente amortecida de plaquetas coloidais de argila nematicamente ordenada em um campo magnético.

4.1 Introdução

O efeito do campo magnético sobre a orientação e o ordenamento de uma suspensão coloidal de plaquetas de Na-fht, na fase nemática, foi apresentado, no Capítulo 3, através de um tensor de difusividade da água. Vamos utilizar Imagens por RMN pesadas por difusão da água para estudar a dinâmica destas plaquetas, na fase nemática, quando torques induzidos por um campo magnético são responsáveis pelo alinhamento das plaquetas em solução salina. Na ausência do campo magnético, constatamos experimentalmente que o sistema é capaz de evoluir livremente para a condição inicial de equilíbrio nemático, ou seja, partir de um alinhamento nemático biaxial e retornar para um alinhamento nemático uniaxial. Podemos entender que esta transição na ausência de um torque magnético é causada por um efeito conjunto da agitação térmica e a interação das plaquetas com as paredes do recipiente de vidro.

O torque gerado pela presença do campo magnético atuando em cada plaqueta individualmente é causado pela anisotropia na susceptibilidade diamagnética, $\Delta\chi$, que em nossas argilas é suficientemente grande para permitir um estudo detalhado da dinâmica fortemente amortecida deste sistema.

Embora forças eletrostáticas sejam responsáveis por manter as plaquetas em uma formação de gel quase rígido, utilizamos uma equação de torque super amortecido de Langevin, com um elevado valor do termo de atrito e um potencial angular periódico para descrever a dinâmica de um sistema de partículas efetivamente Brownianas. Os dados podem ser interpretados se assumirmos um movimento rotacional amortecido afetado por um torque externo. Depois de resolver a equação associada de Fokker-Planck (FP) e determinar a densidade de probabilidade FP, os parâmetros de ordem dependentes do tempo foram calculados e correlacionados com a evolução no tempo da difusividade da água observada experimentalmente. Os resultados são completamente satisfatórios e dão uma consistente descrição da dinâmica deste sistema.

4.2 Detalhes Experimentais

Foram utilizados gradientes de campo magnético de Stejskal-Tanner, $\vec{G}$, com amplitude de até 0,2 T/m, que poderiam ser aplicados em qualquer direção espacial desejada. As imagens pesadas por difusão foram obtidas com amplitude de gradiente de $G = 0,16$ T/m, um campo de visão de 50 mm x 50 mm e uma matriz de tamanho 64 x 64. O tempo de aquisição típico para uma imagem foi de 8 minutos.

As suspensões separadas por gravidade, como já foi apresentado no Capítulo 3, exibem três fases principais ao longo da direção vertical y . Uma região isotrópica no topo, uma fase nemática e uma região de sedimento, ao fundo (veja Figura 3.5A). Na ausência de um campo magnético, as plaquetas de argila apresentam um alinhamento nemático, com um forte efeito de ancoragem das plaquetas nas paredes do tubo de vidro, o que faz com que um vetor normal, $\vec{n}$, à superfície das plaquetas assuma uma orientação aproximadamente perpendicular ao eixo y , embora ainda, na média, aleatoriamente orientado no plano (x, z) . Uma fina camada de aproximadamente 1mm de espessura é formada pelas plaquetas que se

alinham face a face com a parede, em um tubo de 10 mm de diâmetro. Imagens de RMN de uma amostra de Na-fht na ausência de um campo magnético podem ser vistas na Figura 4.1 (a) e (b). A direção do gradiente é indicada em cada imagem.

Quando um campo magnético de 2 T é aplicado ao longo do eixo z, o eixo normal das plaquetas tendem a alinhar com o eixo x, que se torna o vetor diretor de ordem nemática. O efeito do alinhamento das plaquetas com o campo magnético é mostrado nas figuras 4.1 (c) e (d).

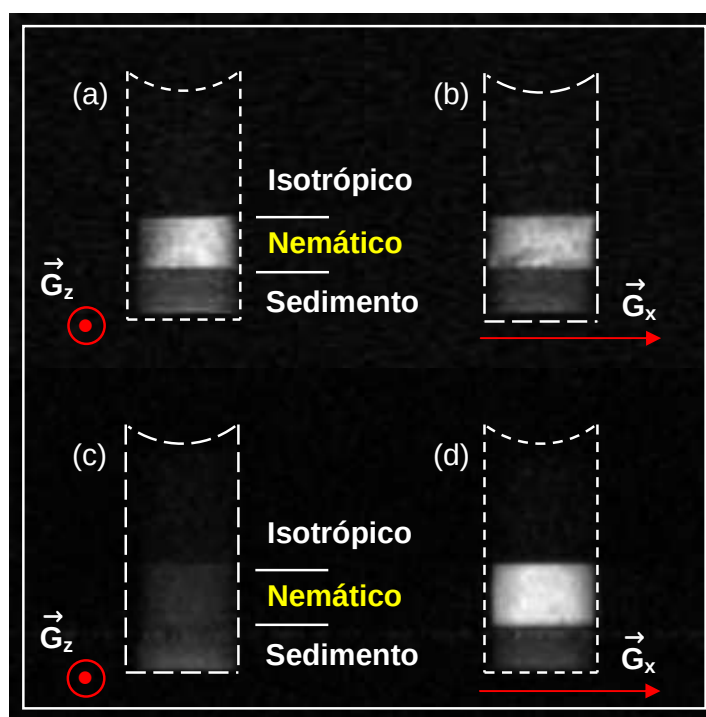


Figura 4.1. - (a) e (b) IRM pesada por difusão de uma amostra de Na-Fht (3×10^{-4} M NaCl) antes de serem imersas no campo magnético. (c) e (d) após 24 horas sobre efeito do campo magnético na direção z. Em (a) e (c) o gradiente é aplicado para fora da imagem (direção z). Em (b) e (d), o gradiente está na direção x, horizontal. A amplitude do gradiente de Stejskal-Tanner utilizado foi 0,16 T/m. A razão entre as amplitudes do sinal referentes à região retangular da fase gel nemática de (a) e (b) ou (c) e (d) é dada por $\Delta_{zx} = S_z/S_x$.

4.3 Difusividade da Água e Dinâmica Super Amortecida de Plaquetas de Argila.

Podemos considerar um arranjo de plaquetas de argila, tal que os diretores são perpendiculares ao eixo de um tubo cilíndrico, que é paralelo ao eixo y , como mostrado na Figura 4.2. Tal arranjo é causado por uma forte ancoragem da face das plaquetas de argila com a parede do tubo. Para manter o problema em uma dimensão, consideramos um forte ordenamento, com um parâmetro de ordem: $S_{2y} = (1/2) \langle 3(\cos \vartheta_y)^2 - 1 \rangle \approx -0.5$. Na prática, o valor atual de S_{2y} é próximo ao valor -0.4 . As normais são, portanto, consideradas serem aproximadamente paralelas ao plano (z, x) .

As plaquetas foram idealizadas como sendo quadrados de lado a e espessura b , com uma razão $a/b \gg 1$, e ainda possuir uma anisotropia negativa $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ da susceptibilidade diamagnética. A energia magnética da orientação de cada plaqueta é então dada por (veja Eq. 2.7):

$$U_m(\varphi) = \frac{|\Delta\chi| B^2 (\cos \varphi)^2}{2} . \quad (4.1)$$

Isto favorece um alinhamento de equilíbrio onde $\hat{n}$ tende a ser perpendicular ao campo magnético $\vec{B}$ aplicado ao longo do eixo z .

Partindo de uma distribuição uniforme de ângulos φ e seguindo a aplicação de um campo magnético $\vec{B}$, haverá um alinhamento muito lento dos vetores $\vec{n}$ para ângulos $\varphi = \pi/2, 3\pi/2$ onde a energia magnética da orientação é mínima.

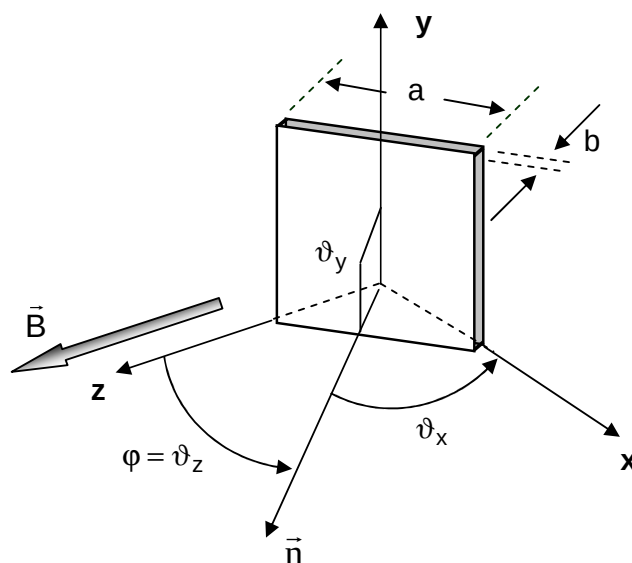


Figura 4.2. Ângulos entre os eixos cartesianos e a vetor normal $\vec{n}$ das plaquetas. O campo magnético é aplicado ao longo do eixo z. As plaquetas foram assumidas como sendo quadrados de lado a e espessura b , com uma razão $a/b \gg 1$.

Como a direção normal das plaquetas se alinha lentamente para a direção do mínimo de energia, a difusividade D_z das moléculas de água ao longo da direção z, bem como D_x ao longo de x, evoluirá como uma consequência da mudança na tortuosidade do caminho difusivo. A razão D_x/D_z , que é inicialmente igual a um, diminuirá até alcançar um valor limite. Reciprocamente, se o campo magnético é removido após o valor limite ser atingido, a razão D_x/D_z crescerá para um, numa taxa muito menor, em um regime livre de torque.

Das medidas das Imagens por RMN pesada por difusão, para gradientes de campo magnético aplicados ao longo de x e z, é possível correlacionar diretamente a razão entre as difusividades D_x/D_z e a razão entre as amplitudes do sinal $\Delta_{zx} = S_z/S_x$, como veremos na Eq. 4.3.

Embora o sistema seja muito sensível à anisotropia da difusividade da água em uma suspensão coloidal de plaquetas (com uma razão grande

$a/b \gg 1$), uma relação quantitativa entre difusividade e o parâmetro de ordem parece estar faltando. Para plaquetas não interagentes, propusemos uma extensão da formula de Nielsen, que leva em conta o termo de segunda ordem de Nagy-Duxbury ^[64], dada pela seguinte equação:

$$D_{\alpha} = \frac{D_0}{1 + 0.44\rho \langle (\cos \vartheta_{\alpha})^2 \rangle^{1/2} + 0.05\rho^2 \langle (\cos \vartheta_{\alpha})^2 \rangle}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (4.2)$$

Aqui $\rho = (a/b)V_f$, onde V_f é a fração do volume das plaquetas. ϑ_{α} é o angulo entre $\vec{n}$ e o eixo $\alpha = x, y, z$, e os *brackets* representam a média sobre uma distribuição de probabilidade dos ângulos, D_0 é a difusividade D_{α} do fluido quando $\langle \cos^2(\vartheta_{\alpha}) \rangle = 0$. Então, $\langle (\cos \vartheta_{\alpha})^2 \rangle = (1/3)(2S_{2\alpha} + 1)$, onde $S_{2\alpha}$ é o parâmetro de ordem correspondente.

A Equação 4.2 é esperada ser válida para um sistema onde as únicas interações vêm dos efeitos de volume excluído entre plaquetas rígidas e onde a razão $a/b \gg 1$ é a mesma para todas as partículas.

Aplicamos a Equação 4.2 para prever a variação da anisotropia na difusividade como uma função do parâmetro de ordem numa fração do volume fixo. Porém, dada a polidispersividade das nossas suspensões de Na-fht, o valor de ρ , que para n plaquetas quadradas por unidade de volume, coincidem com a densidade reduzida $\rho = na^3$, será considerado como um parâmetro ajustável. Porém, seu valor deve ser no final das contas consistente com outras medidas na mesma amostra.

A relação entre Δ_{zx} e as amplitudes do sinal com gradientes de campo magnético ao longo de z e x é dado por ^[60]

$$\Delta_{zx} = \exp \left[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) (D_z - D_x) \right]. \quad (4.3)$$

Aqui D_x e D_z são dados pela Equação 4.2 com $\vartheta_z = \varphi$, $\vartheta_x = \pi/2 - \varphi$, e $\vartheta_y \approx \pi/2$, como mostrado na Figura 4.2. Além disso, γ é o fator

giromagnético do próton, G denota a força (intensidade) dos dois pulsos de gradiente de campo magnético, δ denota a duração dos pulsos, e Δ é o intervalo de tempo entre os pulsos de gradiente, veja Figura 3.4.

Desde que estamos interessados na evolução da razão da amplitude do sinal, $\Delta_{zx}(t)$, precisamos determinar uma distribuição de probabilidade $P(\phi, t)$ e uma dependência do tempo $\langle \cos^2(\phi) \rangle$. Para isto, utilizamos a equação de torque super amortecido de Langevin, Equação 4.4, onde o termo de inércia foi negligenciado [65]

$$\eta \frac{d\phi}{dt} + \frac{dU_m}{d\phi} = \xi(t) \quad . \quad (4.4)$$

Aqui $\xi(t)$ representa um torque aleatório, com uma função de correlação no tempo dada por $\langle \xi(t)\xi(t-s) \rangle = 2\eta k_B T \delta(s)$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A constante de atrito é denotada por η e a energia magnética U_m é dada pela Equação 4.1.

A equação de Fokker-Planck [65] para distribuição de probabilidade fora do equilíbrio $P(\phi, t)$ associada com a Equação 4.4 é dada por:

$$\frac{\partial P(\phi, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{U'_m}{\eta} P(\phi, t) \right] + \frac{k_B T}{\eta} \frac{\partial^2 P(\phi, t)}{\partial \phi^2} \quad , \quad (4.5)$$

Onde $U'_m = dU_m/d\phi = (-|\Delta\chi|B^2/2)\sin(2\phi)$. A equação de torque super amortecido de Langevin e a equação de Fokker – Planck são apresentados com mais detalhes no **Apêndice A**.

A Equação 4.5 prediz que a distribuição de probabilidade de equilíbrio, correspondendo a $\partial P/\partial t = 0$, é uma distribuição de Boltzmann $P_{eq}(\phi) = \exp(-U_m/k_B T)/Z$.

O lado direito da Equação 4.5 contém um termo de alinhamento pelo torque magnético e um termo difusivo. É possível examinar separadamente cada termo, a partir dos experimentos de IRM pesadas por difusão. Para testar o efeito do termo difusivo, primeiro permitimos ao sistema atingir o

equilíbrio com um campo magnético de 2 T. Esta condição de equilíbrio é a mesma da Fig. 4.1 (c) e (d). Em seguida, a mesma amostra é removida do campo magnético por um dado intervalo de tempo e a razão da amplitude do sinal Δ_{zx} da Equação 4.3 é monitorada. Isto requer introduzir a amostra no campo magnético por um curto tempo, mas as medidas não duram o bastante para recuperar apreciavelmente a ordem perdida. Então a amostra é removida novamente do campo magnético para um novo intervalo e o procedimento é repetido várias vezes. Este procedimento será denominado de evolução na ausência de torque. Alternativamente, vamos monitorar a evolução sobre ambos os termos no lado direito da Eq. 4.5. Para este fim, o sistema será trazido primeiro ao equilíbrio em campo zero e então colocado dentro do magneto onde a razão Δ_{zx} é medida como uma função do tempo, que será denominado de evolução sobre um torque magnético aplicado.

4.3.1 Evolução na Ausência de Torque

A solução da Equação 4.5, sem o termo de alinhamento pelo torque, pode ser escrita como uma série de Fourier no intervalo de ângulo $[0, 2\pi]$. A solução pode ser simplificada se supusermos que o campo magnético é suficiente forte para permitir escrever a condição inicial como uma função delta: $P(\varphi, 0) = (1/2)[\delta(\varphi - \pi/2) + \delta(\varphi - 3\pi/2)]$. Neste caso (veja Eq. A.30), temos,

$$P(\varphi, t) = (1/2\pi) \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(m\pi/2) \cos(m\varphi) \exp\left(\frac{-m^2 k_B T}{\eta} t\right) \right]. \quad (4.6)$$

A Figura 4.3 mostra os valores calculados de $P(\varphi, t)$ como uma função do tempo obtido da Equação 4.6. Escolhemos o valor $\eta/k_B T = 101$ horas em concordância com os resultados de seção 4.4.

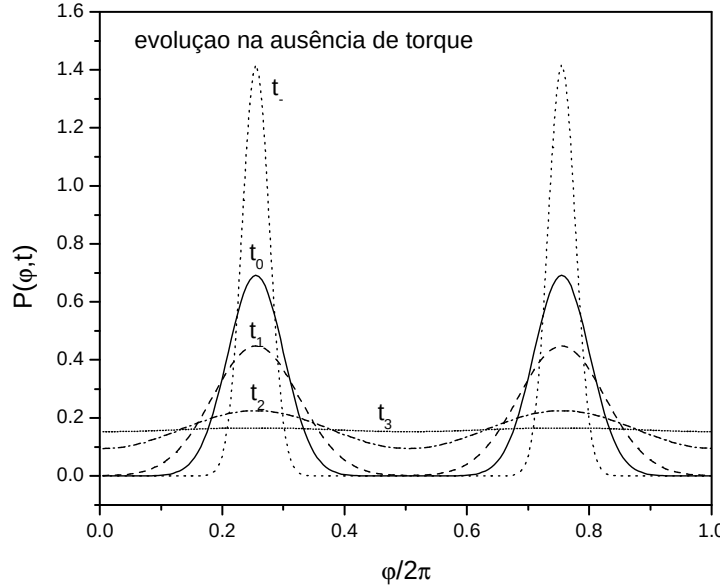


Figura 4.3. Distribuição de probabilidade $P(\phi, t)$ para a evolução na ausência de torque da Equação 4.6 com $\eta/k_B T = 101$ horas, para $t_- = 1$, $t_0 = 4.2$, $t_1 = 10$, $t_2 = 40$, e $t_3 = 100$ horas.

Desde que o alinhamento produzido pelo campo magnético seja significativo, uma distribuição inicial deveria ser relativamente estreita. Entretanto, a suposição de uma função δ em $P(\phi, 0)$ da Eq. 4.6 não é aplicável aos nossos resultados. Mesmo assim, ainda é possível usar a Equação 4.6 neste caso, para simular uma aproximação $P(\phi, 0)$ por um simples deslocamento na origem do tempo $t \rightarrow t + t_0$ na Equação 4.6. Isto introduzirá uma largura no valor deslocado $t = 0$, que pode ser ajustado para acomodar a condição inicial. Além disso, não é a distribuição completa $P(\phi, t)$ que é necessária na Eq. 4.2 e Eq. 4.3, mas apenas

$$\langle \cos^2(\phi) \rangle = \int_0^{2\pi} P(\phi, t) \cos^2(\phi) d\phi, \text{ que por ortogonalidade reduz simplesmente a}$$

$$\langle \cos^2(\varphi) \rangle = \frac{1}{2}(1 - A \exp(-4\tau)) \quad (4.7)$$

Aqui $\tau = (k_B T / \eta)t$ e a constante A é dada por: $A = \exp(-(4k_B T / \eta)t_0)$. A distribuição de probabilidade $P(\varphi, t_0)$ obtida da Equação 4.6 para $t_0 = 4.2$ horas e $\eta/k_B T = 101$ horas é mostrado na Figura 4.3. Além disso, fazendo $\tau = 0$, a constante A também pode ser escrita em termos do valor inicial como $A = 1 - 2\langle \cos^2(\varphi_0) \rangle$.

4.3.2 Evolução Sobre um Torque Magnético Aplicado.

Neste caso a solução completa da equação de FP com uma distribuição inicial $P(\varphi, 0) = 1/2\pi$ é necessária. Para isto, usamos o método de diferença finita implícita de Crank-Nicholson ^[66] para representar a derivada segunda na Equação 4.5. A primeira derivada $[\partial/\partial\varphi(U'_m P(\varphi, t))]_{i,j}$ num ponto da grade (i, j) foi aproximada por uma média de $((U'_m)_{i+1} P_{i+1,j} - (U'_m)_i P_{i,j})/\delta\varphi$ e $((U'_m)_{i+1} P_{i+1,j+1} - (U'_m)_i P_{i,j+1})/\delta\varphi$, onde i define a grade angular e j define a grade temporal.

A Figura 4.4 mostra os valores calculados de $P(\varphi, t)$, os quais foram subsequêntemente utilizados para calcular $\langle \cos^2(\varphi) \rangle$, necessários nas Equações 4.2 e 4.3. A condição inicial $P(\varphi, t_0)$, correspondente à configuração de equilíbrio em campo zero foi aproximada por uma distribuição uniforme.

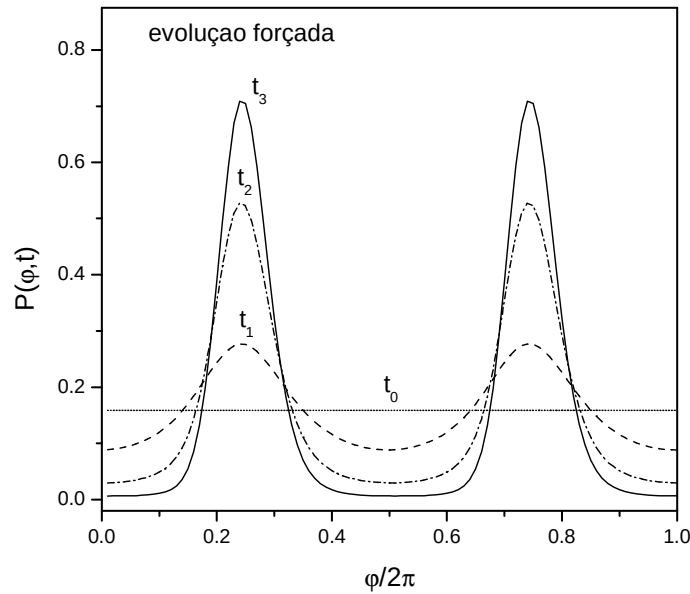


Figura 4.4. Distribuição de probabilidade $P(\varphi, t)$ para a evolução forçada obtida de uma solução numérica de Fokker-Planck com $\eta/k_B T = 101$ horas e $|\Delta\chi|B^2/2k_B T = 8.0$ para $t_0 = 0$, $t_1 = 234.4$, $t_2 = 703.4$, e $t_3 = 1641$ minutos.

4.4 Resultados e Discussão

A Figura 4.5 mostra os valores medidos da razão da amplitude Δ_{zx} , nas IRM pesadas por difusão, como uma função do tempo, na fase nemática de uma suspensão de 3% w/w de Na-fht sintética em força iônica $\approx 3 \times 10^{-4} M$. O sistema foi primeiro trazido para o equilíbrio em um campo magnético de 2 T e em seguida removido do campo por vários intervalos de tempo. Os parâmetros experimentais da Equação 4.3 usados nas medidas foram: $G = 0,16 T/m$, $\Delta = 40 \times 10^{-3} s$, e $\delta = 7 \times 10^{-3} s$, com $\gamma = 2,67 \times 10^8 T^{-1} s^{-1}$. O valor de D_0 é esperado, das medidas de difusão, ser menor que a

difusividade da água $D_w = 2,16 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ em 20°C . Estimamos a diferença entre D_w e D_0 sendo de $\approx 14\%$.

A linha sólida representa um ajuste para os dados obtidos das Equações 4.2, 4.3 e 4.7. O parâmetro $A = 1 - 2\langle \cos^2(\varphi_0) \rangle = 0,84$ da Eq. 4.7 foi obtido da condição inicial $\Delta_{zx}(t=0)$ da Figura 4.5 e a densidade de plaquetas reduzida ρ , da Equação 4.2, foi melhor ajustada para a curva. O mesmo valor $\rho = 1,364$ obtido deste ajuste para a evolução livre de torque foi utilizada para ajustar a evolução forçada. Pode ser notado que este valor de ρ é consideravelmente menor que $\rho = 3,9$ para a condição inicial da ordem nemática em um sistema de plaquetas finas e circulares, com apenas presente a força do volume excluído.^[67,68] A polidispersividade e a grande superfície carregada de Na-fht pode ser parcialmente responsável por esta discrepância.

De acordo com a Equação 4.6 a evolução no tempo de Δ_{zx} seria uma função de $\tau = (k_B T / \eta)t$, então por um ajuste adequado nos resultados experimentais apresentados na Figura 4.5 o coeficiente $\eta/k_B T$ pode ser obtido. Em uma boa concordância com a Figura 4.3 parece que a evolução sobre a condição livre de torque é difusiva, com uma difusividade rotacional extremamente lenta $D_\varphi = k_B T / \eta = 9,9 \times 10^{-3} \text{ radiano}^2/\text{hora}$.

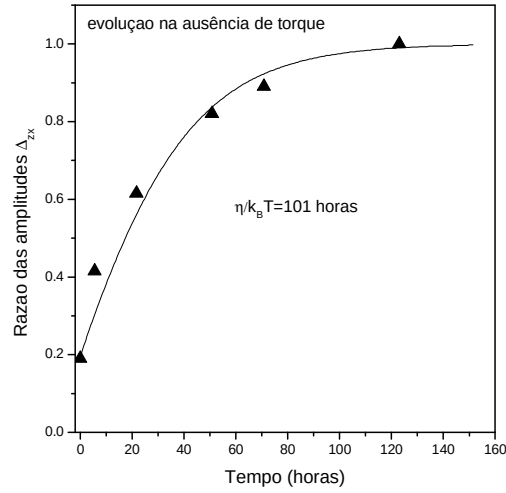


Figura 4.5. (▲) Valores experimentais da razão Δ_{zx} entre as amplitudes dos sinais para os gradientes nas direções z e x. O sistema foi trazido inicialmente para o equilíbrio em um campo magnético de $B = 2$ T e a evolução na ausência de torque foi medida como função do tempo na ausência do campo magnético. A linha sólida é um ajuste baseado na parte de difusão da Equação 4.5, com uma difusividade angular $D_\phi = k_B T / \eta = 9,9 \times 10^{-3}$ radiano² / hora.

Em seguida consideramos a evolução forçada no tempo na presença de um campo magnético aplicado. A Figura 4.6 mostra os valores medidos da razão da amplitude Δ_{zx} como uma função do tempo depois de o sistema, inicialmente em equilíbrio no campo zero, ser colocado em um campo magnético de 2 T. A linha sólida representa um ajuste para os dados obtidos de uma solução numérica da equação de Fokker-Planck completa (Eq.4.5). Em seguida é feito o cálculo de $\langle \cos^2(\phi) \rangle$, que é usado nas Equações 4.2 e 4.3 para calcular Δ_{zx} . Pode ser notado que os mesmos valores do parâmetro ρ e da constante de atrito η foram utilizados no ajuste da Fig. 4.5 e Figura

4.6. O ajuste da Fig. 4.6 permitiu uma determinação do parâmetro de força da energia magnética da Equação 4.1: $|\Delta\chi|B^2/2k_B T = 8,0$.

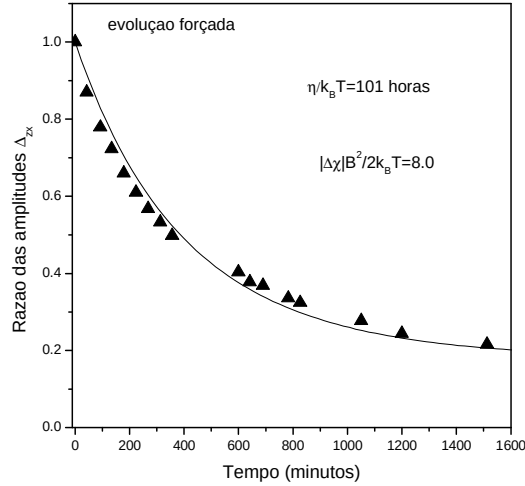


Figura 4.6. (▲) Valores experimentais da razão Δ_{zx} entre as amplitudes dos sinais para os gradientes nas direções z e x. O sistema foi trazido inicialmente para o equilíbrio na ausência de um campo magnético e a evolução forçada foi medida como uma função do tempo durante a aplicação de um campo magnético $B = 2$ T. A linha sólida é um ajuste baseado na solução numérica da equação completa de Fokker–Planck com $|\Delta\chi|B^2/2k_B T = 8,0$ e $\eta/k_B T = 101$ horas.

Embora o valor $\varepsilon = |\Delta\chi|B^2/2k_B T = 8,0$ foi obtido da dinâmica forçada na presença de um campo magnético, o parâmetro de ordem $S_{zz}(\varepsilon) = \langle 3\cos(\varphi)^2 - 1 \rangle / 2$ calculado sob a condição de equilíbrio usando a distribuição de probabilidade de Boltzmann com $\varepsilon = 8,0$ seria próximo ao valor de equilíbrio $\langle 3\cos(\varphi_0)^2 - 1 \rangle / 2 = -0,38$ determinado experimentalmente do valor de $A = 1 - 2\langle \cos(\varphi_0)^2 \rangle = 0,84$. O valor de equilíbrio, calculado com a

distribuição de probabilidade de Boltzmann $P_{eq}(\phi)$ no plano x, z , é $S_{2z}(\epsilon = 8.0) = -0,398$, em concordância com o valor experimental.

Outro teste consistente está relacionado com o valor de $\rho = 1,364$ utilizado nos ajustes das Figuras 4.5 e 4.6. Na ausência de um campo magnético, um valor da razão $D_y/D_{x,z} \approx 1,29$ foi medido. Para o alinhamento nemático que prevalece para $\bar{B} = 0$ poderíamos usar a Equação 4.2, com $S_{2y} + 2S_{2x} = 0$, para determinar a razão $D_y/D_{x,z}$ como uma função de ρ e S_{2y} . Para $\rho = 1,364$ o valor do parâmetro de ordem necessário para obter uma razão $D_y/D_{x,z} \approx 1,29$ é $S_{2y} \approx -0,39$, que parece ser satisfatório.

4.5 Conclusões

Usamos Imagens por RNM pesada por difusão para investigar a dinâmica de plaquetas de Na-Fluorohectorita em solução salina, na fase nemática. Num regime livre de torque magnético foi possível modelar a dinâmica do sistema por uma difusão rotacional Browniana, com difusividade rotacional $D_\phi = k_B T / \eta = 9,9 \times 10^{-3}$ radiano²/hora. Usando a constante $\eta/k_B T = 101$ horas, a dinâmica do sistema na presença de um campo magnético foi modelada resolvendo numericamente a equação completa de Fokker-Planck. A distribuição de probabilidade dependente do tempo foi então calculada e o valor para $|\Delta\chi|B^2/2k_B T = 8,0$ pode ser obtido de um ajuste com o resultado experimental, substituindo $B = 2\text{ T}$ e $T = 298\text{ K}$. O que resulta no valor para a anisotropia na susceptibilidade diamagnética efetiva por plaqueta de $\Delta\chi = -1,63 \times 10^{-20} \text{ J/T}^2$ e para um campo magnético de saturação, definido como $B_S = \sqrt{15k_B T/|\Delta\chi|}$ (veja Eq. 2.15), no valor $B_S = 1,94 \text{ T}$.

Comparado com o valor encontrado para a anisotropia na susceptibilidade diamagnética por plaqueta para a gibisita [26], $\Delta\chi_P = -1,6 \times 10^{-22} \text{ J/T}^2$ (veja Figura 2.1), o resultado para a Na-fht parece ser

aceitável já que o diâmetro médio da Na-fht é da ordem de dez vezes o diâmetro médio da gibisita e $\Delta\chi$ é proporcional ao quadrado do raio (veja Eq. 2.4).

Apesar da incerteza causada pela polidispersividade na Na-fht e os efeitos da camada iônica difusa terem forçado o uso de um parâmetro ajustável para caracterizar um valor da densidade efetiva de plaqueta, ρ , este valor adotado foi encontrado como sendo razoável. Pequenas discrepâncias nas Figuras 4.5 e 4.6 podem ser atribuídas a uma simplificação que permitiu descrever o sistema através da equação de Fokker-Planck em uma dimensão, entretanto a concordância parece ser satisfatória.

Capítulo 5

Estudo da penetração de um fluido em fibras de papel

5.1 Introdução

A penetração de um fluido em sistemas porosos foi extensivamente estudada devido a sua relevância em muitos processos importantes. Mas está longe de ser conhecida uma generalização para sistemas porosos reais, como propôs o trabalho pioneiro de Washburn ^[70], sobre transporte de fluidos em capilares. Foi encontrado, por exemplo, para alguns tipos de estruturas porosas, que a distância percorrida por um fluido, em um dado intervalo de tempo, não pode ser simplesmente proporcional ao diâmetro dos poros. ^[71] Em fibras de papel, por exemplo, o transporte de fluidos através do interior dos poros não pode ser explicado como um processo de deslocamento contínuo de um menisco, como no modelo de Washburn, pois a morfologia dos poros, formados pelas fibras no papel, se sobrepõem em uma rede altamente interconectada de canais e o fluxo do tipo fluxo de filme parece ser o mais favorável. ^[72]

A penetração de fluidos em sistemas porosos foi estudada por uma variedade de técnicas. Em alguns sistemas, como fibras de papel, os processos poderiam ser visualizados em um nível microscópico usando *cryo-scanning electron microscopy* (cryo-SEM) ^[72]. Isto permitiu a observação de caminhos de transporte ao longo dos poros e canais. Por outro lado, técnicas de imagem como, por exemplo, imagens por ressonância magnética nuclear (IRM) podem apresentar perfis de umidade, que inclui um grande número de poros sobre as dimensões do voxel, que é tipicamente um cubo de 1 mm de

aresta. Neste capítulo, demonstramos que os resultados para as fibras de papel são consistentes com as observações microscópicas.

Em muitos casos envolvendo sistemas porosos rígidos ou consolidados, com nenhuma interação entre o fluido e a matriz sólida, a condição Fickiana parece prevalecer na difusividade de transporte, que são usualmente bastante dependentes da concentração do fluido [73-75]. Sobre estas condições, a dependência da difusividade de transporte com a umidade pode ser determinada pelas medidas de IRM, através dos perfis de umidade, e uma correlação com o processo microscópico pode ser desenvolvida. Por outro lado, para sistemas porosos não consolidados, tais como os nossos blocos cilíndricos de papel sem aditivos químicos, a penetração do fluido pode modificar a permeabilidade, tornando-a dependente do tempo. Efeitos químicos envolvendo o fluido e a matriz podem também tomar lugar, modificando a morfologia dos poros, especialmente quando o fluido é água. Além do mais, o processo não envolve apenas um líquido e uma fase sólida, mas também uma fase vapor, que condensa em algumas regiões enquanto a água líquida evapora em outras regiões. Em todos estes casos, a condição fickiana poderia ser esperada e tem sido divulgada [76,77].

O ponto inicial do regime fickiano que requer uma condição subdifusiva com relação ao transporte do fluido para tempos longos em sistemas porosos, é o tempo de espera comparado à difusão fickiana normal. Discutiremos uma estratégia diferente que foi adotada por vários outros autores para acomodar a condição Fickiana dentro de um formalismo onde a suposição inicial é a lei de Darcy. O objetivo é determinar a dependência da difusividade de transporte com a umidade e correlacioná-la com a morfologia dos poros do papel e com observações microscópicas em fibras de papel.

5.2 Material em Estudo

A Celulose, principal material sólido constitutivo da madeira e certos vegetais fibrosos, é um polímero linear de grau de polimerização elevado, um carboidrato com estrutura $(C_6H_{10}O_5)_n$. Veja o modelo molecular na Figura 5.1.

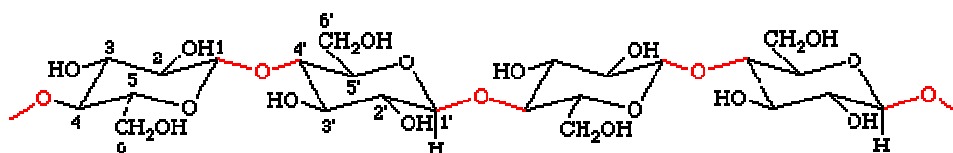


Figura 5.1. Fórmula estereoquímica da celulose.

A formação das fibras de celulose ocorre de modo geral devido à proximidade entre as moléculas de celulose, com a presença de grupos OH na sua estrutura, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias, que são possíveis somente devido à linearidade das moléculas. As ligações de hidrogênio, juntamente com as forças de van der Waals entre os vários planos criados pelas cadeias de celulose, veja Figura 5.2, permitem que se forme uma estrutura compacta e ordenada que constitua a estrutura cristalina da fibra de celulose. As zonas cristalinas, que alternam com as zonas amorfas, correspondem a cerca de dois terços da celulose presente na madeira. Apesar da natureza higroscópica das moléculas individuais de celulose, a absorção de moléculas de água só é possível nas zonas amorfas.

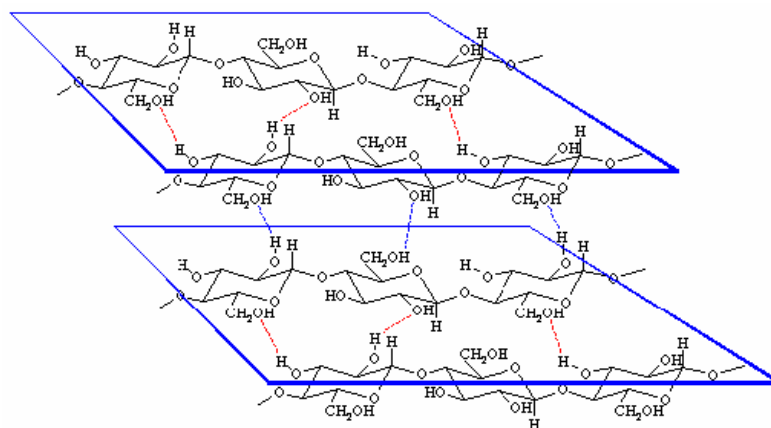


Figura 5.2. Estrutura cristalina da fibra de celulose.

Os materiais utilizados para a preparação das amostras cilíndricas de papel prensado foram fibras de papel produzidas pela Whatman Int. Ltd., contendo pelo menos 98% de celulose alfa pura, largamente insolúvel em água, que são as fibras formadas pelas zonas cristalinas. A celulose alfa é um tipo especial de celulose cuja principal característica é ser insolúvel em uma solução de 17,5% de hidróxido de sódio (NaOH), em 20°C.

5.3 Mecanismos de Penetração do Fluido

Um estudo sobre a morfologia dos poros encontrados em fibras de papel leva a uma compreensão dos possíveis mecanismos de deslocamento de um fluido na complexa rede de poros interconectados. As fibras de celulose que constituem o papel apresentam um comprimento da ordem de milímetros, o que as torna bastante emaranhadas e sobrepostas umas as outras, com pelo menos uma fibra ligada a outras duas fibras. Um esquema das fibras sobrepostas é apresentado na Figura 5.3B. A Figura 5.3A mostra um esquema da geometria típica dos poros na folha de papel, no qual pode ser visto um poro na superfície de um poro maior, que apresenta descontinuidade e um pequeno canal aberto entre as fibras. Das Figuras 5.3C

e D, podemos identificar a geometria dos poros que surgem devido à sobreposição das fibras. Tipicamente, a profundidade de um poro com canal aberto, como aquele mostrado na Figura 5.3D, é estimado ser de 1-3 μm nas folhas de papel sem aditivos químicos [72].

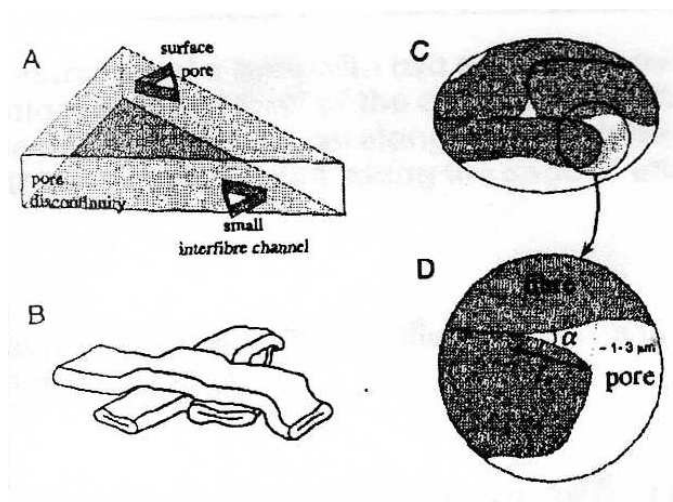


Figura 5.3. (A) Esquema da geometria típica dos poros no papel. (B) Fibras sobrepostas. (C) Secção transversal das fibras sobrepostas, mostrando a geometria dos poros e canais. (D) Geometria dos poros de canais abertos que são gerados pelas fibras sobrepostas.

A penetração de fluidos dentro do espaço dos poros é caracterizada por poros convergentes e divergentes, e poros que exibem grandes descontinuidades. Dado o alto grau de fibras de celulose sobrepostas, canais muito estreitos são criados ao longo destas fibras. Estes canais se abrem em inúmeros poros internos significativamente grandes que seguem a direção das fibras. Além do mais, os poros internos são altamente interconectados e podem apresentar suas secções transversais com dimensões variadas, por outro lado os pequenos canais formados pelas fibras sobrepostas parecem possuir dimensões relativamente uniformes.

O tipo mais simples do movimento de um fluido em uma rede de poros é o movimento do tipo pistão [72]. Neste movimento o menisco é encontrado

dentro de um canal e a fase líquida (fluido) avança deslocando a fase não líquida (ar) para frente, veja Figura 5.4A.

Em particular, a presença de junções de canais nos poros leva a um processo de fluxo muito diferente. O preenchimento destas junções e descontinuidades depende da pressão capilar associada com o avanço do menisco, o que inclui a distribuição do fluido dentro dos poros; depende do ângulo de contato e do tamanho dos poros. Portanto, o resultado principal é que apenas quando a maioria dos poros é preenchida com a fase líquida, os meniscos podem continuar avançando, como ilustrado na Figura 5.4B. Outras configurações onde os poros vizinhos nas junções permanecem preenchidos com ar, Figura 5.4C, ou o menisco encontra uma descontinuidade, Figura 5.4D, a configuração do fluido permanece estável e o deslocamento apenas continua pelo mecanismo de fluxo de filme, no qual o fluido segue como um filme na extremidade dos poros ^[72].

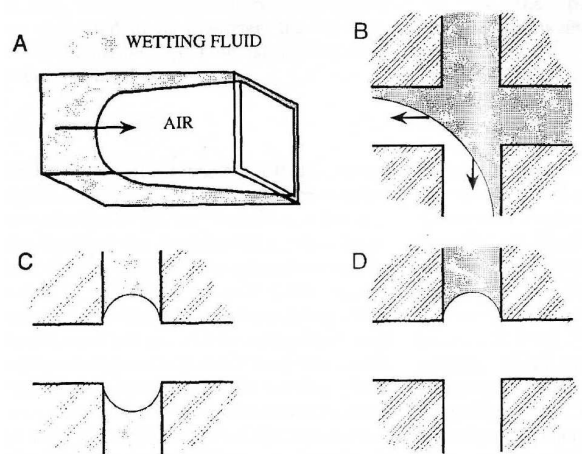


Figura 5.4. Diferentes mecanismos de penetração do fluido. (A) Deslocamento tipo pistão. (B) A presença de junções não impede o avanço do fluido, desde que a maioria dos poros esteja preenchida. (C) e (D) A configuração do fluido permanecerá estacionária, a menos que ocorra um deslocamento do tipo fluxo de filme.

5.4 Detalhes Experimentais

Experimentos de IRM foram realizados em 85 MHz, usando um espectrômetro Varian inova que inclui um magneto supercondutor de 2 T, com 30 cm de abertura. As amostras preparadas foram cilindros sólidos com diâmetro tipicamente de 2,2 cm e comprimento de 11,4 cm, que em um tempo $t = 0$ foram colocadas em contato com um reservatório de água em uma das extremidades dos cilindros.

Para a preparação dos cilindros sólidos, discos circulares finos de celulose alfa foram cortados em tiras retangulares e colocadas em um desfibrador de papel comum onde foram reduzidas em finas tiras de aproximadamente 1,5 cm de comprimento e 2 mm de espessura. Em um segundo estágio para produzir fibras ainda menores, as finas tiras de papel foram colocadas em uma máquina de moer café, onde foram trituradas com a lâmina de rotação rápida, por aproximadamente 30 segundos. O material resultante, Figura 5.5A, quando observado através de um microscópio, parece com um emaranhado de fibras de celulose individualmente misturadas, na qual toda a direcionalidade foi perdida.

Um tubo cilíndrico de PVC, externamente reforçado por um cilindro metálico, Figura 5.5B, foi preenchido com estas fibras de celulose e pressões de até 300 MPa foram aplicadas usando uma prensa hidráulica manual. A maioria dos dados apresentados aqui correspondem a um cilindro sólido moldado, Figura 5.5C, por uma pressão aplicada de 27,5 MPa, embora algumas referências também sejam feitas para um cilindro moldado por uma pressão de 13,6 MPa. Para estes limites de pressão (10-30 MPa) os materiais resultantes parecem ser relativamente uniformes do ponto de vista de IRM.

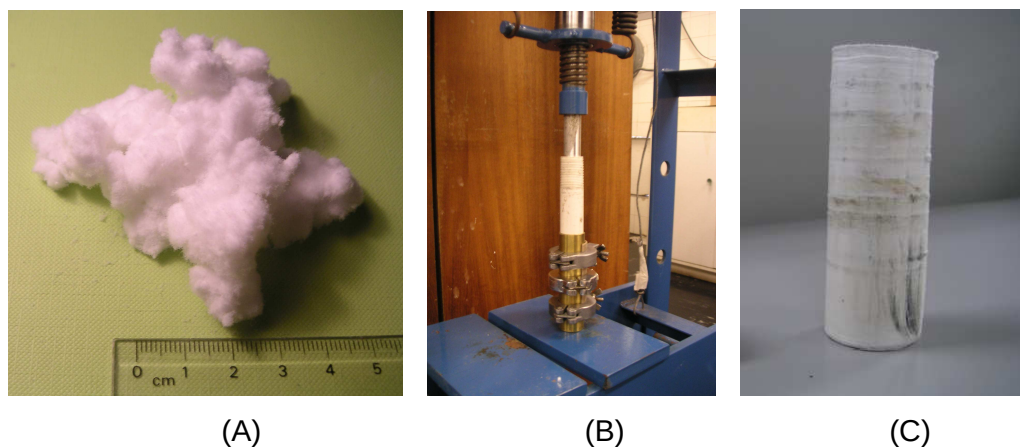


Figura 5.5. (A) Emaranhado de fibras de celulose. (B) Processo mecânico de prensagem das fibras. (C) Amostra de papel prensada.

A Figura 5.6 é uma ilustração do sistema de entrada de água na amostra, desenvolvido com alguns cuidados baseados em certas características deste material, como por exemplo, uma forte expansão quando em contato com a água, e também aproximando das condições de contorno de um meio semi-infinito para a validade da transformação de Boltzmann. Em (A) temos a presença da amostra cilíndrica prensada. Esta amostra é fixada pelo lado esquerdo, por uma espécie de pistão (B) que é travado por uma tampa com rosca (C). A água é colocada no recipiente (F) e segue até o início da amostra em (E), atravessando uma grade rígida em (D) que impede a expansão da amostra quando ocorre a penetração da água. ROI é a região de interesse no experimento.

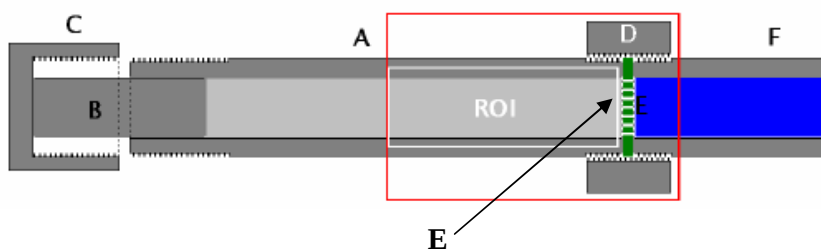


Figura 5.6. Ilustração do sistema de entrada de água na amostra.

Uma sequência de Imagem por RMN de eco de spin de gradiente em 3D, que será mostrada no Capítulo 6, utilizando tempo de eco $TE=1,1$ ms e tempo de repetição $TR=300$ ms foi realizada com uma matriz de aquisição de tamanho $128 \times 32 \times 32$, com 32 passos em cada gradiente de codificação de fase [78]. A relaxação spin-rede foi artificialmente encurtada para conseguir melhor resolução no tempo. Para este fim, uma pequena quantidade de $CuSO_4$ foi adicionada à água do reservatório levando a uma diminuição do seu tempo de relaxação spin-rede para $T_1 \approx 115$ ms (para a água pura $T_1 \approx 911$ ms). O tempo de aquisição total para cada imagem, da qual um perfil de umidade foi extraído, foi de aproximadamente 5 min.

Uma montagem das imagens de IRM para uma amostra cilíndrica de papel prensado (27,5 MPa), para os tempos de penetração de água nos valores de 10, 47, 93, 157 e 433 min são mostrados na Figura 5.7.



Figura 5.7. Montagem das imagens de RMN da entrada de água de uma amostra de filtro de papel prensada com 27,5 MPa para diferentes tempos: 10, 47, 93, 157 e 433 min.

5.5 Resultados e Discussão

Os perfis de umidade mostrados na Figura 5.8 e também aqueles obtidos usando blocos cilíndricos sujeitos a diferentes pressões, mostram um aspecto em comum. Quantitativamente, todos os perfis exibem uma

característica peculiar que consiste de um rápido movimento da frente precursora, correspondendo a uma região onde o conteúdo de umidade está bem abaixo da saturação ($\Phi = W/W_0 \approx 0,31$) e um lento movimento da frente nas regiões onde os poros estão próximos da saturação ($\Phi = W/W_0 \approx 1$). Aqui W_0 representa a concentração de saturação. É necessário mostrar que a frente precursora observada na Fig.5.8 tem um perfil plano com um valor bem definido de Φ e é quantitativamente diferente daquele discutido recentemente por Bico e Quéré [71].

Embora em Imagens por RMN cada ponto no perfil de umidade representa uma região sobre um grande numero de poros e canais, estas duas frentes características serão mostradas como sendo consistentes com os resultados de cryo-SEM [72] das folhas de papel sem aditivos.

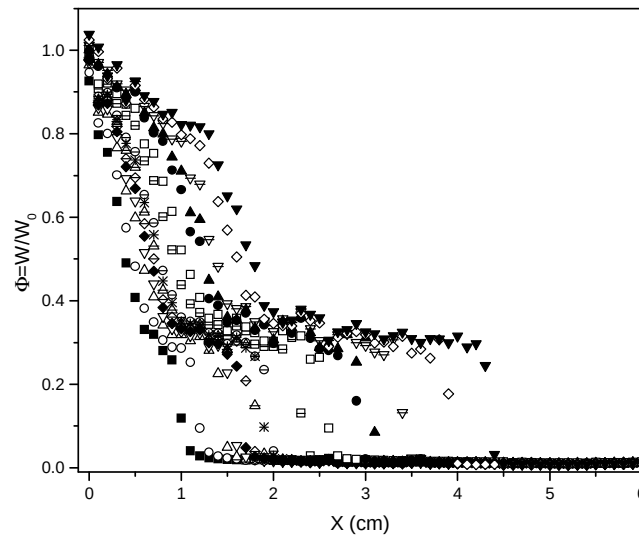


Figura 5.8. Perfis de concentração em um cilindro de papel prensado (27,5 MPa) como função do tempo após o início da entrada de água. Os tempos de penetração são de (■) 11 minutos a (▼) 434 minutos com valores intermediários $t = 16, 27, 32, 37, 42, 48, 53, 58, 89, 120, 152, 178, 218$ e 359 minutos.

A Figura 5.9 é um gráfico que mostra a posição da frente precursora, após uma hora do início da penetração da água na amostra, para diferentes amostras sólidas cilíndricas sujeitas as seguintes pressões: 13,7; 27,5; 55; 82,5; 165 e 275 (MPa). Um ajuste exponencial dos pontos é apresentado no gráfico.

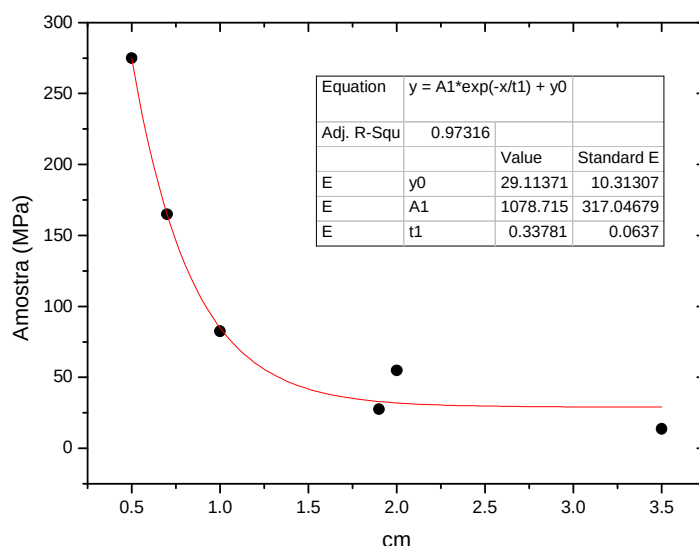


Figura 5.9. Gráfico da posição da frente precursora de diferentes amostras sólidas cilíndricas moldadas por diferentes pressões, após 1 hora do início da penetração da água.

A tentativa de compreender, a partir de argumentos de mecânica dos fluidos, as duas fases líquidas que fluem na complexa rede de poros interconectados, como no papel, é completamente desafiadora. Por outro lado, comparado a outros sistemas porosos, o papel exibe algumas características que podem levar a uma identificação observável experimentalmente de um processo de transporte particular.

O tipo clássico de fluxo, primeiro descrito por Lucas ^[79] e Washburn ^[70], por meio do qual o menisco fluido avança continuamente dentro de um capilar é acreditado ser muito mais complexo na rede de poros altamente interconectado, especialmente quando vários poros se encontram em uma junção.

Tem sido sugerido que apenas quando a maioria dos poros em uma junção está preenchida com o fluido úmido, o menisco pode continuar a penetrar frontalmente. Caso contrário, o menisco permanecerá estacionário quando a junção for alcançada e o avanço apenas poderá acontecer pelo fluxo de filme ao longo da rede altamente interconectada dos pequenos canais formados pelas fibras sobrepostas [72]. Por causa do enorme número de junções de poros no interior e a grande probabilidade de pontos estacionários do fluxo, fluxo tipo pistão clássico e o fluxo de filme podem ser esperados e têm sido atualmente encontrados para constituir os processos de transporte predominantes nas folhas de papel. [72]. Como uma consequência desta discussão, a frente de penetração mais rápida da Fig.5.8 poderia ser considerada como uma identificação do fluxo de filme ocorrida na região onde os poros no interior estão longe de serem saturados pelo fluido.

Um nível diferente de descrição para a penetração do fluido que não requer um cálculo detalhado de mecânica dos fluidos e que é mais satisfatório do ponto de vista de IRM foi empregado. O ponto inicial é a lei de Darcy: $J = -K \partial P_c / \partial x$ (para o caso em 1D), relacionando o fluxo volumétrico local J com o gradiente local de pressão capilar P_c e a permeabilidade generalizada K . Se P_c e K são funções da concentração $\Phi = W / W_0$, poderemos escrever: $J = -K(\Phi)(\partial P_c / \partial \Phi)(\partial \Phi / \partial x)$. Além disso, combinando a lei de Darcy com a equação de continuidade, obtemos a equação de difusão:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(\Phi) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) . \quad (5.1)$$

Na Equação 5.1, $D(\Phi)$ é a difusividade de transporte dada por $D(\Phi) = K(\Phi) \partial P_c / \partial \Phi$, que, nesta aproximação, é esperado conter todas as informações necessárias para caracterizar o processo de penetração nos sistemas porosos.

Se as condições experimentais de penetração podem ser aproximadamente representadas por um reservatório de água em $x < 0$, que está em contato com um sistema poroso semi-infinito em $x \geq 0$, assumindo

$W(0,t) = W_0$ para $t > 0$ e $W(x,0) = 0$ para $x > 0$, podemos tirar vantagem da transformação de Boltzmann ^[66], **(veja Apêndice B)** na equação de difusão em 1-D. Isto é feito introduzindo uma nova variável $\eta = x/t^{1/2}$ que transforma a Equação 5.1 em uma equação diferencial ordinária em uma única variável η . Desde que não apenas a Equação 5.1, mas também as condições de contorno, $\Phi(\eta = 0) = 1$, $\Phi(\eta \rightarrow \infty) = 0$, conhecidas para um meio semi-infinito, podem ser representadas em termos de uma única variável η , segue que o conteúdo de umidade também deve ser uma função apenas de η . Então, se os perfis de umidade medidos em diferentes tempos são graficados como uma função da variável $\eta = x/t^{1/2}$ eles poderiam colapsar dentro de uma curva universal. Além disso, a dependência da difusividade de transporte com a umidade, $D(\Phi)$, pode ser extraída desta curva universal $\Phi(\eta)$ ^[66] (veja Eq. B.28):

$$D(\Phi) = -(1/2) \left(\frac{d\eta}{d\Phi} \right) \int_0^\Phi \eta(\Phi') d\Phi' \quad . \quad (5.2)$$

Foi encontrado experimentalmente em muitos casos ^[73,75,80], especialmente quando a penetração de água em materiais de construção está envolvida, que uma curva universal $\Phi(\eta)$ é de fato obtida quando os perfis de umidade são graficados como uma função da variável $\eta = x/t^{1/2}$. Além disso, apesar das difusividades de transporte dependentes da umidade terem sido determinadas ^[73,80] pela Equação 5.2, raramente foi possível obter uma correlação clara entre $D(\Phi)$ e a morfologia do sistema poroso. Será mostrado, que no sistema presente, tal correlação pode ser possível.

Algumas dificuldades surgem quando tentamos aplicar a Equação 5.2 para um resultado experimental. Em alguns casos é encontrado que os perfis de umidade não colapsam dentro de uma curva universal quando graficados como uma função de $x/t^{1/2}$. Isto felizmente não é tão surpreendente desde que algumas das suposições que levam a Equação 5.1 podem não ser satisfeitas. Tem sido relatado, por exemplo ^[75,81], que o fluido penetrante pode interagir com a matriz sólida causando mudanças na morfologia dos poros e

que a permeabilidade e a difusividade de transporte podem se tornar explicitamente dependentes do tempo.

Outra possível fonte da tão conhecida condição não Fickiana vem do fato que o processo de penetração envolve não apenas o transporte de fluidos, mas também o transporte de vapor. Se puder ser considerado que o vapor e o fluido atingem o equilíbrio imediatamente, a Equação 5.1 é ainda aplicável para a concentração de fluido Φ . Entretanto, se há uma dependência do tempo associada com a mudança de fase entre fluido e vapor, o transporte de cada fase deve ser modelada separadamente [77]. Duas equações Fickianas acopladas, uma para cada fase, são então necessárias e uma equação de continuidade não poderá ser mantida para a fase do fluido apenas, como é feito na Equação 5.1.

Algumas tentativas de aproximação, embora ainda seguindo os passos básicos das Equações 5.1 e 5.2, permitiram lidar com condições não Fickianas. Uma dessas aproximações assume uma difusividade de transporte dependente do tempo como sendo separável e explícita, dada por $D(\Phi, t) = \Omega(t)\delta(\Phi)$, na Equação 5.1. Podendo ser mostrado facilmente que assumindo as mesmas condições de contorno para a Eq. 5.1, também levam [76] a uma curva universal contendo os perfis de umidade como função de uma

nova variável $\xi = x/\tau^{1/2}$, onde $\tau = \int_0^t \Omega(t') dt'$.

Na Figura 5.10, os perfis medidos da Figura 5.8 são graficados como uma função de $x/t^{1/2}$. Os resultados sugerem que os dados falham para um colapso dentro de uma curva universal.

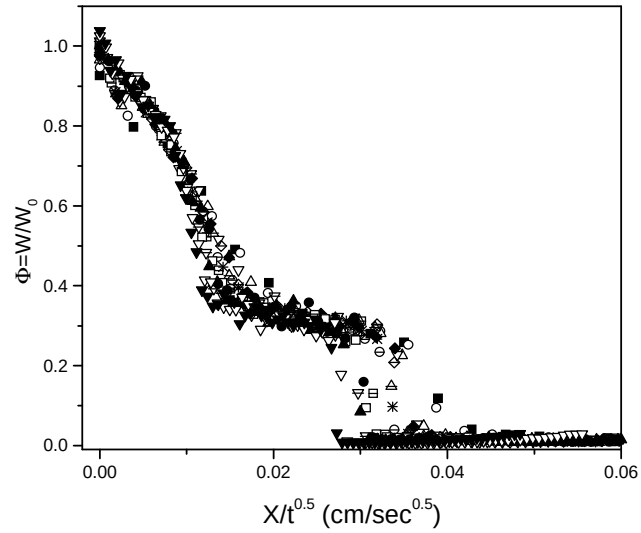


Figura 5.10. Perfis de concentração da Figura 5.8 graficados como uma função de $x/\sqrt{t}$.

No entanto, se os perfis medidos são graficados em função de $x/t^{0.4}$, como mostrado na Figura 5.11, os dados parecem colapsar dentro de uma curva universal com uma aproximação razoavelmente boa.

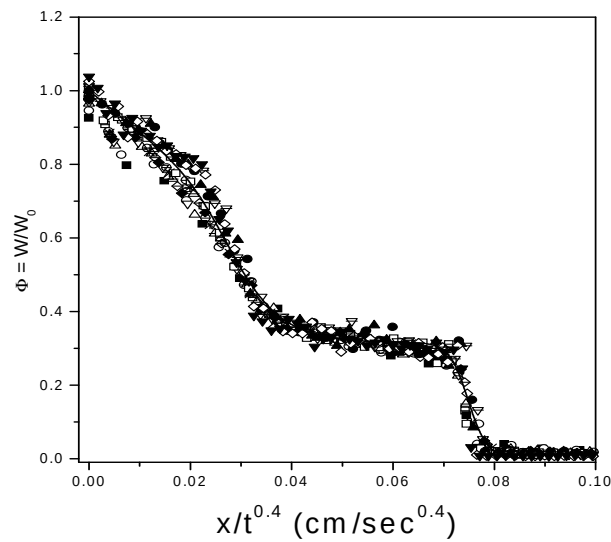


Figura 5.11. Curva universal obtida dos perfis da Figura 5.8, graficadas como uma função de $x/t^{0.4}$. A linha sólida representa uma função ajuste descrita no texto.

É importante apontar que o valor 0,4 do expoente não é, de forma alguma, universal e pode mudar drasticamente se as condições de preparação da amostra são alteradas. Por exemplo, para uma amostra de papel preparada sobre uma pressão de 13,6 MPa, encontramos o expoente próximo de 0,26, veja Figura 5.12.

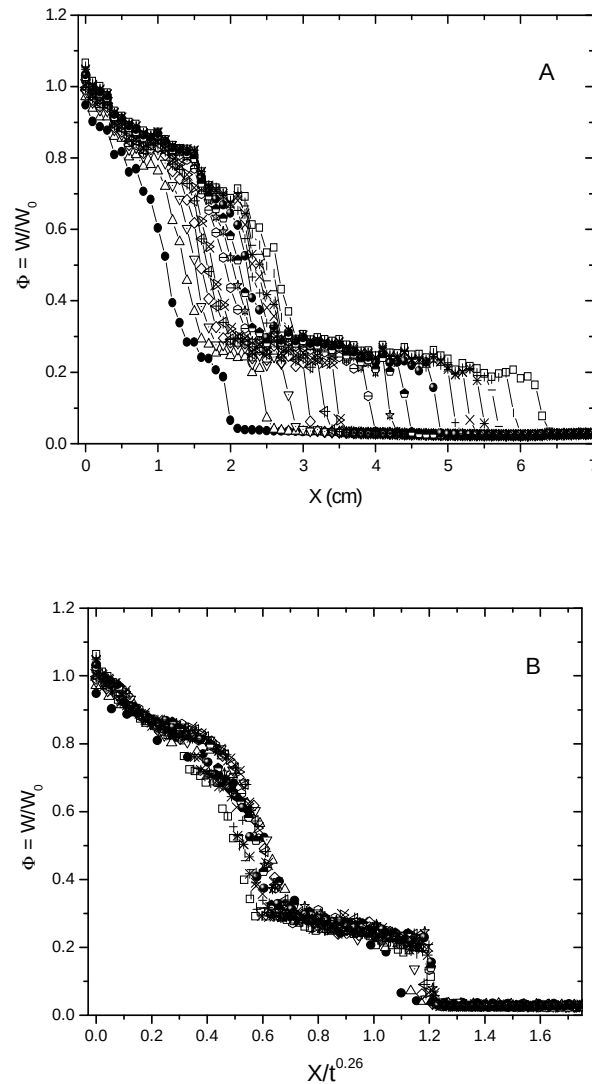


Figura 5.12. (A) Perfis de concentração em um cilindro de papel prensado (13,6 MPa) como função do tempo após o início da entrada de água. (B) Curva universal obtida dos perfis, graficadas como uma função de $x/t^{0.26}$. Os tempos de penetração são de (●) 10 minutos a (□) 511 minutos com valores intermediários $t = 21, 31, 42, 52, 62, 93, 119, 145, 202, 243, 284, 331, 372, 434$ minutos.

Em seguida assumimos uma difusividade de transporte dependente do tempo, separável da seguinte forma: $D(\Phi, t) = \Omega(t)\delta(\Phi)$, com $\Omega(t) = 0,8t^{-0.2}$ e a variável definida como $\xi = x/\tau^{1/2}$, onde $\tau = \int_0^t \Omega(t')dt' = t^{0.8}$. Então a escolha de um lento decaimento da difusividade de transporte explicitamente dependente do tempo, $D(\Phi, t) = 0,8t^{-0.2}\delta(\Phi)$, pode levar a uma curva universal quando os perfis de umidade são graficados em função de $\xi = x/t^{0.4}$, como observado experimentalmente. Além disso, a difusividade de transporte $\delta(\Phi)$ ($\text{cm}^2/\text{s}^{0.8}$) pode então ser obtida da curva universal $\Phi(\xi)$ utilizando a Eq. 5.2, com ξ no lugar de η .

A Figura 5.13 mostra um gráfico do valor calculado de $\delta(\Phi)$ como uma função de $\Phi = W/W_0$, onde W_0 representa a concentração de saturação. De modo a realizar as operações envolvidas na Equação 5.2, a curva universal $\Phi(\xi) = W(\xi)/W_0$ foi representada por uma função analítica contendo parâmetros que são escolhidos para um melhor ajuste dos dados, dentro da incerteza experimental. A função de ajuste utilizada, que está graficada na Figura 5.11 junto com os dados colapsados, é da seguinte forma:

$$\Phi(\xi) = W(\xi)/W_0 = 0.686W_1(\xi) + 0.369W_2(\xi) \quad \text{com}$$

$$W_1(\xi) = (1 - \text{erf}(14.697\xi))(1 + (32.15\xi)^6)^{-1} \text{ e } W_2(\xi) = 0.85(1 + (13.361\xi)^{40})^{-1}.$$

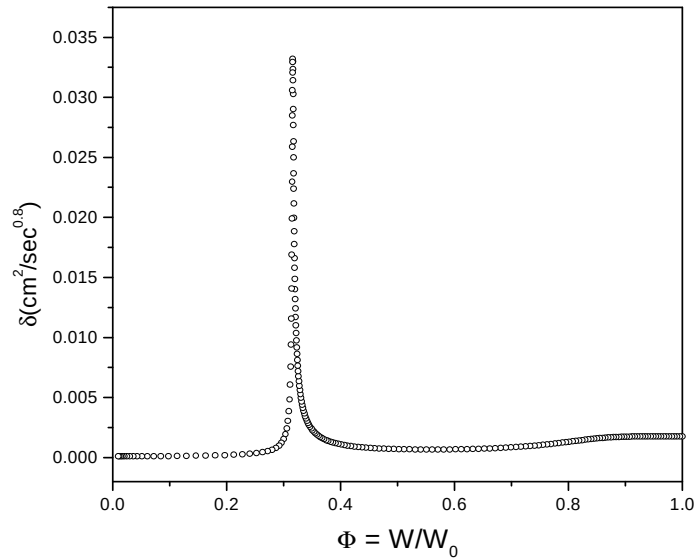


Figura 5.13. Dependência da difusividade de transporte efetiva com a concentração, $\delta(\Phi)$, obtida da curva universal da Figura 5.11 assumindo uma permeabilidade dependente do tempo, separável e explícita.

A dependência de $\delta(\Phi)$ com a concentração mostrada na Figura 5.13 exibe algumas características que não foram observadas em outros sistemas porosos e parece estar correlacionada com a morfologia do papel. Ao invés de monotônico, e algumas vezes exponencial [\[73,76\]](#), o aumento da difusividade de transporte com a concentração torna possível a observação de dois picos. Um pico largo, próximo à saturação ($\Phi = W/W_0 \approx 1$), e um pico muito estreito, para $\Phi = W/W_0 = 0,31$, onde a difusividade de transporte é substancialmente maior.

Nos vários casos onde a condição não Fickiana está presente, foram encontrados experimentalmente, para um considerável regime de tempo, que os perfis de concentração podem ser colapsados dentro de uma curva universal quando graficados como uma função de $x/t^{\gamma/2}$ com $\gamma < 1$. Este tipo de condição subdifusiva, poderia ser mostrado assumindo uma dependência explícita do tempo na difusividade de transporte da forma $\Omega(t) = \gamma t^{(\gamma-1)}$.

Entretanto, poderia ser explicado, sem qualquer suposição inicial com relação a uma dependência do tempo particular, pela introdução da derivada fracionária no tempo de Riemann-Liouville [82,83].

O uso das derivadas de ordem fracional no estudo de difusão em meios porosos foi introduzido por Caputo [79] com o objetivo de acomodar efeitos de memória, que poderiam simular uma diminuição da permeabilidade com o tempo em alguns tipos de fluxo. Para o problema da penetração, podemos mostrar que uma equação de continuidade generalizada, onde a derivada no tempo, do lado esquerdo da Equação 5.1, é trocada pelo operador Riemann-Liouville de ordem γ ($0 < \gamma < 1$), gera uma curva universal dos perfis de umidade quando graficados como uma função de $\eta = x/t^{\gamma/2}$ **(veja Apêndice C)**. Além disso, a dependência da difusividade de transporte efetivo com a umidade $D_\gamma(\eta)$ pode ser obtido da curva universal $\Phi(\eta) = W(\eta)/W_0$ pela seguinte generalização da Equação 5.2 (veja Eq. C.33):

$$D_\gamma(\eta) = \frac{d\eta}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_{\infty}^{\eta} d\eta' \int_{\eta'}^{\infty} \left[(2/\gamma)(1-\gamma) \frac{\Phi(\lambda)}{\lambda} - \frac{d\Phi(\lambda)}{d\lambda} \right] \frac{(\eta'/\lambda)^{2/\gamma} d\lambda}{(1-(\eta'/\lambda)^{2/\gamma})^\gamma} . \quad (5.3)$$

Ainda, $D_\gamma(\Phi)(\text{cm}^2/\text{sec}^\gamma)$ é obtido de $D_\gamma(\eta)$ por uma substituição numérica usando a curva universal $\Phi(\xi)$.

A Figura 5.14 mostra valores calculados de $D_\gamma(\Phi)$ como uma função de $\Phi = W/W_0$ obtida da Equação 5.3 para $\gamma = 0.8$ usando a mesma função de ajuste da Figura 5.11. Desde que os resultados diferem apenas superficialmente daqueles da Figura 5.13, parece que a mesma conclusão básica pode ser tirada no sistema presente, independente de qual modelo é aplicado para partir inicialmente da condição Fickiana.

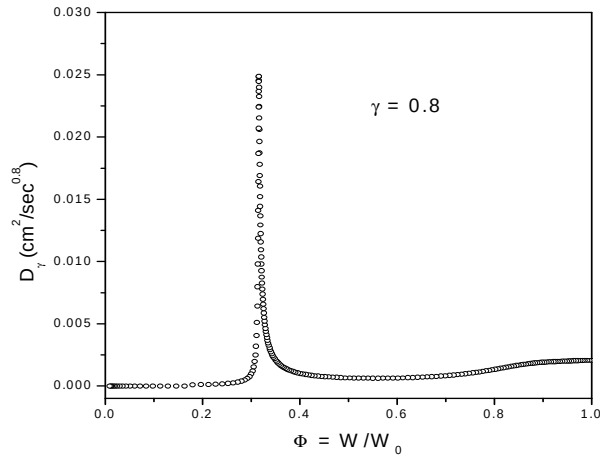


Figura 5.14. Dependência da difusividade de transporte efetivo com a concentração, $D_\gamma(\Phi)$, obtida da curva universal da Figura 5.11 assumindo uma equação de continuidade generalizada envolvendo uma derivada fracional no tempo de Riemann-Liouville com $\gamma = 0,8$.

5.6 Conclusões

Uma aproximação baseada na lei de Darcy foi utilizada para caracterizar a penetração de água em um cilindro de papel sem aditivos químicos moldado sob pressão. Dado o caráter não Fickiano do processo de penetração, duas abordagens diferentes foram empregadas para extrair uma difusividade de transporte efetiva dos perfis de umidade medidos. Em ambos os exemplos, resultados praticamente coincidentes foram encontrados, sendo completamente diferentes de outros sistemas porosos observados. Ao invés de um crescimento monotônico da difusividade de transporte efetivo com a concentração, dois picos foram observados. Um pico largo próximo a saturação ($W/W_0 \approx 1$) e um pico muito estreito para $W/W_0 \approx 0,31$, onde a difusividade de transporte é substancialmente maior. Esta condição peculiar, que está consistente com uma frente precursora nas fibras de papel [84],

sugere uma correlação com observações microscópicas obtidas de cryo-SEM. Tais medidas, junto com estimativas baseadas em dinâmica de fluidos, apontam para um mecanismo de transporte dominado por fluxos de filme ao longo de canais formados por fibras sobrepostas.

Capítulo 6

Estudo do ingresso de água em zeólitas. Difusão anômala.

6.1 Introdução

As medidas do ingresso de água em sistemas porosos são realizadas obedecendo a uma equação de difusão com uma difusividade de transporte dependente da concentração. De um ponto de vista experimental, imagens por ressonância magnética têm sido particularmente úteis para monitorar o ingresso de água em sistemas porosos sob condições de não-equilíbrio, criadas por um gradiente de concentração. Desde que seja possível aproximar as condições experimentais para se aplicar a transformação de Boltzmann da equação de difusão em uma dimensão (1D) ^[66], é razoável verificar se os perfis de concentração escalam com $x/t^{\gamma/2}$ para $\gamma = 1$, como esperado para um caso de difusão normal. Assim sendo, se os perfis de concentração colapsam dentro de uma única curva universal, quando graficados em função da variável de escala $x/t^{0.5}$, é possível determinar, da curva universal, uma difusividade de transporte dependente da concentração ^[66,73].

Este mesmo procedimento pode ser generalizado para incluir também difusão anômala do tipo subdifusivo. Se adotarmos uma equação de difusão fracionária no tempo (FTD) ^[85-88], com as condições de contorno satisfatórias para a transformação de Boltzmann é possível determinar, mesmo para difusões anômalas, a difusividade de transporte generalizada com dependência da concentração a partir de uma curva universal onde a variável de escala é $x/t^{\gamma/2}$ ($\gamma < 1$).

Dada a complexidade do transporte nos sistemas porosos sob a ação de gradientes de concentração, uma aproximação hidrodinâmica macroscópica baseada na lei de Darcy [89] é freqüentemente utilizada em lugar de uma descrição molecular. Comparado com sistemas porosos simples, as zeólitas, estão em uma categoria especial, em decorrência do transporte de líquido e de vapor nos microporos inter-cristalitos e também da adsorção das moléculas de água dentro dos nanoporos intra-cristalito.

Apresentamos no Capítulo 5 um tratamento bastante semelhante ao que será abordado neste capítulo, pois todos os resultados encontrados das medidas de IRM da entrada de água nas amostras de celulose e nas amostras de zeólita (Na) do tipo Y mostraram uma condição subdifusiva, na qual as variáveis de escala $\eta = x/t^{\gamma/2}$ com $\gamma < 1$ foram necessárias para colapsar os perfis dentro de uma curva universal.

6.2 Difusividade de Transporte com Dependência da Concentração.

Em um volume elementar representativo [90], uma importante quantidade macroscópica é p_c , que é a diferença média da pressão capilar entre a água líquida e a interface vapor / ar em um volume elementar representativo (veja seção 6.4). Dado que o diâmetro do poro de uma ilha líquida determina a diferença na pressão capilar na interface líquido / vapor, p_c será uma função da concentração de água líquida W . Sendo W_0 a concentração de água líquida correspondendo à saturação de todos os poros.

Desde que a umidade (líquido-vapor) em um sistema poroso não saturado preenche inicialmente os poros mais estreitos, uma tortuosidade significativa do espaço nos poros, caracterizado por uma distribuição geral dos diâmetros do poro, leva a um grande crescimento não-linear monotônico de p_c com a concentração W [91]. A diferença média do gradiente de pressão capilar $-\partial p_c / \partial x = -(\partial p_c / \partial W)(\partial W / \partial x)$ é a força presente na lei de Darcy [89], e

assumindo a conservação da massa e taxas iguais da evaporação do líquido e condensação do vapor, pode ser mostrado ^[90,92] que $W(x,t)$ obedece à equação de difusão da Eq. 5.1.

Medidas recentes da entrada de água em solos ^[93] revelaram que perfis de umidade poderiam ser explicados pela Equação 5.1, contanto que um crescimento aproximadamente exponencial de $D(W)$, com o conteúdo da umidade, seja assumido. Em geral, apesar de haver pouca base teórica para tal assunto, um parâmetro, que cresce exponencialmente, foi desenvolvido para caracterizar aproximadamente o processo de umidade em outros sistemas porosos. Contudo, notados desvios da condição exponencial são aparentes em vários casos ^[80].

De modo a facilitar a discussão de nossos resultados com a zeólita, primeiro recalculamos as curvas universais a partir da Equação 5.1, assumindo uma dependência exponencial da forma $D(W) = D_0 \exp(\alpha W / W_0)$. E definindo uma variável de escala $\xi = x / (D_0 t)^{1/2}$, a Eq. 5.1 será dada (veja Eq. B.22) por:

$$-\frac{1}{2} \xi \frac{d\Phi}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(\exp(\alpha \Phi) \frac{d\Phi}{d\xi} \right), \quad (6.1)$$

em que as condições de contorno $\Phi(\xi = 0) = 1$ e $\Phi(\xi \rightarrow \infty) = 0$ são as mesmas condições experimentais de penetração utilizadas no Capítulo 5.

A Figura 6.1 mostra soluções numéricas da Equação 6.1 representando curvas universais $\Phi(\xi)$ para diferentes valores de α . Além disso, a Tabela 6.1 mostra resultados adicionais incluindo a derivada inicial $(d\Phi/d\xi)_{\xi=0}$ para estes mesmos valores de α , bem como os resultados encontrados de um parâmetro $S(\alpha)$ que descreve até que ponto os perfis se assemelham a uma frente precursora de umidade com formato “retangular”. Uma possível escolha de tal parâmetro, que é independente de D_0 , é a razão ξ_s / ξ_Φ . Aqui ξ_s denota a abscissa onde uma linha reta inicial, com inclinação $(d\Phi/d\xi)_{\xi=0}$, intercepta uma linha horizontal em $\Phi = 1/2$, considerando que ξ_Φ é a abscissa onde $\Phi = 1/2$. $S(\alpha)$, sendo definido desta maneira, pode ser alternativamente

expressada por $(2\xi_\Phi |(d\Phi/d\xi)_{\xi=0}|)^{-1}$, onde é esperado que se torne maior, quando um formato “retangular” é aproximado e assumo o valor $S(\alpha)=1$ para um formato “triangular”. Os dados da Figura 6.1 ilustram as mudanças nas curvas universais com a variação de α , e a correspondência com os valores de $S(\alpha)$ listados na Tabela 6.1.

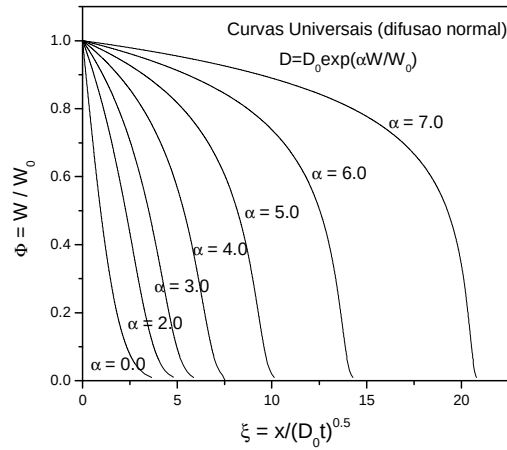


Figura 6.1. Soluções numéricas $\Phi(\xi)$ de uma equação de difusão normal em 1D com uma difusividade de transporte dependente da concentração, da forma $D(W) = D_0 \exp(\alpha\Phi)$, para vários valores do parâmetro α .

α	$ (d\Phi/d\xi)_{\xi=0} \times \sqrt{\pi}$	ξ_Φ	S
0	1	0.97	0.91
1	0.51253	1.48	1.17
2	0.268685	2.27	1.45
3	0.143895	3.49	1.76
4	0.078445	5.43	2.08
5	0.043413	8.17	2.50
6	0.02432	12.52	2.91
7	0.013762	19.25	3.34

Tabela 6.1. Parâmetros caracterizando a solução $\Phi(\xi) = W/W_0$ de uma equação de difusão normal em 1D com uma difusividade de transporte dependente da concentração, da forma $D(W) = D_0 \exp(\alpha\Phi)$. A abscissa ξ_Φ satisfaz $\Phi(\xi_\Phi) = 1/2$ e $S = (2\xi_\Phi |(d\Phi/d\xi)_{\xi=0}|)^{-1}$.

6.3 – Material Poroso

Um material poroso é formado por um conjunto de poros presentes em uma matriz de material sólido. Os poros são as regiões vazias do próprio material. Podendo estar isolados ou interconectados. Se o poro está completamente preenchido com um líquido, será denominado saturado e se está parcialmente preenchido, recebe o nome de não saturado. As Imagens por RMN obtidas a partir do sinal do ^1H nas moléculas de água permitem apenas a observação da água na fase líquida, dentro no material poroso. Se o material poroso for considerado em uma escala macroscópica, um volume médio pode ser definido, veja Figura 6.2. Este volume foi definido por Bear ^[94] e recebeu o nome de volume elementar representativo. Assim, um sistema poroso simples, constituído de uma matriz sólida e uma rede de poros inter-

partículas de tamanho micrométrico, pode conter ilhas de água líquida, bem como fase vapor / ar. Podemos definir quantidades médias macroscópicas dentro de um volume elementar representativo ^[90], tipicamente com tamanho de vários micrômetros, que, como resultado para diferentes pressões, contém diferentes distribuições no diâmetro dos poros.

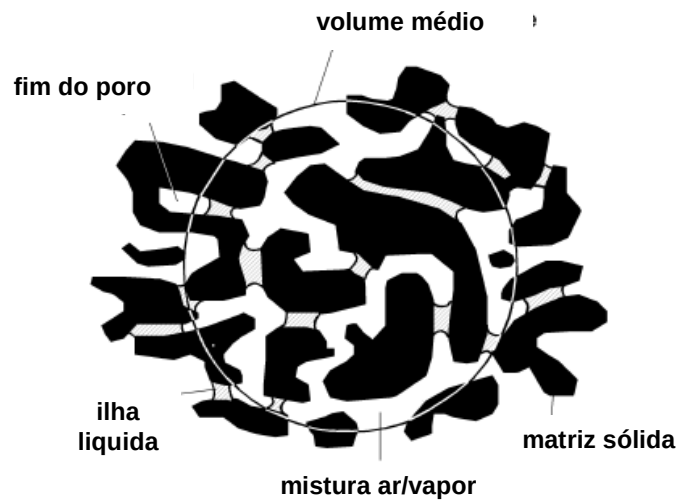


Figura 6.2. Representação esquemática em duas dimensões de um material poroso não saturado.

6.4 Material em Estudo

As zeólitas são classificadas como X e Y dependendo da razão n_{Si}/n_{Al} de silício com alumínio na sua estrutura cristalina faujasita ^[90]. De acordo com Breck ^[95] as zeólitas são consideradas do tipo X para as razões $n_{Si}/n_{Al} \leq 15$ e do tipo Y, para zeólitas com maiores quantidades de silício e razões $n_{Si}/n_{Al} > 15$. Embora as zeólitas X e Y apresentem a mesma estrutura cristalina, elas diferem em alguns aspectos. Tamanhos de cristalitos típicos em zeólitas X, por exemplo, são maiores do que nas zeólitas Y e há também diferença característica no comportamento hidrotérmico ^[94].

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Podemos citar como exemplo de zeólitas naturais, a mordenita e a clinoptilolita, que apresentam respectivamente uma superfície interna de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ e $300 \text{ m}^2/\text{g}$. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. A representação estequiométrica da zeólita por célula unitária é dada por $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]m\text{H}_2\text{O}$, onde: M é o cátion de valência n; m é o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

A Figura 6.3 mostra a representação esquemática da estrutura poliédrica de duas zeólitas sintéticas. Na Fig. 6.2A temos a estrutura da zeólita quando a razão $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1$ e na Fig. 6.2B, quando $n_{\text{Si}} \neq n_{\text{Al}}$.

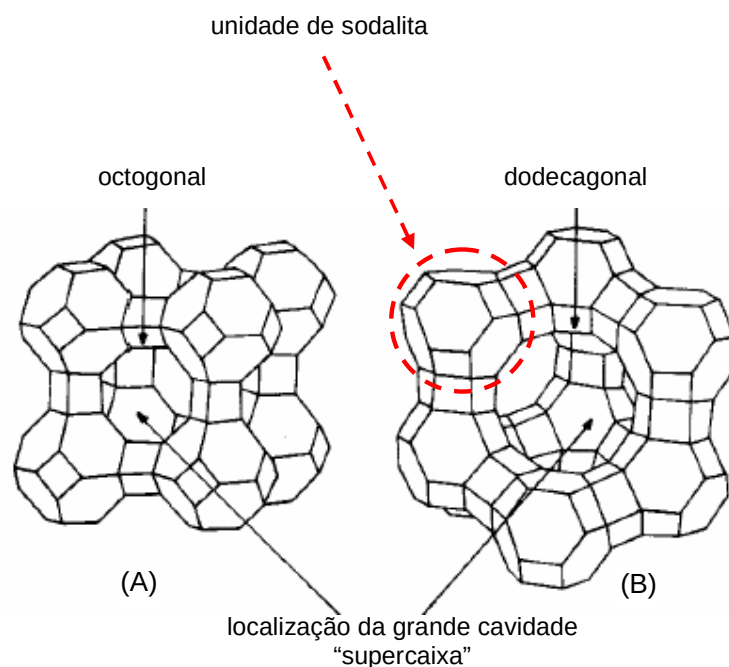


Figura 6.3. Representação de duas unidades estruturais poliédricas das zeólitas sintéticas. (A) octogonal, igual relação Si/Al e (B) dodecagonal, diferente relação Si/Al. Cada vértice das estruturas representa um tetraedro SiO_4 ou AlO_4 (adicionado de um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre Si e Al).

6.5 Detalhes Experimentais

As amostras utilizadas em nossos experimentos, foram cilindros com 5cm de diâmetro e comprimento variando entre 5,0 e 6,0 cm, veja Figura 6.4. O procedimento de preparação da amostra mereceu especial atenção, visto que as zeólitas ativadas adsorvem prontamente as moléculas de água dentro dos seus poros intra-cristalitos, liberando uma quantidade considerável de calor que poderia afetar o processo de transporte de água. O material usado foi uma zeólita (Na) do tipo Y (Aldrich, lote 13322PU, diâmetro médio: 6 μ m com uma dispersão de $\pm 2\mu$ m). Este pó fino e seco foi primeiro misturado usando um vaporizador de água, procedimento que causa uma considerável liberação de calor devido à adsorção da água. Quando nenhum aquecimento em seguida era observado, o material um pouco úmido foi colocado em um molde de aço sob uma pressão aplicada acima de 15 MPa e secado em seguida para remover qualquer excesso de água líquida não-adsorvida. Isto podia ser confirmado pela ausência do sinal de RMN de água líquida.

O procedimento de remoção de água em materiais como as zeólitas, que contém poros intra-cristalitos, de diâmetro nanométrico, é especialmente sensível à formação de rachaduras conhecida como “*steaming*”. O *steaming* ocorre quando a pressão de vapor interna causa danos à estrutura da amostra. Especialmente no caso das zeólitas, uma vaporização e recondensação da água dentro da amostra causam uma recristalização. Para evitar o “*steaming*” [96], a umidade das amostras recém preparadas foi lentamente removida em um forno com a temperatura abaixo de 100 °C e só a partir daí é que a temperatura foi aumentada em pequenos passos até valores pouco acima de 140 °C. Isto foi suficiente para remover a maioria da água líquida, mas não o suficiente para remover a água adsorvida e reativar a zeólita.

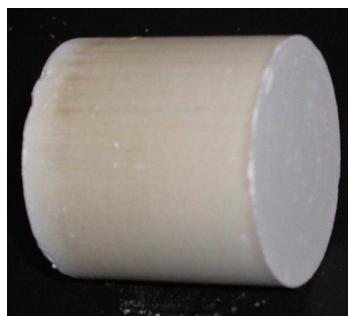


Figura 6.4. Foto da amostra cilíndrica de zeólita com 5 cm de diâmetro e 5 cm de comprimento.

Uma vez que a amostra estava seca, o reservatório de água era colocado em contato com uma das extremidades da amostra e o ingresso de água líquida monitorado por meio de IRM do ^1H , de uma região de interesse estreita, cilíndrica e concêntrica, até a saturação de todos os poros inter-cristalitos.

Denominamos de *amostras virgens*, aquelas que após os procedimentos de preparação e secagem, mencionados acima, eram colocadas em contato com o reservatório de água pela primeira vez. As amostras que já haviam sido submetidas à saturação de água no espaço dos poros inter-cristalitos, através do contato prolongado com o reservatório de água e posteriormente secas e reutilizadas foram chamadas de *amostras recicladas*.

A Figura 6.5 mostra imagens de RMN da entrada de água em uma amostra cilíndrica de zeólita durante os intervalos de 8 a 2962 min. Aqui foi utilizada uma seqüência eco de gradiente em 3D, com tempo de eco $\text{TE} = 1\text{ms}$, tempo de repetição $\text{TR} = 60\text{ms}$, uma matriz de aquisição com tamanho de $128 \times 32 \times 32$ e campo de visão (FOV) $128 \times 64 \times 64$.

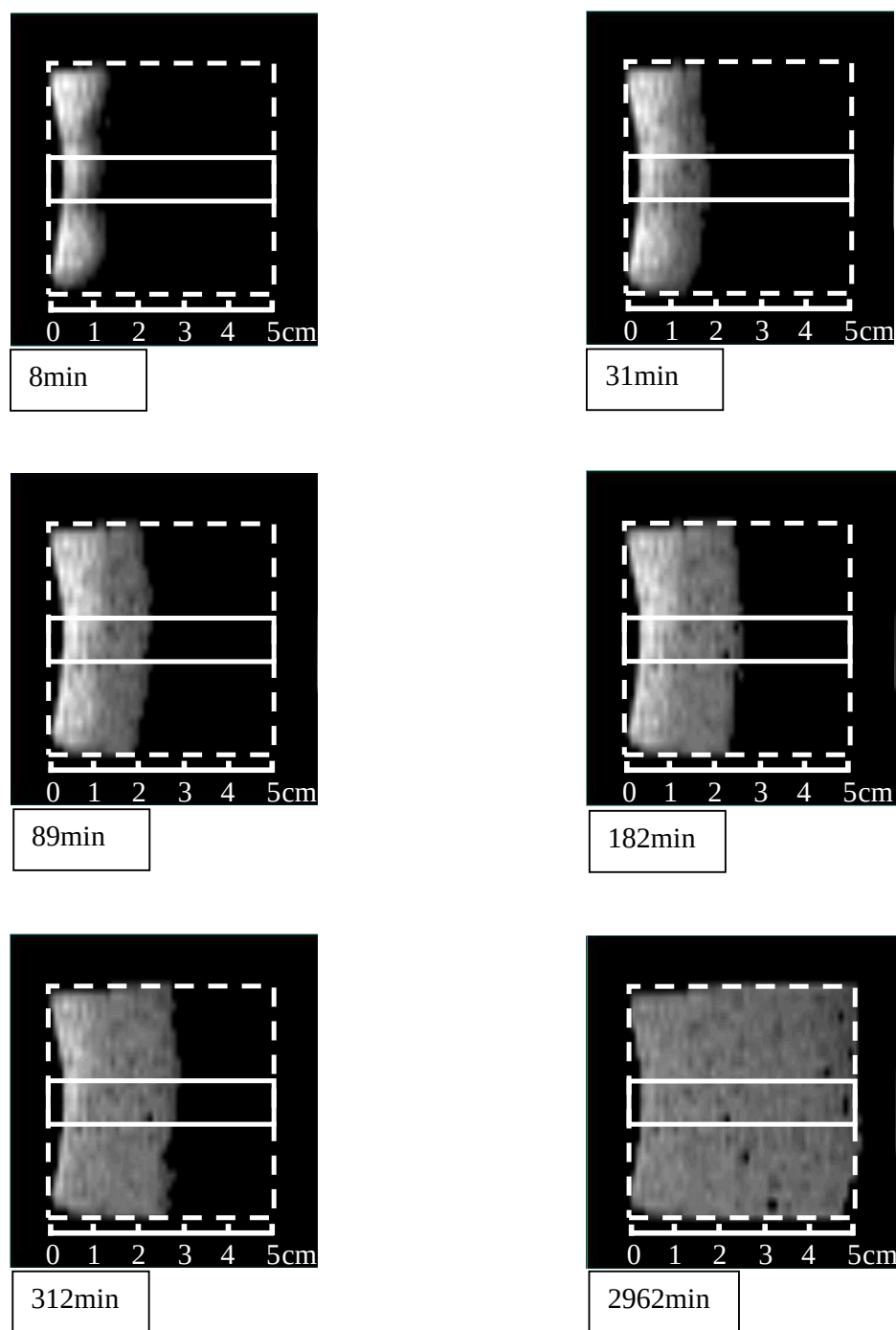


Figura 6.5. Imagens por RMN longitudinais do ingresso de água numa amostra cilíndrica de zeólita, para diferentes tempos. O retângulo pontilhado mostra o contorno da amostra. O retângulo sólido indica a região de interesse (ROI) para o cálculo dos perfis de concentração.

A Figura 6.6 é uma representação da seqüência de eco de gradiente, utilizada também nos experimentos com a celulose, Capítulo 5. Aqui, rf é um pulso não seletivo de radio freqüência, utilizado para a excitação total da amostra. O tempo de duração do pulso de rf determina o ângulo α^0 que a magnetização assumirá com relação à direção do campo magnético. Em geral, um pulso de rf de $\pi/2$ tem a duração de $\sim 35 \mu\text{s}$. Gro é um gradiente de leitura e Gpe 1 e Gpe 2 são gradientes de codificação de fase, todos aplicados em direções ortogonais entre si. Desta forma, as imagens são adquiridas nos três planos cartesianos. TE é o tempo de eco de spin.

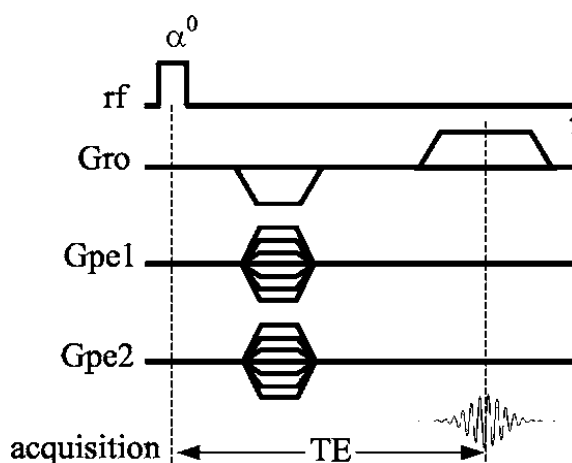


Figura 6.6. Seqüência de pulso eco de gradiente em 3D.

6.6 Resultados e Discussão

Para uma zeólita não-ativada (Na) do tipo Y, medimos os perfis de concentração resultante do ingresso de água presente em um reservatório externo de água líquida, aproximando das condições para a validade da transformação de Boltzmann. As variáveis de escala $x/t^{\gamma/2}$ com $\gamma < 1$, sugerem uma condição subdifusiva, encontrada para a maioria dos sistemas estudados. Em alguns casos estudados, os valores de γ , tão pequenos

quanto 0.4, foram observados. Um dos mais interessantes aspectos deste sistema é a expansão do conceito da difusão normal, caracterizada por valores de $\gamma < 1$. Outro aspecto é a forte dependência dos valores de γ e também do formato das curvas universais, caracterizado pelo parâmetro S, definido na Seção 6.2, com o tratamento térmico e o histórico da amostra.

A Figura 6.7 mostra um exemplo típico de uma amostra de zeólita reciclada que, após a saturação completa, foi subsequenteemente seca até uma temperatura de 140 °C por 24 horas e submetida a uma nova entrada de água, durante a qual nenhum efeito de aquecimento foi detectado. Será visto que esta condição é muito diferente de uma amostra virgem. Da Fig.6.7 é visto que os dados que incluem os perfis de concentração para tempos entre $t = 7 \text{ min}$ e $t = 40 \text{ min}$, colapsam dentro de uma curva universal, quando os perfis de concentração são graficados em função da variável de escala $x/t^{0.35}$, correspondendo a $\gamma = 0.7$.

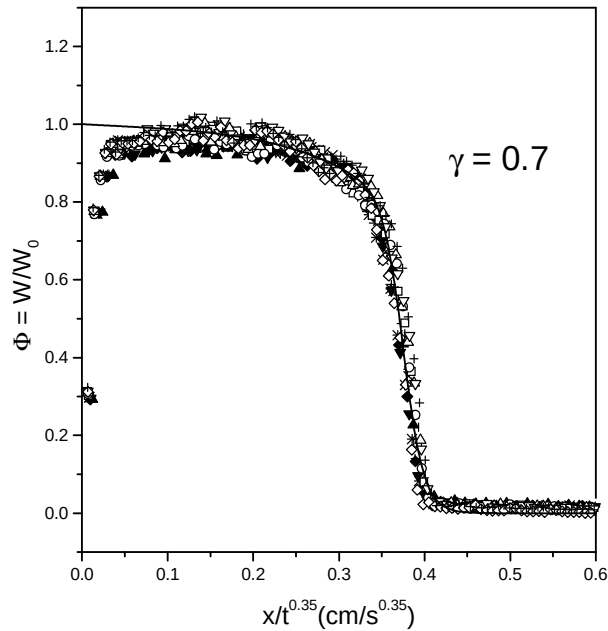


Figura 6.7. Curva universal envolvendo vários perfis obtidos nos tempos de $2 \text{ min} \leq t \leq 40 \text{ min}$ em uma amostra de zeólita reciclada. Os dados são graficados como uma função de $\eta = x/t^{0.35}$ e a linha sólida representa uma função de ajuste empírica.

A Figura 6.7 também mostra uma função de ajuste dos dados, que foi usada sem considerar a região no início da amostra, afetada por um artefato experimental. Para todo o nosso sistema com zeólita, encontramos que um bom ajuste poderia ser um produto de uma solução de difusividade constante, com $\gamma=1$ (veja Eq.B.17) vezes uma função apodizante. A forma geral desta função de ajuste é:

$$\Phi_{\text{adj}}(\eta) = (1 - \text{erf}(\eta/\varepsilon)) \exp(-(\delta\eta)^m) (1/(1 + (\beta\eta)^n)), \quad (6.2)$$

onde ε , δ e β são parâmetros ajustáveis, sendo n e m inteiros. Para a função de ajuste da Figura 6.7 os seguintes valores foram utilizados $\varepsilon = 10$, $\delta = 1.785$, $\beta = 2.653$ com $n = 32$ e $m = 4$.

A Figura 6.8 mostra os mesmos dados da Fig.6.7, porém graficados como uma função de $x/t^{1/2}$, correspondendo à difusão normal com $\gamma=1$. Fica claro que os dados não colapsam dentro de uma curva universal quando graficados desta maneira, indicando uma condição anômala.

Os valores de γ no limite de 0,64 a 0,8 foram encontrados para as amostra examinadas de zeólita do tipo Y recicladas.

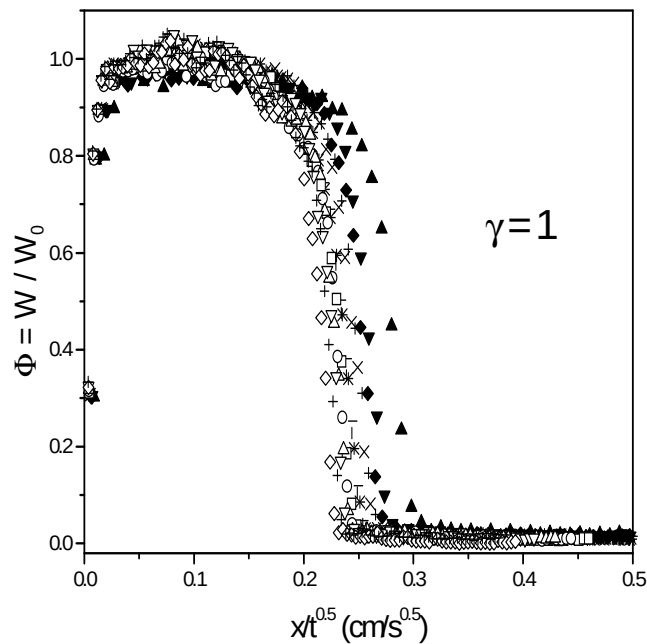


Figura 6.8. Mesmos perfis de concentração da Fig.6.7, porém graficados como uma função de $x/t^{0.5}$.

Embora os dados da Fig.6.7 indiquem um valor de γ típico, esta curva universal exibe um formato quadrado particularmente pronunciado ($S \approx 10$). No entanto, os valores do parâmetro S podem diferir substancialmente deste valor, para outros γ , e mesmo serem diferentes para um mesmo γ .

A partir da massa total de água que entra, podemos concluir que os valores de γ em nossas amostras parecem ser maiores para amostras de porosidade maior, porém não parecem estar correlacionados com os valores de S . Por outro lado, como esperado também para difusão normal, o valor do parâmetro S parece crescer com a tortuosidade do espaço dos poros. O alargamento na distribuição do diâmetro do poro pode ser o resultado de um dano causado pela entrada da água e subsequente remoção.

A dependência da difusividade de transporte efetiva com a concentração pode ser obtida pela integral da Equação 5.3, com $\Phi(\eta)$

($\eta = x/t^{\gamma/2}$), dado pela função ajuste $\Phi_{\text{adj}}(\eta)$ da Fig.6.7. O resultado é mostrado na Figura 6.9 onde as barras de erro típicas foram determinadas variando a função de ajuste dentro da incerteza dos dados. Esta incerteza é maior para $\Phi_{\text{max}} \approx 1$, por causa do efeito dos artefatos experimentais que aparecem no começo dos perfis, e para $\Phi_{\text{min}} \approx 0$ como um resultado da fraca relação sinal-ruído nesta região. A Figura 6.9 mostra que a difusividade de transporte efetiva cresce monotonicamente com a concentração de umidade, mas se afasta consideravelmente de uma exponencial simples. Um rápido crescimento para $\Phi \geq 0.8$ pode explicar o grande valor de S comparado com os dados da Tabela 6.1. O crescimento não exponencial, semelhante ao da Fig. 6.9 foi observado antes para $\gamma = 1$ em sistemas como o gesso [80].

Mesmo para um crescimento não exponencial, porém monotônico é conveniente definir um parâmetro $\alpha = \ln(D_{\gamma}(\Phi_{\text{max}})/D_{\gamma}(\Phi_{\text{min}}))$, representando a variação total da difusividade efetiva. Dos dados da Figura 6.9 o valor de α pode ser encontrado entre 7,5 e 8,4.

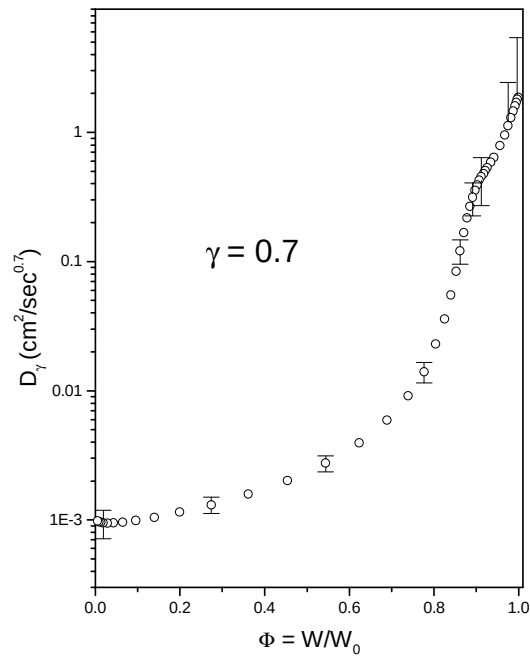


Figura 6.9. (○) Valores calculados de $D_\gamma(\Phi_{\text{adj}})$ obtidos da Equação 5.3 usando os dados da Figura 6.7.

As amostras virgens de Zeólita (Na) do tipo Y, em princípio teriam uma distribuição mais estreita do diâmetro dos poros do que as amostras recicladas sujeitas aos danos causados pela remoção forçada da água após a saturação. Como uma consequência, valores menores de α podem geralmente ser esperados em amostras com uma distribuição mais estreita dos poros, como confirmado em nossos experimentos. A condição subdifusiva foi também observada em todas as amostras virgens, com as amostras de valores mais baixos de porosidade exibindo valores mais baixos de γ . De interesse particular, uma amostra de zeólita (Na) do tipo Y, preparada sob uma pressão aplicada de 15 MPa, exibiu um valor de $\gamma = 0.4$. O ingresso de água nesta amostra foi tão lento que os perfis puderam ser monitorados por aproximadamente 29 horas, como mostrado na Figura 6.10.

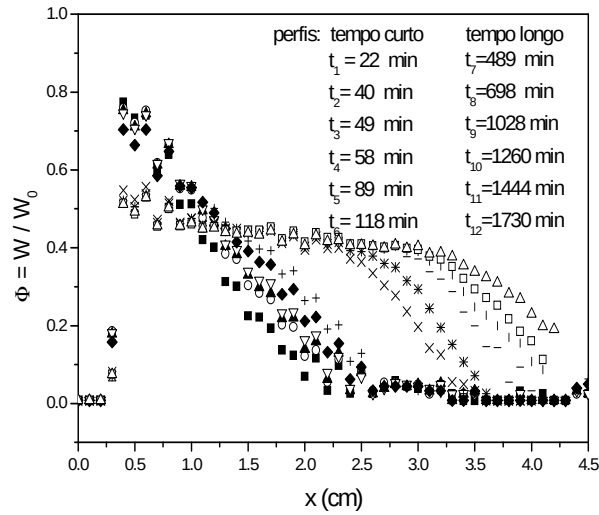


Figura 6.10. Perfis de concentração de água ao longo do eixo x cilíndrico, obtido em vários tempos em uma amostra virgem de zeólita não-ativada que foi sujeita a uma pressão de 15 MPa. Os dois diferentes regimes são claramente distinguíveis: um regime de tempo curto ($22\text{min} < t < 118\text{min}$) e um regime de tempo longo ($489\text{min} < t < 1730\text{min}$).

Os perfis mostrados na Fig. 6.10 podem ser divididos em dois grupos caracterizados por valores completamente diferentes do parâmetro S . Para maior clareza, a região de transição entre os perfis de tempo curto e os perfis de tempo longo foi removida. Além do mais, desde que os efeitos de extremidade podem invalidar as condições da transformação de Boltzmann, os dados para $x \geq 4.3\text{cm}$ foram também removidos para os perfis de tempos ainda mais longos na Fig.6.10.

Os dados da Fig.6.10 indicam que uma equação de difusão com uma difusividade dependente apenas da concentração de água W , não é aplicável sobre todo o domínio do tempo. Além do mais, a perda na amplitude de sinal para tempos maiores sugere que um processo de relaxação intermediário pode estar envolvido. Parece ser possível separar o processo em dois regimes: um regime de tempo curto, onde a relaxação não tenha ainda

afetado apreciavelmente o processo de difusão e um regime de tempo longo, onde o processo de relaxação tenha sido completado e a evolução em seguida é governada apenas pela difusão

Um resultado bastante interessante é que, dentro da incerteza experimental, o regime de tempo curto e o regime de tempo longo escalam com o mesmo valor de γ . A Figura 6.11, onde os dados da Fig.6.10 são graficados como uma função da variável de escala $\eta = x/t^{0.2}$, mostra um colapso dentro de duas curvas universais diferentes para o mesmo valor de $\gamma = 0.4$.

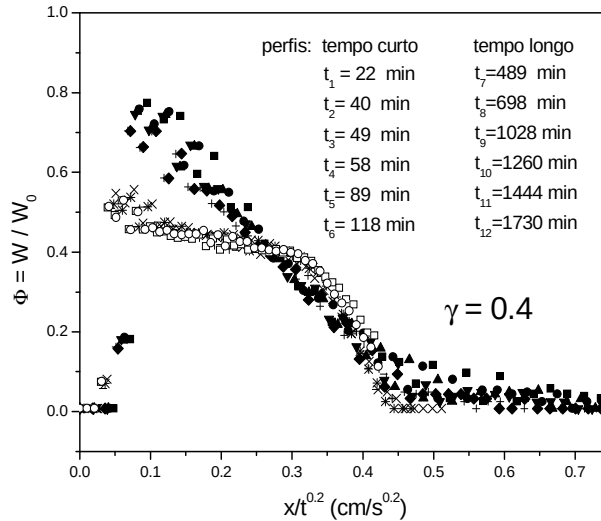


Figura 6.11. Curvas universais dos perfis de concentração da Fig.6.10, quando graficados em função de $x/t^{0.2}$. O regime de tempo curto ($22\text{min} < t < 118\text{ min}$) e o regime de tempo longo ($489\text{ min} < t < 1730\text{ min}$) são claramente distinguidos.

Quando os mesmos dados são graficados como uma função de $x/t^{1/2}$, como na Fig.6.12, tal colapso não é observável, indicando difusão anômala.

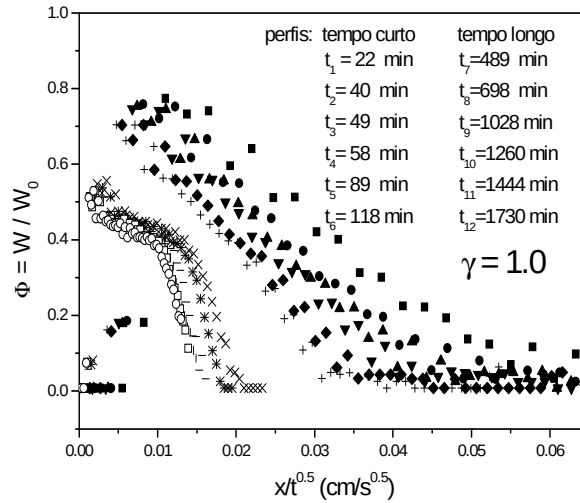


Figura 6.12. Mesmos dados da Fig.6.11 graficados como uma função de $x/t^{0.5}$, mostrando a partir de uma difusão normal.

É aparente da Fig. 6.11, que o regime de tempo curto relaxa em direção ao regime de tempo longo, onde, a partir do formato dos perfis, a dependência da difusividade efetiva com a concentração mostra um crescimento mais rápido. Além disso, a amplitude do sinal durante a relaxação sugere um desequilíbrio entre a taxa de vaporização de água líquida e a condensação de vapor. Poderíamos argumentar que parte da vaporização de água líquida por unidade de tempo é adsorvida dentro dos nanoporos da zeólita e não é reconvertida em líquido, o que faz com que a amplitude do sinal de NMR diminua.

Isto poderia ser causado pela presença de sítios de adsorção residuais que não foram preenchidos durante o procedimento de preparação da amostra. Outra possibilidade é que uma relaxação da rede ^[98] causada pelo contato bastante prolongado do adsorvato com o adsorvente, nesta amostra particular, pode ter ocorrido. Isto pode ter criado novos sítios de adsorção e poderia explicar a mudança observada no mecanismo de transporte depois da

relaxação. É importante mostrar que, como em todas as amostras estudadas, nenhum aparecimento de calor foi observado durante o processo de relaxação ou depois disso. Além do mais, desde que as moléculas de água adsorvidas são esperadas ser mais fortemente ligadas do que as moléculas de água líquida, o processo tende a encurtar o tempo de relaxação spin-spin, T_2 , e causar a perda do sinal observado. Da taxa da perda do sinal, podemos estimar um tempo característico do processo de relaxação de aproximadamente 300 min.

Os dados da Figura 6.10 sugerem que o processo de relaxação leva a uma nova configuração de microporos com uma tortuosidade mais pronunciada do espaço dos poros mudando a natureza do transporte. Isto é sugerido pelo aumento do valor do parâmetro S_{Lt} no regime de tempo longo. Além disso, podemos usar a Eq. 5.3 para correlacionar a difusividade com dependência da concentração, com o parâmetro S , que caracteriza o formato dos perfis. A Figura 6.13 mostra a curva universal obtida do gráfico da Fig. 6.11, apenas com os dados do tempo longo $\Phi = W / W_f(0)$, em função de $x/t^{0.2}$, e também a função ajuste empírica $\Phi_{adj}(\eta)$, descrita anteriormente na Equação 6.2 com os parâmetros $\varepsilon = 1.9$, $\delta = 0$, $\beta = 2.545$ e $n = 16$. A partir da integral na Equação 5.3, usando a função de ajuste Φ_{adj} da Fig. 6.13, obtemos a difusividade efetiva dependente da concentração, que é mostrada na Fig. 6.14.

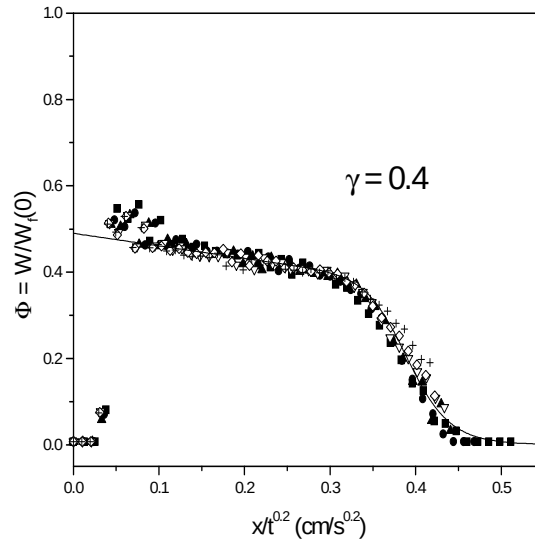


Figura 6.13. A curva universal correspondendo ao regime de tempo longo da Fig.6.11 com os dados graficados como uma função de $\eta = x/t^{0.2}$. A linha sólida representa uma função de ajuste empírico $\Phi_{\text{adj}}(\eta)$.

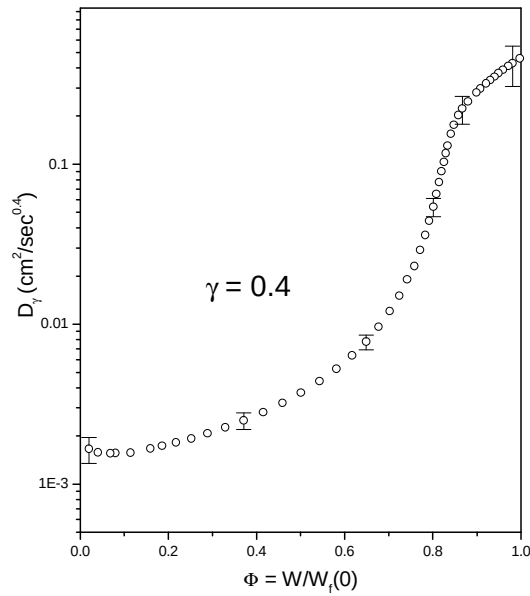


Figura 6.14. (○) Valores calculados de $D_\gamma(\Phi_{\text{adj}})$ obtidos da Eq.5.3 usando os dados da Fig.6.13.

O formato de D_γ com dependência da concentração, na Figura 6.14, é similar àquela da Fig.6.9, mas com um valor menor de $\alpha = \ln(D_\gamma(\Phi_{\max})/D_\gamma(\Phi_{\min})) \approx 5.66$. Um valor menor de α poderia atualmente ser esperado desde que, do formato da curva universal da Fig.6.13, um valor consideravelmente menor de $S_{Lt} = 2.19$ seja obtido. Porém, não é possível correlacionar diretamente valores do parâmetro S com valores de α , a menos que eles correspondam ao mesmo valor de γ .

Como um exemplo, se a variável de escala na curva universal da Figura 6.13 fosse assumida ser $x/t^{\gamma/2}$, com $\gamma = 0.7$, em lugar de $\gamma = 0.4$, um valor de $\alpha = 4.68$ teria sido obtido da Eq. 5.3, em lugar de $\alpha = 5.66$. Então o mesmo valor S corresponderia a um valor maior de α para $\gamma = 0.4$, do que para $\gamma = 0.7$.

Para $\gamma = 0.4$, no regime de tempo curto da Fig.6.11, obtemos $\alpha = 2.10$ com $S_{st} = 1.1$, que poderia ser comparado com $\alpha = 5.66$ e $S_{Lt} = 2.19$ para a curva do regime de tempo longo, com o mesmo valor de $\gamma = 0.4$. A tendência pode ser vista como similar àquela da Tabela 6.1, mas desde que as medidas da dependência da difusividade com a concentração não exibam um crescimento exponencial, os valores numéricos não são diretamente comparáveis.

É importante mencionar que embora as amostras recicladas geralmente exibam valores maiores de α , nos subseqüentes experimentos de entrada de água, é possível, em alguns casos, obter uma condição reversível. Fomos capazes, por exemplo, de reproduzir aproximadamente os mesmos resultados obtidos para a amostra virgem da Fig.6.11, por um procedimento de reciclagem muito moderado consistindo em deixar a amostra saturada em um ambiente seco por várias semanas à temperatura ambiente e então, só a partir daí, remover aos poucos o excesso de umidade aumentando lentamente a temperatura até um máximo de 140°C .

É interessante comparar os dados da Fig. 6.11 com aqueles de outras amostras de zeólita (Na) tipo Y, mais porosas, preparadas virgens, onde a pressão aplicada ao pó fino durante a preparação foi substancialmente menor. A Figura 6.15 mostra a curva universal obtida quando os perfis são graficados

como uma função da variável de escala $x/t^{0.42}$, correspondendo a $\gamma = 0.84$. O processo do ingresso de água nestas amostras mais porosas são duas ordens de grandeza mais rápida que aquela na Fig. 6.11 e a entrada de água total, como medida pela diferença de massa depois da saturação, foi seis vezes maior. Além disso, desde que os perfis na Fig.6.15 correspondam a tempos entre 3-15 minutos, o presente processo de relaxação na Fig. 6.11, com um tempo característico de 300 minutos, poderia não ser observado.

A Figura 6.15 também mostra uma função de ajuste empírico, da forma geral $\Phi_{\text{adj}}(\eta)$, com os parâmetros $\varepsilon = 0.478$, $\delta = 0$, $\beta = 3.673$ e $n = 12$. Desta função de ajuste e a integral da Eq. 5.3, a difusividade de transporte efetiva com dependência da concentração foi calculada como mostrado na Figura 6.16. Um valor $\alpha = \ln(D_{\gamma}(\Phi_{\text{max}})/D_{\gamma}(\Phi_{\text{min}})) = 2.68$ com $S = 1.0$ foi obtido dos dados da Fig.6.15 e Fig.6.16.

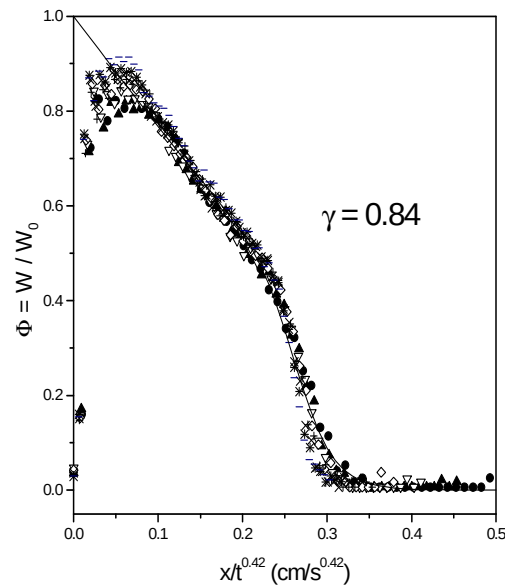


Figura 6.15. Curva universal resultando dos vários perfis obtidos no tempo entre $3 \text{ min} \leq t \leq 15 \text{ min}$ em uma segunda amostra virgem de zeólita. Os dados são graficados como uma função de $\eta = x / t^{0.42}$ e a linha sólida representa uma função de ajuste empírica.

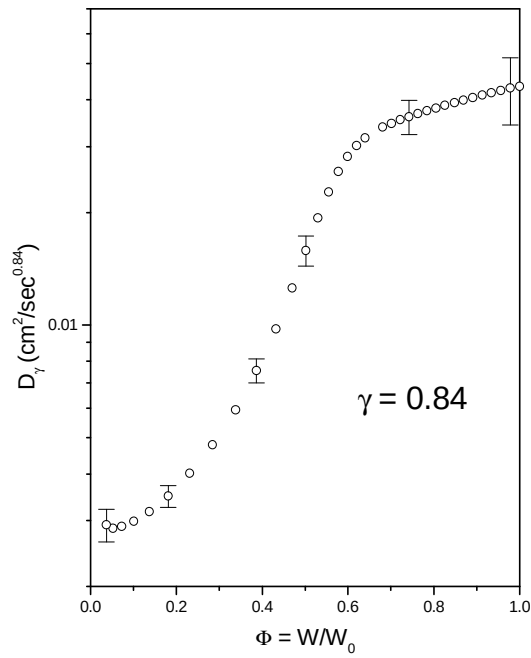


Figura 6.16. (○) Valores calculados de $D_\gamma(\Phi_{\text{adj}})$ obtidos da Eq.5.3 usando os dados da Fig.6.15.

A difusividade de transporte efetiva com dependência da concentração D_γ , dada pela Equação 5.3 para $\gamma < 1$ e sua conexão com o formato das curvas universais parecem ser uma extensão natural do caso $\gamma = 1$. Além disso, os diferentes valores percorridos pela variável de escala $x/t^{\gamma/2}$ são notavelmente similares em todas as curvas, apesar das diferenças pronunciadas nos tempos envolvidos, bem como nos formatos.

6.7 Conclusões

Os resultados são representativos de um número de experimentos de IRM realizados em uma grande variedade de amostras de zeólita (Na) do tipo Y, preparadas sob diferentes condições. A presença total da condição de subdifusão nos levou a adotar uma equação de derivada fracionária no tempo (FTD), que provou ser muito útil para descrever os dados. Usando a Equação 5.3, derivada da equação FTD, com as condições de contorno apropriadas para a transformação de Boltzmann, valiosos resultados puderam ser obtidos para qualquer valor de γ ($\gamma < 1$). Como na difusão normal ($\gamma = 1$), o parâmetro $\alpha = \ln(D_\gamma(\Phi_{\max})/D_\gamma(\Phi_{\min}))$, caracterizando o crescimento da difusividade de transporte efetiva com o conteúdo de umidade, foi encontrado para determinar o formato das curvas universais, como descritas pelo parâmetro S. Quando α aumenta, S também aumenta, mas a relação é diferente para diferentes valores de γ . Para um determinado S, o maior α está para o menor γ . Além disso, os dados indicam que γ e α podem não estar correlacionados, como melhor apresentado pela Figura 6.11.

A equação FTD também permite, para $\gamma < 1$, correlacionar os perfis de entrada de água com mudanças estruturais, tomando lugar na estrutura dos microporos / nanoporos. Amostras quase secas, na fase inicial do ingresso de água, com tempo curto, exibem valores de $\alpha = 2,1 - 2,7$, independentemente do γ . Além disso, depois do contato prolongado entre adsorvato e adsorvente, um processo de relaxação parece tomar lugar, levando a um valor maior $\alpha = 5,66$. A remoção forçada da água após a saturação parece geralmente aumentar a porosidade e alargar a distribuição de diâmetro dos poros, mas não restaura a condição inicial, a menos que um cuidado muito especial seja tomado.

De um ponto de vista qualitativo, um aspecto distinto do transporte de água nestas amostras de zeólita, como oposto ao exemplo de outros sistemas porosos, como o bloco de argila queimado (tijolo ou lajota), argamassa e outros, que mostram uma condição difusiva normal, pode ser relatado para mudanças estruturais decaindo muito lentamente, causadas pela entrada da

água. Isto foi reconhecido como uma pré-condição para a difusão anômala ^[66]. Mudanças irreversíveis na estrutura do microporo / nanoporo que ocorrem com o ingresso de água dentro de partículas finas de zeólita em pó compactado por alta pressão, poderia ser responsável pela difusão anômala.

Embora a equação FTD demonstre ser uma ferramenta importante para a interpretação dos nossos dados, uma compreensão da conexão entre o modelo estocástico subjacente, levando à equação FTD e a origem da condição subdifusiva nas nossas amostras de zeólita, exige um trabalho experimental e teórico, mais adiante.

Conclusão

A utilização de Imagens por Ressonância Magnética Nuclear mostrou ser uma poderosa ferramenta para a investigação de algumas das propriedades de materiais porosos e fibrosos. A técnica aplicada para a obtenção dos perfis de concentração, seguida da transformação de Boltzmann para investigar o comportamento difusivo ou subdifusivo da penetração de água nestes materiais, poderia ser proposta para qualquer outro material que inicialmente pudesse ser compactado para suportar um gradiente de concentração de água ou outro líquido que se pretendesse estudar. O formato dos perfis de concentração e das curvas de difusividade parecem ser uma característica de cada material. Portanto, a substituição de um líquido penetrante por outro, como por exemplo, água substituída por óleo mineral, poderia modificar completamente o formato dos perfis devido à diferença das interações entre o novo líquido e matriz sólida do material compactado.

A técnica de Imagem por RMN pesada por difusão foi de fundamental importância para observar e identificar a orientação das plaquetas de Na-fluorohectorita nas diferentes fases formadas em uma mesma amostra, quando na presença de solução salina. Sem esta técnica não seria possível verificar a influência que o forte efeito da interação entre as plaquetas e a parede de vidro do recipiente pode causar na orientação das mesmas. O efeito do campo magnético na orientação das partículas também é outra propriedade interessante que foi observado nas imagens por RMN. Talvez o desafio que se seguirá posteriormente a esta tese é a de separar a fase gel nemática em um recipiente independente e obter novamente a orientação, que será perdida neste processo, já que a orientação não é observada após qualquer perturbação provocada na amostra. Este passo talvez seja alcançado por uma lenta evaporação da água quando o recipiente é deixado aberto por alguns dias. Em seguida, uma importante conquista seria a de se conseguir uma aplicação prática para este material, seja no meio científico ou industrial. Portanto, utilizar a orientação das plaquetas de Na-fluorohectorita

para orientar moléculas de aminoácidos e auxiliar alguns estudos em RMN, poderia ser uma idéia interessante.

Apêndice A

Equação de Fokker – Planck

A equação de Langevin descreve o movimento de uma partícula de massa m imersa em um fluido com coeficiente de viscosidade η . Consideremos uma equação do tipo Langevin da seguinte forma ^[99]:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \xi(t) \quad (\text{A.1})$$

A variável x denota uma coordenada generalizada, que em princípio, pode ser a posição ou a velocidade da partícula, $f(x)$ relaciona a natureza da força atuando na equação de Langevin e $\xi(t)$ é uma força aleatória que varia rapidamente em comparação com os tempos de observação. Em outras palavras, $\xi(t)$ é uma força flutuante que é uma característica básica de uma equação diferencial estocástica. Langevin definiu as propriedades desta função por duas condições:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (\text{A.2})$$

que caracteriza o chamado ruído branco. E a relação de dissipação – flutuação,

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t') \quad (\text{A.3})$$

em que Γ é uma constante e $\delta(t)$ a função delta de Dirac.

Este mesmo sistema pode ser descrito por uma equação de movimento que governa a evolução temporal de uma distribuição de probabilidade. Tal equação é comumente conhecida como equação de Fokker – Planck:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x,t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}, \quad (\text{A.4})$$

em que $P(x,t)$ representa a distribuição de probabilidade de encontrar a partícula no intervalo entre x e $x+\Delta x$. A equação acima também pode ser reescrita como

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Que representa uma equação de continuidade para a densidade de probabilidade $P(x,t)$, na qual a quantidade $S(x,t)$ deve ser interpretada como uma corrente de probabilidade definida por

$$S(x,t) = f(x) P(x,t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \quad (\text{A.6})$$

A integral da Equação A.5, com x assumindo valores no intervalo $[a,b]$ nos fornece

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b P(x,t) dx = S(a,t) - S(b,t) \quad (\text{A.7})$$

onde

$$\int_a^b P(x,t) dx = 1, \quad (\text{A.8})$$

que é uma condição de normalização, segue que $S(a,t) = S(b,t)$. Mostrando que a conservação da probabilidade total é uma consequência direta das condições de contorno.

Vamos determinar a solução da equação de Fokker – Planck para o caso estacionário, considerando que os extremos $S(x=a,t)$ e $S(x=b,t)$ são nulos. Nestas condições segue que

$$f(x) P(x,t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Cuja solução leva a uma distribuição de probabilidade no equilíbrio dada por,

$$P_{eq}(x) = A \exp\left(\frac{\Gamma}{2} \int f(x) dx\right), \quad (A.10)$$

onde a constante A é fixada pela condição de normalização de $P(x)$.

Considerando um caso particular, em que fazemos $f(x)$ igual a zero na Equação A.4, encontramos a equação de difusão:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \quad (A.11)$$

Vamos considerar agora, uma partícula Browniana em uma dimensão com coordenada generalizada $x(t)$, massa m e coeficiente de viscosidade η , que é governada pela equação de movimento de Newton,

$$m\ddot{x}(t) + V'(x(t)) = -\eta\dot{x}(t) + \xi(t). \quad (A.12)$$

Aqui, $V(x)$ é a energia potencial. Se a dinâmica de um sistema é fortemente amortecida ou super amortecida, o termo de inércia $m\ddot{x}(t)$ pode ser negligenciado. Então, encontraremos a seguinte equação ^[65],

$$\eta\dot{x}(t) + V'(x(t)) = \xi(t) \quad (A.13)$$

Um resultado semelhante é a equação de torque super amortecido de Langevin, onde o termo de inércia também foi negligenciado,

$$\eta \frac{d\phi}{dt} + \frac{dU_m}{d\phi} = \xi(t), \quad (A.14)$$

Aqui $\xi(t)$ representa um torque aleatório com a função de correlação no tempo dada por $\langle \xi(t)\xi(t-s) \rangle = (2\eta k_B T) \delta(s)$. Portanto, pela Eq. A.3 temos que $\Gamma = 2\eta k_B T$. E ainda, comparando a Eq. A.14 com a Eq. A.1, encontramos,

$f(\eta\varphi) = -(\partial U_m / \partial \varphi)$. Substituindo estes dois resultados na Equação A.10, temos a seguinte distribuição de Boltzmann $P_{eq}(\varphi) = \exp(-U_m / k_B T) / Z$.

Portanto, a equação de Fokker-Planck ^[65] associada com a Equação A.14 e uma distribuição de probabilidade $P(\varphi, t)$, é dada por

$$\frac{\partial P(\varphi, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{U'_m}{\eta} P(\varphi, t) \right] + \frac{k_B T}{\eta} \frac{\partial^2 P(\varphi, t)}{\partial \varphi^2}. \quad (A.15)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η o coeficiente de viscosidade. Note, que no lado direito da Eq. A.15, temos um termo difusivo, que possui um coeficiente de difusão rotacional definido por $D_\varphi = k_B T / \eta$, e um termo de alinhamento pelo torque magnético. Se considerarmos ainda a Eq. 4.1, no Capítulo 4,

$$U_m = \frac{|\Delta\chi| B^2 (\cos \varphi)^2}{2} \quad (A.16)$$

então $U'_m = dU_m / d\varphi = (-|\Delta\chi| B^2 / 2) \sin(2\varphi)$, onde B é o módulo de um campo magnético externo e $\Delta\chi$ a susceptibilidade magnética associada à partícula.

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO A.15

Considerando a condição inicial como um alinhamento perfeito das partículas devido ao campo magnético B , com o parâmetro de ordem $S_2 = 1$, temos a seguinte função de distribuição em $t = 0$:

$$P(\varphi, 0) = (1/2) [\delta(\varphi - \pi/2) + \delta(\varphi - 3\pi/2)], \quad (A.17)$$

ou seja, em $t = 0$ o campo magnético B é removido. Então, $U'_m = 0$ e a Eq. A.15 fica,

$$\frac{\partial P(\varphi, t)}{\partial t} = \frac{k_B T}{\eta} \frac{\partial^2 P(\varphi, t)}{\partial \varphi^2} \quad (\text{A.18})$$

Como solução para a Equação A.18, temos,

$$P(\varphi, t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(t) e^{im\varphi} \quad (\text{A.19})$$

Logo,

$$\frac{\partial P(\varphi, t)}{\partial t} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \dot{a}_m(t) e^{im\varphi} \quad (\text{A.20})$$

e

$$\frac{\partial^2 P(\varphi, t)}{\partial \varphi^2} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(-m^2)(t) e^{im\varphi} \quad (\text{A.21})$$

Substituindo as Equações A.20 e A.21 na Eq. A.18,

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} (\dot{a}_m + m^2 \frac{k_B T}{\eta} a_m) e^{im\varphi} = 0 \quad (\text{A.22})$$

Desde que $e^{im\varphi}$ é um conjunto completo $0 \leq \varphi \leq 2\pi$

$$\dot{a}_m = -m^2 \frac{k_B T}{\eta} a_m \quad (\text{A.23})$$

Logo,

$$a_m(t) = a_m(0) e^{\frac{-m^2 k_B T}{\eta} t} \quad (\text{A.24})$$

Substituindo na Equação A.19, obtemos,

$$P(\varphi, t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(0) e^{\frac{-m^2 k_B T}{\eta} t} e^{im\varphi} \quad (\text{A.25})$$

Usando a condição inicial, Eq. A.17, e multiplicando ambos os lados por $e^{-im\varphi}$ e integrando de 0 a 2π , temos

$$\int_0^{2\pi} P(\varphi, 0) e^{in\varphi} d\varphi = \frac{1}{2} \left(e^{-in\frac{\pi}{2}} + e^{-in\frac{3\pi}{2}} \right) \quad (\text{A.26})$$

Substituindo a Equação A.25, com $t = 0$, no lado esquerdo da Eq. A.26, temos

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(0) \int_0^{2\pi} e^{-i(m-n)\varphi} d\varphi = \frac{1}{2} \left(e^{-in\frac{\pi}{2}} + e^{-in\frac{3\pi}{2}} \right) \quad (\text{A.27})$$

A solução da integral $\int_0^{2\pi} e^{-i(m-n)\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{mn}$. Então,

$$a_n(0) = \frac{1}{4\pi} \left(e^{-in\frac{\pi}{2}} + e^{-in\frac{3\pi}{2}} \right) = \frac{1}{4\pi} \left(e^{+in\frac{\pi}{2}} + e^{-in\frac{\pi}{2}} \right) = \frac{1}{2\pi} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (\text{A.28})$$

Substituindo na Equação A.24, temos como solução:

$$P(\varphi, t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) e^{im\varphi} e^{\frac{-m^2 k_B T}{\eta} t} \quad (\text{A.29})$$

Ou ainda,

$$P(\varphi, t) = \frac{1}{2\pi} \left\{ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos\left(\frac{m\pi}{2}\right) \cos(m\varphi) e^{\frac{-m^2 k_B T}{\eta} t} \right\} \quad (\text{A.30})$$

CÁLCULO DO VALOR MÉDIO DE $\cos^2 \varphi(t)$

O valor médio de $\cos^2 \varphi(t)$ é dado por:

$$\langle \cos^2 \varphi(t) \rangle = \int_0^{2\pi} P(\varphi, t) \cos^2 \varphi d\varphi \quad (\text{A.31})$$

Substituindo a Eq. A.30 na Eq. A.31, temos

$$\langle \cos^2 \varphi(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \left(1 + 2 \sum_{m=-\infty}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \cos(m\varphi) e^{\frac{-m^2 k_B T}{\eta} t} \right) d\varphi \quad (\text{A.32})$$

Resolvendo as seguintes integrais, $\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \pi$ e

$\int_0^{2\pi} \cos(m\varphi) \cos^2(\varphi) d\varphi = (\pi/2) \delta_{m,2}$, temos como resultado,

$$\langle \cos(\varphi)^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(1 - \exp\left(-4 \left(\frac{k_B T}{\eta}\right) t\right) \right) \quad (\text{A.33})$$

Portanto, resolvendo da mesma forma para $\langle \sin^2(\varphi(t)) \rangle$, encontramos,

$$\langle \sin(\varphi)^2 \rangle = \frac{1}{2} \left(1 + \exp\left(-4 \left(\frac{k_B T}{\eta}\right) t\right) \right) \quad (\text{A.34})$$

Por fim, se considerarmos que na condição inicial, $t = 0$, o alinhamento não é perfeito, como assumido na Equação A.17, ou seja, que o parâmetro de ordem $S_2 \neq 1$. Então, podemos aproximar $P(\varphi, 0)$ por um simples deslocamento na origem do tempo $t \rightarrow t + t_0$ na Eq. A.33. Logo,

$$\langle \cos(\varphi)^2 \rangle = \frac{1}{2} \left[1 - \exp\left(\frac{-4k_B T}{\eta} (t + t_0) \right) \right] \quad (\text{A.35})$$

Assim,

$$\langle \cos(\varphi)^2 \rangle = \frac{1}{2} (1 - A \exp(-4\tau)) \quad (\text{A.36})$$

onde, $A = \exp(-(4k_B T / \eta)t_0)$.

Apêndice B

Difusão Normal: Meio Semi-Infinito

A equação de difusão normal pode ser escrita na forma unidimensional, como:

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{BA.1})$$

A lei de Fick não tem validade geral se o coeficiente D for interpretado incorretamente. Foi mostrado por J. C. Maxwell e independentemente por J. Stefan que o coeficiente de difusão que aparece na Equação B.1 é o produto de duas contribuições distintas. Uma representa o efeito da força de atrito proporcional à velocidade a que os elementos difusores estão sujeitos. Esta contribuição pode ser medida separadamente através de marcadores baseados em isótopos radioativos ou pelo método da atenuação dos ecos de spin na presença de um gradiente de campo magnético. A outra contribuição é um fator termodinâmico proporcional ao gradiente do potencial químico. Na verdade é o gradiente do potencial químico a força que causa o transporte e não o gradiente de concentração como sugere a Lei de Fick. O fator termodinâmico pode ser fortemente dependente da concentração de difusores.

Para sistemas ideais ou muito diluídos o coeficiente de difusão pode ser considerado constante e igual ao coeficiente de auto difusão. Neste caso o deslocamento quadrático médio de um elemento difusor, durante um intervalo de tempo t , é dado pela relação de Einstein:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2Dt \quad (\text{para } t \rightarrow \infty) \quad (\text{B.2})$$

sendo Δr o deslocamento referente a direção do transporte, d a dimensão do espaço, e D o coeficiente de auto difusão

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO NORMAL NUM MEIO SEMI-INFINITO COM D CONSTANTE:

As condições de contorno para o problema de difusão num meio semi-infinito são as seguintes ^[66]:

$$W(0,t) = W_0, \quad \text{para } t > 0; \quad (\text{B.3})$$

e

$$W(x,0) = 0, \quad \text{para } x \geq 0. \quad (\text{B.4})$$

A equação de difusão unidimensional, com o coeficiente de difusão D , independente da concentração é a seguinte:

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2}. \quad (\text{B.5})$$

A solução da equação de difusão pode ser determinada utilizando Transformadas de Laplace:

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-pt) dt. \quad (\text{B.6})$$

Multiplicando e integrando no tempo, ambos os lados da Equação B.1 por e^{-pt} , encontramos a seguinte integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial W(x,t)}{\partial t} dt = D \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2} dt. \quad (\text{B.7})$$

Assumindo que a ordem de integração e diferenciação pode ser invertida:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial W(x,t)}{\partial t} dt = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x,t) dt, \quad (B.8)$$

podemos utilizar a condição de que $W(x,0) = 0$, para resolver a integral por partes. Portanto,

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x,t) dt = p \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x,t) dt. \quad (B.9)$$

Denominando,

$$\overline{W}(x,t) = \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x,t) dt, \quad (B.10)$$

temos:

$$D \frac{\partial^2 \overline{W}(x,t)}{\partial x^2} = p \overline{W}(x,t). \quad (B.11)$$

Para a solução da Eq. B.10, satisfazemos a condição de que $W(0,t) = W_0$, para $t > 0$. Logo,

$$\overline{W}(0,t) = \int_0^{\infty} e^{-pt} W_0 dt. \quad (B.12)$$

Resolvendo a integral da Eq. B.12, encontramos:

$$\overline{W}(0,t) = \frac{W_0}{p}. \quad (B.13)$$

A solução para a Eq. B.11 é conhecida como:

$$\overline{W}(x,t) = A \exp(-qx). \quad (B.14)$$

Fazendo $x = 0$, na Eq. B.14 e substituindo na Eq. B.13, encontramos $A = W_0/p$. Enquanto, q pode ser conhecido através da substituição da Eq. B.14 na Eq. B.11, como sendo $q^2 = p/D$. Assim,

$$\overline{W}(x,t) = \frac{W_0}{p} \exp(-qx), \quad \text{com } q^2 = p/D. \quad (\text{B.15})$$

Por fim, utilizando a Transformada de Laplace da Eq. B.6 para obtermos $W(x,t)$,

$$\overline{W}(x,t) = \int_0^\infty e^{-pt} W(x,t) dt = \frac{W_0}{p} \exp(-qx), \quad (\text{B.16})$$

A solução é:

$$W(x,t) = W_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (\text{B.17})$$

onde $\operatorname{erf}(z)$ é definida como função erro,

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\kappa^2) d\kappa. \quad (\text{B.18})$$

A Figura B.1 mostra, como exemplo, a solução da equação de difusão normal num meio semi-infinito, para $D=1\text{cm}^2/\text{s}$ e os tempos $t_1=1\text{ s}$, $t_2=2\text{ s}$ e $t_3=3\text{ s}$.

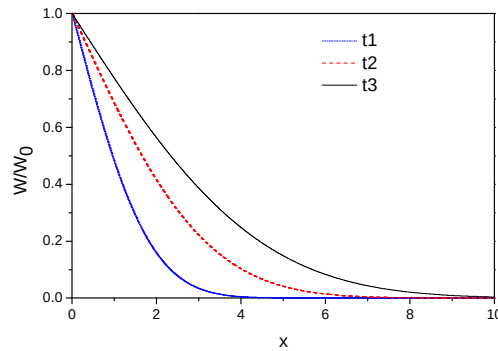


Figura B.1: Exemplo de perfis de concentração, como solução da equação de difusão normal num meio semi-infinito, para os tempos $t_1=1\text{ s}$, $t_2=2\text{ s}$ e $t_3=3\text{ s}$ e $D=1\text{cm}^2/\text{s}$.

TRANSFORMAÇÃO DE BOLTZMANN

Boltzmann (em 1894) mostrou que para certas condições de contorno, em que D (o coeficiente de difusão) é uma função apenas de W , W pode ser expresso em termos de uma única variável $\eta = x/t^{1/2}$ e que a equação de difusão Eq. B.19 pode ser reduzida a uma equação diferencial ordinária pela introdução da nova variável η ^[66].

O passo básico para implementar um teste deste tipo é aproximar as condições para validade da transformação de Boltzmann da equação de difusão unidimensional. Denotando por $W(x,t)$, a concentração local de água no elemento de volume representativo (volume total de água / volume total de elemento), a equação de difusão normal é novamente escrita na forma:

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(W) \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right), \quad (B.19)$$

onde $D(W)$ é a difusividade normal, em função da concentração da espécie difusora.

A equação de difusão normal, Eq.(A.19), pode ser simplificada introduzindo uma nova variável $\eta = x/t^{1/2}$. Utilizando a regra da cadeia e substituindo $\partial\eta/\partial t = -\eta/2t$, encontramos as seguintes equações:

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{1}{2t} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (B.20)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \eta}. \quad (B.21)$$

Introduzindo as Equações B.20 e B.21 na Eq. B.19, encontramos a equação de difusão como função de uma variável apenas:

$$-\frac{1}{2}\eta \frac{dW}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(W) \frac{dW}{d\eta} \right). \quad (\text{B.22})$$

As condições de contorno para o meio semi infinito, dadas pelas Equações B.3 e B.4, podem ser expressas em termos da única variável η (para $t > 0$):

$$W(\eta = 0) = W_0 \quad (\text{B.23})$$

e

$$W(\eta \rightarrow \infty) = 0. \quad (\text{B.24})$$

Desde que, não apenas a Eq. B.22, mas também as condições de contorno são funções apenas de η , as condições apresentadas nas Equações B.23 e B.24 são mantidas para $W(\eta)$. Então uma curva universal poderia ser obtida quando os perfis de concentração W/W_0 (para todos os valores de x e t) forem graficados como função da variável de escala $\eta = x/t^{0.5}$. É possível determinar $D(W)$, por uma simples integração da Eq. B.22, que será dada por:

$$-\frac{1}{2} \int_0^W \eta dW' = \int_0^W d \left(D(W') \frac{dW'}{d\eta} \right), \quad (\text{B.25})$$

que é igual a

$$-\frac{1}{2} \int_0^W \eta dW' = D(W') \frac{dW'}{d\eta} \Big|_{W'=W}, \quad (\text{B.26})$$

$$\text{onde } D(W') \frac{dW'}{d\eta} \Big|_{W'=0} = 0. \quad (\text{B.27})$$

Portanto,

$$D(W) = -(1/2) \left(\frac{d\eta}{dW} \right) \int_0^W \eta(W') dW'. \quad (\text{B.28})$$

Como exemplo, utilizamos a transformação de Boltzmann, com $\zeta = x/\sqrt{Dt}$, na Eq. B.17, e encontramos a seguinte solução simplificada para a equação de difusão no meio semi-infinito:

$$W(\zeta) = W_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\zeta}{2}\right) \right]. \quad (\text{B.29})$$

Esta solução pode ser vista na Figura B.2, para $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ e os tempos $t_1 = 1 \text{ s}$, $t_2 = 2 \text{ s}$ e $t_3 = 3 \text{ s}$:

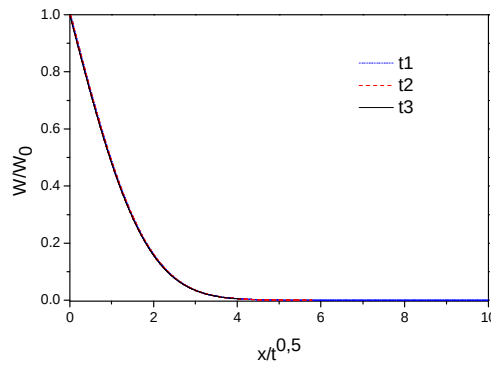


Figura B.2: O gráfico mostra o resultado da transformação de Boltzmann para a equação de difusão num meio semi-infinito, para os tempos $t_1 = 1 \text{ s}$, $t_2 = 2 \text{ s}$ e $t_3 = 3 \text{ s}$ e $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO. DIFUSÃO NORMAL:

No caso em que $W(x,0) = \delta(x)$, o desvio quadrático médio,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx, \text{ pode ser encontrado multiplicando ambos os lados da}$$

Eq. B.1 por x^2 e integrando em todo o espaço:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx = D \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (\text{B.30})$$

Resolvendo a integral encontramos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\Delta x)^2 \rangle = D x^2 \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - 2D \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} dx \quad (B.31)$$

O termo $D x^2 \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} \rightarrow 0$, porque $\frac{\partial W}{\partial x} \rightarrow 0$ mais depressa que x^2 , em $\pm \infty$. Assim, integrando por partes o segundo termo da Equação B.31, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\Delta x)^2 \rangle = -2D \left(xW(x, t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, t) dx \right) \quad (B.32)$$

onde o termo $xW(x, t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$ e $\int_{-\infty}^{+\infty} W(x, t) dx = 1$ é a condição de normalização. Portanto,

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D, \quad (B.33)$$

A solução para o desvio quadrático médio é encontrada com a integração em t da Eq. B.33:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D t \quad (\text{para } t \rightarrow \infty) \quad (B.34)$$

Apêndice C

Difusão Anômala: Meio Semi-Infinito

Qualquer mecanismo de transporte que viola a Eq. B.1 é geralmente referido como difusão anômala. A maioria dos trabalhos sobre difusão anômala se refere a processos, onde o deslocamento quadrático médio varia com o tempo da seguinte forma:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \propto t^\gamma \quad (C.1)$$

Onde o caso $\gamma = 1$ corresponde a difusão normal. Para $\gamma < 1$ a taxa de crescimento do deslocamento quadrático médio é menor que na difusão normal e o transporte é conseqüentemente dito ser subdifusivo. Este regime é especialmente interessante para a interpretação de nossos dados. Por outro lado, para $\gamma > 1$ o deslocamento médio quadrático cresce relativamente rápido e o transporte é dito superdifusivo. O termo anômalo pode ser entendido como uma condição não-gaussiana.

Varias generalizações da equação de difusão foram propostas como modelo de transporte subdifusivo. Uma abordagem muito reveladora é a equação de difusão tempo-fracional relacionada com o movimento Browniano de tempo fractal. Esta generalização da equação de difusão pode ser escrita, para $0 \leq \gamma < 1$, como [\[85,88\]](#):

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} W(x,0) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right). \quad (C.2)$$

onde $\Gamma(1-\gamma)$ é a função gamma e $\partial^\gamma/\partial t^\gamma$ denota o operador derivada tempo-fracional de Riemann-Liouville de ordem γ , definido por:

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{W(x,t')}{(t-t')^\gamma} dt', \quad 0 \leq \gamma < 1 \quad (C.3)$$

ou, para γ negativo, um operador integral fracionário definido por:

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(-\gamma)} \int_0^t \frac{W(x,t')}{(t-t')^{1+\gamma}} dt' \quad \gamma < 0. \quad (C.4)$$

As derivadas fracionárias transformam as equações diferenciais da difusão normal em equações integro-diferenciais. A solução gaussiana clássica é retomada quando $\gamma = 1$.

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO ANÔMALA NUM MEIO SEMI-INFINITO COM D CONSTANTE:

Consideremos primeiramente o caso subdifusivo com D constante e condições de contorno do tipo função delta, isto é.

$$W_\delta(x,0) = \delta(x) \quad (C.5)$$

e

$$W_\delta(x,t) \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad x \rightarrow \pm\infty, \quad (C.6)$$

a solução $W_\delta(x,t)$, da Eq. C.2, é dada pela seguinte solução em série [\[88\]](#).

$$W_\delta(x,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{D_\gamma}} \frac{t^{-\frac{\gamma}{2}}}{t^{\frac{\gamma}{2}}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} \Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2), \quad (C.7)$$

onde $\zeta = |x|/\sqrt{D_\gamma} t^{\gamma/2}$ e D_γ constante.

Podemos tirar vantagem da solução $W_\delta(x,t)$ para encontrar a solução da Eq. C.2 para as condições de contorno do meio semi-infinito. Utilizando o conceito de reflexão numa fronteira [88] e as condições de contorno da função δ , Equações C.5 e C.6, vamos considerar que uma quantidade de substância se movendo ao longo da direção x negativa será refletida por um plano (fronteira) impermeável em $x = 0$ e passará a deslocar-se ao longo da região $x \geq 0$, superpondo-se à outra quantidade de substância que se deslocava inicialmente nesta mesma direção. Desde que a solução original Eq. C.7 é simétrica em $x = 0$, a distribuição da concentração em $x \geq 0$ é a mesma para as condições de contorno do meio semi-infinito, cuja solução da Eq.(B.2) pode ser definida como $\Phi(x,t) = W(x,t) / W_0$.

Substituindo $W(x,t) = W_\delta(x,t)$ e $W_\delta(x,0) = \delta(x)$ na Eq. C.2, podemos integrar em função de x e encontraremos como resultado da reflexão e superposição dos fluidos a seguinte equação:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} 2 \int_x^\infty W_\delta(x',t) dx' - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} 2 \int_x^\infty \delta(x') dx' = D_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} 2 \int_x^\infty W_\delta(x',t) dx' . \quad (C.8)$$

ou

$$\frac{\partial^\gamma \Phi(x,t)}{\partial t^\gamma} - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} \Phi(x,0) = D_\gamma \frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial x^2} , \quad (C.9)$$

onde $\Phi(x,t) = 2 \int_x^\infty W_\delta(x',t) dx'$ é a solução da equação de difusão anômala num

meio semi-infinito. Portanto, $\Phi(x,t)$, pode ser ainda calculado como,

$$\Phi(x,t) = 2 \left(\int_0^\infty W_\delta(x',t) dx' - \int_0^x W_\delta(x',t) dx' \right) \quad (C.10)$$

ou melhor,

$$\Phi(x,t) = 1 - 2 \int_0^x W_\delta(x',t) dx' . \quad (C.11)$$

Na Eq.(C.10) utilizamos a condição de normalização e simetria de

$$W_{\delta}(x, t): \int_0^{\infty} W_{\delta}(x, t) dx = 1/2.$$

Finalmente, substituindo a Equação C.7 dentro da integral na Eq. C.11, teremos:

$$\Phi(x, t) = 1 - \frac{1}{\pi \sqrt{D_{\gamma}} t^{\frac{\gamma}{2}}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2)}{(m-1)!} \int_0^x (-\zeta')^{m-1} dx', \quad (C.12)$$

onde, $\zeta = |x| / \sqrt{D_{\gamma}} t^{\gamma/2}$. Portanto,

$$\Phi(x, t) = 1 - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2)}{(m-1)!} \frac{(-1)^{m-1} \zeta^m}{m}. \quad (C.13)$$

Encontrando como solução para $\Phi(x, t)$:

$$\Phi(\zeta) = 1 - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} \zeta^m}{m!} \Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2). \quad (C.14)$$

A solução para $x \geq 0$ pode ser apenas uma função de $\zeta = x / \sqrt{D_{\gamma}} t^{\frac{\gamma}{2}}$ ($t > 0$),

que reduz ao resultado conhecido $\Phi(\zeta) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^{\zeta/2} \exp(-t^2) dt = 1 - \text{erf}(\zeta/2)$,

quando $\gamma = 1$.

DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO. DIFUSÃO ANOMALA:

Consideremos mais uma vez o caso $W(x, 0) = \delta(x)$. O desvio quadrático médio, $\langle (\Delta x)^2 \rangle$, pode ser encontrado de modo semelhante ao encontrado para a Eq. B.34, multiplicando ambos os lados da Eq. C.2 por x^2 e integrando em todo o espaço e considerando D_{γ} constante:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,0) dx = D_\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2} dx. \quad (C.15)$$

Pela condição $W(x,0) = \delta(0)$, temos $\int_{-\infty}^{+\infty} W(x,0) dx = 1$. Portanto, como definido

$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx$, podemos resolver a Eq. C.15:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle (\Delta x)^2 \rangle = D_\gamma \left[x^2 \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty} - 2D_\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} dx \quad (C.16)$$

O termo $D_\gamma \left[x^2 \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty} \rightarrow 0$, porque $\frac{\partial W}{\partial x} \rightarrow 0$ mais depressa que x^2 , em $\pm \infty$. Assim, integrando por partes o segundo termo da Eq. C.16, temos:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle (\Delta x)^2 \rangle = -2D_\gamma \left(xW(x,t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,t) dx \right) \quad (C.17)$$

onde o termo $xW(x,t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0$ e $\int_{-\infty}^{+\infty} W(x,t) dx = 1$ é a condição de normalização. Portanto,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_\gamma, \quad (C.18)$$

pode finalmente ser integrado a partir da definição de integral fracionária Eq. C.4:

$$\frac{\partial^{-\gamma}}{\partial t^{-\gamma}} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{\partial^{-\gamma}}{\partial t^{-\gamma}} 2D_\gamma. \quad (C.19)$$

Logo,

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_0^t \frac{2D_\gamma}{(t-t')^{1-\gamma}} dt'. \quad (C.20)$$

Fazendo uma mudança de variável para $y = t'/t$, temos:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2 D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \int_0^1 \frac{dy}{(1-y)^\gamma}, \quad (C.21)$$

onde, $\int_0^1 (1-y)^{\gamma-1} dy = \beta(1, \gamma)$, é a função beta, dada pela igualdade abaixo,

$$\beta(x, y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} = \beta(y, x), \quad (C.22)$$

teremos $\beta(1, \gamma) = \frac{\Gamma(1)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(1+\gamma)}$. Portanto,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2 D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \frac{\Gamma(1)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(1+\gamma)}. \quad (C.23)$$

Sendo $\Gamma(1)=1$, encontramos como solução geral para o desvio quadrático médio ^[85], a Eq. C.24:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2 D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(1+\gamma)}. \quad (\text{para } t \rightarrow \infty) \quad (C.24)$$

Como esperado a Eq. B.34 pode ser reencontrada quando fazemos $\gamma = 1$.

Pode ser mostrado que a dimensão fractal da trajetória de um caminho aleatório obedecendo à Eq. C.24 é igual a $2/\gamma$ ^[99].

TRANSFORMAÇÃO DE BOLTZMANN:

Através da equação generalizada, Eq. C.2, nos limites $0 \leq \gamma < 1$, quando a difusividade não é constante, mas função da concentração da espécie difusora, para $x > 0$, podemos eliminar o termo contendo $W(x,0)$ (de acordo com a Eq. C.5) e escrever $\Phi(x,t) = W(x,t)/W_0$. Portanto,

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x, t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} \right). \quad (C.25)$$

Definindo $u = t'/t$ e $\eta = x/t^{\gamma/2}$ e resolvendo inicialmente o lado esquerdo da Equação C.25, podemos assumir Φ como sendo uma função apenas de η ; ou seja,

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x, t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 t^{(1-\gamma)} \frac{\Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{(1-u)^\gamma} du \quad (C.26)$$

onde u é a variável de integração. Portanto, derivando por partes os termos dentro da integral teremos:

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x, t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left[(1-\gamma)t^{-\gamma} \Phi(\eta/u^{\gamma/2}) + t^{(1-\gamma)} \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial t} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} \quad (C.27)$$

Substituindo, $\frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial t} = \left(-\frac{\gamma}{2} \right) \eta t^{-1} \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta}$, na Eq. C.27, encontramos a seguinte relação para o lado esquerdo da Eq. C.25:

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x, t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left[(1-\gamma)t^{-\gamma} \Phi(\eta/u^{\gamma/2}) - \frac{\gamma}{2} \eta t^{-\gamma} \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} \quad (C.28)$$

Resolvendo agora o lado direito da Equação C.25, podemos aplicar a regra da cadeia, $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \eta}$, e encontrar

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right). \quad (C.29)$$

Derivando $\eta = x/t^{\gamma/2}$ temos $\frac{\partial \eta}{\partial x} = t^{-\gamma/2}$, que pode ser substituído na Equação C.29. Logo,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} \right) = t^{-\gamma} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right). \quad (C.30)$$

Igualando as Equações C.28 e C.30, teremos como resultado da Eq. C.25 a seguinte equação integro diferencial:

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left[(1-\gamma) \Phi(\eta/u^{\gamma/2}) - \frac{\gamma}{2} \eta \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right) \quad (C.31)$$

Como esperado, apenas a variável de escala $\eta = x/t^{\gamma/2}$ aparece na Eq.(B.31), bem como nas condições de contorno. Entretanto, é mais conveniente mudar a variável na equação acima para $\lambda = \eta/u^{\gamma/2}$. Então, integrando ambos os lados da Eq. C.31 com relação a η teremos:

$$D_\gamma(\Phi) = \frac{d\eta}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_\infty^\eta d\eta' \int_0^1 \left[(1-\gamma) \Phi(\eta'/u^{\gamma/2}) - \frac{\gamma}{2} \eta' \frac{\partial \Phi(\eta'/u^{\gamma/2})}{\partial \eta'} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} \quad (C.32)$$

desde que $\left(D_\gamma \frac{d\Phi}{d\eta} \right)_{\Phi=0} = 0$, que corresponde a $\eta \rightarrow \infty$.

Substituindo, $du = -\frac{2}{\gamma} \left(\frac{\eta'}{\lambda} \right)^{2/\gamma} \lambda^{-1} d\lambda$ e $\frac{\partial}{\partial \eta'} = \frac{\lambda}{\eta'} \frac{\partial}{\partial \lambda}$, na Eq. C.32 temos:

$$D_\gamma(\Phi) = \frac{d\eta}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_\infty^\eta d\eta' \int_{\eta'}^\infty \left[\frac{2}{\gamma} (1-\gamma) \frac{\Phi(\lambda)}{\lambda} - \frac{\partial \Phi(\lambda)}{\partial \lambda} \right] \frac{(\eta'/\lambda)^{2/\gamma} d\lambda}{(1-(\eta'/\lambda)^{2/\gamma})^\gamma}. \quad (C.33)$$

A Equação C.33 é a generalização da equação de difusão normal, Eq. B.28, para $0 \leq \gamma < 1$ baseado na derivada fracionária no tempo para a difusão anômala. Ela permite determinar $D_\gamma(\eta)$ e $D_\gamma(\Phi)$ a partir da medida dos valores de $\Phi(\eta)$.

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO C.14 PARA GAMMA = 1

A solução da equação de difusão anômala para um meio semi-infinito apresentada como uma série na Equação C.14 pode ser expandida para $\gamma = 1$, o que reproduz o resultado conhecido dado pela Equação B.29.

$$\Phi(x, t) = 1 - 2 \int_0^x W_\delta(x', t) dx' \quad (C.34)$$

com $W_\delta(x, t)$ dado pela Equação C.7,

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{D_\gamma} t^{\frac{\gamma}{2}}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} \Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2), \quad (C.35)$$

onde $\zeta = |x|/\sqrt{D_\gamma} t^{\gamma/2}$ e D_γ constante, encontraremos para $\gamma = 1$ a seguinte relação:

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} \Gamma(m/2) \sin(m\pi/2). \quad (C.36)$$

Considerando a relação trigonométrica, $\sin(m\pi/2) = (-1)^m$ para $m = 1, 3, 5, \dots$ e nulo para m par, teremos:

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{m=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} (-1)^m \Gamma(m/2). \quad (C.37)$$

Definindo $m = 2n + 1$ na Equação C.37 achamos:

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{2n}}{(2n)!} (-1)^n \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (C.38)$$

que pode ser substituída pela identidade, $\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2^n} (2n-1)!!$. Logo,

$$W_{\delta}(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{2n}}{(2n)!} \frac{(-1)^n}{2^n} (2n-1)!! . \quad (C.39)$$

E também por $(2n)! = (2n-1)!! 2^n n!$. Então,

$$W_{\delta}(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\zeta/2)^{2n}}{n!} (-1)^n , \quad (C.40)$$

que tem como resultado da série, a função exponencial; ou seja,

$$W_{\delta}(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \exp(-\zeta^2/4) \quad (C.41)$$

onde $\zeta = x/\sqrt{Dt}$, para $x \geq 0$.

Retornando à Equação C.34 e substituindo $W_{\delta}(x, t)$, teremos:

$$\Phi(x, t) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \frac{\exp(-\zeta'^2/4)}{2\sqrt{Dt}} dx' , \quad (C.42)$$

onde podemos definir $\kappa = \zeta/2$ e encontrar o resultado conhecido pela Equação B.29,

$$\Phi(\zeta) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta/2} \exp(-\kappa'^2) d\kappa' = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\zeta}{2}\right). \quad (C.43)$$

A função erro foi definida na Equação B.18 e $\Phi(x, t) = W(x, t)/W_0$.

Apêndice D

Estudo de Imagem por Ressonância Magnética Nuclear

D.1- PRINCÍPIOS BÁSICOS DE IMAGENS POR RMN:

INTRODUÇÃO:

A compreensão do processo de geração de imagens por ressonância magnética (IRM) envolve alguns conceitos básicos que vão desde princípios clássicos para descrever a evolução temporal da magnetização num sistema físico, passando pela síntese fornecida pela equação de Bloch, até noções dos diferentes tipos de interações magnéticas que ocorrem dentro e fora das estruturas moleculares; inclui também o estudo de pulsos de radiofrequência e pulsos de gradiente na formação dos ecos; abarca os fundamentos matemáticos necessários, como transformada de Fourier, largamente utilizada na reconstrução das imagens, a partir do espaço- $\vec{k}$; envolve informações sobre as diversas seqüências de pulso, cada uma destinada à investigação de uma propriedade física do sistema; além de muitos outros recursos na parte de software e hardware.

Tentaremos resumir alguns destes principais conceitos básicos chamando a atenção para a existência de uma vasta bibliografia. Podemos escolher os dois livros seguintes como exemplos representativos de quase todos os aspectos do problema.

- C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- E Fukushima, Stephen B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1981.

D.1.1- EQUAÇÃO DE BLOCH:

A dependência temporal da magnetização $\vec{M}$, na presença de um campo magnético $\vec{B}(t)$, é descrito quantitativamente pela equação de Bloch^[101],

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_z^0) \vec{k}}{T_1} \quad (D.1.1)$$

Onde o campo $\vec{B}(t)$ é a soma de um campo estático $\vec{B}_0 = B_0 \vec{k}$ mais um campo dependente do tempo $\vec{B}_1(t)$, aplicado perpendicularmente a $\vec{B}_0$, que gira na frequência de precessão de Larmor $f_L = \gamma B_0 / 2\pi$. M_z^0 é o valor de equilíbrio térmico para $\vec{M}$ em presença apenas de $\vec{B}_0$. T_1 e T_2 são, respectivamente, os tempos de relaxação longitudinal e transversal, que caracterizam a evolução do sistema de spin depois de perturbado de seu estado de equilíbrio térmico.

A equação de Bloch descreve muito bem, do ponto de vista fenomenológico, o que acontece num ensemble de spins num líquido.

O processo de autodifusão está associado com o movimento Browniano de moléculas em um material (como líquido) que tem um valor médio em uma temperatura uniforme. A conservação de massa leva a um termo adicional de difusão da magnetização na equação de Bloch: $d\vec{M}(\vec{r}, t)/dt = D \nabla^2 \vec{M}(\vec{r}, t)$, com D sendo a difusividade.

D.1.2- BOBINAS DE RF:

As bobinas de rf são responsáveis por excitar a magnetização e captar o sinal dos spins.

Uma bobina de rf pode ser utilizada, ao mesmo tempo, como bobina de transmissão e bobina de recepção. Entretanto, na busca de melhorar a qualidade da IRM, as bobinas de transmissão podem ser construídas separadamente das bobinas de recepção, assumindo cada qual uma função específica e priorizar o que cada bobina pode oferecer de melhor.

A homogeneidade do campo magnético $\vec{B}_1$, produzido por uma bobina de rf, é uma das principais características de uma bobina de transmissão. Outra característica importante é a amplitude do campo $\vec{B}_1$ gerado por unidade de corrente. A uniformidade da intensidade da IRM e a relação sinal-ruído são reflexos destes dois fatores.

As bobinas de rf geralmente apresentam geometria cilíndrica, cuja orientação do campo $\vec{B}_0$, com relação ao eixo cilíndrico, pode ser axial ou transversal. Mas o campo $\vec{B}_1$ deve necessariamente ser aplicado na direção transversal ao campo de polarização $\vec{B}_0$, para garantir a condição de ressonância.

Apresentamos a seguir algumas bobinas de rf com orientação axial.

Bobina Birdcage (Gaiola de Pássaro):

A idéia básica do funcionamento de uma birdcage é que um campo magnético uniforme transversal é gerado por uma distribuição axial de corrente que varia senoidalmente em torno de um cilindro, isto é, $I(\phi) = I_0 \cos \phi$, onde ϕ é o ângulo azimutal no centro do cilindro. Na prática, a distribuição de corrente é aproximada por uma distribuição discreta de fios ou fitas condutoras e capacitores. A variação senoidal é obtida por um deslocamento

de fase em cada seção da birdcage. A melhor homogeneidade é encontrada quando seu comprimento 'h' é igual ao seu diâmetro 'p'

A birdcage é uma bobina considerada de excelente qualidade, pois sua região uniforme é de 80% do diâmetro. Quando comparadas com bobinas do tipo sela, a birdcage apresenta 40% melhor relação sinal-ruído e uma redução na potencia de rf de aproximadamente 50% para o mesmo B_1 .

A birdcage é uma bobina de volume, o que propicia a aquisição de IRM de objetos inteiros inseridos dentro dela. O numero de elementos que compõem a birdcage pode variar entre 8, 16 e 32.

Apresentamos abaixo um desenho esquemático da birdcage, Figura D.1.1A, e um perfil das linhas campo $\vec{B}_1$, realizadas por simulação, mostrando sua excelente homogeneidade, Fig. D.1.1B, respectivamente.

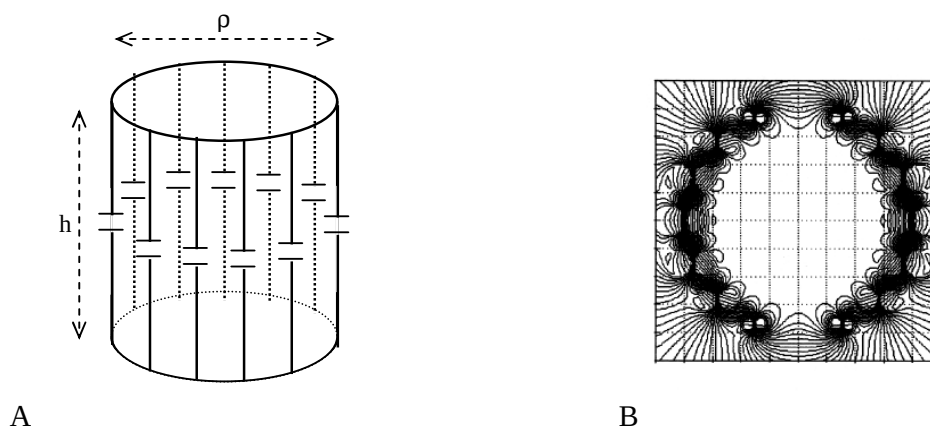


Figura D.1.1: (A) Bobina de rf birdcage e (B) perfil das linhas campo magnético $\vec{B}_1$.

Bobina Sela (Saddle coil):

É um par de bobinas envolvidas numa superfície cilíndrica, cujas extremidades da secção reta formam um ângulo ϕ . Sua geometria é bastante semelhante à de uma sela, como podemos observar na Fig. D.1.2A. E também é uma bobina de volume, como a birdcage.

A máxima homogeneidade é encontrada para $\phi = 120^\circ$ e $h = 4p$, sendo h a altura da bobina e p o diâmetro; a região uniforme é de aproximadamente 60% do seu diâmetro.

Estas bobinas são também usadas como bobinas de gradiente x e y .

Um perfil das linhas de campo $\vec{B}_1$, realizadas por simulação, mostrando a homogeneidade desta bobina, pode ser visto na Fig. D.1.2B.

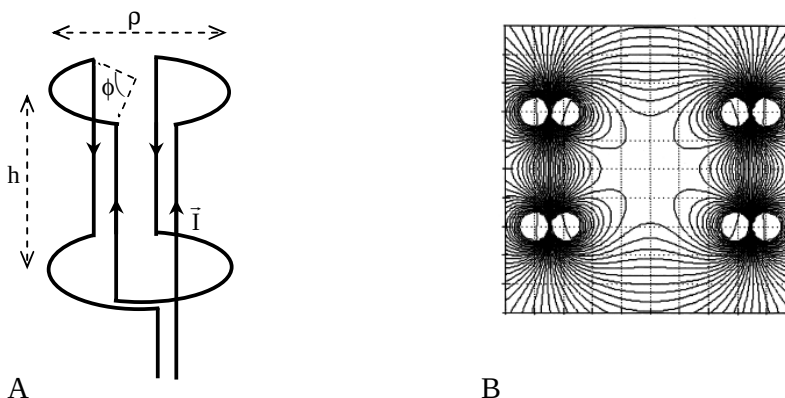


Figura D.1.2: (A) Bobina de rf tipo Sela e (B) perfil das linhas campo magnético $\vec{B}_1$.

D.1.3 – HOMOGENEIDADE DA BOBINA DE RF:

É importante que a amostra seja colocada da melhor forma possível sobre esta região homogênea da bobina de rf para que não haja perda do sinal de rf e isso possa comprometer o resultado do perfil adquirido a partir da imagem. A perda do sinal na região inhomogênea da bobina de rf é provocada pela diferença no campo de rf, que gira a magnetização em ângulos menores do que o determinado pelo valor do pulso produzido. Ou seja, um pulso de 90° , calibrado na região homogênea da bobina de rf, quando acionado sobre a amostra, faz girar a magnetização local de uma região não homogênea, de um ângulo que pode ser bem menor. Isto proporciona uma menor intensidade na amplitude do sinal de rf. A Figura D.1.3 mostra o efeito da inhomogeneidade

do campo de rf sobre a IRM de uma amostra de zeólita. A região escura, no lado esquerdo da imagem, é o artefato na região não homogênea da bobina.

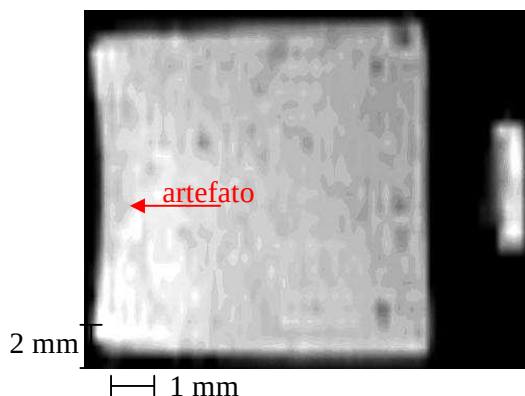


Figura D.1.3:- A região escura, do lado esquerdo da IRM da amostra de zeólita, é um artefato produzido pela inhomogeneidade do campo de rf. A referência pode ser observada do lado direito. Resolução do pixel de 2 x 1 mm.

D.1.4- PULSO DE RF:

O pulso de radio frequência (rf) é bastante conhecido em RMN. Ele é o responsável por excitar o sistema de spins nucleares dentro do magneto. Mas, para que isto ocorra e as condições de ressonância sejam satisfeitas, duas condições são necessárias: $\vec{B}_1$ deve ser aplicado na direção transversal ao campo B_0 , como já foi dito anteriormente e deve girar com a mesma frequência de Larmor do spin do núcleo de interesse. O pulso de rf faz com que a magnetização de equilíbrio M_0 sofra um torque e gire, no referencial girante, de um ângulo $\alpha = -\gamma \cdot B_1 \cdot \tau$, ao redor do eixo de $\vec{B}_1$. Assim, os pulsos de 90° e de 180° podem ser ajustados de acordo com a duração τ ou módulo de $\vec{B}_1$, necessária para girar a magnetização de 90° e

180° , respectivamente. O tempo necessário para flipar os spins é determinado pela amplitude do campo magnético $\vec{B}_1$, que é muito menor que a intensidade do campo magnético estático $\vec{B}_0$, $B_1 \ll B_0$.

Na presença de um gradiente do campo B_0 o pulso de rf ainda pode ser acertado para cobrir regiões maiores ou menores, no espaço das frequências; excitando a amostra por inteira ou apenas uma pequena região. Esta seletividade espacial é de fundamental importância na criação das seqüências de pulso utilizadas em IRM.

Existe uma variedade de pulsos de rf que foram propostos para atingir resultados específicos, porém o mais utilizado é o descrito por uma função sinc. A característica principal desta função é a sua precisão em excitar faixa de frequências bastante definidas, na amostra, contribuindo consideravelmente com a resolução espacial da IRM. Além disso, seu tempo de duração pode ser facilmente alterado produzindo pulsos de diferentes classificações. Por exemplo, um pulso não seletivo, conhecido como pulso duro (hard pulse), que geralmente tem a duração de microssegundos; ou então, um pulso seletivo (soft pulse), que geralmente tem a duração de milissegundos. A função sinc é apresentada na Fig. D.1.4.

$$\text{sinc}(\omega_L \tau) = \frac{\sin(\omega_L \tau)}{\omega_L \tau} \quad (\text{D.1.2})$$

$$\text{onde } \omega_L = \gamma |\vec{B}_1| \quad (\text{D.1.3})$$

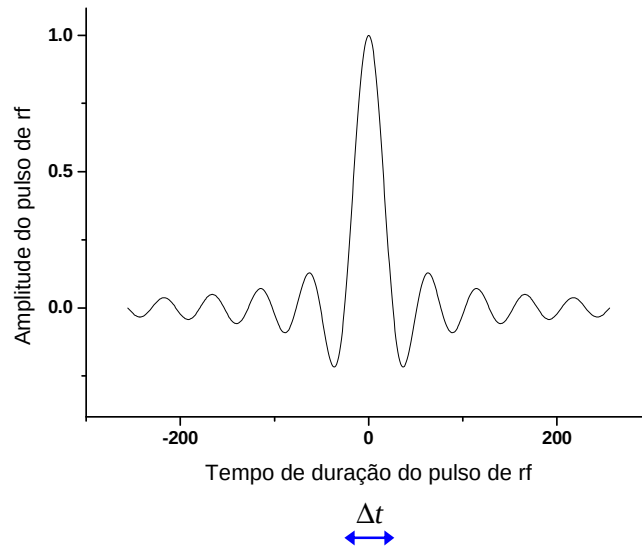


Figura D.1.4: Gráfico da função sinc, $\Delta t = 2\pi/\Delta\omega$.

A Transformada de Fourier (TF) dá a forma do pulso de rf no espaço das freqüências, veja Fig. D.1.5. A seta nos dois gráficos indica a relação inversa existente entre a largura do pulso (entre os dois primeiros nós: $\text{sinc}(\tau) = 0$) no domínio do tempo e no domínio da freqüência, $\Delta t = 2\pi/\Delta\omega$.

$$TF = FFT(\text{sinc})$$

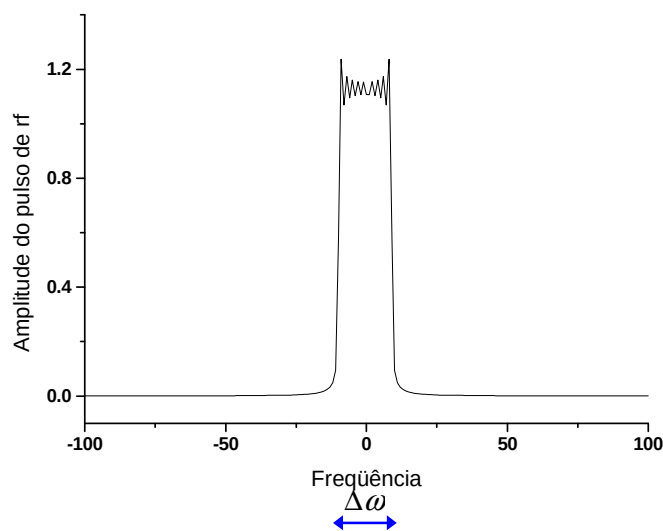


Figura D.1.5: Gráfico da TF da função sinc, $\Delta\omega = 2\pi/\Delta t$.

D.1.5- Imagem por RMN:

A Imagem por Ressonância Magnética Nuclear (IRM) bi-dimensional é constituída por pequenos elementos de área denominados pixels, veja Figura D.1.6. A cada pixel é associado um número que representa uma quantidade física ou parâmetro, da amostra em estudo, como por exemplo, a densidade de spins. Nas imagens tridimensionais, é necessário considerar mais uma dimensão, com a qual será formado um pequeno elemento de volume chamado voxel. Estes números são convertidos em tons de cinza para formar a imagem visual. Dentre os parâmetros de IRM mais conhecidos podemos encontrar a densidade de spins, os tempos de relaxação longitudinal T_1 e transversal T_2 .

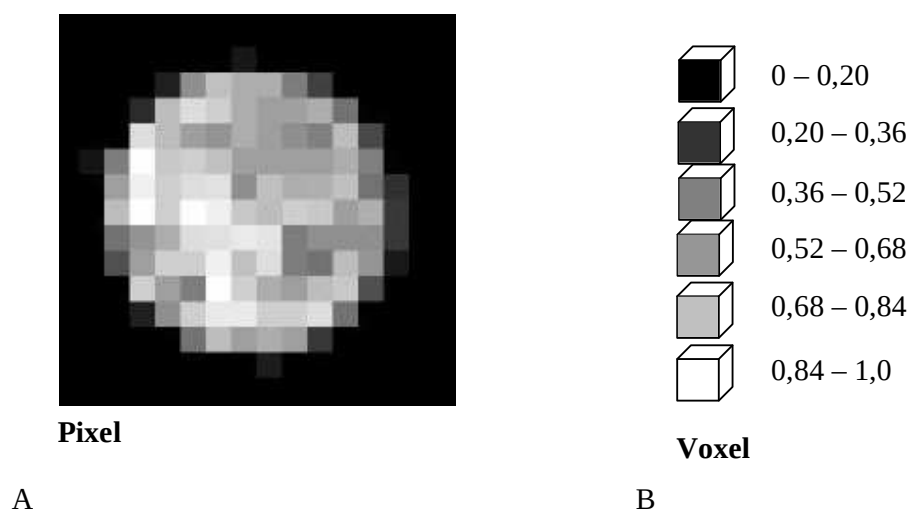


Figura D.1.6: (A) Visualização dos Pixel numa IRM axial de uma amostra de zeólita (B) Ilustração do Voxel da imagem convertidos em tons de cinza a partir dos números que representam os parâmetros físicos da amostra através da intensidade do sinal de ressonância.

D.1.6- GRADIENTES DE CAMPO MAGNÉTICO:

Os gradientes do campo magnético $B_0\vec{k}$ são as peças chave na geração da IRM. São eles os responsáveis por criar uma codificação espacial dos sinais de ressonância vindo de cada região da amostra. O valor B_0 do campo magnético homogêneo externo é espacialmente modificado na presença dos gradientes do campo magnético, o que gera a precessão dos spins em frequências de Larmor diferentes.

O primeiro passo na formação de uma IRM é escolher a fatia da amostra que queremos observar. Para tal, utilizamos um **gradiente de seleção** aplicado, por exemplo, na mesma direção do campo magnético homogêneo. Desta forma, para cada secção ou plano transversal à direção do gradiente de seleção, encontraremos, como já foi dito, uma frequência de Larmor definida.

Durante a aplicação do gradiente de seleção é empregado um pulso de rf seletivo que vai girar a magnetização ao longo do plano escolhido, definindo também sua espessura. Após o pulso de rf, a magnetização transversal apresenta-se em fase, como mostra a Fig. D.1.7.

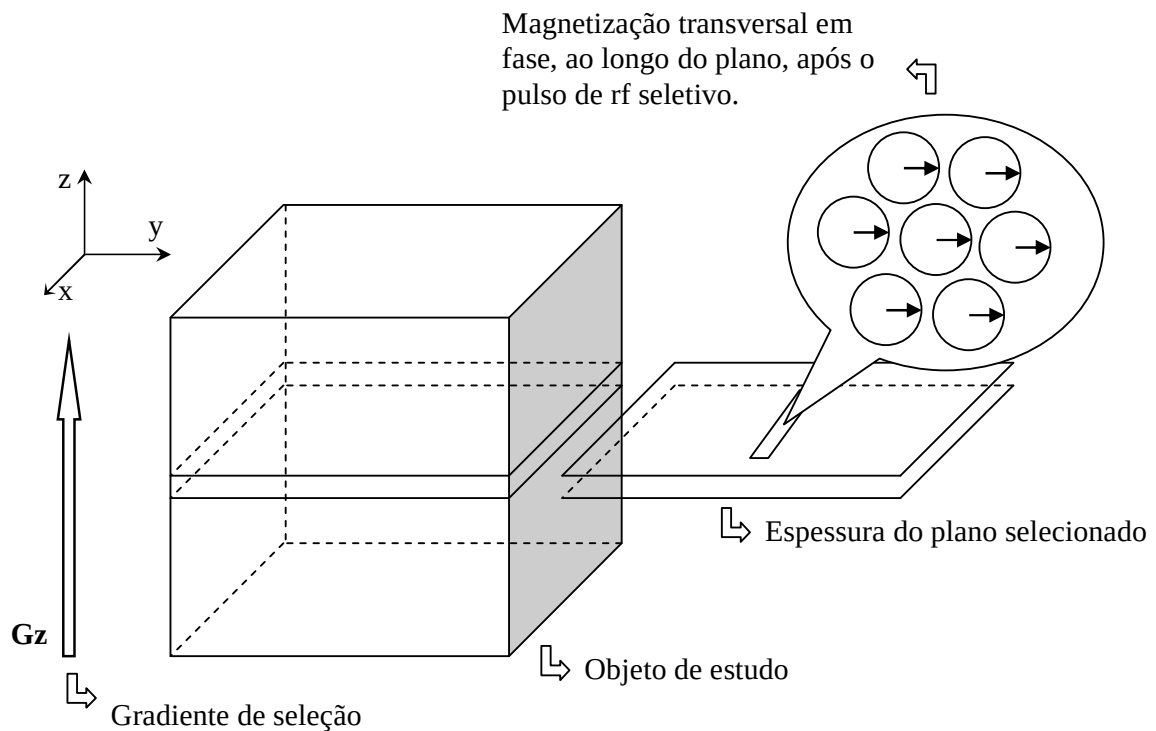


Figura D.1.7: Seleção de uma secção de um objeto, na geração da IRM, com a ajuda do gradiente de seleção G_z .

O gradiente de seleção foi aplicado na direção z . Portanto, é necessário ainda produzir gradientes de campo magnético nas direções x e y a fim de obtermos informação local do sinal da magnetização em cada elemento de volume da secção escolhida.

Suponha aplicado na direção x , um **gradiente de codificação de fase**, que produzirá pequenas diferenças de fase na magnetização transversal, ao longo da direção x . Ou seja, o plano selecionado está agora dividido em regiões menores, cada qual caracterizada por uma fase na magnetização transversal. Veja Figura D.1.8.

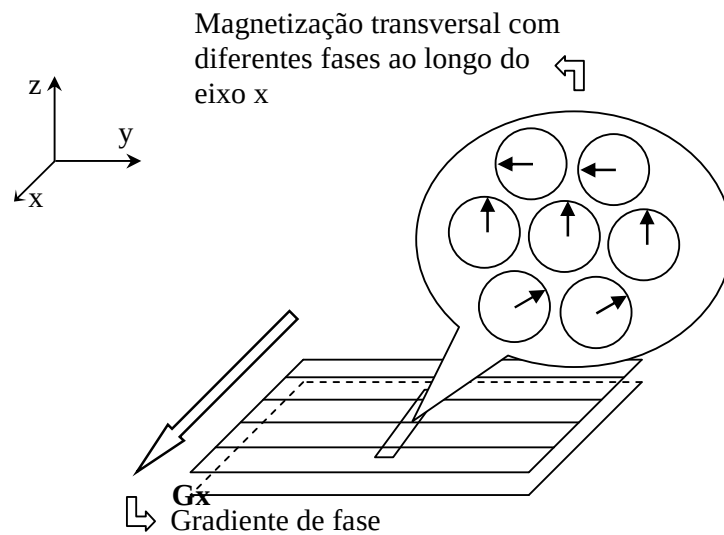


Figura D.1.8: Plano selecionado do objeto, na construção da IRM, dividido em regiões menores pela fase da magnetização transversal, com a ajuda do gradiente de codificação de fase G_x .

Para completar a localização espacial do sinal de ressonância é aplicado um **gradiente de leitura**, na direção y. Com isso, o campo magnético nesta direção fica gradualmente diferente nesta direção. Veja Figura D.1.9.

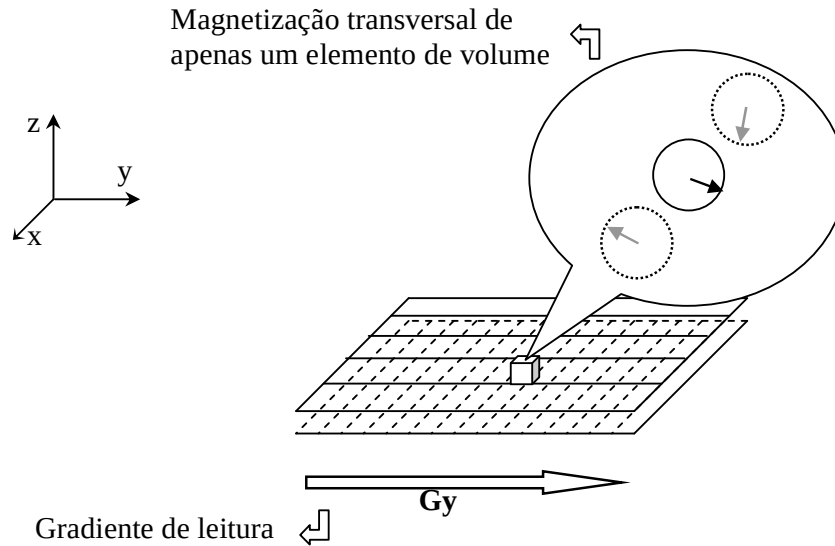


Figura D.1.9: Localização espacial do sinal de ressonância vindo de um pequeno elemento de volume, após a aplicação de três gradientes de campo magnético, G_z , G_x e G_y .

D.1.7- DENSIDADE DE SPIN E ESPAÇO- $\vec{k}$:

Como uma imagem a partir da densidade de spin e outros parâmetros físicos pode ser reconstruída do sinal de NMR? Desde os artigos originais de imagem, em 1973 ^[102, 103], vários métodos foram propostos. Mas foi Mansfield quem introduziu o conceito de $\vec{k}$ no espaço recíproco.

É sobre este espaço- $\vec{k}$, como é conhecido, que iniciamos uma breve abordagem. O gradiente de campo magnético resulta numa variação linear do campo magnético na região da amostra. Isto significa que a frequência de Larmor dos spins mostrará uma dependência espacial similar. Definida como ^[60],

$$\omega(\vec{r}) = \gamma \vec{B}_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (\text{D.1.4})$$

onde,

γ = fator giromagnético

ω = frequência de Larmor

G = gradiente do campo magnético

B_0 = campo magnético externo

O elemento de volume dV numa região na vizinhança de $\vec{r}$ da amostra apresenta uma densidade de spin $\rho(\vec{r})$. O sinal produzido pelo spin será dado por

$$dS(\vec{G}, t) = \rho(\vec{r}) dV \exp[i(\gamma B_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r})t] \quad (D.1.5)$$

Na condição de ressonância, o sinal obtido oscilará com $\gamma \vec{G} \cdot \vec{r}$. Podemos então escrever para o *referencial girante* a integral da amplitude do sinal, como:

$$S(t) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(i \gamma \vec{G} \cdot \vec{r} t) d^3 \vec{r} \quad (D.1.6)$$

Note que esta integral tem a forma de uma Transformada de Fourier (TF). Para tornar isso mais óbvio introduzimos o conceito de vetor de espaço recíproco $\vec{k}$, dado por:

$$\vec{k} = \frac{1}{2\pi} \gamma \vec{G} t \quad (D.1.7)$$

O módulo de $\vec{k}$ é expresso em unidade de espaço recíproco, m^{-1} , apresentando o gradiente (leitura ou seleção) e o tempo (fase) como variáveis. Portanto, a direção de $\vec{k}$ é determinada pela direção do gradiente. No formalismo do espaço- $\vec{k}$, o conceito de TF e seu inverso leva à relação fundamental para IRM,

$$S(\vec{k}) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (D.1.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \iiint S(\vec{k}) \exp(-i 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 \vec{k}, \quad (D.1.9)$$

sendo $S(\vec{k})$ e $\rho(\vec{r})$ mutuamente conjugados.

O sinal gerado pela magnetização transversal, baseada na seqüência de pulsos spin eco da Figura D.1.10, pode ser encontrado como solução da Equação de Bloch, Eq. D.1.1, para se deduzir a Eq. D.1.8:

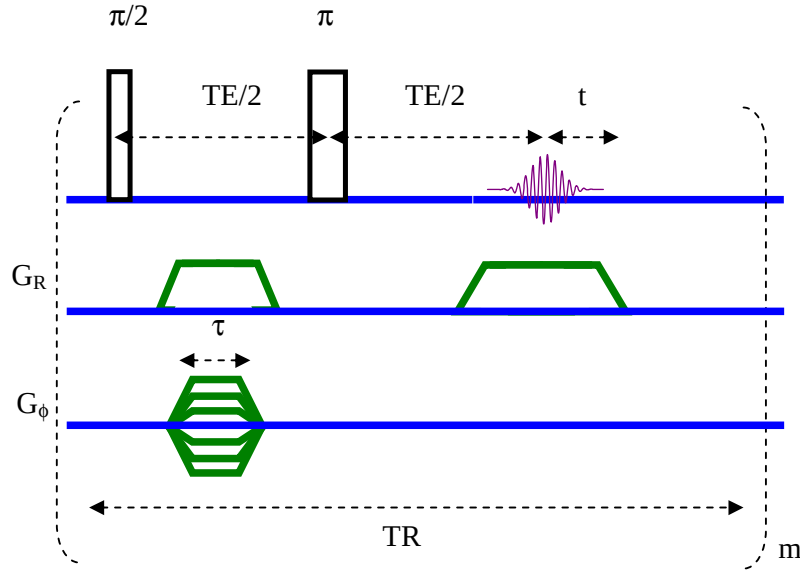


Figura D.1.10: Seqüência de pulso eco de spin, onde TE é o tempo de formação do eco de spin, TR é o tempo de repetição da seqüência, m é o número de repetições, G_ϕ e G_R são os gradientes de fase e de leitura, respectivamente, t é a diferença entre o tempo de aquisição e o tempo de eco e τ é a duração do gradiente de fase.

Considere já selecionado um plano do objeto. A solução da equação de Bloch para a magnetização transversal num elemento de área é dada como,

$$dM_{\perp} = \rho(x, y) \exp(i\gamma G_R x \tau) \exp(i\gamma G_\phi y \tau) \exp[-i\gamma G_R x (\tau + t)] dx dy, \quad (D.1.10)$$

onde G_ϕ e G_R são os gradientes de fase e de leitura, respectivamente, t é a diferença entre o tempo de aquisição e o tempo de eco e τ é a duração do gradiente de fase.

Simplificando a Eq. D.1.10, teremos:

$$dM_{\perp} = \rho(x, y) \exp(i\gamma G_{\phi} y \tau) \exp(-i\gamma G_R x t) dx dy . \quad (D.1.11)$$

A magnetização transversal total do plano selecionado é dada pela integração da Eq. D.1.11:

$$M_{\perp} = \iint \rho(x, y) \exp(i\gamma G_{\phi} y \tau) \exp(-i\gamma G_R x t) dx dy . \quad (D.1.12)$$

Substituindo os termos dentro das exponenciais na Eq. D.1.12 por

$$k_x = \frac{1}{2\pi} \gamma G_R (-t) \quad (D.1.13)$$

e

$$k_y = \frac{1}{2\pi} \gamma G_{\phi} \tau \quad (D.1.14)$$

encontramos como solução,

$$M_{\perp} = \iint \rho(x, y) \exp(i2\pi k_y y) \exp(i2\pi k_x x) dx dy \quad (D.1.15)$$

ou, de uma forma mais geral,

$$M_{\perp} = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (D.1.16)$$

que é a mesma Eq. D.1.8.

Consideremos, como exemplo, que foi selecionado um plano de um objeto quadrado com densidade de spin constante, $\rho(x, y) = \rho_0$. As dimensões x e y do quadrado no plano são: $-L/2 \geq x \geq L/2$ e $-L/2 \geq y \geq L/2$.

Partindo da Eq. D.1.8, temos ^[104]:

$$S(\vec{k}) = \iiint \rho(x, y, z) \exp(i2\pi k_x \cdot x) \exp(i2\pi k_y \cdot y) dx dy dz . \quad (D.1.17)$$

A densidade de spin do plano selecionado, com espessura Δz , é dada pela por:

$$\rho(x, y) = \int_{z_0 - \Delta z / 2}^{z_0 + \Delta z / 2} \rho(x, y, z) dz = \rho_0 . \quad (D.1.18)$$

Substituindo Eq. D.1.18 na Eq. D.1.17, teremos,

$$S(k_x, k_y) = \rho_0 \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(i2\pi k_x \cdot x) \exp(i2\pi k_y \cdot y) dx dy . \quad (D.1.19)$$

A solução da integral na Eq. D.1.19 é dada por:

$$S(k_x, k_y) = \rho_0 \left(\frac{1}{i2\pi k_x} e^{i2\pi k_x x} \right) \Big|_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1}{i2\pi k_y} e^{i2\pi k_y y} \right) \Big|_{-L/2}^{L/2} \quad (D.1.20)$$

ou ainda, como uma função sinc,

$$S(k_x, k_y) = \rho_0 \text{sinc}(\pi k_x L) \text{sinc}(\pi k_y L) . \quad (D.1.21)$$

onde k_x e k_y são dados pelas Eq's. D.1.13 e D.1.14, respectivamente.

Portanto, a função que codifica o sinal de NMR de um objeto quadrado com densidade de spin constante é uma função sinc. Obviamente, se fizermos a TF inversa da função sinc encontraremos a densidade constante de spins num quadrado no plano x e y. Na prática devemos efetuar uma transformada discreta já que o espectrômetro faz uma amostragem discreta do espaço- $\vec{k}$. Para isto devemos percorrer os diferentes valores de k_x e k_y no espaço- $\vec{k}$, variando o gradiente de fase ^[105] em incrementos ΔG_y ($G_\phi = m\Delta G_y$) e variando o tempo t em incrementos Δt ($t = n\Delta t$), nas Eq's. D.1.13 e D.1.14:

$$k_y = \frac{1}{2\pi} \gamma m \Delta G_y \tau, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm 128 \quad (D.1.22)$$

$$k_x = \frac{1}{2\pi} \gamma G_R n \Delta t \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm 128 \quad (D.1.23)$$

onde n e m são inteiros e estamos supondo uma matriz de 256 x 256.

D.1.8- CONTRASTE EM IRM:

Diferentemente de Imagens por Raios-x, em que a atenuação do sinal produzida por variações de densidade é a única fonte de contraste disponível, em IRM, o contraste na imagem é determinado não somente pela densidade dos núcleos observados, mas também por outros parâmetros que refletem características moleculares da matéria condensada.

Dentre estes parâmetros estão os tempos de relaxação T_1 e T_2 , relacionados respectivamente com a interação spin-rede e spin-spin; o deslocamento químico μ , que vem do acoplamento mútuo de spins nucleares e são característicos de conformação e configuração molecular; D , a constante de difusão; ρ , a densidade de spins; e outros parâmetros.

O contraste na imagem, Eq. D.1.24, pode ser expressado como uma função de todos estes parâmetros, onde “ f ” depende do protocolo de aquisição dos dados.

$$C_{\alpha,\beta} = f(\rho, T_1, T_2, \mu, D, \dots) \quad (D.1.24)$$

Geralmente, o contraste na imagem é linear na densidade de spins e ponderado por uma função exponencial do parâmetro que se pretende dar relevância.

O contraste em imagens é muito importante para mostrar diferenças significativas entre regiões α e β em uma amostra, mesmo que a resolução da imagem não seja alta. Existem substâncias conhecidas como agentes de contraste, que são utilizadas para melhorar o contraste numa IRM. Elas interferem consideravelmente nos tempos de relaxação da magnetização, tornando possível realizar imagens com diferentes definições de contraste.

Realizamos algumas IRM em nosso laboratório para mostrarmos como simples modificações nos tempos de eco, TE , e tempos de repetição, TR , podem definir diferenças de contraste entre T_1 e T_2 , veja Figura D.1.11.

Como exemplo, utilizamos um **limão verde** e utilizamos uma sequência de eco spin multi-fatia (Spin Eco Multi-Slice). As duas primeiras fatias são transversais: para primeira IRM, $TE = 9 \text{ ms}$ e $TR = 200 \text{ ms}$, Fig. (A); e para a segunda IRM, $TE = 200 \text{ ms}$ e $TR = 2500 \text{ ms}$, fig. (B). As duas últimas fatias são

axiais: para a penúltima IRM, $TE = 15\text{ ms}$ e $TR = 1500\text{ ms}$, fig. (C); e para a última IRM, $TE = 250\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$, fig. (D). Todas as imagens foram realizadas com número de médias $AV = 2$, as dimensões da matriz de 256×128 e campo de visão de $64 \times 64\text{ cm}$

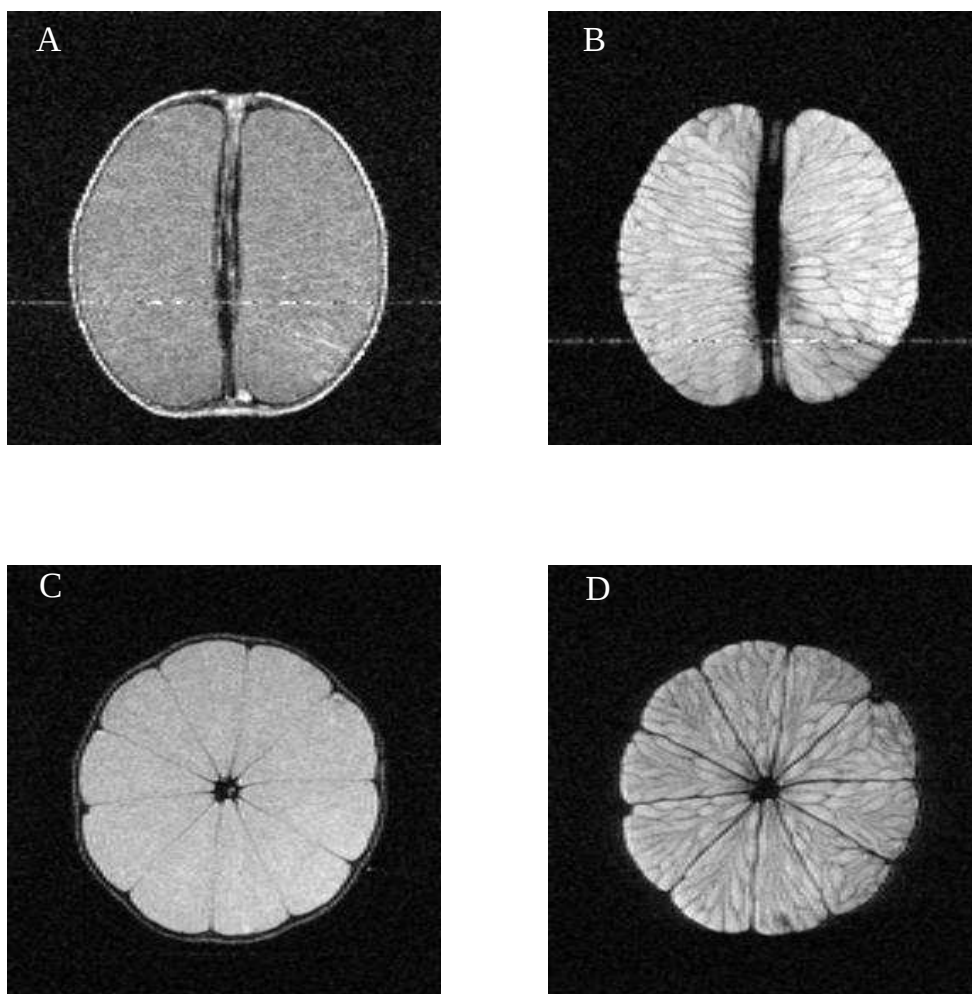


Figura D.1.11: Dois exemplos de contrastes, por T_1 e T_2 , numa IRM do limão verde, utilizando o protocolo SEMS. (A) $TE = 9\text{ ms}$ e $TR = 200\text{ ms}$. (B) $TE = 200\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$. (C) $TE = 15\text{ ms}$ e $TR = 1500\text{ ms}$. (D) $TE = 250\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$. Para todas as IRM $AV = 2$.

D.2- SEQÜÊNCIAS DE PULSO:

D.2.1- SEQÜÊNCIA DE ECO DE SPIN BÁSICA:

A seqüência de eco de spin, Figura D.2.1, (também apresentada na Figura D.1.10) é caracterizada por dois pulsos seletivos, de 90^0 e 180^0 , responsáveis pela formação do eco. O gradiente de seleção (na direção z) é aplicado juntamente com estes dois pulsos.

O gradiente de fase (na direção y), que é progressivamente incrementado nesta seqüência, é acionado entre o pulso de 90^0 e o pulso de 180^0 , de forma a não interferir na formação do eco. Após o pulso seletivo de 180^0 o gradiente de leitura (na direção x) estará presente durante toda a formação do eco.

Para produzir uma única imagem de um plano de 256×128 pixel é necessário repetir 128 vezes a seqüência de pulso spin eco. Efetuando as 128 modificações na amplitude do gradiente de fase. Caso seja útil melhorar a relação sinal-ruído, a seqüência total deverá ser repetida para aumentar o número de médias.

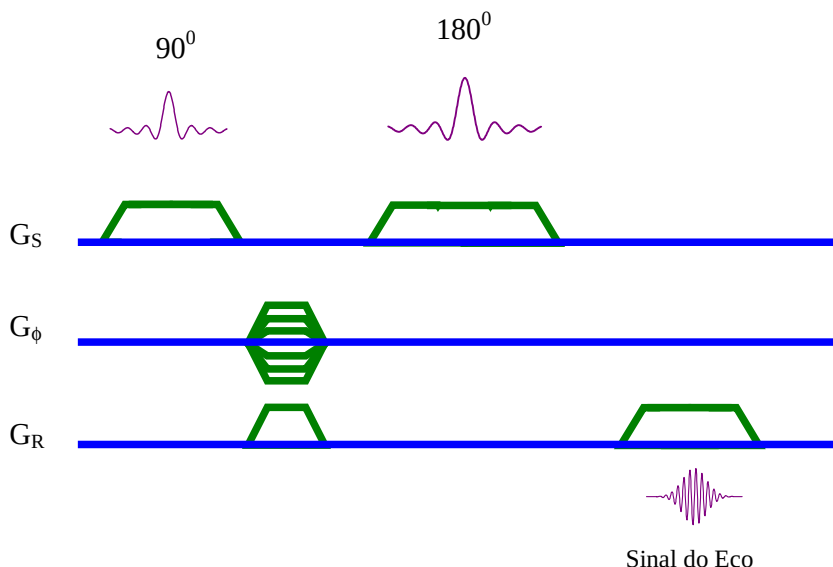


Figura D.2.1: Seqüência de pulso **eco de spin básica** em IRM usando métodos de Transformada de Fourier em 2D.

Nas seqüências de pulso destinadas à formação de IRM, um cuidado especial deve ser levado em consideração com relação aos gradientes de seleção na presença de um pulso de rf seletivo. Durante os pulso de rf seletivo a magnetização não apenas gira de um ângulo $\pi/2$ senão que também as isocromatas sofrem apreciável defasagem. Por conta disso, gradientes de correção conhecidos como **gradientes de inversão** são adicionados à seqüência de pulso a fim de remover este efeito. O gradiente de inversão é aplicado entre os dois pulso de rf e tem a metade do tempo de duração do gradiente de seleção. A Figura D.2.2 mostra uma seqüência de spin eco básica com o gradiente de inversão incluído.

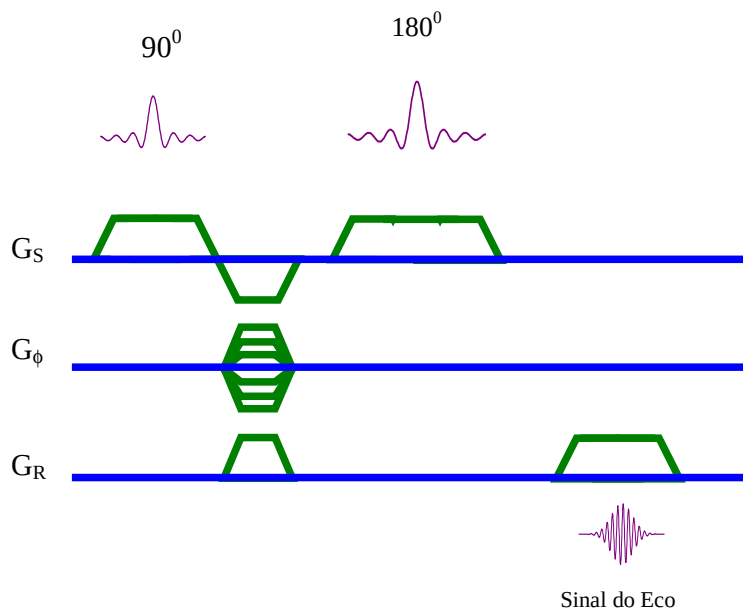


Figura D.2.2: Seqüência de pulso **spin-eco básica** em imagem por RMN usando o método de Transformada de Fourier em 2D incluindo o **gradiente de inversão**.

D.2.2- A SEQUÊNCIA DE INVERSÃO-RECUPERAÇÃO; CÁLCULO DE T_1 :

A SEQUÊNCIA DE INVERSÃO-RECUPERAÇÃO:

Na sequência de inversão – recuperação, Figura D.2.3, a magnetização é colocada inicialmente em equilíbrio termodinâmico antes que o pulso de inversão de 180° seja aplicado. Após um tempo ' t ' o pulso de 90° gira a magnetização para o plano transversal. A leitura é feita sobre o sinal do FID.

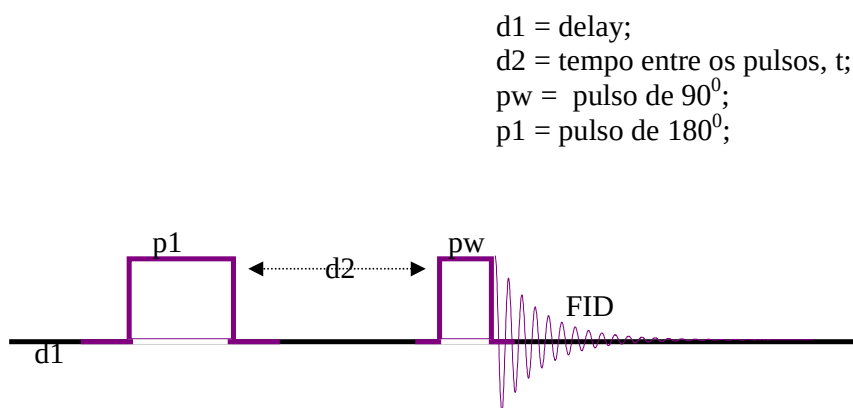


Figura D.2.3: Sequência Inversão-Recuperação utilizada nas medidas de tempo de relaxação longitudinal T_1 .

Para todos os propósitos práticos o vetor magnetização assume seu valor e posição de equilíbrio M_0 depois de um tempo igual a 3, 4 ou 5 vezes o valor de T_1 , o que corresponde a 90%, 96% e 98% de M_0 , respectivamente; veja um exemplo na Fig. D.2.4.

Esta sequência de pulso é excelente para mostrar pequenas diferenças de T_1 entre tecidos.

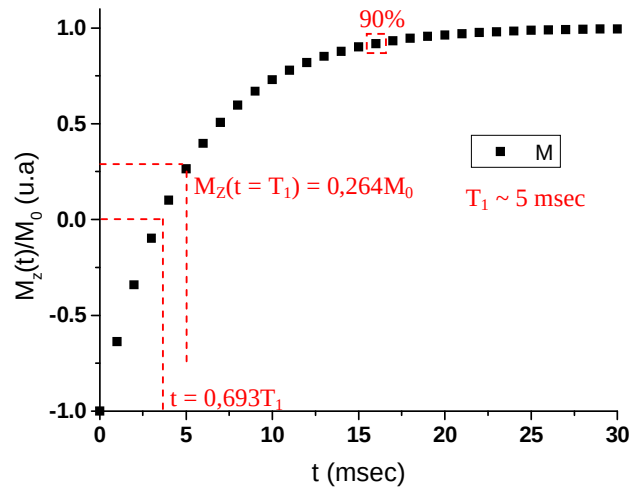


Figura D.2.4: Exemplo do comportamento exponencial da magnetização longitudinal definida por T_1 , na Sequência de Inversão Recuperação.

CÁLCULO DE T_1 :

A magnetização na direção z é dada pela Eq. D.1.1 como:

$$M_z(t) = [M_z(0) - M_0] \exp(-t/T_1) + M_0 \quad (D.2.1)$$

onde M_0 é a magnetização de equilíbrio, $M_z(0)$ a magnetização inicial e T_1 o tempo de relaxação longitudinal.

Para $t = 0$, $M_z(0) = -M_0$. Portanto,

$$M_z(t) = [1 - 2 \exp(-t/T_1)] M_0 \quad (D.2.2)$$

Quando $M_z(t) = 0$ temos da Eq. D.2.2:

$$\exp(-t/T_1) = \frac{1}{2}. \text{ Então, } t = -\ln(1/2) T_1. \quad (D.2.3)$$

Logo,

$$t = 0,693 T_1 \quad (D.2.4)$$

ou ainda,

$$T_1 = 1,45t \quad (D.2.5)$$

Podemos ainda calcular T_1 de outra forma. Substituindo $t = T_1$ na Eq. D.2.2 teremos para a componente da magnetização na direção z a seguinte relação:

$$M_z(T_1) = 0,264M_0 \quad (D.2.6)$$

D.2.3- A SEQUÊNCIA CPMG; CÁLCULO DE T_2 :

A SEQUÊNCIA CPMG (Carr – Purcell – Meiboom – Gill):

A sequência CPMG, também conhecida como Trem de Eco, é constituída inicialmente por um pulso de 90° e, em seguida, por diversos pulsos de 180° . O primeiro pulso gira a magnetização de equilíbrio para o plano transversal e os demais pulsos refocalizam esta magnetização, produzindo múltiplos ecos.

Na sequência original proposta por Carr e Purcell, em 1954, todos os pulsos de rf eram aplicados ao longo do mesmo eixo. Entretanto, na intenção de reduzir erros de fase acumulativa de qualquer imperfeição na repetição dos pulsos de 180° , Meiboom e Gill propuseram, em 1958, uma modificação na qual aplicaram os pulsos de refocalização na direção ortogonal àquela do pulso de excitação, veja Figura D.2.5.

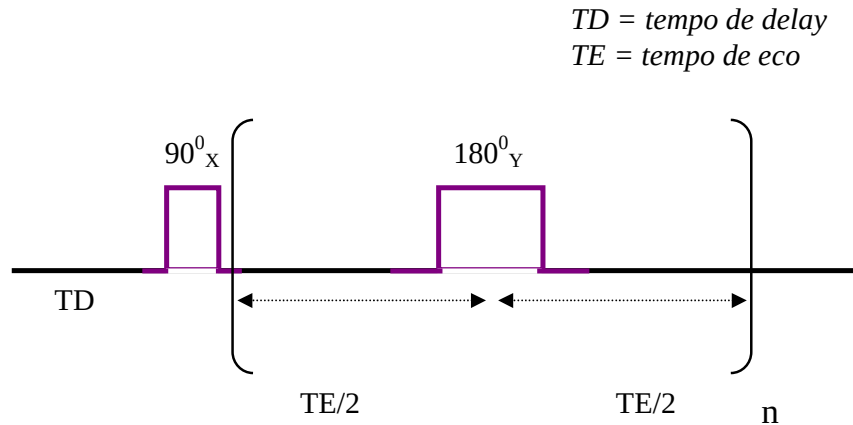


Figura D.2.5: Seqüência de CPMG utilizada nas medidas do tempo de relaxação transversal T_2 ;

Portanto, em CPMG, o efeito da inhomogeneidade do campo externo é eliminado e a magnetização é refocalizada repetidas vezes, tornando possível medir o tempo de relaxação transversal T_2 , como se o campo produzido pelo magneto fosse perfeitamente homogêneo e eliminando o efeito da difusão.

CÁLCULO DE T_2 :

A magnetização transversal é dada pela Eq. D.1.1 como:

$$M_{xy}(t) = M(0) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right). \quad (D.2.7)$$

Fazendo $t = T_2$,

$$M_{xy}(t) = 0,368 M(0) \quad (D.2.8)$$

onde, $M_{xy}(t)$ é a magnetização transversal num instante 't'.

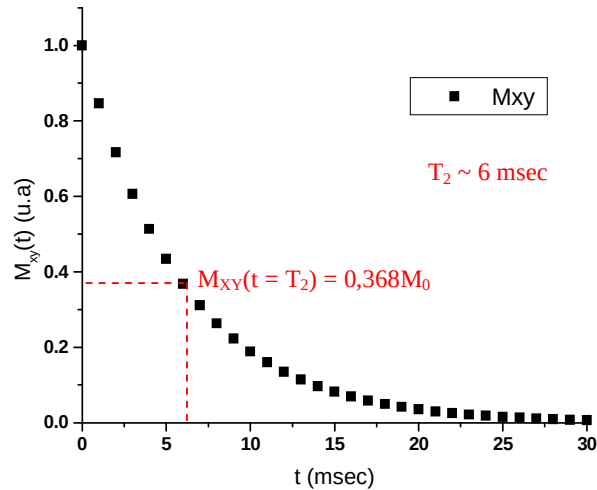


Figura D.2.6: Relaxação da magnetização transversal, decaimento exponencial por T_2 .

D.2.4- A SEQUÊNCIA DE ECO DE GRADIENTE:

É uma sequência que utiliza apenas um pulso de radio frequência (rf) para obter o sinal do eco. Mas, para tanto, é necessário empregar um gradiente de leitura e um gradiente de inversão (com sinal oposto e mesma direção) exercendo em conjunto a mesma função que o pulso de 180° , numa sequência de spin eco, após o pulso de 90° .

Numa sequência de eco de gradiente podemos dispor tanto de pulso seletivo quanto de pulso não seletivo. A escolha do pulso vai definir, de certa forma, se a imagem será em 2D ou 3D.

O pulso de rf seletivo é usado para gerar uma imagem em 2D, necessitando para isso de um gradiente de seleção numa dada direção e requerendo apenas um gradiente de codificação de fase e um gradiente de leitura, nas duas direções restantes.

Para uma imagem em 3D não é necessário aplicar pulsos seletivos nem gradientes de seleção. Veremos a seguir a sequência para imagens em 3D.

A seqüência de eco de gradiente, veja Figura D.2.8, utiliza um pulso duro de rf (não seletivo) para a excitação total da amostra. Dois gradientes de codificação de fase e um gradiente de leitura são aplicados em direções ortogonais entre si. Desta forma as imagens são adquiridas nos três planos cartesianos, em curto tempo.

Dependendo da quantidade de água na amostra, o pulso duro pode assumir qualquer valor de ângulo α^0 , diminuindo ainda mais o tempo necessário para a formação das imagens.

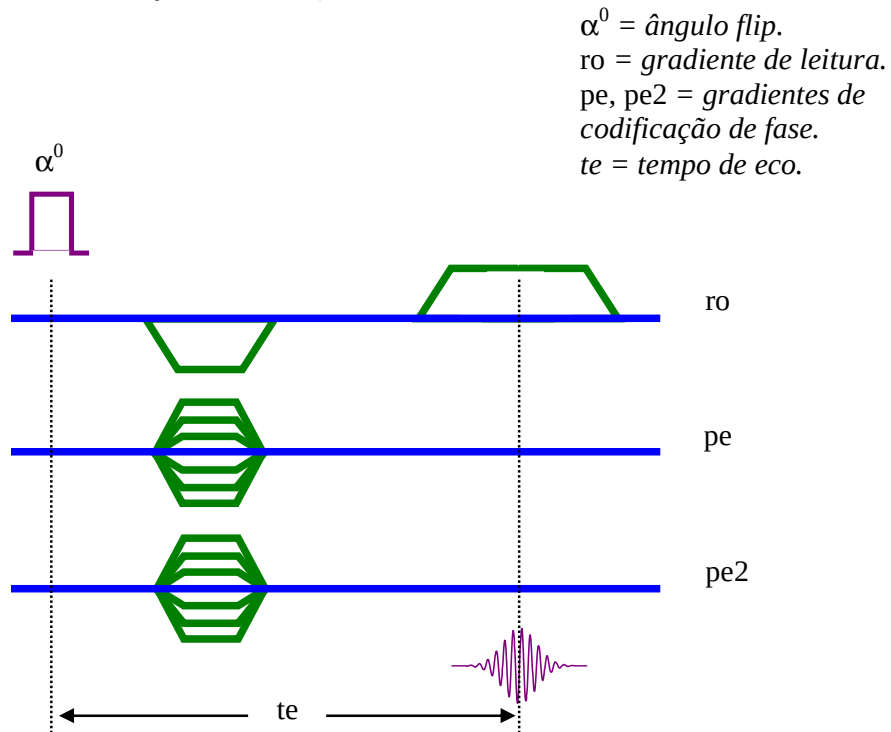


Figura D.2.8: Seqüência de pulso eco de gradiente em 3D.

Uma diferença importante entre a seqüência de eco de gradiente e a seqüência de spin eco, além da supressão do pulso de 180^0 (para o eco de gradiente) é a dependência da amplitude do eco com os tempos de relaxação. A amplitude do eco de gradiente depende do tempo de relaxação T_2^* , enquanto que a amplitude do eco de spin depende do tempo de relaxação T_2 , geralmente maior que T_2^* .

A preocupação constante com o tempo de aquisição provém de uma característica da argila e da zeólita na qual a água, que está fortemente ligada

em sua estrutura, apresenta tempos de relaxação T_2 extremamente curtos, comparados ao da água livre. Os tempos de relaxação T_2 encontrados foram da ordem de micro segundos, o que significa um rápido decaimento do sinal do eco.

D.3- IMAGENS 3D VERSUS IMAGENS 2D:

Nas imagens 2D o pulso seletivo deve ser acompanhado por um gradiente de seleção que escolhe o plano da imagem. Isto limita para duas as outras possíveis direções de aplicação de gradientes. Quando um pulso não seletivo é empregado a amostra inteira é excitada. Com isso, torna-se possível a aplicação de três gradientes ao longo das direções espaciais, permitindo a realização de imagens em 3D.

Em geral, o pulso seletivo é produzido com duração de milissegundos e o pulso não seletivo com duração de microssegundos. Em imagens de líquidos muito viscosos, onde o valor de T_2 pode ser extremamente curto (centenas de microssegundos) os métodos usuais de excitação seletiva falham completamente.

Como em nossa pesquisa os tempos de relaxação transversal são extremamente curtos e estamos interessados em imagens que nos dêem informações sobre a quantidade de água na amostra é de fundamental importância conseguir um tempo de eco próximo a um milissegundo, antes que haja considerável perda do sinal do eco em decorrência do longo tempo necessário para a formação do pulso seletivo e conseqüente perda na relação sinal-ruído.

Referências

- [1] Miguel Jafelicci Junior e Laudemir Carlos Varanda. *Química Nova na Escola* maio **1999**, 9.
- [2] M. B. McBride and P. Baveye. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2002**, 66, 1207 - 1217
- [3] B.V. Derjaguin and L. Landau. *Acta Physicochim*, **1941**, 14, 633 – 662.
- [4] E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek. *Theory of stability of lyophobic colloids*. Elsevier, **1948**.
- [5] John O'M Bockris e Amulya K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry. 2nd. ed.* Kluwer Academic Publishers, **1998**.
- [6] J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, **1992**.
- [7] Grier, D.G. *Nature* **1998**, 393, 621–623.
- [8] Chu, X., and D.T. Wasan. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 268–278.
- [9] Quirk, J.P. *Adv. Agron.* **1994**, 53, 121–183.
- [10] Langmuir, I. *J. Chem. Phys.* **1938**, 6, 873–896.
- [11] Sogami, I., and N. Ise. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6320 – 6332.
- [12] Ise, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1986**, 25, 323–334.
- [13] Onsager, L. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1949**, 51, 627–659.
- [14] G J Vroege and H N W Lekkerkerker. *Rep. Fmg. Phys SS*, **1992**, 1241-1309
- [15] J.O. Fossum. *Physica A* **1999**, 270, 270 – 277.
- [16] Mourchid, A.; Lécolier, E.; Van Damme, H.; Levitz, P. *Langmuir* **1998**, 14, 4718-4723.
- [17] Fossum, J. O.; Gudding, E.; Fonseca, D. d. M.; Meheust, Y.; DiMasi, E.; Gog, T.; Venkataraman, C. *Energy* **2005**, 30, 873-883.
- [18] A. Mourchid, et al. *Langmuir* **1995**, 11, 1942-1950.
- [19] I. H. Bechtold. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **2005**, 27, 333–342.
- [20] Takahashi, T.; Ohkubo, T.; Ikeda, Y. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 299, 198-203.
- [21] P. Davidson, J. C. P. Gabriel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, 9, 377.
- [22] E. DiMasi, J.O. Fossum, T. Gog, C. Venkataraman, *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 061704.
- [23] J. C. P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11139.
- [24] I. Amimori, et al. *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 031702.
- [25] D. van der Beek, *PhD Thesis* **2005**.
- [26] D. van der Beek et al. *Phys. Rev. E* **2006**, 73, 041402.
- [27] C. Uyeda et al. *Materials Transactions* **2003**, 44, 2594-2598.

- [28] J. Kerr, *Report of the Annual Meeting of the British Association for the Advancement of Science* **1901**, p. 568.
- [29] Q. Majorana, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1902**, 135, 159.
- [30] A. Cotton and H. Mouton. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1906**, 142, 203.
- [31] B. J. Lemaire et al. *Eur. Phys. J. E* **2004**, 13, 291.
- [32] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics* **1996**, 7th ed. John Wiley and Sons, Inc.
- [33] David J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics* **1999**, 3rd ed. Prentice-Hall, Inc.
- [34] Brian S. Mitchell. *An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers* **2004**, John Wiley & Sons, Inc.,
- [35] P. G. de Gennes and J. Prost. *The physics of liquid crystals* **1993**, 2nd ed. Oxford University Press, New York.
- [36] Takeuchi, T.; Nakaoka, Y.; Emura, R.; Higashi, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2002**, 71, 363-368.
- [37] Pauling L. *J. Chem. Phys* **1936**, 4, 67–77.
- [38] Pauling L. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1979**, 76, 2293.
- [39] Krishnan K S, Guba B C and Banerjee S. *Phil. Trans. R. Soc. A* **1933**, 231, 235-262.
- [40] Dean L May and Sol M Gruner. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, L631-L636.
- [41] C. Uyeda et al. *Phys B* **1992**, 177, 519-522.
- [42] C. Uyeda. *Phys Chem Minerals* **1993**, 20, 77-81.
- [43] C. Uyeda et. al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1995**, 140-144, 2181-2182
- [44] S. A. Solin. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 89–115.
- [45] Hanczyc, M. M.; Fujikawa, S. M.; Szostak, J. W. *Science* **2003**, 302, 618-622.
- [46] Morton, O. *Science* **309**, 1320-1321 (2005).
- [47] Bergaya F.; Theng, B. K. G.; Lagaly G. *Handbook of Clay Science 1*, Elsevier Publication Ltd., **2006**.
- [48] Forsyth Jr.; P. A., Marčelia, S.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **1978**, 9, 37-60.
- [49] Mourchid, A.; Delville, A.; Lambard, J.; Lécolier, E.; Levitz, P. *Langmuir* **1995**, 11, 1942-1950.
- [50] Gabriel, J.-C. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11139-11143.
- [51] Porion, P.; Rodts, S.; Al-Mukhtar, M.; Fugère, A. M.; Delville, A. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 2083021.

- [52] Porion, P.; Rodts, S.; Al-Mukhtar, M.; Fugère, A. M.; Delville, A. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 12, S18-S20.
- [53] Lemaire, B. J.; Panine, P.; Gabriel, J. C. P.; Davidson, P. *Europhys. Lett.* **2002**, 59, 55-56.
- [54] Harnau, L.; Dietrich, S. *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 021505.
- [55] van Oss, C. J.; Chaudhury, M. K.; Good, R. J. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 927-941.
- [56] Lars Ramstad Alme, *Master's Degree Thesis*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2007**.
- [57] K.D. Knudsen, J.O. Fossum, G. Helgesen, M.W. Haakestad. *Physica B* **2004**, 352, 247–258
- [58] Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroederer, P. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, 57, 1897-1906.
- [59] E. O. Stejkal e J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288.
- [60] P. T. Callaghan, *Principles of NMR Microscopy*, (Clarendon Press, Oxford, **1991**).
- [61] Delville, A.; Grandjean, J.; Laszlo, P. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1383-1392.
- [62] Dijkstra, M.; Hansen, J-P.; Madden, P. A. *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 3044-3053.
- [63] van der Kooij, F. M.; Lekkerkerker, H. N. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7829 - 7832.
- [64] Nagy T. F., Duxbury P. M. *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 020802(R).
- [65] Reimann P., *Phys. Rep.* **2002**, 361, 57-265.
- [66] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press (London) **1975**.
- [67] Frenkel D., Eppenga R. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 1089-1092.
- [68] Eppenga R., Frenkel D. *Mol. Phys.* **1984**, 52, 1303-1334.
- [69] Ruzicka B., Zulian L., Angelini R., Sztucki M., Moussaïd A., Ruocco G. *Phys. Rev. E* **2008**, 77, 0204402(R).
- [70] E. W. Washburn, *Phys. Rev.* **1921**, 17, 273.
- [71] J. Bico e D. Quéré, *Europhys. Lett.* **2003**, 61(3), 348.
- [72] R. J. Roberts, T. J. Senden, M. A. Knackstedt, e M. B. Lyne, *J. Pulp Paper Sci.* **2003**, 19, 123.
- [73] S. Blackband e P. Mansfield, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, 19, L49-L52.
- [74] L. Pel, K. Kopinga, G. Betram, e G. Lang, *J. Phys.D: Appl. Phys.* **1995**, 28, 675.
- [75] C. Hall, *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37, 378.
- [76] D. A. Lockington e J-Y. Parlange, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 760.
- [77] H. L. Frandsen, L. Damkilde, e S. Svensson, *Holtzforschung* **2007**, 61, 563.
- [78] E. Mark Haacke, Robert W. Brown, Michael R. Thompson, e Ramesh Venkatesan, *Magnetic Resonance Imaging-Physical Principles e Design* (John Wiley & Sons, **1999**).

- [79] R. Lucas, *Kolloid Zeitschrift* **1918**, 23, 15.
- [80] L. Pel, *Moisture Transport in Porous Building Materials*, Ph.D. Thesis, (Eindhoven University of Technology, The Netherlands, **1995**).
- [81] M. Caputo, *Geothermics* **1999**, 28, 113.
- [82] R. Metzler and J. Klafter, *Phys. Rep.* **2000**, 339, 1.
- [83] E. Barkai, R. Metzler, e J. Klafter, *Phys.Rev. E* **2000**, 61, 132.
- [84] A. S. Balankin, R. Garcia Paredes, O. Susarrey, D. Morales, e F Castrejon Vacio, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 056101.
- [85] R. Metzler, E. Barker, e J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3563.
- [86] R. Metzler and T. F. Nonnenmacher, *Chem. Phys.* **2002**, 284, 67.
- [87] R. Hilfer, *J. Chem. Phys. B* **2000**, 104, 3914.
- [88] W. L. Vargas, L. E. Palacio, e D. M. Dominguez, *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 026314.
- [89] H. P. G. Darcy, *Les Fontaines Publiques de La Ville du Dijon*, (Delmont, Paris, France **1856**).
- [90] J. Bear e Y. Bachmat, *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media* Vol.4 (Kluwer Dordrecht, The Netherlands **1990**).
- [91] Y. Mualem, *Water Resources Res.* **1974**, 10, 514.
- [92] L. Pel, H. Brocken, and K. Kopinga, *Int. J. Heat Mass Transfer* **1996**, 39, 1273.
- [93] W. R. Gardner and M. S. Mayhugh, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1958**, 22, 197.
- [94] C. H. Rüsher, N. Salman, J.-Chr. Buhl, e W. Lutz, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 92, 309.
- [95] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, (John Wiley & Sons, London, **1974**).
- [96] P. A. Webb e C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology* (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, **1997**), p. 130.
- [97] Vishwas Gupta, Sriram S. Nivarthi, Alon V. McCormick, e H. Ted Davis, *Chem.Phys. Lett.* **1995**, 247, 596.
- [98] J. J. I. Van Dun , W. J. Mortier, e J. B. Uytterhoeven, *Zeolites* **1988**, 5, 257.
- [99] Jörg Kärger: Diffusion in Porous Media, Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Editors-in-Chief D. M. Grant, R. K Harris v. 3, con- F, p. 1656, John Wiley & Sons **1996**.
- [100] J.M. Silva e J.A.S. Lima *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **2007**, 29, n. 1 25-35.
- [101] Zhi-pei Liang, Paul C. Lauterbur. *Principles of magnetic resonance imaging: a signal processing perspective*. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,sponsor. **1999**, Cap.3, p.76
- [102] Lauterburg, P. C. *Nature* 242, **1973**, p.190.
- [103] Mansfield, P. Grannell, P. K. J. *Phys.*, **1973**, C6, L442.

- [104] Zhi-pei Liang, Paul C. Lauterbur. *Principles of magnetic resonance imaging: a signal processing perspective*. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,sponsor. **1999**, Cap.5, p.167.
- [105] Zhi-pei Liang, Paul C. Lauterbur. *Principles of magnetic resonance imaging: a signal processing perspective*. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,sponsor. **1999**, Cap.5, p.170.

Resumo das Atividades de Pesquisa

Aqui estão apresentadas algumas das atividades de pesquisa em que participei durante Doutorado no Programa da Pós-Graduação em Ciência de Materiais - UFPE.

Lista de Publicações

- Henrik Hemmen, Nils I. Ringdal, Eduardo N. De Azevedo, Mario Engelsberg, Elisabeth L. Hansen, Yves Méheust, Jon O. Fossum, and Kenneth D. Knudsen. **The Isotropic-Nematic Interface in Suspensions of Na-Fluorohectorite Synthetic Clay**. Langmuir, DOI: 10.1021/la901784k (2009).
- de Azevedo, Eduardo N. ; Engelsberg, M. . **Strongly Damped Dynamics of Nematically Ordered Colloidal Clay Platelets in a Magnetic Field**. Langmuir, v. 25, p. 1175-1180, (2009).
- Azevedo, E. N. ; Alme, Lars R. ; Engelsberg, M. ; Fossum, Jon Otto; Dommersnes, Paul. **Fluid imbibition in paper fibers: Precursor front**. Physical Review E, v. 78, p. 066317, (2008).
- M. Engelsberg, and E. N. de Azevedo; **Diamagnetic Orientation of a Fluid of Hard Thin Disks and Anisotropy of the Water Diffusivity in the Nematic Phase of a Suspension of Clay Platelets**. J. Phys. Chem. B, 112, 7045–7050 (2008).
- E. N. de Azevedo, M. Engelsberg, J. O. Fossum, and R. E. de Souza; **Anisotropic Water Diffusion in Nematic Self-Assemblies of Clay Nanoplatelets Suspended in Water**. Langmuir, 23, 5100-5105 (2007).

- Azevedo, E. N.; D. V. da Silva; Souza, R. E.; Engelsberg, M.. **Water ingress in Y-type zeolite: Anomalous moisture-dependent transport diffusivity**. Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, v. 14, October 23 - Miscellaneous (2006).
- Eduardo N. de Azevedo, D. Vitoreti da Silva, R. E. de Souza, and M. Engelsberg; **Water ingress in Y-type zeolite: Anomalous moisture-dependent transport diffusivity**. Physical Review E, 74, 041108 (2006).
- de Azevedo, Eduardo N. ; de Sousa, Paulo L. ; de Souza, Ricardo E. ; Engelsberg, M.; Miranda, M. N. N.; Silva, M. A.. **Concentration-dependent diffusivity and anomalous diffusion: A magnetic resonance imaging study of water ingress in porous zeolite**. Physical Review E, v. 73, p. 011204 (2006).

Agradecimentos em artigos

O envolvimento com os trabalhos seguintes foi de certo modo limitado. Auxiliamos direta ou indiretamente a parte experimental destas publicações, como por exemplo, nos primeiros testes para verificar a possibilidade de o experimento ser realizado e a determinação de parâmetros experimentais para obtenção das IRM, como no caso do trabalho da nata de leite. Na determinação dos tempos de relaxação, como no trabalho dos hidrogéis. Na descoberta do dubleto de Pake, que aparece juntamente com um pico central na amostra de Na-fht e nas primeiras medidas do efeito da umidade relativa para a formação das monocamadas de água.

- Luiz G. Mendes, André Galembeck, Mario Engelsberg, Flamarion B. Diniz; **Ionic transport in aluminum polyphosphate hydrogels**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 281, 99–104 (2006)

- M A F Gomes, C C Donato, S L Campello, R E de Souza and R Cassia-Moura; **Structural properties of crumpled cream layers**. J. Phys. D: Appl. Phys. 40 3665–3669 (2007)
- Rômulo P. Tenório, Lars Ramstad Alme, Mario Engelsberg, Jon Otto Fossum, and Fernando Hallwass; **Geometry and Dynamics of Intercalated Water in Na-Fluorhectorite Clay Hydrates**. J. Phys. Chem. C, 112, 575-580 (2008).

Atividades de Pesquisa

Algumas atividades de pesquisa complementares foram realizadas com o objetivo de somar conhecimentos e motivação para uma melhor formação no Doutorado.

- Desenvolvimento de um sistema de **Transmissão de energia elétrica sem fio**, realizado em nosso laboratório de RMN, nos meses de junho e julho de 2007.
- Estágio no *Laboratory for Soft and Complex Matter Studies* da Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega (NTNU), em Trondheim, Noruega, entre os meses de abril / maio de 2008. Realizamos medidas de Espalhamento de Raio-X (SAXS e WAXS), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Óptica com Luz Polarizada.
- Estágio de uma semana no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas - SP, no mês de outubro de 2008. Participamos de duas propostas de pesquisa: (1) **Electrorheological chain formation in organically modified nano-layered silicates: SAXS studies** (D11A - SAXS1-7746) e (2) **Microstructural evolution of the melted nanocomposites under electric fields (DC and AC)** (D11A - SAXS1-7763).

Agradecimentos em dissertações de mestrado

A colaboração com o professor Jon Otto Fossum, do Departamento de Física da NTNU, foi bastante proveitosa. Algumas das medidas realizadas juntamente com seus alunos, tanto no equipamento de IRM, aqui na UFPE, como nos equipamentos da NTNU, foram fundamentais para a conclusão das seguintes teses de mestrado:

- Elisabeth Lindbo Hansen. **Colloidal Dispersions of Clay Nanoplatelets: Optical birefringence and x-ray scattering studies of nematic phases.** Master degree thesis, NTNU Department of Physics, July 2008
- Henrik Hemmen. **Experimental Studies of Nanostructured Clay Gels.** Master degree thesis, NTNU Department of Physics, June 2008
- Lars Ramstad Alme. **Water transport in selected nanoporous media.** Master degree thesis, NTNU Department of Physics, May 2007

Trabalhos em eventos

- Azevedo, E. N. de; Engelsberg, M. ; Fossum, J. O. ; Souza, R. E. . **Self-Assembly and Dynamics of Clay Platelets in a Magnetic Field.** In: XIV International Clay Conference, 2009, Castellaneta Marina, Italy. (2009).
- Hemmen, H ; Ringdal, N. I ; Azevedo, E. N. ; Fossum, J. O. ; Engelsberg, M.; Knudsen, K. D. . **The isotropic-nematic interface in suspensions of Na-fluorhectorite.** In: Materials Research Society Fall Meeting (Dec 1-Dec 5), Boston, MA. USA (2008).
- Alme, Lars R. ; Dommersnes, Paul ; Fossum, J. O. ; Meheust, Azevedo, E. N.; Tenório, R. P.; Engelsberg, M. . **A search for possible anomalous**

transport of water in meso/nano porous materials. In: Materials Research Society meeting, Boston, MA. USA (2007).

▪ Azevedo, E. N.; D. V. da Silva; Souza, R. E.; Engelsberg, M. **Transporte de Água em Zeólita. Imagens por RMN e Difusão Anômala.** IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2006, Recife - PE. AUREM (2006).

▪ Azevedo, E. N., Engelsberg, M., J. O. Fossum ; Souza, R. E. **Difusão Anisotrópica e Ordenamento Orientacional na Fase Gel de uma Suspensão Coloidal de Fluorohectorita.** IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2006, Recife - PE. AUREM (2006).

▪ D. V. da Silva ; Azevedo, E. N. ; Souza, R. E. ; Engelsberg, M. ; Miranda, M. N. N. ; Silva, M. A. . **Transporte de água em um sólido consolidado de zeólita: Um processo de difusão anômala revelado através de imagens por RMN.** XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - SBF, São Lourenço (2006).

▪ Engelsberg, M. ; Azevedo, E. N. ; Souza, R. E. ; J. O. Fossum. **Water diffusion in porous systems, gels and colloids: A nuclear magnetic resonance study.** Annual Meeting of The Condensed Matter Physics with Atomic Physics Division of the Norwegian Physical Society - G I. NFS, (2006).