



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TRANSPORTE DIFUSIVO DE LÍQUIDOS EM MEIOS POROSOS – DIFUSÃO ANÔMALA EM ZEÓLITA CONSOLIDADA

por

Douglas Vitoreti da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Ricardo Emmanuel de Souza (Orientador-UFPE)

Prof. Mario Engelsberg (Co-orientador - DF – UFPE)

Prof. Francisco George Brady Moreira (DF - UFPE)

Prof. Walter Mendes de Azevedo (DQF – UFPE)

Recife - PE, Brasil
Julho - 2006

Silva, Douglas Vitoreti da

Transporte difusivo de líquidos em meios porosos-difusão
anômala em zeólita consolidada / Douglas Vitoreti da Silva -
Recife : O autor, 2006.

xi, 56 folhas : il., fig.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Ressonância magnética nuclear. 2. Imagem por RMN. 3.
Difusão anômala. 4. Zeólita. I. Título.

538.362

CDD (22.ed.)

FQ2006-005



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++) 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++) 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Douglas Vitoreti da Silva

TRANSPORTE DIFUSIVO DE LÍQUIDOS EM MEIOS POROSOS – DIFUSÃO ANÔMALA EM ZEÓLITA CONSOLIDADA.

A Banca Examinadora composta pelos Professores Ricardo Emmanuel de Souza (Presidente e Orientador), Mario Engelsberg (Co-orientador), Francisco George Brady Moreira e Walter Mendes de Azevedo todos da Universidade Federal de Pernambuco, consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção

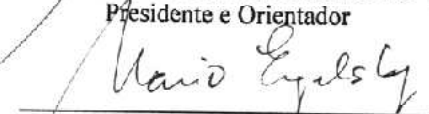
(X) Aprovado

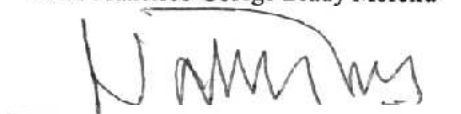
() Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e seis de julho de 2006.


Prof. Ricardo Emmanuel de Souza
Presidente e Orientador


Prof. Francisco George Brady Moreira


Prof. Mario Engelsberg


Prof. Walter Mendes de Azevedo

*Apresso-me em acrescentar que não estou prestes
a me envolver na banal postura de que não há
nada de novo sob o sol.*

(Finley)

Agradecimentos

A Deus.

Aos meu pais Nilto e Valnei, por tudo que sou hoje, e o que serei amanhã.

Ao professor Ricardo pela orientação.

Ao professor Mário pela co-orientação.

Aos funcionários do Df, por facilitarem a permanência aqui.

Ao pessoal do grupo de Ressonância Magnética Nuclear do DF: Sérgio, Wilton, Rômulo. ao Didi por muitas das figuras da dissertação e pelo apoio de continuar o trabalho, mesmo que muitas vezes na forma de um grito no ouvido. Ao Wellington pelo apoio certo na horas mais incertas, e mais ainda pelas discussões, que me faziam lembrar que a física ainda é um pormenor nesse universo infinito.

Aos amigos do DF, Ernesto, Gerson, Fernando Maçã, Negão, Diego, Robertson, Toinho, Baiano, Fredson, Padron, Miguel, Jairo, Laura, Juliana, Maxwell, Vladimir, Glendo, Danievertton, Eroni, Lincoln, Alexandre, Karla, Luis Arturo, Barba, Pedro Hugo, Renê, Anderson, Leo, Gabriel, Bernardo, Camila, Dieguito, Clara, Rodrigo, Max, Marion, Sérgio, Sakurai, Xaolim, Tâmara, Rafael, Cleverson, Betina, e outros que não lembro agora. Aos amigos de fora do DF, que foram muitos.

A todo aqueles que me ajudaram de alguma forma nessa empreitada.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado, que foi sempre muito bem vinda todos esses meses.

Resumo

Sólidos consolidados são largamente utilizados na indústria, onde o transporte de água e/ou outros líquidos têm um papel importante na eficiência de muitos dos processos industriais. Alguns exemplos desses materiais sólidos são caulim, alumina e zeólita. Em particular, as zeólitas têm muitas aplicações na indústria petroquímica. Devido a sua porosidade em várias escalas de comprimento ela é utilizada como suporte em reações catalíticas e como peneiras moleculares. A maioria dos estudos de transporte de água em zeólitas é conduzida em meios saturados com vapor. Diferentemente, nesta investigação estamos interessados em estudar o transporte de água líquida, no regime difusivo, em sólidos consolidados de zeólita em pó. A difusão da água, nestes sistemas, pode ser medida de forma direta ou indireta, e em várias escalas de comprimento, usando-se técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN). Neste estudo conduzimos vários experimentos onde amostras de zeólitas foram colocadas diretamente em contato com um reservatório de água. O ingresso da água nas amostras foi acompanhado através da obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear (IRM). A análise de perfis de concentração de água em função do comprimento de penetração no sólido, em vários instantes de tempo, indica que o ingresso da água é um processo subdifusivo, a chamada difusão anômala, com vários graus de subdifusão, aparentemente, dependente do protocolo de secagem de amostras reutilizadas. Numa análise baseada em um modelo de difusão com derivada temporal fracionária, discutiremos os possíveis mecanismos que conduzem à subdifusão da água nestes sistemas.

Palavras chaves: Imagens por RMN, Difusão Anômala, Zeólita

Abstract

Consolidated solids are used a lot of in industry. In industry transport of water and/or another liquids are important on the efficiency of many industrial process. Examples of these solids materials are caulim, alumina and zeolite. In particular, zeolites have many applications in petrochemical industry. Because your porosity of several scale of length zeolite is used as suport in catalytic reaction and as molecular sieves. The most of works about water's transport in zeolite are made in saturated places with vapor. Differently, in this investigation we are interested in studing the transport of liquid water, in diffusive regime, in consolidated solids of powder's zeolite. Diffusion of water, in these systems, can be measured directly or indirectly, and in several length's scale, using technics of nuclear magnetic resonance (NMR). In this study we made several experiments where samples of zeolite had been placed directly in contact with a water reservoir. The ingress of water in samples was monitored by aquisition of magnetic resonance images (IRM). Analyzes of moisture concentration's profile versus length of water penetration, in some instants of times, reveal a sub-diffusion process in igrass of water in the zeolite, called anomalous diffusion, with several sub-diffusion degree, apparently, dependet of the drying protocol of samples. A time-fractional diffusion equation model of anomalous diffusion is adopted, a analyze of date is basead in this model. We will argue the possible mechanisms that lead sub-diffusion of water in these systems.

Keyword: NMR Imaging, Anomalous Diffusion, Zeolite.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Princípios de ressonância magnética nuclear (RMN)	1
1.1.1	Dinâmica da magnetização na presença de um campo magnético estático	1
1.1.2	Pulso de Rádio-Frequência (RF)	6
1.1.3	Aquisição do sinal e seqüências de pulsos	7
1.2	Princípios de imagens por RMN	11
1.2.1	Gradiente de campo magnético	12
1.2.2	Relação sinal-imagem e o espaço k	15
1.2.3	Seqüências de pulsos para aquisição de imagens	15
2	Zeólitas	21
2.1	Aspectos gerais	21
2.1.1	Importância econômica	22
2.1.2	Preparação das amostras	23
3	Transporte de líquidos e difusão	24
3.1	Introdução	24
3.1.1	Regimes de escoamento	24
3.2	Difusão	25
3.2.1	Difusão anômala (subdifusão) em uma dimensão	26
3.2.2	Solução da equação de difusão anômala em um meio semi-infinito	28
3.2.3	O coeficiente de difusão generalizado e a transformação de Boltzmann	29
3.2.4	Desvio médio quadrático para a equação anômala com D_γ constante	30

4	Difusão em zeólita: Experimento e Resultados	32
4.1	Difusão em meios porosos	32
4.1.1	Técnicas	34
4.2	Procedimento experimental	34
4.2.1	Equipamento	34
4.2.2	Experimento	35
4.3	Resultados	41
5	Discussões.	43
5.1	Análise e discussões dos resultados.	43
6	Conclusões e Perspectivas	52
	Bibliografia	54

Lista de Figuras

1.1	Dinâmica de um momento magnético na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0$	2
1.2	Figura mostra magnetização precessionando em torno do campo efetivo, em um caso hipotético em que $\vec{\Omega}$ aponta na direção do eixo y . Figura reproduzida de [1].	4
1.3	Pulso de RF fazendo a magnetização girar visto do: (a)referencial girante, (b) referencial do laboratório	7
1.4	Sinal do <i>FID</i> após um pulso de RF, acima, vistos do: (a) referencial do laboratório (b) referencial girante. Onde $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2}$ é a combinação dos parâmetros de relaxação devido as inomogenidades do campo (T_2'), e dos efeitos termodinâmicos (T_2).	8
1.5	Formação do eco de spin: a) Pulso de RF na direção do eixo x fazendo a magnetização $\mathbf{M}$ girar 90° ; b) Isocromatas defasando devido a não homogeneidade do campo local; c) Pulso de RF na direção do eixo y fazendo as isocromatas girarem 180° ; d) Isocromatas focalizando devido a mudança de direção causado pelo pulso de 180° ; e) o Eco de spin formado.	9
1.6	Formação do sinal do eco de spin no referencial girante. Acima temos a configuração dos pulsos de RF que geram os ecos, abaixo o sinal com os ecos formados, em cada eco está indicado seu respectivo <i>FID</i>	10
1.7	Método de inversão e recuperação. A linha pontilhada mostra a forma da magnetização transversal descrevendo a equação (1.24)	11
1.8	Gradiente de seleção aplicado, e fatia excitada por um pulso de RF seletivo	13
1.9	Gradiente de fase aplicado, aqui ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 são diferentes e caracterizam a fase acumulada da magnetização de três diferentes sub-regiões.	13

1.10	Gradiente de leitura. O elemento de volume indicado está agora totalmente codificado, ele gera um sinal caraterístico pois tem uma frequência de precessão e fase, características.	14
1.11	Sinal adquirido nos espaço k e através de uma transformada de Fourier inversa, expresso no espaço real.	16
1.12	Seqüência de pulsos ge3d . Figura reproduzida de [2].	17
1.13	Seqüência de pulsos sems . Figura reproduzida de [2].	18
1.14	Seqüência de pulsos fsems . Figura reproduzida de [2].	19
1.15	Seqüência de pulsos semsdw . O gradiente hachurado é o gradiente responsável pela medida da difusão (G_{diff}). Figura reproduzida de [2].	20
2.1	Estrutura da zeólita A, com blocos e supercaixa indicadas	22
3.1	Solução da equação de difusão normal para vários valores de x	26
4.1	Modelo de sólido poroso. Figura retirada de [3].	33
4.2	Modelos propostos de difusão; a) Ilha d'água e b) Difusão por superfície (<i>hopping</i>). Figura retirada de [3].	33
4.3	Amostra típica de zeólita . Figura retirada de [4]	35
4.4	Suporte com amostra indicada. Figura retirada de [4].	36
4.5	Imagem da zeólita com água ingressando pela esquerda, adquirida 14 min após o início do ingresso da água.	38
4.6	O mesmo experimento da figura (4.5), apresentando imagens adquiridas nos instantes a) $t = 160$ min, b) $t = 2000$ min.	38
4.7	Fatias transversais de uma imagem.	39
4.8	Fatia de amostra com seu respectivo <i>ROI</i>	40
4.9	Figura esquemática mostrando a extração dos perfis de umidade. Cada ponto do gráfico corresponde à quantidade de água no <i>ROI</i> de cada fatia.	40
4.10	Perfis de umidade de um experimento com duração total de aproximadamente 40 minutos	41
4.11	Perfis de umidade de um experimento longo, aproximadamente 2 dias.	42
5.1	Perfis de umidade de água em gesso e tijolo, colapsando para $\eta = x/t^{\frac{1}{2}}$, indicando difusão normal. Gráfico retirado de [3].	44
5.2	Perfis de umidade de água em zeólita plotados para $x/t^{\frac{1}{2}}$	45
5.3	Perfis de umidade de água em zeólita plotados para $x/t^{\frac{0,7}{2}}$	45
5.4	Função ajustada com $a = 10$, $b = 1,6$, $\delta = 1,1$ e $n = 25$	46
5.5	Valores de D_γ calculados para vários valores de Φ	47

5.6	Curvas de umidade em difusão normal, calculadas para vários valores de α	48
5.7	Perfis de umidade colapsando para o mesmo γ ($\gamma = 0,38$) em diferentes intervalos de tempo.	50

Capítulo 1

Introdução

1.1 Princípios de ressonância magnética nuclear (RMN)

1.1.1 Dinâmica da magnetização na presença de um campo magnético estático

O fenômeno da ressonância magnética nuclear (RMN) e a propriedade dos núcleos de absorverem radiação eletromagnética já eram conhecidos a alguns anos, mas foi somente em 1946 que a RMN foi descrita como a conhecemos. Neste ano Bloch e Purcell lançaram as bases físicas do fenômeno [5, 6]. Desde então as técnicas baseadas em RMN deram um salto gigantesco e firmou-se como uma das grandes sub-áreas de pesquisa em física. Uma das razões para o impacto das técnicas de RMN na física, foi devido a sua habilidade de extrair informação dos materiais e fenômenos, ao nível atômico, além de ser uma técnica não invasiva, o que permite manter a amostra intacta depois do experimento, como também experimentos *in-vivo*.

A base da teoria de RMN vem dos artigos citados acima, que é conhecida como as equações de Bloch. Para modelar a dinâmica de spins vamos imaginar o núcleo do átomo com momentos magnéticos não nulos como uma pequena espira onde circula uma corrente I , e está submetida a um campo magnético externo $\vec{B}_0$ [7]. Nesta condição a força de Lorentz sobre uma extensão $d\vec{l}$ é dada por,

$$d\vec{F} = I d\vec{l} \times \vec{B}_0 \quad (1.1)$$

Por sua vez, o torque que qualquer distribuição de corrente sofre na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0$ é,

$$\vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0, \quad (1.2)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético da distribuição.

Por outro lado, no caso em que a espira tenha momento angular, o torque sobre a espira está relacionado ao momento angular por,

$$\vec{N} = \frac{d\vec{J}}{dt}, \quad (1.3)$$

onde $\vec{J}$ é o momentum angular total. No caso do magnetismo nuclear a relação destas quatidades é obtida através da relação experimentalmente conhecida,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}. \quad (1.4)$$

A partir das equações (1.2), (1.3) e (1.4) obtemos,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0. \quad (1.5)$$

Esta é a equação de movimento do momento magnético na presença de um campo magnético $\vec{B}_0$ estático. Esta equação simples tem uma importância fundamental no estudo da RMN, em geral. A figura (1.1) representa geometricamente a dinâmica do vetor momento magnético descrita pela equação (1.5). A figura mostra o vetor $\vec{\mu}$ precessionando em torno do campo $\vec{B}_0$. Esta dinâmica pode ser escrita como,

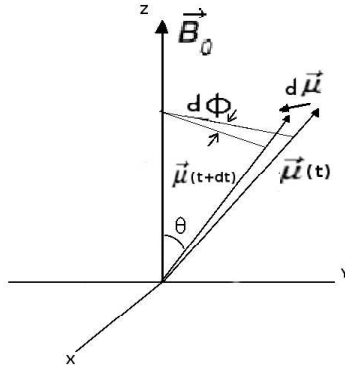


Figura 1.1: Dinâmica de um momento magnético na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0$

$$|d\vec{\mu}| \simeq \mu \sin\theta |d\phi|. \quad (1.6)$$

A partir de uma comparação entre as equação (1.5),

$$|d\vec{\mu}| = \gamma |\vec{\mu} \times \vec{B}_0| dt = \gamma \mu B_0 \sin\theta dt \quad (1.7)$$

e (1.6) é possível calcular a frequência de precessão do momento angular, obtendo,

$$\omega \equiv \left| \frac{d\phi}{dt} \right| = \gamma B_0 \quad (1.8)$$

onde ω é a chamada frequência de precessão de Larmor.

No caso da RMN lidamos na verdade com um grande número de núcleos, logo com um grande número de momentos magnéticos, que quando somados resultarão no que chamamos de magnetização, definida como,

$$\vec{M}(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1} \vec{\mu}_i \quad (1.9)$$

onde a soma é feita sobre os núcleos de todo o volume, V , da amostra. Usando diretamente a equação (1.5) encontramos,

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r}, t)}{dt} = \gamma \vec{M}(\vec{r}, t) \times \vec{B}_0 \quad (1.10)$$

A equação (1.10) determina a dinâmica da magnetização, na presença de um campo magnético $\vec{B}_0$.

Como vimos anteriormente, quando a magnetização esta na presença de um campo $\vec{B}_0$ ela precessiona em torno deste. Portanto é conveniente usar um sistema de referência que precessiona junto com a magnetização. Em RMN usa-se um referencial que precessiona em torno do eixo z (eixo ao longo do qual está o campo $\vec{B}_0$) com frequência angular $\vec{\Omega}$, onde

$$\vec{\Omega} = -\omega \hat{z}, \quad (\text{com } \omega > 0). \quad (1.11)$$

Esta mudança de referencial ocasionará o surgimento de um campo magnético fictício $(-\frac{\vec{\omega}}{\gamma})$ que somado ao campo $\vec{B}_0$ resultará no campo magnético efetivo "sentido" pela magnetização $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$, tornando a equação (1.10) em,

$$\frac{d\vec{M}(\vec{r}, t)}{dt} = \gamma \vec{M}(\vec{r}, t) \times \vec{B}_{ef}. \quad (1.12)$$

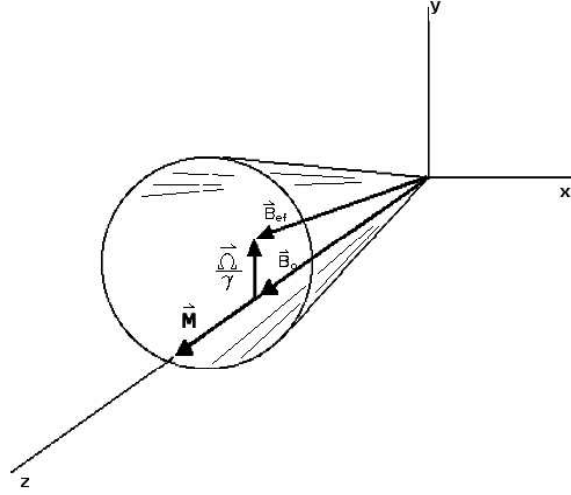


Figura 1.2: Figura mostra magnetização precessionando em torno do campo efetivo, em um caso hipotético em que $\vec{\Omega}$ aponta na direção do eixo y . Figura reproduzida de [1].

A figura (1.2) mostra a dinâmica da magnetização no referencial girante quando esta obedece a equação (1.12). A partir deste ponto usaremos $\vec{M}$ em lugar de $\vec{M}(\vec{r}, t)$, para não carregar a notação).

Esta equação (1.12) é uma relação simples, pois não leva em consideração os efeitos de relaxação, que são provocadas por flutuações no campo magnético local, produzidas por exemplo, pela interação spin-spin e pela interação spin-rede.

Os trabalhos de Bloch e Purcell foram importantes justamente por encontrar uma relação mensurável experimentalmente para essas interações. A interação spin-rede ou *spin-lattice*, implica em uma taxa de mudança no montante de magnetização longitudinal, $\frac{d\vec{M}_z(t)}{dt}$, que é proporcional à diferença entre a magnetização de equilíbrio M_0 , que é a magnetização total quando o sistema está em equilíbrio na presença do campo $\vec{B}$, e a magnetização longitudinal M_z , pode ser escrita como:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} \propto \vec{M}_0 - \vec{M}_z \quad (1.13)$$

onde a constante de proporcionalidade é dada por T_1^{-1} ,

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = \frac{1}{T_1}(\vec{M}_0 - \vec{M}_z) \quad (1.14)$$

A interação spin-spin por sua vez contribui com uma taxa de mudança na magnetização, porém agora na magnetização transversal, ou seja no plano xy e com um fator de proporcionalidade dado por T_2^{-1} e definda como,

$$\frac{d\vec{M}_\perp}{dt} = -\frac{\vec{M}_\perp}{T_2}, \quad (1.15)$$

onde $\vec{M}_\perp = \vec{M}_x + \vec{M}_y$.

Considerando-se os processos de relaxação longitudinal e transversal, a equação (1.10) torna-se,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{ext} + \frac{1}{T_1}(\vec{M}_0 - \vec{M}_z) - \frac{\vec{M}_\perp}{T_2}, \quad (1.16)$$

Conhecida como a equação de Bloch.

Para um campo $\vec{B}_{ext} = B_0 \hat{z}$ estático, a solução das equações de Bloch são dadas por,

$$M_x(t) = e^{-\frac{t}{T_2}} (M_x(0) \cos(\omega_0 t) + M_y(0) \sin(\omega_0 t)) \quad (1.17)$$

$$M_y(t) = e^{-\frac{t}{T_2}} (M_y(0) \cos(\omega_0 t) - M_x(0) \sin(\omega_0 t)) \quad (1.18)$$

$$M_z(t) = M_z(0) e^{-\frac{t}{T_1}} + M_0 (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (1.19)$$

onde $M_x(0)$, $M_y(0)$ e $M_z(0)$ significam a componente da magnetização em cada eixo no instante $t = 0$, ou seja imediatamente após o pulso de rádio-freqüência ter excitado o sistema.

Podemos reescrever a parte transversal da magnetização em uma representação complexa $M_+ = M_x + iM_y$ e teremos,

$$M_+(t) = e^{-i\omega_0 t - \frac{t}{T_2}} M_+(0) \quad (1.20)$$

que resulta em $M_+(t) = M_+(0) e^{i\phi(t)}$, onde $\phi(t)$ é a fase da magnetização.

Os parâmetros de relaxação T_1 e T_2 , chamados de tempos de relaxação, são muito importantes porque trazem consigo informações sobre características intrínsecas do material, bem como são de grande importância na geração de imagens, como veremos mais a seguir. A magnetização de equilíbrio M_0 é o montante de magnetização que aponta ao longo do campo $\vec{B}_0$ após um longo tempo sem nenhuma espécie de

perturbação ao sistema. Este montante leva em conta o efeito da energia térmica do sistema bem como a densidade de prótons e a magnitude do campo $\vec{B}_0$.

Campo $\vec{B}_0$. O campo $\vec{B}_0$ em RMN deve ser bastante intenso e o mais homogêneo possível. Esse campo em RMN é gerado no que chamamos de magneto. Há alguns equipamentos para geração de imagens que utilizam magnetos de materiais resistivos para a geração de campos baixos ou campos altos em pequenas regiões do espaço, porém a grande maioria dos equipamentos de RMN utilizam magnetos feitos de material supercondutor, que tem uma qualidade bem superior aos magnetos resistivos, pois geram campos altos com uma grande homogeneidade espacial. A grande desvantagem porém é o alto custo de manutenção devido a utilização de líquidos criogênicos como hélio e nitrogênio líquidos.

1.1.2 Pulso de Rádio-Frequência (RF)

O pulso de radio-frequência é o mecanismo usado em RMN para excitar os spins nucleares, e com isso tirar a magnetização do estado de equilíbrio. Este equilíbrio é atingido quando $t \rightarrow \infty$ nas equações (1.16), (1.17) e (1.18) ou seja $M_x(t \rightarrow \infty) = 0, M_y(t \rightarrow \infty) = 0, M_z(t \rightarrow \infty) = M_0$. O pulso consiste em um campo magnético com dependência temporal $\vec{B}_1(t)$, com uma intensidade menor que o campo estático $\vec{B}_0$. Os pulsos de RF devem ter duas características básicas: ser aplicado perpendicularmente ao campo $\vec{B}_0$, e rotacionar no mesmo sentido da precessão dos spins. Ou melhor, deve ser aplicado de forma a permanecer fixo no referencial girante.

Do ponto de vista clássico o pulso de RF tem a função de girar a magnetização, de modo a fazê-la ficar inclinada em relação ao campo $\vec{B}_0$. Esta inclinação é necessária para que a magnetização induza sinal nas bobinas (como veremos a seguir). A figura (1.3) mostra o pulso de RF (B_1), aplicado no referencial girante e perpendicular ao campo efetivo ($B_0 - \omega/\gamma$), fazendo a magnetização $\mathbf{M}$ girar um ângulo θ .

A intensidade do campo $\vec{B}_1$ é controlado no laboratório, assim como o tempo de duração do pulso τ_p . Usando a relação $\theta = \gamma B_1 \tau_p$, podemos escolher valores convenientes de B_1 e τ de modo fazer a magnetização girar sob um ângulo definido. Na prática B_1 depende da potência transmitida para a bobina de transmissão e (τ) é a duração do pulso de RF. No laboratório também controlamos ω da equação (1.11), desta forma podemos ajustar um valor de ω de modo a termos $B_0 = \frac{\omega}{\gamma}$ ou seja $\omega_0 = \omega$, conhecida como a condição de ressonância. É somente nesta condição

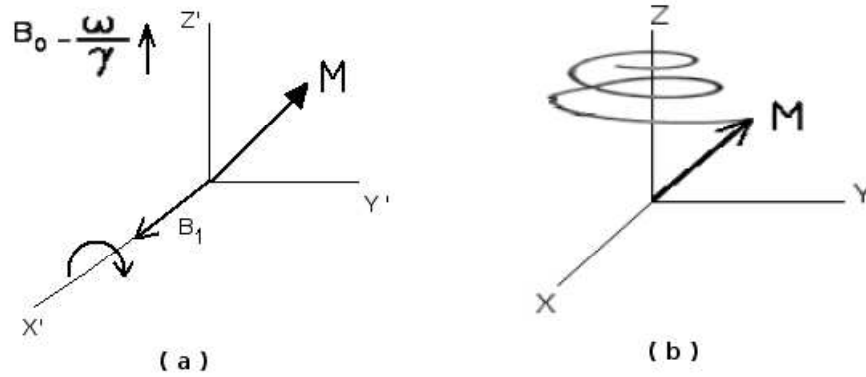


Figura 1.3: Pulso de RF fazendo a magnetização girar visto do: (a) referencial girante, (b) referencial do laboratório

que o pulso de RF consegue excitar eficientemente um grupo de spins nucleares que possui a mesma frequência de ressonância, em RMN chamamos um grupo de spins com a mesma frequência de ressonância de uma *isocromata*.

Bobinas de rádio-freqüência . As bobinas de RF são os componentes responsáveis em RMN por excitar os spins. Normalmente elas estão localizadas no interior do magneto, na região onde o campo $\vec{B}_0$ é mais uniforme. Vários são os tipos de bobinas existentes, e são divididas em dois tipos principais: Bobinas de volume, onde o objeto a ser estudado é inserido dentro da bobina, exemplo bobina solenóide, bobina sela, bobina *birdcage* (gaiola de pássaro). E as bobinas de superfície, onde a bobina é colocada sobre o objeto, exemplo bobina de espira simples. Em RMN as bobinas têm duas funções, gerar o campo de RF (bobinas de transmissão) e transformar em sinal elétrico o campo gerado pela magnetização (bobinas de recepção). As bobinas de recepção somente captam a magnetização M_+ ou M_- ou seja a magnetização que está no plano xy . A mesma bobina pode realizar as duas funções. Desta forma alguns equipamentos de RMN possuem apenas uma bobina, outros porém utilizam-se de bobinas específicas para cada função, necessitando de duas ou mais bobinas.

1.1.3 Aquisição do sinal e seqüências de pulsos

A aquisição do sinal em RMN, usualmente utiliza-se da lei de indução de Faraday, pois se há magnetização em um objeto por consequência há campo magnético,

e ele pode ser medido através da variação do fluxo de campo que passa através de uma bobina [8], esse fluxo é dado por,

$$\Phi(t) = \int_{\text{objeto}} \vec{B}_r(\vec{r}) \bullet \vec{M}(\vec{r}, t) d^3r \quad (1.21)$$

onde $\vec{B}_r$ é o campo por unidade de corrente da bobina de recepção. Derivando em relação ao tempo essa equação temos,

$$\mathcal{E} = -\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\frac{d}{dt} \left\{ \int_{\text{objeto}} \vec{B}_r(r) \bullet \vec{M}(r, t) d^3r \right\}. \quad (1.22)$$

esta força eletromotriz, que é induzida na bobina receptora, é o sinal de RMN. Fazendo as devidas derivações e usando o fato de que somente a magnetização transversal gera sinal, obtemos a seguinte expressão para o sinal,

$$S(t) = \int_{\text{objeto}} \vec{M}_{\perp}(\vec{r}, 0) e^{-i\omega(r)t} d^3r, \quad (1.23)$$

onde $\vec{M}_{\perp}(\vec{r}, 0) = \vec{M}_x(\vec{r}, 0) + \vec{M}_y(\vec{r}, 0)$.

Existem basicamente três métodos para a geração do sinal de RMN: o decaimento da indução livre de campo de RF ou *free induction decay (FID)*, como é conhecido, o eco de spin ou eco de Hahn e o método de inversão e recuperação.

O *FID* é o mais conhecido e mais básico deles, pois é a indução básica que a magnetização irá gerar após um pulso de 90° , a figura (1.4) exemplifica o método, mostrando a forma do sinal, $S(t)$, após a aplicação de um pulso de RF.

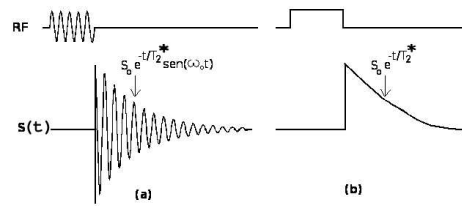


Figura 1.4: Sinal do *FID* após um pulso de RF, acima, vistos do: (a) referencial do laboratório (b) referencial girante. Onde $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2}$ é a combinação dos parâmetros de relaxação devido as inomogenidades do campo (T_2'), e dos efeitos termodinâmicos (T_2).

O eco de spin ou eco de Hahn foi uma das grandes descobertas da ressonância magnética, sendo observado em 1950 por E. Hahn [9]. O eco de spin é gerado pela refocalização das isocromatas que defasam após o pulso de 90° . Esta defasagem origina-se nas inhomogeneidades do campo local "sentido" por cada momento magnético.

O eco de spin consiste em aplicar um pulso de 90° , e após um determinado intervalo de tempo aplicar um pulso de 180° . O pulso de 180° tem a função de refocalizar as isocromatas que defasaram. Esta refocalização permite recuperar boa parte da magnetização inicial. A figura (1.5) mostra de forma esquematizada a formação do eco de spin.

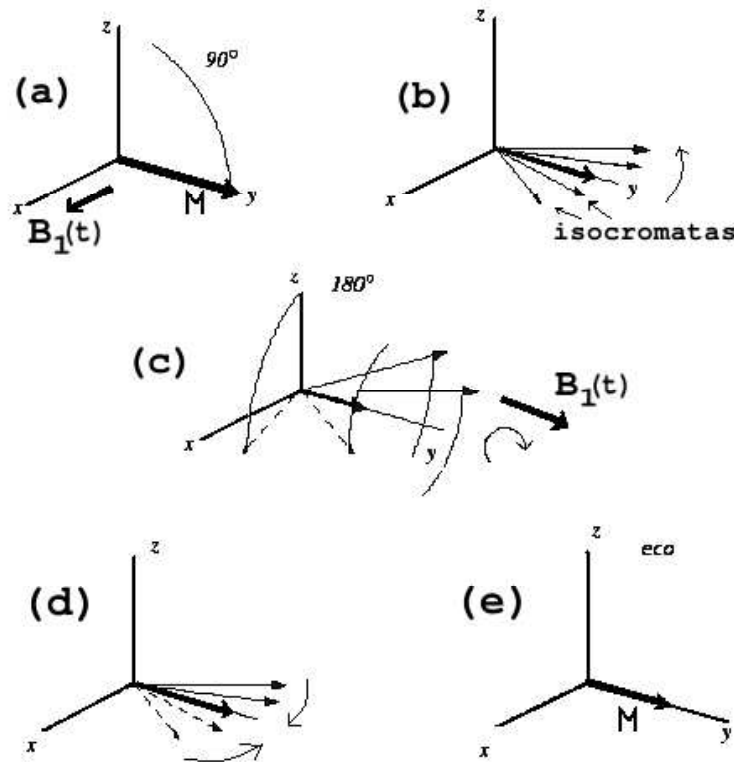


Figura 1.5: Formação do eco de spin: a) Pulso de RF na direção do eixo x fazendo a magnetização M girar 90° ; b) Isocromatas defasando devido a não homogeneidade do campo local; c) Pulso de RF na direção do eixo y fazendo as isocromatas girarem 180° ; d) Isocromatas focalizando devido a mudança de direção causado pelo pulso de 180° ; e) o Eco de spin formado.

Este método é importante pois estabelece uma distinção clara entre os tempos de relaxação T_2 e T_2^* , conforme podemos observar na figura (1.6).

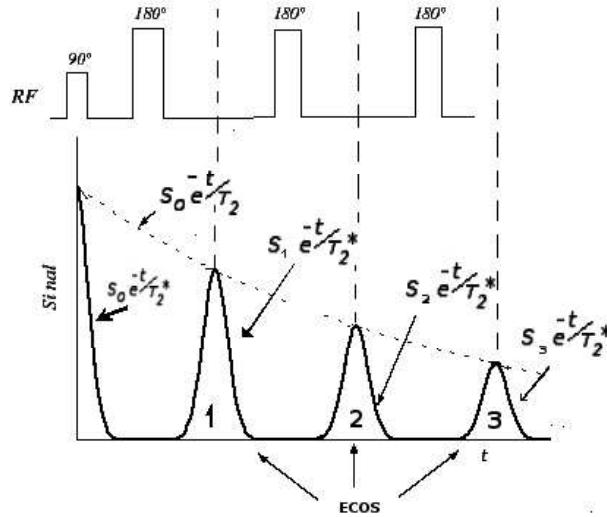


Figura 1.6: Formação do sinal do eco de spin no referencial girante. Acima temos a configuração dos pulsos de RF que geram os ecos, abaixo o sinal com os ecos formados, em cada eco está indicado seu respectivo *FID*.

O método de inversão e recuperação (IR), difere das outras sequências de pulsos pelo fato de considerar o parâmetro T_1 , que caracteriza a interação spin-rede.

Na sequência de pulsos da IR é, inicialmente é aplicado um pulso de 180° que faz com que a magnetização que estava ao longo da direção $\hat{z}$, seja invertida. Após um intervalo de tempo T_I é aplicado um pulso de 90° que rotaciona a magnetização para o plano xy, resultando na geração do sinal. Após o pulso de 90° a evolução da magnetização é descrita por,

$$M_{\perp}(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{T_I}{T_1}})e^{-\frac{(t-T_I)}{T_2^*}}, \quad (\text{com } t \geq T_I). \quad (1.24)$$

a figura (1.7) exemplifica essa sequência e mostra como se comporta a magnetização após cada pulso.

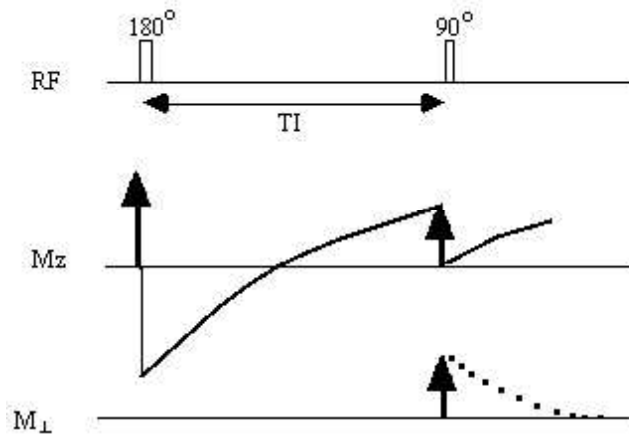


Figura 1.7: Método de inversão e recuperação. A linha pontilhada mostra a forma da magnetização transversal descrevendo a equação (1.24)

1.2 Princípios de imagens por RMN

A segunda parte desse capítulo apresenta uma breve introdução do conceito de imagens geradas por RMN (IRM). A espectroscopia por RMN foi um grande avanço no que diz respeito ao entendimento de diversas estruturas químicas, mas sem dúvida nenhuma foi através do advento da geração de imagens por RMN que a técnica difundiu-se fora do meio acadêmico. Hoje no mundo todo são aproximadamente 24 mil equipamentos em operação nos hospitais e centros de pesquisas.

Os trabalhos iniciais sobre IRM foram desenvolvidos inicialmente por Paul Lauterbur e Peter Mansfield em 1972 [10, 11] (que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Medicina de 2003), usando os princípios vistos na seção 1 e o fato de ser possível mapear espacialmente a informação que provém do objeto através da codificação da frequência de precessão dos spins. Há outros métodos que possibilitam gerar imagens como a tomografia por emissão de pósitrons (PET), por raio X, por ultrassom, etc. Contudo a IRM tem a vantagem de ser um método não invasivo (diferentemente do PET e raio X), além disso as IRM trazem consigo uma riqueza de informações sobre o material do objeto como densidade de spins, parâmetros de relaxação T_1 e T_2 , mobilidade molecular, entre outros.

Dois fatores são essenciais para a geração de imagens por RM, um deles é o fato da magnetização depender da densidade de spins e dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , e o outro é o fato de ser possível mapear espacialmente o objeto de modo a

associar diferentes frequências de precessão dos spins à determinadas posições destes, no objeto.

As imagens são em sua maioria obtidas de objetos cujo material possui grandes quantidades de hidrogênio ^1H (chamado de próton na literatura de RMN), como água e compostos hidrocarbonetos, e isso é de vital importância pois o ^1H é o isótopo mais abundante na natureza com o maior fator giromagnético γ e por consequência o que gera o sinal mais intenso. A medida da densidade de spins está diretamente relacionada à composição, textura, e características físicas de um objeto. Por exemplo em uma imagem de crânio humano, apenas com informações sobre a densidade de spins, podemos diferenciar o que é osso, massa cefálica e líquido cerebro-espinhal.

1.2.1 Gradiente de campo magnético

Os gradientes de campo magnético são campos magnéticos dependentes do tempo com uma não uniformidade espacial controlada, usados em RMN para localizar o sinal gerado pelo objeto. Esta localização é realizada usando a fase da magnetização ($\phi(\vec{r}, t)$) que aparece na exponencial da equação (1.23).

Quando são ligadas, as bobinas de gradiente geram um campo não uniforme (geralmente um campo que cresce linearmente $\vec{r} \bullet \vec{G}(t)$), e esse campo soma-se ao campo $\vec{B}_0$, de modo que o campo "sentido" pelos spins torna-se,

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = B_0 \hat{z} + \vec{r} \bullet \vec{G}(t) \hat{z} \quad (1.25)$$

Desta forma, a frequência angular dos spins que era ω_0 torna-se

$\omega(\vec{r}, t) = \omega_0 + r\omega_G(t)$, onde $r\omega_G(t) = \gamma \vec{r} \bullet \vec{G}(t)$. Este $\omega_G(\vec{r}, t)$ irá gerar um acúmulo de fase dado por,

$$\Phi_G(r, t) = - \int_0^t dt' \omega_G(\vec{r}, t'), \quad (1.26)$$

ou

$$\Phi_G(r, t) = -\gamma \int_0^t dt' G(\vec{r}, t'). \quad (1.27)$$

Este acúmulo é o responsável pela codificação espacial e da fase do objeto como veremos. Este acúmulo é responsável também pela formação do eco de gradiente, que é um eco, com a defasagem induzida pelo gradiente, e a refocalização obtida pela inversão deste gradiente.

O campo de gradiente é gerado normalmente por três bobinas de gradientes ortogonais entre si. Cada uma dessas bobinas tem funções específicas, que são a seleção da fatia a ser excitada, a codificação espacial das frequências nessa fatia, e também o defasamento da magnetização que chamamos de codificação de fase.

O gradiente de seleção tem a função de selecionar uma fatia que será excitada. Como apresentado anteriormente, o pulso de RF somente excita um conjunto de spins se estes estiverem na condição de ressonância ($\omega = \omega_0$) que passa a ser ($\omega = \omega_0 + \omega_G$) quando o gradiente está ligado. Desta forma, ajustando o pulso de RF e o gradiente, consegue-se excitar apenas uma fatia do objeto, ou seja apenas a fatia cujos spins estão precessionando com a frequência determinada ω . A figura (1.8) mostra o gradiente e a fatia que o pulso de RF excita, quando temos o gradiente de seleção ligado junto com o pulso de RF, chamamos isso de pulso de RF seletivo. O

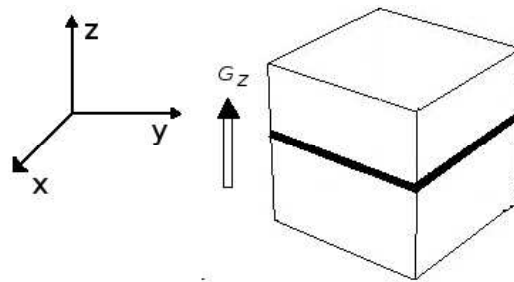


Figura 1.8: Gradiente de seleção aplicado, e fatia excitada por um pulso de RF seletivo

gradiente de fase causa uma defasagem na magnetização, de modo a dividir a fatia excitada em regiões menores com a característica de que cada sub-região destas tem a mesma fase da magnetização. A figura (1.9) mostra a fatia selecionada da figura (1.8) sendo subdividida em regiões com uma fase bem determinada.

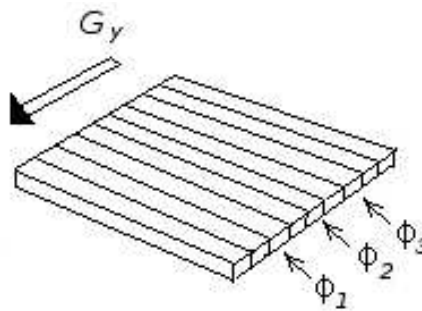


Figura 1.9: Gradiente de fase aplicado, aqui ϕ_1 , ϕ_2 e ϕ_3 são diferentes e caracterizam a fase acumulada da magnetização de três diferentes sub-regiões.

Finalmente aplicamos o gradiente de leitura que localiza um dado conjunto de spins devido a sua frequência angular de precessão. É a partir desses elementos que a imagem é gerada. A figura (1.10) mostra o gradiente de leitura completando a codificação espacial do objeto.

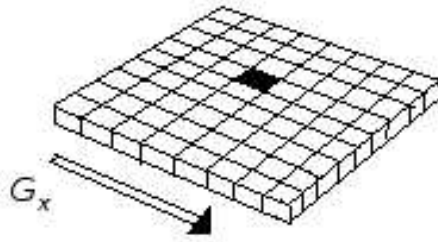


Figura 1.10: Gradiente de leitura. O elemento de volume indicado está agora totalmente codificado, ele gera um sinal característico pois tem uma frequência de precessão e fase, características.

A aquisição do sinal é feita ponto-a-ponto, com cada ponto bem localizado gerando um sinal específico que posteriormente irá dar origem a imagem daquele ponto.

1.2.2 Relação sinal-imagem e o espaço k

Apresentaremos brevemente nessa seção como a imagem é formada, à partir do sinal visto na seção anterior.

Na equação (1.23) observa-se que o sinal depende diretamente da magnetização de equilíbrio M_0 , que é dada por

$$M_0(\vec{r}) = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 \rho(\vec{r})}{4KT_a}, \quad (1.28)$$

onde $\hbar = h/2\pi$ sendo h a constante de Planck, $\rho(\vec{r})$ é a densidade de spins, K é a constante de Boltzmann e T_a é a temperatura da amostra. De forma que a menos de algumas constantes (que iremos inserir em A), obtemos uma expressão para o sinal como,

$$S(t) = A \int \rho(\vec{r}) e^{i\phi(\vec{r},t)} d^3r, \quad (1.29)$$

onde $\phi(\vec{r}, t) = -\gamma \vec{r} \bullet \int_0^t dt' \vec{G}(t')$. Assumindo $\vec{k} = \frac{\gamma}{2\pi} \int_0^t dt' G(t')$, onde $\vec{k}$ assume valores do chamado espaço- k , podemos reescrever a equação (1.29) como,

$$S(k) = A \int \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi \vec{k} \bullet \vec{r}} d^3r, \quad (1.30)$$

conforme podemos notar essa expressão é uma transformada de Fourier, com $S(\vec{k})$ e $\rho(\vec{r})$, seus pares de Fourier. A transformada de Fourier inversa é dada por,

$$\rho(\vec{r}) = \int S(k) e^{i2\pi \vec{k} \bullet \vec{r}} d\vec{k}. \quad (1.31)$$

a qual nos mostra que a densidade de spins de um objeto, e portanto sua imagem, pode ser obtido através da transformada de Fourier do sinal adquirido no espaço- k . A figura (1.10) mostra bem essa relação.

1.2.3 Seqüências de pulsos para aquisição de imagens

Para finalizar o capítulo apresentaremos brevemente algumas das seqüências de pulsos mais usadas para obtenção de imagens. Seqüências de pulsos são alvo de

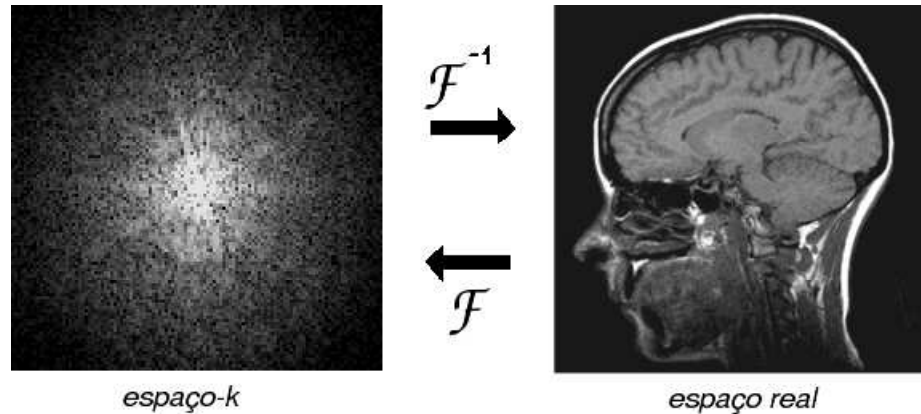


Figura 1.11: Sinal adquirido no espaço k e através de uma transformada de Fourier inversa, expresso no espaço real.

muita pesquisa na área de RMN, pois a partir do desenvolvimento de uma gama de seqüências é que temos hoje em dia imagens com uma resolução altíssima, imagens ponderadas nos vários parâmetros acima descritos, imagens clínicas funcionais, e até mesmo imagens em tempo real de órgãos em pleno funcionamento. Algumas das seqüências mais usadas em nosso laboratório estão abaixo relacionadas:

Seqüência de pulsos ge3d. Seqüência de pulsos mais usada nos nossos experimentos, ge3d (*gradient-echo 3D*) ou eco de gradiente em 3-dimensões. É uma seqüência cujo eco é formado pela inversão do gradiente de leitura (GL) e não por um pulso de 180° . A seqüência constitui-se basicamente por um pulso não seletivo, codificação de fase (CF) em duas direções, e gradiente de leitura na terceira direção, este gradiente de leitura é acionado primeiramente simultâneo aos gradientes de CF de modo a defasar a magnetização e após um tempo é ligado com a mesma intensidade inversamente formando assim o eco, a figura(1.12) mostra a seqüência **ge3d**.

O tempo de eco (TE) é o intervalo entre o pulso de RF e a metade do tempo no qual o gradiente de leitura invertido é ligado. A seqüência ge3d foi escolhida por possuir uma boa resolução espacial em 3-dimensões além de ser uma seqüência relativamente rápida, em média 2 min para cada imagem ser adquirida, em nossos experimentos.

Seqüência de pulsos sems. É uma seqüência de eco de spins com multiplas fatias, (*spin-echo multi-slice*), muito usada para aquisição de imagens de alta-

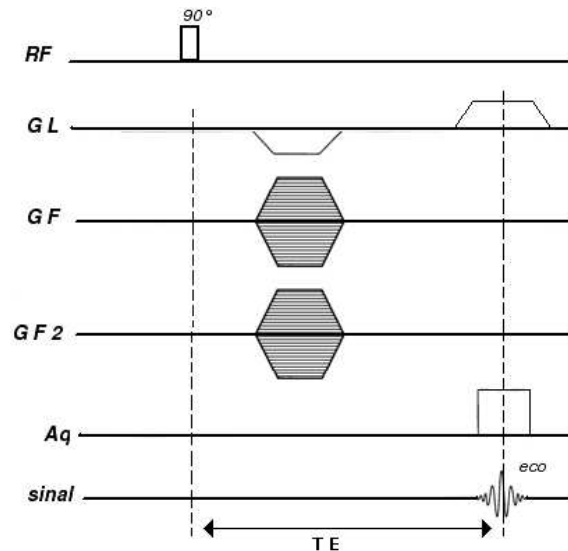


Figura 1.12: Seqüência de pulsos **ge3d**. Figura reproduzida de [2].

resolução. Consiste na aplicação de dois pulsos seletivos um de 90° e outro de 180° , entre eles são acionados os gradientes de codificação da fase e leitura figura (1.13). Apresenta alta resolução espacial e boa relação sinal-ruído, pode produzir imagens com ponderação em T_2 bem como ponderação em T_1 . A grande desvantagem é que a **sems** gasta bastante tempo para gerar uma imagem de alta resolução, pelo fato de necessitar que os spins retornem completamente ao equilíbrio para desta forma manter a ponderação em T_2 .

Uma seqüência que tenta minimizar esta desvantagem é a **fsems**.

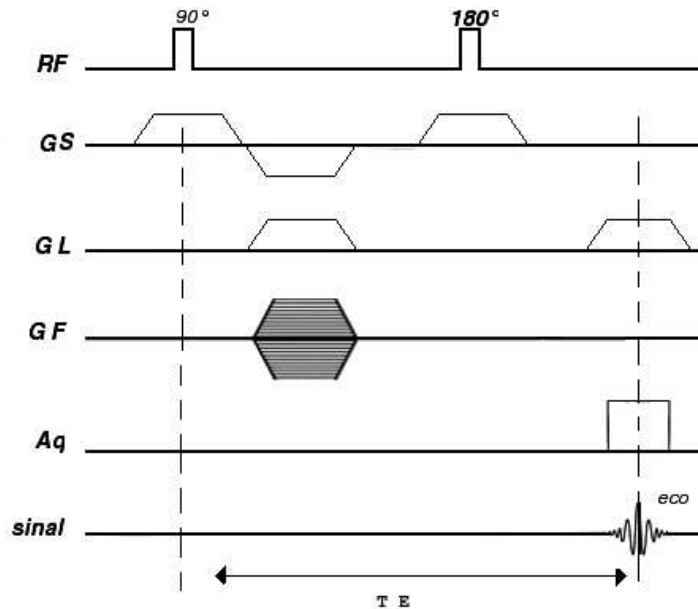


Figura 1.13: Seqüência de pulsos **seims**. Figura reproduzida de [2].

Seqüência de pulsos fsems. A seqüência **fsems** (*fast spin-echo multi-slice*) ou eco de spin rápido com múltiplas fatias, utiliza-se de um mecanismo para adquirir múltiplas linhas da codificação de fase após cada excitação. Ela é uma seqüência em que o número de ecos, em um trem de ecos é escolhido pelo usuário, devido a isso a parte da seqüência responsável pelo eco é reproduzida várias vezes. A figura (1.14) mostra essa seqüência. A maior desvantagem da **fsems** é o fato de usar muitos pulsos de 180° , com isso a deposição de rádio-freqüência no corpo humano pode atingir valores superiores aos limites permitidos pela FDA (*Food and Drug Administration*), equivalente norte-americano do Ministério da Saúde.

Há vários outros tipos de seqüências rápidas não citadas aqui, elas vem sendo cada vez mais usadas pois possibilitam adquirir imagens em poucos segundos, o que em casos clínicos (como imagens de fetos em gestação) é crucial. E possibilita também um melhor aproveitamento do equipamento.

Seqüência de pulsos semsdw. **Semsdw** é uma seqüência de eco de spins com ponderação na difusão. Esta seqüência consiste em uma seqüência de eco de spin com uma pequena modificação no gradiente de leitura que passa a ser

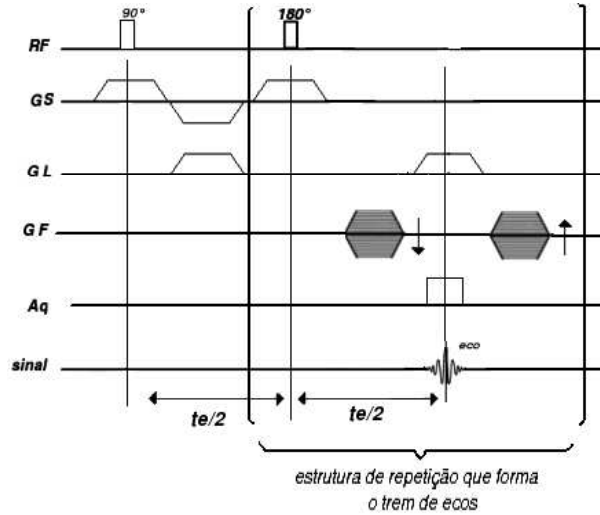


Figura 1.14: Sequência de pulsos **fsems**. Figura reproduzida de [2].

acionado mais duas vezes. A intensidade desses dois gradientes é a mesma e eles são acionados simétricos ao pulso seletivo de 180° , $\Delta/2$ antes e $\Delta/2$ após o pulso de 180° . O resultado será um decaimento exponencial na magnetização transversal dada por,

$$\frac{M_{\perp}}{M_0} = \exp(-b.D) \quad (1.32)$$

que é a solução da equação de Bloch-Torrey, onde b é definido por,

$$b = \gamma^2 \delta^2 G_{diff}^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (1.33)$$

e D é o coeficiente de difusão do material. A figura (1.15) mostra essa sequência

O método de medida do coeficiente de difusão por RMN foi proposto por Stesjkal e Tanner em 1965 [12].

Há uma variedade enorme de sequências de pulsos e além disso muitos equipamentos são abertos à inserção de novas sequências criadas pelo usuário. Estas apresentadas são as mais usadas no nosso laboratório.

As sequências de pulsos apresentadas aqui, são bastante conhecidas na literatura de RMN, porém podem ser encontradas com outros nomes, os nomes usados aqui são das sequências de pulsos dos equipamentos da *Varian Inc.*

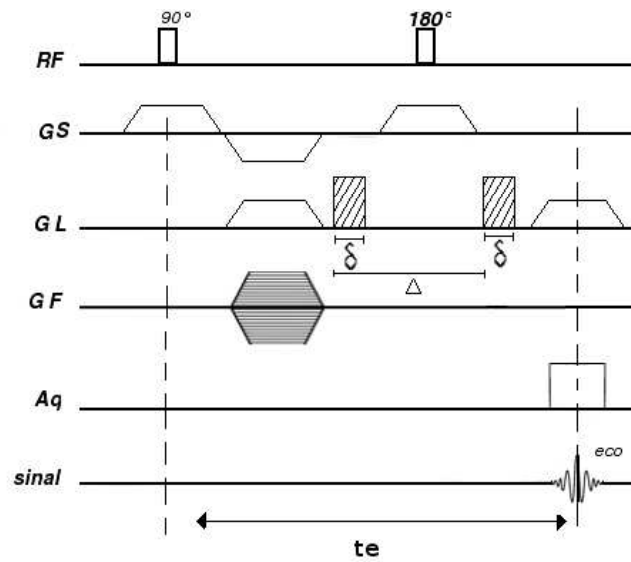


Figura 1.15: Seqüência de pulsos **semsdw**. O gradiente hachurado é o gradiente responsável pela medida da difusão (G_{diff}). Figura reproduzida de [2].

Capítulo 2

Zeólitas

2.1 Aspectos gerais

Neste segundo capítulo abordaremos alguns aspectos da zeólita, à título de conhecimento sobre o material ao qual nossas amostras foram feitas. A zeólita é um composto com características singulares, pois é microporosa e quando em contato com a água pela primeira vez, aumenta drasticamente sua temperatura. O nome de origem grega significa "pedra que ferve" (zéo + lithos que significa pedra que ferve). Esta característica, bem como o nome, foram descritos, primeiramente, pelo mineralogista suíço Axel Fredrick Cronsted.

Hoje em dia, há cerca de 150 tipos sintetizados de zeólita, e 48 tipos naturais conhecidos [13]. Sua estrutura química é basicamente de aluminossilicatos hidratados, com uma estrutura aberta onde podem ser alojados íons positivos tipo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. Os arranjos de sílica e alumina formam uma estrutura tetraédrica através do compartilhamento do oxigênio do vértice via pontes de oxigênio. Estes tetraedros se juntam dando origem a um bloco, esses blocos formam uma estrutura maior onde no seu interior há cavidades micrométricas, chamadas "supercaixas" conforme mostra a figura (2.1). Estas estruturas, quando ligadas a outras estruturas idênticas, formam uma rede com várias supercaixas conectadas entre si por microcanais. Por serem bem regulares esses microcanais atuam como microporos e podem ser usados como peneira molecular, pois têm a propriedade de selecionar as moléculas pelo tamanho, deixando passar apenas moléculas de determinado tamanho ou menores [14]. Outro aspecto interessante da estrutura da zeólita é abordado por S. J. Sze e T. Y. Lee [15] e diz respeito a dimensão fractal das zeólitas. Os autores, usando técnicas de caracterização por absorção e adsorção, conseguem mostrar que as zeólitas X, Y e A respectivamente tem dimensão fractal

$D_f = 2,37$, $D_f = 2,45$ e $D_f = 2,57$.

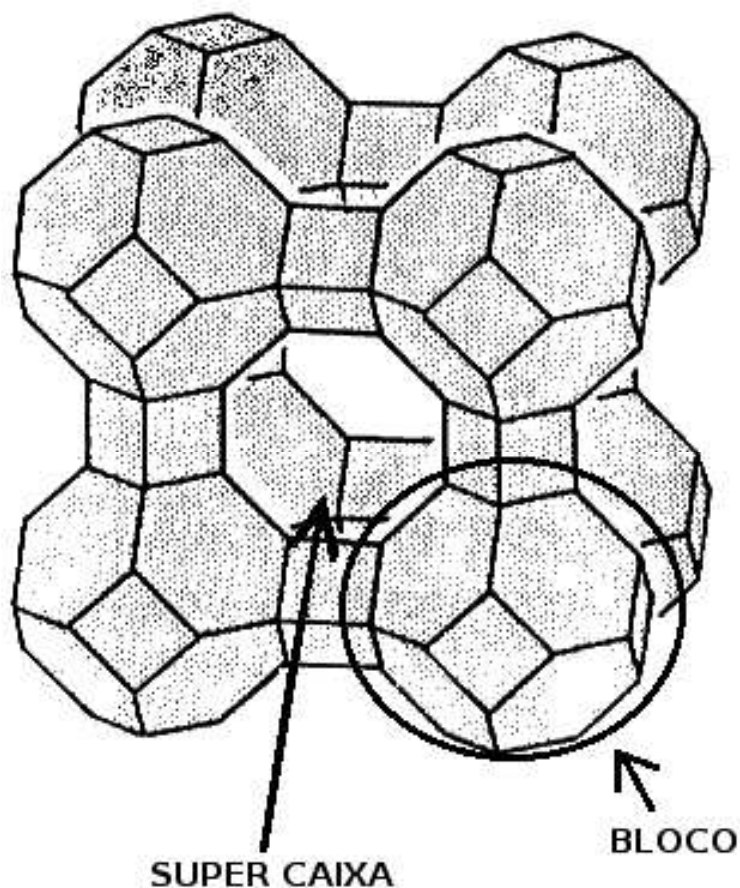


Figura 2.1: Estrutura da zeólita A, com blocos e supercaixa indicadas

2.1.1 Importância econômica

As zeólitas são usadas com as mais diversas finalidades, na indústria, como suporte para catalizador e separador tanto de gases quanto de moléculas em meios líquidos, no craqueamento do petróleo, na purificação de água. Na agricultura, tanto no tratamento do solo como na liberação lenta de nitrogênio e micronutrientes previamente adicionados. Na medicina, como peneira molecular extraindo oxigênio do ar em um processo envolvendo absorção do nitrogênio atmosférico. Usam-na,

também, na construção de coletores solares térmicos, na produção de detergentes e até pasta de dentes. Por esses e outros motivos a comercialização de zeólita movimentava bilhões de dólares em todo mundo [13].

2.1.2 Preparação das amostras

Nos nossos experimentos foi utilizado zeólita em pó do tipo Y, do grupo faujasite. A zeólita Y tem uma fração de volume vazio de 0,48 e uma relação (Si/Al) entre 2,4 e 3 [16]. Esta zeólita é usada em larga escala no craqueamento do petróleo na etapa de separação gasolina-diesel.

As amostras foram preparadas via um protocolo descrito abaixo:

Peneiragem. A peneiragem é o primeiro passo da preparação, e consiste em fazer o pó de zeólita passar por diversas peneiras de tamanhos diferentes, a menor das peneiras tem uma abertura de 0,044 mm.

Prensagem. A prensagem é o segundo passo, consiste em colocar o pó previamente peneirado em uma forma de metal de formato cilíndrico. Esta forma é fechada em um dos lados por uma tampa e do outro lado é inserido um pistão. Este arranjo é posto em uma prensa hidráulica e prensado a uma pressão de 10 toneladas. Após isso a amostra (que adquire um formato cilíndrico) é retirada da forma e levada ao forno.

Secagem. A última etapa é a secagem. Após retirada da forma encaminhamos ao forno para a secagem. A secagem é um processo bem controlado, com o aumento gradativo da temperatura a partir de 50°C até 130°C, com intervalos de 20°C. Durante o processo de secagem a amostra é constantemente pesada. A diferença de massa entre uma pesagem e outra (em um intervalo de tempo de aproximadamente 3 horas) definia se a temperatura deveria ser aumentada ou não.

Para verificar a dependência de algumas propriedades físicas do sistema com o processo de preparação das amostras, realizamos algumas variações no protocolo descrito. Na etapa de prensagem algumas amostras foram prensadas com 2,5 e 12 toneladas, algumas vezes as amostras foram previamente umedecida antes de serem prensadas. Na etapa de secagem usamos, em alguns casos, temperaturas finais de 120°C, 150°C, 200°C e até 300°C. Estas variações não surtiram efeito nos experimentos, e o protocolo padrão foi seguido na maioria dos processos de preparação.

Capítulo 3

Transporte de líquidos e difusão

3.1 Introdução

Neste terceiro capítulo iremos abordar alguns aspectos do transporte de líquidos, em especial vamos concentrar no caso da difusão, de modo a esboçar os conceitos que iremos usar mais adiante na análise dos experimentos.

O transporte de líquidos e gases é um assunto estudado há muito tempo. Desde que o homem percebeu a necessidade de disponibilizar água, vem-se pensando em como ela pode ser transportada. A custa disso, ocorreram aprimoramentos das técnicas e grandes saltos tecnológicos como os aquedutos na antiguidade, até os dispositivos capazes de misturar e regular quantidades microscópicas de fluido nos dias atuais. A análise qualitativa dos fenômenos também foi questão de esforço intelectual, culminando no trabalho de grandes pensadores como Daniel Bernoulli e seu tratado de Hidrodinâmica (1734) , Adolf Fick com a equação da difusão em (1855) e Albert Einstein com a relação entre a física do micro (postulando a existência de moléculas) com a física do macro (medidas de viscosidade) através da análise do movimento browniano em (1905).

3.1.1 Regimes de escoamento

Um líquido escoar de várias maneiras por uma região do espaço , porém duas são responsáveis por quase todo o montante transportado, o transporte ativo ou seja no regime hidrodinâmico, e o transporte passivo que tem na difusão sua principal forma. Apesar de ambos transportarem matéria eles têm uma diferença na natureza da origem do movimento. Enquanto o transporte no regime hidrodinâmico é de origem macroscópica e precisa de uma força para ser realizado (normalmente uma

diferença de pressão), a difusão é de origem microscópica e espontânea pois está ligada ao aumento de entropia no meio.

3.2 Difusão

Difusão é um fenômeno de transporte, como foi dito, de origem microscópica, e acontece basicamente pela colisão das moléculas que estão envolvidas no processo. A difusão ocorre normalmente quando há em um meio um gradiente de concentração do soluto. Esse gradiente de concentração cria uma diferença de potencial químico, que provoca esse transporte de matéria, da concentração maior para a menor, de modo a diminuir a energia e aumentar a entropia do sistema, obedecendo a segunda lei da termodinâmica.

Matematicamente a difusão normal é modelada através das leis de Fick, que foram derivadas da equação do calor de Fourier. A primeira lei de Fick nos diz que:

$$J = -D \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \quad (3.1)$$

onde J é o fluxo de substância, D o coeficiente de difusão, e W a concentração do soluto [17]. Juntando a equação (3.1) com a equação da conservação de massa,

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (3.2)$$

Obtemos a segunda lei de Fick,

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

que é a própria equação de difusão com D constante. Esta equação tem uma solução [17] obtida através de transformada de Laplace dada por,

$$W(x, t) = W_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (3.4)$$

A figura (3.1) mostra a forma desta solução.

O termo $\operatorname{erf}(t)$ é a função erro, definida como,

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \exp(-\varepsilon^2) d\varepsilon. \quad (3.5)$$

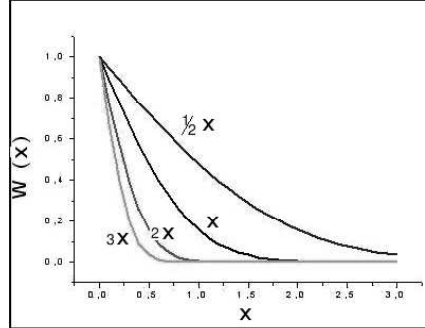


Figura 3.1: Solução da equação de difusão normal para vários valores de x

Generalizando nas três direções, e supondo uma difusão isotrópica, obtemos,

$$\frac{\partial W(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 W(\vec{r}, t). \quad (3.6)$$

Esta equação de difusão é obtida, também, através do estudo do movimento browniano, admitindo que as moléculas estejam se movendo no que chamamos de *random-walk* discreto (caminhada aleatória).

Alguns fenômenos não apresentam um movimento microscópico ao nível molecular do tipo *random-walk* discreto, mas sim outros tipos de deslocamentos, como vôo de Lévy, *random-walk* de tempo contínuo, ou até mesmo movimento browniano de tempo-fractal. Estes deslocamentos não usuais geram dinâmicas macroscópicas diferentes da difusão normal, e têm o apropriado nome de difusão anômala, sendo superdifusivo para os fenômenos com vôo de Lévy e sudifusivo para processos envolvendo *random-walk* de tempo contínuo, por exemplo.

3.2.1 Difusão anômala (subdifusão) em uma dimensão

Muitos processos, como transporte de carga em semicondutores amorfos [18], transporte em geometria fractal [19] e meios porosos [20], bem como transporte de gotas em redes poliméricas [21], não são descritos pela equação de difusão normal, devido ao fato de não poderem ser descritos como modelo de movimento browniano tipo *random-walk* discreto, mas sim com a generalização, *random-walk* de tempo contínuo (*continous-time random walk(CTRW)*). No *CTRW* o tamanho de um determinado passo (TP) e o intervalo de tempo entre os passos (ITEP) não são mais discretos e determinados, como no *random-walk* discreto, e sim funções do tipo,

$$\chi(x) = \int_0^\infty dt \Psi(x, t) \quad (3.7)$$

$$w(t) = \int_{-\infty}^\infty dx \Psi(x, t). \quad (3.8)$$

onde $\Psi(x, t)$, é a função passo da função densidade de probabilidade (FDP), $\chi(x)dx$ a probabilidade de ser dado um passo no intervalo $(x, x+dx)$ e $w(t)dt$ a probabilidade de ocorrer um intervalo de tempo entre $(t, t+dt)$ [22]. Com um tempo característico de espera dado por $T = \int_0^\infty dt w(t)t$ e a variância no tamanho do passo dado por $\Sigma^2 = \int_{-\infty}^\infty dx \chi(x)x^2$.

Se o tamanho do passo e o intervalo entre os passos forem variáveis randômicas independentes, podemos ter uma função passo da FDP como,

$$\Psi(x, t) = w(t)\chi(x). \quad (3.9)$$

Supondo o ITEP como funções de comportamento assintótico

$$w(t) \sim A_\gamma(\tau/t)^{1+\gamma} \quad (3.10)$$

que é característica de um *random-walk* de tempo fractal. Admitindo o tamanho do passo como uma função gaussiana

$$\lambda(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}} \quad (3.11)$$

e inserindo essas duas relações (3.10) e (3.11) na equação de Montroll-Weiss no espaço de Fourier-Laplace [22],

$$W(k, u) = \frac{1 - w(u)}{u} \frac{W_0(k)}{1 - \Psi(u, k)}. \quad (3.12)$$

onde $w(u) = \mathcal{L}[w(t)]$ e $\chi(k) = \mathcal{F}[\chi(x)]$, são as transformada de Laplace e Fourier respectivamente, e $\Psi(k, u) = w(u)\chi(k)$. Obtemos,

$$W(k, u) = \frac{(u\tau)^\gamma}{u} \frac{W_0(k)}{(u\tau)^\gamma + (\sigma k)^2}. \quad (3.13)$$

que no espaço real assume a forma,

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D_\gamma \mathcal{R}_t^{-\gamma+1} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.14)$$

onde $\mathcal{R}_t^\gamma$ é o operador fracional de Riemann-Liouville [23] definido por,

$$\mathcal{R}_t^\gamma H(x, t) = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \frac{H(x, t')}{(t-t')^\gamma}. \quad (3.15)$$

Usando as propriedades, $\mathcal{R}_t^{1-\gamma} = (\partial/\partial t)\mathcal{R}_t^{-\gamma}$, e $\mathcal{R}_t^\gamma 1 = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} t^\gamma$ podemos reescrever (3.14) como,

$$\mathcal{R}_t^\gamma W(x, t) - \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} t^\gamma W_0(x) = D_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x, t). \quad (3.16)$$

que é uma generalização da equação de difusão com tempo fracional. Onde D_γ é o coeficiente de difusão generalizado. É válido notar que quando $\gamma = 1$, $\mathcal{R}_t^1 = \frac{\partial}{\partial t}$, e por consequência recuperamos a 2ª Lei de Fick (3.6).

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.17)$$

3.2.2 Solução da equação de difusão anômala em um meio semi-infinito

Em muitas situações os sistemas em estudo podem ser considerados como um meio semi-infinito. Em vista disso, podemos modelar a condição inicial por uma função do tipo delta, ou seja, $W(x, 0) = \delta(x)$ com a condição de contorno $W(x, t) \rightarrow 0$ quando $x \rightarrow \infty$.

Para essa situação há uma solução em série [24] dada por,

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{D_\gamma t^{\frac{\gamma}{2}}}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\rho)^{m-1}}{(m-1)!} \Gamma(m\gamma/2) \text{sen}(m\pi\gamma/2). \quad (3.18)$$

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

Retornando à equação de difusão anômala (3.16), substituindo nela $W(x, t)$ por $W_\delta(x, t)$, e $W(x, 0)$ por $\delta(x)$ e integrando os dois lados da equação por $2 \int_x^\infty dx'$ obtemos,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} 2 \int_x^\infty W_\delta(x', t) dx' - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} 2 \int_x^\infty \delta(x') dx' = D_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} 2 \int_x^\infty W_\delta(x', t) dx'. \quad (3.19)$$

que reescrito torna-se,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \Phi(x, t) - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} \Phi(x, 0) = D_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(x, t). \quad (3.20)$$

com $\Phi(x, t) = 2 \int_x^\infty W_\delta(x', t) dx'$ sendo a solução da equação de difusão anômala em um meio semi-infinito.

Podemos ainda reescrever a integral em x' acima de modo que,

$$\Phi(x, t) = 2 \int_0^\infty W_\delta(x', t) dx' - 2 \int_0^x W_\delta(x', t) dx'. \quad (3.21)$$

$$\Phi(x, t) = 1 - 2 \int_0^x W_\delta(x', t) dx'. \quad (3.22)$$

usando o fato de que $\int_0^\infty W_\delta(x', t) dx' = 1/2$, pela condição de normalização.

Inserindo então a solução (3.18) na equação (3.22), obtemos,

$$\Phi(\rho) = 1 - \frac{1}{\pi \sqrt{D_\gamma} t^{\frac{\gamma}{2}}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m\gamma/2) \text{sen}(\pi\gamma/2)}{(m-1)!} \int_0^x (\rho)^{m-1} dx'. \quad (3.23)$$

ou,

$$\Phi(\rho) = 1 - \frac{1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} \rho^m}{m!} \Gamma(m\gamma/2) \text{sen}(m\pi/2). \quad (3.24)$$

Notamos que Φ é uma função apenas de ρ . Quando $\gamma = 1$, recuperamos o resultado (3.4).

$$\Phi(\rho) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^{\rho/2} \exp(-t^2) dt = 1 - \text{erf}(\rho/2). \quad (3.25)$$

3.2.3 O coeficiente de difusão generalizado e a transformação de Boltzmann

Para casos mais realistas podemos ter um coeficiente de difusão D_γ não constante, podendo depender dentre outras coisas da concentração. Boltzmann sugere que, para certas condições de contorno, se o coeficiente de difusão D depender apenas da concentração $W(x, t)$, então esta pode ser expressa apenas por uma variável $\eta = \frac{x}{2t^{1/2}}$. Neste caso equação de difusão normal tornaria-se,

$$-2\eta \frac{dW}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dW}{d\eta} \right). \quad (3.26)$$

Obtendo-se uma equação diferencial ordinária, com uma única variável de diferenciação [17].

Nas condições de coeficiente de difusão não constante, a equação de difusão anômala, a menos do termo constante, é dada por,

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x, t') dt'}{(t-t')^\gamma} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} \right). \quad (3.27)$$

pode ser escalonada por uma variável de Boltzmann generalizada $\eta' = \frac{x}{t^{\gamma/2}}$, e $u = \frac{t}{t'}$. resultando em,

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^t \left[(1-\gamma)\Phi(\eta', u) - \frac{\gamma}{2}\eta' \frac{\partial \Phi(\eta', u)}{\partial \eta'} \right] \frac{du}{(1-\gamma)^\gamma} = \frac{\partial}{\partial \eta'} \left[D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta', u)}{\partial \eta'} \right]. \quad (3.28)$$

Integrando (3.27) em relação a η' obtemos a seguinte relação para $D_\gamma(\Phi)$,

$$D_\gamma(\Phi) = \frac{d\eta'}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_\infty^{\eta'} d\eta'' \int_1^0 \left[(1-\gamma)\Phi(\eta', u) - \frac{\gamma}{2}\eta' \frac{\partial \Phi(\eta', u)}{\partial \eta'} \right] \frac{du}{(1-\gamma)^\gamma}. \quad (3.29)$$

Esta equação nos permite determinar o valor de $D_\gamma(\Phi)$ à partir dos valores da concentração relativa $\Phi(\eta, u)$, obtidos experimentalmente.

3.2.4 Desvio médio quadrático para a equação anômala com D_γ constante

O desvio quadrático médio é definido por,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx, \quad (3.30)$$

e no caso da subdifusão ele pode ser determinado com a equação (3.16), onde a menos do termo constante temos,

$$\mathcal{R}_t^\gamma W(x, t) = D_\gamma \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.31)$$

Multiplicando ambos os lados por x^2 e integrando em relação a x em todo o espaço, obtemos,

$$\mathcal{R}_t^\gamma \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx = D_\gamma \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} dx. \quad (3.32)$$

ou,

$$\mathcal{R}_t^\gamma \langle (\Delta x)^2 \rangle = D_\gamma \left[x^2 \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{\infty} - 2 \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} dx \right] \quad (3.33)$$

onde primeiro termo na avaliação é nulo pois a derivada $\frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \rightarrow 0$, mais rapidamente do que x^2 diverge. Integrando novamente por partes obtemos,

$$\mathcal{R}_t^\gamma \langle (\Delta x)^2 \rangle = -2D_\gamma \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} dx = -2D_\gamma x W(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty} + 2D_\gamma \int_{-\infty}^{\infty} W(x, t) dx. \quad (3.34)$$

como $W(x, t) \rightarrow 0$ muito rapidamente, o termo $2D_\gamma x W(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty}$ também é nulo, e o segundo termo $\int_{-\infty}^{\infty} W(x, t) dx$ é a própria condição de normalização. Logo,

$$\mathcal{R}_t^\gamma \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_\gamma \quad (3.35)$$

invertendo o operador $\mathcal{R}_t^\gamma$ obtem-se,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_\gamma \mathcal{R}_t^{-\gamma} 1. \quad (3.36)$$

e usando a propriedade do operador de Riemann-Liouville para uma constante, obtem-se,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(1 + \gamma)}, \quad (3.37)$$

que é uma "assinatura" para sistemas que apresentam comportamento não-fickiano, pois apresenta um crescimento não linear com o tempo. Novamente se tivermos $\gamma = 1$, recuperamos a relação $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_1 t$, típico de difusão normal, que se caracteriza com um crescimento linear do desvio médio quadrático com o tempo.

Capítulo 4

Difusão em zeólita: Experimento e Resultados

4.1 Difusão em meios porosos

Fenômenos de transporte em meios porosos são, há bastante tempo, temas de pesquisas científicas. Conhecer os mecanismos de transporte de líquidos e gases em materiais porosos é fundamental para a sua caracterização. A interação da água líquida com os agregados sólidos é de extrema importância no que diz respeito à materiais estratégicos, como os usados na construção civil [3, 25], e nos materiais usados em filtros.

Meios porosos são constituídos basicamente de uma matriz sólida e espaços vazios interconectados entre si. A matriz sólida na maioria das vezes tem formas variadas, que por consequência formará espaços vazios irregulares e canais tortuosos. A figura (4.1) representa um modelo de sólido poroso típico, com a matriz sólida representada pela parte escura, e os canais pela parte mais clara. A região delimitada pela linha circular representa um volume médio do sólido.

Na figura (4.1), aparecem indicados dois modelos de mecanismo que contribuem para a difusão apresentados na figura (4.2) com mais detalhes; o modelo de ilha d'água figura (4.2a) e de difusão por superfície do poro ou *hopping* figura (4.2b). No modelo de ilha d'água quando vapor de água condensa em um desses estrangulamentos, há evaporação de água líquida em outro lugar simultaneamente, de modo a manter o equilíbrio de umidade no meio. No modelo de *hopping* o vapor de água é adsorvido na superfície do poro e é difundido através da parede do poro, juntamente com o vapor que difunde pela parte livre do canal no sentido da maior pressão de vapor (p_{v1}) para a menor pressão de vapor (p_{v2}).

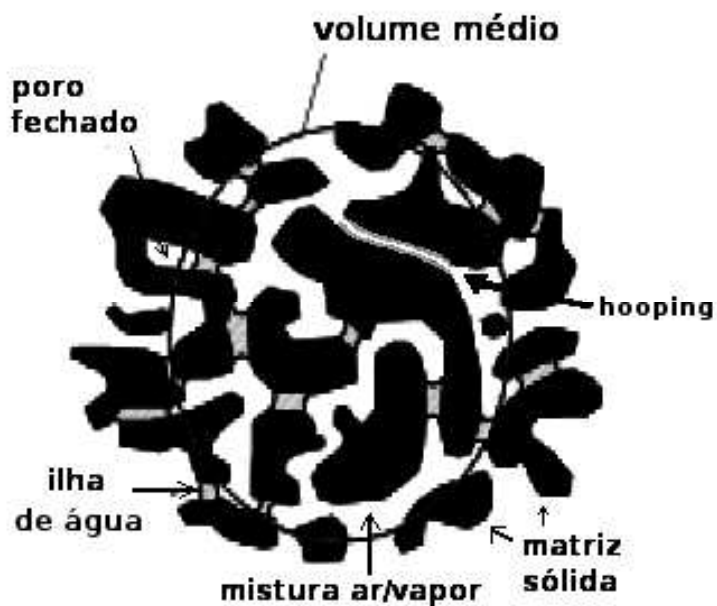


Figura 4.1: Modelo de sólido poroso. Figura retirada de [3].

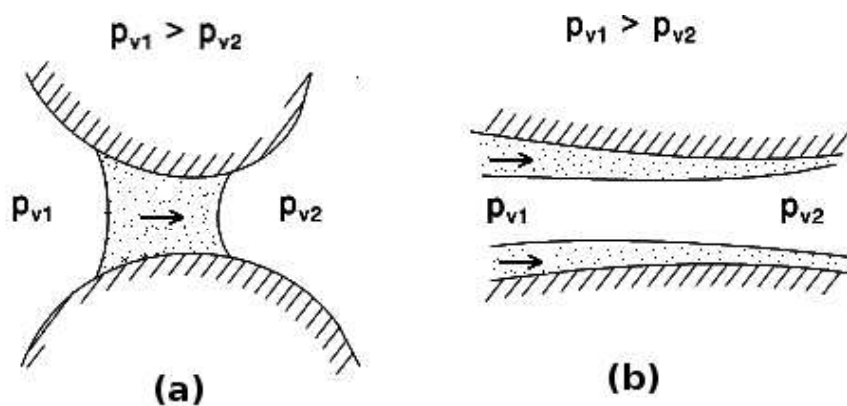


Figura 4.2: Modelos propostos de difusão; a) Ilha d'água e b) Difusão por superfície (*hopping*). Figura retirada de [3].

A maioria dos materiais porosos encontrados na literatura tais como argamassa, gesso, tijolo queimado, zeólita-A, caulim, etc [3, 26], e outros não porosos como nylon [27], quando expostos à umidade apresentam uma difusão que obedece a 2º Lei de Fick, equação (3.6). Alguns outros, porém, como a zeólita-Y, calcário em pedra [25] e gel [28], apresentam um comportamento não-Fickiano ou anômalo, não obedecendo à equação (3.6). O objetivo deste trabalho é estender o estudo de difusão anômala observados em amostras de zeólita-Y [20, 4].

4.1.1 Técnicas

Há varias técnicas usadas para a medida de difusão em meios porosos, algumas delas são espalhamento de nêutrons, cromatografia e ressonância magnética nuclear. A RMN é bastante usada no estudo de difusão, tanto em zeólita [26] como em outros materiais [3], através da técnica de gradiente pulsado PFG-NMR. Outra técnica que usa ressonância é a de imagens por RMN. Imagens de sólido não são triviais de serem obtidas, devido às características de interação dos componentes, que geralmente tornam a linha do espectro muito larga e T_1 bastante curtos. Porém pode-se obter imagens do espaço preenchido com um líquido apropriado, geralmente rico em prótons 1H , que geram bastante sinal. Ao obter imagens deste tipo estaremos obtendo indiretamente imagens da matriz sólida. Além do que, nos líquidos, pode-se usar contraste baseado em densidade de prótons, deslocamento químico, ponderação em T_1 e T_2 e coeficiente de auto-difusão, que nos permite obter informações precisas sobre características geométricas e topológicas da matriz sólida [29].

Este trabalho foi realizado usando-se imagens por ressonância magnética obtidas à partir do ingresso de água em amostras de zeólita-Y.

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Equipamento

O grupo de RMN do Departamento de Física da UFPE, dispõe de quatro espectrômetros de RMN. Dois são baseados em magnetos supercondutores que geram campos fixos de 2 e 7 T, e dois são baseados em magnetos resistivos que geram campos ajustáveis de 0 - 2 T, 0 - 16mT. Os experimentos foram realizados no equipamento de 2T. O espectrômetro é da marca Varian Unity Inova com um magneto supercondutor horizontal da marca Oxford de 2T. As bobinas podem gerar um gradiente máximo de 20 G/cm e tem uma abertura de 20 cm de *bore*, que permite a

utilização de uma bobina de rf para prótons (de 85 MHz) da marca Varian, tipo *bird-cage* com 6 cm de diâmetro interno por 12 cm de comprimento. O planejamento dos experimentos é realizado através de uma estação de trabalho Sun, cuja plataforma é o sistema operacional Solaris. O programa utilizado para aquisição e processamento das imagens é o Vnmrj 1.1C da divisão de software da Varian.

4.2.2 Experimento

O objetivo do experimento é obter perfis de umidade, das amostras de zeólitas, em função do tempo e da distância, quando postas em contato com um reservatório de água em uma das extremidades.

As amostras de zeólita tem um formato cilíndrico de aproximadamente 5 cm de diâmetro por 5 ou 6 cm de comprimento. A figura (4.3) mostra uma das amostras utilizadas nos experimentos.



Figura 4.3: Amostra típica de zeólita . Figura retirada de [4]

As amostras são preparadas conforme procedimento descrito no capítulo 2. Após nos certificarmos de que a amostra está na temperatura ambiente (22°C), ela é colocada dentro do suporte, onde se dará o processo de umidificação.

Suporte. O suporte tem também um formato cilíndrico que ajuda tanto no alojamento da amostra quanto no posicionamento dentro do magneto. O suporte tem um papel importante pois ele deve garantir que a amostra tenha água sempre disponível na interface, pois esta é a condição de contorno em que o nosso modelo teórico está baseado. Depois de algumas tentativas optou-se pelo algodão saturado com água, como reservatório de água. A quantidade de água

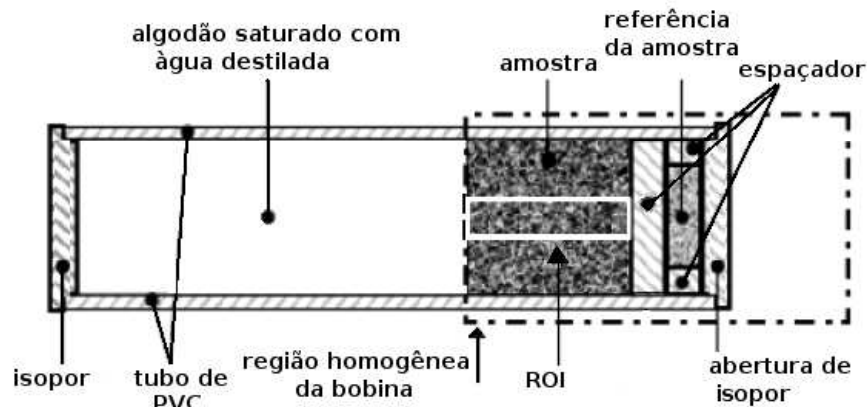


Figura 4.4: Suporte com amostra indicada. Figura retirada de [4].

colocada no algodão é várias vezes maior que a quantidade típica de água que ingressa na zeólita no experimento. Com esse tipo de reservatório garantimos que a amostra tenha sempre água disponível e que esta não provoque uma diferença de pressão na água que entra na amostra, visto que o experimento é feito na posição horizontal. Além desse reservatório o suporte contém uma amostra de referência (uma pequena quantidade de zeólita bastante úmida) que é lacrada de modo a manter a mesma umidade, usada para normalizar o sinal após as imagens adquiridas. O suporte é mostrado em detalhes na figura (4.4). Após arrumado o suporte e posta a amostra dentro dele, ele é então inserido dentro do equipamento para que as imagens sejam obtidas.

Aquisição das imagens. Antes de começar o experimento são feitos alguns testes e uma imagem da amostra seca, para ter o conhecimento prévio do T_1 da água na amostra e com isso preparar os parâmetros a serem usados no experimento. O T_1 é medido com a sequência chamada *spuls* (que utiliza o método do *FID*) mencionado no capítulo 1, o valor de T_1 variou de 15 até 25 ms. A sequência utilizada na aquisição das imagens foi o protocolo *ge3d* (*gradient-echo 3Dimension*) já comentado no capítulo 1. Os parâmetros típicos de um experimento são:

Tempo de repetição (TR)	100 ms
Tempo de eco (TE)	1 ms
Largura do pulso de 90° (τ_p)	$35 \mu s$
Ganho do receptor	5-20 dB
Potência do pulso	55 dB
Ângulo de flip (α)	90°

O tempo médio de aquisição das imagens foi de 2 minutos. O campo de visão (*field of view (FOV)*) da imagem é $FOV = 128 \text{ mm} \times 64 \text{ mm} \times 64 \text{ mm}$ e o tamanho da matriz na imagem é $128 \times 32 \times 32$ (transversal $\times$ sagital $\times$ coronal). Aqui usamos o fato do FOV ser bastante flexível e ajustamos os valores de modo a termos uma matriz de 128 fatias para um FOV de 128 mm, na direção transversal. Desta forma, obtemos uma resolução de 1mm na direção do eixo z, que é a direção cuja frente de onda da umidade vai se deslocar, deste modo teremos fatias de 1 mm de espessura da amostra para serem analisadas posteriormente. Em média 20 à 40 imagens são adquiridas em cada experimento. No começo do experimento as imagens são feitas em intervalos de 2-3 minutos, mais adiante passa-se a intervalos de 30-40 min, e por fim intervalos de 2 horas. As figuras (4.5), e (4.6) mostram imagens do mesmo experimento para diferentes tempos à partir do momento do contato da água com a amostra. Nas figuras o retângulo branco delimita a amostra, a parte bem clara mais à esquerda das imagens é a frente de água entrando na amostra. Do lado esquerdo da amostra notamos o reservatório de água, quase imperceptível pois as imagens foram feitas com tempo de repetição curto, com isso não detectamos sinal do algodão que tem um T_1 longo e necessita de um tempo de repetição longo para que a magnetização induza sinal. A parte clara a direita da amostra é a referência na posição correspondente aquela vista na figura (4.4).

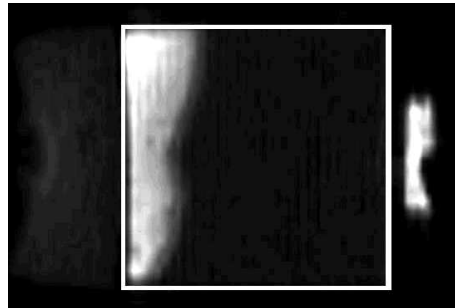


Figura 4.5: Imagem da zeólita com água ingressando pela esquerda, adquirida 14 min após o início do ingresso da água.

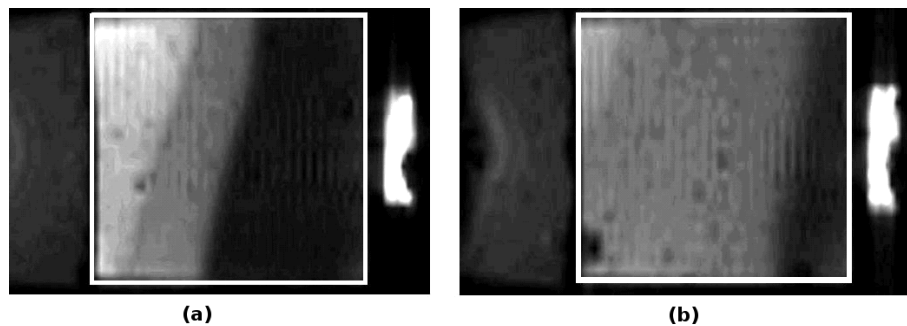


Figura 4.6: O mesmo experimento da figura (4.5), apresentando imagens adquiridas nos instantes a) $t = 160$ min, b) $t = 2000$ min.

Após as imagens serem obtidas, extrairemos os perfis de umidade da amostra, que resultarão nas curvas de umidade ou curvas de concentração de água em função da distância percorrida pela água, para os vários instantes de tempo.

Extração dos perfis de umidade. Os perfis de umidade são extraídos à partir da análise do montante de sinal em uma determinada região. A sequência *ge3d* com os parâmetros vistos no item anterior é ponderada somente na densidade de prótons, ou seja na densidade de água, logo quanto mais água em uma região mais sinal essa região irá apresentar. A região que iremos analisar é representada pelo *ROI* (*Region Of Interest*) que está indicado na figura (4.4). O programa *VnmrJ* nos possibilita desenhar uma região na imagem, que representará o *ROI*, feito isso o programa calcula a intensidade do sinal

nesta região, esse valor é proporcional a quantidade de água que há no *ROI*. Sabendo que a água se desloca no sentido do eixo do cilindro da amostra, utilizamos a imagem obtida no sentido transversal, que mostrará as fatias da amostra perpendiculares à direção de avanço da frente de umidade, de modo a monitorarmos precisamente o avanço. As fatias da imagem transversal correspondem as fatias circulares da amostra com 1 mm de espessura. A figura (4.7) mostra algumas dessas fatias circulares usadas na extração dos perfis.

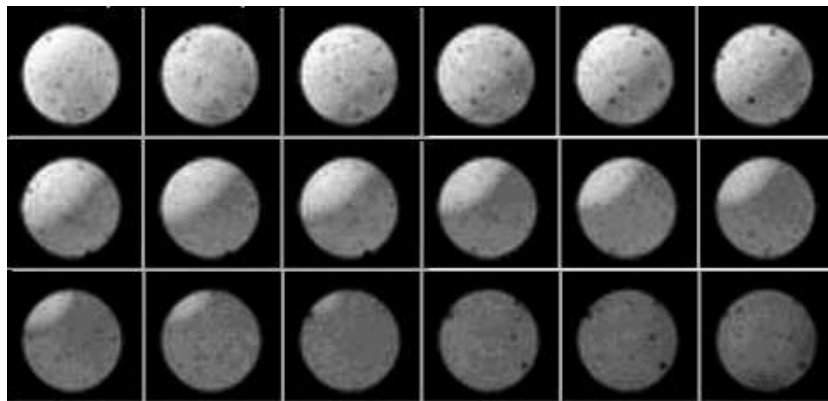


Figura 4.7: Fatias transversais de uma imagem.

O *ROI* é desenhado em uma região central da amostra, para que os efeitos de borda possam ser desprezados, como mostra a figura (4.8). Em nossos experimentos optamos por um *ROI* circular com 1,5 cm de diâmetro. Uma quantidade proporcional ao volume de água delimitado pelo *ROI* de cada fatia é extraída e associada a uma determinada posição, e com isso conseguimos um perfil de umidade da amostra em função da posição de cada fatia. A figura (4.9) mostra esquematicamente como se realiza a extração dos perfis de umidade.

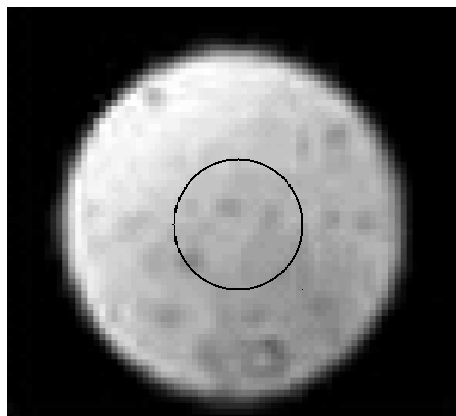


Figura 4.8: Fatia de amostra com seu respectivo *ROI*

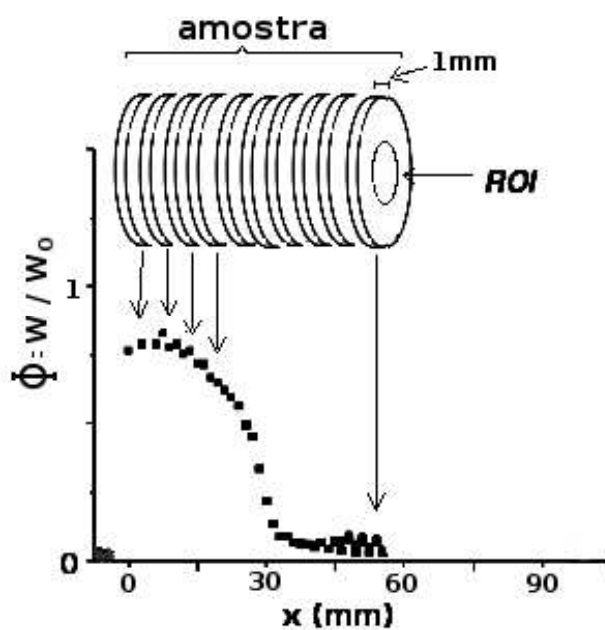


Figura 4.9: Figura esquemática mostrando a extração dos perfis de umidade. Cada ponto do gráfico corresponde à quantidade de água no *ROI* de cada fatia.

4.3 Resultados

Conforme descrito acima, os resultados extraídos nos experimentos são perfis de umidade em função da distância percorrida pela água à partir do início da amostra, para vários tempos. As figuras (4.10) e (4.11) apresentam conjuntos de perfis obtidos de experimentos típicos de água nas amostras. Onde Φ é a concentração de umidade normalizada pelo sinal da amostra de referência.

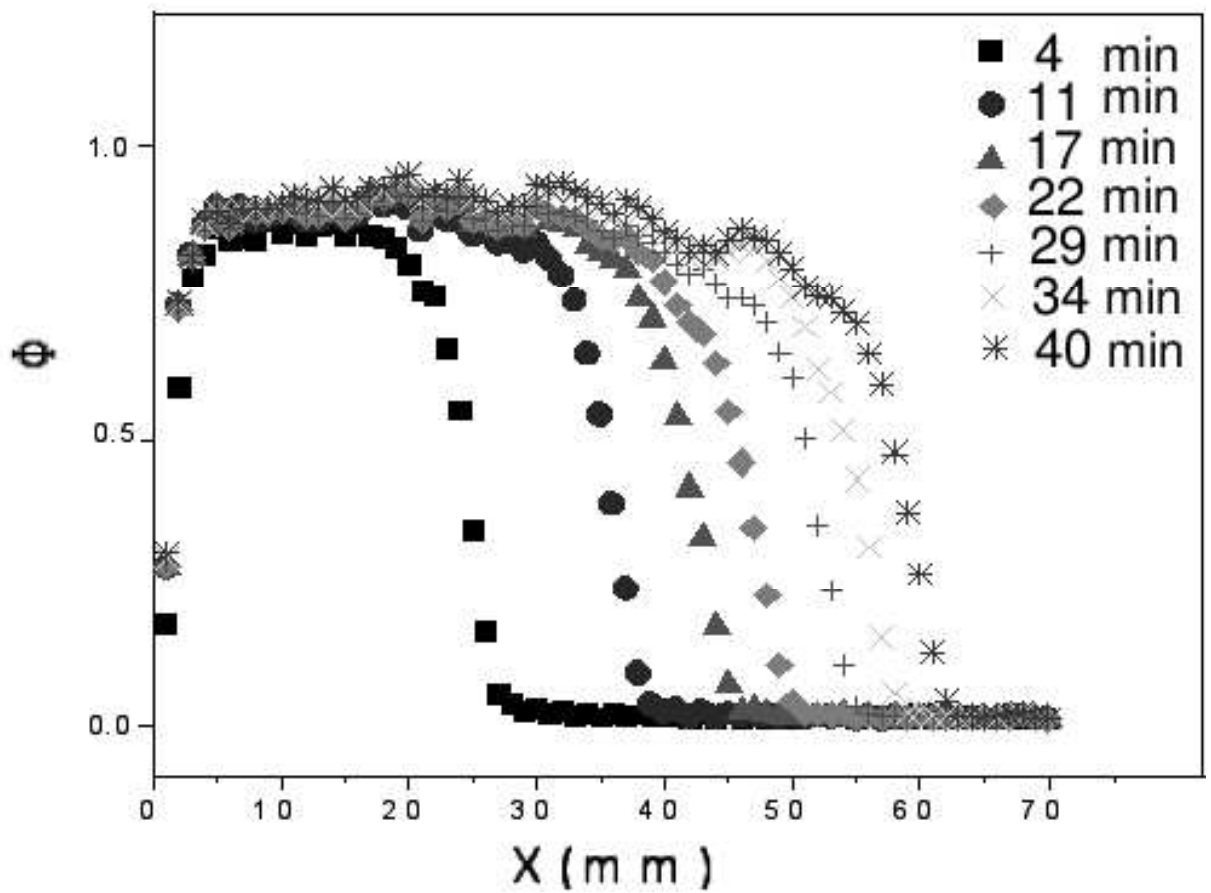


Figura 4.10: Perfis de umidade de um experimento com duração total de aproximadamente 40 minutos

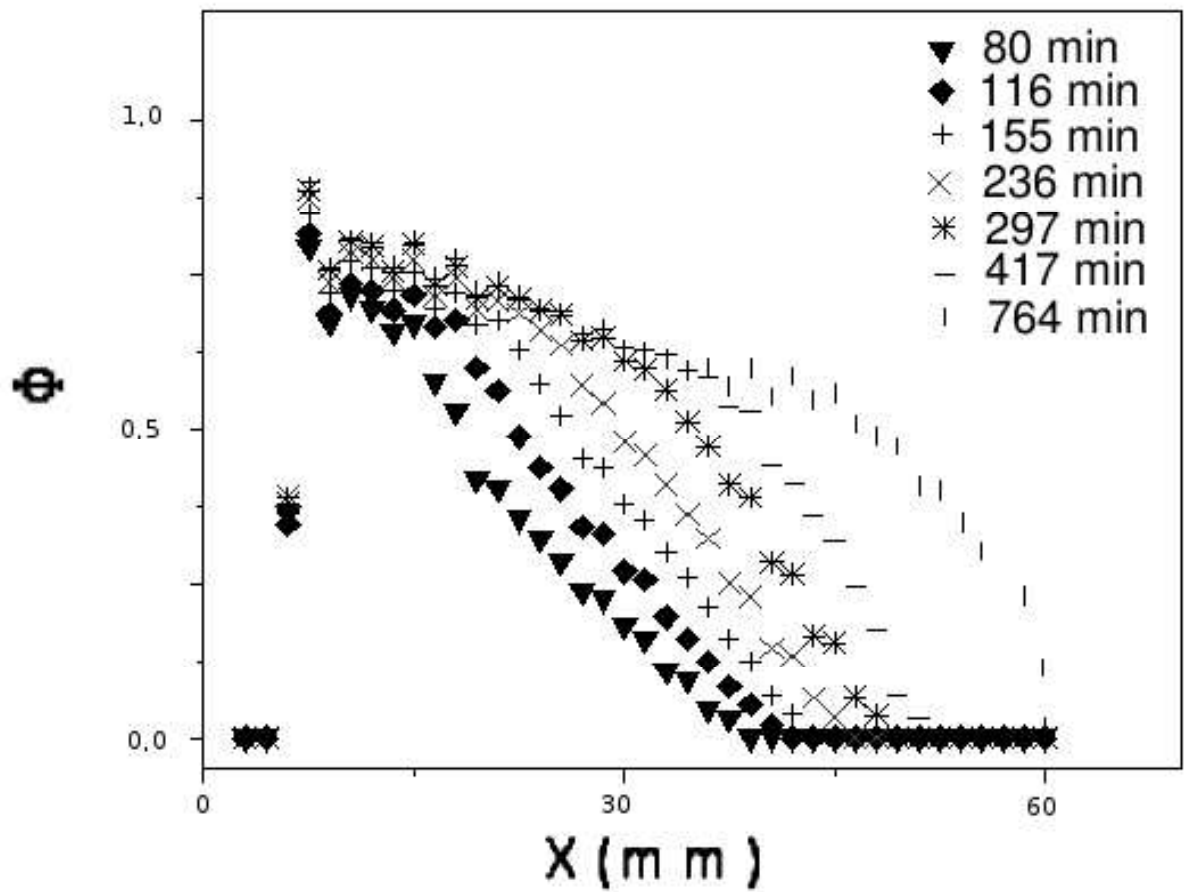


Figura 4.11: Perfis de umidade de um experimento longo, aproximadamente 2 dias.

Os resultados gerais e uma análise dessas curvas de umidade serão mostrados no capítulo seguinte.

Capítulo 5

Discussões.

5.1 Análise e discussões dos resultados.

Nosso primeiro objetivo é verificar se a difusão de água líquida em nossas amostras de zeólita é normal ou anômala. Depois da análise dos gráficos gerados pelos experimentos, extrairemos informações sobre a estrutura do material e sua ligação com o comportamento difusivo da água, por fim tentaremos indicar possíveis causas do comportamento difusivo e tentaremos relacioná-lo com os trabalhos encontrados na literatura.

Partiremos da suposição de Boltzmann, de que a concentração pode ser descrita a partir de uma variável de escala, com isso iremos plotar os gráficos à partir desta variável de escala $\eta = x/\sqrt{t}$ ou seja $\eta = x/t^{\frac{1}{2}}$. Nestas condições e se tratando de um processo difusivo que apresente difusão normal, uma variável de escala deste tipo seria razoavelmente boa. como podemos observar no gráfico da figura (5.1). Nesta figura curvas de umidade de água em gesso e tijolo aparecem colapsando para a variável $\eta = x/\sqrt{t}$. Porém quando plotamos os dados obtidos com zeólita para esta mesma variável, como mostra a figura (5.2), notamos claramente que as curvas não colapsam.

Em contrapartida se utilizarmos uma variável de escala generalizada $\eta = x/t^{\frac{\gamma}{2}}$, com $0 \leq \gamma < 1$, conseguimos curvas colapsadas com diferentes valores de γ para os vários experimentos. A figura (5.3) mostra um desse gráficos plotados com $\gamma = 0,7$.

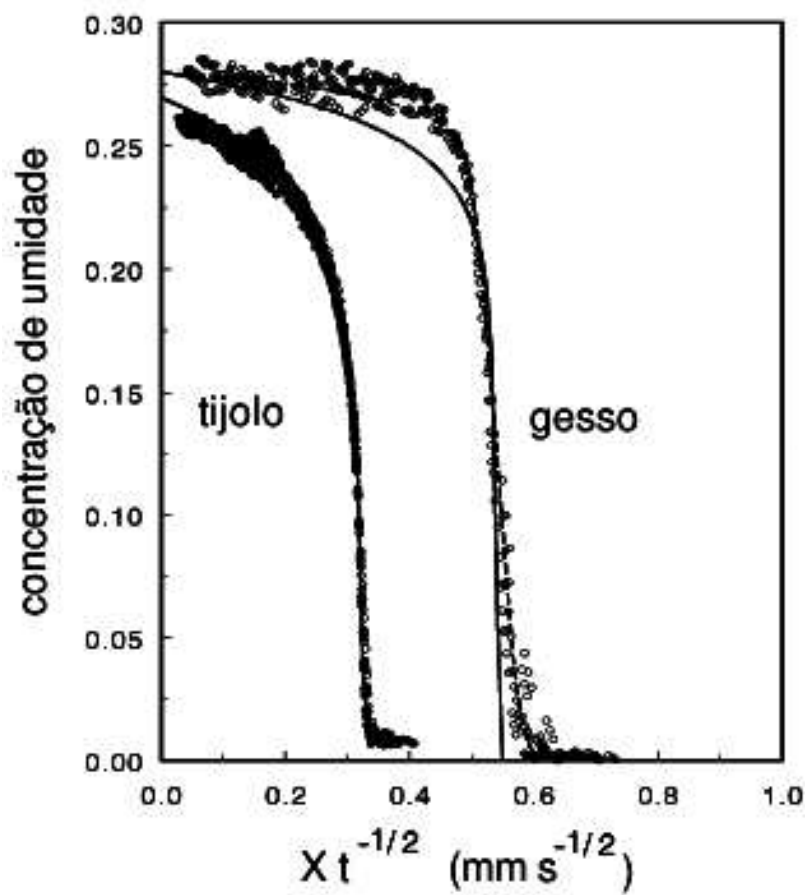


Figura 5.1: Perfis de umidade de água em gesso e tijolo, colapsando para $\eta = x/t^{1/2}$, indicando difusão normal. Gráfico retirado de [3].

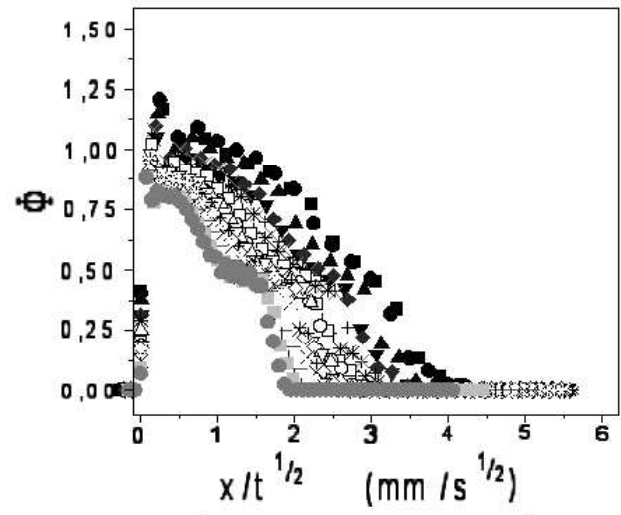


Figura 5.2: Perfis de umidade de água em zeólita plotados para $x/t^{\frac{1}{2}}$.

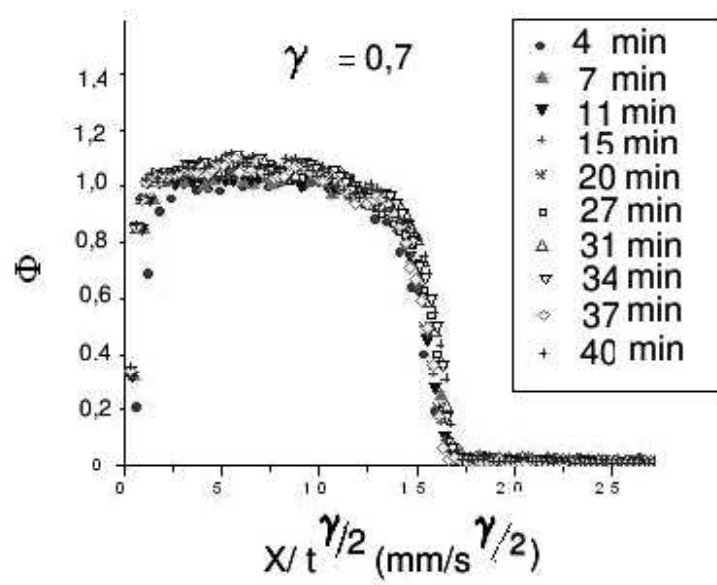


Figura 5.3: Perfis de umidade de água em zeólita plotados para $x/t^{\frac{0.7}{2}}$.

Com os dados colapsados para um único parâmetro (γ), podemos calcular os vários valores do coeficiente de difusão generalizado D_γ , e estabelecer curvas de dependência de D_γ com η ($D_\gamma(\eta)$) e D_γ com Φ ($D_\gamma(\Phi)$) equação (3.29).

Para estes cálculos usamos uma curva de ajuste que descreve o comportamento das curvas colapsadas, do tipo,

$$\Phi(\eta) = \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{a} \right) \right] \left[1 + \left(\frac{\eta}{b} \right)^n \right]^{-1} \delta. \quad (5.1)$$

sendo que o primeiro termo corresponde a solução da equação de difusão normal equação (3.3) e o segundo a uma função de truncamento que garante a condição de contorno $\Phi(\infty) \rightarrow 0$, multiplicado por uma amplitude δ . A figura (5.4) mostra o gráfico da figura (5.3) com a função de ajuste.

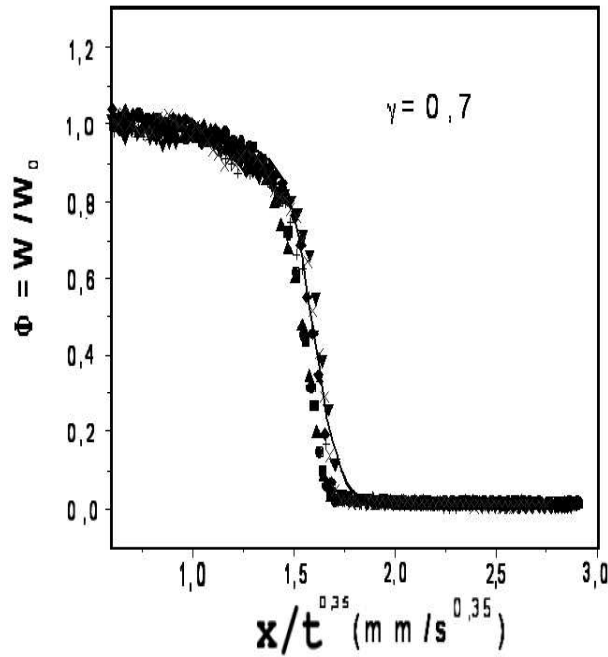


Figura 5.4: Função ajustada com $a = 10$, $b = 1,6$, $\delta = 1,1$ e $n = 25$.

Conhecendo essa função de ajuste podemos, inserindo-a na equação (3.29), calcular o valor de D_γ . A figuras (5.5) mostra D_γ em função de Φ .

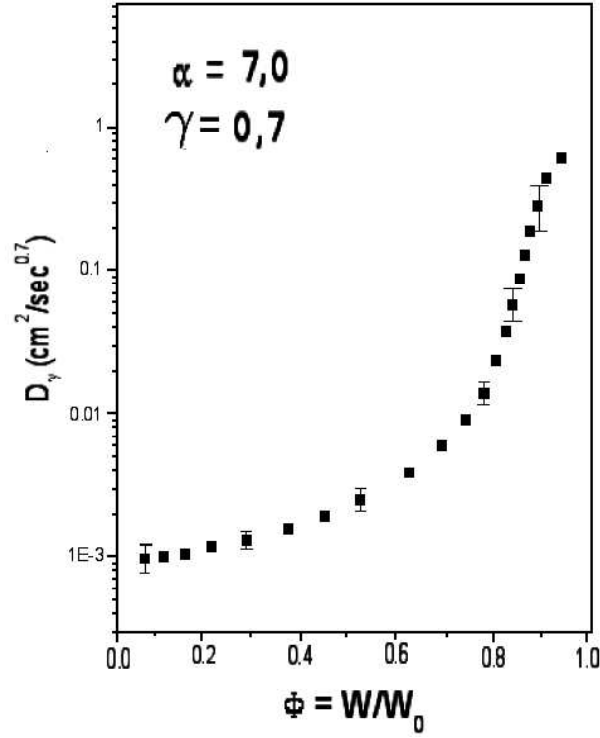


Figura 5.5: Valores de D_γ calculados para vários valores de Φ .

Freqüentemente, nos trabalhos sobre difusão de água líquida em materiais, é assumido um crescimento exponencial do coeficiente de difusão com a concentração, do tipo

$$D_\gamma = D_\gamma^0 \exp\left(\alpha \frac{W}{W_0}\right). \quad (5.2)$$

onde o valor de α é definido como $\alpha = \ln \left[\frac{D_\gamma(\Phi_{\text{máx}})}{D_\gamma(\Phi_{\text{min}})} \right]$. Contudo, os nossos resultados não apresentam este comportamento. Embora isto seja verdade, manteremos a definição de α utilizado em crescimentos exponenciais, e calcularemos este parâmetro para a difusão em nossas amostras. A figura (5.6), mostra um cálculo teórico da solução da equação de difusão normal transformada pela transformação de Boltzmann:

$$-2\xi \frac{dW}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left(D(W) \frac{dW}{d\xi} \right). \quad (5.3)$$

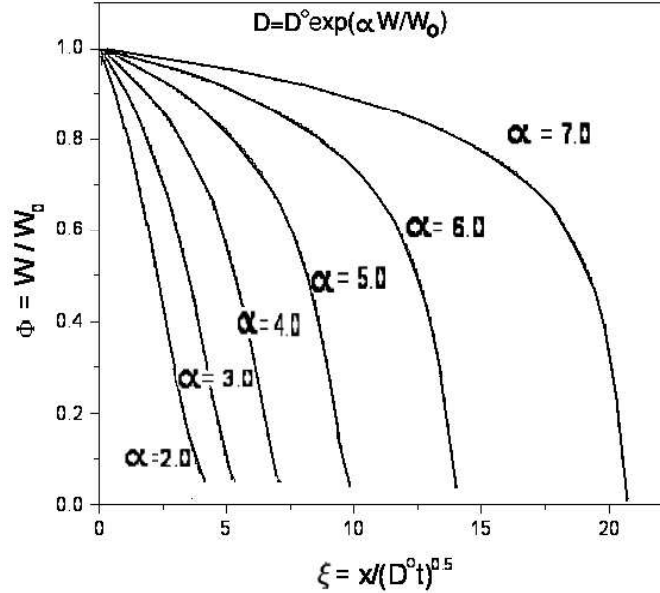


Figura 5.6: Curvas de umidade em difusão normal, calculadas para vários valores de α .

mostrando a forma da curva da concentração pela variável de escala $\xi = x/(D^0 t)^{\frac{1}{2}}$, por esta figura podemos notar que a forma da curva muda para diferentes valores de α , sendo mais "quadrada" para α 's mais elevados e mais suave para α 's pequenos.

Todos os experimentos foram realizados com três tipos de amostras: (a) amostras virgens, (b) amostras re-utilizadas, e (c) amostras recicladas.

Por amostras virgens definimos aquelas que foram produzidas a partir da zeólita completamente seca. O pó é pesado e em seguida umedecido. Nesta etapa ocorre o conhecido aquecimento quando em contato da água com a zeólita. Logo depois é realizada a prensagem na forma cilíndrica. As amostras re-utilizadas são amostras virgens que passaram pelo experimento de ingresso da água e em seguida foram secadas. Esta secagem não é completa, no sentido de que muito provavelmente a água intra-grãos permanece na amostra. As amostras recicladas são aquelas preparadas a partir de amostras re-utilizadas e seguem o protocolo descrito anteriormente. As imagens obtidas de amostras recicladas não se apresentam homogêneas como as das amostras virgens e re-utilizadas. Apesar de várias tentativas onde variamos a granulometria, o protocolo de secagem e a pressão no processo de prensagem, nunca obtemos amostras recicladas tão homogêneas, do ponto de vista das imagens,

quanto as virgens e re-utilizadas. Os experimentos de ingresso de água neste tipo de amostras, não resultaram subdifusivos. Para as amostras virgens e re-utilizadas os resultados estão resumidos nas tabelas abaixo.

Virgens			Re-utilizadas		
γ	$D_{\gamma}^0(cm^2/s^{\gamma/2})$	α	γ	$D_{\gamma}^0(cm^2/s^{\gamma/2})$	α
0,36	$1,5 * 10^{-2}$	2,1	0,38	$1,8 * 10^{-3}$	5,7
0,64	$2,0 * 10^{-2}$	2,3	0,70	$1,0 * 10^{-3}$	7,0
0,84	$1,3 * 10^{-2}$	2,6	0,80	$1,2 * 10^{-3}$	2,8

Podemos notar uma clara diferença entre os dois casos, sobretudo nos valores de α . As amostras virgens apresentam valores baixos de α para diferentes valores de γ . O valor médio de α é $\bar{\alpha} = 2,3$, que se encontra comparável ao α para o nylon ($\alpha = 1,4$) [27]. As amostras re-utilizadas, por sua vez, apresentam valores elevados de α , próximos aos conhecidos na literatura para argamassa ($\alpha = 7,0$), calcário ($\alpha = 8,5$), gesso ($\alpha = 8,0$) [3, 25], mesmo para os valores de γ diferindo daqueles das amostras virgens. O valor médio de α , neste caso é $\bar{\alpha} = 5,2$. É importante lembrar que α está associado a um crescimento "exponencial" e portanto a transição de $\bar{\alpha} = 2,3$ para $\bar{\alpha} = 5,2$ implica em um aumento de mais de uma ordem de grandeza na variação do coeficiente de difusão generalizado. Outra importante observação é que aparentemente não há correlação entre os valores de γ e α , para cada amostra.

O parâmetro γ parece ser uma característica intrínseca do material. Em alguns trabalhos γ aparece como um fator geométrico. Outros trabalhos [30],[31] relacionam esse fator com a dimensão fractal dos poros. M. Apeel et al. propõem que este fator anômalo é resultado de uma difusão sob confinamento estrutural em estruturas que apresentam dimensão fractal [32]. Parece evidente que este fator está relacionado com a estrutura interna do material, ou seja com a topologia dos macrocanais, dos poros e dos microcanais. A figura (5.7) mostra um exemplo claro de que o γ é um parâmetro intrínseco do material. Neste experimentos observamos um ingresso lento da água na amostra, para instantes de tempo curtos como os apresentados no gráfico entre 31 e 145 minutos, os perfis de umidade colapsam para $\gamma = 0,38$, após isso há um período intermediário no experimento em que os perfis de umidade não colapsam para nenhum valor de α , após este período intermediário há um período longo entre 658 e 900 minutos, onde os perfis de umidade voltam a colapsar para o valor de $\gamma = 0,38$. É interessante notar com ajuda da figura (5.6) que para os instantes curtos, em relação ao momento de entrada da água na amostra, o α é mais elevado do que para instantes de tempo longo do experimento. Neste período intermediário parece haver um processo de relaxação da amostra, período

no qual o α parece realizar uma transição de um valor mais alto à um mais baixo, devido a entrada de água na amostra e portanto causando mudanças na estrutura interna dos canais.

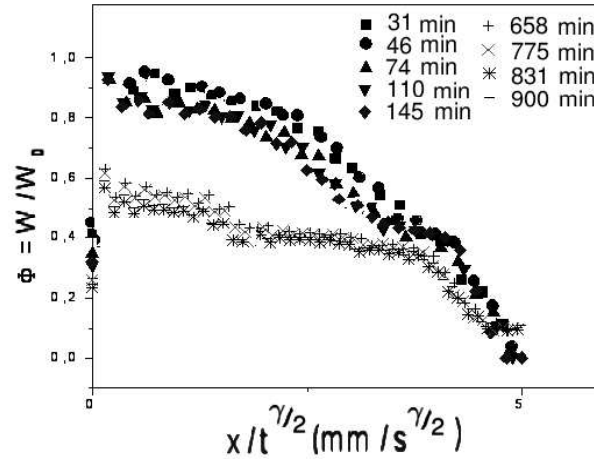


Figura 5.7: Perfis de umidade colapsando para o mesmo γ ($\gamma = 0,38$) em diferentes intervalos de tempo.

O parâmetro α por sua vez parece estar ligado a tortuosidade, porosidade e distribuição dos diâmetros dos poros. As amostras frescas apresentam α baixos pois sua estrutura ainda não foi afetada pela entrada de água, como também não foi afetada pelo tratamento térmico. O entrada de água parece ser bastante relevante no que diz respeito a mudança de α , pois ao entrar a água parece modificar a estrutura de alguma maneira afetando a morfologia do meio poroso. O tratamento térmico é a outra causa dessas mudanças, haja visto que através do aumento da temperatura externa, a água que esta inter-grãos tem sua saída forçada, danificando deste modo a estrutura do material, abrindo caminhos ou alargando canais por exemplo, num processo conhecido como *steaming* [33].

Uma situação em especial devemos mencionar, o caso em que $\gamma = 0,38$ das reutilizadas, foi a única vez que encontramos um γ baixo para as amostras reutilizadas, é curioso notar que esta amostra permaneceu ao ar livre por um período aproximado de 90 dias entre um experimento e outro, logo a água que existia dentro dela evaporou-se livremente sem ser forçada pela temperatura do forno usado no tratamento térmico. Isto nos remete a pensar em algum processo de relaxação que tenha reestabelecido as condições necessárias para uma difusão acentuadamente anômala, que pode ser relacionado a mudanças estruturais variando muito lentamente, causadas pela saída da água, que conforme Crank [17] tem sido reconhecida como uma pré-condição à difusão anômala.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos o ingresso de água pura em sólidos compactados de zeólita, através de imagens por ressonância magnética. Das imagens extraímos perfis de umidade em função da distância percorrida desde a face onde foi colocada o reservatório de água, para vários instantes de tempo.

No capítulo 3, foi brevemente introduzido o conceito de derivada fracional. Um modelo de equação de difusão anômala a partir do movimento de *random-walk* contínuo foi também apresentado. Estes conceitos foram utilizados na análise dos perfis de umidade, com uma razoável concordância com os dados. O parâmetro γ surge a partir dessas análises, na forma de um coeficiente que quantifica a anômalia do fenômeno. Em nossos experimentos encontramos $0,36 \leq \gamma \leq 1,0$. Aparentemente a entrada da água não modifica o valor inicial de γ . A amostra re-utilizada que apresenta $\gamma = 0,38$ sugere, junto com as outras, que o valor de γ em uma amostra re-utilizada depende fortemente do processo de secagem. Acredita-se que o valor de γ dependa do "backbone" macro dos canais inter-grãos.

O modelo utilizado fornece uma expressão para calcular o coeficiente de difusão generalizado $D_\gamma(\Phi)$. Valores do coeficiente de difusão foram calculados com base nos dados experimentais. Embora os valores obtidos não sigam uma função exponencial de Φ , como acontece em alguns casos de difusão normal, o crescimento do coeficiente é notadamente exponencial. O parâmetro α foi definido para quantificar este crescimento. Em nossos experimentos encontramos $2,1 \leq \alpha \leq 7,0$.

Os experimentos mais longos ($\gamma \leq 0,4$) sugerem que o valor de α depende

da permanência da água na matriz sólida da zeólita. Nos experimentos curtos não houve mudança no valor de α . Os resultados também sugerem que o valor de α depende da forma de secagem da amostra. Como na maioria dos casos, a água foi retirada por aquecimento da amostra, acreditamos que o fenômeno de *steaming* esteja ocorrendo, provocando com isso modificações na forma e nos diâmetros dos canais inter-grãos, modificações deste tipo implicam em modificação na tortuosidade das paredes dos canais.

Uma extensão desses experimentos para outros tipos de zeólita é importante para verificar se a equação de difusão anômala pode descrever o eventual comportamento subdifusivo de água em sólidos de zeólita de modo geral. Seria igualmente importante realizar experimentos com materiais porosos em que a estrutura de canais seja regular e com tamanhos conhecidos de modo a entender melhor a dependência dos parâmetros γ e α com a morfologia do meio.

Existem muitas proposições sobre equações para descrever a difusão anômala, em especial as que tratam de subdifusividade, porém são poucos os sistemas estudados experimentalmente que apresentam esse fenômeno. Desta forma, experimentos que revelem sistemas físicos reais que exibam fenômenos subdifusivos são sempre "bem-vindos" para que se possa testar os modelos propostos.

Bibliografia

- [1] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance (Springer Series in Solid State Sciences)*. (Hardcover 1980).
- [2] B. Fetler, M Hedehus, D. Iverson, M. Rani, and H. Liu. *VnmrJ Imaging User Guide*, (Varian Inc 2003).
- [3] L. Pel. *Moisture Transporte in Porous Building Materials. Tese de doutorado*. Technische Universiteit Eindhoven, Fevereiro (1995).
- [4] E.N. Azevedo. *Difusão Anômala em Meios Porosos. Tese de Mestrado*. Universidade Federal de Pernambuco, Agosto (2005).
- [5] F. Bloch. Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
- [6] E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound. Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
- [7] E.M. Haacke, R.W. Brown, M.R. Thompson, and R. Venkatesan. *Magnetic Resonance Imaging: Pratical Principles and Sequence Design*. (Wiley-Liss 1999).
- [8] D. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Hardcover (1980).
- [9] E.L. Hahn. Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [10] P.C. Lauterbur. Nature **242**, 190 (1973).
- [11] P. Mansfield and P. K. Grannel. J. Phys. C: Solid State Physics **6**, L422 (1973).
- [12] E.O. Stejskal and J.E. Tanner. J.Chem. Phys **42**, 288 (1965).
- [13] International Zeolite Association (IZA), <http://www.iza-online.org/> (2006).
- [14] J. Kärger and D.M. Ruthven. *Diffusion in Zeolites*. (Wiley-New York 1992).
- [15] S.J. Sze and T.Y. Lee. Phys. Rev. B **51**, 8710 (1995).

-
- [16] C.H. Rüschler, N. Salman, J.C. Buhl, and W. Lutz. Microporous and Mesoporous Materials **92**, 309 (2006).
- [17] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press (London) (1975).
- [18] H. Scher and E.W. Montroll. Phys. Rev. B **12**, 2455 (1975).
- [19] H. Harder, S. Havlin, and A. Bunde. Phys. Rev. B **36**, 3874 (1987).
- [20] E. N. Azevedo, M. Engelsberg, R.E. Souza, and P.L. Sousa. Phys. Rev. E **73**, 0011204 (2005).
- [21] A. Ott, J.P. Bouchaud, D. Langevin, and W. Urbach. Phys. Rev. Lett **65**, 2201 (1990).
- [22] R. Metzler and J. Klafter. Phys. Rep. **339**, 1 (2000).
- [23] K. M. Kolwankar. *Studies of fractal structures and process using methods of fractional calculus*. Tese de Doutorado. University of Pune, Setembro (1997).
- [24] W.L Vargas, L.E. Palacio, and D.M. Dominguez. Phys. Rev. E **67**, 023614 (2003).
- [25] M. Küntz and P. Lavallée. J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2547 (2001).
- [26] K. Banas, F. Brandani, D.M. Ruthven, F. Stallmach, and J. Kärger. Mag. Res. Imag. **23**, 227 (2005).
- [27] S. Blackband, P. Mansfield, and R. Bowtell. J. Mag. Res. **99**, 507 (1992).
- [28] P.L. Loureiro, M. Engelsberg, M.A. Matos, and L.A. Colnago. Meas. Sci. Technol **9**, 1982 (1998).
- [29] P.A. Osment and J.J. et al. Attard. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **333**, 441 (1990).
- [30] M. Mehrafarin and M. Faghihi. Physica A **301**, 163 (2001).
- [31] A. Klemm, R. Metzler, and R. Kimmich. Phys. Rev. E **65**, 021112 (2002).
- [32] M. Appel, G. Fleischer, J. Kärger, F. Fujara, and S. Siegel. Europhys. Lett. **34**, 7 (1996).
-

-
- [33] *Analytical Methods in Fine Particle Technology*,. (Norcross: Micromeritics Instrument Corporation 1997), p.130.