



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DIFUSÃO ANÔMALA EM MEIOS POROSOS

por

Eduardo Novais de Azevedo

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. Mario Engelsberg (Orientador-UFPE)
Prof. Ricardo Emmanuel de Souza (Co-orientador DF – UFPE)
Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (DF - UFPE)
Prof. Ricardo Luis Longo (DQF – UFPE)

Recife - PE, Brasil
Agosto - 2005



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

Eduardo Novais de Azevedo

DIFUSÃO ANÔMALA EM MEIOS POROSOS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Mario Engelsberg (Presidente e Orientador), Ricardo Emmanuel de Souza (Co-orientador), Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes todos da Universidade Federal de Pernambuco e Ricardo Luis Longo, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção

☒ 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 aos vinte e dois dias do mês de agosto de 2005.

Prof. Mario Engelsberg
Presidente e Orientador

Prof. Ricardo Emmanuel de Souza
Co-Orientador

Prof. Marcelo Andrade de F. Gomes

Prof. Ricardo Luis Longo

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, professor Mario Engelsberg, pelo exemplo de dedicação à pesquisa e pela oportunidade de me permitir colher alguns poucos frutos, porém valiosos frutos, que consegui alcançar da árvore de seus conhecimentos.

Ao professor Ricardo Emmanuel, pela ajuda e discussão nos momentos mais decisivos do experimento.

Ao Paulo Loureiro, pela amizade, respeito e confiança.

Ao Wilsinho, a quem tenho como meu irmão, pela grande amizade e companheirismo.

Ao Clécio Leão e José Ferraz, pela grande amizade e descontração na hora do café.

Ao professor Tabosa, pelo Curso de Quântica I e pelo exemplo de vida.

A Mirla, pela colaboração e ajuda na preparação das amostras de zeólita.

Aos amigos da Pós-Graduação: Dieguito, Clevim, Eroni, Lincoln, Edilberto, Gersinho, Paulo Renato, Pirata, Rodrigo, Herling, Chaolim, Hallan, Robertão, Lídice, Márcio, Pedro Hugo, Clécio Clemente, Hugo, Lopan, Fernando, João, Clebão, Jhon, Barba, Petrucio, Rubens, Anderson, Fredson, Fabiano, Getúlio, Helena, Leonardo e Felipe.

Ao Normando e Evert, pela amizade e ajuda na recarga de hélio e nitrogênio.

Ao Sr. Ivo (xerox), Sr. Humberto (almoxarifado), Dona Ana (biblioteca), Cláudia e Sara (secretárias), Ana (ex-secretária), Sr. Ednor e Sr. Elias (manutenção), Blênio (lab. Cresc. Cristais), Sr. João (jardineiro), pela ajuda e simpatia.

Ao Clécio e Virgínia, pela fundamental ajuda no laboratório de química.

A Cristina e Marquinho, pela fundamental ajuda com o computador.

Ao Sr. Severino, Sr. João e Sr. Valdomiro, pela fundamental ajuda na oficina mecânica.

Ao pessoal da faxina: Lídice, Joaquim e Eziel, por terem organizado com tanto cuidado e respeito minhas bagunças.

Ao Fernando Hallwass pela amizade.

Aos companheiros do Laboratório de RMN: Humberto Beltrão, Gaúcho, Sergio, Welington, Rômulo e Wilton.

Ao pessoal da pensão pela amizade e conforto: Heleno, Fátima, Adriana, Presidente, Carlos, Alma, Raoni, Jorge, Bom Tempo.

Ao Valderes, a quem tenho como irmão, pela grande e valorosa amizade. Pela sua dedicação aos treinos e por sua superação nas duras competições que participamos.

Ao Mutante e Nielso, pela amizade e pelas trilhas Hard Core de Mountain Bike.

Aos veteranos do Caribé Bike Clube, pela amizade e acolhimento: Odilon, Tarcisio, Jaques, Elves, Paulo Arruda, Leandro e Alan, Diogo, Lucas, Flavinho, Tubarão e todos os que estão ingressando no clube.

Aos Corredores de Aventura, pela vontade de superar seus limites: Alexandria, Mônica, Marcos, Junior, Joana, Enio, Mané, Pétala, Jova, Cristiano, Gustavo.

Aos companheiros mecânicos Marquinho, Jamaica e ET.

Aos meus “nutricionistas” Nildo, Ana e Sr. João do caldo-de-cana, a quem tenho muito respeito e estima, pela ajuda com minha alimentação.

Aos companheiros do Cicorre (Clube dos Corredores do Recife), pelo exemplo de saúde e disposição nos percursos urbanos de 10km. Em especial à Norma e ao Caninha

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

Aos pequeninhos e amigos do Lar Fabiano de Cristo, pelo carinho e pela oportunidade de aprender um pouco mais sobre a psicologia infantil.

Ao Sr. Claudino, Dona Neide e Poliana, pelo acolhimento e pelos conhecimentos da cultura nordestina.

A toda minha família, pelo amor e união. E à minha florzinha pernambucana, Ju.

Ao CNPq pelo financiamento deste trabalho.

Sumário

Resumo	6
Abstract	7
1 Zeólitas	8
Introdução	8
1.1 Estrutura da zeólita	9
2 Estudo de Imagem por Ressonância Magnética	11
2.1 Princípios Básicos de Imagens por RMN	11
Introdução	11
2.1.1 Equação de Bloch	12
2.1.2 Bobinas de rf	12
2.1.3 O pulso de rf	14
2.1.4 A IRM	16
2.1.5 Gradientes de Campo Magnético	17
2.1.6 Densidade de Spin e Espaço- $\vec{k}$	20
2.1.7 Contraste em IRM	25
2.2 Seqüências de Pulso	27
2.2.1 A Seqüência de Eco de Spin Básica	27
2.2.2 A Seqüência de Inversão Recuperação; Cálculo de T_1 Medidas de T_1 utilizando o protocolo S2pul	29
2.2.3 A Seqüência CPMG; Cálculo de T_2 Medidas de T_2 utilizando o protocolo CPMGt2	32
2.2.4 A Seqüência de Eco de Gradiente utilizando o protocolo ge3d; o artefato Wrap-Around;	36
2.3 Imagens 3D versus Imagens 2D	39
3 Utilização de Imagens por RMN para o estudo do transporte e difusão de fluidos em meios porosos	40
Introdução	40

3.1 Laboratório de Imagens	41
3.2 A amostra de zeólita	43
3.3 O Experimento	44
Introdução	44
3.3.1 Figura Esquemática	44
3.3.2 Homogeneidade da Bobina de rf	45
3.3.3 Reservatório de água	46
3.3.4 Amostra de Referência	48
3.3.5 Seleção do ROI	48
3.3.6 GFTP	50
3.3.7 Procedimento Experimental	50
3.3.8 Medidas do Teor de Umidade e tempos de relaxação T_1 e T_2	51
3.3.9 Parâmetros $ge3d$	52
4 Difusão	53
Introdução	53
4.1 Difusão Normal	54
4.1.1 Solução da Equação de Difusão Normal num Meio Semi-Infinito com D constante	55
4.1.2 Transformação de Boltzmann	57
4.1.3 Desvio Quadrático Médio. Difusão Normal	60
4.2 Difusão Anômala	61
4.2.1 Solução da Equação de Difusão Anômala num Meio Semi-Infinito com D constante	62
4.2.2 Desvio Quadrático Médio. Difusão Anômala	64
4.2.3; Transformação de Boltzmann	65
5 Resultados e Discussões	68
6 Conclusões	77
Apêndice A	78
Nomenclatura	80
Referências Bibliográficas	82

Resumo

Foram utilizadas Imagens por Ressonância Magnética para estudar o ingresso de água em um sistema poroso formado por zeólita em pó fino compactado por alta pressão. A condição experimental é escolhida tal que a aplicabilidade da transformação de Boltzmann da equação de difusão em uma dimensão é aproximadamente satisfeita. Os perfis de umidade medidos indicam condição subdifusiva, com uma variável de escala tempo-espacial $\eta = x/t^{\gamma/2}$ ($0 < \gamma < 1$). Um modelo baseado na equação de difusão de tempo fracional para difusão anômala foi adotado para analisar os dados dos perfis de umidade e gerar uma expressão que produz a dependência da umidade com a difusividade generalizada. Sistemas que exibem diferentes valores de γ indicam uma sistemática similaridade na dependência da difusividade com a umidade. Isto sugere que o modelo pode representar o processo físico básico envolvido no transporte de água.

Palavras Chaves: Meios Porosos, Difusividade, IRM.

Abstract

Magnetic resonance imaging is employed to study water ingress in fine zeolite powders compacted by high pressure. The experimental conditions are chosen such that the applicability of Boltzmann's transformation of the one-dimensional diffusion equation is approximately satisfied. The measured moisture profiles indicate subdiffusive behavior with a spatio-temporal scaling variable $\eta = x/t^{\gamma/2}$ ($0 < \gamma < 1$). A time-fractional diffusion equation model of anomalous diffusion is adopted to analyze the data and an expression that yields the moisture dependence of the generalized diffusivity is derived and applied to our measured profiles. In spite of the differences between systems exhibiting different values of γ a striking similarity in the moisture dependence of the diffusivity is apparent. This suggests that the model addresses the underlying physical processes involved in water transport.

Keywords: Porous Media; Diffusivity; MRIt;

Capítulo 1

ZEÓLITAS

INTRODUÇÃO:

A zeólita é um mineral altamente poroso. É conhecida por apresentar importantes propriedades como facilidade para troca iônica e absorção de gases, possui grande área superficial interna e poros uniformes, menores que um nanômetro ⁽¹⁾. Com estas propriedades as zeólitas são utilizadas como catalisadores nas refinarias de petróleo durante a etapa final do craqueamento ⁽²⁾. São utilizadas como material ativo na produção de cimentos hidráulicos, no qual o concreto deve permanecer estável debaixo d'água. Na purificação e separação industrial de gases. No tratamento de água e efluentes, para remoção de amônia e íons metálicos tóxicos, tais como íons de chumbo, arsênio e outros ⁽¹⁾. São usadas como fontes de cálcio e fósforo em rações para frangos de corte, removendo ou diminuindo os efeitos adversos das micotoxinas na alimentação animal ⁽³⁾. São aplicadas na agricultura auxiliando no controle da liberação lenta de nutrientes, facilitando sua retenção no solo, e aumentando a capacidade de concentração de água ⁽⁴⁾. Além de outras aplicações como na produção de detergentes e etc.

A variedade de zeólitas naturais e sintéticas produzidas atualmente é grande. Para se ter uma idéia, no final da década de 80, já se conheciam mais de dez mil patentes relacionadas com a síntese de zeólita ⁽¹⁾. As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, com a descoberta da stilbita, pelo mineralogista sueco Barão Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve.

1.1- ESTRUTURA DA ZEÓLITA:

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados contendo, por exemplo, metais alcalinos ou alcalinos terrosos (predominantemente sódio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO₄ (T = Si, Al,...) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio ⁽¹⁾. O átomo de Al é ligado a um cátion para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. Veja fig.(1):

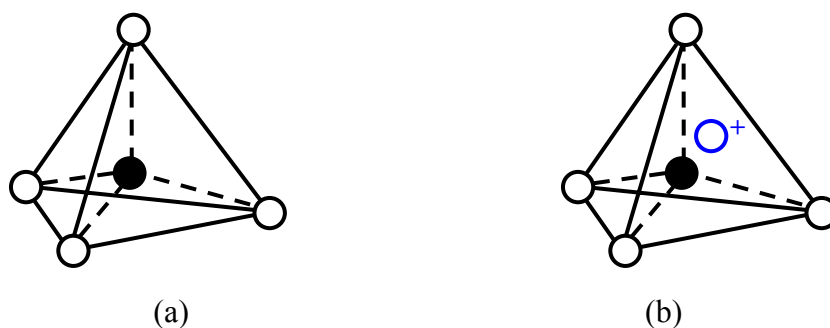


Figura (1)- Tetraedros do tipo TO₄: (a) Átomo de silício (T = Si , círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (b) Átomo de alumínio (T = Al, círculo cheio) substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al.

Os tetraedros TO₄ constituem a unidade primária na estrutura das zeólitas. Outra unidade conhecida é a unidade de sodalita, ilustrada na Fig.(2b), onde as linhas representam o diâmetro do íon de oxigênio e em cada vértice há um átomo de alumínio ou silício.

A representação esquemática da estrutura de duas zeólitas sintéticas na forma poliédrica é mostrada na Fig.(2). Na Fig.(2a) está representada a estrutura de uma zeólita do tipo A, normalmente sintetizada na forma sódica, cuja relação Si/Al é igual a 1. A zeólita do tipo A, na forma sódica, quando está completamente hidratada tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å. Na Fig.(2b) está representada a estrutura das zeólitas X e Y, que apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina, mas diferentes relações Si/Al intra-reticular.

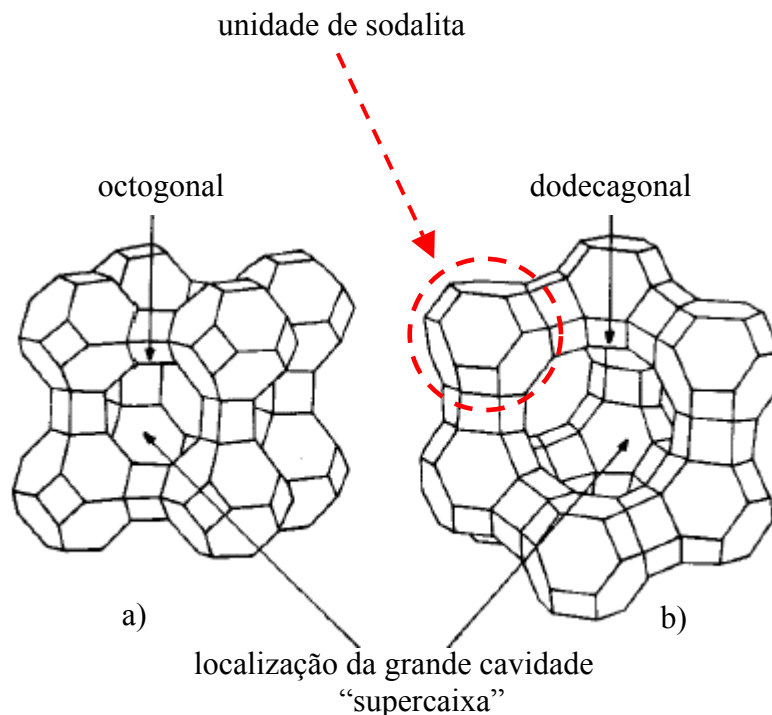


Figura (2)- Representação de duas unidades estruturais com aberturas octogonal e dodecagonal como exemplos de configurações poliédricas de zeólitas sintéticas: (a) zeólita Tipo A, com igual relação Si/Al e (b) zeólita X ou Y, com diferente relação Si/Al. Cada vértice das estruturas representa um tetraedro TO4.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Podemos citar como exemplo, a mordenita e a clinoptilolita, que apresentam respectivamente uma superfície interna de 400 m²/g e 300 m²/g. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas.

A representação estequiométrica da zeólita por célula unitária é dada por:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]m H_2O$$

onde: M é o cátion de valência n ; m é o número de moléculas de água; $x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

Para a mordenita temos $(Ca,Na_2,K_2)Al_2 Si_{10} O_{24} 7 H_2O$, e para a stilbita temos $(Na Ca_2)Al_5 Si_{13} O_{36} 14 H_2O$ ⁽¹⁾.

Capítulo 2

ESTUDO DE IMAGEM POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

2.1- PRINCÍPIOS BÁSICOS DE IMAGENS POR RMN:

INTRODUÇÃO:

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

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

C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.

E Fukushima, Stephen B. W. Roeder. *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1981.

E. M. Haake, R. W. Brown, M. R. Thompson, R. Venkatesan, *Magnetic Resonance Imaging*, Physical Principles and Sequence Design, Wiley-Liss, 1999.

2.1.1- EQUAÇÃO DE BLOCH:

A dependência temporal da magnetização $\vec{M}$, na presença de um campo magnético $\vec{B}(t)$, é descrito quantitativamente pela equação de Bloch ⁽⁵⁾,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{(M_z - M_z^0) \vec{k}}{T_1} \quad (2.1.1)$$

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

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

2.1.2- BOBINAS DE RF:

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

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

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

Apresentamos a seguir algumas bobinas de rf com orientação axial.

Bobina Birdcage (Gaiola de Pássaro):

A idéia básica do funcionamento de uma birdcage é que um campo magnético uniforme transversal é gerado por uma distribuição axial de corrente que varia senoidalmente em torno de um cilindro, isto é, $I(t) = I_0 \cos \phi$, onde ϕ é o ângulo azimutal no centro do cilindro. Na prática, a distribuição de corrente é aproximada por uma distribuição discreta de fios ou fitas condutoras e capacitores ⁽⁶⁾. A variação senoidal é obtida por um deslocamento de fase em cada seção da birdcage. A melhor homogeneidade é encontrada quando seu comprimento 'h' é igual ao seu diâmetro 'ρ'

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

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

Apresentamos abaixo um desenho esquemático da birdcage, fig.(2.1.1-a), e um perfil das linhas campo $\vec{B}_1$, realizadas por simulação ⁽⁷⁾, mostrando sua excelente homogeneidade, fig.(2.1.1-b), respectivamente.

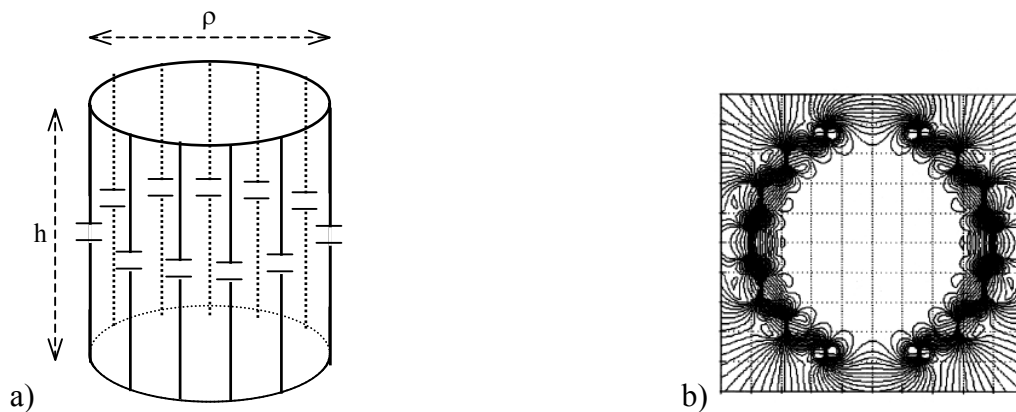


Figura (2.1.1)- (a) Bobina de rf birdcage e (b) perfil das linhas campo magnético $\vec{B}_1$.

Bobina Sela (Saddle coil):

É um par de bobinas envolvidas numa superfície cilíndrica, cujas extremidades da secção reta formam um ângulo ϕ . Sua geometria é bastante semelhante à de uma sela, como podemos observar na fig.(2.1.2-a). E também é uma bobina de volume, como a birdcage.

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

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

Um perfil das linhas de campo $\vec{B}_1$, realizadas por simulação⁽⁷⁾, mostrando a homogeneidade desta bobina, pode ser visto na fig.(2.1.2-b).

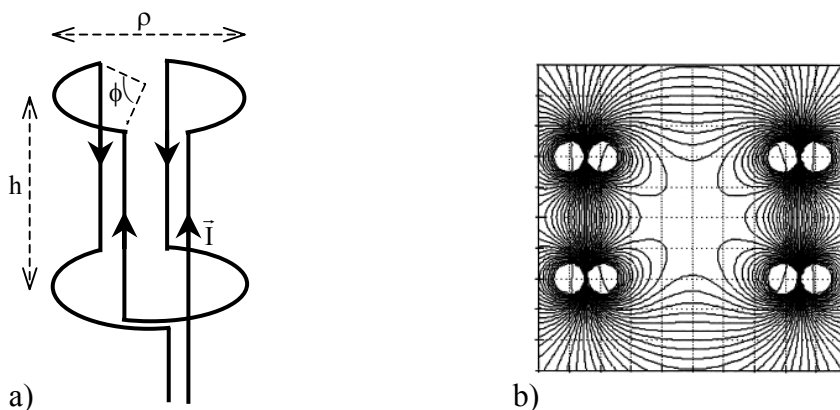


Figura (2.1.2)- (a) Bobina de rf Sela e (b) perfil das linhas campo magnético $\vec{B}_1$.

2.1.3- O PULSO DE RF:

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

magnetização de 90^0 e 180^0 , respectivamente. O tempo necessário para flipar os spins é determinado pela amplitude do campo magnético $\vec{B}_1$, que é muito menor que a intensidade do campo magnético estático $\vec{B}_0$, $B_1 \ll B_0$.

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

Existe uma variedade de pulsos de rf que foram propostos para atingir resultados específicos, porém o mais utilizado é o descrito por uma função sinc. A característica principal desta função é a sua precisão em excitar faixa de frequências bastante definidas, na amostra, contribuindo consideravelmente com a resolução espacial da IRM. Além disso, seu tempo de duração pode ser facilmente alterado produzindo pulsos de diferentes classificações. Por exemplo, um pulso não seletivo, conhecido como pulso duro (hard pulse), que geralmente tem a duração de microssegundos; ou então, um pulso seletivo (soft pulse), que geralmente tem a duração de milissegundos. A função sinc é apresentada na fig.(2.1.3).

$$\text{sinc}(\omega_L \tau) = \frac{\sin(\omega_L \tau)}{\omega_L \tau} \quad (2.1.2)$$

$$\text{onde } \omega_L = \gamma |\vec{B}_1| \quad (2.1.3)$$

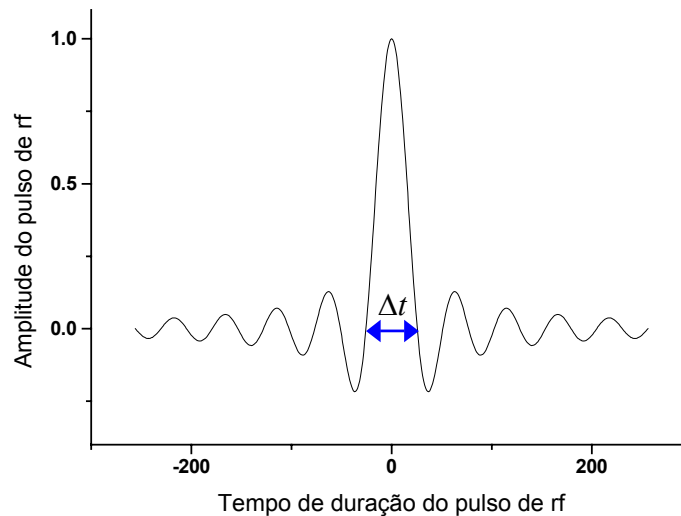


Figura (2.1.3)- Gráfico da função sinc, $\Delta t = 2\pi/\Delta\omega$.

A Transformada de Fourier (TF) dá a forma do pulso de rf no espaço das frequências, veja fig.(2.1.4). A seta nos dois gráficos indica a relação inversa existente entre a largura do pulso (entre os dois primeiros nós: $\text{sinc}(\tau) = 0$) no domínio do tempo e no domínio da frequência, $\Delta t = 2\pi/\Delta\omega$.

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

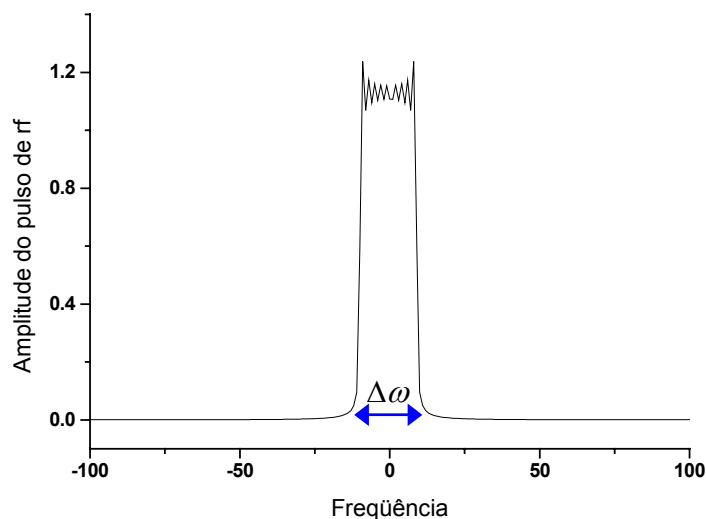


Figura (2.1.4)- Gráfico da TF da função sinc, $\Delta\omega = 2\pi/\Delta t$.

2.1.4- A IRM:

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

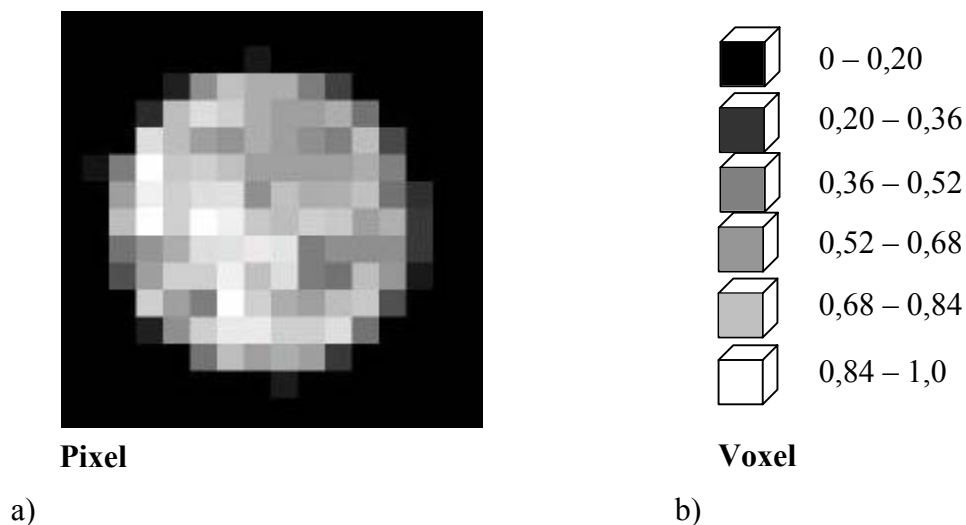


Figura (2.1.5)- (a) Visualização dos Pixel numa IRM axial de uma amostra de zeólita (b) Ilustração do Voxel da imagem convertidos em tons de cinza a partir dos números que representam os parâmetros físicos da amostra através da intensidade do sinal de ressonância.

2.1.5- GRADIENTES DE CAMPO MAGNÉTICO:

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

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

Durante a aplicação do gradiente de seleção é empregado um pulso de rf seletivo que vai girar a magnetização ao longo do plano escolhido, definindo também sua espessura. Após o pulso de rf, a magnetização transversal apresenta-se em fase, como mostra a fig.(2.1.6).

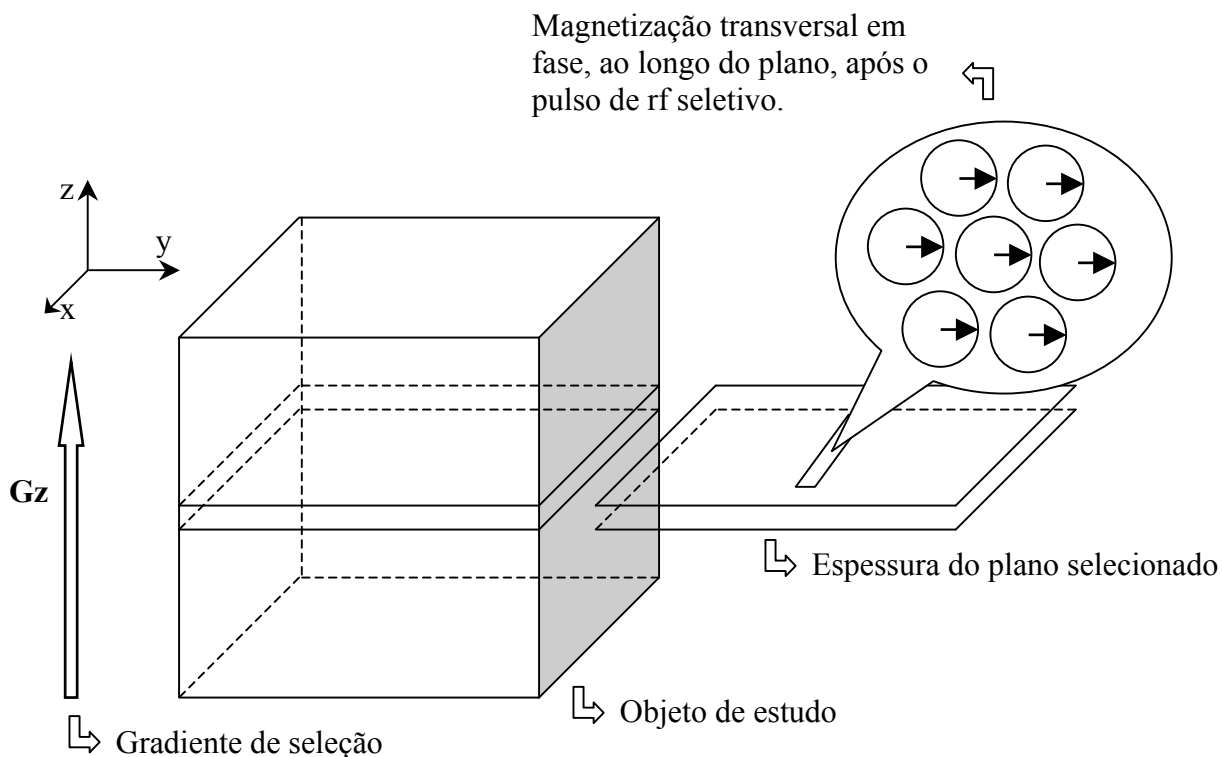


Figura (2.1.6)- Seleção de uma secção de um objeto, na geração da IRM, com a ajuda do gradiente de seleção G_z .

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

Suponha aplicado na direção x , um **gradiente de codificação de fase**, que produzirá pequenas diferenças de fase na magnetização transversal, ao longo da direção x . Ou seja, o plano selecionado está agora dividido em regiões menores, cada qual caracterizada por uma fase na magnetização transversal. Veja fig.(2.1.7).

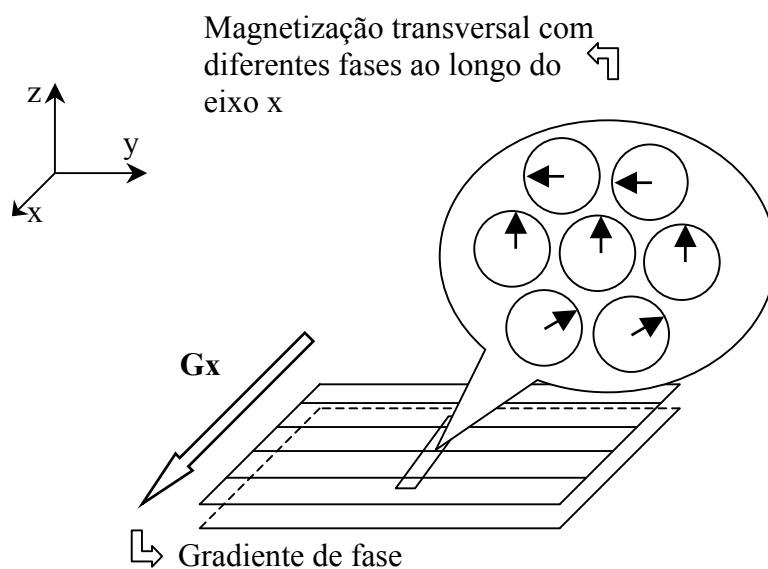


Figura (2.1.7)- Plano selecionado do objeto, na construção da IRM, dividido em regiões menores pela fase da magnetização transversal, com a ajuda do gradiente de codificação de fase G_x .

Para completar a localização espacial do sinal de ressonância é aplicado um **gradiente de leitura**, na direção y . Com isso, o campo magnético nesta direção fica gradualmente diferente nesta direção. Veja fig.(2.1.8).

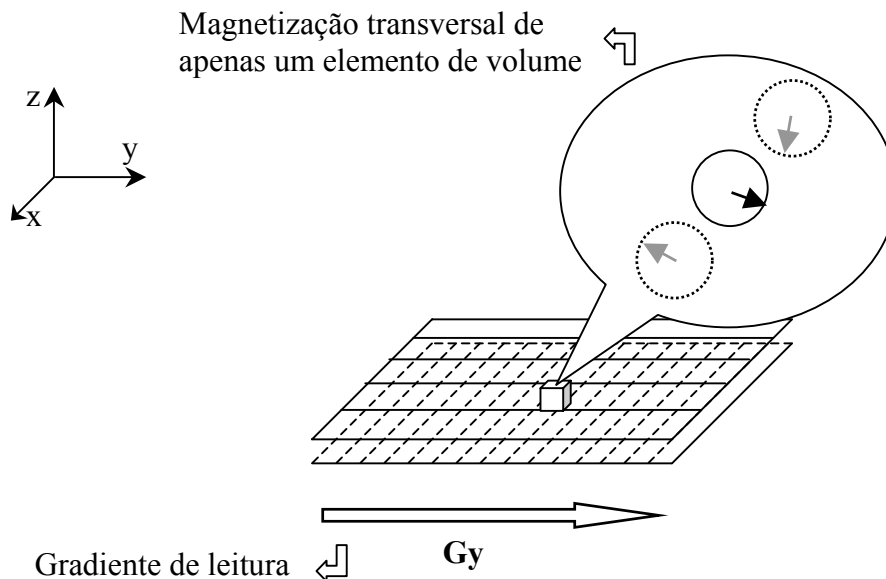


Figura (2.1.8)- Localização espacial do sinal de ressonância vindo de um pequeno elemento de volume, após a aplicação de três gradientes de campo magnético, G_z , G_x e G_y .

2.1.6- DENSIDADE DE SPIN E ESPAÇO- $\vec{k}$:

Como uma imagem a partir da densidade de spin e outros parâmetros físicos pode ser reconstruída do sinal de NMR? Desde os artigos originais de imagem, em 1973 ^(8,9), vários métodos foram propostos. Mas foi Mansfield quem introduziu o conceito de $\vec{k}$ no espaço recíproco.

É sobre este espaço- $\vec{k}$, como é conhecido, que iniciamos uma breve abordagem. O gradiente de campo magnético resulta numa variação linear do campo magnético na região da amostra. Isto significa que a frequência de Larmor dos spins mostrará uma dependência espacial similar. Definida como ⁽¹⁰⁾,

$$\varpi(\vec{r}) = \gamma \vec{B}_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (2.1.4)$$

onde,

γ = fator giromagnético

ω = frequência de Larmor

G = gradiente do campo magnético

B_0 = campo magnético externo

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

$$dS(\vec{G}, t) = \rho(\vec{r}) dV \exp[i(\gamma B_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r})t] \quad (2.1.5)$$

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

$$S(t) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(i\gamma \vec{G} \cdot \vec{r}t) d^3\vec{r} \quad (2.1.6)$$

Note que esta integral tem a forma de uma Transformada de Fourier (TF).

Para tornar isso mais óbvio introduzimos o conceito de vetor de espaço recíproco $\vec{k}$, dado por:

$$\vec{k} = \frac{1}{2\pi} \gamma \vec{G}t \quad (2.1.7)$$

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

$$S(\vec{k}) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.1.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \iiint S(\vec{k}) \exp(-i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3\vec{k}, \quad (2.1.9)$$

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

O sinal gerado pela magnetização transversal, baseada na seqüência de pulsos spin eco da Fig.(2.1.9), pode ser encontrado como solução da Equação de Bloch, Eq.(2.1.1), para se deduzir a Eq.(2.1.8):

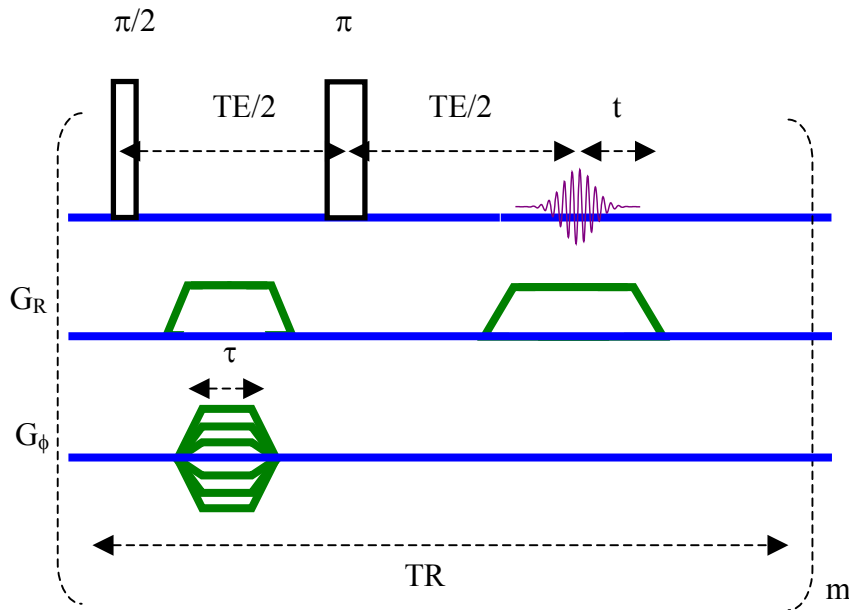


Figura (2.1.9)- Seqüência de pulso eco de spin, onde TE é o tempo de formação do eco de spin, TR é o tempo de repetição da seqüência, m é o número de repetições, G_ϕ e G_R são os gradientes de fase e de leitura, respectivamente, t é a diferença entre o tempo de aquisição e o tempo de eco e τ é a duração do gradiente de fase.

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

$$dM_{\perp} = \rho(x, y) \exp(i\gamma G_R x \tau) \exp(i\gamma G_{\phi} y \tau) \exp[-i\gamma G_R x (\tau + t)] dx dy, \quad (2.1.10)$$

onde G_{ϕ} e G_R são os gradientes de fase e de leitura, respectivamente, t é a diferença entre o tempo de aquisição e o tempo de eco e τ é a duração do gradiente de fase. Simplificando a Eq.(2.1.10), teremos:

$$dM_{\perp} = \rho(x, y) \exp(i\gamma G_{\phi} y \tau) \exp(-i\gamma G_R x t) dx dy. \quad (2.1.11)$$

A magnetização transversal total do plano selecionado é dada pela integração da Eq.(2.1.11):

$$M_{\perp} = \iint \rho(x, y) \exp(i\gamma G_{\phi} y \tau) \exp(-i\gamma G_R x t) dx dy. \quad (2.1.12)$$

Substituindo os termos dentro das exponenciais na Eq.(2.1.12) por

$$k_x = \frac{1}{2\pi} \gamma G_R (-t) \quad (2.1.13)$$

e

$$k_y = \frac{1}{2\pi} \gamma G_{\phi} \tau \quad (2.1.14)$$

encontramos como solução,

$$M_{\perp} = \iint \rho(x, y) \exp(i 2\pi k_y y) \exp(i 2\pi k_x x) dx dy \quad (2.1.15)$$

ou, de uma forma mais geral,

$$M_{\perp} = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.1.16)$$

que é a mesma Eq.(2.1.8).

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

Partindo da Eq.(2.1.8), temos ⁽¹¹⁾:

$$S(\vec{k}) = \iiint \rho(x, y, z) \exp(i2\pi k_x \cdot x) \exp(i2\pi k_y \cdot y) dx dy dz. \quad (2.1.17)$$

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

$$\rho(x, y) = \int_{z_0 - \Delta z / 2}^{z_0 + \Delta z / 2} \rho(x, y, z) dz = \rho_0. \quad (2.1.18)$$

Substituindo Eq.(2.1.18) na Eq.(2.1.17), teremos,

$$S(k_x, k_y) = \rho_0 \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(i2\pi k_x \cdot x) \exp(i2\pi k_y \cdot y) dx dy. \quad (2.1.19)$$

A solução da integral na Eq.(2.1.19) é dada por:

$$S(k_x, k_y) = \rho_0 \left(\frac{1}{i2\pi k_x} e^{i2\pi k_x x} \right) \Big|_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{1}{i2\pi k_y} e^{i2\pi k_y y} \right) \Big|_{-L/2}^{L/2} \quad (2.1.20)$$

ou ainda, como uma função sinc,

$$S(k_x, k_y) = \rho_0 \text{sinc}(\pi k_x L) \text{sinc}(\pi k_y L). \quad (2.1.21)$$

onde k_x e k_y são dados pelas Eq's.(2.1.13) e (2.1.14), respectivamente.

Portanto, a função que codifica o sinal de NMR de um objeto quadrado com densidade de spin constante é uma função sinc. Obviamente, se fizermos a TF inversa da função sinc encontraremos a densidade constante de spins num quadrado no plano x e y. Na prática devemos efetuar uma transformada discreta já que o espectrômetro faz uma amostragem discreta do espaço- $\vec{k}$. Para isto devemos percorrer os diferentes valores de k_x e k_y no

espaço- $\vec{k}$, variando o gradiente de fase ⁽¹²⁾ em incrementos ΔG_y ($G_\phi = m\Delta G_y$) e variando o tempo t em incrementos Δt ($t = n\Delta t$), nas Eq's.(2.1.13) e (2.1.14):

$$k_y = \frac{1}{2\pi} \gamma m \Delta G_y \tau, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm 128 \quad (2.1.22)$$

e

$$k_x = \frac{1}{2\pi} \gamma G_R n \Delta t \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm 128 \quad (2.1.23)$$

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

2.1.7- CONTRASTE EM IRM:

Diferentemente de Imagens por Raios-x, em que a atenuação do sinal produzida por variações de densidade é a única fonte de contraste disponível, em IRM, o contraste na imagem é determinado não somente pela densidade dos núcleos observados, mas também por outros parâmetros que refletem características moleculares da matéria condensada. Dentre estes parâmetros estão os tempos de relaxação T_1 e T_2 , relacionados respectivamente com a interação spin-rede e spin-spin; o deslocamento químico μ , que vem do acoplamento mútuo de spins nucleares e são característicos de conformação e configuração molecular; D , a constante de difusão; ρ , a densidade de spins; e outros parâmetros.

O contraste na imagem, Eq.(2.1.24), pode ser expressado como uma função de todos estes parâmetros, onde “ f ” depende do protocolo de aquisição dos dados.

$$C_{\alpha,\beta} = f(\rho, T_1, T_2, \mu, D, \dots) \quad (2.1.24)$$

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

O contraste por tempo de relaxação é particularmente útil em imagens biomédicas para mostrar diferenças entre tecidos moles, como por exemplo tecidos α e β . Existem ainda, substâncias conhecidas como agentes de contraste, que são utilizadas para melhorar o contraste numa IRM. Elas interferem consideravelmente nos tempos de relaxação da magnetização, tornando possível realizar imagens com diferentes definições de contraste.

No início do nosso trabalho realizamos algumas IRM em nosso laboratório para mostrarmos como simples modificações nos tempos de eco, TE, e tempos de repetição, TR, podem definir diferenças de contraste entre T_1 e T_2 .

Como exemplo, utilizamos um **limão verde** e utilizamos uma seqüência de multi-fatia de spin, conhecida com protocolo SEMS (Spin Eco Multi-Slice), do programa VNMR (Varian NMR). As duas primeiras fatias são transversais: para primeira IRM, $TE = 9\text{ ms}$ e $TR = 200\text{ ms}$, fig. (a); e para a segunda IRM, $TE = 200\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$, fig. (b). As duas últimas fatias são axiais: para a penúltima IRM, $TE = 15\text{ ms}$ e $TR = 1500\text{ ms}$, fig. (c); e para a última IRM, $TE = 250\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$, fig. (d). Todas as imagens foram realizadas com número de médias $AV = 2$, as dimensões da matriz de 256×128 e campo de visão de $64 \times 64\text{ cm}$

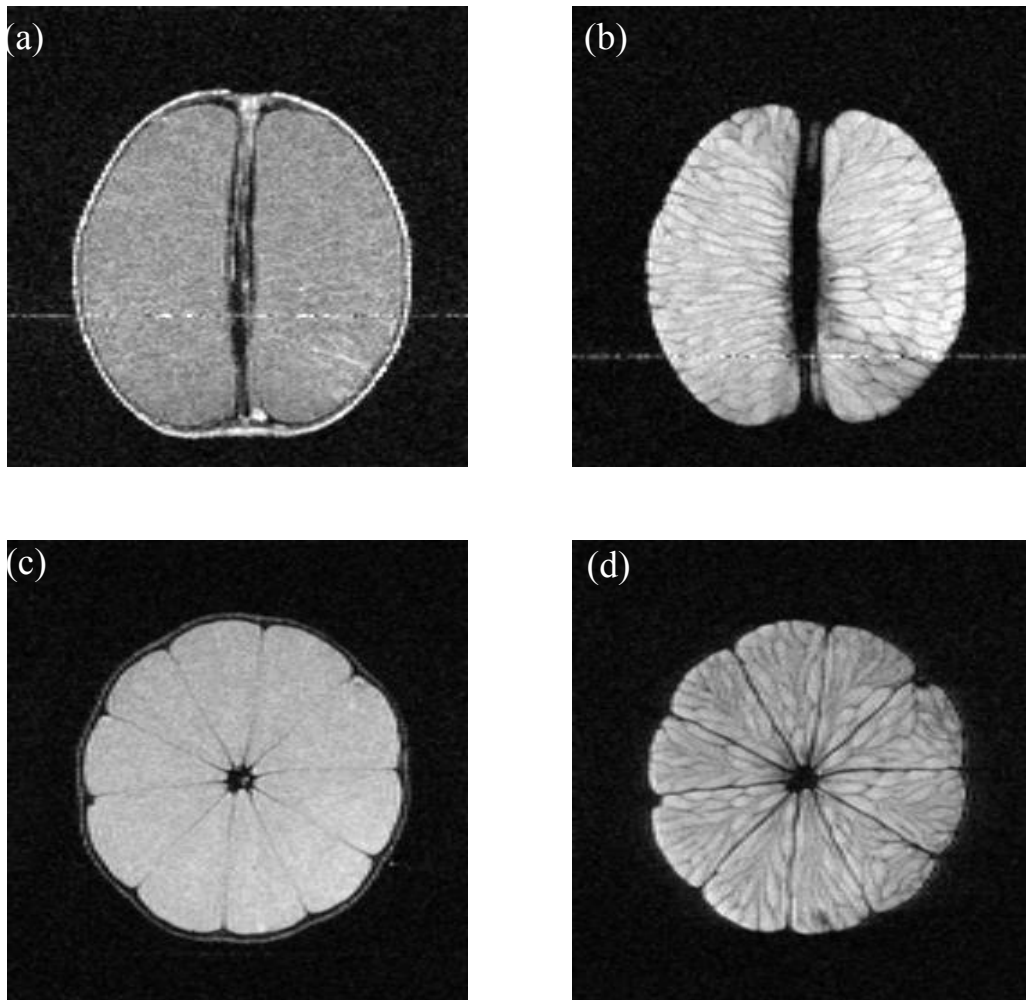


Figura (2.1.10)- Dois exemplos de contrastes, por T_1 e T_2 , numa IRM do limão verde, utilizando o protocolo SEMS. (a) $TE = 9\text{ ms}$ e $TR = 200\text{ ms}$. (b) $TE = 200\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$. (c) $TE = 15\text{ ms}$ e $TR = 1500\text{ ms}$. (d) $TE = 250\text{ ms}$ e $TR = 2500\text{ ms}$. Para todas as IRM $AV = 2$.

2.2- SEQÜÊNCIAS DE PULSO:

2.2.1- SEQÜÊNCIA DE ECO DE SPIN BÁSICA:

A seqüência de eco de spin, Fig.(2.2.1), (ver também a Fig.(2.1.9)) é caracterizada por dois pulsos seletivos, de 90^0 e 180^0 , responsáveis pela formação do eco. O gradiente de seleção (na direção z) é aplicado juntamente com estes dois pulsos.

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

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

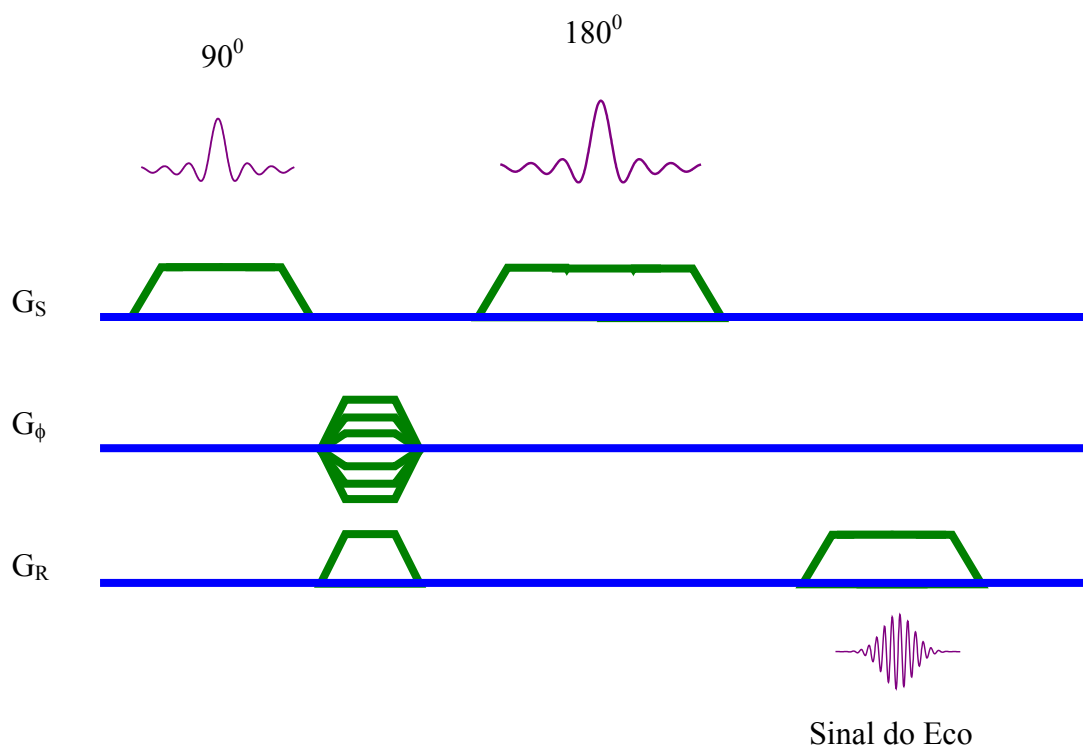


Figura (2.2.1)- Seqüência de pulso **spin eco básica** em IRM usando métodos de Transformada de Fourier em 2D.

Nas seqüências de pulso destinadas à formação de IRM, um cuidado especial deve ser levado em consideração com relação aos gradientes de seleção na presença de um pulso de rf seletivo. Durante os pulso de rf seletivo a magnetização não apenas gira de um ângulo $\pi/2$ senão que também as isocromatas sofrem apreciável defasagem. Por conta disso, gradientes de correção conhecidos como **gradientes de inversão** são adicionados à seqüência de pulso a fim de remover este efeito. O gradiente de inversão é aplicado entre os dois pulso de rf e tem a metade do tempo de duração do gradiente de seleção. A Fig.(2.2.2) mostra uma seqüência de spin eco básica com o gradiente de inversão incluído.

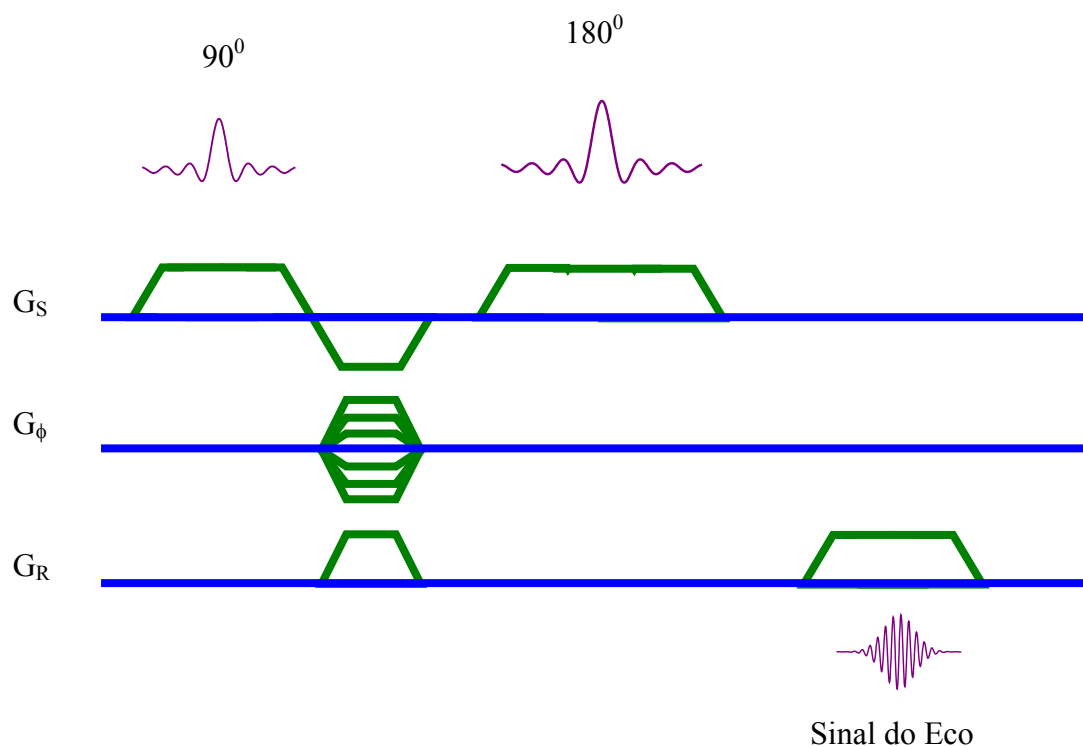


Figura (2.2.2)- Seqüência de pulso **spin-eco básica** em imagem por RMN usando o método de Transformada de Fourier em 2D incluindo o **gradiente de inversão**.

2.2.2- A Seqüência de Inversão-Recuperação; Calculo de T_1 ; Medidas de T_1 utilizando o protocolo S2pul:

A Seqüência de Inversão-Recuperação:

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

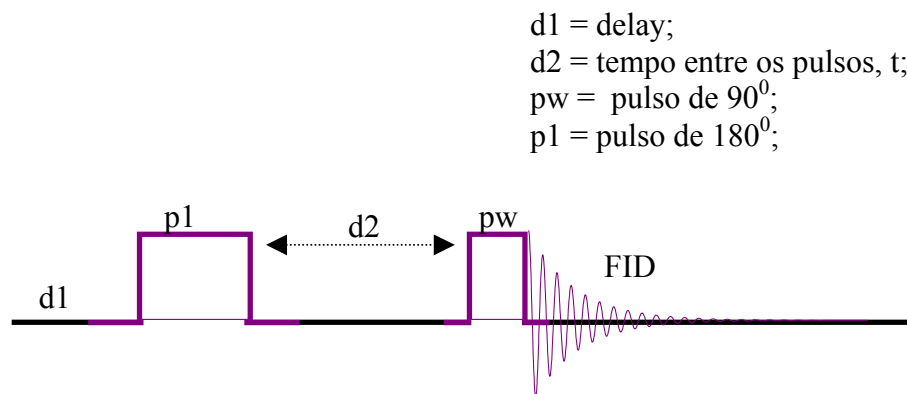


Figura (2.2.3)- Seqüência Inversão-Recuperação utilizada nas medidas de tempo de relaxação longitudinal T_1 .

Para todos os propósitos práticos o vetor magnetização assume seu valor e posição de equilíbrio M_0 depois de um tempo igual a 3, 4 ou 5 vezes o valor de T_1 , o que corresponde a 90%, 96% e 98% de M_0 , respectivamente; veja um exemplo na fig.(2.2.4).

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

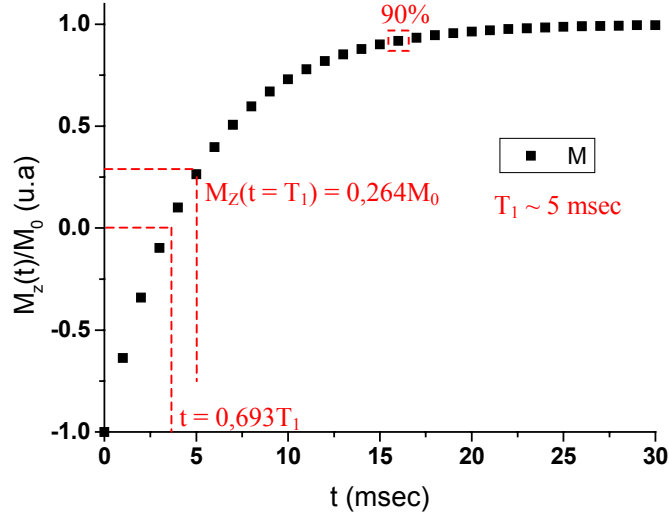


Figura (2.2.4)- Exemplo do comportamento exponencial da magnetização longitudinal definida por T_1 , na Sequência de Inversão Recuperação.

Cálculo de T_1 :

A magnetização na direção z é dada pela Eq.(2.1.1) como:

$$M_z(t) = [M_z(0) - M_0] \exp(-t/T_1) + M_0 \quad (2.2.1)$$

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

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

$$M_z(t) = [1 - 2 \exp(-t/T_1)] M_0 \quad (2.2.2)$$

Quando $M_z(t) = 0$ temos da Eq.(2.2.2):

$$\exp(-t/T_1) = \frac{1}{2}. \text{ Então, } t = -\ln(1/2)T_1. \quad (2.2.3)$$

Logo,

$$t = 0,693T_1 \quad (2.2.4)$$

ou ainda,

$$T_1 = 1,45t \quad (2.2.5)$$

Podemos ainda calcular T_1 de outra forma. Substituindo $t = T_1$ na Eq.(2.2.2) teremos para a componente da magnetização na direção z a seguinte relação:

$$M_z(T_1) = 0,264M_0 \quad (2.2.6)$$

Medidas de T_1 utilizando o protocolo S2pul;

A seqüência observada neste protocolo é idêntica à mostrada na fig.(2.2.3). Uma particularidade do S2pul é que dado os valores máximo e mínimo esperados para T_1 , ele determina qual o número n de aquisições necessárias. O valor de n entra no comando wft-ds(n), mostrado a seguir.

Comandos:

- S2pul (inicia o protocolo);
- Dot1 (inicia o experimento T1);
- Máximo T1 (supostos valores de T1);
- Mínimo T1
- Tempo de Aquisição
- dps (mostra na tela a seqüência);
- ga (inicia a aquisição);
- dssh (mostra todos os sinais adquiridos);

Terminada a aquisição;

- wft-ds(n) (Transformada de Fourier em 1D);
- Phase (ajuste da fase);
- ph (seleciona os picos);
- dpf (calcula a frequência dos picos);
- fp (calcula a altura de cada pico na rede de espectros);
- t1 (análise exponencial de T1);
- expl (mostra na tela a curva adquirida);
- full (expande na tela a curva adquirida);

2.2.3- A seqüência CPMG; Cálculo de T_2 ; Medidas de T_2 utilizando o protocolo CPMGt2;

A seqüência CPMG;

A sequencia CPMG, também conhecida como Trem de Eco, é constituída inicialmente por um pulso de 90^0 e, em seguida, por diversos pulsos de 180^0 . O primeiro pulso gira a magnetização de equilíbrio para o plano transversal e os demais pulsos refocalizam esta magnetização, produzindo múltiplos ecos.

Na seqüência original proposta por Carr e Purcell, em 1954, todos os pulsos de rf eram aplicados ao longo do mesmo eixo. Entretanto, na intenção de reduzir erros de fase acumulativa de qualquer imperfeição na repetição dos pulsos de 180^0 , Meiboom e Gill propuseram, em 1958, uma modificação na qual aplicaram os pulsos de refocalização na direção ortogonal àquela do pulso de excitação, veja fig.(2.2.5).

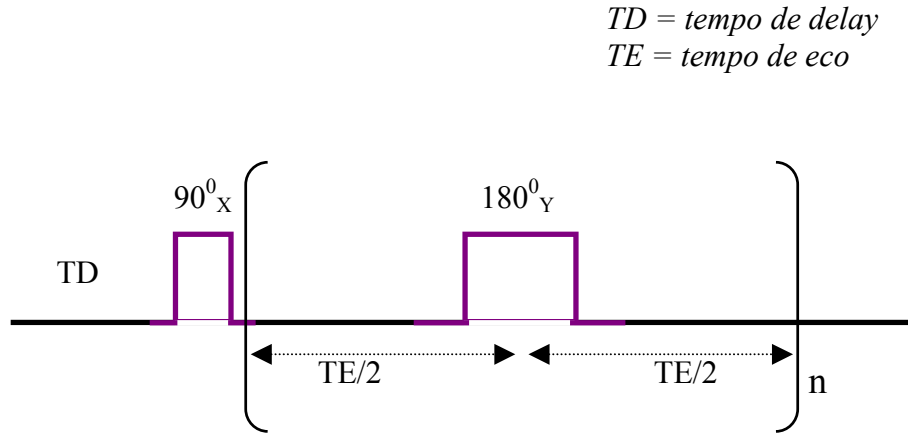


Figura (2.2.5)- Sequência de CPMGt2 utilizada nas medidas do tempo de relaxação transversal T_2 ;

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

Cálculo de T_2 ;

A magnetização transversal é dada pela Eq.(2.1.1) como:

$$M_{XY}(t) = M(0) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right). \quad (2.2.7)$$

Fazendo $t = T_2$,

$$M_{XY}(t) = 0,368 M(0) \quad (2.2.8)$$

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

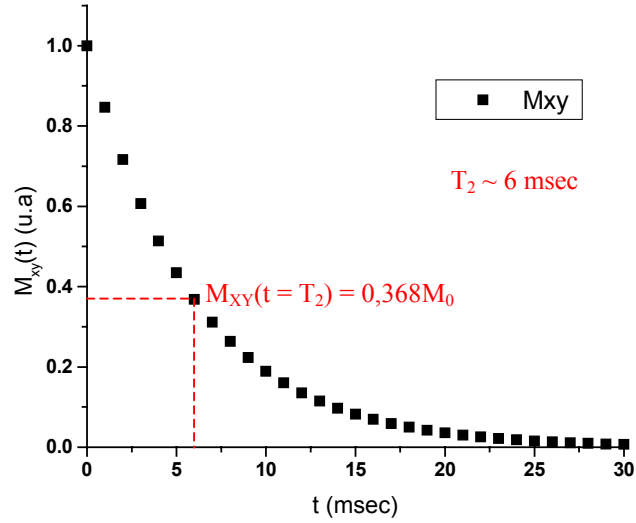


Figura (2.2.6)- Relaxação da magnetização transversal, decaimento exponencial por T_2 .

Medidas de T_2 utilizando o protocolo CPMGt2;

As medidas de T_2 , nas argilas em estudo, foram realizadas utilizando-se este protocolo do programa VNMRJ. A sequência pode ser visualizada, como mostrado na fig.(2.2.7).

Um parâmetro importante que deve ser ressaltado neste protocolo é a criação da matriz que define os tempos nos quais serão realizadas as aquisições dos sinais do eco. Ela deve ser construída sobre certas condições, respeitando a Eq.(2.2.9), onde n é número de pontos na curva que definirá T_2 , onde $d2$ é a metade do tempo de eco. Esta condição implica obrigatoriamente a aquisição de ecos positivos. A boa escolha da matriz vai garantir cálculos de T_2 mais precisos e sem modificações nos resultados quando a mesma medida for repetida para o mesmo material.

$$\begin{cases} bt = 4n * d2 & (2.2.9) \\ d2 = \tilde{d}2 - pw & (2.2.10) \end{cases}$$

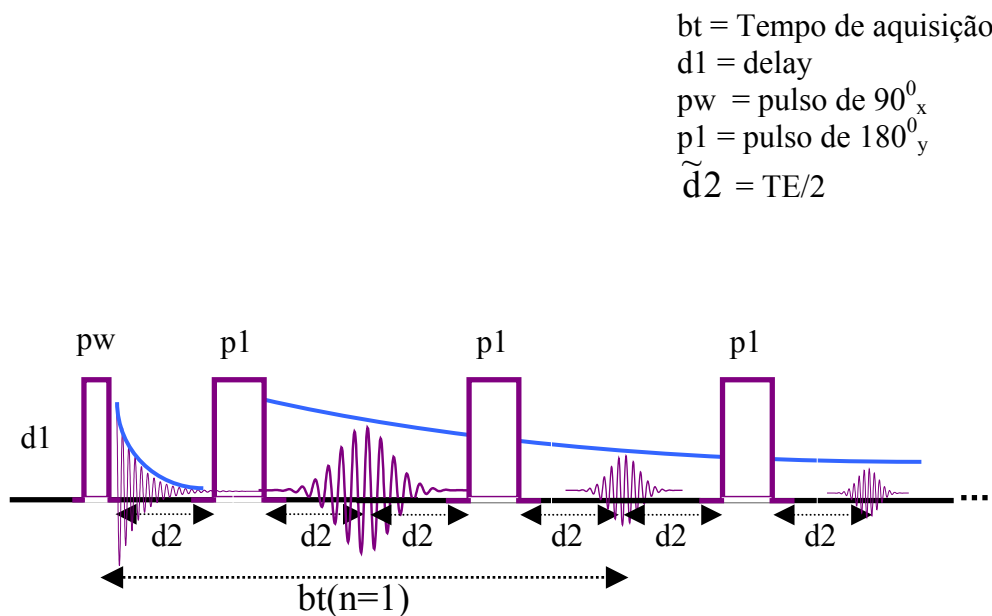


Figura (2.2.7)- Seqüência de CPMG indicando que a aquisição é realizada apenas nos ecos pares;

Comandos:

- CPMGt2 (inicia o protocolo);
- dps (mostra na tela a seqüência);
- bt (“big tau”; matriz dos tempos de aquisição);
- ga (inicia a aquisição);
- dssh (mostra todos os sinais adquiridos);
- ds (1) (mostra na tela o sinal 1);
- nll (encontra a freqüência e a intensidade de cada pico);

- fp (calcula a altura de cada pico na rede de espectros);
- t2 (análise exponencial de T2);
- expl (mostra na tela a curva adquirida);
- full (expande na tela a curva adquirida);

2.2.4- A Seqüência de Eco de Gradiente; utilizando o protocolo GE3D; o artefato Wrap-Around;

A Seqüência de Eco de Gradiente;

É uma seqüência que utiliza apenas um pulso de radio frequência (rf) para obter o sinal do eco. Mas, para tanto, é necessário empregar um gradiente de leitura e um gradiente de inversão (com sinal oposto e mesma direção) exercendo em conjunto a mesma função que o pulso de 180^0 , numa seqüência de spin eco, após o pulso de 90^0 .

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

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

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

O Protocolo GE3D;

Chamamos a atenção para esta seqüência de eco de gradiente, em especial, pois se trata da seqüência utilizada em nossos estudos com a zeólita na obtenção das imagens e dos perfis de concentração de água ao longo da amostra, como mostraremos mais adiante nesta dissertação.

A sequência ge3d utiliza um pulso duro de rf (não seletivo) para a excitação total da amostra. Dois gradientes de codificação de fase e um gradiente de leitura são aplicados em direções ortogonais entre si. Desta forma as imagens são adquiridas nos três planos cartesianos, em curto tempo.

Dependendo da quantidade de água na amostra, o pulso duro pode assumir qualquer valor de ângulo α^0 , diminuindo ainda mais o tempo necessário para a formação das imagens, veja fig.(2.2.8).

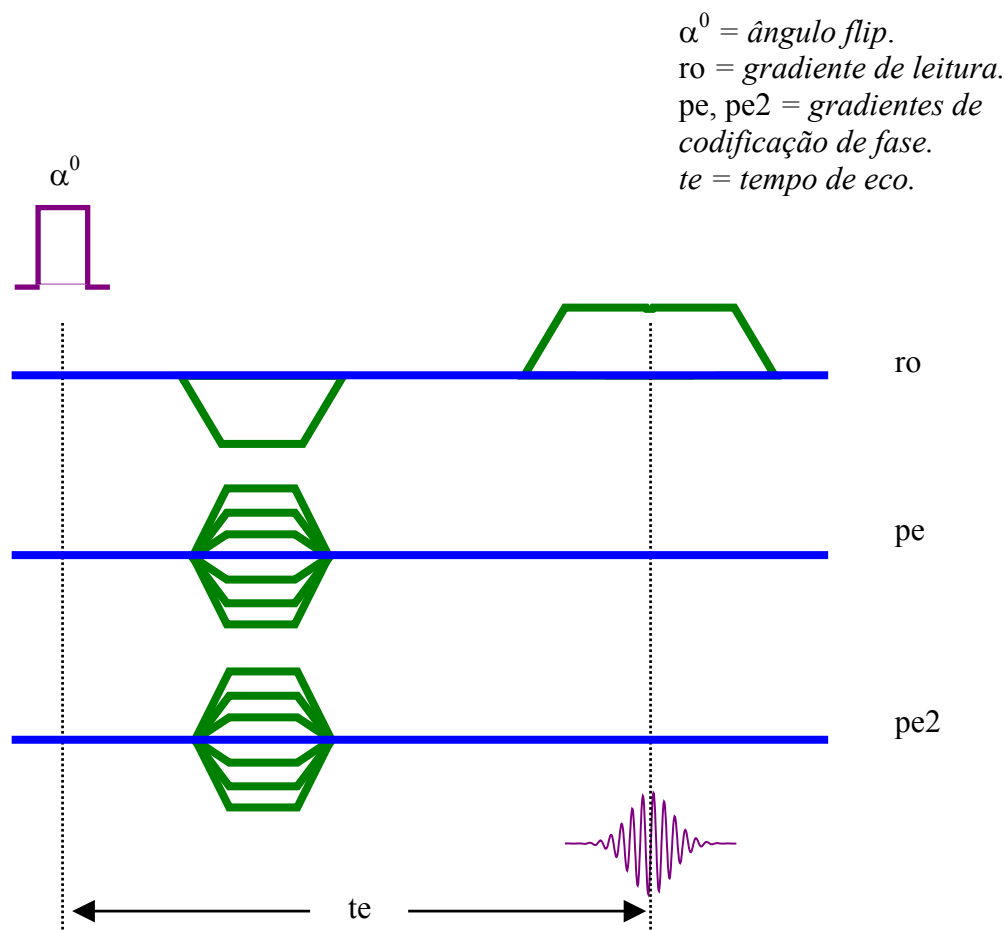


Figura (2.2.8)- Sequência de pulso eco de gradiente em 3D, protocolo ge3d.

A orientação coronal, no protocolo ge3d, lança o gradiente de leitura, **ro**, na direção z, enquanto os gradientes de codificação de fase, **pe** e **pe2**, são lançados nas direções x e y. Portanto, os planos das imagens são definidos da seguinte maneira: ro x pe, plano coronal; **ro** x **pe2**, plano sagital; **pe** x **pe2**, plano axial. O protocolo ge3d ainda permite outras orientações além da coronal, como por exemplo a axial e a sagital.

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

A preocupação constante com o tempo de aquisição provém de uma característica da argila e da zeólita na qual a água, que está fortemente ligada em sua estrutura, apresenta tempos de relaxação T_2 extremamente curtos, comparados ao da água livre. Os tempos de relaxação T_2 encontrados foram da ordem de micro segundos, o que significa um rápido decaimento do sinal do eco.

Comandos:

- protocolo spuls (calibra o pulso de 180^0);
- presig (ajusta o sinal no pré-amplificador);
- protocolo ge3d (inicia o protocolo ge3d);
- data matrix: RO x PE x PE2: (tamanho da matriz);
- slice Fov: Readout (mm) (campo de visão);
 PE (mm)
 PE2 (mm)
- Orientation (orientação do gradiente de leitura);
- tr (msec) (tempo de repetição);
- te (msec) (tempo de eco);
- average (numero de médias);
- receiver gain (dB) (ganho do receptor);
- power (dB) (potencia do pulso de rf);
- pulse 90^0 (usec) (valor do pulso de 90^0);
- svf ('/export/home/vnmr1/...') (salva as imagens: '.fid');

Obs: O sinal no pré-amplificador pode ser ajustado para duas situações: $\text{presig} = 'l'$, quando há um regime com pouca quantidade de água na amostra e $\text{presig} = 'h'$, quando há um regime com muita quantidade de água na amostra.

O Artefato Wrap-Around;

Um artefato bastante comum de ser observado nas imagens realizadas com a sequência ge3d e, que por conta disso, deve ser levado em consideração é o Wrap-Around ⁽¹¹⁾ (ou Aliasing). Basta que uma região da amostra se encontre fora do Campo de Visão (FOV) da bobina de recepção para que o sinal de ressonância externo ao FOV seja capturado para dentro da imagem, interferindo parcialmente com a imagem do objeto em estudo. Portanto, uma das maneiras de se livrar deste artefato é aumentar o campo de visão até o tamanho da amostra.

Em nossos experimentos de penetração de água, nas amostras de argila, o FOV é sempre maior que o tamanho das amostras, entretanto frequentemente nos deparamos com este problema, já que a maior parte do algodão úmido (veja Cap. 3) permanece fora do campo de visão para não saturar o sinal no receptor. No entanto, o FOV é suficientemente grande, de forma que quando ocorre o Wrap-Around, ele não se sobrepõe à localização da amostra na imagem.

2.3- Imagens 3D versus imagens 2D;

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

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

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

É por esse motivo que em nossos estudos com a zeólita a melhor alternativa foi utilizarmos a sequência de eco de gradiente, ge3d., que gera IRM em 3D.

Capítulo 3

UTILIZAÇÃO DE IMAGENS POR RM PARA O ESTUDO DO TRANSPORTE E DIFUSÃO DE FLUIDOS EM MEIOS POROSOS

INTRODUÇÃO:

É grande o interesse em técnicas não destrutivas no estudo do ingresso de fluidos em sistemas sólidos, principalmente para que processos de difusão possam ser modelados. Atualmente, a técnica de Imagem por Ressonância Magnética (IRM) vem sendo uma das mais procuradas para este fim. Ela é capaz de oferecer, numa escala macroscópica da ordem de milímetro (o que corresponde a dimensões espaciais do tamanho do pixel), informações sobre a mobilidade dos prótons num fluido e sobre qual processo de transporte que prevalece no sistema.

Os perfis de umidade obtidos por IRM são usados para monitorar o transporte de água em sistemas porosos durante o ingresso de água ou durante a secagem. Como principal motivador em nossos estudos podemos citar, o trabalho de S. Blackband e P. Mansfield⁽¹³⁾, em 1985, e o trabalho de transporte de água em géis porosos⁽¹⁴⁾.

Para obtermos perfis de concentração do ingresso de água em amostras de zeólita tivemos que implementar um sistema que se ajustasse às condições impostas pelo equipamento e pelas propriedades da amostra. O resultado dos perfis foi utilizado para extrair o coeficiente de difusão como função da concentração de água na zeólita. Dedicamos este capítulo a fazer algumas considerações experimentais sobre as várias etapas necessárias para a obtenção dos resultados, desde a secagem inicial da amostra até a aquisição final dos dados. Esperamos que este capítulo possa ser útil a todos aqueles que por ventura vierem a percorrer semelhante trilha e se deparar com os mesmos obstáculos.

3.1- LABORATÓRIO DE IMAGENS:

O laboratório de IRM (RESS) foi inaugurado em 2004, no Departamento de Física da UFPE com apoio da PETROBRÁS/CTPETRO. Ele dispõe de um espectrômetro Varian Unity Inova, incluindo um magneto supercondutor de 2T da Oxford, fig.(3.1.1), com cavidade de 20 cm de diâmetro e uma sala de Tratamento de Imagens.

Todas as medidas realizadas no presente trabalho foram feitas no RESS, em 85,013 MHz.

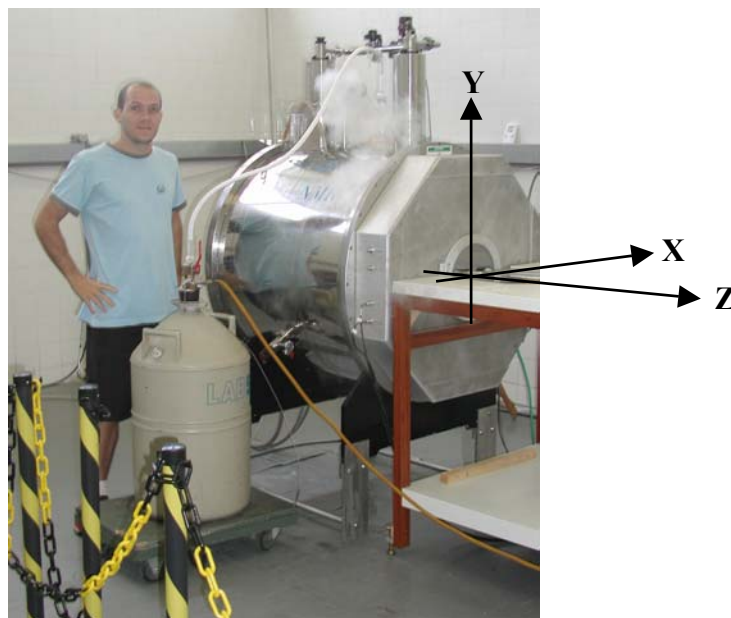


Figura (3.1.1)- Foto do Magneto e a direção dos gradientes.

Utilizamos uma bobina de rf para prótons (^1H Quand. 85 MHz) da Varian, Model/Part No: SH01PGQN01, Tamanho 63/120 mm. Com dimensões externas de 12 cm de diâmetro e 16 cm de comprimento, diâmetro interno de 6 cm. Veja fig.(3.1.2).



Figura (3.1.2)- Foto da Bobina de rf.

A sala de preparação de amostras foi utilizada para a secagem e pesagem das amostras antes e após as imagens, veja fig.(3.1.3):



Figura (3.1.3)- Foto da sala de preparação de amostras.

3.2- A AMOSTRA DE ZEÓLITA:

As amostras utilizadas nos experimentos foram uma mistura de zeólita NaY (Aldrich®, lotes: 13318DA, 13322PU, 10130TS) em pó, confeccionadas e enviadas cuidadosamente por nossos colaboradores no Departamento de Engenharia Química da Unicamp.

No processo de preparação das amostras, a zeólita é misturada com um pouco de água e passada numa peneira industrial, de abertura 0,75 mm, para se eliminar os grânulos maiores; em seguida a mistura era prensada, com a ajuda de um molde de aço, sobre uma pressão aplicada na prensa de aproximadamente 15 Mpa. As amostras são pequenos cilindros com 5 cm de diâmetro e comprimento variando entre 5.0 e 6.0 cm, veja fig.(3.2.1).



Figura (3.2.1)- Foto da amostra cilíndrica de zeólita com 5 cm de diâmetro e 5 cm de comprimento.

Uma das condições exigidas para o experimento é que a amostra esteja inicialmente completamente seca. Portanto, utilizamos um forno elétrico para realizar a secagem com remoção de toda água. Utilizando a amplitude do sinal de RMN verificamos que esta situação é praticamente atingida quando a secagem é realizada a uma temperatura de 145⁰C. Entretanto, como foi observado, o procedimento de remoção desta água dos nanoporos da zeólita é susceptível ao fenômeno denominado “steaming”. O “steaming” ocorre, quando a pressão de vapor interna causa danos a estrutura da amostra. Especialmente no caso da zeólita, uma vaporização e recondensação da água, dentro da amostra, causam recristalização. Para evitar o steaming é necessário remover lentamente o excesso de água numa temperatura menor que 100 ⁰C e então aumentar a temperatura em passos lentos ⁽¹⁵⁾. A quantidade de água dentro da amostra de zeólita depende da temperatura do forno, sua capacidade de perder água atinge um limiar máximo para uma temperatura definida, mesmo que a amostra permaneça por muito mais tempo dentro do forno. A umidade relativa do ar, dentro do forno, era parcialmente controlada por uma porção de gel de sílica.

Para as amostras apresentadas acima, as medidas das massas (seca e úmida) antes e após os experimentos foram as seguintes: 56,656g - 72,049g (13318DA); 68,92g - 79,90g (13322PU); 64,40g - 122,51g (10130TS).

3.3- O EXPERIMENTO:

INTRODUÇÃO:

O experimento consiste em manter em contato com água, durante longo tempo, uma das extremidades de uma amostra cilíndrica, completamente seca, de zeólita em pó compactada sob pressão. Durante o ingresso de água os perfis de concentração de umidade, ao longo de toda a extensão da amostra, são então extraídos para revelar o processo de difusão e mostrar, ao longo do tempo, a evolução do sistema.

Apresentaremos a seguir algumas observações sobre as condições escolhidas para a realização do experimento.

3.3.1- Figura esquemática;

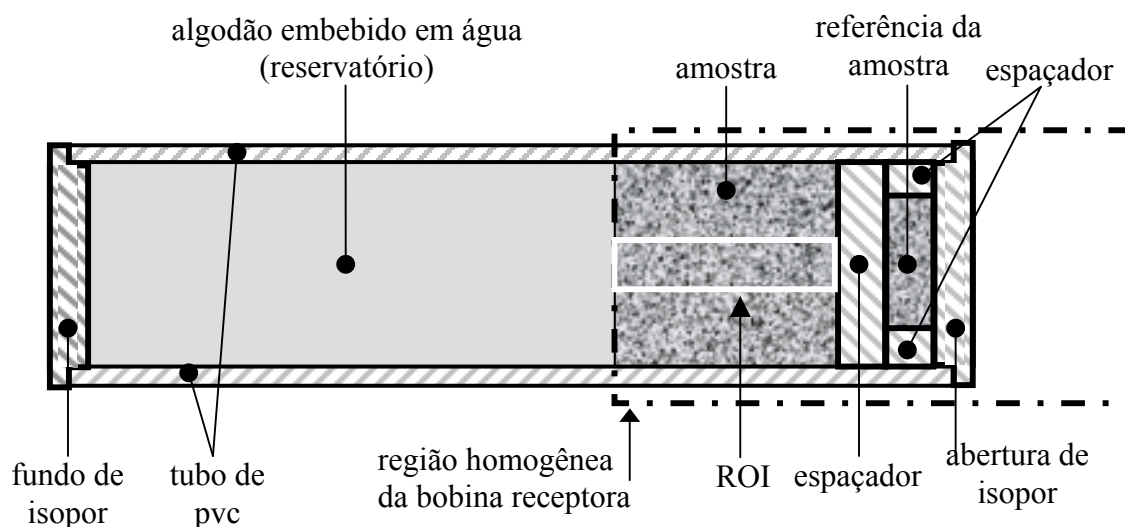


Figura (3.3.1)- Seção longitudinal do porta amostra. A região da amostra limitada pelo retângulo branco é a região de interesse (ROI) para o cálculo do perfil. O desenho do retângulo pontilhado indica a região mais homogênea da bobina receptora.

O experimento foi realizado numa temperatura próxima de 25 °C. com entrada do fluido horizontal, no sentido negativo da direção Z do magneto (Fig. 3.1.1), com isso o efeito gravitacional no transporte do fluido na direção Z foi negligenciado. A fig.(3.3.1) mostra um desenho esquemático da seção longitudinal do porta amostra que foi desenhado para maximizar o fator de preenchimento da bobina receptora. O porta amostra consiste de um tubo de pvc, com diâmetro interno de 5,5 cm e comprimento de 23 cm, com suas duas extremidades vedadas por tampões de isopor.

3.3.2- Homogeneidade da Bobina de rf;

A região mais homogênea da bobina de rf é mostrada como um retângulo pontilhado na fig.(3.3.1). É importante que a amostra seja colocada da melhor forma possível sobre esta região para que não haja perda do sinal de rf e isso possa comprometer o resultado do perfil adquirido a partir da imagem. A perda do sinal na região inomogênea da bobina de rf é provocada pela diferença no campo de rf, que gira a magnetização em ângulos menores do que o determinado pelo valor do pulso produzido. Ou seja, um pulso de 90°, calibrado na região homogênea da bobina de rf, quando acionado sobre a amostra, faz girar a magnetização local de uma região não homogênea, de um ângulo que pode ser bem menor. Isto proporciona uma menor intensidade na amplitude do sinal de rf. A fig.(3.3.2) mostra o efeito da inomogeneidade do campo de rf sobre a IRM de uma amostra de zeólita. A região escura, no lado esquerdo da imagem, é o artefato na região não homogênea da bobina.

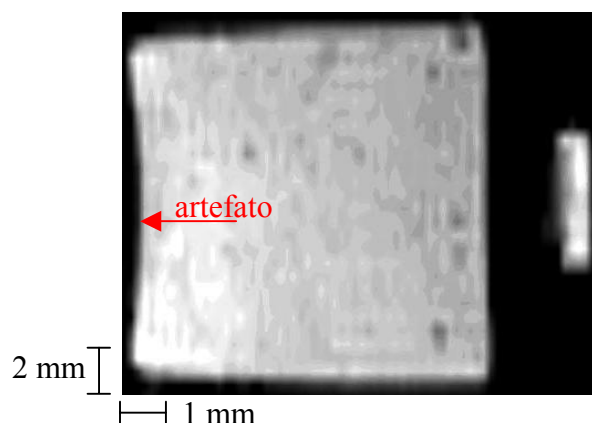


Figura (3.3.2)- A região escura, do lado esquerdo da IRM da amostra de zeólita, é um artefato produzido pela inomogeneidade do campo de rf. A referência pode ser observada do lado direito. Resolução do pixel de 2 x 1 mm.

Uma observação relevante sobre o posicionamento da amostra na região homogênea da bobina de rf é que, para poder minimizar o sinal de RMN do reservatório de água, a amostra de zeólita é deslocada do centro da bobina receptora, como mostrado na fig.(3.3.1). Isto permite que o ganho do receptor seja maior, ampliando o limite dinâmico e proporcionando medidas mais precisas da entrada de água. O tempo de repetição da sequência também foi modificado para minimizar o sinal de RMN do reservatório de água, que tem um valor de T_1 mais longo que o da água que já ingressou na amostra, como veremos mais adiante, em *parâmetros ge3d*.

A medida do perfil de concentração da água presente numa fina mangueira de plástico, ao longo de toda a extensão central da bobina de rf, foi realizada para uma melhor visualização da região homogênea da bobina. Podemos ver na fig.(3.3.3) que, para um campo de visão (FOV) de 128 mm, apenas 70 mm correspondem à região homogênea da bobina de rf.

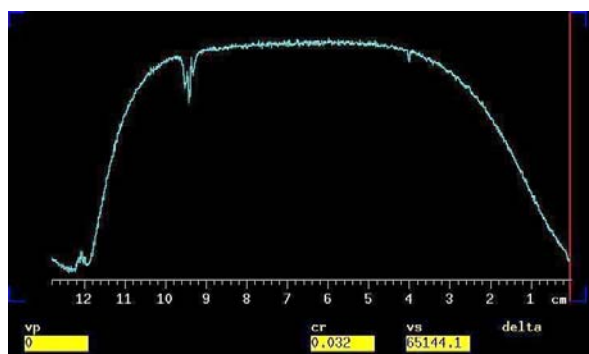


Figura (3.3.3)- Perfil da concentração de água dentro de uma fina mangueira de plástico, ao longo de toda a extensão central da bobina de rf. A região homogênea é de 55% para um FOV de 128 mm.

3.3.3- Reservatório de água;

Para o ingresso de água na amostra de zeólita foi construído um reservatório de tubo cilíndrico, de PVC, preenchido com algodão de umidade saturada a fim de ser colocado em contato com uma das superfícies da zeólita. Veja fig. (3.3.1). Este arranjo com o algodão teve que ser implementado pelo seguinte motivo: O cilindro de partículas finas de zeólita exige cuidados especiais para ser manuseado, pois se desintegra e quebra com muita facilidade. O mesmo ocorre quando a água é colocada em contato direto com sua superfície por algum tempo. Por isso, a solução encontrada para permitir o ingresso de água e estudar o transporte ao longo do eixo do cilindro foi utilizar o algodão como uma alternativa para diminuir a agressão da água sobre a amostra de zeólita.

A condição de contorno escolhida exige que a concentração de água na posição inicial seja constante durante todo o tempo do experimento. O algodão saturado dentro do reservatório contém consideravelmente mais água (3 a 4 vezes mais) que a quantidade de água que ingressa dentro da amostra durante a observação experimental e mantém a interface num valor de saturação capilar.

Mesmo com todos esses cuidados percebemos, através dos perfis de concentração, que após muitas horas de experimento a concentração inicial de água diminuía um pouco. Este problema foi parcialmente eliminado com a utilização de um gotejador de água dentro do algodão, próximo à amostra. Veja fig. (3.3.4). Os cálculos sobre esta carência de água mostraram a necessidade de se adicionar um grama de água por hora dentro da amostra.



Figura (3.3.4)- Gotejador de água como medida para se manter a concentração inicial de água constante. Vazão de 1g de água por hora. Podemos ver ainda nesta foto o porta amostra de pvc, a referência, o algodão e a amostra de zeólita.

Os dois tampões de isopor que vedam as extremidades do porta amostra são revestidos com teflon para evitar que a água vaze do recipiente.

3.3.4- Amostra de Referência;

A referência é uma pequena pastilha de zeólita prensada com o mesmo material da mistura utilizada nos experimentos. A referência é umedecida com água antes de ser colocada dentro de um pequeno compartimento de pvc, onde em seguida é selada, de forma a permanecer inalterável por longo tempo, veja fig.(3.3.5). Sua localização no porta amostra foi mostrado na fig.(3.3.1).



Figura (3.3.5)- Foto da referência utilizada no experimento. A seta vermelha indica a pastilha de zeólita que é selada dentro do compartimento de pvc.

A referência é importante em todas as etapas de aquisição da imagem, inclusive durante os testes preliminares. É ela que permite fazer correções de qualquer mudança no ganho eletrônico do sistema receptor do espectrômetro, que poderia ocorrer durante o experimento. Conhecendo o teor de umidade da referência é possível ter uma idéia do volume de água na amostra, isto ajuda bastante durante as imagens realizadas no processo de secagem.

3.3.5- Seleção do ROI;

A seleção do ROI (Region of Interest) é um segundo passo após a aquisição das imagens. É utilizado para delimitar uma área de interesse dentro da IRM. O programa VNMRJ permite desenharmos qualquer forma geométrica necessária para a escolha do ROI. Em particular para o nosso caso, escolhemos um cilindro concêntrico igual ou menor que 1,5 cm de diâmetro, ao longo do eixo simétrico da amostra, como a projeção de 1D. A representação longitudinal do ROI pode ser vista na fig.(3.3.1). O cálculo do sinal médio é feito sobre todos os voxels do ROI, tendo como resultado o perfil da *intensidade do sinal de rf* da água, ao longo do eixo da amostra. Para este cálculo também utilizamos os comandos do VNMRJ. O perfil de sinal é posteriormente corrigido para eliminar a pequena contribuição

por T_2 e só a partir daí que conseguimos um perfil da *concentração de água* ao longo do eixo da amostra.

A seleção do ROI é bastante laboriosa e requer cuidado para não se desenhar um ROI diferente do outro, o que levaria a resultados errados no cálculo dos perfis. Chamamos a atenção para esta questão, porque não encontramos ainda um comando que salve o ROI selecionado numa imagem, para que possa ser aberto novamente sobre outras imagens. Portanto, o desenho do ROI é repetido para cada IRM adquirida nos diferentes tempos correntes do experimento. Por exemplo, se durante uma medida do ingresso de água na amostra forem realizadas 60 imagens; para calcularmos todos os perfis devemos desenhar 60 vezes o ROI, um para cada IRM.

Portanto, buscando sempre eliminar possíveis erros, criamos um *método de seleção do ROI* que garante que a área delimitada em todas as imagens seja sempre a mesma e que o ROI esteja, além disso, centrado no mesmo ponto do eixo da amostra, veja fig.(3.3.6-a). O ROI, na forma de uma circunferência de diâmetro definido (1,5 cm) é posicionado primeiramente sobre o ponto central do eixo da amostra. Em seguida são traçadas duas retas que definem as coordenadas e o comprimento dos pontos limites do ROI (●). As coordenadas e o comprimento são então anotados para serem usados em todos os futuros ROI's, fig.(3.3.6-b).

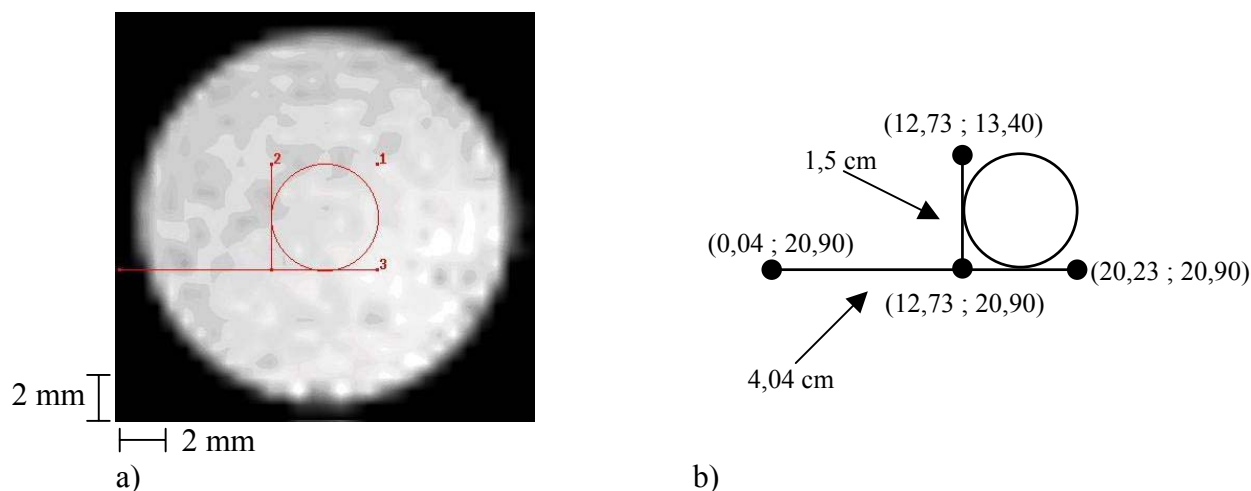


Figura (3.3.6)- Método de seleção do ROI.(a) IRM axial da zeólita com o ROI selecionado. (b) Anotação das coordenadas e do comprimento dos pontos limites do ROI. Resolução do pixel de 2 x 2 mm.

Depois que o ROI se encontra selecionado e posicionado corretamente, as retas são removidas para a realização do cálculo dos perfis da média do sinal em função do número do ROI, que é convertido como distância em *mm* na amostra.

3.3.6- GFTP;

O GFTP é uma operação empregada para enviarmos os dados dos perfis e das IRM, salvos na estação de trabalho (Sun), para o computador de estudo. Esta operação é bastante prática e elimina a necessidade de disquetes ou cd's. Entretanto, para que seja efetuada é fundamental que no computador de estudo esteja instalado o sistema Linux (Exemplo: Kurumin). Para a efetivação do GFTP, os comandos são o seguinte:

Host: ressl.df.ufpe.br

Porta: 21

Usuário: vnmr1

Senha do usuário: *****

3.3.7- Procedimento Experimental;

Alguns procedimentos experimentais e seqüenciais são importantes antes de se iniciar o Scan de um experimento como o nosso, que envolve muitas horas de aquisição de imagens do ingresso de água e poucas amostras reservas para serem substituídas num eventual descuido. Por isso criamos um roteiro para ser seguido antes de iniciar o Scan:

1- DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM: Secar, pesar, registrar a temperatura e realizar IRM da amostra para verificar o volume de água existente; fazemos este procedimento até que a zeólita esteja totalmente seca. Esta etapa dura de dois a três dias.

2- PREPARAÇÃO DO PORTA AMOSTRA: Colocar no porta amostra o algodão, a mangueira do gotejador e a água destilada (deionizada). Fechar o porta amostra com a referência e realizar IRM para definir a posição ideal da zeólita dentro da bobina de rf.

3- PREPARAÇÃO DA AMOSTRA: Na intenção de impedir que um pouco de água possa escorrer para a superfície lateral da zeólita e que a amostra fique ligeiramente inclinada na imagem, lacramos a superfície lateral da zeólita com plástico utilizado em cozinha e microondas, envolvemos o plástico com fita isolante e em seguida com um anel de borracha.

4- PROCEDIMENTO DE AJUSTE : Ajustar o gotejador (1gota de saída / min, na parte superior do gotejador), ajustar o algodão para que sua superfície de contato com a amostra fique plana. Esta precaução é tomada para permitir que a água encoste ao mesmo tempo em todos os pontos da zeólita.

5- PROCEDIMENTO FINAL: Introduzir a zeólita no porta amostra, registrar a hora da Sun, ajustar a sintonia da antena de rf, mostrar perfil e finalmente iniciar o Scan.

3.3.8- Medidas do Teor de Umidade e tempos de relaxação T_1 e T_2 ;

Para converter os perfis da *intensidade do sinal de rf* em perfis da *concentração de água*, $W(Z,t)$, ao longo do eixo da amostra, uma curva de calibração foi construída. As medidas de T_1 e T_2 , dos poros da zeólita, foram realizadas utilizando as seqüências de pulso S2pul e CPMGt2, respectivamente. Estas medidas exigem que a mistura, de água e zeólita, esteja uniformemente distribuída, para se obter um resultado confiável dos valores de T_1 e T_2 .

Portanto, foram construídas sob pressão pequenas pastilhas de zeólita de aproximadamente 1,5 cm de diâmetro e 0,5 cm de espessura. Estas pastilhas eram umedecidas com algodão saturado de água e deixadas em contato por algumas horas. Em seguida, a mistura era pesada e as medidas de T_1 e T_2 obtidas. A mistura era levada ao forno com temperatura próxima de 50 °C, durante 20 minutos, para desidratar. Após este tempo ela era pesada, lacrada e deixada por mais 2 horas para a completa uniformidade da mistura. Só a partir daí novas medidas de T_1 e T_2 eram obtidas. O mesmo procedimento era repetido até que a água estivesse completamente removida.

O teor de umidade, χ , dado pela Eq.(3.3.1) foi calculado a partir da massa seca, m_s ,

$$\chi = \frac{m_U - m_s}{m_s}, \quad (3.3.1)$$

onde m_U é a massa úmida.

O valor máximo encontrado para $T_1 \sim 25$ ms, com o conteúdo de alta mistura, foi utilizado para definir o tempo de repetição no parâmetro da IRM.

Escolhendo $d2 = 100 \mu s$ e $n = 42$, na Eq.(2.2.9), definimos o “big tau” (bt) para as medidas de T_2 . Desde que os valores de T_2 são muito curtos comparados com água pura, (próximo de 4 ms, para as amostras mais secas), a seqüência de eco de gradiente, em 3D, foi fundamental para que a atenuação por T_2 não ocorresse. A curva de calibração foi construída com o inverso de T_2 em função do inverso de χ .

3.3.9- Parâmetros *ge3d*;

O protocolo *ge3d*, já mencionado no capítulo de sequência de pulso, nos permite ajustar alguns parâmetros de aquisição da imagem. Estamos interessados em saber a concentração de água dentro do cilindro de zeólita em pó, por isso devemos eliminar nesta sequência os efeitos da relaxação para que o sinal de rf da água dentro da amostra seja pesado apenas pela densidade de água. Entretanto, o tempo de relaxação T_2 depende da concentração da água em cada sítio da amostra. Assim, o sinal de rf que adquirimos é parcialmente afetado por T_2 . Os efeitos de T_1 são eliminados ajustando o tempo de repetição num valor de três a quatro vezes T_1 , que atinge um valor máximo nas condições de saturação da zeólita de 25 ms. Entretanto, decidimos adotar um valor de $60 \text{ ms} = 2,4(T_1)_{\min}$ como um compromisso para, ao mesmo tempo, reduzir ao máximo o sinal de água do algodão. Isto permitiu aumentar o ganho sem atingir a condição de saturação do receptor.

TR = 60 ms

TE = 1 ms

Médias = 4

Dados da matriz = 128 x 32 x 32

FOV = 128 x 64 x 64 mm

Tempo de Scan das imagens 3D= 4 min e 7 s

Pulso de $90^\circ \sim 35 \mu\text{s}$

Ganho do receptor $\sim 20 \text{ dB}$

Presig = 'h'

Potência do pulso $\sim 55 \text{ dB}$

Ângulo flip = 90°

Capítulo 4

DIFUSÃO

INTRODUÇÃO:

Em 1855, Fick observou a analogia entre dois processos de transporte envolvendo movimentos moleculares. Ele descobriu que a taxa de transferência de massa e de calor através de uma superfície, apresentavam comportamentos semelhantes, no qual o gradiente de concentração era proporcional a taxa de transferência, como mostra a Eq.(4.1). A partir disso, ele adotou a equação matemática de difusão de calor, derivada por Fourier, em 1822, para quantificar os processos de difusão de massa em função do espaço e do tempo. A equação de difusão pode ser encontrada substituindo a Eq.(4.1) na equação da continuidade, Eq.(4.2),

$$\vec{q} = -D\nabla W, \quad (4.1)$$

$$\partial W / \partial t = -\nabla \cdot \vec{q}, \quad (4.2)$$

$\vec{q}$ é a taxa de transferência de massa por unidade de área da superfície, W é a concentração da espécie difusora e D é o coeficiente de difusão. Portanto,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla W). \quad (4.3)$$

De modo mais geral, D pode ser função da concentração, $D(W)$.

Uma das primeiras observações sistemáticas de difusão foi realizada pelo botânico Robert Brown, em 1828. Ele notou que partículas de pólen dispersas em água exibem um movimento aglomerado muito irregular. Em 1905, Einstein conjecturou que este “movimento Browniano” é obtido pela interação do pólen com as moléculas de água e de fato provou que partículas macroscópicas suspensas em um líquido “realiza movimentos macroscópicos de tal magnitude que elas podem ser facilmente observadas em um microscópio em razão do movimento térmico molecular”. Desde então o movimento Browniano é usado como um sinônimo de difusão.

Em nível microscópico, o movimento individual de átomos, moléculas, células químicas, etc. descreve um caminho aleatório com inesperadas mudanças de direção e velocidade. Entretanto, em observações macroscópicas, na presença de um gradiente de concentração,

o movimento de um *ensemble* de elementos é regular e bem definido seguindo leis dinâmicas determinísticas.

4.1- DIFUSÃO NORMAL:

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

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right) \quad (4.1.1)$$

A lei de Fick não tem validade geral se o coeficiente D for interpretado incorretamente. Foi mostrado por J. C. Maxwell e independentemente por J. Stefan que o coeficiente de difusão que aparece na Eq.(4.1.1) é o produto de duas contribuições distintas. Uma representa o efeito da força de atrito proporcional à velocidade a que os elementos difusores estão sujeitos. Esta contribuição pode ser medida separadamente através de marcadores baseados em isótopos radioativos ou pelo método da atenuação dos ecos de spin na presença de um gradiente de campo magnético ⁽¹⁶⁾. A outra contribuição é um fator termodinâmico proporcional ao gradiente do potencial químico. Na verdade é o gradiente do potencial químico a força que causa o transporte e não o gradiente de concentração como sugere a Lei de Fick. O fator termodinâmico pode ser fortemente dependente da concentração de difusores.

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

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2dDt \quad (\text{para } t \rightarrow \infty) \quad (4.1.2)$$

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

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

As condições de contorno para o problema de difusão num meio semi-infinito são as seguintes ⁽¹⁷⁾:

$$W(0, t) = W_0, \quad \text{para } t > 0; \quad (4.1.3)$$

e

$$W(x, 0) = 0, \quad \text{para } x \geq 0. \quad (4.1.4)$$

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

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.1.5)$$

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

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-pt) dt. \quad (4.1.6)$$

Multiplicando e integrando no tempo, ambos os lados da Eq.(4.1.1) por e^{-pt} , encontramos a seguinte integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial W(x, t)}{\partial t} dt = D \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} dt. \quad (4.1.7)$$

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

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial W(x, t)}{\partial t} dt = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x, t) dt, \quad (4.1.8)$$

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

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x, t) dt = p \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x, t) dt. \quad (4.1.9)$$

Denominando,

$$\bar{W}(x, t) = \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x, t) dt, \quad (4.1.10)$$

temos:

$$D \frac{\partial^2 \bar{W}(x, t)}{\partial x^2} = p \bar{W}(x, t). \quad (4.1.11)$$

Para a solução da Eq.(4.1.10), satisfazemos a condição de que $W(0, t) = W_0$, para $t > 0$. Logo,

$$\bar{W}(0, t) = \int_0^{\infty} e^{-pt} W_0 dt. \quad (4.1.12)$$

Resolvendo a integral da Eq.(4.1.12), encontramos:

$$\bar{W}(0, t) = \frac{W_0}{p}. \quad (4.1.13)$$

A solução para a Eq.(4.1.11) é conhecida como:

$$\bar{W}(x, t) = A \exp(-qx). \quad (4.1.14)$$

Fazendo $x = 0$, na Eq.(4.1.14) e substituindo na Eq.(4.1.13), encontramos $A = W_0/p$. Enquanto, q pode ser conhecido através da substituição da Eq.(4.1.14) na Eq.(4.1.11), como sendo $q^2 = p/D$. Assim,

$$\bar{W}(x, t) = \frac{W_0}{p} \exp(-qx), \quad \text{com } q^2 = p/D. \quad (4.1.15)$$

Por fim, utilizando a Transformada de Laplace da Eq.(4.1.6) para obtermos $W(x, t)$,

$$\bar{W}(x, t) = \int_0^{\infty} e^{-pt} W(x, t) dt = \frac{W_0}{p} \exp(-qx), \quad (4.1.16)$$

A solução é:

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

(4.1.17)

onde $erf(z)$ é definida como função erro,

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\kappa^2) d\kappa. \quad (4.1.18)$$

A fig.(4.1) mostra, como exemplo, a solução da equação de difusão normal num meio semi-infinito, para $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ e os tempos $t_1 = 1 \text{ s}$, $t_2 = 2 \text{ s}$ e $t_3 = 3 \text{ s}$.

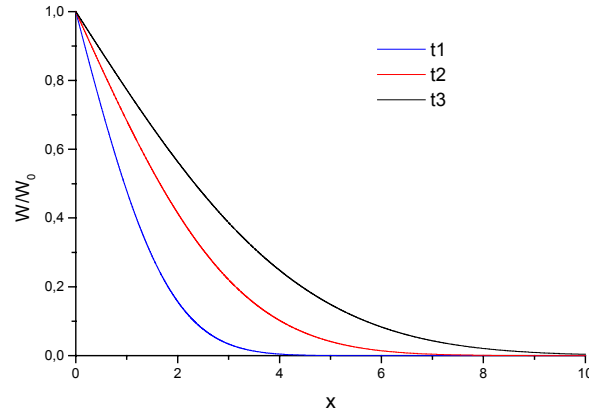


Figura (4.1): Exemplo de perfis de concentração, como solução da equação de difusão normal num meio semi-infinito, para os tempos $t_1 = 1 \text{ s}$, $t_2 = 2 \text{ s}$ e $t_3 = 3 \text{ s}$ e $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

4.1.2- TRANSFORMAÇÃO DE BOLTZMANN:

Boltzmann (em 1894) mostrou que para certas condições de contorno, em que D (o coeficiente de difusão) é uma função apenas de W , W pode ser expresso em termos de uma única variável $\eta = x / t^{1/2}$ e que a equação de difusão Eq.(4.1.19) pode ser reduzida a uma equação diferencial ordinária pela introdução da nova variável η ⁽¹⁷⁾.

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

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(W) \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right), \quad (4.1.19)$$

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

A equação de difusão normal, Eq.(4.1.19), pode ser simplificada introduzindo uma nova variável $\eta = x / t^{1/2}$. Utilizando a regra da cadeia e substituindo $\partial \eta / \partial t = -\eta / 2t$, encontramos as seguintes equações:

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{1}{2t} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (4.1.20)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{1}{2\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \eta}. \quad (4.1.21)$$

Introduzindo as Eq's. (4.1.20) e (4.1.21) na Eq.(4.1.19), encontramos a equação de difusão como função de uma variável apenas:

$$\boxed{-\frac{1}{2} \eta \frac{dW}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(W) \frac{dW}{d\eta} \right)}. \quad (4.1.22)$$

As condições de contorno para o meio semi infinito, dadas pelas Eq's.(4.1.3) e (4.1.4), podem ser expressas em termos da única variável η (para $t > 0$):

$$W(\eta = 0) = W_0 \quad (4.1.23)$$

e

$$W(\eta \rightarrow \infty) = 0. \quad (4.1.24)$$

Desde que, não apenas a Eq.(4.1.22), mas também as condições de contorno são funções apenas de η , as condições apresentadas nas Eq's.(4.1.23) e (4.1.24) são mantidas para $W(\eta)$. Então uma curva universal poderia ser obtida quando os perfis de concentração W / W_0 (para todos os valores de x e t) forem plotados como função da variável de escala $\eta = x / t^{0.5}$. É possível determinar $D(W)$, por uma simples integração da Eq.(4.1.22), que será dada por:

$$-\frac{1}{2} \int_0^W \eta dW' = \int_0^W d \left(D(W') \frac{dW'}{d\eta} \right), \quad (4.1.25)$$

que é igual a

$$-\frac{1}{2} \int_0^W \eta dW' = D(W') \frac{dW'}{d\eta} \Big|_{W'=W}, \quad (4.1.26)$$

$$\text{onde } D(W') \frac{dW'}{d\eta} \bigg|_{W'=0} = 0. \quad (4.1.27)$$

Portanto,

$$D(W) = - (1/2) \left(\frac{d\eta}{dW} \right) \int_0^W \eta(W') dW'. \quad (4.1.28)$$

Como exemplo utilizamos a transformação de Boltzmann, com $\zeta = x/\sqrt{Dt}$, na Eq.(4.1.17), e encontramos a seguinte solução simplificada para a equação de difusão no meio semi-infinito:

$$W(\zeta) = W_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\zeta}{2} \right) \right]. \quad (4.1.29)$$

Esta solução pode ser vista na fig.(4.2), para $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ e os tempos $t_1 = 1 \text{ s}$, $t_2 = 2 \text{ s}$ e $t_3 = 3 \text{ s}$:

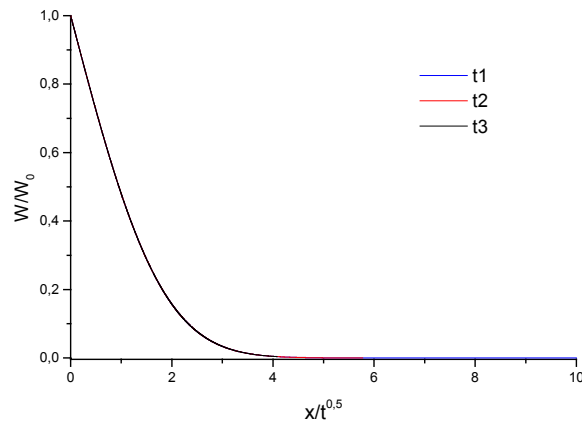


Figura (4.2): O gráfico mostra o resultado da transformação de Boltzmann para a equação de difusão num meio semi-infinito, para os tempos $t_1 = 1 \text{ s}$, $t_2 = 2 \text{ s}$ e $t_3 = 3 \text{ s}$ e $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

4.1.3- DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO. DIFUSÃO NORMAL:

No caso em que $W(x,0) = \delta(x)$, o desvio quadrático médio, $\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx$, pode ser encontrado multiplicando ambos os lados da Eq.(4.1.1) por x^2 e integrando em todo o espaço:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx = D \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (4.1.30)$$

Resolvendo a integral encontramos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\Delta x)^2 \rangle = D x^2 \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - 2D \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} dx \quad (4.1.31)$$

O termo $D x^2 \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} \rightarrow 0$, porque $\frac{\partial W}{\partial x} \rightarrow 0$ mais depressa que x^2 , em $\pm \infty$. Assim, integrando por partes o segundo termo da Eq.(4.1.31), temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\Delta x)^2 \rangle = -2D \left(xW(x,t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,t) dx \right) \quad (4.1.32)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D, \quad (4.1.33)$$

A solução para o desvio quadrático médio é encontrada com a integração em t da Eq.(4.1.33):

$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2 D t$

(para $t \rightarrow \infty$) (4.1.34)

4.2- DIFUSÃO ANÔMALA:

Qualquer mecanismo de transporte que viola a Eq.(4.1.1) é geralmente referido como difusão anômala. A maioria dos trabalhos sobre difusão anômala se refere a processos, onde o deslocamento quadrático médio varia com o tempo da seguinte forma:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle \propto t^\gamma \quad (4.2.1)$$

Onde o caso $\gamma = 1$ corresponde a difusão normal. Para $\gamma < 1$ a taxa de crescimento do deslocamento quadrático médio é menor que na difusão normal e o transporte é conseqüentemente dito ser subdifusivo. *Este regime é especialmente interessante para a interpretação de nossos dados, que estão sendo publicados no Physica Review E*. Por outro lado, para $\gamma > 1$ o deslocamento médio quadrático cresce relativamente rápido e o transporte é dito superdifusivo. O termo anômalo pode ser entendido como uma condição não-gaussiana.

Varias generalizações da equação de difusão foram propostas como modelo de transporte subdifusivo. Uma abordagem muito reveladora é a equação de difusão tempo-fracional relacionada com o movimento Browniano de tempo fractal. Esta generalização da equação de difusão pode ser escrita, para $0 \leq \gamma < 1$, como ⁽¹⁸⁻²⁰⁾:

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} W(x,0) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \right). \quad (4.2.2)$$

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

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{W(x,t')}{(t-t')^\gamma} dt', \quad 0 \leq \gamma < 1 \quad (4.2.3)$$

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

$$\frac{\partial^\gamma W(x,t)}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(-\gamma)} \int_0^t \frac{W(x,t')}{(t-t')^{1+\gamma}} dt' \quad \gamma < 0. \quad (4.2.4)$$

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

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

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

$$W_\delta(x,0) = \delta(x) \quad (4.2.5)$$

e

$$W_\delta(x,t) \rightarrow 0 \quad \text{para} \quad x \rightarrow \pm\infty, \quad (4.2.6)$$

a solução $W_\delta(x,t)$, da Eq.(4.2.2), é dada pela seguinte solução em série ⁽¹⁸⁾:

$$W_\delta(x,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{D_\gamma}} \frac{t^{-\gamma/2}}{t^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} \Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2), \quad (4.2.7)$$

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

Podemos tirar vantagem da solução $W_\delta(x,t)$ para encontrar a solução da Eq.(4.2.2) para as condições de contorno do meio semi-infinito. Utilizando o conceito de reflexão numa fronteira ⁽¹⁷⁾ e as condições de contorno da função δ , Eq's.(4.2.5) e (4.2.6), vamos considerar que uma quantidade de substância se movendo ao longo da direção x negativa será refletida por um plano (fronteira) impermeável em $x=0$ e passará a deslocar-se ao longo da região $x \geq 0$, superpondo-se à outra quantidade de substância que se deslocava inicialmente nesta mesma direção. Desde que a solução original Eq.(4.2.7) é simétrica em $x=0$, a distribuição da concentração em $x \geq 0$ é a mesma para as condições de contorno do meio semi-infinito, cuja solução da Eq.(4.2.2) pode ser definida como $\Phi(x,t) = W(x,t)/W_0$.

Substituindo $W(x,t) = W_\delta(x,t)$ e $W_\delta(x,0) = \delta(x)$ na Eq.(4.2.2), podemos integrar em função de x e encontraremos como resultado da reflexão e superposição dos fluidos a seguinte equação:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} 2 \int_x^\infty W_\delta(x',t) dx' - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} 2 \int_x^\infty \delta(x') dx' = D_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} 2 \int_x^\infty W_\delta(x',t) dx'. \quad (4.2.8)$$

ou

$$\frac{\partial^\gamma \Phi(x,t)}{\partial t^\gamma} - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} \Phi(x,0) = D_\gamma \frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial x^2}, \quad (4.2.9)$$

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

Portanto, $\Phi(x,t)$, pode ser ainda calculado como,

$$\Phi(x,t) = 2 \left(\int_0^\infty W_\delta(x',t) dx' - \int_0^x W_\delta(x',t) dx' \right) \quad (4.2.10)$$

ou melhor,

$$\Phi(x,t) = 1 - 2 \int_0^x W_\delta(x',t) dx'. \quad (4.2.11)$$

Na Eq.(4.2.10) utilizamos a condição de normalização e simetria de $W_\delta(x,t)$:

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

Finalmente, substituindo a Eq.(4.2.7) dentro da integral na Eq.(4.2.11), teremos:

$$\Phi(x,t) = 1 - \frac{1}{\pi \sqrt{D_\gamma} t^{\frac{\gamma}{2}}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2)}{(m-1)!} \int_0^x (-\zeta')^{m-1} dx', \quad (4.2.12)$$

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

$$\Phi(x,t) = 1 - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2)}{(m-1)!} \frac{(-1)^{m-1} \zeta^m}{m}. \quad (4.2.13)$$

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

$$\Phi(\zeta) = 1 - \left(\frac{1}{\pi} \right) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} \zeta^m}{m!} \Gamma(m\gamma/2) \sin(m\pi\gamma/2). \quad (4.2.14)$$

A solução para $x \geq 0$ pode ser apenas uma função de $\zeta = x / \sqrt{D_\gamma} t^{\gamma/2}$ ($t > 0$), que reduz ao resultado conhecido $\Phi(\zeta) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^{\zeta/2} \exp(-t^2) dt = 1 - \text{erf}(\zeta/2)$, quando $\gamma = 1$. (Veja Apêndice A).

4.2.2- DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO. DIFUSÃO ANOMALA:

Consideremos mais uma vez o caso $W(x,0) = \delta(x)$. O desvio quadrático médio, $\langle(\Delta x)^2\rangle$, pode ser encontrado de modo semelhante ao encontrado para a Eq.(4.1.34), multiplicando ambos os lados da Eq.(4.2.2) por x^2 e integrando em todo o espaço e considerando D_γ constante:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx - \frac{t^{-\gamma}}{\Gamma(1-\gamma)} \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,0) dx = D_\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{\partial^2 W(x,t)}{\partial x^2} dx. \quad (4.2.15)$$

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

$\langle(\Delta x)^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 W(x,t) dx$, podemos resolver a Eq.(4.2.15):

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle(\Delta x)^2\rangle = D_\gamma \left[x^2 \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - 2D_\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} dx \right] \quad (4.2.16)$$

O termo $D_\gamma x^2 \frac{\partial W(x,t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{+\infty} \rightarrow 0$, porque $\frac{\partial W}{\partial x} \rightarrow 0$ mais depressa que x^2 , em $\pm\infty$.

Assim, integrando por partes o segundo termo da Eq.(4.2.16), temos:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle(\Delta x)^2\rangle = -2D_\gamma \left(xW(x,t) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,t) dx \right) \quad (4.2.17)$$

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

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle(\Delta x)^2\rangle = 2D_\gamma, \quad (4.2.18)$$

pode finalmente ser integrado a partir da definição de integral fracionária Eq.(4.2.4):

$$\frac{\partial^{-\gamma}}{\partial t^{-\gamma}} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{\partial^{-\gamma}}{\partial t^{-\gamma}} 2D_\gamma. \quad (4.2.19)$$

Logo,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_0^t \frac{2D_\gamma}{(t-t')^{1-\gamma}} dt' . \quad (4.2.20)$$

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

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \int_0^1 \frac{dy}{(1-y')^{1-\gamma}} , \quad (4.2.21)$$

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

$$\beta(x, y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)} = \beta(y, x), \quad (4.2.22)$$

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

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(\gamma)} \frac{\Gamma(1)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(1+\gamma)} . \quad (4.2.23)$$

Sendo $\Gamma(1) = 1$, encontramos como solução geral para o desvio quadrático médio ^(19, 20), a Eq.(4.2.24):

$$\boxed{\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2D_\gamma t^\gamma}{\Gamma(1+\gamma)}} \quad (\text{para } t \rightarrow \infty) \quad (4.2.24)$$

Como esperado a Eq.(4.1.34) pode ser reencontrada quando fazemos $\gamma = 1$.

Pode ser mostrado que a dimensão fractal da trajetória de um caminho aleatório obedecendo à Eq.(4.2.24) é igual a $2/\gamma$ ⁽²¹⁾.

4.2.3- TRANSFORMAÇÃO DE BOLTZMANN:

Através da equação generalizada, Eq.(4.2.2), nos limites $0 \leq \gamma < 1$, quando a difusividade não é constante, mas função da concentração da espécie difusora, para $x > 0$, podemos

eliminar o termo contendo $W(x,0)$ (de acordo com a Eq.(4.1.5)) e escrever $\Phi(x,t) = W(x,t)/W_0$. Portanto,

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x,t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial x} \right). \quad (4.2.25)$$

Definindo $u = t'/t$ e $\eta = x/t^{\gamma/2}$ e resolvendo inicialmente o lado esquerdo da Eq.(4.2.25), podemos assumir Φ como sendo uma função apenas de η ; ou seja,

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x,t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 t^{(1-\gamma)} \frac{\Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{(1-u)^\gamma} du \quad (4.2.26)$$

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

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x,t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left[(1-\gamma)t^{-\gamma} \Phi(\eta/u^{\gamma/2}) + t^{(1-\gamma)} \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial t} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} \quad (4.2.27)$$

Substituindo, $\frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial t} = \left(-\frac{\gamma}{2} \right) \eta t^{-1} \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta}$, na Eq.(4.2.27), encontramos a seguinte relação para o lado esquerdo da Eq.(4.2.25):

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{\Phi(x,t')}{(t-t')^\gamma} dt' = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left[(1-\gamma)t^{-\gamma} \Phi(\eta/u^{\gamma/2}) - \frac{\gamma}{2} \eta t^{-\gamma} \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} \quad (4.2.28)$$

Resolvendo agora o lado direito da Eq.(4.2.25), podemos aplicar a regra da cadeia,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \eta}, \text{ e encontrar}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right). \quad (4.2.29)$$

Derivando $\eta = x/t^{\gamma/2}$ temos $\frac{\partial \eta}{\partial x} = t^{-\gamma/2}$, que pode ser substituído na Eq.(4.2.29). Logo,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial x} \right) = t^{-\gamma} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right). \quad (4.2.30)$$

Igualando as Eq's.(4.2.28) e (4.2.30), teremos como resultado da Eq.(4.2.25) a seguinte equação integro diferencial ⁽²⁰⁾:

$$\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^1 \left[(1-\gamma)\Phi(\eta/u^{\gamma/2}) - \frac{\gamma}{2} \eta \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D_\gamma(\Phi) \frac{\partial \Phi(\eta/u^{\gamma/2})}{\partial \eta} \right) \quad (4.2.31)$$

Como esperado, apenas a variável de escala $\eta = x/t^{\gamma/2}$ aparece na Eq.(4.2.31), bem como nas condições de contorno. Entretanto, é mais conveniente mudar a variável na equação acima para $\lambda = \eta/u^{\gamma/2}$. Então, integrando ambos os lados da Eq.(4.2.31) com relação a η teremos:

$$D_\gamma(\Phi) = \frac{d\eta}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_\infty^\eta d\eta' \int_0^1 \left[(1-\gamma)\Phi(\eta'/u^{\gamma/2}) - \frac{\gamma}{2} \eta' \frac{\partial \Phi(\eta'/u^{\gamma/2})}{\partial \eta'} \right] \frac{du}{(1-u)^\gamma} \quad (4.2.32)$$

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

Substituindo, $du = -\frac{2}{\gamma} \left(\frac{\eta'}{\lambda} \right)^{2/\gamma} \lambda^{-1} d\lambda$ e $\frac{\partial}{\partial \eta'} = \frac{\lambda}{\eta'} \frac{\partial}{\partial \lambda}$, na Eq.(4.2.32) temos ⁽²⁰⁾:

$$D_\gamma(\Phi) = \frac{d\eta}{d\Phi} \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_\infty^\eta d\eta' \int_{\eta'}^\infty \left[\frac{2}{\gamma} (1-\gamma) \frac{\Phi(\lambda)}{\lambda} - \frac{\partial \Phi(\lambda)}{\partial \lambda} \right] \frac{(\eta'/\lambda)^{2/\gamma} d\lambda}{(1-(\eta'/\lambda)^{2/\gamma})^\gamma}. \quad (4.2.33)$$

A Eq.(4.2.33) é a generalização da equação de difusão normal, Eq.(4.1.28), para $0 \leq \gamma < 1$ baseado na derivada fracionária no tempo para a difusão anômala. Ela permite determinar $D_\gamma(\eta)$ e $D_\gamma(\Phi)$ a partir da medida dos valores de $\Phi(\eta)$.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O transporte de umidade em sistemas porosos foi estudado em grande detalhe por vários autores⁽²⁰⁻²⁶⁾. De forma a definir as quantidades médias do sistema em nível macroscópico, podemos dividir a amostra em elementos de volume representativos que contêm um número de poros suficientemente grande para permitir a definição de uma média estatística de quantidades tais como a difusividade. O tamanho médio dos poros inter-partícula na matriz sólida de zeólita porosa é da ordem de vários microns, mas um aspecto característico da estrutura da zeólita, que também deve ser levado em consideração, é o diâmetro dos poros intra-partícula que são nanométricos.

Para a descrição do transporte de umidade em sistemas porosos não saturados precisamos considerar no mínimo três componentes: água líquida, mistura ar-vapor e matriz sólida. A componente água poderia ser considerada como parcialmente na forma de água líquida e parcialmente na forma de água adsorvida na parede dos poros. Entretanto, desde que estes dois tipos de moléculas de água trocam muito rapidamente na escala de tempo de RMN é mais apropriado considerar para o presente propósito apenas uma única componente de água, que na média, se encontra menos ligada com o aumento da concentração de água. Esta visão é consistente com a taxa de relaxação spin-spin medida nas amostras de controle usando uma sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill. Nestas amostras, com distribuição espacialmente uniforme de água, foi observado um único decaimento exponencial com taxas de relaxação (T_2) exibindo um crescimento aproximadamente linear com o inverso do teor de umidade (χ), Fig.(5.1).

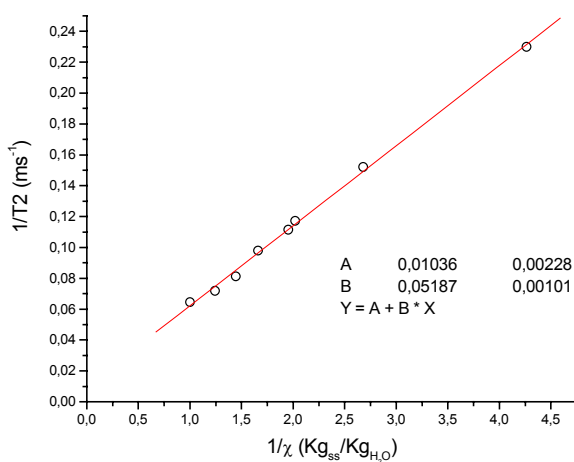


Figura (5.1)- Gráfico mostrando a dependência da taxa de relaxação spin-spin com o teor de umidade.

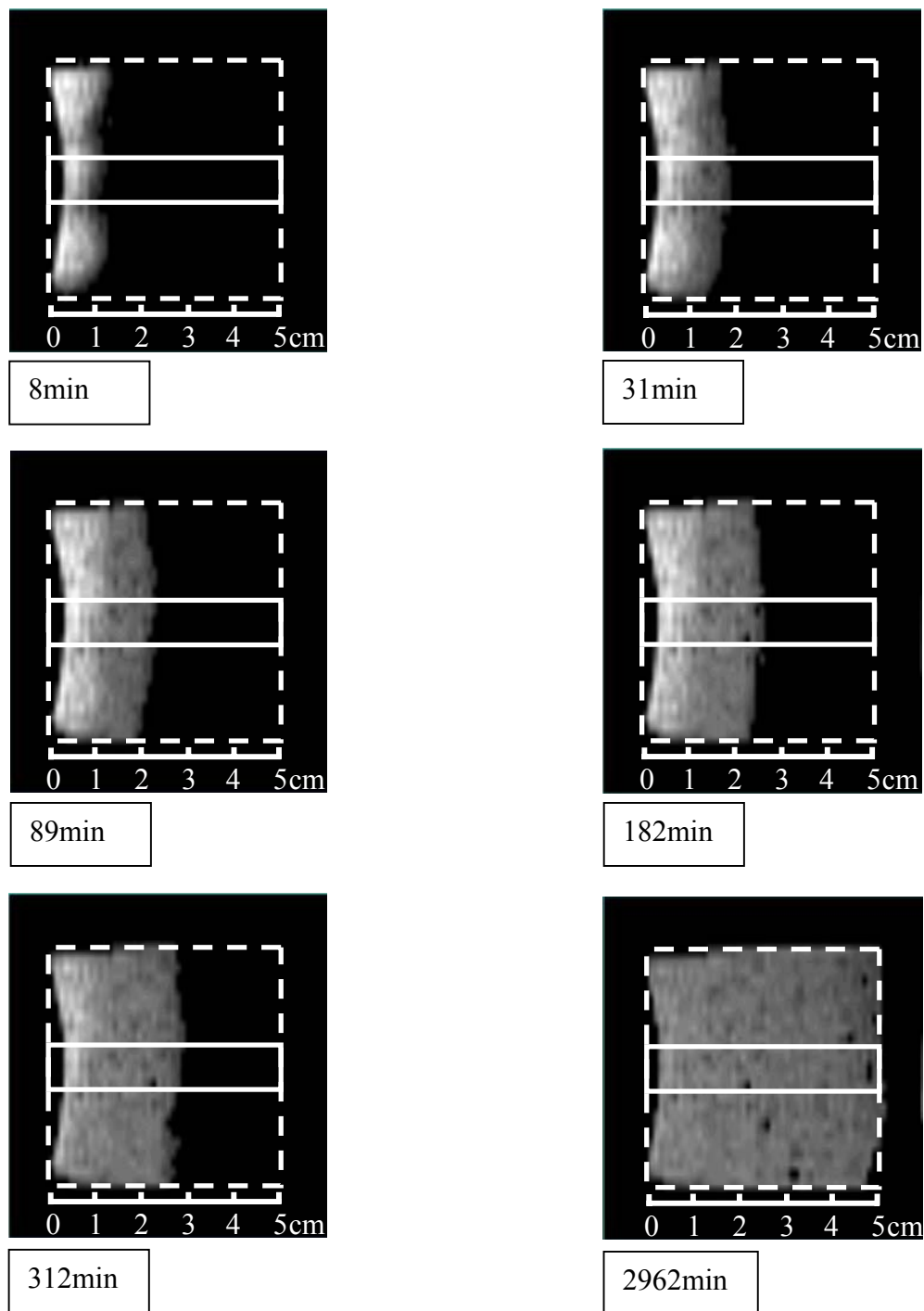


Figura (5.2)- Imagens por RMN longitudinais do ingresso de água numa amostra cilíndrica de zeólita em pó fino comprimido, durante intervalos de tempo entre 8 e 2962 min. O retângulo pontilhado mostra o contorno da amostra. O retângulo sólido indica a região de interesse (ROI) para o cálculo dos perfis de umidade.

Podemos observar na Fig.(5.2) algumas imagens por RMN longitudinais do ingresso de água numa amostra cilíndrica de zeólita em pó fino comprimido, durante intervalos de tempo entre 8 e 2962 min, realizadas em nosso laboratório utilizando a sequência ge3d e os parâmetros apresentados no Cap.3. Importante dizer que, apesar da Fig.(5.2) mostrar as últimas IRM com a água atingindo a outra extremidade da amostra, não foi considerado, para o cálculo dos perfis de umidade, tempos muito longos, o que garante a condição de contorno exigida para um meio semi-infinito ($x \rightarrow \infty$).

A Fig.(5.3) mostra o perfil de umidade calculado ao longo do eixo de simetria da amostra de zeólita, para os tempos de 17 min e 129 min.

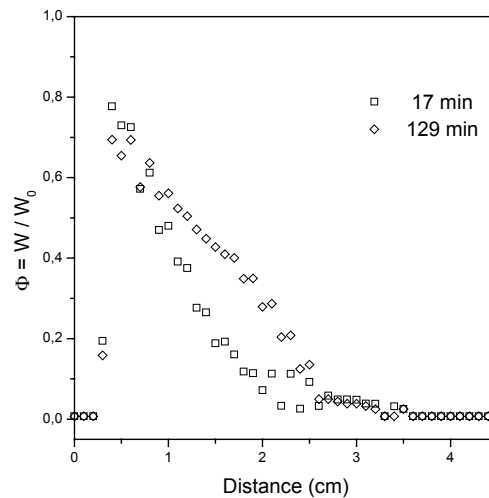


Figura (5.3)- Perfil de umidade calculado ao longo do eixo de simetria da amostra de zeólita.

Numa descrição macroscópica do transporte de umidade em sistemas porosos vários processos conhecidos podem contribuir. Gradientes de pressão capilar provocam o transporte de líquido, enquanto gradientes de pressão de vapor são responsáveis pela difusão de vapor. Gradientes de pressão de vapor também podem causar transporte de líquido. Se uma ponte de água isolada é formada num poro, com diferentes pressões de vapor em cada lado da gota, vapores de água condensarão numa extremidade e ocorrerá evaporação na outra extremidade ocasionando o transporte de líquido. Um outro mecanismo do transporte de água, que pode atuar em paralelo a outros, é a difusão na superfície por “hopping” na parede dos poros.

Pode ser mostrado ^(20, 26) que o fluxo de massa produzido pelos mecanismos de transporte de umidade apresentados acima, combinados com a conservação de massa (equação de continuidade), conduziriam à equação de difusão (Eq.4.1.1), com uma difusividade efetiva $D_l(W)$ que é função apenas da concentração de água local.

O ingresso de água em vários sólidos porosos tais como: blocos de argila queimada, blocos de calcáreo e argamassas exibem difusividade normal ^(27, 28) e obedecem a Eq.(4.1.1). Também, para alguns sólidos não porosos, como nylon 6.6, a Eq.(4.1.1) foi utilizada como

uma correta descrição do ingresso de água ⁽¹³⁾. Para sistemas que obedecem a Eq.(4.1.1) é usualmente adotada uma aproximação exponencial da forma $D_\gamma(W) = D_\gamma^{(0)} \exp(\alpha W/W_0)$. Embora desvios do comportamento puramente exponencial aparecem em alguns casos, valores do parâmetro α são rotineiramente citados para vários sistemas exibindo condição de difusividade normal, tal com: $\alpha(\text{argila})=7,0$; $\alpha(\text{argamassa})=8,0$; $\alpha(\text{calcáreo})=8,5$ e $\alpha(\text{nylon})=1,4$.

O transporte de água em sistemas porosos, formado de zeólita em pó fino compactado na forma de um cilindro sólido, parece diferir consideravelmente dos casos mencionados acima. A Fig.(5.4-a) mostra perfis de umidade, tais como aqueles da Fig.(5.3), plotados

como uma função de $\eta = x/t^{\frac{\gamma}{2}}$ ($\gamma = 0,36$) para tempos entre 15 e 130 minutos. Ao contrário da difusão normal, um colapso de todos os perfis acontece para $\gamma = 0,36 \pm 0,04$ e não, como mostrado na Fig.(5.4-b), para $\gamma = 1$.

Alem do mais, o ingresso de água neste sistema poroso parece ter considerável efeito dentro da estrutura dos poros. Depois que a água penetra no sistema poroso e atinge a saturação, ela é removida por aquecimento, o que pode levar a um valor de γ diferente, que depende da historia do tratamento térmico.

O modelo de subdifusão fornecido pela equação de tempo fracional é especialmente atrativo porque, através da integral dupla da Eq.(4.2.33), permitiria a determinação da dependência funcional de $D_\gamma(W)$ para diferentes valores de γ e também comparar com sistemas que exibem difusividade normal. Para verificar a autoconsistência da Eq.(4.2.33), testamos inicialmente esta equação com a função $\Phi(\zeta)$, Eq.(4.2.14), correspondente à solução para D_γ constante. Depois que resolvemos as integrais, o resultado, como esperado, é um valor de D_γ que independe da concentração de água local.

Para o cálculo atual de $D_\gamma(W)$, com os dados na Fig.(5.4), escolhemos usar uma função de ajuste para $\Phi(\eta)$. Para este fim adotamos uma função de dois parâmetros consistindo do produto da solução para D_1 constante $1 - \text{erf}(\eta/a)$ e uma função de truncamento da forma

$\left[1 + \left(\frac{\eta}{b}\right)^n\right]^{-1}$, onde a , b e n são parâmetros ajustáveis. O resultado ⁽²⁰⁾ para

$a = b = 0,574 \text{ cm/s}^{0,18}$ e $n = 4$ é mostrado como uma linha sólida na Fig.(5.4-a). Uma vez determinada a forma analítica da função de ajuste, dentro da incerteza experimental, podemos avaliar a integral dupla na Eq.(4.2.33) bem como estimar o erro no valor calculado de D_γ .

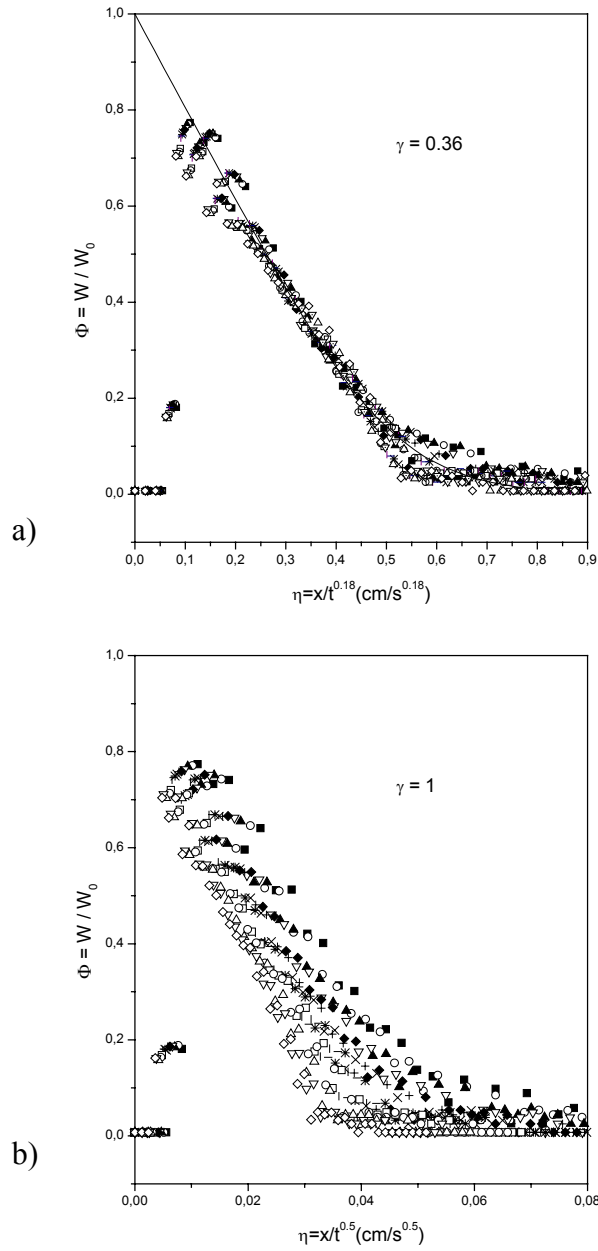


Figura (5.4)- (a) Perfis de umidade para vários tempos entre $15 \text{ min} \leq t \leq 130 \text{ min}$ plotados como função de $\eta = x/t^{0.18}$. A linha sólida representa a função de ajuste com dois parâmetros ajustados no cálculo de $D_\gamma(W)$. (b) Mesmos dados plotados como função de $\eta = x/t^{0.5}$ ($\gamma = 1$).

A Fig.(5.5) mostra valores de $D_\gamma(W)$ obtidos da Eq.(4.2.33) através da função que melhor ajusta os dados da Fig.(5.4). As barras de erro foram estimadas variando os parâmetros a e b de modo a ajustar os pontos extremos na dispersão dos dados causada por erros experimentais (Fig.(5.4)). A Fig.(5.5) também mostra uma função exponencial $D_\gamma(W) = D_\gamma^{(0)} \exp(\alpha W/W_0)$ com $D_\gamma^{(0)} = 0,0152 \text{ cm}^2/\text{s}^{0,36}$ e $\alpha = 2,1$, que parece representar razoavelmente bem a dependência da umidade com a difusividade generalizada $D_\gamma(W)$.

Do ponto de vista do transporte de água, um importante aspecto das zeólitas, em oposição por exemplo, ao bloco de argila queimado, argamassa e outros sistemas que apresentam porosos “rígidos” similares que exibem condições de difusividade normal, são consideráveis mudanças na estrutura dos poros provocadas pela água. Nas nossas amostras de zeólita perturbações estruturais causadas pelo ingresso de água parecem possuir um tempo de decaimento muito longo. Isto é reconhecido como uma pré-condição para transporte não Fickiano ⁽¹⁷⁾. Mudanças irreversíveis na estrutura dos poros que ocorrem com o ingresso de água dentro da partícula fina de zeólita em pó compactado por alta pressão podem ser responsáveis pela condição de anomalia na Fig.(5.4).

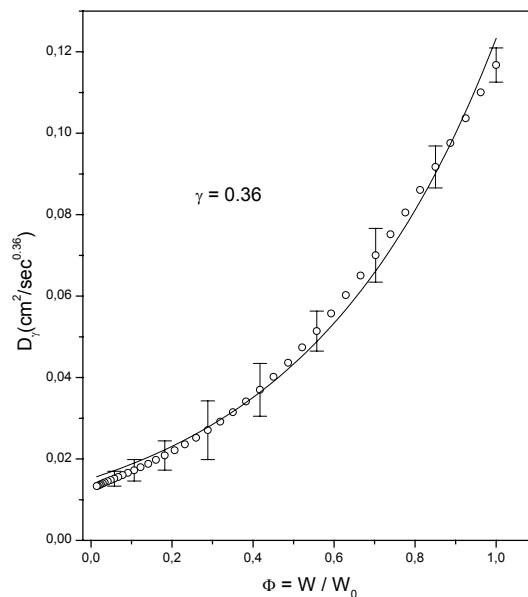


Figura (5.5)- Gráfico da difusividade em função do teor de umidade, onde (o) são valores calculados de $D_\gamma(W)$ e a linha sólida é uma curva exponencial para a dependência da difusividade generalizada com a umidade.

A fim de determinar em que medida a curva mestre obtida experimentalmente (Fig. 5.4 a) difere das curvas esperadas para D_γ constante foram realizadas as seguintes simulações:

A umidade relativa em função da variável de escala $x/t^{\gamma/2}$ ($cm/s^{0,18}$) foi calculada pela Eq.(4.2.14) para três valores diferentes de difusividade encontrados na Fig.(5.5). Os valores constantes de D_γ foram escolhido nos dois extremos e no centro do intervalo $0 < \Phi < 1$ da Fig.5.5. A Fig.(5.6) mostra uma comparação entre a função de ajuste experimental (apresentada na Fig.(5.4a)) e alguns destes perfis calculados para diferentes valores de D_γ . A linha preta pontilhada corresponde a $D_\gamma = 0,12 \text{ cm}^2 / s^{0,36}$, a linha verde pontilhada corresponde a $D_\gamma = 0,013 \text{ cm}^2 / s^{0,36}$, a linha vermelha pontilhada corresponde a $D_\gamma = 0,07 \text{ cm}^2 / s^{0,36}$ e a função de ajuste experimental é mostrada como uma linha azul sólida. Nota-se, como era esperado, que nenhum dos perfis de umidade com D_γ constante descreve satisfatoriamente a função de ajuste experimental.

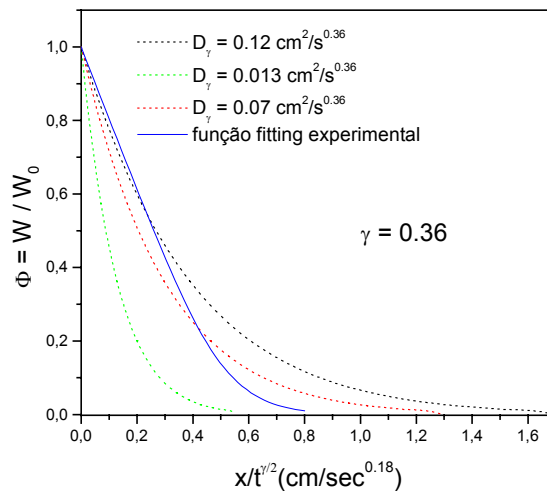


Figura (5.6)- Gráfico da umidade relativa em função da variável de escala $x/t^{\gamma/2}$ ($cm/s^{0,18}$). Os perfis de umidade com valores de D_γ constante não descrevem satisfatoriamente a função de ajuste.

Do ponto de vista do movimento Browniano de tempo fractal, a difusão anômala origina-se numa caminhada aleatória com durações aleatórias de residência T_i entre sucessivos pulos. A distribuição de probabilidade⁽²⁹⁾ destes tempos é caracterizada por um longo decaimento $P(T_i > t) = At^{-\gamma}$ ($0 < \gamma < 1$) com um valor médio $\langle T_i \rangle = \infty$. O modelo de difusão anômala da equação de difusão de tempo fracional não apenas incorpora estes conceitos, mas permite extrair conclusões adicionais concernentes à dependência da umidade com a difusividade efetiva. Nossos resultados indicam que o valor medido de $\gamma = 0,36$ não é uma característica universal da zeólita utilizada, senão que depende do seu histórico no processo

de preparação. Como exemplo, duas das nossas amostras sujeitas a diferentes tratamentos térmicos exibiram valores de $\gamma = 0,64$ e $\gamma = 0,84$, veja Fig.(5.7).

A linha sólida representa a função de ajuste para $\Phi(\eta)$, com os parâmetros ajustáveis $a = 0,227 \text{ cm/s}^{0,32}$, $b = 0,2 \text{ cm/s}^{0,32}$ e $n = 6$ para o valor de $\gamma = 0,64$, e $a = 0,086 \text{ cm/s}^{0,42}$, $b = 0,051 \text{ cm/s}^{0,42}$ e $n = 12$ para o valor de $\gamma = 0,84$.

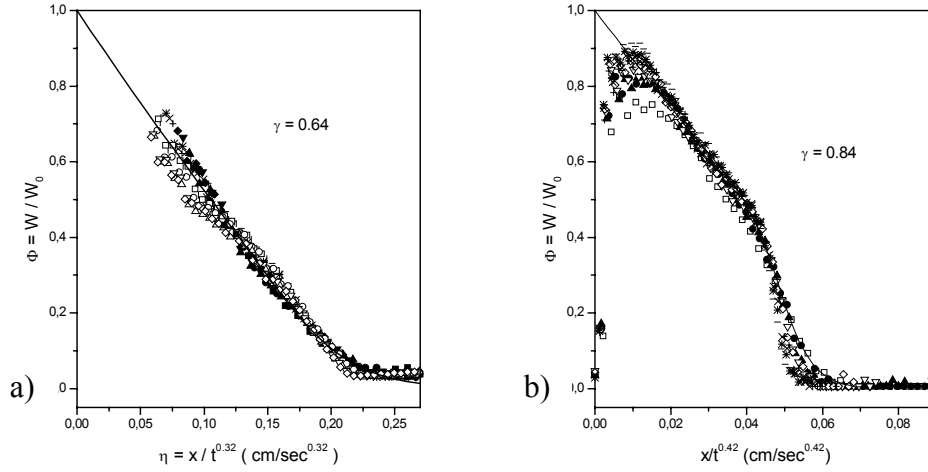


Figura (5.7)-(a) Perfis de umidade para diferentes valores de tempos entre $25 \text{ min} \leq t \leq 161 \text{ min}$ plotados como função de $\eta = x/t^{0,64}$. (b) O mesmo para tempos entre $156 \text{ s} \leq t \leq 833 \text{ s}$ plotados como função de $\eta = x/t^{0,84}$. A linha sólida representa a função de ajuste com três parâmetros ajustados no cálculo de $D_\gamma(W)$.

Ao contrário da grande mudança na dinâmica dos sistemas, para os quais a escala de tempo do processo de transporte muda significativamente com o valor de γ , apenas variações relativamente pequenas na dependência da umidade com a difusividade efetiva $D_\gamma(W)$ obtida pela Eq.(4.2.33) foram encontradas em todos os três casos. A Fig.(5.8) mostra as variações de D_γ com a umidade calculadas a partir dos dados experimentais. Notamos que a medida que os valores de γ são próximos da unidade, a difusividade encontrada se afasta de uma dependência puramente exponencial. Entretanto, a variação total das funções monotonicamente crescentes da Fig. 5.8, representada pela razão $D_\gamma(W \approx W_0)/D_\gamma(W \approx 0)$, parece ser quase independente de γ . Assim, se definirmos o parâmetro α de modo mais geral: $\alpha = \ln[D_\gamma(W \approx W_0)/D_\gamma(W \approx 0)]$, o resultado varia pouco com γ mudando apenas de $\alpha = 2,1$ a $\alpha = 2,4$ para as zeólitas estudadas.

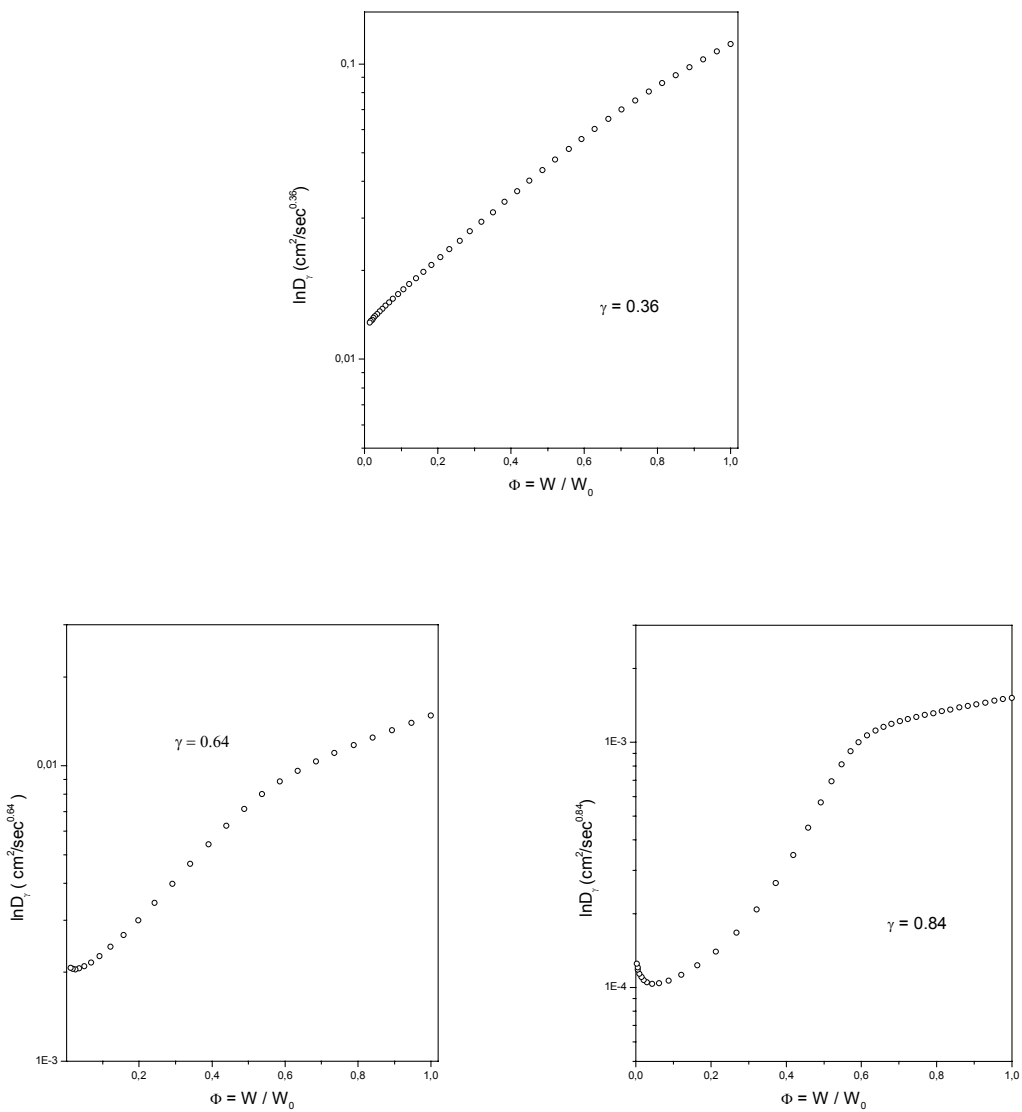


Figura (5.8)- Gráfico semi-logarítmico de D_γ em função da umidade, para três amostras de zeólita com valores de γ diferentes.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Concluimos que a equação de tempo fracionário não só é capaz de prever o parâmetro de escala com $\eta = x/t^{\gamma/2}$ ($0 < \gamma < 1$), do teste da transformação de Boltzmann, num sistema exibindo subdifusão. Ela também permite determinar a dependência da umidade com a difusividade generalizada. Apesar da vasta diferença dinâmica aparente entre amostras de zeólita com diferentes valores de γ , a dependência da umidade com a difusividade generalizada foi pouco afetada. Isto suporta a visão de que a difusão de tempo fracionário descreve realmente um processo físico básico, tais como a dependência da umidade com a pressão de capilaridade, da difusão de vapor e da difusão por “hopping” nos poros, que parece prevalecer, com pequena mudança, em transporte normal como em transporte anômalo. Desde o ponto de vista termodinâmico a difusividade que aparece na equação de Fick é o produto de dois termos. Na difusão normal ($\gamma = 1$) um destes termos representa o coeficiente de auto-difusão que seria medido na ausência de gradientes de concentração, usando por exemplo marcadores radiativos ou o método dos ecos de spin. O outro termo é proporcional à derivada do potencial químico com relação à concentração de difusores W , sendo que ambos termos são funções de W . A análise baseada na equação de tempo fracionário sugere que as mudanças significativas na escala de tempo observadas para diferentes valores de γ devem ser atribuídas principalmente a mudanças no valor numérico do coeficiente de auto-difusão generalizado. As dependências com W parecem ser pouco afetadas. O parâmetro α definido como $\alpha = \ln[D_\gamma(W \approx W_0)/D_\gamma(W \approx 0)]$ ($0 < \gamma < 1$), parece ser uma característica relativamente robusta do sistema, independentemente do valor de γ .

APÊNDICE A

A solução da equação de difusão anômala para um meio semi-infinito apresentada como uma série na Eq.(4.2.14), pode ser expandida para $\gamma = 1$, o que reproduz o resultado conhecido dado pela Eq.(4.1.29).

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

com $W_\delta(x, t)$ dado pela Eq.(4.2.7),

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

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

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi \sqrt{Dt}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} \Gamma(m/2) \sin(m\pi/2). \quad (\text{A.3})$$

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

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi \sqrt{Dt}} \sum_{m=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{m-1}}{(m-1)!} (-1)^m \Gamma(m/2). \quad (\text{A.4})$$

Definindo $m = 2n + 1$ na Eq.(A.4) achamos:

$$W_\delta(x, t) = \frac{1}{2\pi \sqrt{Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{2n}}{(2n)!} (-1)^m \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (\text{A.5})$$

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

$$W_{\delta}(x,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\zeta)^{2n}}{(2n)!} \frac{(-1)^n}{2^n} (2n-1)!! . \quad (\text{A.6})$$

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

$$W_{\delta}(x,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\zeta/2)^{2n}}{n!} (-1)^n , \quad (\text{A.7})$$

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

$$W_{\delta}(x,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{Dt}} \exp(-\zeta^2/4) \quad (\text{A.8})$$

onde $\zeta = x/\sqrt{Dt}$, para $x \geq 0$. (A.9)

Retornando à Eq.(A.1) e substituindo $W_{\delta}(x,t)$, teremos:

$$\Phi(x,t) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \frac{\exp(-\zeta'^2/4)}{2\sqrt{Dt}} dx' , \quad (\text{A.10})$$

onde podemos definir $\kappa = \zeta/2$ e encontrar o resultado conhecido pela Eq.(4.1.29),

$$\Phi(\zeta) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta/2} \exp(-\kappa'^2) d\kappa' = 1 - \text{erf}\left(\frac{\zeta}{2}\right). \quad (\text{A.11})$$

A função erro foi definida na Eq.(4.1.18) e $\Phi(x,t) = W(x,t)/W_0$.

NOMENCLATURA

M - cátion de valência n ;
 m - número de moléculas de água;
 $x + y$ - número de tetraedros por célula unitária;
 $\vec{M}$ - magnetização;
 $\vec{B}(t)$ - campo magnético;
 $\vec{B}_1(t)$ - campo magnético dependente do tempo;
 $\vec{B}_0$ - campo estático;
 f_L - frequência de precessão de Larmor;
 M_z^0 - magnetização de equilíbrio térmico para $\vec{M}$ em presença apenas de $\vec{B}_0$;
 T_1 - tempo de relaxação longitudinal;
 T_2 - tempo de relaxação transversal;
 $I(t)$ - distribuição axial de corrente;
 ϕ - ângulo azimutal no centro do cilindro;
 h - comprimento da birdcage;
 ρ - diâmetro da birdcage;
 α - ângulo girado pela magnetização de equilíbrio ao redor do eixo de $\vec{B}_1$, no referencial girante;
 τ - duração do pulso de rf;
TF - transformada de Fourier
 Δt - largura do pulso entre os dois primeiros nós;
 G - gradiente de campo magnético;
 $\vec{k}$ - vetor espaço recíproco;
 γ - fator giromagnético;
 ω_L - frequência de Larmor;
 $\rho(\vec{r})$ - densidade de spin;
 dV - elemento de volume;
 $S(\vec{G}, t)$ - sinal produzido pelo spin;
TE - tempo de formação do eco de spin;
TR - tempo de repetição da sequência;
 m - número de repetições;
 G_ϕ e G_R - gradientes de fase e de leitura;
 t - diferença entre o tempo de aquisição e o tempo de eco;
 τ - duração do gradiente de fase;
 $M_\perp$ - magnetização transversal;
 Δz - espessura do plano selecionado;
 μ - deslocamento químico;

D - constante de difusão;
 $C_{\alpha,\beta}$ - contraste na imagem;
 AV - número de médias;
 $n \times m$ - dimensão da matriz;
 $d1$ – tempo de delay;
 $d2$ - tempo entre os pulsos, t ;
 pw - pulso de 90^0 ;
 $p1$ - pulso de 180^0 ;
 $M_z(0)$ - magnetização inicial;
 $M_z(t)$ - magnetização na direção z
 n - número de aquisições;
 TD - tempo de delay;
 TE - tempo de eco;
 $M_{xy}(t)$ - magnetização transversal num instante ' t ';
 bt - Tempo de aquisição;
 $\tilde{d}2$ - metade do tempo de eco;
 α^0 = ângulo flip;
 $W(Z,t)$ - concentração de água ao longo do eixo da amostra;
 χ - teor de umidade;
 m_s - massa seca;
 m_u - massa úmida;
 $\tilde{q}$ - taxa de transferência de massa por unidade de área da superfície;
 $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ - deslocamento quadrático médio;
 Δr - deslocamento referente à direção do transporte;
 d - dimensão do espaço;
 $\tilde{f}(p)$ - transformadas de Laplace;
 $erf(z)$ - função erro;
 η - variável de escala;
 $\Gamma(z)$ - função gamma Euler;
 $\partial^\gamma / \partial t^\gamma$ - operador derivada tempo-fracional de Riemann-Liouville de ordem γ ;
 $W_\delta(x,t)$ - solução para o caso subdifusivo para a condição de contorno do tipo função delta com D constante;
 $\Phi(x,t) = W(x,t)/W_0$ - solução da equação de difusão anômala num meio semi-infinito;
 $\beta(x,\gamma)$ - função beta;
 $D_\gamma(\eta)$ - difusividade generalizada em função de η ;
 u - variável;
 λ - variável;
 α - parâmetro do ajuste exponencial;
 a, b e n - parâmetros ajustáveis da função de ajuste;
 $P(T_i > t)$ - distribuição de probabilidade;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Luz, Adão Benvindo da – Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n. 68 (1994).
- (2) A redação: Nova zeólita tornará refinação de petróleo mais eficiente. 02/09/ (2002).
<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160020902>
- (3) Barros, S. E. C., Curvello, F. A., Machado jr, H. F., Gomes, A. V. C. Efeitos ‘in vitro’ da Zeólita NaY sobre fontes de cálcio e fósforo em rações para frangos de corte. Ver. Univ. Rural, Ser. Ciên. Da Vida., v.22 n.2, p.89-95, (2003).
- (4) A redação: Zeólita aumenta produtividade da alface. 03/10/ (2003).
<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160031003>
- (5) Zhi-pei Liang, Paul C. Lauterbur. Principles of magnetic resonance imaging: a signal processing perspective. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,sponsor. Cap.3, p.76 (1999).
- (6) Sousa, P. L., Tese de Doutorado: Geração de imagens em campos magnéticos ultrabaixos usando efeito overhauser. Df-ufpe (1999).
- (7) Varian:
http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/nmr/probes/imaging/birdcage/bc_coil&cid=IJJIINLNFI
- (8) Lauterburg, P. C. Nature 242, p.190 (1973).
- (9) Mansfield, P. Grannell, P. K. J. Phys. C6, L442 (1973).
- (10) Paul T. Callaghan. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. Oxford University Press (1991).
- (11) Zhi-pei Liang, Paul C. Lauterbur. Principles of magnetic resonance imaging: a signal processing perspective. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,sponsor. Cap.5, p.167 (1999).
- (12) Zhi-pei Liang, Paul C. Lauterbur. Principles of magnetic resonance imaging: a signal processing perspective. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society,sponsor. Cap.5, p.170 (1999).
- (13) S. Blackband, P. Mansfield, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, L49-L52 (1986).
- (14) Souza, P. L., Engelsberg, M. Physical Review E. v.60, n.6, p.7541-7548. (1999).

- (15) P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, p.130 (1997).
- (16) Barros, W. J., Tese de Mestrado: Medidas de auto-difusão usando ecos de spin com gradiente pulsado. Df-ufpe (2000).
- (17) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press (London) (1975).
- (18) W.L. Vargas, L.E. Palacio, D.M. Dominguez, Phys. Rev. E **67**, 026314 (2003).
- (19) Ralf Metzler, Eli Barker, Joseph Klafter, Phys. Rev. Lett. **82**, 3563 (1999).
- (20) Azevedo, E. N.; Souza, R. E.; Engelsberg, M. and Miranda, M. N. N.; Silva, M. A.: *Concentration-dependent diffusivity and anomalous diffusion. A magnetic resonance imaging study of water ingress in porous zeolite*. Trabalho submetido para publicação no Physical Review E (2005).
- (21) Jörg Kärger: Diffusion in Porous Media, Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Editors-in-Chief D. M. Grant, R. K Harris v. 3, con- F, p. 1656, John Wiley & Sons (1996).
- (22) J. Bear, Y. Bachmat, *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, v.4, Kluwer Dordrecht, the Netherlands (1987).
- (23) Miranda, M. N. N., Tese de Mestrado: Propriedades estruturais de misturas ternárias de sólidos. Faq-Unicamp (2002).
- (24) Peischi Chen, D.C.T. Pei, Int. J. Heat Mass Transfer **32**, 297 (1989).
- (25) R. Krishana, J. A. Wesselingh, Chem. Eng. Science, v.52, n.6, p.861-911 (1997).
- (26) Leendert Pel, Tese de Doutorado: Moisture transporte in porous building materials. Technische Universiteit Eindhoven (1995).
- (27) L. Pel, H. Brocken, K. Kopinga, Int. J. Heat Mass Transfer **39**, 1273 (1996).
- (28) Michel Kuntz, Paul Lavalée: Relatively small departures of purely diffusive behavior and some evidence of anomalous transport have been more recently reported in these materials. J. Phys. D: Appl. Phys, **34**, 2547 (2001).
- (29) Karina Weron, Marcin Kotulski, Physica A **232**, 180 (1996).

Azevedo, Eduardo Novais de
Difusão anômala em meios porosos / Eduardo
Novais de Azevedo. – Recife : O Autor, 2005
83, folhas : il., fig.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal
de Pernambuco. CCEN. Física, 2005.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Física – Matéria condensada. 2. Materiais
porosos – Zeólitas – Difusão anômala. 3.
Ressonância magnética – Imagens – Perfis de
concentração de umidade. I. Título.

537.635
538.362

CDU (2.ed.)
CDD (22.ed.)

UFPE
BC2005-572