UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

SBI-IFUSP
305M810T3658

RELAXAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO NUCLEAR DE ÁGUA CONFINADA EM ALUMINA

João Tertuliano Nepomuceno Agra

Tese apresentada ao Instituto de Física
daUniversidade de São Paulo
para obtenção do título
de Doutor em Ciências

Said R Rabbani

Orientador: Prof.Dr. Said Rahnamaye Rabbani
Co-orientador: Prof.Dr. Christovam Mendonça

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. SADAO ISOTANI (IFUSP)
Prof. Dr. WALTER MAIGON PONTUSCHKA (IFUSP)
Prof. Dr. TITO JOSÉ BONAGAMBA (IFSC-USP)
Prof. Dr. RAJENDRA NARAIN SAXENA (IPEN)

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3658 ex.1

São Paulo - SP
2002

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Agra, João Tertuliano Nepomuceno

Relaxação da Magnetização Nuclear de Água Confinada em Alumina. São Paulo 2002.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo Instituto de Física – Departamento de Física Geral

Orientador: Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani
Co-orientador: Prof. Dr. Christovam Mendonça Filho

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Meios Porosos; 2. Relaxação; 3. Magnetização Nuclear.

USP/IF/SBI-007/2002

AGRADECIMENTOS

Aos professores Said e Christovam, orientador e co-orientador, pela oportunidade, apoio, amizade e confiança dados para a realização deste trabalho,

Aos colegas de laboratório pelas oportunidades de troca de idéias, e pela agradável convivência durante estes anos todos. Aos técnicos Valdir, do laboratório, ao Rubens e ao Marcelino, da Oficina Mecânica do Departamento de Física Geral, pelas sugestões e pela confecção das peças para o espectrômetro. Aos técnicos Cacá e Renato da Oficina Eletrônica pela assistência aos equipamentos, e à Rita do Laboratório de Química do DFEP pelas consultas e sugestões.

Ao pessoal dos laboratórios, LCE/DEMA e LCF/DF da UFSCar, do LFM e LME do DFGE, do LACIFID/DFN e do Laboratório de EPR do IFUSP pela atenção em disponibilizar as instalações para preparar e caracterizar as amostras.

Ao Departamento de Física do CCT/UFPb, e à CAPES, pelo apoio institucional.

Aos familiares e aos amigos presentes às mudanças e ao período de estadia em São Paulo.

LISTA DE SÍMBOLOS

Operadores, autoestados e autovalores

$\mathbf{H}$, $\mathbf{H}_Z$, $\mathbf{H}_D$, $\mathbf{H}_{CS}$, $\mathbf{H}_S$: operadores hamiltoniano, Zeeman, dipolar, deslocamento químico, e escalar, em unidades de energia.

A, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**: termos do hamiltoniano "alfabeto" da interação dipolar $\mathbf{H}_D$

$\mathbf{I}_i \equiv (I_X, I_Y, I_Z)$: operador de spin nuclear (i = 1, 2), e eletrônico (i = S), e respectivas componentes nos eixos cartesianos.

I_Z^i, $I_X^i, I_Y^i, I_\pm^i$:operadores de spin longitudinal (I_Z^i), e transversal ($I_\pm^i = I_X^i \pm I_Y^i$).

∇_r^2 : operador de Legendre (parte angular, ou resto, do operador laplaciano ∇^2).

$\frac{\delta}{\delta t} = \frac{d}{dt} - \mathbf{\Omega}\,x$: derivada temporal em um referencial girando com velocidade angular $\mathbf{\Omega}$, sendo $\frac{d}{dt}$ a derivada temporal no laboratório.

$\varphi_{m_j}^i \equiv |m, j\rangle$: auto estado do operador de spin $\mathbf{I}_i$ com autovalores m_j.

$\varphi_n \equiv |n\rangle$: autoestado do operador de energia Zeeman, $\mathbf{H}$, com autoestados E_n

$\varphi \equiv \varphi_m^i \varphi_m^j \equiv |m_1, m_2\rangle$: autoestado do operador $\mathbf{I}_i\,\mathbf{I}_j$ de um sistema de dois spins.

Funções

$h(\Omega,t) \equiv g(r,\Omega,t)$: parte angular da função de posição relativa de um spin em relação a outro para r fixo.

$G_{\pm\varepsilon}, \varepsilon = 0,1,2$: parte angular da função da posição relativa independente do tempo.

$R(\tau)] \equiv \langle G_\epsilon(t), G_\epsilon(t+\tau)\rangle$: função de autocorrelação.

$J(\omega)$: função densidade espectral.

Y_l^m : harmônicos esféricos.

$b_l^m(t) = C_l^m \exp[-l(l+1)D_r t)$: forma geral dos coeficientes dos harmônicos esféricos, em: $h(r,t) = \sum_{l=0} \sum_{m=-l}^{+l} b_m^l(t) Y_l^m(\mathbf{\Omega})$

$P[\Omega(t)]$: densidade de probabilidade de encontrar um ponto na posição relativa Ω sobre a superfície de uma esfera de raio unitário em relação a outro ponto fixo no centro da esfera.

$P(\Omega_0 \mid \Omega, \tau)$: densidade de probabilidade condicional de encontrar um ponto móvel em Ω no instante $t + \tau$, sabendo que ele estava em Ω_0 no instante t.

$g(\mathbf{r},t)$: densidade de probabilidade de encontrar um ponto na posição $\mathbf{r}$ no instante t.

$\delta(\Omega - \Omega_0)$: função delta de Dirac para o ponto móvel Ω.

Tensores e vetores

$\mathbf{B_0}$, B_Z: campo magnético externo e sua componente na direção **z**

$\mathbf{B_{loc}}$ (t): campo magnético local.

$\mathbf{B_E}$ (t)= $\mathbf{B_0} + \Omega/\gamma$ campo magnético efetivo no referencial girante.

$\mathbf{B_1}$ (t) = $\mathbf{B_1^+}(t) + \mathbf{B_1^-}(t)$: campo magnético de uma RF linearmente polarizada expressa em termos de duas componentes circularmente polarizadas.

ω_O : freqüência de Larmor

ω_1^+ e ω_1^- : freqüência angular das componentes circularmente polarizadas B_1^+ e B_1^- da RF.

M = $\Sigma\, \mu_i$: momento magnético total de uma amostra.

Mi ≡ magnetização longitudinal (i = Z) e transversal (i = T, $M_T \equiv M_X \pm M_Y$).

Mo : magnetizaçãode equilíbrio.

μ: momento magnético.

μ_i: momento magnético do próton (i = P) e do elétron (i = S).

$\Gamma = \mu \times \mathbf{B_0}$: torque do campo magnético $\mathbf{B_0}$ sobre o momento μ.

$\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}\,(r,\theta,\phi)$: vetor posição em cooordenadas esféricas.

$\Omega \equiv (\theta, \phi)$: ângulo sólido.

σ, σ: tensor, e constante de deslocamento químico.

Constantes

$A = \langle\mu_1\rangle.a/D$: parâmetro adimensional característico do regime de difusão das moléculas de um fluido confinado.

a : comprimento associado ao tamanho do poro.

$F = V_{ÁGUA}/V_{PORO}$, grau de impregnação de água em uma amostra.

$S_V = S/V$: superfície específica de uma amostra.

$R_H = (S_V)^{-1}$: raio hidráulico.

$\hbar = h/2\pi$: constante de Planck reduzida.

k : constante de Boltzmann.

t_P: duração de um pulso de radiofreqüência (RF).

μ_0: permeabilidade magnética no vácuo.

γ_i: razão giromagnética do próton (i = 1, 2, P) e do elétron (i = S).

ω_i: freqüência angular de Larmor do próton (i = 1, 2, P) e do elétron (i = S).

ν_i: freqüência de Larmor do próton (i = 1, 2, P) e do elétron (i = S).

τ_C: tempo de correlação.

D: coeficiente de difusão translacional.

D_r: coeficiente de difusão rotacional

D_S: coeficiente de difusão superficial

A_D: constante de interação dipolar, em unidades de energia.

A_S: constante de interação escalar, em unidades de energia.

I: número quântico de spin.

N: número de spins na amostra.

T_i, T_{iB}, T_{iS}, T_{iM}: tempos de relaxação longitudinal e transversal (i = 1, 2) medido, no volume, na monocamada adjacente à superfície e de um próton coordenado a um centro paramagnético, respectivamente.

$\langle\mu_1\rangle$: relaxatividade longitudinal de um fluido confinado em um meio poroso.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO

1. MAGNETIZAÇÃO NUCLEAR

1.1 Magnetização nuclear de equilíbrio em uma amostra
1.2 Manipulação da magnetização com pulsos de RF
1.3 Níveis de energia em um sistema de duas partícula de spin ½

2. RELAXAÇÃO EM LÍQUIDOS

2.1 Auto-correlação e densidade espectral de uma grandeza aleatória estacionária
2.2 Relaxação em um sistema de dois spins ½
2.3 Processos de relaxação
2.4 Contribuições da interação dipolar para a relaxação longitudinal

3. RELAXAÇÃO EM LÍQUIDOS CONFINADOS

3.1 Meios porosos: estrutura, porosidade, e área específica
3.2 Relaxação da magnetização nuclear em líquidos confinados: breve histórico
3.3 Fluidos confinados em poros isolados
3.4 Meios porosos heterogêneos
3.5 Meios porosos bem caracterizados

4. O ESPECTRÔMETRO

4.1 Campo magnético estático e porta amostras
4.2 Pulsos de radiofreqüência
4.3 Receptor de banda larga e osciloscópio
4.4 Aquisição e análise das curvas de relaxação

5 ÁGUA CONFINADA EM ALUMINA

5.1 As matrizes porosas e o fluido confinado
5.2 As pastilhas de pó
5.2.1 Pastilhas de grãos uniformes
5.2.2 Pastilhas de grãos mistos
5.3 Blocos de espuma cerâmica

6. RESULTADOS

6.1 Cálculo da relaxatividade longitudinal média
6.2 Relaxatividade das pastilhas de grãos uniformes
6.3 Relaxatividade das pastilhas de grãos mistos
6.4 Diâmetro de poro e relaxatividade da espuma cerâmica

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 Relaxatividade longitudinal prevista
7.2 Relaxatividade longitudinal média dos grãos de pó
7.3 Diâmetro de poro e relaxatividade da espuma cerâmica
7.4 Perspectivas

APÊNDICE

Autocorrelação da orientação relativa de dois dipolos em uma mesma molécula em reorientação browniana

BIBLIOGRAFIA

RESUMO

Neste trabalho é investigada a relaxação longitudinal da magnetização nuclear de água impregnada em pastilhas de pó de alumina (Al_2O_3) com grau de pureza de 99,8%, objetivando a determinação do diâmetro de poro de uma espuma cerâmica do mesmo material a partir de medidas do tempo de relaxação longitudinal T_1. O trabalho fundamenta-se no fato dos tempos de relaxação da magnetização nuclear T_1 e T_2, spin-rede e spin-spin respectivamente, de um fluido confinado em um meio poroso serem menores que tempos T_{1B} e T_{2B} para o mesmo fluido não confinado. Mediram-se os tempos T_1 para graus de impregnação de água nas amostras entre 10 e 100 % usando um espectrômetro montado a partir de módulos comerciais e de um gerador de pulsos desenvolvido no IFSC-USP. A partir dos tempos T_1 e dos diâmetros de poro das pastilhas de pó, determinou-se o valor da relaxatividade longitudinal ou intensidade de relaxação superficial $\langle\mu_1\rangle$, um parâmetro que caracteriza a interface água-alumina nestas amostras. Usando o valor de $\langle\mu_1\rangle$ obtido para o pó e o tempo de relaxação T_1 medido nas amostras de espuma cerâmica foi determinado o diâmetro de poro desta. última, o qual é comparado com os valores obtidos com a microscopia eletrônica e com a injeção de mercúrio. O caráter não invasivo desta técnica em contraste com as outras, faz dela a única possível de usar em algumas aplicações.

ABSTRACT

Nuclear magnetization relaxation of water imbibed on 99,8 % pure alumina (Al_2O_3) grain packs is investigated aiming to determine the mean pore diameter of ceramic foam pieces of the same material. The work rely on the shortening of the relaxation times T_1 spin-lattice and T_2 spin-spin of the nuclear magnetization of fluids confined on porous media as compared with their T_{1B} e T_{2B} bulk values. Relaxation times T_1 were measured, using a spectrometer built from comercial modules and a pulse generator developed at the IFSC-USP, varying the content of water imbibed from 10 to 100 %. The longitudinal relaxation $\langle\mu_1\rangle$, or surface sink strenght, was determined from the measured T_1 values and the mean pore diameter of the powder packs. This parameter characterizes the water-alumina interface of these samples. Using the $\langle\mu_1\rangle$ value from the powder and the relaxation times T_1 measured on the ceramic foam pieces, the mean pore diameter of these samples were determined and are compared with the values obtained from mercury intrusion and electron microscopie. The non invasive character of this technique distinguishes it from the other, making it the only possible in some applications.

Introdução

Encontram-se meios porosos literalmente em qualquer situação na vida cotidiana, na tecnologia e na natureza. Com exceção dos metais, de algumas rochas densas e de alguns plásticos, virtualmente todos os materiais sólidos e semi-sólidos são "porosos" em alguma medida[1].

Os estudos da relaxação da magnetização nuclear de líquidos impregnados em materiais porosos sintéticos com elevado grau de pureza objetivam contribuir para uma melhor compreensão dos processos físicos envolvidos e para desenvolver o uso desta técnica para a determinação das características estruturais dos meios porosos e das propriedades dinâmicas do fluido impregnante, complementando as informações obtidas através da intrusão de mercúrio e da microscopia eletrônica, entre outras técnicas[2].

Uma das vantagens desta técnica em relação às demais é a possibilidade de fazer medidas não invasivas em materiais inorgânicos naturais impregnados de água ou de hidrocarbonetos, em tecidos biológicos, em cuja composição há cerca de dois terços de água, e em materiais tipo sol-gel nos quais a secagem alteraria as características estruturais[3].

O fato dos tempos de relaxação da magnetização nuclear T_1 e T_2, spin-rede e spin-spin respectivamente, de um fluido confinado em um meio poroso serem menores que ostempos T_{1B} e T_{2B} observados no mesmo fluido não confinado[4] é a base da utilização da técnica, cujo uso é favorecido pela quase completa abundância natural do isótopo ^1H do hidrogênio, 99,8 %, na água, em hidrocarbonetos e em fluidos biológicos.

Em uma porção não confinada de um líquido pouco viscoso, como a água, os tempos T_1 e T_2 são praticamente iguais, e em princípio refletem o mesmo tipo de informação sobre o material investigado. A relaxação de moléculas adjacentes à superfície de um poro é muito mais rápida que no fluido devido, entre outras causas, à diferença entre as susceptibilidades na interface sólido-fluido criando gradientes de campo magnético locais que encurtam T_2, e a existência de impurezas paramagnéticas na superfície sólida permitindo uma melhor troca de energia entre os spins e suas vizinhanças, a rede, fazendo diminuir T_1.

Estuda-se aqui a relaxação da magnetização nuclear de água confinada em pastilhas e em blocos de espuma cerâmica de alumina. Escolheu-se a alumina por sua importância na indústria cerâmica, e pelo elevado grau de pureza do material disponível, 99,8 %. A escolha da água deveu-se à facilidade de obtê-la com elevado grau de pureza em laboratório e pela quase onipresença da impregnação dela em meios porosos expostos à atmosfera ambiente.

A opção em medir T_1 deu-se pela sua exclusiva dependência em relação ao ambiente, geométrico e químico, do fluido na matriz porosa permitindo obter informações sobre impurezas paramagnéticas residuais na superfície sólida dos poros. O tempo T_2 depende deste ambiente, e também do movimento relativo, da interação entre os spins do fluido, e dos gradientes de campo magnético na interface sólido-líquido[5].

Para um fluido confinado em um meio poroso, comumente a difusão é suficientemente rápida de modo que se tem uma magnetização uniforme em cada poro, nos quais tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \langle \mu_1 \rangle \, S_V$$

onde a constante $\langle \mu_1 \rangle$ é o valor médio da intensidade de relaxação longitudinal do fluido na superfície dos poros. Este parâmetro tem dimensão de comprimento.tempo^{-1}, e é chamado de relaxatividade do fluido confinado em uma matriz porosa sólida do material. S_V é a superfície específica do poro com dimensão de comprimento^{-1}. Expressão similar é válida para T_2.

A relaxação da magnetização nuclear de um fluido confinado em um meio poroso homogêneo de geometria simples pode ser mono-exponencial ou multi-exponencial dependendo do valor do parâmetro adimensional $A = \langle \mu_1 \rangle \, . \, a / D$, onde a é um comprimento associado ao tamanho do poro, e D o coeficiente de difusão do líquido.

Em meios porosos heterogêneos, com distribuições de tamanhos de poros que podem se estender sobre várias ordens de grandeza, o comportamento da relaxação total do fluido confinado é determinado por uma promediacão dos tempos de relaxação sobre os vários tamanhos de poros. Assim, a curva de relaxação spin-rede da magnetização

nuclear de um fluido confinado num meio poroso está relacionada à distribuição de tamanhos de poros do meio.

Nos meios porosos sintéticos em geral a relaxação da magnetização nuclear **M** é mono-exponencial. O estudo da relaxação de **M** nestes meios, bem caracterizados, permite obter uma melhor compreensão deste fenômeno em meios mais complexos.

Neste trabalho, inicialmente foram obtidas curvas de relaxação da magnetização longitudinal da água impregnada em pastilhas de pó de alumina, para graus de saturação, $F = V_{água}/V_{poro}$, entre 10 e 100 %. A cada curva de relaxação corresponde um tempo de relaxação T_1, a partir dos quais e do diâmetro médio de poro foi determinada a relaxação longitudinal $\langle \mu_1 \rangle$, ou intensidade de relaxação superficial em cada amostra. Depois, usando o valor de $\langle \mu_1 \rangle$ obtido para o pó e os tempos T_1 medidos nos blocos de espuma cerâmica determina-se o diâmetro médio de poro da espuma cerâmica, e compara-se este resultado com os obtidos a partir da microscopia eletrônica e da intrusão de mercúrio.

No primeiro capítulo introduz-se o conceito de magnetização nuclear, e mostra-se como uma amostra submetida a um campo magnético estático $\mathbf{B_0}$ adquire uma magnetização **M**. Esta magnetização pode ser manipulada com pulsos de radiação coerente $\mathbf{B_1}(t)$ excitando a amostra num experimento típico de ressonância magnética nuclear (RMN), e captando o sinal oriundo da amostra excitada logo em seguida.

No segundo capítulo são definidas as funções de autocorrelação e densidade espectral através das quais é descrita a interação dipolar entre dois spins nucleares e entre um spin nuclear e um spin eletrônico pertencente a impurezas paramagnéticas nas superfícies dos poros. Esta é a interação dominante nos processos de relaxação de interesse neste trabalho.

No terceiro capítulo são definidas as principais características de meios porosos, faz-se um breve histórico da aplicação das técnicas de RMN na investigação de propriedades estruturais e dinâmicas destes meios, e descreve-se como os tempos de relaxação de um fluido confinado encurtam quando o mesmo é confinado em poros isolados, em células biológicas, em meios porosos heterogêneos como as rochas naturais e em meios porosos sintéticos.

No quarto capítulo são descritos os módulos do espectrômetro usado, a aquisição e a análise dos dados. No quinto capítulo são descritas as amostras usadas: as pastilhas de pó e os blocos de espuma cerâmica impregnados de água.

No sexto capítulo são apresentados os valores da relaxatividade média $\langle \mu_1 \rangle$ de cada pastilha de pó, obtidos a partir dos tempos T_1 e do diâmetro médio de poro entre os grãos de cada pastilha. Em seguida, os valores do diâmetro médio de poro dos blocos de espuma cerâmica são determinados a partir de medidas de T_1 nestas amostras e do valor de $\langle \mu_1 \rangle$ obtido para o pó.

No sétimo e último capítulo são discutidos os resultados, comparando-os aos valores obtidos com outras técnicas e apresentando sugestões para futuras investigações.

Capítulo 1
MAGNETIZAÇÃO NUCLEAR

Neste capítulo é descrita a magnetização nuclear de uma amostra submetida a um campo magnético estático na seção 1.1, mostra-se um experimento típico de ressonância magnética nuclear (RMN) no qual a magnetização é excitada com breves pulsos de rádiofreqüência na seção 1.2 e na seção 1.3 é apresentado um sistema de duas partículas de spin ½ isoladas. Este sistema é um dos pontos de partida para o estudo dos processos de relaxação da magnetização nuclear.

1.1 Magnetização nuclear de equilíbrio em uma amostra

Grande parte dos núcleos atômicos têm momento angular intrínseco não nulo, ou spin nuclear **I**. Chama-se número quântico de spin I à razão entre a componente máxima observável do spin **I** e ħ. I é sempre um número inteiro ou semi-inteiro. Define-se o vetor de spin **I**, adimensional, como $\mathbf{I} \equiv \mathbf{I} / \hbar$.

Ao spin nuclear **I** está associado um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$, colinear com o spin:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \qquad (1)$$

onde γ é a razão giromagnética do núcleo, $\hbar = 1{,}0557266(33).10^{-34}$ J.s é a constante de Planck reduzida ($h/2\pi$), a unidade natural de momento angular. O número entre parênteses representa a incerteza nos dígitos menos significativos[6].

A energia potencial de um momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ num campo magnético $\mathbf{B_0} = B_0 \mathbf{z}$, de acordo com a eletrodinâmica clássica é $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B_0} = -B_0 \mu_z$.

Em uma amostra de volume V submetida a um campo estático, os núcleos evoluirão para um estado de equilíbrio de momento magnético total $\mathbf{M_0}$ paralelo ao campo como mostra a figura 1.1.

A densidade volumétrica de momento **M** é chamada de magnetização **M:**

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V}\mathbf{M} = \frac{1}{V}\sum_i \boldsymbol{\mu}_i \qquad (2)$$

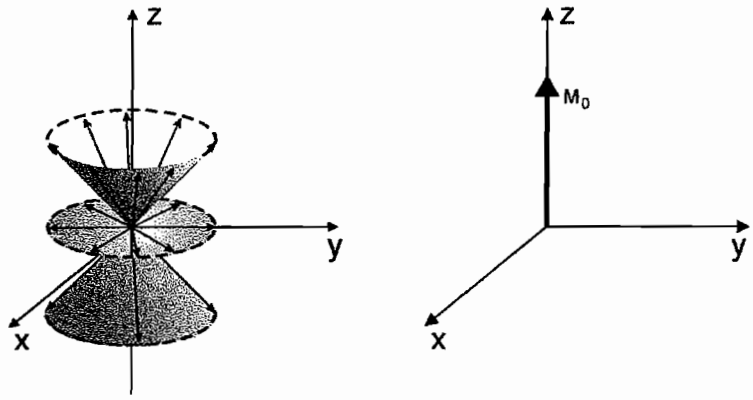


Figura 1.1 - No equilíbrio há um momento magnético total resultante $\mathbf{M_O}$ na direção z, sendo nula a resultante de componentes transversais

Uma amostra com N spins de número quântico I terá uma magnetização de equilíbrio $\mathbf{M_O} = M_O\,\mathbf{z}$. O módulo de $\mathbf{M_O}$, de acordo com a estatística de Boltzmann, na aproximação de altas temperaturas, é[7]:

$$M_O \approx \frac{1}{V}\frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}B_0 \qquad J.T^{-1} \qquad (3)$$

onde k = 1,380658(12) x 10^{-23} $J.K^{-1}$ é a constante de Boltzmann.

A detecção da magnetização nuclear, muito fraca, de magnitude 10^{-6} a 10^{-8} menor que a magnetização eletrônica, é possível usando o fenômeno da ressonância entre as freqüências ω_1 de uma radiação eletromagnética coerente e $\boldsymbol{\omega_0}$ da precessão dos momentos $\boldsymbol{\mu}$ num campo $\mathbf{B_0}$ como será visto na seção 1.2.

Uma amostra típica, com 1 mℓ de água, tem cerca de 6,7 x 10^{22} prótons, os quais orientam-se ao acaso na ausência de campo magnético, resultando num momento magnético nulo. Um próton tem número quântico de spin I = ½, razão giromagnética γ_P = 26,752 196 x 10^7 $T^{-1}.s^{-1}$, e momento magnético $|\boldsymbol{\mu_P}|$ = 5,050 786 6(17) x 10^{-27} $J.T^{-1}$.

Em uma amostra com magnetização de equilíbrio nos campos usuais em laboratório, de alguns teslas, a razão entre o número de spins nucleares antiparalelos e paralelos ao campo difere da unidade por 10^{-5} a 10^{-6}, de modo que a maior parte dos spins distribui-se aleatoriamente entre os dois estados. O momento magnético total em 1 mℓ de água em campos usuais corresponde a um excesso de 10^{15} a 10^{16} momentos nucleares alinhados com o campo **Bo**.

A figura 1.2 mostra um momento magnético μ precessando em torno de um campo estático e uniforme $\mathbf{B_o}$ = Bo **z**.

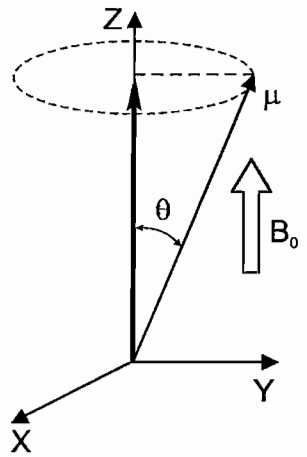


Figura 1.2 –Momento magnético μ precessando num campo magnético $\mathbf{B_o}$

De fato, o momento μ sofre um torque $\Gamma = \mu \times \mathbf{B_0}$ que o faz precessar em torno da direção **z**, de acordo com:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \gamma\ \boldsymbol{\Gamma} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B_0} = \boldsymbol{\omega_0} \times \boldsymbol{\mu} \qquad (4)$$

sendo $\omega_0 = -\gamma\, \mathbf{B_o}$ a freqüência de Larmor.

Valores típicos para as freqüências $\nu_0 = \omega_0/2\pi$, vão de alguns kHz no débil campo magnético da Terra (cerca de 50 microteslas), até centenas de MHz nos campos mais fortes que se consegue produzir em laboratório com magnetos supercondutores, de alguns teslas.

1.2 Manipulação da magnetização nuclear com pulsos de rádiofreqüência

O efeito de um pulso de RF sobre a magnetização **M** é melhor compreendido em um referencial x'y'z' girando com a freqüência $\boldsymbol{\Omega} = \Omega\, \mathbf{z}$. A derivada temporal da magnetização neste referencial girante é:

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{M} \qquad (5)$$

onde $d\mathbf{M}/dt = \boldsymbol{\omega_0} \times \mathbf{M}$ é a derivada no referencial do laboratório xyz. A figura 1.3 mostra a configuração típica de um experimento de RMN

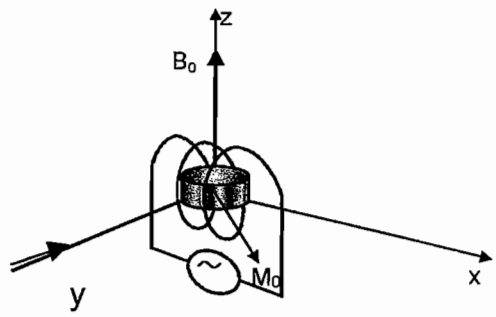


Figura1.3 – Configuração típica de um experimento de RMN no referencial do laboratório xyz

Rescrevendo a expressão (5) em termos de um campo efetivo $\mathbf{B_E} = \mathbf{B_0} + \mathbf{\Omega}/\gamma$, tem-se:

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \gamma\, \mathbf{M} \times \mathbf{B_E} = \mathbf{M} \times (\mathbf{\Omega} - \boldsymbol{\omega}_0) \qquad (6)$$

O campo efetivo $\mathbf{B_E}$ no referencial girante se anula na condição de ressonância, ou seja, quando o referencial gira na freqüência de precessão dos spins $\mathbf{\Omega} = \boldsymbol{\omega}_0$, os spins tornam-se estáticos neste referencial.

Seja o campo magnético de uma rádiofreqüência (RF) linearmente polarizada $\mathbf{B_1}(t) = 2.B_1.\cos(\omega_1.t)\,\mathbf{x}$, representado por duas componentes circularmente polarizadas $\mathbf{B_1^+}$ e $\mathbf{B_1^-}$ girando em direções opostas no plano xy com as freqüência $\mathbf{\Omega_1^+}$ de precessão no sentido anti-horário (positivo) visto de cima do eixo **z**, e $\mathbf{\Omega_1^-}$ no sentido horário (negativo), no referencial do laboratório, como mostra a figura 1.4.

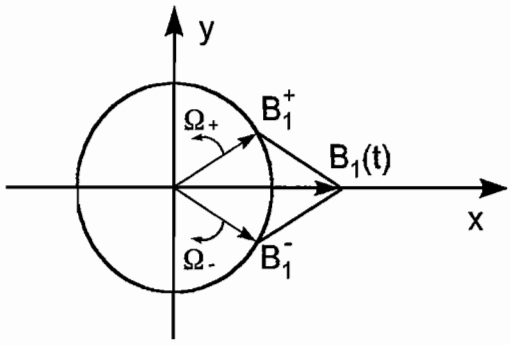


Figura 1.4 –RF linearmente polarizada representada por duas componentes circulares

Na prática os spins nucleares interagirão apenas com uma das componentes da RF, com a qual estejam na condição de ressonância. Núcleos com momento magnético positivo, como o próton (^{1}H), precessarão com a freqüência $\mathbf{\Omega_1^-} = \omega_0$. No referencial girante o efeito de $\mathbf{B_1^-}$ será fazer com que a magnetização **M** precesse em torno da direção **x'**, como mostram as figuras 1.5.

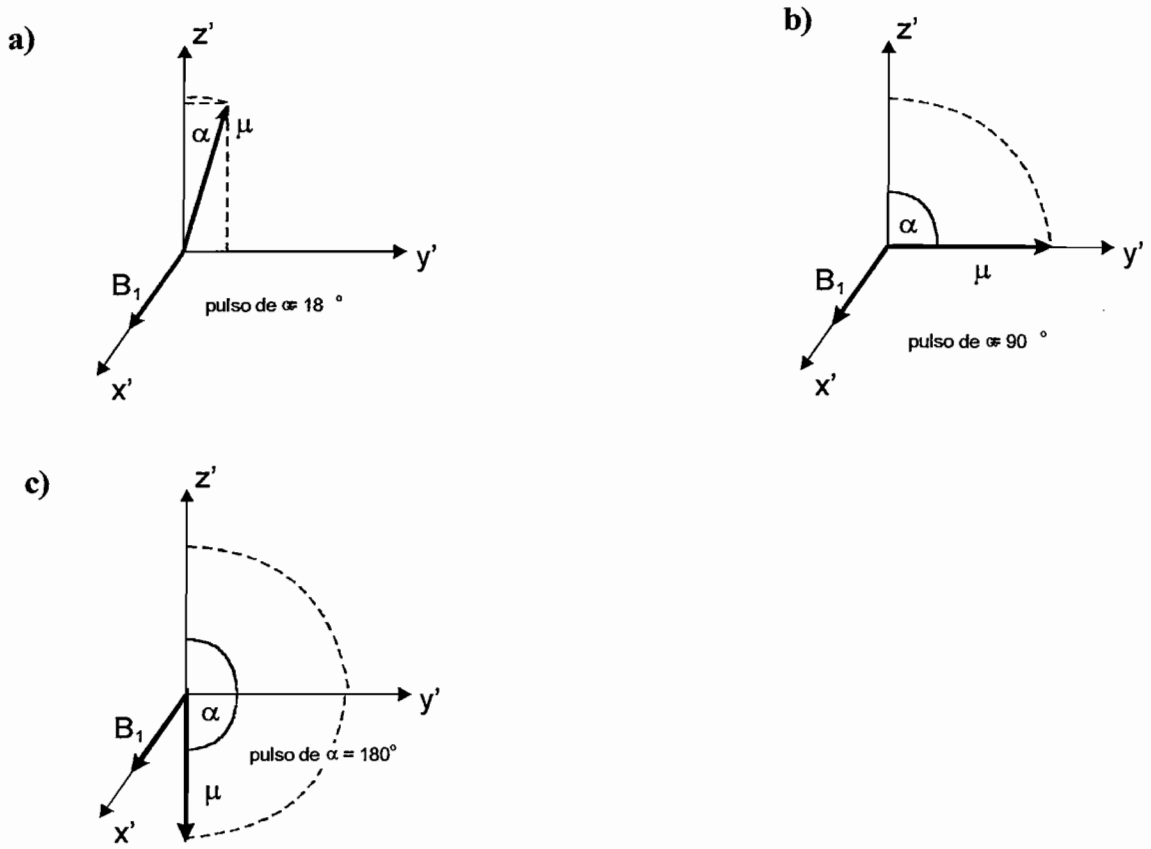


Figura 1.5 – Precessão da magnetização **M** no referencial girante: **a)** precessão de um ângulo $\alpha = -\gamma B_1 t_P$ em torno de **x**; **b)** precessão de 90°; **c)** precessão de 180°.

O efeito de um pulso de RF de duração t_P sobre a magnetização $\mathbf{M_0}$ é fazê-la precessar no plano y'z' de um angulo $\alpha = -\gamma B_1 t_P$, como mostra a figura 5.1.a. A figura 5.1.b mostra um pulso de 90^0 ($\pi/2$) e a 5.1.c , mostra um pulso de 180^0 (π) aplicados a $\mathbf{M_0}$.

Um pulso de 90° aplicado à magnetização $\mathbf{M_0}$ fará com que ela precesse até o plano transversal ao campo $\mathbf{B_0}$. Após o pulso $\mathbf{M_0}$ começará a precessar em torno da direção **z**. Um pulso de 180° aplicado a $\mathbf{M_0}$ fará como que ela precesse até ficar antiparalela ao campo. Em experimentos típicos a duração destes pulsos é da ordem de alguns micro-segundos.

Após a perturbação causada pelo pulso de RF, a magnetização tende a relaxar de volta ao estado de equilíbrio. Em geral essa relaxação é exponencial e obedece às equações fenomenológicas de Bloch. A forma destas equações, tanto no referencial fixo ao laboratório como no referencial girante[8], é:

$$\frac{dM_T}{dt} = -\frac{M_T}{T_2}; \qquad \frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \qquad (7)$$

onde T_1 e T_2 são os tempos de relaxação da magnetização nuclear longitudinal ("spin-rede") e transversal ("spin-spin"). $M_T = |M_x^2 + M_y^2|^{1/2}$ é a componente de **M** transversal a $\mathbf{B_0}$,. relacionada à coerência da precessão dos spins e M_z é a componente longitudinal, associada à energia potencial de interação dos spins com o campo $\mathbf{B_0}$.

A relaxação spin-rede dá-se através de trocas entre a energia potencial do sistema de spins e a energia cinética de movimento térmico ("browniano") das moléculas na amostra, a "rede". Bloembergen, Purcell e Pound (BPP) mostraram que campos magnéticos locais flutuantes criados na posição de um momento μ pelos momentos vizinhos a ele mediam estas trocas[9]. Na relaxação spin-spin, também mediada por estes campos locais, há perda de coerência na precessão da componente transversal da magnetização M_T, mas a energia total do sistema de spins não se altera.

1.3 Níveis de energia de um sistema de duas partículas de spin ½

A partir da expressão da energia potencial clássica de um momento magnético nuclear μ em um campo magnético $\mathbf{B_0}$ (seção 1.1) escreve-se o operador quântico de energia:

$$\mathbf{H}_Z = -\mu \,.\, \mathbf{B_0} = -\mathbf{B_0} \,.\, \mathbf{I}\, \gamma \hbar = -B_0 \,.\, I_Z\, \gamma \hbar = \hbar\, \omega_0 I_Z \qquad (8)$$

onde $\hbar\, \omega_0 = -\gamma\, B_0$ é um quantum de energia, e I_Z é a componente na direção **z** do operador de spin **I**. I_Z também é um operador, e tem os mesmos autoestados de $\mathbf{H}_Z$.

O operador $\mathbf{H}_Z$ é chamado hamiltoniano Zeeman nuclear, devido à sua relação com o efeito Zeeman. A energia de interação do spin com o campo magnético pode assumir os 2I + 1 autovalores de H_Z, chamados de níveis de energia Zeeman, dados por:

$$E(m) = m\,\hbar\,\omega_0 \qquad \text{para} \quad -I \leq m \leq +I \tag{9}$$

Um sistema ideal de N spins isolados entre si interagindo com $\mathbf{B_0}$ é descrito pelo operador:

$$\mathbf{H_Z} = -\hbar B_0 \sum_{i=1}^{N} \gamma_i I_Z^i = \hbar \sum_{i=1}^{N} \omega_i I_Z^i \tag{10}$$

Um sistema com dois spins de números quânticos I_1 e I_2 é descrito pelo operador:

$$\mathbf{H}_Z = \hbar\ (\omega_1 . I_Z^1 + \omega_2 . I_Z^2) \tag{11}$$

onde $\omega_1 = -\gamma_1 B_0$, e $\omega_2 = -\gamma_2 B_0$. Os autoestados φ e autovalores λ de $\mathbf{H}_Z$ são soluções da equação:

$$\hbar\,(\omega_1 . I_Z^1 + \omega_2 . I_Z^2)\,\varphi = \lambda\ \varphi \tag{12}$$

cuja forma $\varphi = \varphi_m^1 . \varphi_m^2$, tem os autoestados φ_m^1 e φ_m^2 de I_Z^1 e I_Z^2, definidas nos sub-espaços de Hilbert V_1 e V_2 respectivamente, ou seja:

$$I_Z^1\ \varphi_{m1} = m_1\ \varphi_{m1} \qquad \text{com} \quad -I_1 \leq m_1 \leq +I_1 \tag{13}$$

$$I_Z^2\ \varphi_{m2} = m_2\ \varphi_{m2} \qquad \text{com} \quad -I_2 \leq m_2 \leq +I_2$$

Como os operadores I_Z^1 e I_Z^2 atuam somente nos espaços respectivos, tem-se:

$$\hbar\ (\omega_1 . I_Z^1 + \omega_2 . I_Z^2)\ \varphi_m^1 . \varphi_m^2 = \hbar\ (\omega_1 . m_1 + \omega_2 . m_2)\ \varphi_m^1 . \varphi_m^2 \tag{14}$$

Em notação de Dirac, fazendo $\varphi \equiv |m_1 m_2\rangle$, tem-se:

$$\mathbf{H}_Z\ |m_1 m_2\rangle = \hbar\ (\omega_1 . m_1 + \omega_2 . m_2)\ |m_1 m_2\rangle \tag{15}$$

Para um sistema de dois spins ½ isolados, pode-se numerar os quatro autoestados de $\mathbf{H}_Z$ designando cada um por um único número, como mostra a tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Autoestados e autovalores do operador $\mathbf{H_Z}$ para dois spins ½ isolados, com γ_1 e $\gamma_2 > 0$

autoestados	**a u t o v a l o r e s**	
	$\omega_1 > \omega_2$	$\omega_1 = \omega_2$
$\|1\rangle = \|++\rangle$	$-\frac{1}{2}\hbar\ (\omega_1 + \omega_2)$	$-\hbar\ \omega_0$
$\|2\rangle = \|+-\rangle$	$-\frac{1}{2}\hbar\ (\omega_1 - \omega_2)$	0
$\|3\rangle = \|-+\rangle$	$+\frac{1}{2}\hbar\ (\omega_1 - \omega_2)$	0
$\|4\rangle = \|--\rangle$	$+\frac{1}{2}\hbar\ (\omega_1 + \omega_2)$	$+\hbar\ \omega_0$

Este sistema é um dos pontos de partida para o estudo dos processos da relaxação da magnetização nuclear em líquidos, objeto do próximo capítulo.

Capítulo 2
RELAXAÇÃO EM LÍQUIDOS

Neste capítulo as funções de autocorrelação $R(\tau)$ e a densidade espectral $J(\omega)$ são apresentadas na seção 2.1. Com estas funções tem-se uma descrição quantitativa dos processos de relaxação da magnetização nuclear em um sistema de dois spins ½ fracamente acoplados na seção 2.2, e faz-se o cálculo das taxas de relaxação longitudinal devidas à interação dipolar na seção 2.3.

2.1 Auto-correlação e densidade espectral de uma grandeza aleatória estacionária

As funções de autocorrelação $R(\tau)$ e as densidades espectrais $J(\omega)$ são usadas aqui para descrever a influência de campos magnéticos locais flutuantes $\mathbf{B}_{loc}(t)$ nos processos de relaxação de um sistema de dois spins ½ fracamente acoplados. Os campos $\mathbf{B}_{loc}(t)$ são descritos através de grandezas aleatórias estacionárias $G(t)$.

Uma grandeza aleatória $G(t)$ referente a uma propriedade dos objetos o_i de um conjunto O de N objetos idênticos pode assumir valores no intervalo $g_{min} \leq G(t) \leq g_{máx}$, de modo não previsível ao longo do tempo. Um número muito grande de resultados de medidas de $G(t)$ ao longo do tempo $\{ g(t_i);\ i=1, N \}$ pode ser representado por uma função densidade de probabilidade $P(g)$ tal que:

$$N = \int P(g)\, dg \qquad (1)$$

sendo $P(g)\, dg$ o número de resultados no intervalo contínuo $[g, g+dg]$.

A partir da função densidade normalizada $P(g) \equiv P(g) / N$, com:

$$\int P(g)\, dg = 1 \qquad (2)$$

tem-se a definição de média de uma grandeza aleatória $G(t)$ e de uma função $F[G(t)]$:

$$\{G\} = \int g\, P(g)\, dg \qquad \text{e} \qquad \{ F(G) \} = \int F(g)\, P(g)\, dg \qquad (3)$$

onde as chaves $\{...\}$ indicam média temporal.

Sendo constantes as causas da flutuação de $G(t)$ diz-se que ela é uma grandeza aleatória estacionária, independente do tempo no sentido de que os parâmetros que a caracterizam, tais como a média e a média quadrática, não mudam de um instante para outro.

A média dos produtos $g_i(t_A)\ g_i(t_B)$ dos valores de uma grandeza estacionária G(t) medidos nos N objetos o_i do conjunto O em dois instantes t_A e t_B, uma média de ensemble, é chamada função de autocorrelação $R(\tau)$:

$$R(\tau)= \langle G(t_a)\ G(t_b)\rangle \qquad (4)$$

a qual é uma medida da correlação entre os valores de G(t) observados nos extremos do intervalo $t_A<t< t_B$. Como G(t) é estacionária, tem-se:

$$R(\tau) = \langle G(t_a)\ G(t_{a+}\tau)\rangle = R(t+\tau) = R(-\tau) \qquad (5)$$

A função de auto-correlação pode ser calculada a partir da definição de média:

$$\langle G(t_a)\,G(t_b)\rangle = \iint g_a\ g_b\ P(g_a,g_b)\,dg_a\ dg_b = \iint g_a\ g_b\ P(g_a)\,P(g_a\mid g_b)\,dg_a\ dg_b \qquad (6)$$

onde $g_a \equiv g_i\ (t_a)$ e $g_b \equiv g_i\ (t_b = t_a + \tau)$, $P(g_a, g_b) = P(g_a)\ P(g_a|g_b)$ é a densidade de probabilidade de ocorrência do par (g_a, g_b). $P(g_a|g_b)$ é a densidade de probabilidade condicional de ocorrência de g_b associada à ocorrência de g_a.

Quando a média temporal {G} dos N valores de G(t) medidos em um objeto o_i qualquer é equivalente à média de ensemble $\langle G\rangle$, instantânea, dos valores medidos nos N objetos idênticos de O, diz-se que o sistema é ergódico. Acredita-se que todos os sistemas de muitos corpos encontrados na natureza sejam ergódicos[10].

Na descrição da relaxação da magnetização nuclear usam-se grandezas aleatórias complexas estacionárias, para as quais a função de auto-correlação é definida como:

$$R(\tau) = \langle G(t_a)\ G^*(t_{a+}\tau)\rangle = R(-\tau) \qquad (7)$$

sendo $R(\tau)$ real, caso contrário t e $t+\tau$ não seriam equivalentes.

A função de auto-correlação $R(\tau)$ é uma medida de quão independentes são dois valores da grandeza aleatória G(t) observados no objeto o_i, antes e depois de um intervalo de tempo τ, admitindo que o sistema seja ergódico.

É conveniente o uso de grandezas G(t) com valor médio nulo, pois $R(\tau)$ será nula para $\tau \to \infty$, significando independência entre os valores de G(t) para intervalos τ muito grandes. $R(\tau)$ terá valor máximo $\langle|G(t)|^2\rangle$ para $\tau \to 0$, quando há forte interdependência entre os valores de G(t).

As funções $R(\tau)$ que descrevem a interação entre spins de moléculas em movimento térmico de um líquido viscoso têm a forma:

$$R(\tau) = \langle |G_\varepsilon(t)|^2 \rangle \exp(-|\tau|/\tau_C) \qquad (8)$$

onde $G_\varepsilon(t)$ são funções de posição relativa entre dois spins, e τ_C é o tempo de correlação, um número positivo. τ_C é uma medida da maior ou menor capacidade do objeto em reter a "memória" dos seus estados anteriores. Um exemplo ilustrativo do uso de τ_C é dado no Apêndice 1 (Autocorrelação da orientação relativa de dois dipolos μ em uma mesma molécula em reorientação browniana).

A transformada de Fourier da função de auto-correlação é chamada densidade espectral $J(\omega)$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\tau) \quad \exp(-i\,\omega\tau)\ d\tau \qquad (9)$$

$J(\omega)$ representa o espectro de freqüências associado às mudanças da grandeza aleatória dependente do tempo $G(t)$. Este espectro é a chave para a compreensão da influência da reorientação das moléculas nos processos de relaxação da magnetização nuclear.

A transformada de Fourier da função de autocorrelação da equação (8) é a densidade espectral lorentziana:

$$J(\omega(= \left\langle |G_\varepsilon(t)|^2 \right\rangle \frac{2\,\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} \qquad (10)$$

2.2 Relaxação em um sistema de dois spins ½

Em amostras líquidas e gasosas os núcleos comportam-se como giroscópios sobre suportes sem atrito, isolados das violentas rotações das moléculas que os transportam. Nesta situação os spins nucleares interagem mui fracamente entre si e tendem a alinhar-se com o campo externo independentemente da orientação de cada molécula[11]. Esta interação fraca entre os N spins nucleares da amostra, ou sistema de spins, N da ordem do número de Avogadro, torna factível escrever a energia do sistema como a soma das energias de cada spin isolado, mais pequenas perturbações devido às interações dele com os vizinhos mais próximos.

Um sistema de dois spins ½ fracamente acoplados entre si pode ser descrito pelos autoestados e autovalores de energia de um par de spins isolados descrito na seção 1.3, mais pequenas perturbações dependentes do tempo provocadas pelo movimento aleatório relativo entre os spins. Um esboço de um tal sistema é mostrado na figura 2.1.

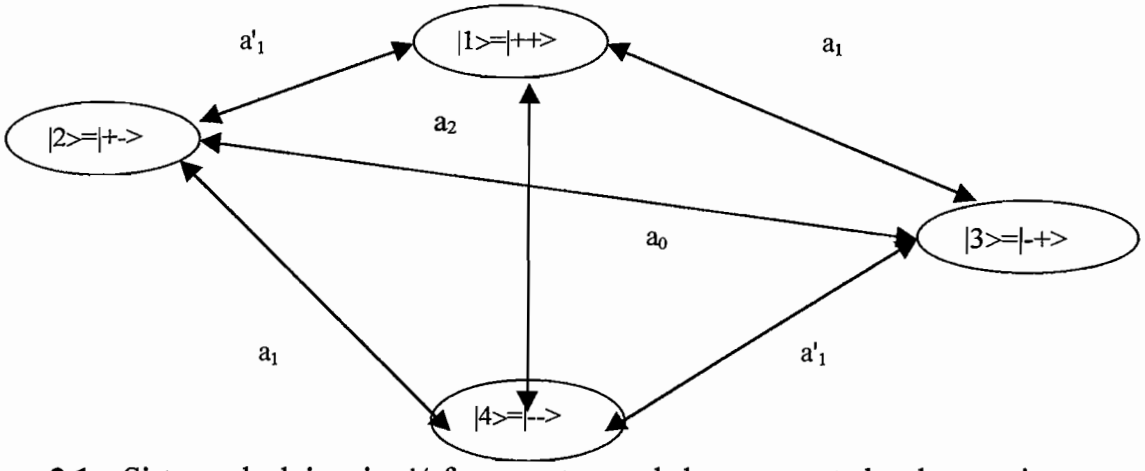


Figura 2.1 – Sistema de dois spins ½ fracamente acoplados: auto-estados de energia Zeeman, e probabilidades de transição

As taxas de variação das populações em cada estado, podem ser escritas em função das probabilidades de transição a_i, como:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{++}}{dt} &= -(a_1 + a_1' + a_2)N_{++} + a_1'N_{+-} + a_1N_{-+} + a_2N_{--} + \text{constante} \\
\frac{dN_{+-}}{dt} &= +a_1'N_{++} - (a_0 + a_1 + a_1')N_{+-} + a_0N_{-+} + a_1N_{--} + \text{constante} \\
\frac{dN_{-+}}{dt} &= +a_1N_{++} + a_0N_{+-} - (a_0 + a_1 + a_1')N_{-+} + a_1'N_{--} + \text{constante} \\
\frac{dN_{--}}{dt} &= +a_2N_{++} + a_1N_{+-} + a_1'N_{-+} - (a_1 + a_1' + a_2)N_{--} + \text{constante}
\end{aligned} \tag{11}$$

onde as constantes referem-se às contribuições por emissão espontânea, e podem ser calculadas a partir da condição de equilíbrio. Estas constantes são desprezíveis em experimentos com magnetização nuclear.

Para um par de spins ½, com $\gamma_1 \neq \gamma_2$, $\langle I_Z^1 \rangle$ e $\langle I_Z^2 \rangle$ podem ser medidos separadamente e seus valores são proporcionais à ocupação dos respectivos níveis de energia do spin:

$$\begin{aligned}
(N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) &= C\,\langle I_Z^1 \rangle \\
(N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--}) &= C\,\langle I_Z^2 \rangle
\end{aligned} \tag{12}$$

sendo a constante de proporcionalidade C a mesma em ambas as equações, pois assumiu-se que os dois spins têm o mesmo número quântico: $I_1 = I_2 = ½$.

Diferenciando ambos os lados da equação acima, substituindo as taxas de variação da população em cada nível de acordo com as equações anteriores, e fazendo algumas manipulações algébricas*, chega-se a:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle I_Z^1\rangle &= -(a_0 + 2a_1 + a_2)(\langle I_Z^1\rangle - I_\infty^1) - (a_2 - a_0)(\langle I_Z^2\rangle - I_\infty^2) \\ \frac{d}{dt}\langle I_Z^2\rangle &= -(a_2 - a_0)(\langle I_Z^1\rangle - I_\infty^1) - (a_0 + 2a'_1 + a_2)(\langle I_Z^2\rangle - I_\infty^2) \end{aligned} \qquad (13)$$

Estas equações acopladas em geral não têm soluções exponenciais simples. Em dois casos especiais de interesse neste trabalho tem-se soluções mono-exponenciais, quando:

(i) Os dois spins são idênticos. Como os dois prótons em uma molécula de água;

(ii) A relaxação de um dos spins é muito mais rápida que a do outro. Neste caso, na escala de tempo do spin $\mathbf{I_1}$ que relaxa mais lentamente tem-se: $<I_Z^2> = <I_\infty^2>$. Isso acontece com um próton associado ao spin eletrônico de um centro paramagnético (**CP**).

Exemplos de **CPs** são moléculas de oxigênio (O_2) dissolvidas na água, e íons metálicos de transição (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, ou Mn^{3+}) na superfície sólida de um meio poroso diamagnético, como o óxido metálico Al_2O_3, a alumina.

Para um par de spins idênticos pode-se obter experimentalmente apenas a soma das componentes dos spins numa direção dada. Neste caso, $a_1' = a_1$, e o valor esperado para a soma $<I_Z> = <I_Z^1 + I_Z^2>$ é dado por:

$$\frac{d}{dt}\langle I_Z\rangle = \frac{d}{dt}\left[\langle I_Z^1\rangle + \langle I_Z^2\rangle\right] = -2(a_1 + a_2)\left[\langle I_Z\rangle - I_\infty\right] \qquad (14)$$

cuja solução, fazendo $T_1^{-1} = 2(a_1 + a_2)$ é:

$$\langle I_Z\rangle = \left[\langle I_Z\rangle_{t=0} - I_\infty\right]\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + I_\infty \qquad (15)$$

Para um próton $\mathbf{I_1}$ coordenado a um **CP** designado por $\mathbf{I_S}$, tem-se:

---

* **NOTA**: para obter a primeira das duas equações abaixo soma-se e subtrai-se:
a_o N++, a_2 N+-, a_2 N-+, e a_o N--.

$$\frac{d}{dt}\langle I_Z^1\rangle = -(a_0 + 2a_1 + a_2)\left[\langle I_Z^1\rangle - I_{1\infty}\right] \qquad (16)$$

cuja solução é da forma da equação (15) com $T_1^{-1} = a_0 + 2a_1 + a_2$ é:

As probabilidades de transição a_i dependem da interação entre sistema de spins e a rede, como será visto na próxima seção.

2.3 Processos de relaxação

Em amostras líquidas diamagnéticas submetidas a campos magnéticos de alguns teslas, o processo de relaxação predominante deve-se à interação dipolar entre núcleos em uma mesma molécula em rotação (parceiros), e em moléculas próximas em translação relativa (vizinhos). As diferenças entre os níveis de energia Zeeman nucleares são da ordem de 10^{-8} eV. As interações dipolares entre prótons são cerca de cem vezes menores.

Além disso, as moléculas em uma amostra diamagnética submetida a um campo magnético $\mathbf{B_0}$ sofrem uma modificação do estado eletrônico. Embora pequena, esta modificação é de grande importância na determinação da estrutura do espectro de RMN, e dos processos de relaxação nuclear. A diferença entre os níveis eletrônicos de energia fundamental e excitados, da ordem de alguns eV, é muito maior que os elementos de matriz do hamiltoniano Zeeman entre eles, da ordem de 10^{-5} eV em campos magnéticos usuais.

Este estado fundamental modificado tem uma magnetização eletrônica não nula, pequena e proporcional ao campo $\mathbf{B_0}$. a qual produz um campo magnético extra $\mathbf{B_E}$ em cada sítio nuclear, provocando um deslocamento na freqüência de Larmor nuclear, devido:

(i) à interação Zeeman eletrônica extra com o campo externo $\mathbf{B_0}$, dada em unidades de energia por: $\mathbf{H}_{CS} = \gamma\hbar.\ \mathbf{I}.\ \boldsymbol{\sigma}.\ \mathbf{B_0}$, onde $\boldsymbol{\sigma}$ é um tensor. Para líquidos com moléculas isotropicamente reorientadas H_{CS} reduz-se à média temporal:

$$\{\mathbf{H}_{CS}\} = -\gamma\hbar\,\sigma\,\mathbf{I}.\mathbf{B_0}$$

onde σ é um número, em geral pequeno, chamado de deslocamento químico médio, ou simplesmente deslocamento químico ("chemical shift"), e é expresso em "ppm" (partes por milhão). O parâmetro σ aumenta com o número atômico Z do átomo ao qual pertence o

núcleo. Em uma escala temporal curta, a parte anisotrópica de σ cria flutuações no campo local em cada núcleo $\mathbf{B}_{loc}(t)$ fazendo com que $\mathbf{H}_{CS}$ contribua para a relaxação da magnetização nuclear $\mathbf{M}$;

(ii) à interação de intercâmbio, a qual é proporcional aos momentos magnéticos. Esta interação vem da perturbação dos orbitais eletrônicos no espaço entre núcleos vizinhos, produzindo um campo extra nas suas posições. Esta interação é bilinear em relação aos operadores de spin dos momentos que interagem, é chamada de interação escalar e tem a forma $\mathbf{H}_S = \mathbf{I}_1.\mathbf{A}_S.\mathbf{I}_2$, onde $\mathbf{A}_S$ é um tensor. Em líquidos com moléculas isotropicamente reorientadas $\mathbf{H}_S$ reduz-se à média temporal:

$$\{\mathbf{H}_S\} = A_S\, \mathbf{I}_1.\, \mathbf{I}_2$$

onde A_S, em unidades de energia, é a constante de interação escalar A_S, a qual é independente do campo $\mathbf{B}_0$. Quando A_S varia com o tempo devido à permuta química, ou ao fato de $\mathbf{I}_2$ relaxar muito mais rapidamente que $\mathbf{I}_1$, $\mathbf{H}_S$ torna-se responsável por um processo de relaxação. A interação escalar também é conhecida como interação indireta, interação de contato, interação de intercâmbio de spin ("spin exchange"), ou acoplamento-J.

Nas situações de interesse neste trabalho, a contribuição da anisotropia do deslocamento químico à relaxação da magnetização nuclear é desprezível, e .a contribuição da interação escalar para a relaxação longitudinal é muito pequena. A interação predominante é a interação dipolar.

2.4 Contribuições da interação dipolar para a relaxação longitudinal

A interação dipolar entre dois spins $\mathbf{I}_1$ e $\mathbf{I}_2$ é descrita pelo operador:

$$\mathbf{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi}\gamma_1\,\gamma_2\,\hbar^2\left[\frac{\mathbf{I}_1.\mathbf{I}_2}{r^3} - 3\frac{(\mathbf{I}_1.\mathbf{r})(\mathbf{I}_2.\mathbf{r})}{r^5}\right] \qquad (17)$$

o qual pode ser re-escrito em termos dos operadores de spin I_Z, e $I_\pm = I_X \pm I_Y$ como:

$$\mathbf{H}_D = \left(I_Z^1 I_Z^2 - \tfrac{1}{4}\, I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2\right) G_0(t) + \left(I_-^1 I_Z^2 + I_Z^1 I_-^2\right) G_1(t) + \left(I_+^1 I_Z^2 + I_Z^1 I_+^2\right) G_{-1}(t) + \left(I_-^1 I_-^2\right) G_2(t) + \left(I_+^1 I_+^2\right) G_{-2}(t) \qquad (18)$$

com a posição relativa $\mathbf{r}$ entre os dois spins embutida nas funções:

$$G_0(t) = A_D\,(1 - 3\cos^2\theta) \qquad (19)$$

$$G_{\pm1}(t) = {}^{-3}/_2\, A_D\, \mathrm{sen}\theta\, \cos\theta\, \exp(\pm i\phi)$$

$$G_{\pm2}(t) = {}^{-3}/_4\, A_D\, \mathrm{sen}^2\theta\, \exp(\pm 2i\phi)$$

onde $A_D = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r^3}$ é a constante de interação dipolar, em unidades de energia.

Em líquidos com baixa viscosidade e moléculas pequenas, como a água, as funções G_ε, com $\varepsilon = 0, \pm1, \pm2$ são promediadas a zero pelo rápido movimento térmico das moléculas, e as interações devidas ao movimento térmico não influenciam a estrutura fina do espectro de RMN. Nesta condição, de "estreitamento extremo" das linhas do espectro de RMN, a função de densidade espectral do movimento térmico se estende muito além das freqüências nucleares de interesse[11].

As contribuições da interação dipolar para a relaxação longitudinal de um sistema de dois spins ½ são calculadas a partir das probabilidades de transição entre os estados do sistema da Figura 2.1.

A probabilidade de transição U_{nm} para que um sistema no estado $|n\rangle$ no instante $t = 0$ evolua para o estado $|m\rangle$ no instante t, sob a influência de uma perturbação H_D (t), de acordo com a teoria da perturbação dependente do tempo[12] é dada por $U_{nm} = A_{nm}\, A^*_{nm}$, com:

$$A_{nm} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle m|\, \mathbf{H}_D(t')\,|n\rangle \;\exp(-i\,\xi_{nm}\; t')\,dt'$$
$$\text{com}: \xi_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \qquad (20)$$

Apenas a média da probabilidade de transição por unidade de tempo:

$$\{a_{nm}\} = \frac{1}{t}\int_0^t a_{nm}\; dt'$$

é acessível experimentalmente. No caso mais simples, as probabilidades de transições entre níveis de energia é constante: $\{a_{nm}\} = a_{nm}$. Então as probabilidades médias a_{nm} de transição por unidade de tempo são dadas pela derivada temporal da média de ensemble $\langle U_{nm}\rangle$:

$$a_{nm} = \frac{d}{dt}\langle U_{nm}\rangle = \left\langle A^*_{nm}\frac{d}{dt}A_{nm}\right\rangle + \left\langle A_{nm}\frac{d}{dt}A^*_{nm}\right\rangle \qquad (21)$$

Por exemplo, a probabilidade média de transição por unidade de tempo $a_{41} = a_{14} = a_2$ entre os estados $|1\rangle = |- -\rangle$ e $|4\rangle = |+ +\rangle$ de energia do sistema de dois spins ½ descrito na seção 2.2, é dada por:

$$a_{41} = \frac{d}{dt}\langle U_{41}\rangle = \left\langle A_{41}^{*}\frac{d}{dt}A_{41}\right\rangle + \left\langle A_{41}\frac{d}{dt}A_{41}^{*}\right\rangle \tag{22}$$

$$\text{com}: A_{41} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \langle 4|\mathbf{H}_D(t')|1\rangle \exp(-\xi_{41}t')dt'$$

$$\text{sendo}: \xi_{41} = \frac{E_4 - E_1}{\hbar} = \omega_1 + \omega_2$$

$$\text{onde}: E_n = -(n_1\gamma_1\hbar B_0 + n_2\gamma_2\hbar B_0) = n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2$$

O único termo não nulo do produto escalar na integral acima é:

$$\langle ++|\mathbf{H}_D(t')|--\rangle = \langle ++|I_+I_+G_{-2}(t')|--\rangle = G_{-2}(t') \tag{23}$$

$$\text{donde}: A_{41} = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t G_{-2}(t')\exp[i(\omega_1+\omega_2)t']dt'$$

e tem-se:

$$a_2 = a_{41} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \langle G_{-2}(t)G_{-2}^{*}(t')\rangle \exp[i(\omega_1+\omega_2)(t-t')]dt' \tag{24}$$

$$+\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \langle G_{-2}(t')G_{-2}^{*}(t)\rangle \exp[-i(\omega_1+\omega_2)(t-t')]dt'$$

Fazendo $\tau = t' - t$, tem-se nas duas integrais a função de auto-correlação $R_{22}(\tau) = \langle G_{-2}(t)\, G_{-2}^{*}(t+\tau)\rangle$, a qual é simétrica em relação ao tempo, o que permite trocar os limites na segunda integral, escrevendo:

$$a_2 = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-t}^{t} R_{22}(\tau)\exp[-i(\omega_1+\omega_2)\tau]\, d\tau \tag{25}$$

Em líquidos, os tempos de correlação τ_C para o movimento browniano das moléculas estão entre 10^{-13} s e 10^{-8} s, e os tempos de relaxação T_i em geral são maiores que 10^{-4} s, o que torna possível ampliar os limites da integral acima:

$$a_2 = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} R_{22}(\tau)\exp[-i(\omega_1+\omega_2)\tau]\, d\tau = \frac{1}{\hbar^2}J_2(\omega_1+\omega_2) \tag{26}$$

onde J_2 é a densidade espectral associada a G_{22}.

De modo análogo chega-se às demais probabilidades de transição da Fig. 2.1:

$$a_0 = \frac{1}{8\hbar^2}J_0(\omega_1-\omega_2)\ ; \qquad a_1 = \frac{1}{2\hbar^2}J_1(\omega_1)\ ;\ \text{e} \quad a_1' = \frac{1}{2\hbar^2}J_1(\omega_2) \tag{27}$$

Para líquidos, as densidades espectrais $J_\varepsilon(\omega)$são da forma[13]:

$$J_\varepsilon(\omega) = \{|G_\varepsilon(t)|^2\}\ \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_C^2}; \qquad \varepsilon = 0, \pm1, \pm2 \tag{28}$$

onde:

$\{|G_0(t)|^2\}=(4/5)A_D^2$; $\{|G_{\pm1}(t)|^2\} = (3/10)A_D^2$; e $\{|G_{\pm2}(t)|^2\}= (3/10)A_D^2$ (29)

Então a contribuição da interação dipolar para a taxa de relaxação longitudinal $T_1^{-1}{}_{(D)} = 2\,(a_1 + a_2)$ do sistema de dois spins ½ idênticos à distância r um do outro é:

$$T_1^{-1}{}_{(D)} = \frac{6}{20}\frac{A_D^2}{\hbar^2}\left[\frac{\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} + \frac{4\tau_C}{1+4\omega^2\tau_C^2}\right] \qquad (30)$$

Comparadas com as freqüências do movimento molecular em um líquido (translação, rotação, e vibração) as freqüências de precessão nuclear são muito baixas. Assim, somente os modos moleculares mais lentos (rotação e translação) dão contribuições significativas para a relaxação[11].

Assim a contribuição, devida à rotação da molécula, da interação entre dois spins parceiros em uma mesma molécula, separados pela distância *b*, é:

$$T_1^{-1}{}_{(R)} = \frac{6}{20}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\frac{\gamma^4\hbar^2}{b^6}\left[\frac{\tau_C}{1+\omega^2\tau_C^2} + \frac{4\tau_C}{1+4\omega^2\tau_C^2}\right] \qquad (31)$$

A contribuição para a relaxação longitudinal $T_1^{-1}{}_{(T)}$ da interação dipolar entre spins de moléculas próximas em translação, satisfeita a condição $\omega.\tau_C << 1$, de estreitamento extremo, na qual as densidades espectrais $J_\varepsilon(\omega)$ se estendem muito além das freqüências nucleares de interesse[11], pode ser calculada levando em conta que:

(i) o tempo de correlação τ_C, necessário para uma mudança significativa na magnitude desta interação é aproximadamente igual ao tempo que a molécula portadora de $\mathbf{I_2}$, inicialmente a uma distância r do $\mathbf{I_1}$ se desloque desta mesma distância de acordo com a expressão do deslocamento quadrático médio de uma partícula em difusão: $\langle r^2\rangle = 6\,D\,t$, onde D é o coeficiente de difusão translacional;

(ii) as contribuições para a taxa $T_1^{-1}{}_{(T)}$ do spin $\mathbf{I_1}$ vêm de todos os spins da amostra situados a partir da distância mínima 2a entre dois núcleos em moléculas "esféricas", de raio a.

Com efeito, admitindo que o spin $\mathbf{I_1}$ esteja no centro de uma região esférica de raio r, na qual há N_0 spins idênticos por unidade de volume, tem-se a contribuição das $N = (N_0\, 4\pi\, r^2\, dr)$ moléculas "esféricas" de raio a em uma camada de raio r e espessura dr:

$$T_{1(T)}^{-1} = \frac{3}{2}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \hbar^2\gamma^4 \int_{2a}^{\infty} \frac{r^2}{12D}\frac{1}{r^6} N_0 4\pi r^2 dr = \frac{\mu_0^2\hbar^2\gamma^4 N_0}{64\pi aD} \qquad (32)$$

Para um spin nuclear $\mathbf{I_I}$ conjugado a um centro paramagnético de spin eletrônico $\mathbf{I_S}$ a uma distância d um do outro, $\mathbf{I_S}$ relaxando muito mais rapidamente que $\mathbf{I_I}$, a contribuição dipolar para a relaxação é:

$$T_{1\ (M)}^{-1} = \frac{2}{15}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma_I^2\gamma_S^2}{d^6} S(S+1)\left[\frac{\tau_C}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_C^2} + \frac{3\tau_C}{1+\omega_I^2\tau_C^2} + \frac{6\tau_C}{1+(\omega_I+\omega_S)\tau_C^2}\right] \qquad (33)$$

onde:

$$\frac{1}{\tau_C} = \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{T_{1S}}$$

é definido a partir do tempo τ_M de permanência do spin nuclear junto ao **CP**, e T_{1S} é a constante de decaimento longitudinal da magnetização do spin eletrônico.

Como $\omega_S \rangle\rangle \omega_I$, esta expressão torna-se:

$$T_{1(M)}^{-1} = \frac{1}{15}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\gamma_I^2\gamma_S^2}{d^6}\left(\frac{14\tau_C}{1+\omega_S^2\tau_C^2}\frac{6\tau_C}{1+\omega_I^2\tau_C^2}\right) \qquad (34)$$

Estas taxas serão usadas no próximo capítulo.

Capítulo 3
RELAXAÇÃO EM LÍQUIDOS CONFINADOS

Neste capítulo inicialmente são introduzidos os parâmetros usados na descrição de meios porosos (seção 3.1) e é feito um breve e parcial histórico da pesquisa da relaxação da magnetização nuclear de fluidos confinados em meios porosos (seção 3.2). Em seguida são apresentadas descrições da relaxação de um fluido confinado em poros isolados com geometrias simples, como as células biológicas (seção 3.3), em meios heterogêneos, como as rochas naturais (seção 3.4), e em meios porosos sintéticos (seção 3.5).

3.1 Meios porosos: estrutura, porosidade e área específica

Os parâmetros geométricos usados na descrição de meios porosos distinguem-se daqueles adequados para outros tipos de meios, como corpos sólidos e feixes de tubos simples, pela complexa estrutura do espaço poroso a representar. Em geral, o espaço poroso é descrito por arranjos tridimensionais com tamanhos e formas não uniformes, interconectados por canais capilares. Esta estrutura complexa é caracterizada por[13]:

- parâmetros macroscópicos (da ordem de grandeza da amostra, alguns cm), como por exemplo a porosidade ϕ, adimensional, a superfície específica S por unidade de massa, e $S_V = S/V$ por unidade de volume;
- parâmetros microscópicos (da ordem de grandeza dos poros, alguns mícrons), como por exemplo a forma e o tamanho ou a distribuição de tamanhos dos poro(s), a rugosidade da superfície, entre outros.

A porosidade (ϕ) de uma amostra é a fração do seu volume total ocupada por poros, ou fração vazia. O recíproco da superfície específica S_V é chamado raio hidráulico $R_H = V/S = (S_V)^{-1}$. O raio geométrico em poros esféricos é igual a $R = 3\ R_H$. Em poros cilíndricos, capilares, tem-se $R = 2\ R_H$. Entre placas planas e paralelas infinitas a distância entre placas pode ser interpretada como $d = R_H$.

Dentre as formas geométricas ideais, a esfera apresenta a menor superfície específica S_V. No outro extremo, um fio longo e muito fino, como por exemplo uma

cadeia linear de átomos tem S_V máxima. Em uma superfície real sempre existe alguma rugosidade, em escala micrométrica ou atômica, a qual "cria" uma área real maior que aquela atribuída à forma matemática ideal adotada para representá-la[14].

Escolhida uma forma ideal simples para descrever os poros, o tamanho de poro ou a distribuição de tamanhos de poros é comumente derivada de um procedimento experimental através de um modelo conveniente.

3.2 Relaxação da magnetização nuclear em líquidos confinados : breve histórico

Grosso modo, duas abordagens têm sido adotadas no estudo da relaxação da magnetização nuclear em fluidos confinados:

- uma, clássica, descrevendo os decaimentos da magnetização nuclear longitudinal M_Z e transversal M_T do fluido impregnado;
- e outra, quântica, focada nos decaimentos de sistemas de spins nucleares pertencentes às moléculas do fluido impregnante em situações típicas: adsorvidas à superfície, em difusão restrita nos poros, e coordenadas a centros paramagnéticos (**CPs**), entre outras.

Os dois enfoques têm sido usados no estudo de células biológicas, de rochas naturais e de amostras sintéticas bem caraterizadas como pastilhas de sílica gel, esferas de vidros e blocos de cerâmica. O estudo de amostras sintéticas em geral objetivam uma melhor compreensão daquelas encontradas na natureza[3].

A abordagem clássica no estudo da relaxação da magnetização nuclear em um fluido confinado se inicia com o trabalho pioneiro de BLOCH em 1950, medindo a relaxação longitudinal da magnetização nuclear do He^3 confinado nos interstícios de um fino pó paramagnético compactado[15]. Sabe-se que em fluidos com moléculas monoatômicas e portanto mononucleares como as de um gás nobre, a relaxação da magnetização nuclear independe do movimento browniano rotacional das moléculas, sendo por isso muito lenta. Ao confinar o He^3 buscava-se tornar menor o tempo de relaxação longitudinal T_1.

Em 1956, BROWN estudou o comportamento da magnetização nuclear de água confinada em poros muito pequenos[16], usando os resultados mais tarde na sondagem de petróleo em lençóis subterrâneos profundos[17].

Entre 1956 e 1963, ZIMMERMAN e colaboradores estudaram o comportamento da relaxação da magnetização nuclear de água adsorvida em sílica gel[18]. Eles sugeriram uma descrição do comportamento das constantes de decaimento T_1 e T_2 do vapor em duas fases em troca muito rápida[19]. Estas constantes foram medidas para temperaturas entre 270 K e 312 K[20]. Eles estudaram ainda a relação da relaxação da magnetização nuclear com a relaxação dielétrica[21].

Em 1967, DEVEREUX[22] mediu a relaxação da água e de hidrocarbonetos impregnados em rochas (arenitos), de água em rochas previamente impregnadas de hidrocarbonetos, e vice-versa. Os resultados obtidos indicaram que a impregnação prévia por um fluido cria um filme capaz de inibir os efeitos dos centros paramagnéticos (**CPs**) na relaxação de um outro fluido impregnado posteriormente.

Um dos trabalhos pioneiros de abordagem quântica é o de ODAJIMA e SOHMA[23], em 1959. Estes pesquisadores interpretaram as larguras de linha de espectros de água confinada em celulose obtidos por eles e por outros[24], sugerindo haver três porções de água com características diferentes: uma porção de até 5% da massa de celulose de água intersticial sem mobilidade, uma outra porção de 5% a 20 % da massa de celulose com mobilidade intermediária, e o restante da água - acima de 20 % da massa de celulose- com maior mobilidade.

Os trabalhos mais recentes com abordagem clássica em geral têm como ponto de partida os trabalhos de BROWNSTEIN e TARR (BT)[4,25] pesquisadores interessados no estudo de fluidos em poros isolados, como células biológicas. Considerando o fluido confinado como fase única, eles descrevem a relaxação em termos da difusão clássica das moléculas do fluido no volume e na interface líquido-sólido. Este modelo permite fazer inferências sobre a forma dos poros em termos de formas geométricas simples. Seus resultados são mostrados na seção 3.3.

A primeira abordagem quântica é o trabalho de KORRINGA, SEEVERS e TORREY (KST) em 1962[26]. Neste artigo são calculadas as taxas de relaxação da magnetização nuclear longitudinal em fluidos confinados entre superfícies nas quais existem **CPs** diluídos. O cálculo é feito a partir das probabilidades de transições quânticas entre estados de spins. A partir dos resultados os autores descrevem alguns experimentos com água impregnada em pó de alumina feitos por outros pesquisadores[27].

Atualmente os trabalhos de KLEINBERG e colaboradores[28], entre outros, usam a abordagem quântica de KST[26], estendendo-a para a relaxação da magnetização nuclear transversal e simplificando-a para amostras de rochas naturais impregnadas de água e de hidrocarbonetos. Parte desta abordagem é apresentada na seção 3.4

Os estudos de água confinada em pastilhas de esferas de vidro, óxido de silício ou sílica ($Si\,O_2$) com elevado grau de pureza, sistemas razoavelmente bem caracterizados[29], têm-se mostrado interessantes pela sua relação com o óxido mais abundante na crosta da Terra[30] e de grande interesse tecnológico, e pela elevada superfície específica, de algumas centenas de m^2/g, na forma de pós muito finos ou de sílica gel. Esta grande superfície específica é também uma característica de algumas proteínas estudadas através da RMN[31].

A sílica e a alumina ($Al_2\,O_3$) são os óxidos mais usados em catalisadores comerciais[32]. A alumina é de grande interesse na fabricação de cerâmicas avançadas, cujos processos exigem um rigoroso controle de qualidade, factível através da RMN de modo não invasivo[33].

BORGIA e colaboradores[34], investigaram dois tipos de cerâmicas sinterizadas em temperaturas diferentes usando curvas de relaxação, imagens por RMN e por microscopia eletrônica obtendo resultados compatíveis, validando o uso não invasivo de técnicas de RMN na monitoração de processos de produção e no controle de qualidade de cerâmicas.

3.3 Fluidos confinados em poros isolados

O modelo de BT[4] para a relaxação da magnetização nuclear de fluidos confinados em poros isolados assume como condição inicial a uniformidade da magnetização **M** e de suas componentes longitudinal M_Z e transversal M_T, no volume V do poro, sendo o momento magnético inicial:

$$M_i\,(\mathbf{r}, t=0) = M_i\,(0), \qquad i = Z, T \qquad (1)$$

A relaxação da magnetização é descrita pelos parâmetros de intensidades de relaxação $\gamma_i(\mathbf{r}) = T_{iB}^{-1}$ no volume do poro, e $\mu_i(\mathbf{r})$ na interface líquido-sólido, este último chamado de relaxatividade superficial. Os valores médios destes parâmetros, omitindo os sub-índices [i = Z, T] por simplicidade, são:

$$\langle\gamma\rangle = \frac{1}{V}\int\gamma(\mathbf{r})dV\,; \qquad \text{e} \qquad \langle\mu\rangle = \frac{1}{S}\int\mu(\mathbf{r})dS \qquad (2)$$

Admitindo que há difusão restrita de moléculas do fluido no poro, tem-se a equação de difusão para a magnetização, sem explicitar **r**, por simplicidade:

$$D\nabla^2 M - \gamma M = \frac{\partial M}{\partial t} \qquad (3)$$

onde D é o coeficiente de difusão do fluido.

A condição de contorno na interface líquido-sólido é dada por:

$$\left(D\nabla^2 M + \mu M\right)\Big|_S = 0 \qquad (4)$$

onde ∇_n é o operador gradiente normal à superfície.

A solução da equação de difusão pode ser expressa como uma soma de modos normais:

$$M(\mathbf{r},t) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n F_n(\mathbf{r}) e^{-t/T_n} \qquad (5)$$

com autofunções $F_n(\mathbf{r})$ que dependem da geometria do poro.

Os coeficientes K_n são calculados a partir da condição inicial e da ortogonalidade das autofunções:

$$K_n = \frac{M(0)}{V} \frac{\int F_n dV}{\int F_n^2 dV} \qquad (6)$$

Os autovalores correspondentes às autofunções F_n são da forma:

$$T_n = \frac{a^2}{D\zeta_n^2} \qquad (7)$$

onde a é um comprimento associado ao tamanho do poro, e as constantes ζ_n são as raízes positivas de uma equação algébrica transcendental, característica da geometria do poro.

Em poros esféricos, por exemplo, as constantes ζ_n são raízes positivas da equação $1 - \zeta_n \cot \zeta_n = A$, sendo:

$$A = \frac{\langle \mu_1 \rangle a}{D} \qquad (8)$$

um parâmetro adimensional que caracteriza o regime de difusão das moléculas no poro.

A evolução temporal do momento magnético total, a grandeza a ser medida, pode então ser escrita em função do valor inicial como:

$$M(t) = M(0)\sum_{n=0}^{\infty} I_n e^{-t/T_n} \qquad (9)$$

onde as intensidades relativas são:

$$I_n = \frac{1}{V}\frac{\left[\int F_n(r)dV\right]^2}{\int F_n^2(r)dV} \geq 0 \qquad (10)$$

com $\sum_{n=0}^{\infty} I_n = 1$.

Ordenando os autovalores em ordem decrescente: $T_0 > T_1 \geq T_2 \geq T_3 \geq \ldots \geq 0$, tem-se para:

- o regime de difusão rápida das moléculas no fluido para valores de $A << 1$. Neste regime a magnetização instantânea é uniforme em todo o volume do poro. O decaimento é monoexponencial caracterizado pela constante T_0, o modo de relaxação de mais baixa ordem, e a relaxação é limitada pela intensidade dos sorvedouros na superfície do poro;

- o regime de difusão intermediária para valores de A no intervalo $1 < A < 10$. Neste regime, os modos superiores de relaxação contribuem com alguns pontos percentuais para a intensidade;

- o regime de difusão lenta, para valores de $A > 10$. Neste regime torna-se mais nítida a inomogeneidade da magnetização instantânea no volume do poro, e as intensidades dos modos superiores de relaxação contribuem com algumas dezenas de pontos percentuais.

Os tempos de relaxação mensuráveis situam-se entre alguns microssegundos, limite imposto pelo tempo de recuperação do receptor após o pulso de RF em RMN pulsada, e alguns segundos, da ordem do tempo de relaxação de fluidos à temperatura ambiente.

3.4 Meios porosos heterogêneos

Um dos pontos de partida dos trabalhos de KLEINBERG e colaboradores[36] é a equação (10a) de KST[26]. Estes autores admitem que:

- os spins nucleares sob influência direta dos **CPs** são equivalentes;

- a difusão na superfície do poro e no volume é rápida o suficiente, de modo a manter a magnetização uniforme no volume da amostra, independentemente da distribuição geométrica dos **CPs**;

Quando o tempo de correlação da difusão das moléculas do fluido na superfície, τ_S, é muito maior que τ_M, o tempo médio de transição entre a superfície e o volume a expressão para a taxa de relaxação longitudinal é:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{n_S}{T_{1S} + \tau_M} + \frac{n_P}{T_{1M} + \tau_M} \qquad (11)$$

onde:

- T_{1B}, T_{1S} e T_{1M} são respectivamente os tempos de relaxação no fluido ("bulk"), em núcleos pertencentes a moléculas na superfície, e de spins coordenados a **CPs**;

- n_P e n_S são as frações de prótons coordenados a **CPs** (N_P) e a outros sítios na superfície (N_S) em relação ao total de spins na amostra (N): $n_P = N_P/N$ e $n_S = N_S/N$.

Nas rochas sedimentares investigadas por estes autores, nas quais há cerca de 1% de ferro, as constantes T_{1B} e T_{1S} são muito maiores que T_{1M} e τ_M, fazendo com que a equação (13) torne-se mais simples:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{S\,h}{V}\right)\frac{n_M}{T_{1M} + \tau_M} = \langle \mu_1 \rangle \frac{S}{V} \qquad (12)$$

onde:

$$n_M = \frac{N_P}{N_S} = \frac{V}{S\,h} n_P$$

é a fração de sítios na superfície ocupada por **CPs**[35], e:

$$\frac{1}{T_{1M}} = \left(\frac{A_D}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{15}\, 6\, \tau_{C1} \qquad (13)$$

onde o tempo de correlação τ_{C1} é definido na equação15 e o parâmetro:

$$\langle \mu_1 \rangle = h \frac{n_M}{T_{1M} + \tau_M} \qquad (14)$$

é a relaxatividade superficial, uma grandeza fenomenológica característica da interface sólido-líquido. Ela descreve a intensidade média de relaxação superficial, e inclui as características da interface:

- a espessura h da camada de moléculas adsorvidas à superfície, da ordem de um diâmetro molecular;

- a fração n_M de sítios ocupados por **CPs**;

- o tempo τ_M médio de permanência de uma molécula do fluido junto a um **CP**;

- e a constante de decaimento longitudinal T_{1M} do spin nuclear coordenado ao **CP**.

Inferências a partir de medidas em rochas naturais sugerem os seguintes limites superior e inferior para τ_M:

$$T_{2M} >> \tau_M >> \tau_{1C}, \tau_{2C}$$

onde:

- T_{2M} é a constante de decaimento transversal da magnetização nuclear de um próton coordenado a um **CP**;

- τ_{1C}, τ_{2C} são os tempos de correlação definidos a partir de τ_M, e das constantes de decaimento do spin eletrônico T_{1S} e T_{2S}:

$$\frac{1}{\tau_{iC}} = \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{T_{iS}} \qquad i = 1, 2 \qquad (15)$$

O valor de T_{1M} pode ser calculado a partir da equação (2-34), a qual descreve a contribuição da interação dipolar entre o spin nuclear e o spin eletrônico do **CP** para a relaxação.

3.5 Meios porosos bem caracterizados

Em geral, a relaxação de fluidos confinados em meios porosos sintéticos é mono-exponencial[36], pois ocorre no regime de difusão rápida de BT[4], como sugerem as taxas[37]:

- $\tau_S^{-1} = D\left(\frac{S}{V}\right)^2$ da migração de moléculas entre o volume do fluido e adsorvidas na interface, da ordem de 10^2 s^{-1} nas amostras investigadas aqui;

- $\tau_P^{-1} = S_{IP}\, D/V\, l$ da migração de moléculas entre os poros; da ordem de 10^3 s^{-1} nas amostras com alta porosidade e poros fortemente interconectados usadas neste trabalho. Aqui S_{IP} é a superfície da seção transversal da garganta entre dois poros, V é o volume do poro, e l é a distância entre os centros de dois poros adjacentes.

A relaxação da magnetização longitudinal do fluido confinado é descrita por duas taxas referentes a processos independentes que operam em paralelo:

- T_{1B}^{-1} da relaxação do fluido no volume do poro, da ordem de 10^{-1} s^{-1} para a água;

- $T_{1S}^{-1} = \langle \mu_1 \rangle \frac{S}{V}$ da relaxação do fluido na interface sólido-liquido; da ordem de 10 s^{-1} nas amostras aqui estudadas;

Expressando a taxa de relaxação medida $(T_1)^{-1}$ em função das duas taxas acima, tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1B}} + \langle \mu_1 \rangle \frac{S}{V} \qquad (16)$$

onde $\langle \mu_1 \rangle$ é a intensidade de relaxação longitudinal média.

O parâmetro $\langle \mu_1 \rangle$ descrito na seção anterior pode ser interpretado como o produto de um comprimento associado ao alcance de uma interação por uma taxa de relaxação[2], pode ser escrito como[28]:

$$\langle \mu_1 \rangle = h \frac{n_M}{T_{1M} + \tau_M} \qquad (17)$$

O elevado grau de pureza dos materiais sintéticos está associado a uma intensidade de relaxação $\langle \mu_1 \rangle$ pequena. Para poros com diâmetros da ordem de mícrons, como os estudados neste trabalho, impregnados de água, $D \approx 2{,}5 \times 10^{-9}$ m/s^2, o parâmetro adimensional $A = \langle \mu_1 \rangle a / D$ é menor que a unidade, e o regime de relaxação da magnetização é de difusão rápida de BT[4] (seção 3.3), no qual a magnetização instantânea é uniforme no espaço de cada poro.

A expressão (19) para um poro saturado de fluido, a água por exemplo, pode ser modificada para poros com impregnação parcial $F = V_{ÁGUA}/V_{PORO}$.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \langle \mu_1 \rangle \frac{S_{PORO}}{V_{PORO}} \left(\frac{V_{PORO}}{V_{ÁGUA}} \right) = \frac{1}{T_{1B}} + \langle \mu_1 \rangle \frac{S}{V} \frac{1}{F} \qquad (18)$$

O grau de impregnação parcial F pode ser interpretado como um aumento da superfície específica do poro.

Capítulo 4

O ESPECTRÔMETRO

Neste capítulo são descritos os módulos que compõem o espectrômetro usado: o magneto e o porta amostras (seção 4.1), o sintetizador de RF e o amplificador chaveado (seção 4.2), e o receptor de banda larga com detecção de fase (seção 4.3). Descreve-se a seguir a aquisição das curvas de relaxação (seção 4.4).

4.1 Campo magnético estático e porta-amostras

Usou-se um magneto VARIAN V-7200 com peças polares de 200 mm de diâmetro, alimentado por uma fonte de corrente V-7700 do mesmo fabricante, operando no modo regulado por corrente. Este magneto é capaz de produzir campos de até 2 teslas com um grau de homogeneidade relativa de $5{,}0 \times 10^{-4}$ ao longo do diâmetro das amostras. Esta homogeneidade é adequada às medidas da amplitude da magnetização instantânea de interesse neste trabalho.

Para os experimentos, as amostras foram acondicionadas em tubos de vidro comum de 10 mm de diâmetro externo, e colocadas em um porta amostras sugerido por Fukushima[38], o qual é uma caixa de alumínio com liberdade de movimento horizontal e vertical, sobre um suporte de latão e alumínio. Esta mobilidade é necessária para a busca da região no entre-ferro do magneto na qual onde há maior homogeneidade do campo $\mathbf{B_0}$.

4.2 Pulsos de rádiofreqüência

A excitação da amostra colocada no interior de uma bobina é feita com pulsos de rádiofreqüência (RF).A mesma bobina é usada para a captação do sinal da amostra excitada após o pulso. A bobina no porta amostras faz parte do circuito tanque mostrado na figura 4.1. Através deste circuito, formado por uma bobina L e por dois capacitores variáveis C_1 e C_2, a amostra - colocada no interior da bobina L - é excitada com pulsos de RF. Após os pulsos, a mesma bobina capta o sinal S(t) induzido pela precessão da magnetização transversal em torno do campo magnético $\mathbf{B_0}$.

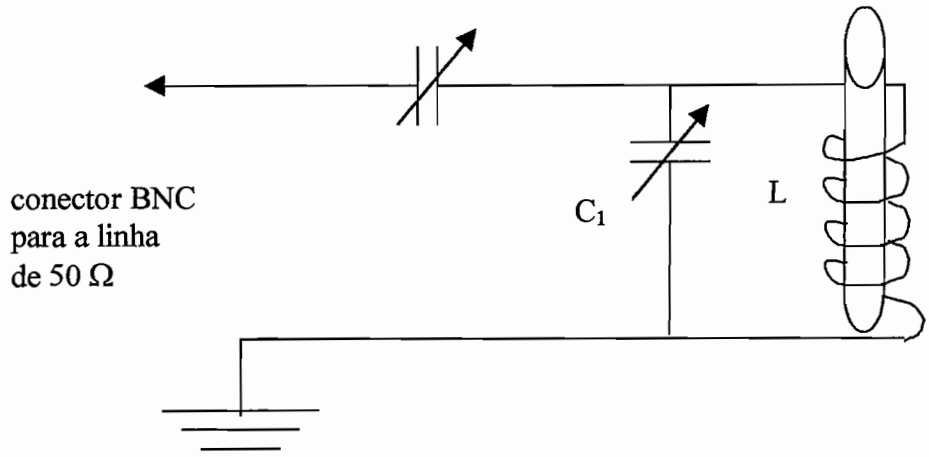


Figura 4.1 – Circuito tanque do porta amostras

O capacitor C_1 é usado predominantemente para sintonizar o circuito tanque à freqüência de ressonância, e o capacitor C_2 predominantemente para fazer o casamento da impedância do circuito com a da linha de transmissão, um cabo coaxial de 50 Ω. Estes ajustes são feitos através de duas hastes de PVC. Conectores BNC são usados entre este circuito e a linha de transmissão.

A freqüência de ressonância do circuito tanque é determinada pela indutância L e pelas capacitâncias C_1 e C_2, cujo valor máximo é 20 pF. A bobina L com diâmetro interno a = 10 mm e comprimento b= 32 mm, tem n = 13 voltas de fio esmaltado 16 AWG, e sua indutância é dada aproximadamente pela fórmula abaixo, na qual as dimensões a e b são dadas em centímetros, e a indutância em microhenries[39].

$$L = \frac{n^2\left(\frac{a}{2}\right)^2}{2{,}54\left(\frac{a}{2}+10b\right)}$$

A RF é gerada num sintetizador PHILIPS PM5390S, chaveada e amplificada em um amplificador MATEC 5100/625 operando no modo externo controlado por um gerador de pulsos construído no IFSC-USP[39], como mostra o diagrama de blocos na figura 4.2.

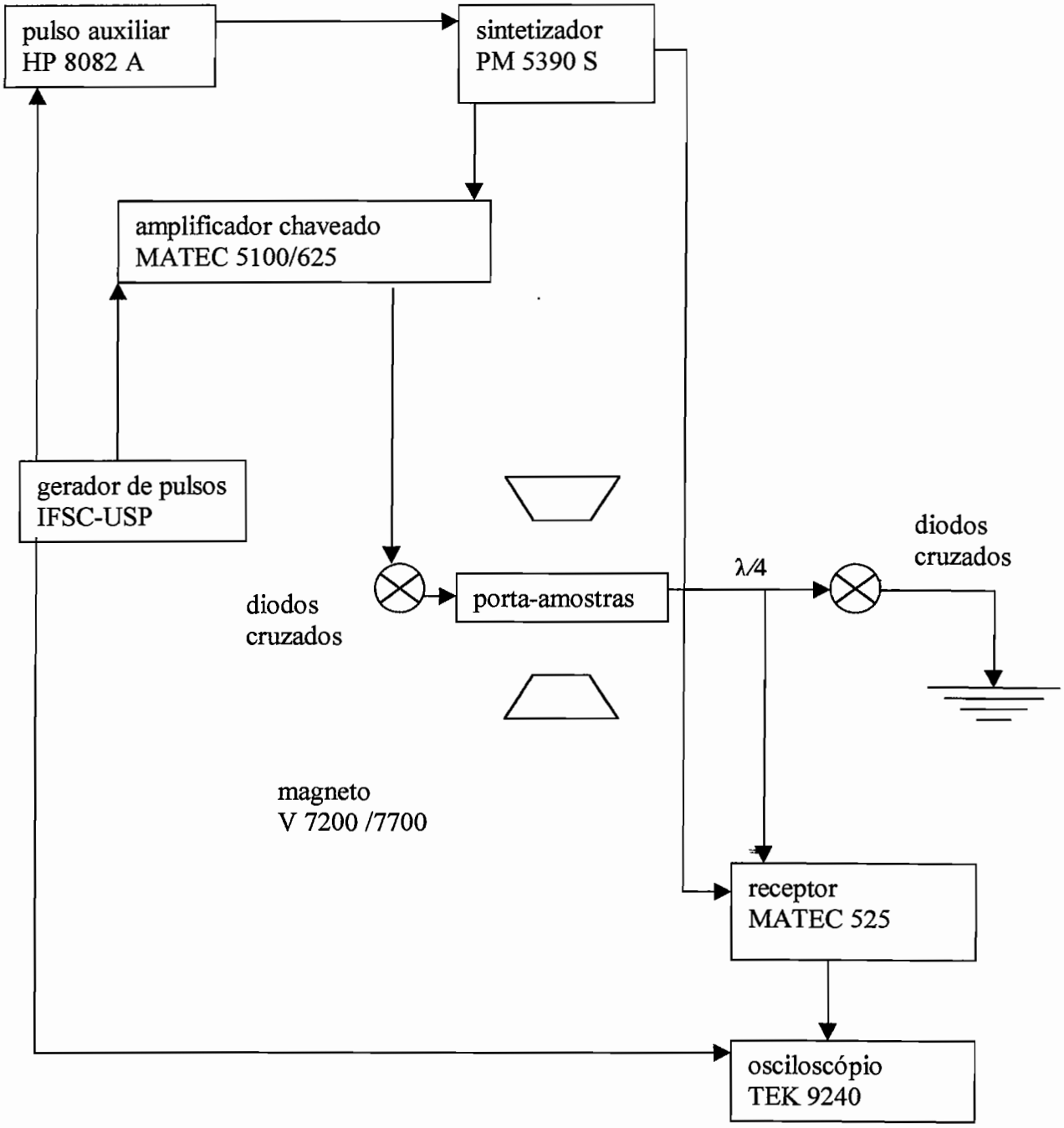


Figura 4.2 – Diagrama de blocos do espectrômetroO sintetizador pode fornecer um sinal de RF senoidal de 100 kHz até 1 GHz em intervalos de 100 kHz, com amplitude máxima de 1 V em 50 Ω. Este sinal alimenta o amplificador chaveado e também é usado como referência de fase no receptor.

O amplificador chaveado oferece potência máxima de 1 kW em pulsos de até 100 μs, operando entre 20 e 120 MHz. O gerador de pulsos tem 8 canais de saída programáveis em até 16 passos de duração entre 200 ns e 10 s, permitindo a repetição de uma seqüência de passos até 1.000 vezes.

Uma forma de evitar a passagem de ruídos deste amplificador para o receptor é o uso de diodos rápidos cruzados entre o amplificador e o porta-amostras como se vê na Figura 4.2.

O primeiro canal do gerador de pulsos é usado para controlar o amplificador chaveado, o segundo canal aciona a modulação da freqüência do sintetizador durante o eco da seqüência inversão-recuperação-eco (IRE, ver seção 4.4), e o terceiro canal dispara ("trigger") a aquisição de dados pelo osciloscópio digital TEKTRONICS 2430 A.

O pulso de modulação da freqüência do sintetizador durante o eco para aquisição de dados não afeta a medida, apenas modula o sinal no receptor, duplicando a amplitude do sinal na tela do osciloscópio. Este pulso é obtido indiretamente, com o segundo canal do gerador de pulsos acionando um outro gerador de pulsos auxiliar HP 8082 A, o qual modula a freqüência do sinal do sintetizador durante a aquisição do eco.

O receptor de banda larga opera de 2 a 200 MHz. Ele recebe o sinal do porta-amostras da ordem de alguns μV, amplifica-o e compara-o com a fase do sinal vinda do sintetizador, mostrando na saída o batimento entre os dois sinais, com amplitude da ordem de dezenas de mV. Este sinal é mostrado na tela do osciloscópio e sua amplitude é anotada manualmente. Um par de diodos cruzados rápidos aterrados, entre o porta-amostras e o receptor, melhora o isolamento do receptor aos pulsos de RF.

4.4 Aquisição e análise das curvas de relaxação

Chama-se curva de relaxação ao gráfico da amplitude do sinal de RMN S(t) em unidades arbitrárias em função do tempo de inversão t_{INV}. A amplitude de S(t) é proporcional à magnitude da magnetização nuclear transversal instantânea $M_T(t)$. Neste trabalho, as curvas de relaxação da magnetização longitudinal este sinal foram obtidas usando a seqüência de pulsos inversão-recuperação-eco (IRE)[40] mostrada na figura 4.3.

Esta seqüência de três pulsos começa com um pulso de RF de 180° aplicado à amostra invertendo a sua magnetização de equilíbrio $\mathbf{M_0}$. O segundo pulso, chamado pulso de leitura, de 90°, é aplicado após um intervalo de tempo chamado tempo de inversão t_{INV}, durante o qual a magnetização esteve relaxando de volta ao equilíbrio.

Este pulso faz com que a magnetização longitudinal instantânea $\mathbf{M}(t_{INV})$ torne-se transversal ao campo magnético externo $\mathbf{B_0}$, passando a precessar em torno dele e induzindo na bobina receptora o sinal S(t), chamado de FID ("free induction decay"). A amplitude inicial S(t=0) do FID é proporcional a $\mathbf{M}(t_{INV})$. Aplicando o terceiro pulso, de 180° após um curtíssimo intervalo de tempo τ ($\tau << T_1$) o pulso de leitura obtém-se um eco do FID cuja magnitude é proporcional, e praticamente igual a S(t), podendo ser lida com maior precisão.

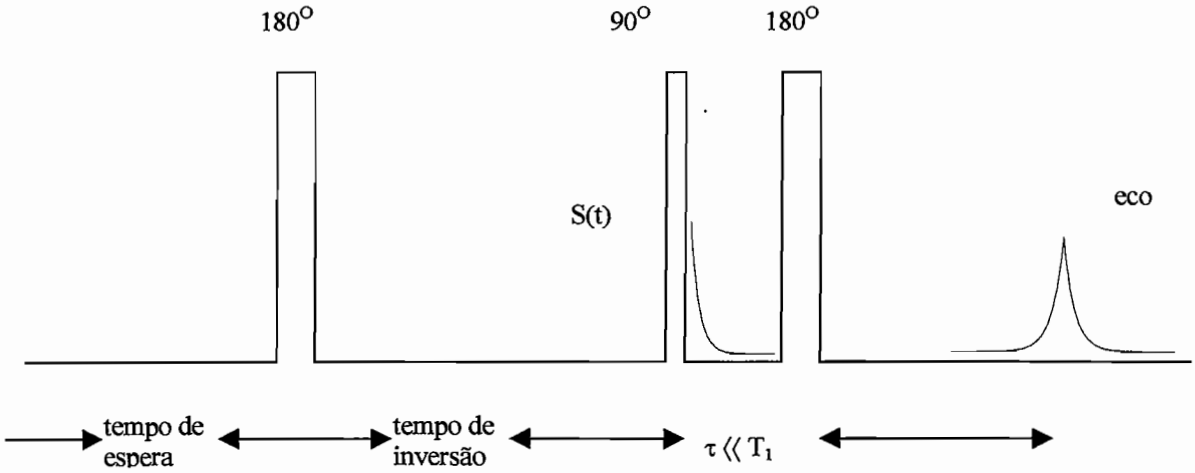


Figura 4.3- Seqüência de pulsos inversão-recuperação-eco (IRE), sinal S(t) após o pulso de leitura e o eco. A duração dos pulsos, de alguns microssegundos, é desprezível em relação aos tempos de espera, de inversão e do eco.

As curvas de relaxação foram obtidas para t_{INV} variando entre alguns milissegundos e alguns segundos, ou seja desde um valor muito inferior ao tempo de relaxação longitudinal T_1 das amostras, da ordem de alguns segundos, até cerca de cinco vezes T_1 quando a magnetização já havia retornado ao seu valor de equilíbrio.

Usando o método dos mínimos quadrados, ajustando a monoexponencial $S(t) = S_0 - 2\, S_1 \exp(t_{inv} / T_1)$ a cada curva de relaxação, tem-se o tempo de relaxação T_1 medido como será visto no capítulo 6.

Capítulo 5
ÁGUA CONFINADA EM ALUMINA

Neste capítulo são descritos os grãos dos dois tipos de pó e a espuma cerâmica de alumina (seção 5.1), e a preparação das amostras usadas: as pastilhas de pó compactado (seção 5.2) e os blocos de espuma cerâmica (seção 5.3).

5.1 As matrizes porosas e o fluido confinado

Foram usados dois tipos de pó de alumina (Al_2O_3) calcinada comercial produzidos pela ALCOA*, e uma espuma cerâmica preparada a partir dos dois tipos de pó no LCE/DEMA - Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar - Universidade Federal de São Carlos. o qual forneceu o pós e as cerâmicas. Usou-se água (H_2O) bi-destilada e de-ionizada impregnada nas amostras.

As medidas de massa das pastilhas de pó e dos blocos de espuma cerâmica foram feitas em uma balança digital METTLER TOLEDO AG 245 no modo de capacidade ate 200 gramas, e indicação até décimos de miligrama.

Escolheu-se a alumina por se tratar de um material homogêneo do ponto de vista químico e em particular porque as amostras disponíveis já dispunham de uma descrição detalhada. A água não dissolve e nem reage com a alumina[41], tem o tempos de relaxação T_{1B} e a constante de difusão D bem conhecidos[42]. Alguma água sempre está presente, na forma de monocamada molecular, em materiais expostos à umidade ambiente, e é um fluido fácil de impregnar nas amostras aqui usadas.

Do ponto de vista da RMN, a água é rica no isótopo ^1H do hidrogênio, o qual possui o núcleo atômico mais simples possível, com apenas um próton. Este isótopo é uma espécie nuclear com 99,98 % de abundância natural[43]. Devido à sua pequena massa, o próton é o núcleo que tem maior razão giromagnética γ_P, característica que o

---

* ALCOA: Aluminum Company of America.

faz produzir o sinal mais intenso em espectrômetros de RMN, o que é uma vantagem adicional.

A composição química média dos grãos uniformes, obtida por espectroscopia de foto-elétrons de raios (XPS) no DEMA/UFSCar, e a composição especificada pelo fabricante são mostradas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição química dos grãos uniformes obtida com XPS no DEMA/UFSCar, e a especificação do fabricante para ambos os dois tipos de pó[44].

Substância	XPS (%)	fabricante (%)
Al_2O_3	99,788	99,8
ZrO_2	0,003	-
Ga_2O_3	0,016	-
P_2O_5	0,013	0,02
MgO	0,016	0,03
SiO_2	0,024	-
V_2O_5	13,250 ppm	-
Na_20	0,075	0,06
CaO	0,040	0,03
ZnO	0,001	-
TiO_2	0,002	-
MnO	1,250 ppm	-
Fe_2O_3	0,014	0,02
Cr_2O_3	0,001	-
B_2O_5	-	0,004

Dentre as impurezas paramagnéticas, relevantes para a relaxação da magnetização nuclear, a de maior concentração é o óxido de ferro (Fe_2O_3), o qual se apresenta bastante diluído na forma de íons Fe^{3+} ocupando o lugar de íons Al^{3+} na estrutura cristalina da alumina[45].

Admitiu-se que a composição química das espumas cerâmicas é a mesma dos dois tipos de pós usados na sua fabricação. A espuma cerâmica é obtida por sinterizações a partir dos dois tipos de pó (ver seção 5.3) e tem praticamente 100% de alumina alfa[46]. A alumina comercial aqui usada é obtida por calcinação de hidróxido de alumínio [$Al(OH)_3$] em temperaturas de até 1000 °C, tendo entre 2 e 5 % de aluminas de transição denominadas alumina-γ d acordo com o fabricante[44].

Foi obtido um espectro de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) da espuma cerâmica[47] no espectrômetro BRUCKER EMX do Laboratório de EPR do

IFUSP. Este espectro, mostrado na figura 5.1, apresenta a derivada das linhas de absorção em função do campo magnético aplicado, para uma freqüência de 9,7 GHz (banda X). O fator g, usado para especificar as linhas, é determinado a partir da expressão:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_E B} \approx \frac{6{,}93}{B\,(\text{kGauss})}$$

No espectro vê-se a linha característica do íon $Fe3^+$ com $g \approx 4.5$, entre outras linhas cuja interpretação foge ao escopo deste trabalho. Este espectro da cerâmica é compatível com a composição química dos grãos de pó.

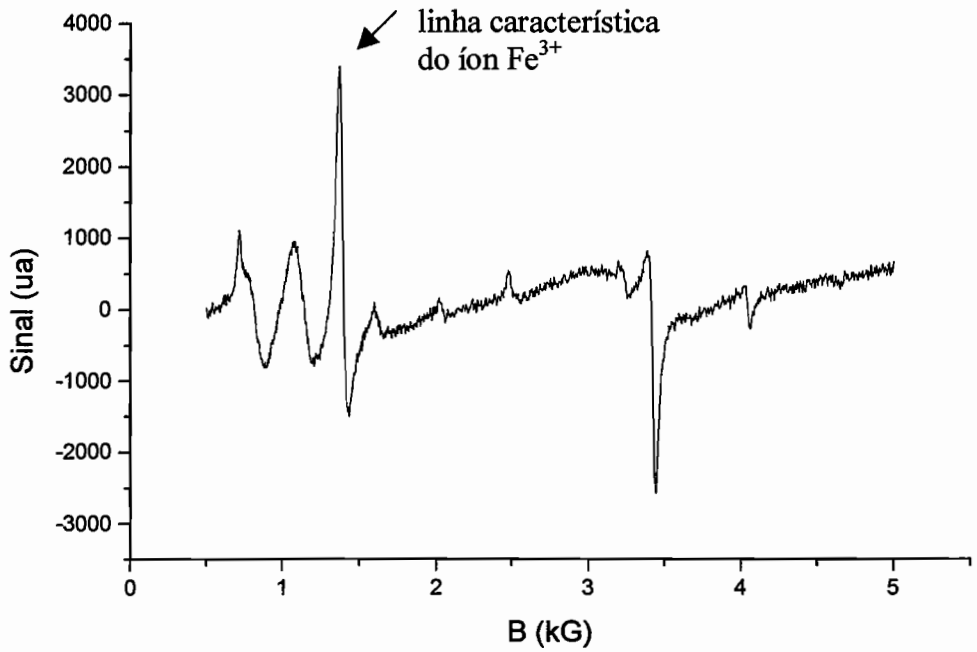


Figura 5.1 - Espectro de EPR da espuma cerâmica, indicando a presença de impurezas paramagnéticas, entre as quais íons Fe^{3+}.

Um mol de alumina ocupa 25,7 cm^3, e tem-se então 2,34 x 10^{22} moléculas em 1 cm^3. Para a concentração de 140 ppm de óxido de ferro ($Fe_2\ O_3$) diluído na alumina ($Al_2\ O_3$), tem-se 140ppm de íons Fe^3 por átomo de alumínio, com os íons Fe^{3+} substituindo os de alumínio na estrutura da alumina. Assim, determinou-se os espaçamentos entre íons Fe^3 adjacentes de 54 angstroms no volume da alumina, e 212 angstroms na superfície.

5.2 As pastilhas de pó

As pastilhas de pó são de dois tipos: um com grãos uniformes com diâmetro de 0,4 μm e outro com grãos mistos com uma distribuição de diâmetros entre 0,4 e 3,0 μm, com um valor médio de 1,9 μm. Estes diâmetros foram obtidos com a técnica de sedimetria.

A sedimetria fundamenta-se na velocidade de sedimentação de grãos em um fluido. Esta velocidade é função da densidade do fluido (princípio de Arquimedes), da forma e do tamanho dos grãos, geralmente admitidos como esféricos, e da densidade do material (lei de Stokes). Grãos de pó com diâmetros da ordem de 1 μm em suspensão na água em um tubo transparente apresentam-se como uma fase contínua a olho nu, chamada colóide. O espalhamento de um feixe de luz através de um colóide depende da concentração de partículas, fenômeno conhecido como efeito Tyndall[48].

Assim, fazendo incidir um feixe de luz em um lado do tubo, a variação com o tempo da intensidade da luz espalhada, detectada do outro lado por uma fotocélula dependerá da velocidade de sedimentação, a qual é determinada pelo tamanho dos grãos. Usou-se um sedímetro HORIBA modelo CAPA-700, do LCF – Laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da UFSCar, para obter as distribuições de tamanhos de grãos apresentadas nas figuras 5.2 e 5.3.

A distribuição de diâmetros dos grãos uniformes da figura 5.1 mostra um pico centrado em 0,4 μm, e um outro pico menos intenso e mais largo centrado em 0,8 μm. Este último pico parece estar associado grãos agregados entre si. O intervalo entre diâmetros consecutivos especificado no sedímetro para esta medição foi de 0,1 μm, na faixa de diâmetros entre 0,1 e 1,0 μm.

A figura 5.3 mostra os resultados de três medições para os grãos mistos na faixa de diâmetros entre 0,2 e 5,0 μm, com 0,2 μm entre dois diâmetros consecutivos. As três distribuições de diâmetros são similares e têm como características dois pico alargados: um entre 0,4 μm e 0,6 μm e outro entre 2,2 e 3,2 μm.

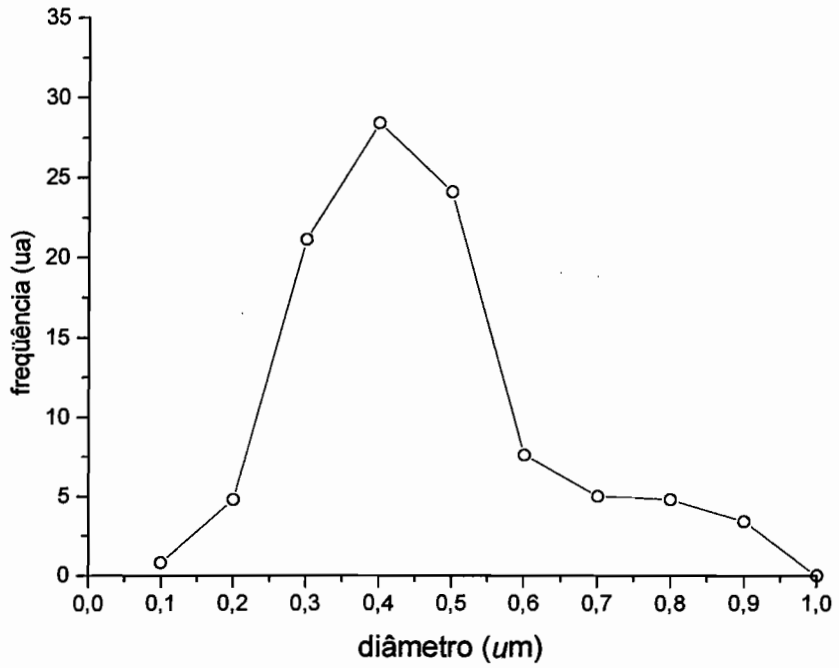


Figura 5.2- Diâmetros dos grãos uniformes obtidos com sedimetria, valor médio 0,38 μm.

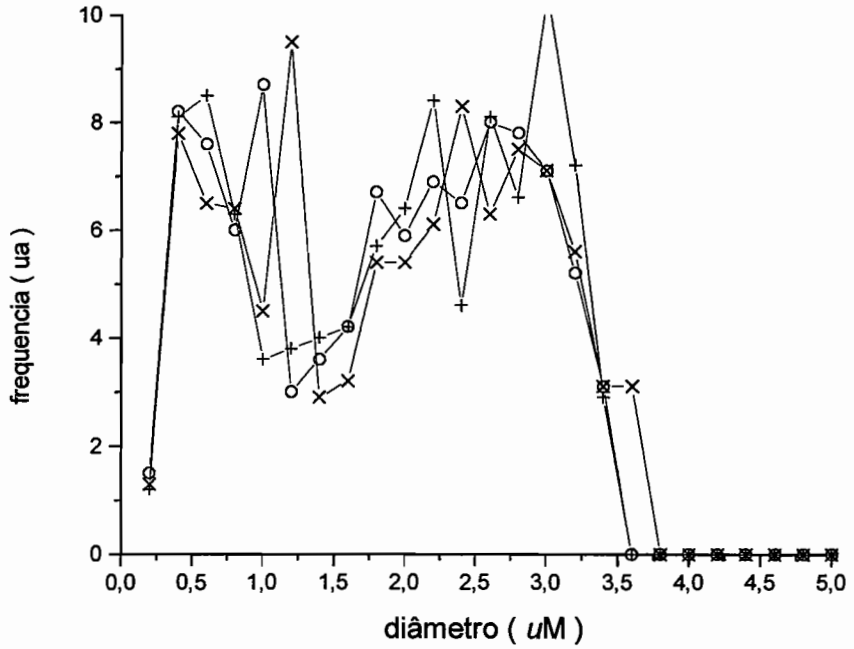


Figura 5.3 Diâmetros dos grãos mistos com sedimetria, três medições, valor médio de 1,9 μm.

A tabela 5.2 apresenta o diâmetro médio dos grãos de cada pó calculados a partir das distribuições acima, e a superfície específica calculada a partir densidade da alumina e do diâmetro dos grãos, assumindo que estes são esféricos.

Tabela 5.2 – Diâmetro médio e superfície específica para os dois tipos de grãos.

Grãos	diâmetro (μm)	S (m^2/g)
uniformes	0.38	4.7
mistos	1,9	1,6

O fabricante especifica o diâmetro médio de 0,4 μm para os grãos uniformes (pó A-1000SG) e de 3,0 μm para os grãos mistos (pó A-3000FL). Especifica ainda superfícies específicas obtidas pelo método de adsorção de nitrogênio (método BET): 8,8 m^2/g e 2,6 m^2/g para os grãos uniformes e mistos respectivamente[44]

O método BET fundamenta- se na relação entre o volume de um gás adsorvido na superfície de um meio poroso e a pressão aplicada ao gás. O volume de gás adsorvido está relacionado à superfície disponível para adsorção pela isoterma BET em um diagrama PV (pressão volume). A análise desta isoterma fornece uma medida da superfície de adsorção na escala do tamanho das moléculas do gás usado[49].

Esta medida de superfície é sensível à rugosidade nesta escala e, para os graõs de alumina aqui usados resultou em valores mais elevados que aqueles obtidos através da sedimetria, considerando os grãos esféricos e lisos. Optou-se aqui em usar o valor da superfície específica dos grãos de alumina obtido com adsorção de nitrogênio, pois o mesmo descreve com mais acuidade a superfície disponível para adsorção de moléculas de água.

Os tamanhos dos poros entre os grãos está relacionado ao diâmetro dos grãos e ao empacotamento destes. Entre os grãos uniformes tem-se um empacotamento similar ao de esferas idênticas. Admitiu-se que estes poros são esféricos e portanto caracterizados por um diâmetro igual a seis vezes a razão entre os valores medidos do volume total dos poros V_P e a superfície disponível nos poros de cada pastilha S_P. Esta razão é o inverso da superfície específica S_V, é chamada de raio hidráulico:

$$R_H = V_P/S_P = (S_V)^{-1}.$$

e resulta em um diâmetro de poro entre os grãos de cerca de 0,12 μm.

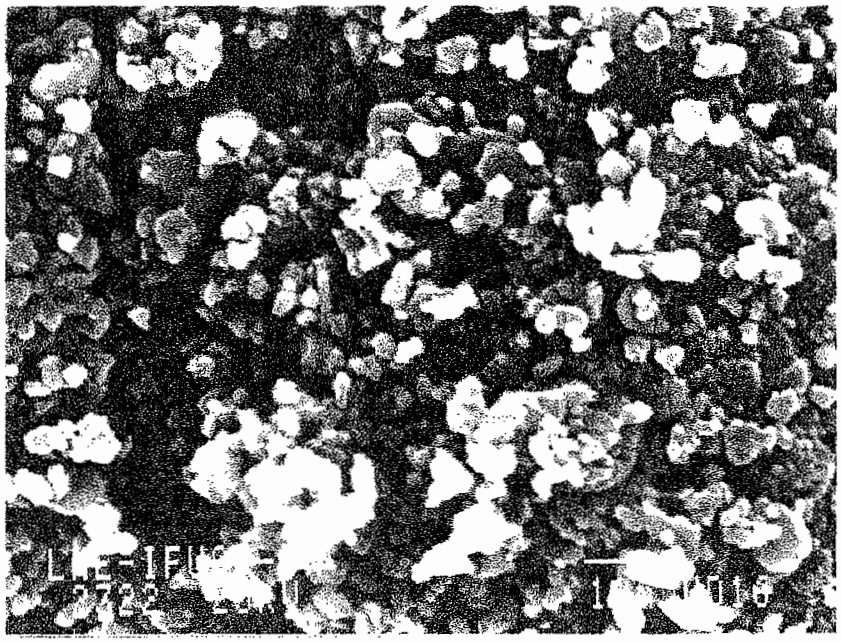
Os grãos mistos empacotam-se como esferas de tamanhos diferentes[50]. Para as pastilhas destes grãos, admitindo que os poros são esféricos com diâmetro médio igual a 6 R_H, obtém-se um diâmetro de poros entre os grãos de 0,27 μm.

Outras estimativas do diâmetro do poro a partir de argumentos geométricos simples foram examinadas:

- admitindo o empacotamento dos grãos como um arranjo cúbico simples de esferas idênticas chega-se a um diâmetro de poro igual a $(2^{1/2}-1)$ vezes o diâmetro médio dos grãos, ou seja 0,16 μm para os grãos uniformes e 1,2 μm para os grãos mistos;
- assumindo o fator de escala $[\phi/(1-\phi)]^{1/3}$, a raiz cúbica da razão entre os volume do espaço poroso e o volume ocupado pelos grãos em uma pastilha de pó, sendo ϕ a sua porosidade, obtém-se 0,4 μm de diâmetro para os poros entre os grãos uniformes e 1,9 μm entre os grãos mistos.

A estimativa para os tamanhos de poros entre os grãos uniformes a partir do raio hidráulico R_H é 25% inferior ao obtido com a hipótese de empacotamento de esferas idênticas. Para os grãos mistos a estimativa a partir de R_H é igual a um quarto do valor obtido com a hipótese de empacotamento de grãos idênticos com o diâmetro igual à média da distribuição. As diferenças entre os valores obtidos a partir de R_H e aqueles calculados com o fator de escala $[\phi/(1-\phi)]^{1/3}$ são ainda maiores. Optou-se então em usar a estimativa de diâmetro de poro a partir de R_H.

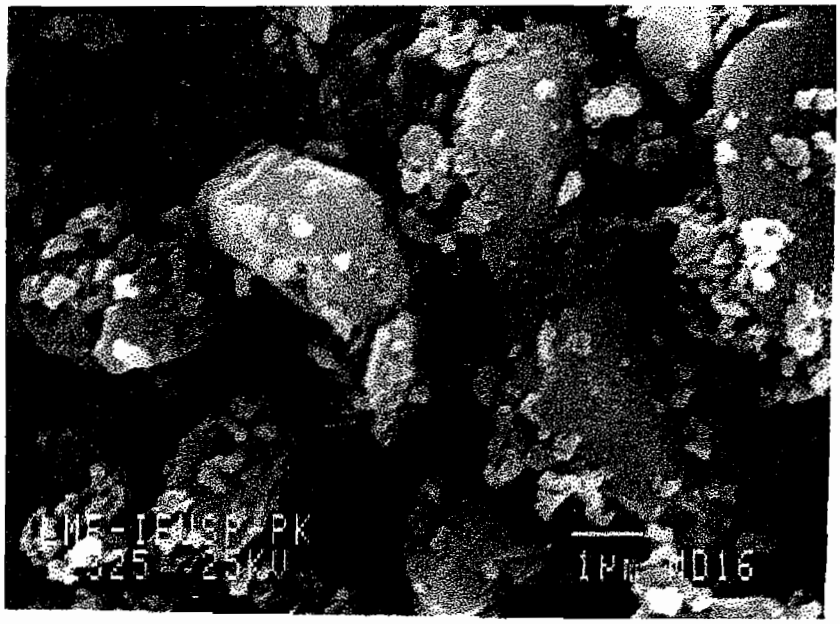
As microfotografias mostradas nas figuras 5.4 e 5.5, feitas no microscópio eletrônico de varredura do LME/DFGE - Laboratório de Microscopia Eletrônica do DFGE do IFUSP, corroboram as estimativas de diâmetros de grãos a partir de R_H.



1 μm

Figura 5.4 – Microfotografia de grãos uniformes.

Em especial, na figura 5.5 vê-se que os diâmetro dos poros entre os grãos mistos é determinado pelo tamanho dos grãos menores, em concordância com a determinação do diâmetro médio a partir do raio hidráulico.



1 μm

Figura 5.5 – Microfotografia de grãos mistos

As pastilhas de pó compactado foram feitas usando um cilindro oco de latão de comprimento 22,00 mm, com diâmetros externo e interno de 28,00 mm e 7,75 mm respectivamente. Fechando a base inferior deste compactador com uma tampa do mesmo material, na qual há um tarugo de 1,30 mm de comprimento, coloca-se pó solto com auxílio de uma espátula e de um funil. Obteve-se o primeiro conjunto de pastilhas (**F**An) usando um tarugo maior colocado na base superior para compactar o pó, manual e suavemente a princípio e depois submetendo-o a uma força de 3 toneladas-força aplicada por uma prensa hidráulica. A força exercida pela prensa hidráulica mostrou-se exageradamente grande, chegando a danificar o compactador algumas vezes. Decidiu-se então usar uma morsa manual no preparo dos conjuntos de pastilhas **F**Bn e **G**n. Por não haver necessidade de controle na compactação dos grãos, estas pastilhas compactadas sob uma força bem menor apresentaram aspecto similar às pastilhas **F**An.

Assim, foram preparados dois conjuntos - **F**A e **F**B - de pastilhas com os grãos uniformes do pó mais fino (**F**), A-1000SG (**F**An, $1<n<5$, e **F**Bn, $1<n<6$)), e um conjunto de pastilhas de grãos mistos do pó mais grosso (**G**) A-3000-FL (**G**n, $1<n<6$). Após a preparação, cada pastilha foi colocada em um tubo de vidro comum de massa

conhecida e diâmetro 10 mm. A descrição física destes conjuntos de pastilhas é apresentada nas duas subseções a seguir.

5.2.1 Pastilhas de grãos uniformes

A densidade de cada pastilha foi calculada a partir da massa e do volume da pastilha, este obtido pelo produto da seção transversal interna do compactador pela altura da pastilha. A altura da pastilha foi determinada pela diferença entre o comprimento total do cilindro e a soma das alturas dos tarugos das duas tampas. O volume do espaço poroso V_P é a diferença entre volume total da pastilha e o volume ocupado pela alumina. O volume de alumina é determinado a partir da massa da pastilha e da densidade desta substância: 3,97 g/cm^3. A porosidade ϕ é a razão entre o volume total da pastilha e o volume do espaço poroso.

As tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os valores destas grandezas para as pastilhas dos conjunto **F**An e **F**Bn. O diâmetro médio do poro em cada pastilha é 6 R_H. A superfície disponível para adsorção de água em cada pastilha é igual ao produto da massa de cada pastilha pela superfície específica medida.

Tabela 5.3 -Características das Pastilhas **F**An

pastilha	massa m (g)	densidade ρ (g/cm^3)	espaço poroso V_P ($\mu\ell$)	porosidade ϕ	diâm. poro (μm)
FA$_1$	0,9266	2,32	167	0,416	0,12
FA$_2$	0,8768	2,36	150	0,405	0,12
FA$_3$	0,8911	2,42	144	0,390	0,11
FA$_4$	0,8537	2,33	151	0,412	0,12
FA$_5$	0,8256	2,30	151	0,421	0,12

Tabela 5.4 - Características das Pastilhas **F**Bn

pastilha	massa m (g)	densidade ρ (g/cm^3)	espaço poroso V_P ($\mu\ell$)	porosidade ϕ	diâm. poro (μm)
FB$_1$	0,9174	2,05	217	0,484	0,16
FB$_2$	0,8988	2,09	202	0,471	0,15
FB$_3$	0,9658	2,11	215	0,469	0,15
FB$_4$	0,9478	2,16	200	0,455	0,14
FA$_5$	0,8981	2,16	189	0,455	0,14
FB$_6$	0,9130	2,15	195	0,459	0,15

Observa-se que as porosidades das pastilhas FAn são cerca de 15 % menores que as observadas para as pastilhas FBn. Isto se deve à diferença entre as forças aplicadas na compactação das pastilhas de cada conjunto. Esta diferença é irrelevante para os fins deste trabalho, como será mostrado no próximo capítulo.

Conhecido o volume do espaço poroso de cada pastilha, usou-se uma seringa descartável de 1 ml, com divisões de 20 μl para saturá-las com água.. Isso foi feito lentamente de modo a permitir que toda água fornecida fosse absorvida entre os grãos de pó.

A medida da massa das pastilha impregnadas com água permitiu determinar com maior precisão a quantidade de água absorvida e o coeficiente volumétrico de saturação inicial: $F = V_{AGUA} / V_{TOTAL}$. Após a medida das massas das pastilhas os tubos de vidro foram selados com parafilme e levados ao espectrômetro para obter as curvas de relaxação da magnetização nuclear da água impregnada.

Novas medida da massa de cada pastilha foram feitas depois de obtidas as curvas de relaxação, objetivando conferir eventuais perdas de água por evaporação. Estima-se que houve perdas de até 5 %.

Após cada medida da curva de relaxação foi feita uma secagem parcial de cada pastilha em uma estufa com sílica gel a 90° C durante uma hora. Após a secagem deixou-se resfriar as pastilhas até a temperatura ambiente, mediu-se a massa de cada uma, e foram selados os tubos para levá-los ao espectrômetro a fim de obter novas curvas de relaxação. Obtidas as curvas mediu-se novamente a massa das pastilhas antes da nova etapa de secagem.

Repetiu-se este ciclo até que houvesse água suficiente para obter uma relação sinal-ruído (S/N) mínima razoável no espectrômetro, cerca de 20 $\mu\ell$ (20×10^{-9} m^3).

O valor mínimo razoável para a relação S/N é 5 (cinco) para uma única medida. Esta relação pode ser melhorada por um fator de $N^{1/2}$, promediando N medidas. Para algumas amostras com pouca água foi necessário fazer uma média de até 32 medidas para cada ponto da curva de relaxação, promediadas, para obter uma curva de relaxação satisfatória.

Uma estimativa do volume de uma monocamada de água pode ser feita a partir da superfície total disponível para adsorção em cada pastilha e do diâmetro de uma molécula de água3,9 angstroms[51]. Sendo de 1 grama a massa aproximada de cada pastilha, conforme as tabelas 5.3 e 5.4, tem-se 3,2 x 10^{-9} m^3 para o volume de uma monocamada. Assim, 20 μℓ de água eqüivale a aproximadamente sete camadas de moléculas de água adjacentes à superfície entre os grãos uniformes.

5.2.2 Pastilhas de grãos mistos

As pastilhas de grãos mistos são descritas na tabela 5.5. Este conjunto de pastilhas apresenta uma maior dispersão nos valores das porosidades em relação à dispersão observada nos conjuntos de pastilhas de grãos uniformes.

Tabela 5.5 - Características das Pastilhas Gn

pastilha	massa m (g)	densidade ρ (g/cm³)	espaço poroso (μℓ)	porosidade ϕ	diâm.do poro (μm)
G_1	0,9063	2,63	116	0,337	0,29
G_2	1,2700	2,66	157	0,329	0,29
G_3	1,4198	2,81	147	0,291	0,24
G_4	1,2755	2,65	159	0,330	0,29
G_5	1,3027	2,61	172	0,344	0,31
G_6	1,4241	2,88	137	0,276	0,22

As curvas de relaxação para estas pastilhas foram obtidas da maneira descrita para os conjuntos de pastilhas de grãos uniformes. Para as pastilhas de grãos mistos 20 μℓ de água impregnada eqüivalem a cerca de 20 camadas de moléculas, levando em conta o diâmetro médio dos grãos igual a 1,9 μm, a superfície específica 2,6 m^2/g especificada pelo fabricante, e a massa de cada pastilha conforme se fez para as pastilhas com grãos uniformes.

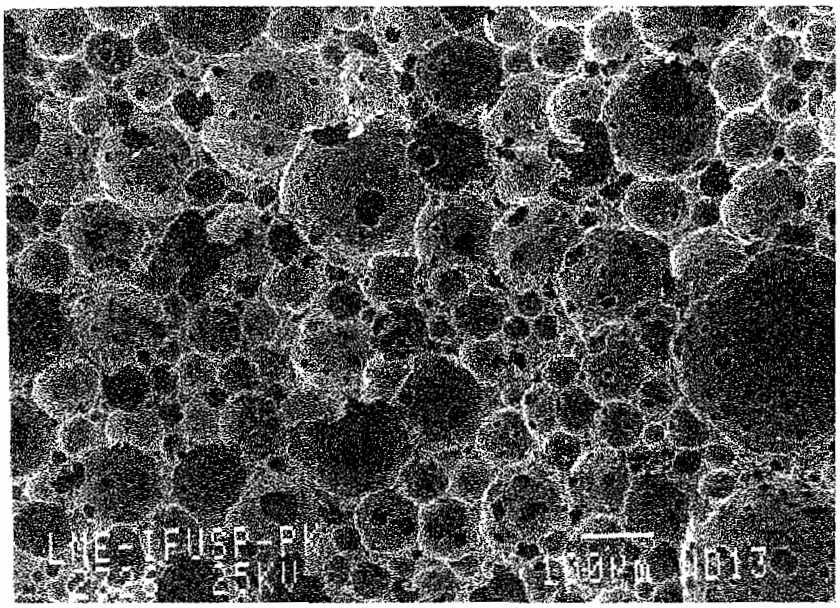
5.3 Blocos de espuma cerâmica

As espumas cerâmicas foram fabricadas a partir de uma mistura à temperatura ambiente dos dois tipos de pó de alumina com um surfactante e um gel polimérico. A composição química do surfactante e do gel, compostos orgânicos, bem como a

escolha das proporções destes ingredientes determinam a estrutura da espuma cerâmica e o diâmetro dos poros. A especificação destas composições, a proporção da mistura, e outros detalhes da fabricação da espuma cerâmica aqui usada fogem ao escopo deste trabalho.

Colocando a mistura em um becker, obtém-se bolachas de 12 cm de diâmetro e 8mm de altura, as quais são precozida a 100 °C. Em seguida as bolachas são sinterizadas a 1650 °C durante 3 horas, eliminando os compostos orgânicos usados inicialmente. A sinterização dá origem à espuma cerâmica de interesse, cuja porosidade é de cerca de 75 %, com poros aproximadamente esféricos e interconectados.

A microfotografia apresentada na figura 5.6 mostra que os poros da espuma cerâmica são aproximadamente esféricos, com diâmetro dos poros da ordem de 100 μm, e interconectados por gargantas. Na figura 5.7 vê-se detalhes da superfície de um poro. A superfície da alumina sinterizada é mais suave que a dos grãos, mas a espuma cerâmica apresenta uma rugosidade em escala maior, da ordem do diâmetro dos grãos. Esta rugosidade deve-se ao fato de que a sinterização provê a soldagem entre grãos adjacentes, não havendo fusão da substância. O ponto de fusão da alumina é 2054 °C[41].



100 μm

Figura 5.6 - Microfotografia da espuma cerâmica. Vê-se os poros esféricos e a interconexão entre eles.

Usando a técnica de intrusão de mercúrio, no LCE/DEMA - UFSCar, foi determinado um diâmetro de 30 μm para estes poros. Esta diferença pode ser explicada pelo fato da técnica de intrusão de mercúrio ser sensível ao diâmetro da garganta entre

os poros da espuma cerâmica. Estes dois valores serão comparados com os resultados obtidos com a técnica de relaxação da magnetização nuclear no próximo capítulo.

1 μm

Figura 5.7 - Espuma cerâmica, detalhe da superfície de um poro

Um primeiro conjunto de blocos de espuma cerâmica ($\mathbf{A_n}$), com seção quadrada de aproximadamente 6 mm de lado, e altura igual à espessura da bolacha, foi obtido cortando as bolachas com uma serra de disco de cobre diamantado, no LACIFID/DFN - Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Departamento de Física Nuclear do IFUSP. Obteve-se blocos ligeiramente escurecidos neste processo de corte.

Um outro conjunto de blocos ($\mathbf{B_n}$) foi cortado com uma serra mais fina no DEMA-UFSCar, obtendo-se blocos um pouco menos escurecidos, os quais foram submetidos a uma limpeza ultra-sônica com água destilada por cerca de duas horas, buscando eliminar, por cavitação, eventuais vestígios de óxido de cobre da serra.

Após o corte, refrigerado a água, os blocos foram deixados a secar em uma estufa a 90 ^{0}C com sílica gel por alguns dias, até que as massas medidas sucessivamente fossem iguais indicando estar completo o processo de secagem.

As medidas dos volume dos cada bloco foi feita usando um picnômetro de 50 ml. Esta medida permitiu também verificar a efetiva saturação de água

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação

impregnada em cada bloco. De fato, observou-se que os blocos de elevada porosidade e densidade menor que a da água continuavam a flutuar nos beckers após alguns dias, não havendo portanto absorção significativa de água. Experimentou-se então reduzir a viscosidade da água aquecendo-a até o ponto de ebulição em beckers, e verificou-se que em 10 minutos os blocos submergiam.

O picnômetro é um bulbo de vidro cuja tampa longa é atravessada por um capilar. Isto permite uma determinação precisa do volume do líquido em seu interior. Com o auxílio de uma balança, e conhecida a massa de um objeto de forma irregular, determina-se o seu volume a partir das diferenças entre as massas do bulbo totalmente cheio somente com o líquido usado, água por exemplo, e a massa do bulbo com parte da água ocupada pelo objeto. Imergindo um bloco de cerâmica saturado com água, o seu volume é determinado pela expressão:

$$V = \frac{M_{BA} - M_{BP} + m_{CA}}{\rho_A}$$

onde M_{BA} é a massa do bulbo totalmente cheio de água, M_{BP} é a massa do bulbo com o bloco de espuma cerâmica ocupando parte do volume da água, m_{CA} é a massa do bloco saturado com água e ρ_A é a densidade da água.

Além da medida dos volumes dos blocos, usou-se a medidas de volume com o picnômetro para conferir o grau máximo de saturação de água em cada bloco usando a expressão:

$$F_{MAX} = \frac{m_{CA} - m_{CS}}{(\phi V)\rho_A}$$

onde m_{CS} é a massa do bloco seco e ϕ a sua porosidade.

Nas tabelas 5.6 e 5.7 são apresentadas: a massa dos blocos dos conjuntos **An** e **Bn**, a densidade, o volume do espaço poroso e a porosidade. A determinação da densidade, do volume do espaço poroso e da porosidade foi feita da mesma forma usada para as pastilhas de pó.

Após a impregnação inicial máxima, os blocos foram colocados em tubos de vidro selados com parafilme e foram obtidas as curvas de relaxação. Mediu-se novamente a massa de cada bloco para verificar eventuais perdas de água por

evaporação. estima-se que houve perdas de até 5 % de água evaporada para as paredes do tubo nos blocos com mais de 50 % do espaço poroso preenchido com água.

Tabela 5.6 - Características dos blocos **An**

bloco	Massa (g)	densidade (g/cm^3)	espaço poroso (μℓ)	porosidade
A_1	0,6609	1,04	466	0,737
A_2	0,4766	0,92	398	0,768
A_3	0,5070	0,98	388	0,752
A_4	0,4609	0.90	395	0,773
A_5	0,5391	0.99	408	0,750
A_6	0,5826	0.90	497	0,772

Tabela 5.7 - Características dos blocos **Bn**

pastilha	Massa (g)	densidade (g/cm^3)	espaço poroso (μℓ)	porosidade
B_1	0,4086	0,97	316	0,755
B_2	0,4202	0,93	344	0,765
B_3	0,4494	1,04	320	0,738
B_4	0,4461	0,97	346	0,755
B_5	0,4603	0,92	383	0,768

Novas curvas de relaxação foram obtidas após a secagem parcial e progressiva dos blocos, feita em uma estufa com silica gel a 90 °C durante uma hora em cada etapa. Após cada secagem deixou-se resfriar os blocos até a temperatura ambiente. Mediu-se então as suas massas, obteve-se novas curvas de relaxação, e antes da nova etapa de secagem mediu-se novamente a massa de cada bloco.

A secagem e a obtenção de curvas de relaxação prosseguiu até que houvesse água suficiente para gerar uma relação sinal-ruído mínima razoável, cerca de 20 μℓ. Este volume de água, para poros com diâmetro 100 μm, equivale a duas mil camadas de moléculas de água adjacente à superfície. Fez-se esta estimativa a partir do volume do espaço poroso dos blocos, no qual estimou-se um milhão o número de poros por bloco, sendo o volume de uma monocamada de água 3×10^{-18} m^3. Admitiu-se que durante o processo de secagem a água distribuiu-se igualmente entre os poros devido à tensão superficial.

Após a obtenção das curvas de relaxação, alguns blocos dos dois conjuntos foram submetidos a duas lavagens com ácido clorídrico na concentração de 1 molar em beckers de 50 ml, cada uma seguida de enxágüe com água bi-destilada. Após este tratamento foram obtidas novas curvas de relaxação.

Estas descrições, das pastilhas e dos blocos, serão usadas no próximo capítulo na interpretação dos resultados.

Capítulo 6
RESULTADOS

Neste capítulo descreve-se o cálculo da relaxatividade longitudinal média $\langle\mu_1\rangle$ na seção 6.1. Em seguida determina-se $\langle\mu_1\rangle$ para as pastilhas pó com grãos uniformes na seção 6.2, valor usado aqui como referência, e na seção 6.3 obtém-se $\langle\mu_1\rangle$ para as pastilhas de grãos mistos. Finalmente obtém-se o diâmetro médio dos poros dos blocos de espuma cerâmica a partir da relaxatividade média $\langle\mu_1\rangle$ do pó com grãos uniformes e das curvas de relaxação, e fazendo o caminho inverso calcula-se a relaxatividade média dos blocos usando as curvas de relaxação e o diâmetro de poro estimado a partir das microfotografias na seção 6.4

6.1 Cálculo da relaxatividade longitudinal média

A relaxatividade longitudinal μ_1 é calculada a partir do grau de impregnação de água na amostra F, do tempo de relaxação T_1 medido, e do raio hidráulico R_H dos poros. Um valor mais preciso da relaxatividade é o valor médio $\langle\mu_1\rangle$ para vários tempos T_1 correspondentes a diferentes graus de impregnação F, como se vê a seguir. Uma curva de relaxação é o gráfico da amplitude do sinal de RMN S(t), o qual é proporcional à magnetização instantânea da amostra M(t). Um ajuste da exponencial simples:

$$S(t) = S_0 - 2\, S_1 \exp(-t/T_1) \qquad (1)$$

aos pontos da curva de relaxação, usando o método dos mínimos quadrados, permite determinar o valor do tempo de relaxação T_1 e do sinal S_0-2 S_1 medido logo após o pulso de 180°, correspondente a M(t=0). O parâmetro S_0, o valor médio do sinal para a magnetização de equilíbrio M_0, é determinado antes do antes do ajuste. A variável t é o tempo de inversão, o qual. variou em progressão geométrica desde alguns milisegundos até alguns segundos, em outras palavras entre $t << T_1$ e $t \approx 5\, T_1$. As curvas de relaxação são apresentadas com escala horizontal logarítmica, permitindo uma melhor visualização dos pontos obtidos experimentalmente.

A taxa de relaxação longitudinal da água impregnada nas amostras T_1^{-1} é a soma das taxas T_{1B}^{-1} da contribuição do volume ("bulk") para a relaxação e de T_{1S}^{-1} da contribuição da superfície. O tempo de relaxação T_{1B} da água maciça usada foi medido para várias temperaturas ambiente do laboratório, ajustando-se a reta:

$$T_{1B} = (1{,}14 \pm 0{,}26) + (0{,}066 \pm 0{,}001)\,\theta \qquad (2)$$

aos valores medidos, onde θ é a temperatura ambiente em °C. As curvas de relaxação foram obtidas à temperatura ambiente, a qual apresentou variações de ± 1 °C durante cada seqüência de medidas. Nas pastilhas de pó a contribuição da taxa de relaxação da água no volume T_{1B}^{-1} é muito pequena em relação taxa superficial T_{1S}^{-1}, fazendo com que sejam aproximadamente iguais os tempos de relaxação T_{1S} e T_1.

Para obter os gráficos T_{1S} versus F, rescreveu-se a equação (3-21) em função do raio hidráulico R_H:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \langle \mu_1 \rangle R_H^{-1} \frac{1}{F} \qquad (3)$$

e da contribuição superficial T_{1S}^{-1} para a taxa de relaxação:

$$\frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1B}} = \langle \mu_1 \rangle R_H^{-1} \frac{1}{F} \qquad (4)$$

chegando-se à equação de uma reta de inclinação b passando pela origem:

$$T_{1S} = \left[\frac{1}{\langle \mu_1 \rangle} R_H \right] F = b\,F \qquad (5)$$

A inclinação b de uma reta passando pela origem aos pontos experimentais do gráfico T_{1S} versus F de cada amostra permite determinar a relaxatividade média $\langle \mu_1 \rangle$ de cada amostra conhecido o raio hidráulico, ou seguindo o caminho inverso, determinar o diâmetro de poro conhecida a relaxatividade média.

6.2 Relaxatividade das pastilhas de grãos uniformes

As figuras 6.1 e 6.2 mostram as curva de relaxação da pastilha **FB**$_1$ impregnada com 93% de água, valor inicial, e com 14 %, valor após a última etapa de secagem. O caráter monoexponencial destas curvas, também observado nas demais amostras, sugere

fortemente que a relaxação deu-se no regime de difusão rápida limitada pela capacidade dos sorvedouros na superfície dos poros.

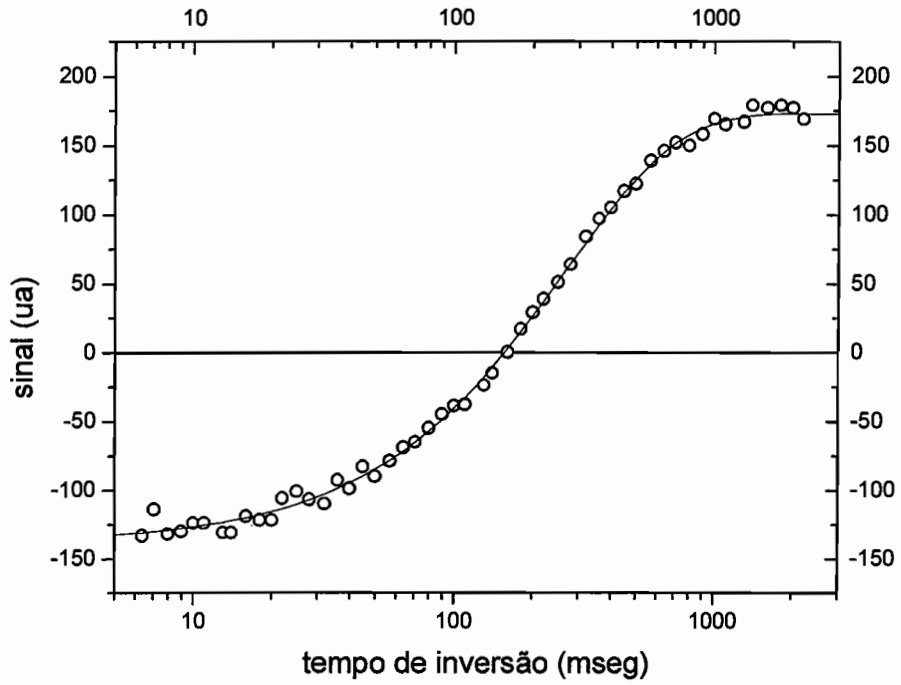


Fig. 6.1 – Curva de relaxação da pastilha FB_1 com 93 % de água impregnada, $T_1 = (0{,}265 \pm 0{,}004)$ s.

Devido à indeterminação da linha de base, observa-se que o módulo do sinal inicial de ajustado (S_0 -2 S_1) é inferior ao valor de S_0 calculado a partir da média dos pontos do sinal para a magnetização de equilíbrio. Isto não altera a determinação de T_1. Vê-se também que o valor do sinal de equilíbrio S_0 na figura 6.2 é cerca de dez vezes inferior ao da figura 6.1. Este sinal é proporcional à quantidade de água na amostra. A proporção exata entre os dois valores de S_0 não é verificada devido ao fato da amostra, no interior da bobina do circuito tanque apresentar graus diferentes de impregnação de água, e portanto permeabilidades magnéticas diferentes, alterando a indutância da bobina L, a sintonia do circuito tanque e a eficiência na detecção do sinal.

Foram obtidas sete curvas de relaxação para esta pastilha. Na figura 6.3 vê-se o gráfico T_{1S} versus F, construído a partir destas curvas.

O ajuste da reta da equação (5) para esta pastilha resultou em uma inclinação b = (0,264 ± 0,11) s. Conhecido o raio hidráulico da amostra, R_H = 0,0266 μm, tem-se a sua relaxatividade média: $\langle\mu_1\rangle$ = 0,101 μm/s.

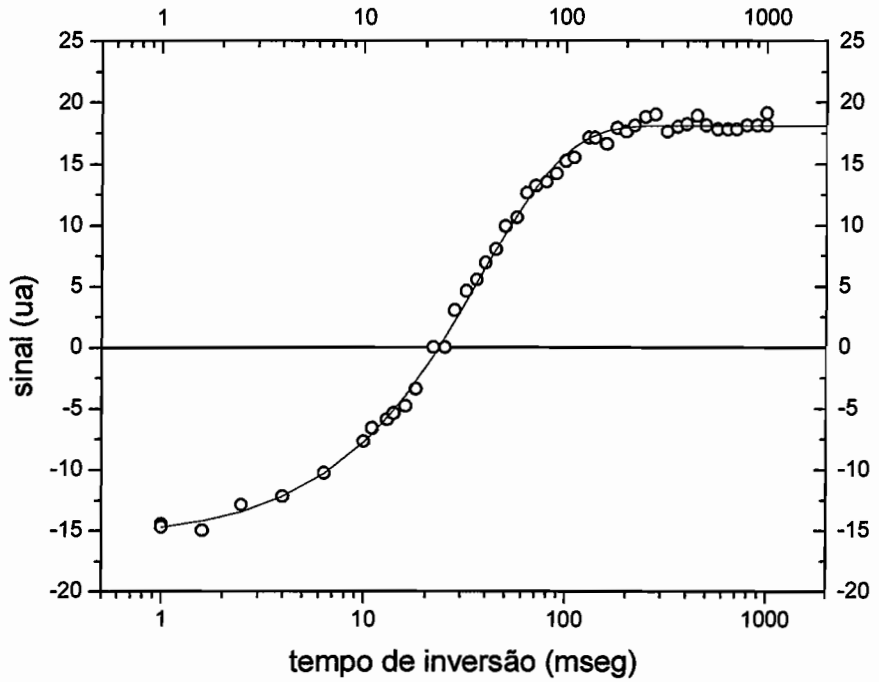


Fig. 6.2 – Curvas de relaxação da pastilha $\mathbf{FB_1}$ com 14 % de água impregnada, T_1 = (0,037 ± 0,001) s.

O ajuste da reta na figura 6.3, de acordo com a equação (5), resultou em uma inclinação b = (0,264 ± 0,11) s. Conhecido o raio hidráulico da pastilha, R_H = 0,0266 μm, tem-se a sua relaxatividade média: $\langle\mu_1\rangle$ = 0,101 μm/s.

A tabela 6.1 apresenta as relaxatividades médias das pastilhas de grãos uniformes dos conjuntos $\mathbf{FA_n}$ e $\mathbf{FB_n}$. Como esperado, as pastilhas $\mathbf{FA_n}$ de menor raio hidráulico R_H apresentam inclinações b menores que as observadas para as pastilhas $\mathbf{FB_n}$, mas a relaxatividade média em ambos os conjuntos são praticamente as mesmas.

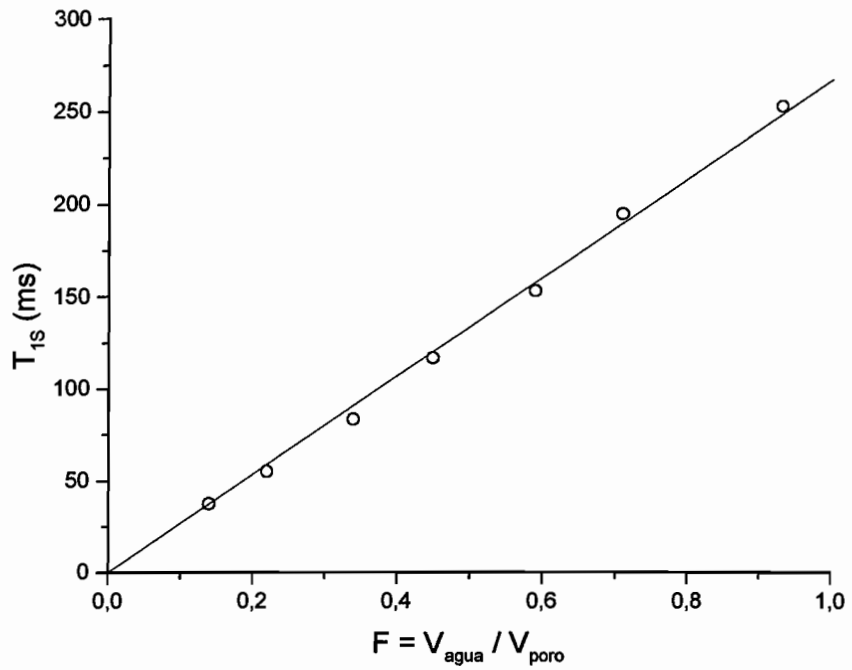


Fig. 6.3 – Tempos de relaxação T_{1S} versus grau de impregnação de água F na pastilha **FB**$_1$. Inclinação b = (0,264 ± 0,011) s da reta passando pela origem.

Tabela 6.1 – Relaxatividade média das pastilhas de grãos uniformes: $\langle\mu_1\rangle = R_H/b$

pastilha	**raio hidráulico** $R = V/S_{BET}$ **(μm)**	**inclinação b (s) da reta** T_{1S} **versus F**	**relaxatividade média** $\langle\mu_1\rangle$ **(μm/s)**
FA_1	0,0205	0,169±0.008	0,121
FA_2	0,0194	0,170±0.002	0,114
FA_3	0,0184	0,164±0.009	0,112
FA_4	0,0200	0,175±0.007	0,114
FA_5	0,0208	0,178±0.006	0,117
		média	**0,116±0.003**
FB_1	0,0266	0,264±0.005	0,101
FB_2	0,0262	0,268±0.005	0,098
FB_3	0,0253	0,234±0.005	0,108
FB_4	0,0240	0,264±0.011	0,092
FB_5	0,0234	0,259±0.004	0,090
FB_6	0,0243	0,249±0.005	0,098
		média	**0,098±0.006**

A relaxatividade média obtida para estes dois conjuntos de pastilhas deste pó, 0,10 μm/s, será usada como referência na discussão dos resultados obtidos para as outras amostras.

6.3 Relaxatividade das pastilhas de grãos mistos

As pastilhas de grãos mistos têm porosidade menor e diâmetros médios maiores que as pastilhas de grãos uniformes (ver seção 5.2.2), portanto absorvem menos água e apresentam maior facilidade para a evaporação da água impregnada. Verificou-se que estas pastilhas secaram mais rapidamente que as de grãos uniformes, e assim obteve-se um menor número de curvas de relaxação para elas.

Duas destas curvas para a pastilha de grãos G_1 impregnada com o valor inicial de 83% de água, e com 12% após a última etapa de secagem são mostradas nas figuras 6.4 e 6.5.

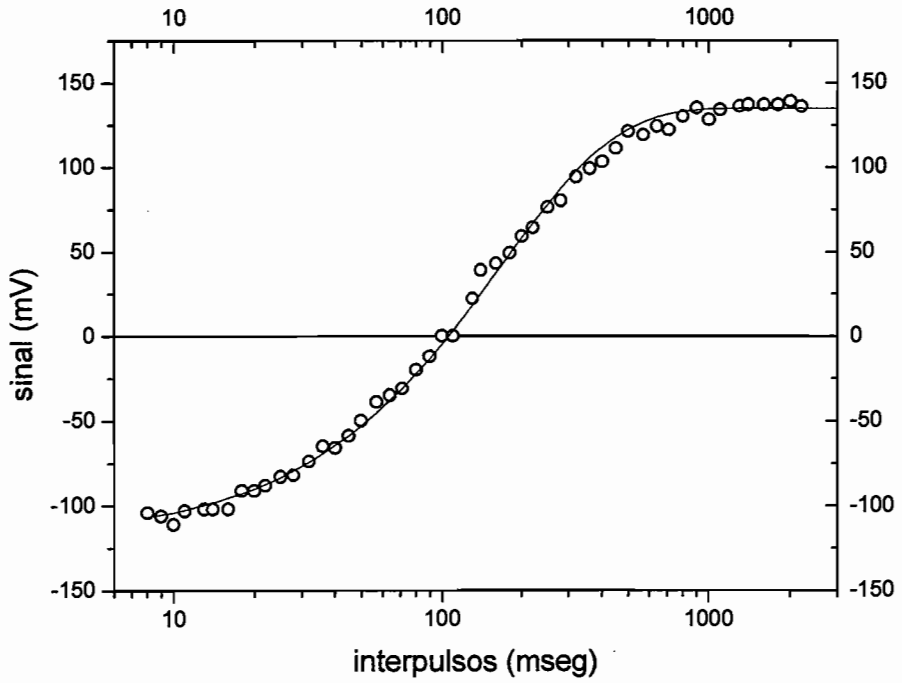


Fig. 6.4 Curva de relaxação da pastilha G_5 com 83 % de água impregnada $T_1 = (0{,}167 \pm 0{,}003)$ s.

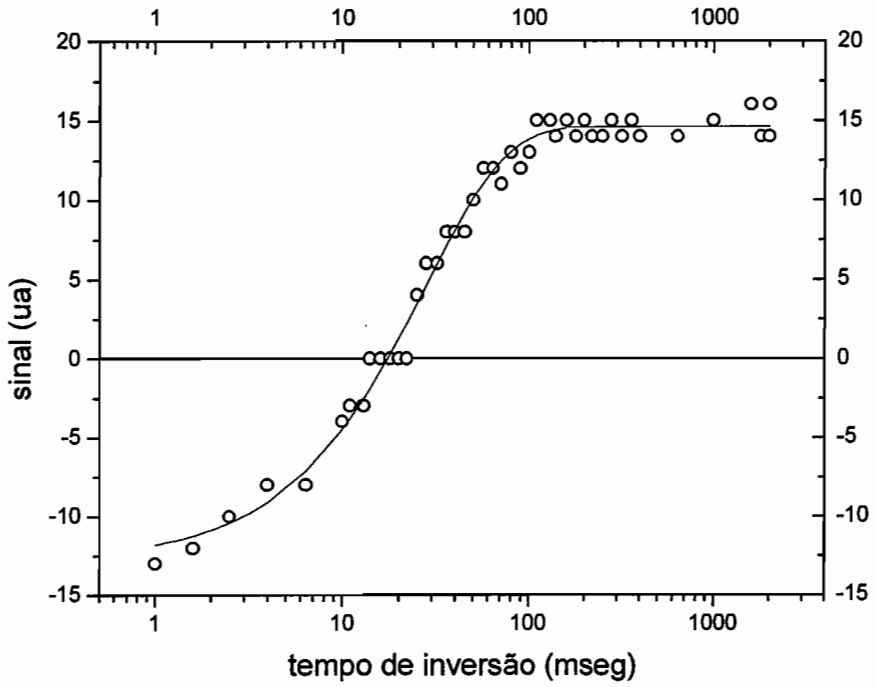


Fig. 6.5 Curva de relaxação da pastilha G_5 com 12 % de água impregnada $T_1 = (0{,}028 \pm 0{,}001)$ s.

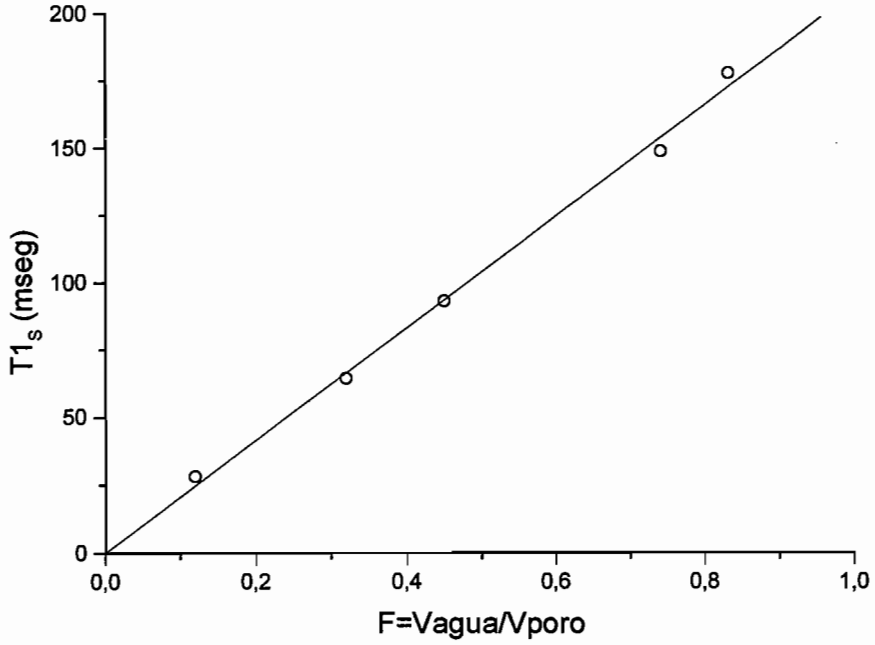


Fig. 6.6 Tempos de relaxação T_{1S} versus grau de impregnação de água F na pastilha G_5. Inclinação b = (0,206 ± 0,003) s da reta passando pela origem.

A figura 6.6 apresenta o gráfico T_{1S} versus F para esta pastilha, cujo raio hidráulico é 0,0507 μm. O ajuste da reta passando pela origem, equação (5), dá uma inclinação b = (0,206 ± 0,003) s, a qual corresponde à relaxatividade longitudinal média de $\langle\mu_1\rangle$ = 0,246 μm/s.

A tabela 6.2 mostra as relaxatividades médias obtidas para as pastilhas de grãos mistos, incluindo duas delas (**G_2** e **G_3**) que absorveram o dobro do volume de água que suportariam e estilhaçaram. Os resultados destas duas pastilhas não foram incluídos na média.

Tabela 6.2 - Relaxatividade média das pastilhas de grãos mistos[1]: $\langle\mu_1\rangle = R_H/b$

pastilha	**raio hidráulico R = V/S,BET (μm)**	**inclinação b (s) da reta T_{1S} versus F**	**relaxatividade média $\langle\mu_1\rangle$ (μm/s)**
G_1	0,0494	0,198±0,009	0,250
G_2	0,0475	(0,159±0,004)	(0,299)
G_3	0,0398	(0,135±0,002)	(0,294)
G_4	0,0479	0,187±0,002	0,256
G_5	0,0507	0,206±0,003	0,246
G_6	0,0370	0,157±0,003	0,243
		média	**0,247±0.007**

Como os dois tipos de pó têm a mesma composição química esta diferença entre as relaxatividades, a ser discutida no próximo capítulo, não era esperada..

6.4 Diâmetro de poro e relaxatividade da espuma cerâmica

Foram preparados dois conjuntos de blocos de espuma cerâmica, denominados **A_n** e **B_n**, os quais foram impregnados com água em ebulição e depois secados em etapas. Para cada amostra, a partir do grau de impregnação máxima e a cada etapa de secagem foram obtidas curvas de relaxação e determinados os tempos de relaxação T_1 respectivos.

[1] As pastilhas **G_2** e **G_3** foram impregnadas com com água além do dobro do volume do espaço poroso, e estilhaçaram. Estas pastilhas foram excluídas da média.

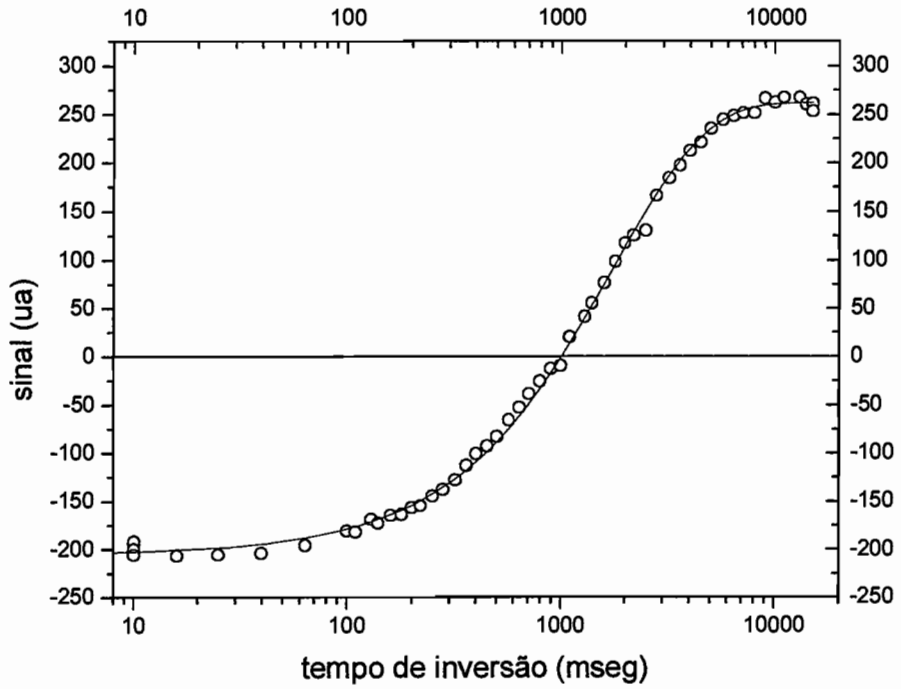


Figura 6.7 - Curva de relaxação do bloco $\mathbf{B_4}$ com 85 % de água impregnada T_1 =(1,74 ± 0,02) s.

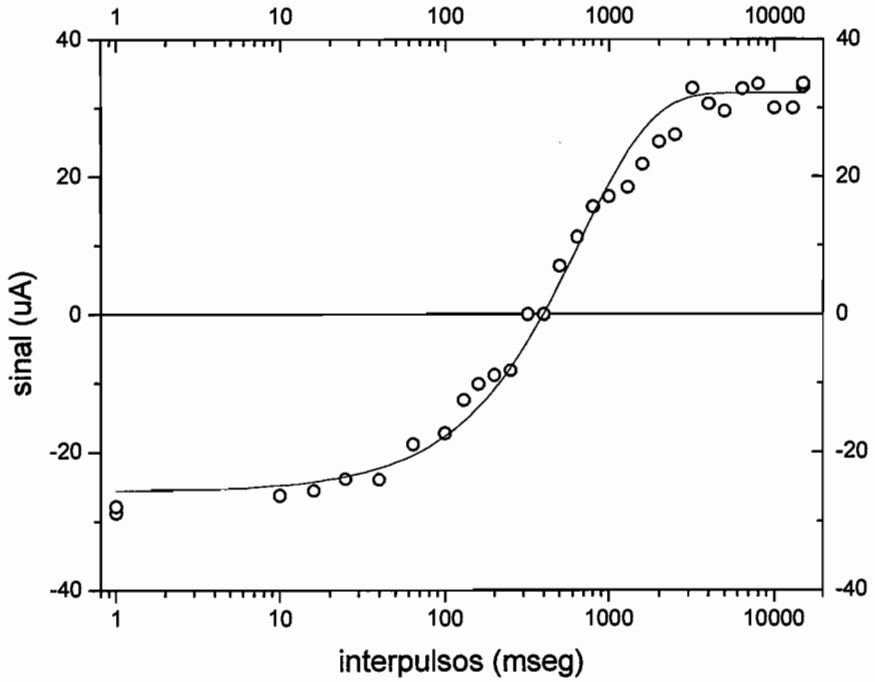


Figura 6.8 - Curva de relaxação do bloco $\mathbf{B_4}$ com 5 % de água impregnada T_1 = (0,68 ± 0,03) s.

As figuras 6.7 e 6.8 mostram as curvas de relaxação do bloco $\mathbf{B_4}$ inicialmente impregnado com o valor inicial de 85 %, e após a última etapa de secagem, de 5 % respectivamente.

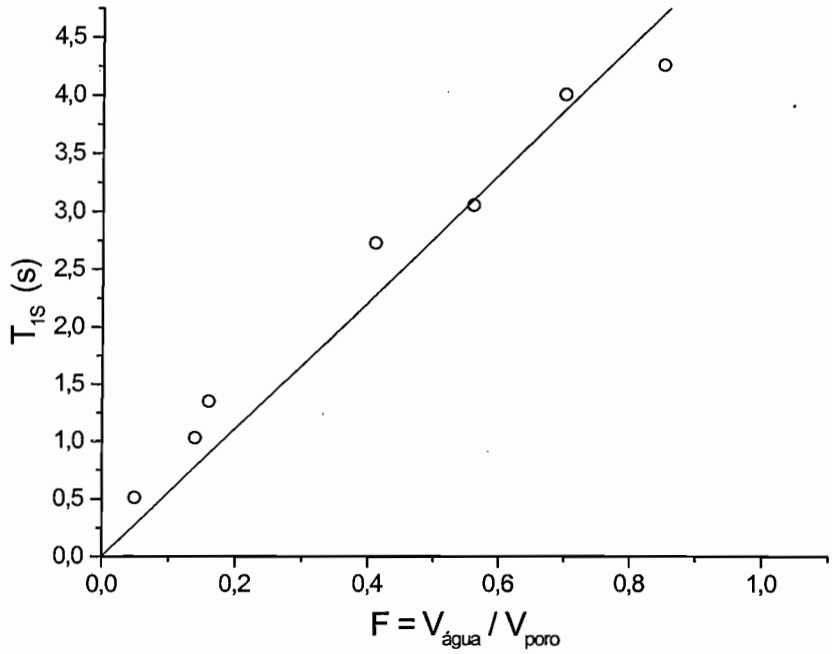


Fig. 6.9 – Tempos de relaxação T_{1S} versus grau de impregnação de água F no bloco $\mathbf{B_4}$
Inclinação b = (5,8 ± 0,2) s da reta passando pela origem.

A partir das sete curvas de relaxação obtidas para este bloco obteve-se o gráfico T_{1S} versus F mostrado na figura 6.9, cuja inclinação da reta ajustada é b = (5,8 ± 0,2) s. Admitindo que as superfícies da espuma cerâmica e do pó com grãos uniformes sejam idênticas do ponto de vista da relaxação da magnetização nuclear e tomando como referência a relaxatividade deste pó, a esta inclinação corresponde um diâmetro médio de poro de 3,5 μm de acordo com a equação (5).

Diâmetros médios semelhantes foram obtidos para os demais blocos cortados com serra de disco de cobre diamantado conforme mostra a tabela 6.3. Estes valores são duas ordens de grandeza inferiores ao valor estimados a partir das microfotografias e uma ordem

de grandeza inferior ao obtido por intrusão de mercúrio. Nesta tabela é mostrado o diâmetro médio de 6,6 μm obtido para o bloco $\mathbf{A_1}$, cortado com lâmina de aço. Este resultado levantou a suspeita de contaminação dos blocos por óxido de cobre durante o processo de corte com o disco, e a sugestão de lavar alguns dos blocos dos dois conjuntos $\mathbf{A_n}$ e $\mathbf{B_n}$ com ácido clorídrico objetivando livrá-los desta eventual contaminação.

Lavados com ácido os blocos $\mathbf{A_3}$, $\mathbf{A_4}$, $\mathbf{B_1}$, $\mathbf{B_3}$ e $\mathbf{B_4}$, foram obtidos diâmetros médios duas a três vezes maiores que os obtidos anteriormente, como se vê na tabela.

Tabela 6.3 - Diâmetro médio de poro da espuma cerâmica[2]: $\langle \mu_1 \rangle = R_H/b$

bloco	**inclinação b da reta T_{1S} versus F (s)**	**diâmetro médio de poro (μm)**
$\mathbf{A_1}$	11,0± 0.1	6,6
$\mathbf{A_2}$	5,2±0.4	3,1
$\mathbf{A_3}$	6,2±0.2	3,7
$\mathbf{A_4}$	7,4±0.1	4,4
$\mathbf{A_5}$	7,0±0.3	4,2
$\mathbf{A_6}$	10,0±0.6	6,0
	média	**4,3±1,0**
$\mathbf{B_1}$	6,4±0.7	3,8
$\mathbf{B_2}$	5,8±0.5	3,5
$\mathbf{B_3}$	4,9±0.3	2,9
$\mathbf{B_4}$	5,8±0.2	3,5
$\mathbf{B_5}$	5,6±0.3	3,4
	média	**3,4±0,3**
lavados c/ácido		
$\mathbf{A_3}$	14,4±0.6	8,6
$\mathbf{A_4}$	22,0±1.0	13,2
$\mathbf{B_1}$	19,5±1.2	11,7
$\mathbf{B_3}$	15,5±1.0	9,3
$\mathbf{B_4}$	17,3±0.8	10,4
	média	**10.6±1.6**

[2] **NOTA:** O bloco $\mathbf{A_1}$ foi cortado com lâmina de aço inoxidável e os demais com serra disco de cobre diamantado. A espuma cerâmica original é branca e assim ficou o bloco $\mathbf{A_1}$. As superfíciesexternas dos demais blocos tornaram-se escurecidas.

O bloco A_1 cortado com lâmina de aço pode ser considerado uma testemunha da bolacha da espuma cerâmica original. O seu diâmetro médio de 6,6 μm, valor diferente dos demais blocos indica que as propriedades da superfície dos grãos de pó com materiais orgânicos sinterizados em espuma cerâmica de alumina não são as mesmas da superfície dos grãos de alumina obtidos por calcinação a partir de hidróxido de alumínio.

Um outro modo de análise destes resultados é mostrado na tabela 6.4, a qual mostra a relaxatividade média de cada bloco calculada a partir da inclinação da reta ajustada aos pontos dos gráficos T_{1S} versus F usando a equação (5), e o diâmetro de poro de 100 μm estimado a partir das microfotografias.

Tabela 6.4 - Relaxatividade média dos blocos de espuma cerâmica[2]: $\langle\mu_1\rangle = R_H/b$

bloco	**inclinação b da reta T_{1S} versus F (s)**	**relaxatividade média $\langle\mu_1\rangle$ (μm/s)**
A_1	11,0±0.1	1,515
A_2	5,2±0.4	3,205
A_3	6,2±0.2	2,688
A_4	7,4±0.1	2,252
A_5	7,0±0.3	2,381
A_6	10,0±0.6	1,667
	média	**2,4±0.5**
B_1	6,4±0.7	2,604
B_2	5,8±0.5	2,874
B_3	4,9±0.3	3,401
B_4	5,8±0.2	2,874
B_5	5,6±0.3	2,976
	média	**2,9±0.2**
lavados c/ácido		
A_3	14,4±0.6	1,157
A_4	22,0±1.0	0,758
B_1	19,5±1.2	0,855
B_3	15,5±1.0	1,075
B_4	17,3±0.8	0,963
	média	**1,0±0.1**

Os blocos lavados com ácido apresentaram tempos de relaxação T_{1S} mais longos que o bloco testemunha $\mathbf{A_1}$, o que indica que a ação do ácido na superfície da espuma cerâmica neutralizou parte dos íons Fe^{3+}.

Observa-se que os blocos cortados com disco de cobre diamantado e lavados com ácido apresentam a menor relaxatividade média: 1,0 μm/s, uma ordem de grandeza acima do valor obtido para as pastilhas com grãos uniformes.

O bloco $\mathbf{A_1}$, testemunha da bolacha de espuma cerâmica original[2], apresenta a relaxatividade média de 1,5 μm/s, enquanto os blocos cortados com discos de cobre diamantado apresentam relaxatividades médias entre 2,4 e 2,9 μm/s, quase o dobro da obtida para $\mathbf{A_1}$. Pode-se afirmar então, que em alguma medida este processo de corte dos blocos alterou as propriedades da superfície da espuma cerâmica.

Estes resultados serão discutidos no próximo capítulo.

Capítulo 7
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este último capítulo começa com o cálculo da relaxatividade longitudinal da alumina a partir da aproximação de Kleinberg ao modelo de KST (seção 7.1). Em seguida discute-se os valores da relaxatividade longitudinal obtidos para os grãos uniformes e para os grãos mistos (seção 7.2), o uso da relaxatividade para a determinação do diâmetro de poro da espuma cerâmica a partir de medidas de T_1 (seção 7.3) e as perspectivas para novos trabalhos (seção 7.4).

7.1 Relaxatividade longitudinal prevista

A partir da concentração de íons Fe^{3+} presentes na alumina comercial aqui usada, de acordo com a equação (3-17):

$$\langle \mu_1 \rangle = h \frac{n_M}{T_{1M} + \tau_M}$$

tem-se uma relaxatividade prevista $\langle \mu_1 \rangle = 0{,}027$ μm/s, onde:

- $h \approx 3{,}8$ angstroms, o diâmetro estimado de uma molécula de água[51], é a espessura da monocamada de água adjacente à superfície dos grãos. Somente os prótons nesta monocamada estarão sujeitos à influência dos íons Fe^{3+};

- $n_M \approx 750$ ppm, é a fração de prótons na superfície da alumina sujeitos à influência de íons Fe^{3+}. É a razão entre a área de influência de cada íon, equivalente a um círculo com 2,7 angstroms de raio (a distância próton-Fe^{3+})[51], e a área média ocupada por cada íon, equivalente a um círculo de diâmetro 212 angstroms (veja seção 5.1);

- $\tau_M \approx 0{,}67$ μs, é o tempo de permanência de uma molécula adsorvida na superfície[51];

- $T_{1M} \approx 10$ μs, é o tempo de relaxação de um próton conjugado a um íon Fe^{3+}, dado pela equação (3-13):

$$\frac{1}{T_{1M}} = \left(\frac{A_D}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{15} \; 6 \; \tau_{C1}$$

onde τ_{C1} é o tempo de correlação de um próton conjugado ao íon Fe^{3+}, dado pela equação (3-15):

$$\frac{1}{\tau_{C1}} = \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_{S1}}$$

na qual $\tau_{S1} \approx 4{,}5 \times 10^{-11}$ s é o tempo de relaxação longitudinal do elétron[51].

O valor previsto, igual a um quarto do valor medido para as pastilhas de pó com grãos uniformes (veja tabela 6.1), indica que apenas o mecanismo da interação dipolar dos prótons com os íons Fe^{3+}, hipótese assumida na previsão e válida para superfícies com frações de sítios ocupados por **CPs** duas ordens de grandeza superiores não explica totalmente a influência da superfície para a relaxação.

7.2 Relaxatividade longitudinal média dos grãos de pó

Os dois tipos de pó têm a mesma composição química (ver seção 5.1), assim esperava-se que eles apresentassem a mesma relaxatividade longitudinal média $\langle \mu_1 \rangle$. Os resultados apresentados na tabela 6.1 mostraram o valores de 0,11 μm/s para $\langle \mu_1 \rangle$ dos grãos uniformes e 0,25 μm/s para os grãos mistos.

Para discutir estes resultados optou-se em usar o valor de $\langle \mu_1 \rangle$ obtido para os grãos uniformes como referência, pois a determinação deste parâmetro pressupõe uma estimativa de diâmetro de poro e esta é mais claramente definida nas pastilhas de grãos uniformes, como foi visto na seção 5.2.

De acordo com o fabricante, os dois tipos de grãos têm diferentes percentuais de alumina alfa, de estrutura estável, e de alumina gama, de transição[33]. Dá-se o nome genérico de alumina gama às diversas estruturas cristalinas existentes nas aluminas de transição obtidas em diferentes faixas de temperaturas de calcinação do minério do qual elas são extraídas.

O pó de grãos uniformes tem 95 % de alumina alfa, espécie inerte do ponto de vista da adsorção de água, e 5 % de aluminas de transição, espécies higroscópicas. O pó de grãos mistos tem 2% de alumina gama. Esta pequena diferença não é suficiente para explicar os resultados obtidos para a relaxatividade dos dois tipos de grãos.

Por outro lado, admitindo que as pastilhas de grãos mistos tem o diâmetro de poro determinado pelos grãos menores, cujo diâmetro é similar ao dos grãos uniformes, obtém-se uma relaxatividade média de 0, 12 μm/s, bem próxima à obtida para as pastilhas de grãos uniformes.

7.3 Diâmetro médio de poro e relaxatividade da espuma cerâmica

O diâmetro médio de poro para a espuma cerâmica (veja tabela 6.3), determinado a partir da relaxatividade $\langle\mu_1\rangle$ do pó com grãos uniformes e de medidas de T_1, uma ordem de grandeza abaixo do valor estimado a partir das microfotografias, indica que as superfícies da alumina calcinada (pó) e sinterizada (cerâmica) têm características diferentes, e portanto relaxatividades diferentes.

Entre as possíveis diferenças entre as superfícies dos grãos e da espuma cerâmica podem ser citadas:

- a rugosidade da superfície da espuma cerâmica observada na escala de μm (veja figura 5.7). É conhecido o fato de que para escalas menores as aluminas sinterizadas têm superfícies menos rugosas, mais suaves, que a superfície dos grãos de pó calcinado;
- a possibilidade dos blocos de espuma cerâmica terem sido contaminados no processo de corte da bolacha com impurezas paramagnéticas do disco de cobre diamantado;
- a eliminação parcial de íons Fe^{3+} nos blocos de cerâmica submetidos à lavagem com ácido;
- a uma maior concentração de defeitos paramagnéticos na superfície da espuma cerâmica em relação à superfície dos graõs, surgida no processo de sinterização.

Admitindo a possibilidade de que hajam de fato tais diferenças entre as superfícies dos grãos e da espuma cerâmica, mostrou-se interessante calcular a relaxatividade deste último material, cujos resultados foram apresentados na tabela 6.4. Nesta tabela observa-se que as relaxatividades médias $\langle\mu_1\rangle$ dos blocos de espuma cerâmica apresentam valores entre 10 e 30 vezes maiores que os das pastilhas de pó com grãos uniformes. Esta diferença reforça a hipótese de que as superfícies são diferentes.

Levando em conta a rugosidade da espuma cerâmica na escala de μm, a superfície disponível para a adsorção de água aumenta. Admitindo um modelo geométrico simples para esta rugosidade, como a incrustação de hemisférios de diâmetro igual a 1 μm na superfície de poros esféricos lisos de 100 μm, obtém-se uma superfície em cada poro duas vezes maior que a de um poro esférico liso. Esta correção para a superfície implica em reduzir o raio hidráulico à metade, cuja conseqüência é situar os valores da relaxatividade média obtidos para os blocos de espuma cerâmica entre 5 e 15 vezes menores que o valor de referência aqui adotado, a relaxatividade dos grãos uniformes.

O fato dos blocos cortados com disco de cobre diamantado apresentarem relaxatividades médias superiores à do bloco testemunha $\mathbf{A_1}$, sugere ter havido contaminação da espuma cerâmica com impurezas paramagnéticas da serra disco, e mais dificilmente a penetração nos poros da espuma cerâmica de grãos submicrométricos oriundos das aparas do corte em suspensão na água destilada usada na refrigeração da serra durante o corte. O aumento da concentração de impurezas paramagnéticas e da superfície disponível para adsorção de água são eventos que fazem aumentar a relaxatividade média da espuma cerâmica dos blocos submetidos a este processo de corte, em relação ao valor obtido para o bloco testemunha $\mathbf{A_1}$ cortado com lâmina de aço.

A constatação posterior de relaxatividades médias menores para os blocos lavados com ácido em relação ao bloco testemunha indica a eliminação parcial de impurezas paramagnéticas através de reações químicas como a combinação de íons Fe^{3+} na superfície com íons Cl^- do ácido impregnado nos poros.

A sinterização da mistura de pó com materiais orgânicos na fabricação das espumas cerâmicas em alguma medida altera a superfície da alumina. Diferentes concentrações de

defeitos paramagnéticos na superfície podem explicar a diferença entre as relaxatividades distintas obtidas para os graõs de pó e para as espumas cerâmicas, materiais de mesma composição química. Estes defeitos, comuns na superfície de óxidos metálicos são de difícil mensuração.

7.4 Perspectivas

As medidas da relaxação da magnetização nuclear longitudinal da água impregnada nas pastilhas de grãos e em blocos de espuma cerâmica de alumina mostraram-se sensíveis às características da superfície destes meios porosos. As diferenças entre as relaxatividades longitudinais média $\langle\mu_1\rangle$ obtidas para os grãos e para a espuma cerâmica, a partir do diâmetro médio de poro e de medidas dos tempos de relaxação T_1 por uma lado reflete essa sensibilidade.

Os resultados obtidos na determinação do diâmetro de poro médio da espuma cerâmica a partir da relaxatividade dos grãos de pó indicam a necessidade de obter uma melhor compreensão dos processos que levam à transformação dos grãos de pó em espuma cerâmica. Estes processos em alguma medida alteram as características da superfície da alumina com sensíveis reflexos na determinação dos tempos de relaxação.

A elaboração de uma metodologia robusta para a determinação de diâmetros de poros usando esta técnica, e o desenvolvimento de outras aplicações de RMN para caracterização de meios porosos, são projetos que podem ser descritos em três etapas[1]:

- determinação de possíveis medidas sensíveis aos estados do fluido e às estruturas do meio poroso;
- especificação do relacionamento das propriedades do meio poroso com as grandezas que podem ser observadas experimentalmente;
- desenvolvimento de uma metodologia para estimar tais grandezas a partir dos dados obtidos em medições.

[1] WATSON, A T & CHANG, C T P - Characterizing porous media with NMR methods, **Progress in NMR Spectroscopy**, 31, 343 (1997).

Deste trabalho constam as duas primeiras etapas: a escolha de medidas do tempo de relaxação longitudinal T_1 da água impregnada em alumina e a relação dos valores medidos deste parâmetro com os diâmetros de poros através da relaxatividade $\langle\mu_1\rangle$. A última etapa, o desenvolvimento de uma metodologia robusta para estimar diâmetros tem como limitação maior a sensibilidade da técnica às características químicas e morfológicas da superfície dos poros. Esta sensibilidade indica a necessidade de uma melhor compreensão da transformação do pó em espuma cerâmica e a realização de medidas em um universo de amostras bem caracterizadas de materiais com diversidade de composição química e de tamanhos de poros. Esta última etapa poderá será feita em futuro próximo.

Apêndice 1

Autocorrelação da orientação relativa de dois dipolos em uma mesma molécula em reorientação browniana

A interação dipolar apresentada na sub-seção 2.3.1, pode ser descrita pelo operador alfabeto $\mathbf{H}_D = (\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C} + \mathbf{D} + \mathbf{E} + \mathbf{F})$, onde:

$\mathbf{A} = I_Z^1\, I_Z^2\, (1 - 3\cos^2\theta)\, A_D$

$\mathbf{B} = -\,(^1/_4)\,(I_+^1\, I_-^2 + I_-^1\, I_+^2)\,(1 - 3\cos^2\theta)\, A_D$

$\mathbf{C} = -\,(^3/_2)\,(I_+^1\, I_Z^2 + I_Z^1\, I_-^2)\,\mathrm{sen}\theta\,\cos\theta\,\exp(-i\phi)\, A_D$

$\mathbf{D} = -\,(^3/_2)\,(I_-^1\, I_Z^2 + I_Z^1\, I_-^2)\,\mathrm{sen}\theta\,\cos\theta\,\exp(i\phi)\, A_D$

$\mathbf{E} = -\,(^3/_4)\,(I_+^1\, I_+^2)\,\mathrm{sen}^2\theta\,\exp(-2i\phi)\, A_D$

$\mathbf{F} = -\,(^3/_4)\,(I_-^1\, I_-^2)\,\mathrm{sen}^2\theta\,\exp(2i\phi)\, A_D$

Em coordenadas esféricas $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}\,(r, \theta, \phi) \equiv (r, \Omega)$ estes seis termos têm os operadores de spin I_Z e $I_\pm = I_X \pm I_Y$ e as cinco funções de posição relativa:

$G_0(t) = A_D\,(1 - 3\cos^2\theta) = 2\,A_D\,Y_2^0\,[\Omega(t)]$

$G_{\pm1}(t) = -\tfrac{3}{2}\,A_D\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta\,\exp(\pm i\,\varphi) = -\tfrac{1}{2}\,A_D\,Y_2^{\pm1}[\Omega(t)]$

$G_{\pm2}(t) = -\tfrac{3}{4}\,A_D\,\mathrm{sen}^2\,\theta\exp(\pm 2\,i\varphi) = -\tfrac{1}{4}\,A_D\,Y_2^{\pm2}\,[\Omega(t)]$

sendo : $A_D = \dfrac{\mu_0}{4\pi}\dfrac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{r^3}$, a constante de acoplamento dipolar, em unidades de energia, e Y_l^m os harmônicos esféricos.

Assumindo que a molécula seja rígida, sendo a distância entre os spins r = b fixa e a posição relativa entre os dois parceiros dependerá apenas da reorientação browniana da molécula no líquido.

Assumindo ainda que esta reorientação seja isotrópica e processada em pequenos passos (colisões fracas), a densidade de probabilidade $P[\Omega(t)]$ de encontrar o parceiro móvel na posição relativa $\Omega(t) \equiv [\,\theta(t), \phi(t)\,]$ sobre a superfície de uma esfera de raio unitário em relação ao outro fixo no centro da esfera é a mesma para qualquer ponto, então:

$P[\Omega\,(t)] = \tfrac{1}{4}\,\pi$

Em um instante qualquer a média de ensemble das funções $G_\varepsilon(t)$ é nula, com $\varepsilon = 0, \pm1$, e ±2. Isso significa que as funções de autocorrelação $R(\tau)] = \langle G_\varepsilon(t), G_\varepsilon(t+\tau)\rangle$ tendem a zero à medida que τ cresce, admitindo que o sistema seja ergódico.

O cálculo da função de autocorelação $R(\tau)$ pressupõe o conhecimento da densidade de probabilidade condicional $P(\Omega_0 \mid \Omega, \tau)$ de encontrar o parceiro móvel em Ω no instante $t + \tau$, sabendo que ele estava em Ω_0 no instante t. Uma molécula se autodifudindo em um líquido, através de pequenos passos, obedece à 2ª lei da difusão de Fick[1], ou equação de difusão:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\mathbf{r}, t) = D\nabla^2 g(\mathbf{r}, t)$$

sendo $g(\mathbf{r},t)$ a densidade de probabilidade de encontrar uma molécula na posição $\mathbf{r}$ no instante t.

Calcular-se-á $P(\Omega_0 \mid \Omega, \tau) = g(r,\Omega,\tau)$, admitindo o vínculo (1), a condição de contorno (2) e a condição inicial (3) abaixo:

1. o parceiro móvel se desloca somente sobre a superfície da esfera unitária, o que eqüivale a descartar o primeiro termo do operador laplaciano, reduzindo-o ao operador de Legendre $=_r$ (resto do laplaciano) e a equação de difusão reduzida escreve-se como::

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\mathbf{\Omega}, t) = D_r h(\mathbf{\Omega}, t)$$

onde D_r é o coeficiente de difusão rotacional, e $h(\Omega,t) \equiv g(r,\Omega,t)$ para r fixo;

2. A função $h(\Omega,t)$ é normalizada: $\int h(\mathbf{\Omega}, t) = 1$.

3. No instante t=0 o parceiro móvel está na posição Ω_0:
$h(\Omega,0) = \delta(\Omega - \Omega_0)$, sendo $\delta(\Omega-\Omega_0)$ a função delta de Dirac.

Os esféricos harmônicos $Y_l^m(\mathbf{\Omega})$ são autofunções do operador de Legendre ∇r com autovalores $-l(l+1)$, sendo l um número inteiro positivo:

$$\nabla_r^2 Y_l^m(\mathbf{\Omega}) = -l(l+1) Y_l^m(\mathbf{\Omega})$$

[1] ATKINS, P W – **PHYSICAL CHEMISTRY**, 6 th ed, Oxford, 1998, p.751.

Expressando h(Ω,t) como uma série de esféricos harmônicos:

$$h(\mathbf{\Omega},t)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}b_l^m(t)Y_l^m(\mathbf{\Omega})$$

o problema reduz-se a encontrar os coeficientes $b_l^m(t)$. Levando esta série à equação de difusão reduzida, tem-se para quaisquer valor das grandezas independentes Ω e t:

$$\sum_l\sum_m Y_l^m(\mathbf{\Omega})\frac{d}{dt}b_l^m(t)=D_r\sum_l\sum_m b_l^m(t)\nabla_r^2Y_l^m(\mathbf{\Omega})$$

$$\sum_l\sum_m\left[\frac{d}{dt}b_l^m(t)+D_rl(l+1)b_l^m(t)\right]Y_l^m(\mathbf{\Omega})=0$$

e devem ser nulos implica todos os coeficientes de $Y_l^m(\mathbf{\Omega})$:

$$\frac{d}{dt}b_l^m(t)+D_rl(l+1)b_l^m(t)=0$$

cujas soluções gerais são da forma $b_l^m(t)=C_l^m\exp[-l(l+1)D_rt)$ com coeficientes C_l^m constantes independentes do tempo, donde:

$$h(\Omega,t)\sum_l\sum_m C_l^mY_l^m(\Omega)\exp[-l(l+1)D_rt]$$

As constantes C_l^m são determinadas a partir das condições inicial e de contorno, expressando δ(Ω-Ω₀) como uma série de esféricos harmônicos $Y_l^m(\mathbf{\Omega})$:

$$\delta(\Omega-\Omega_0)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\delta_m^lY_l^m(\Omega\Omega$$

onde os coeficientes δ_l^m são obtidos multiplicando ambos os lados da expressão acima por $Y_l^m(\mathbf{\Omega})$, e integrando sobre a superfície da esfera.

Usando a ortogonalidade dos harmônicos esféricos:

$$\int Y_l^m(\mathbf{\Omega})Y_q^m(\mathbf{\Omega})d\mathbf{\Omega}=\begin{cases}N_l^m & \text{para } q=l \text{ e } n=m;\\ 0 & \text{caso contrário.}\end{cases}$$

com dΩ = senθ dθ dϕ, a integral acima torna-se

$$\iint_{\substack{0\le\theta\le\pi\\0\le\phi\le2\pi}}Y_l^m(\theta,\phi)Y_q^m(\theta,\phi)\operatorname{sen}\theta d\theta d\phi\text{, e tem-se:}$$

$$N_l^m=\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}$$

Como $\delta_l^m = (N_l^m)^{-1} Y_l^m(\mathbf{\Omega_0})$, volta-se à densidade de probabilidade condicional:

$$P(\mathbf{\Omega_0} \mid \mathbf{\Omega}, t) = \sum_l \sum_m (N_l^m)^{-1} Y_l^m(\mathbf{\Omega_0}) Y_l^m(\mathbf{\Omega}) \exp[-l(l+1)D_r t]$$

O cálculo da função de autocorrelação $R(\tau)$ resulta em:

$$R(\tau)\langle G_{\pm\varepsilon}(t) G^*_{\pm\varepsilon}(t+\tau)\rangle = \langle | G_{\pm\varepsilon}(t) |^2 \rangle \exp\left(-|\tau| / \tau_c\right)$$

onde $\tau_c = [l(l+1)D_r]^{-1} = (6D_r)^{-1}$ é o tempo de correlação, e as médias $\langle | G_{\pm\varepsilon}(t) |^2 \rangle$ são:

$$\langle | G_0(t) |^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} 4 A_D^2 N_2^0 = \frac{4}{5} A_D^2$$

$$\langle | G_{\pm 1}(t) |^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} A_D^2 N_2^1 = \frac{3}{10} A_D^2$$

$$\langle | G_{\pm 2}(t) |^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{16} A_D^2 N_2^2 = \frac{3}{10} A_D^2$$

Uma interpretação plausível do tempo de correlação τ_C é feita a partir da expressão $\langle x^2 \rangle = 2\,D\,t$ para a média quadrática do deslocamento na direção **x** de uma partícula em difusão. Como nas vizinhanças de uma posição $\mathbf{\Omega_0}$ os deslocamentos na superfície da esfera de raio unitário podem ser considerados aproximadamente planos, tem-se:

$$\langle \theta^2 + \phi^2 \rangle = 4\,D_r\,t$$

Em um intervalo de tempo $t = \tau_C = (6\,D_r)^{-1}$, a molécula sofrerá uma reorientação média de $\sqrt{2/3}$ radianos, aproximadamente 47° perdendo assim a "memória" do seu estado anterior.

Bibliografia

1. DULLIEN, F A L – **POROUS MEDIA – Fluid transport and pore structure,** 2nd ed, Academic Press.

2. DASHEN, RD et al, - T_1 - permeability correlations, **AIJ Conference Proceedings, 154**, 37 (1987)

3. BORGIA, G C & FANTAZZINI, P – Magnetic resonance in porous media: an established interdisciplinary discipline, **Magnetic Resonance Imaging 19**, 293 (2001).

4. BROWNSTEIN, KR & TARR, CE - Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, **Physical Review, A19**, 2446 (1979)

5. BROWN, J A et al – **Western gas sands project, Los Alamos NMR well loggin tool development -FINAL REPORT**, appendix A, 1985.

6. MILLS, I et al - **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**, Blackwel Scientific Publications (sponsored by IUPAC), 1988,
   apud HENNEL, J W & KLINOWSKI, J –**Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance**, Longman Sci & Tech, 1993.

7. HENNEL, J W & KLINOWSKI, J – **Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance**, Longman Sci & Tech, 1993.

8. BLOCH, F – Nuclear Induction, **Phys. Rev. 70**, 460 (1946),
   apud HENNEL, J W & KLINOWSKI, J (Ref. 7, p.91)

9. BLOMBERGEN, N; PURCELL, E M & POUND, R V – Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, **Physical Review** 73, 679 (1948)
   apud HENNEL, J W & KLINOWSKI, J - (Ref. 7, p.93).

10. CHANDLER, D – **Introduction to modern statistical mechanics,** 1987.

11. FREEMAN, R – , **A handbook of nuclear magnetic resonance**, Longman, 2nd ed., 1996.

12. BLOMBERGEN, N; PURCELL, E M & POUND, R V (BPP) - Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, **Physical Review 73**, 679 (1948);

    SOLOMON, I - Relaxation Processes in a system of two spins, **Physical Review, 99**(2), 559 (1955).
    apud HENNEL, J W & KLINOWSKI, J - (Ref. 7).

13 DULLIEN, F A L – **POROUS MEDIA – Fluid transport and pore structure,** 2nd ed, Academic Press, 1992, p. ix

14. LOWELL, S & SHIELDS, J E – **Powder surface area and porosity,** 3rd ed, Champman & Hall. 1991, p.3.

15. BLOCH, F– Nuclear Relaxation in gases by surface catalysis, **Phys. Rev. 83**, 1062, (1951).

16. BROWN, R J S - **Pet. Trans. AIME 207**, 262 (1956), apud Borgia et al – **Il Nuovo Cimento 14 D (7)**, 745 (1992).

17. BROWN, R J S & FATT, I – Measurements of fractional wettability of oilfield rocks by the nuclear magnetic relaxation method, **Pet. Trans. AIME 207**, 262 (1956),

apud BROWN, J A et al – **Western gas sands project, Los Alamos NMR well loggin tool development -FINAL REPORT**, 1985.

18. ZIMMERMAN, J R; HOLMES, B G & LASATER, J A - A study of adsorbed water on silica gel by nuclear resonance techniques, **J. Phys. Chem. 60**, 1157 (1956).

19. ZIMMERMAN, J R $ BRITTIN, W E – NMR studies in multiple phase systems: lifetime of a water molecule in an adsorbing phase of silica gel, **J. Phys. Chem. 61**, 1328 (1957).

20. WOESSNER, D E & ZIMMERMAN, J R - Nuclear transfer and anisotropic motional spin phenomena: realxation time temperature dependence studies of water adsorbved on silica gel IV - **J. Phys. Chem. 67**, 1590 (1963).

21 ZIMMERMAN, J R & LASATER, J A - NMR studies of adsorbed water on silica gel III - **J. Phys. Chem. 62**, 1157 (1958).

22. DEVEREUX, O F - **Nature 215**, 614 (1967)

23. ODAJIMA, A & SOHMA, J - **J. Chem. Phys 31**, 276 (1959).

24. SHAW, T M & ELSKIN, R H - **J. Chem. Phys 21**, 265 (1953).

TANAKA, K & YAMAGATA, K - **Bull. Chem. Soc. Japan**, 28, 90 (1955), apud ODAJIMA, A & SOHMA, J - ibidem.

25. BROWNSTEIN, K R & TARR, C E – Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion, **J.Magn.Reson. 26**, 17 (1977)

26. KORRINGA, J; SEEVERS, D O & TORREY, H C (KST) – Theory of spin pumping and relaxation in systems with a low concentration of electron spin resonance centers, **Phys, Rev. 127 (4)**, 1143 (1962).

27. WINKLER, H - **Kolloid-Z 161**, 127 (1958), apud KST.

28. KLEINBERG, R L – Chap. 9 - Nuclear Magnetic Resonance, in WONG, P-Z (ed) – **Methods in the Physics of Porous Media**, Academic Press, 1999.

29. GALLEGOS, D P et al - A NMR technique for the analysis of pore structure: application to materials with well-defined pore structure, **Journal of Colloid and Interface Science 119**, 127 (1987).

30. SPOSITO, G - **THE CHEMISTRY OF SOILS**, Oxford, 1989.

31. HANUS, F & GILLIS, P - Relaxation of water adsorbed on the surface of silica powder, **Journal of Magnetic Resonance 59**, 437 (1984).

32. HENRICH, V E & COX, P A - **The surface science of metal oxides**, Cambridge, 1996.

33. HALPERIN, WP et al - Magnetic Resonance relaxation analysis of porous media, in KLAFTER, J & DRAKE, JM (eds) - **Molecular dynamics in restricted geometries**, John Wiley, 1989 (cap. 11)

34. BORGIA, G C et al - Ceramic microstructure detected by NMR relaxation and imaging of fluids in the pores, **Magnetic Resonance Imaging 14**, 899 (1996).

35. KLEINBERG, R L et al - Mechanisms of NMR relaxation of fluids on rocks, **Journal of Magnetic Resonance A 108**, 206 (1994).

36. BORGIA, G C et al - Diffuson-weighted spatial information from 1H relaxation in restricted geometries, **Il Nuovo Cimento 14 D (7)**, Nuovo 7623 (1991).

37. WATSON, A T & CHANG, C-T - Characterizing porous media with NMR methods, **Progress in NMR Spectroscopy**, 31, 343 (1997).

38. FUKUSHIMA, E & ROEDER, S B W - **Experimental pulse NMR :a nuts and bolts approach**, Addison-Wesley , 1981.

39. PAIVA, M S V - **Construção de um gerador de pulsos programável para experiências de RMNp**, Dissertação de Mestrado, IFQSC-USP, 1984.

40. GLADDEN, L F - NMR in chemical engineering: principles and applications, **Chemical Engineering Science, 49 (20)**, 3339 (1994).

41. LIDE, D R (ed.) - **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, 78th ed., 1997.

42. SIMPSON, J H & CARR, H Y – Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water, **Physical Review 111**, 1201 (1958).

43. CHEN, C-N & HOULT, DI – **Biomedical Magnetic Resonance Technology**, Adam Hilger, 1989, p. 309

44. ALCOA INDUSTRIAL CHEMICALS, **North American Calcined Aluminas**, catálogo, S/D.

45. BLOOR, D et al – **The Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon**, 1994.

46. SOUZA SANTOS, P et al - Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, **Materials Research, 3**, 104 (2000).

47. ATHERTON, N M – **Principles of Electron Spin Resonance**, Prentice-Hall, 1993.

48. SIENKO, M J & PLANE, R A – **Chemistry**, 2nd ed., McGraw-Hill, 1961.

49. ATKINS, P W - **Physical Chemistry**, 6ª ed., Oxford Univ. Press, 1998.

50. SANTOS ORTEGA, F - **Aspectos da reologia e empacotamento de suspensões cerâmicas à base de Al_2O_3**, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, UFSCar, 1997, p. 66.

51. KORB, J-P et al. – Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores, **Physical Review E 60(3)**, 3097 (1999),