

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

STEFANO CALABREZ MENDES

RMN de ^1H no domínio do tempo para estudos de difusão molecular de
líquidos confinados em sistemas porosos não consolidados

São Carlos
2023

STEFANO CALABREZ MENDES

RMN de ^1H no domínio do tempo para estudos de difusão molecular
de líquidos confinados em sistemas porosos não consolidados

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Instituto de Física de São Carlos da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Bacharel em Física Computacional.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de
Azevêdo – IFSC USP.

São Carlos
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Mendes, Stefano Calabrez

RMN de ^1H no domínio do tempo para estudos de difusão molecular de líquidos confinados em sistemas porosos não consolidados / Stefano Calabrez Mendes; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo -- São Carlos, 2023.

28 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física Computacional) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. ^1H RMN-DT. 2. difusão molecular. 3. biomassa modificada para adsorção de metais. I. Azevedo, Eduardo Ribeiro de, orient. II. Título.

RESUMO

O presente estudo concentra-se na aplicação da ressonância magnética nuclear de hidrogênio no domínio do tempo (^1H RMN-DT) para investigar a difusão molecular e os gradientes internos de campo magnético em matéria orgânica não consolidada, mais especificamente em bagaço e biomassa de cana-de-açúcar modificados com o propósito de adsorção de metais pesados. O propósito é elucidar o impacto de metais pesados, tais como cobre e cromo, nas propriedades de difusão da biomassa. A análise compreendeu a avaliação dos sinais de Ressonância Magnética Nuclear obtidos das amostras por meio da sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Ao comparar os sinais provenientes de amostras de biomassa com e sem a presença de metais pesados, observaram-se discrepâncias. Essa disparidade tornou-se mais evidente com a execução da inversão de Laplace nos dados de decaimento, evidenciando um tempo de relaxamento T_2 mais reduzido nas amostras de biomassa contendo metais. Adicionalmente, uma série de experimentos CPMG com tempos ao eco variáveis foi conduzida para estimar as distribuições de gradientes internos nas amostras. Os resultados indicaram gradientes mais pronunciados nas amostras de biomassa com metais, sugerindo regiões de maior adsorção de metal dentro da biomassa. Em síntese, este estudo atesta a aplicabilidade das técnicas ^1H RMN-DT para a investigação de difusão molecular e gradientes internos de campo magnético em matéria orgânica não consolidada. As descobertas proporcionam percepções valiosas sobre o comportamento de fluidos confinados e a distribuição de metais pesados em amostras de biomassa, realçando o potencial destas técnicas para a caracterização e otimização de materiais utilizados em processos de remediação ambiental e adsorção de poluentes.

Palavras-chave: ^1H RMN-DT. difusão molecular. biomassa modificada para adsorção de metais.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	Spin na presença de um campo magnético e magnetização	7
1.2	Origem do sinal de ressonância e sua detecção	8
1.3	Interação entre spins e tempos de relaxação T_1 e T_2	9
1.4	Revertendo efeitos de inomogeneidades estáticas de campo – Eco de Spin	11
1.5	Efeito da difusão no sinal de RMN - Experimentos de Stejskal e Tanner	12
1.6	Gradientes internos e expressão mais geral para o T_2	13
2	OBJETIVOS	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1	Bagaço de cana e suas modificações	15
3.2	Tamanho dos poros e estrutura	16
3.3	Preparação das amostras para os experimentos de RMN	17
3.4	Experimentos de Multi-CPMG	17
3.5	Transformação inversa de Laplace (ILT)	19
4	RESULTADOS	21
4.1	Comparação dos sinais da amostra pré e pós centrifugação	21
4.2	Comparação da amostra de PSB saturada com cobre e a PSB pura e da SBTEA saturada com cromo e SBTEA pura.....	22
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
	REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO/ REVISÃO DA LITERATURA

A técnica de ressonância magnética nuclear se baseia na análise do comportamento dos spins do núcleo quando submetidos a uma certa configuração de campos magnéticos. Em geral, o material a ser estudado é imerso em um campo magnético externo com intensidade constante e então são aplicados campos magnéticos perpendiculares que variam no tempo e o sinal proveniente dos spins é observado. As características desse sinal dependem da interação com os campos magnéticos aplicados e de propriedades magnéticas da amostra e sua análise permite compreender propriedades dos materiais em estudo, por exemplo, se contêm íons metálicos, se é poroso e quais os tamanhos dos poros e até quão boa é a difusão de um líquido em seu interior etc. Assim, para compreender melhor a relação entre os sinais adquiridos e as propriedades dos sistemas estudados se faz necessário apresentar antes de forma resumida os fundamentos básicos da RMN.

1.1 - Spin na presença de um campo magnético e magnetização

O spin é o momento angular intrínseco de uma partícula, propriedade da matéria, sendo um dos fundamentos da ressonância magnética pois está relacionado diretamente com o momento magnético ($\vec{\mu}$) por (1).

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (1), \quad \gamma \rightarrow \text{razão giromagnética}$$

Da segunda lei de newton para rotação, temos que:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\tau} \quad (2)$$

Lembrando que o torque sofrido por uma partícula de momento magnético $\vec{\mu}$ imersa no campo magnético é dado por:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (3)$$

Combinando as três últimas equações temos a equação de movimento de um momento magnético imerso em um campo magnético, que serve de base para a compreensão dos princípios e mecanismos que são usados nos experimentos:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4)$$

A solução dessa equação para um campo magnético estático em uma das direções mostra que o momento magnético executa um movimento de precessão em torno do campo magnético, isso está esquematizado na figura abaixo, com frequência ω , tal que:

$$\omega = \gamma |\vec{B}| \quad (5)$$

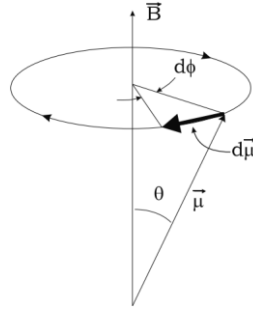


Figura 1. Precessão do momento magnético em torno do campo

Fonte: BROWN (8)

Na prática o vetor magnetização (soma vetorial dos momentos magnéticos de todos os prótons) é a grandeza observada experimentalmente, sendo calculada por:

$$\vec{M} = \mu_{próton} \times \text{densidade spins} \times \text{polarização} \rightarrow \left(\frac{h\gamma}{2\pi} \frac{B}{2kT} \right) \quad (6)$$

A polarização explicita a diferença entre a quantidade de spins alinhados e anti-alinhados com o campo magnético, que para um sistema em equilíbrio térmico leva em consideração a estatística de Boltzmann, onde k é a constante de Boltzmann e o T é a temperatura.

1.2 - Origem do sinal de ressonância e sua detecção

Como ilustrado acima, o momento magnético está precessionando em torno do campo magnético externo $\vec{B}$ com frequência ω , mas para realizar os experimentos e detectar algum sinal é necessário aplicar rapidamente um outro campo magnético externo em ressonância e perpendicular ao primeiro, pois dessa forma os spins precessionarão em torno desse segundo campo e chegarão a uma posição em que o seu sinal pode ser detectado (spins perpendiculares ao campo principal).

O segundo campo ($\vec{B}_1$) é dependente do tempo e é aplicado em ressonância com o sistema de spins, sendo gerado por um conjunto de bobinas perpendicular ao que gera o campo principal, também chamado de $\vec{B}_0$. As bobinas que produzem o campo $\vec{B}_1$ são as usadas para captar o sinal dos spins e isso acontece com base na Lei de Faraday-Lenz, ou seja,

quando o fluxo magnético varia em uma bobina temos uma tensão induzida. A figura abaixo mostra um conjunto de momentos magnéticos girando próximos a uma espira, fazendo com que o fluxo magnético varie no tempo e demonstrando como o sinal de ressonância é gerado.

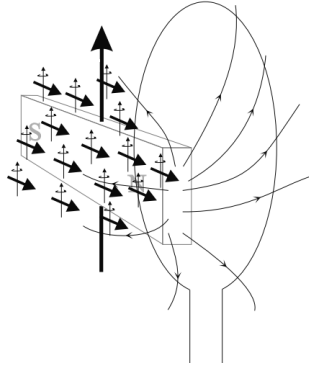


Figura 2. Momentos magnéticos girando próximos a uma espira

Fonte: BROWN (8)

$$\varepsilon = -\frac{d\phi}{dt} \quad (7)$$

1.3 – Interação entre spins e tempos de relaxação T_1 e T_2

Até agora os efeitos de interação entre os spins não foram considerados, mas para descrever de maneira mais fiel os dados obtidos nos experimentos essas interações são muito importantes. Modificando a equação (4) teremos dois comportamentos, um para a magnetização perpendicular ao campo magnético principal e outro para a paralela (Equações de Bloch):

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (8) \quad \frac{d\vec{M}_\perp}{dt} = \gamma \vec{M}_\perp \times \vec{B} - \frac{\vec{M}_\perp}{T_2} \quad (9)$$

Um dos efeitos das interações entre spins nucleares é o estabelecimento do que se conhece como tempos de relaxação. Há dois tempos de relaxação que envolvem mecanismos independentes e são denominados tempo de relaxação spin-rede (T_1) e tempo de relaxação spin-spin (T_2).

O tempo T_1 é uma medida do tempo para os spins entrarem em equilíbrio térmico com a rede. A mecânica quântica prevê que na presença do campo $\vec{B}_0$, há dois estados possíveis para o momento magnético de um spin $\frac{1}{2}$, que corresponde a componente z alinhada ou anti-alinhada com o campo. Uma vez que a separação de energia entre essas duas situações é menor que a energia térmica (kBT), as excitações térmicas fazem com que o spin possa estar

em qualquer um desses estados. Por se tratar de um ensemble estatístico, a configuração dos spins no estado de equilíbrio térmica (número de spins alinhados e anti-alinhados) segue o previsto pela estatística de Boltzmann Gibbs. Porém, o estabelecimento desse estado de equilíbrio térmico não é instantâneo e depende da efetividade com que os momentos magnéticos da vizinhança de um dado spin tem de gerar campos magnéticos locais flutuantes que levem a transições entre os estados para estabelecer o equilíbrio térmico. Em outras palavras a interação dos spins com a vizinhança (rede) e a temperatura do sistema definem o tempo de relaxação spin rede T_1 . A figura abaixo exemplifica a volta ao equilíbrio da magnetização inicialmente no plano transversal.

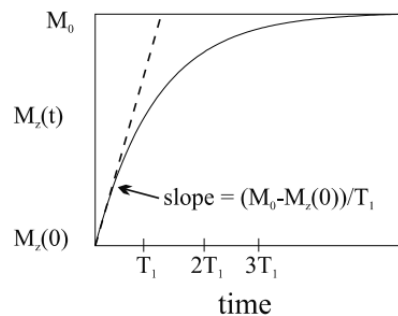


Figura 3. Evolução da magnetização (direção transversal para a longitudinal) e tempo T_1

Fonte: BROWN (8)

O tempo T_2 é uma medida de tempo em que os spins perdem coerência, ou seja, começam a precessionar em frequências diferentes até que a magnetização resultante seja nula. Isso acontece justamente pela interação dos spins com seus vizinhos, afinal cada spin tem um momento magnético que influencia localmente os vizinhos que por sua vez sentem um campo magnético ligeiramente diferente e precessionam com velocidades angulares diferentes (equação 5) levando a uma decoerência. No entanto, é importante frisar que essas heterogeneidades locais no campo magnético devido a interação spin-spin não são estáticas, mas flutuam no tempo já que o sistema está a uma temperatura finita. De qualquer forma o efeito médio final é a decoerência do sistema levando a um estado sem magnetização transversal quando o equilíbrio térmico é atingido. A perda de magnetização transversal é mostrada na figura abaixo.

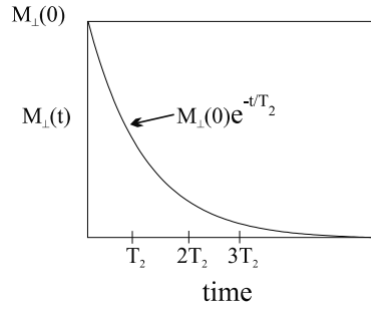


Figura 4. Perda de coerência da magnetização transversal e tempo T_2

Fonte: BROWN (8)

1.4 – Revertendo efeitos de inhomogeneidades estáticas de campo – Eco de Spin

O sinal detectado no experimento de ressonância é o da magnetização transversal e como visto anteriormente ele decai de forma exponencial, com tempo característico T_2 . Na prática o que observamos é um sinal que decai mais rapidamente ainda, com um tempo $T_2^* \rightarrow \left(\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'}\right)$, onde o T_2' corresponde ao tempo para a defasagem causada pela inhomogeneidade no próprio campo externo $\vec{B}_0$. Como forma de contornar esse problema e visto que é causado por uma inhomogeneidade estática no campo, a sequência ‘eco de spin’ foi criada.

O eco de spin consiste em um pulso $\frac{\pi}{2}$, um tempo de espera τ , um pulso π e mais um tempo de espera τ . O pulso $\frac{\pi}{2}$ pode ser interpretado como uma ativação do campo perpendicular $\vec{B}_1$ em ressonância com a frequência de precessão dos spins com uma duração específica para fazer com que os spins saiam do sentido do campo principal e passem a ficar perpendiculares a ele (ângulo de $\frac{\pi}{2}$ rad). O pulso π faz com que a magnetização precesse em torno do campo $\vec{B}_1$ em 180 graus. O Efeito principal do pulso π é basicamente inverter o momento magnético, o que se traduz na inversão da frequência de precessão. Assim, se o valor da frequência de precessão (ou seja, o campo magnético local) é mantida após a inversão, após um segundo período de evolução τ o momento magnético volta ao estado inicial independentemente do valor do campo magnético que o spin tenha experimentado. O resultado é que todos os momentos magnéticos retornam ao estado antes da evolução e a magnetização total após a excitação pelo pulso de $\pi/2$ é recuperada, resultando no reaparecimento o sinal como um eco, o que se denomina-se eco de spin e que é independente das heterogeneidades do campo magnético estático aplicado. Porém, considerando que as heterogeneidades devidas as interações spin-spin flutuam no tempo a premissa que o campo

sentido antes de depois da inversão são idênticas não é verdadeira, o que quer dizer que haverá ainda uma decoerência, mas somente devido ao efeito de T_2 . Portanto, se esse tipo de sequência for aplicado sucessivamente, o decaimento da magnetização observado nos múltiplos tempos ao eco é o dado por T_2 e não por T_2^* , ou seja, essa sequência consegue reverter os efeitos de inomogeneidades estáticas de campo. Isso é mostrado na figura a seguir, com a intensidade do sinal dado por T_2 nos múltiplos do tempo ao eco.

A sequência de trem de pulsos para produzir múltiplos ecos com intensidades moduladas pelos tempos T_2 foi proposta por Carl-Purcell E modificada por Meighboom e Gill e é conhecida como CPMG, descrita na referência [11], sendo o método mais usado em relaxometria por RMN.

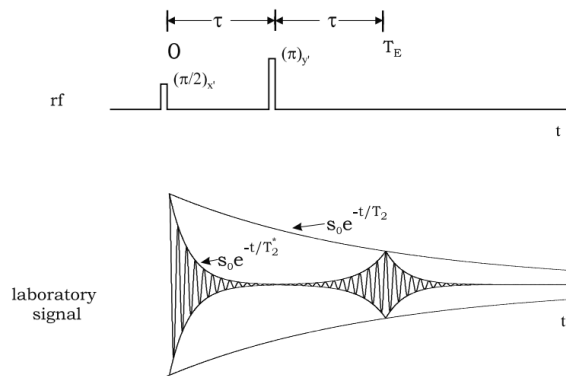


Figura 5. Sequência eco de spin e sinal observado

Fonte: BROWN (8)

1.5 - Efeito da difusão no sinal de RMN - Experimentos de Stejskal e Tanner

O movimento das partículas dado pela sua própria energia térmica de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração é chamado de difusão e é um outro parâmetro importante a ser levado em consideração no sinal de RMN. A equação da evolução da magnetização com o termo que leva em conta a difusão é a chamada Equações de Bloch-Torrey:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} + D \nabla^2 \vec{M} \quad (10)$$

Experimentalmente a difusão é detectada quando há um gradiente de campo magnético que varia espacialmente e a sequência mais simples que evidencia esse fenômeno é a (PFGSE) que é um eco de spin com gradientes de campo magnético aplicados por certo tempo (δ), melhor vista abaixo.

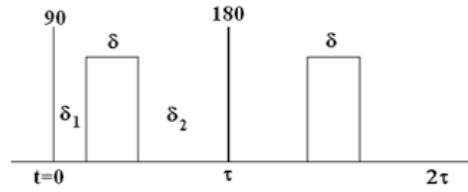


Figura 6. Sequência de pulsos PFGSE

Fonte: SØRLAND (2)

A intensidade do sinal após o eco é dada pela seguinte expressão:

$$I = I_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\tau - \frac{\delta}{3} \right)} \quad (11)$$

$g \rightarrow$ Intensidade do gradiente ; $D \rightarrow$ Coeficiente de difusão ; $\tau \rightarrow$ Tempo entre pulsos

Isso mostra que quando há difusão, o sinal após o eco tem a sua intensidade reduzida se comparado com o sinal que só leva em conta a interação entre spins, ou seja, os spins defasam mais rápido.

1.6 - Gradientes internos e expressão mais geral para o T_2

O gradiente de campo magnético necessário para a detecção da difusão pode ser gerado externamente por um conjunto de bobinas ou pode ser gerado internamente devido a diferenças de susceptibilidade magnética no interior do material a ser estudado. A susceptibilidade magnética é uma medida da capacidade que um material tem de se magnetizar na presença de um campo magnético e, portanto, se houverem diferenças nessas magnetizações, a configuração de momentos magnéticos não será uniforme e serão gerados gradientes de campos magnéticos.

Dependendo das escalas de tempo do experimento é possível extrair mais algumas informações do sinal, por exemplo, uma parte que exemplifica uma relação entre superfície e volume é obtida quando o regime de difusão livre é considerado (difusão com tempo ao eco curto). Na situação de eco de spin com tempo ao eco curto e com gradientes internos, o T_2 tem a forma:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2 \text{ livre}}} + \rho \frac{S}{V} + \frac{\gamma^2 g^2 D t_E^2}{12} \quad (12)$$

$\rho \rightarrow$ Relaxatividade superficial ; $S \rightarrow$ Área superficial ; $V \rightarrow$ Volume superficial

$t_E \rightarrow$ Tempo ao eco ($2 * \tau$)

2 OBJETIVOS

- Estudar efeitos da difusão molecular no sinal de RMN.
- Estimar a distribuição dos tamanhos dos poros nas amostras de bagaço de cana modificadas.
- Observar a modificação da distribuição de gradientes internos no bagaço de cana saturado com metais em comparação com o puro.
- Determinar os locais mais favoráveis para adsorção de metais na estrutura do bagaço modificado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Bagaço de cana e suas modificações

O bagaço de cana de açúcar é um subproduto da cana de açúcar que está ganhando relevância nessa área de processos de adsorção com implicações em tratamento de águas com metais tóxicos. É formado principalmente de celulose, hemicelulose e lignina e após a modificação nas suas cadeias de celulose os íons metálicos podem se instalar em diferentes sítios quando adsorvidos. Abaixo temos uma imagem da estrutura típica da parede celular de plantas, mostrando as diferentes cadeias de celulose.

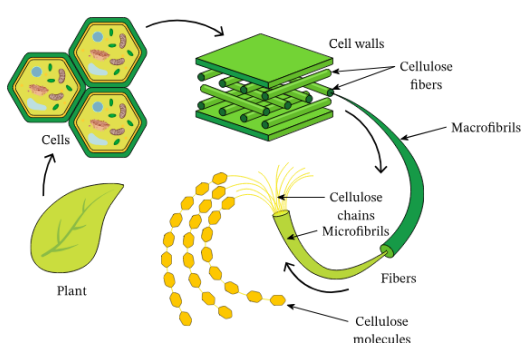
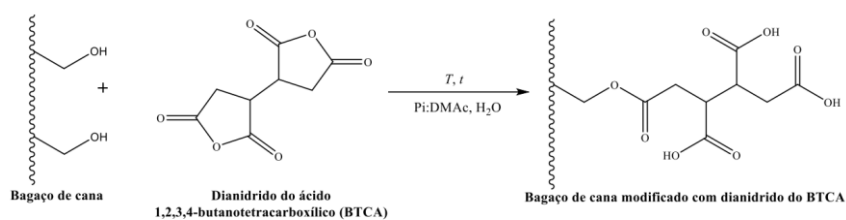


Figura 7. Estrutura típica da parede celular de plantas

Fonte: NAGWA (18)

Os materiais usados nos experimentos são modificações do bagaço de cana de açúcar, especialmente feitos para adsorver íons metálicos, que foram desenvolvidos por colaboradores do grupo do Prof. Leandro Gurgel do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. Abaixo está a reação básica das cadeias de celulose do bagaço com o dianidrido do ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (DBTCA) formando o PSB ('Polycarboxylated sugarcane bagasse') e das cadeias de celulose com epicloridrina (EPI) e trietilamina (TEA) para produzir a SBTEA, esse processo está mais bem descrito nas referências [10] e [12].



Legenda: T = Temperatura; t = Tempo; Pi = Piridina; DMAc = N,N-dimetilacetamida.

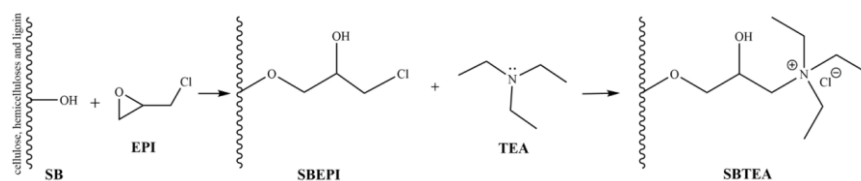


Figura 8. Representação da reação das cadeias de celulose do bagaço de cana com o grupo adsorvente de íons metálicos DBTCA para produzir a amostra PSB e reação das cadeias de celulose com epicloridrina e trietilamina para produzir a amostra de SBTEA

Fonte: ELIAS (10) e MAIA (12)

Mais especificamente será analisado o tipo de bagaço de cana modificado para adsorver cobre e outro para adsorver cromo, na situação sem ter adsorvido os íons do metal e quando já tiver saturado de íons metálicos. A figura a seguir mostra um esquema da adsorção de íons metálicos pelo bagaço de cana modificado devido a interação eletrostática entre eles.

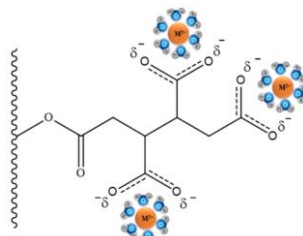


Figura 9. Adsorção de íons metálicos por atração eletrostática

Fonte: ELIAS (10)

3.2 - Tamanho dos poros e estrutura

De forma geral, há três distribuições principais de tamanhos de poros na estrutura do bagaço e esses são os locais onde os metais adsorvidos podem ser encontrados. No modelo mais aceito da estrutura porosa do bagaço de cana, os poros chamados grandes são aqueles localizados na macroestrutura da parede celular e nos interstícios entre as macrofibras, os intermediários estão localizados entre as microfibras de celulose e os pequenos estão na superfície das cadeias de celulose [15]. Uma vez que na reação de modificação não há controle específico sobre em qual tipo de estrutura porosa, a seletividade da reação é desconhecida e, portanto, não é conhecido em que tipo de poro que os sítios de adsorção podem ocorrer. Abaixo estão indicados os diferentes tamanhos de poros.

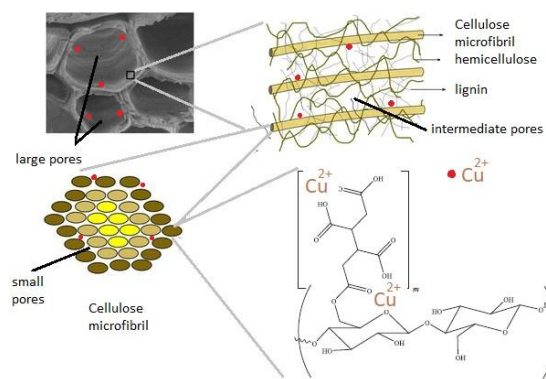


Figura 10. Indicação dos poros e regiões de adsorção

Fonte: Adaptada de TSUCHIDA (15)

3.3 - Preparação das amostras para os experimentos de RMN

A preparação das amostras é feita de forma a padronizar as quantidades de material a serem analisados bem como a quantidade de água presente em cada amostra. As amostras de Bagaço de cana modificadas (PSB e SBTEA) foram colocadas em água miliQ e deixadas no vácuo por aproximadamente 30 minutos para que grande parte dos poros fossem preenchidos de água. Desligada a bomba de vácuo, as amostras permanecerem na água por algumas horas e posteriormente foram centrifugadas por um minuto a 1500 RPM para que a água livre em excesso fosse retirada. Seguindo esse procedimento, os experimentos de RMN foram feitos a temperatura de 300K.

3.4 - Experimentos de Multi-CPMG

Em princípio, os sinais provenientes da RMN da amostra saturada com íons metálicos e da amostra normal podem ser distinguidos facilmente em um experimento de CPMG, já que o sinal do material saturado decai mais rapidamente devido a presença dos íons (geram inhomogeneidades locais no campo magnético que levam a diminuição dos tempos de relaxação T_2 através do termo de difusão da equação 12). Porém, como também destacado na equação 12, uma mudança no tamanho de poro que não esteja necessariamente associada a presença dos íons, também afeta o tempo de relaxação T_2 . Deste modo é interessante utilizar alguma abordagem que permita sondar somente o efeito de difusão nos gradientes de campo magnético internos, que devem ser particularmente sensíveis a adsorção dos íons metálicos [1].

O método usado para a obtenção da estimativa de gradientes internos nas amostras está descrito na referência [1] e é baseado em uma análise feita a partir dos dados obtidos por uma repetição do experimento de CPMG sendo que cada um deles o tempo ao eco é diferente.

A sequência CPMG é de forma simplificada uma repetição da sequência de eco de spin que permite obter a taxa de relaxação T_2 . Abaixo está a sequência CPMG.

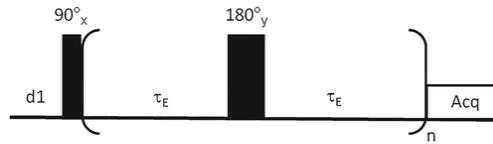


Figura 11. Sequência de pulsos CPMG

Fonte: AIELLO (19)

Como observado em (12), o T_2 é dividido em três componentes principais, uma parte é o T_2 inerente ao hidrogênio em moléculas não confinadas outra está relacionada com a relação superfície/volume dos poros e ainda há a parte da difusão na presença dos gradientes internos. Nos experimentos, quando o tempo ao eco é pequeno a contribuição da parte de difusão é bem menor em comparação com a de relaxatividade superficial pois nessa situação os spins difundiram pouco e, portanto, o sinal do CPMG nos dá uma informação sobre a razão superfície/volume ou, em outras palavras, sobre os tamanhos dos poros. Após a aplicação da transformação inversa de Laplace (procedimento matemático mais bem descrito na próxima sessão) no sinal do CPMG, obtemos justamente a distribuição do T_2 , que mostra diferentes picos relacionados com os tamanhos dos poros, sendo os de maior tamanho correspondentes ao maior valor de T_2 e os poros de menor tamanho com o menor valor de T_2 .

Considerando a taxa de relaxação T_2 apresentada em (12) e fazendo algumas aproximações de comportamento de poros grandes (para tempos ao eco curtos o termo de superfície domina o sinal) e considerando que os termos de superfície e de difusão não são correlacionados, uma forma de determinar a distribuição dos gradientes internos é através de uma curva em que experimentos de CPMG obtidos com tempos ao eco distintos são normalizados (ponto a ponto) pelo sinal obtido com o tempo ao eco o mais curto possível. Nessas condições, o termo de T_2 associado a razão superfície volume é minimizado pela normalização e o sinal obtido dependerá primordialmente do tempo de difusão na presença dos gradientes internos, ou seja:

$$\frac{M(t, t_E)}{M(t, t_E = t_{E_min})} = \int_0^{g_{max}} dg_{eff} f(g_{eff}) \times \exp \left\{ -\frac{1}{12} D_0 \gamma^2 g_{eff}^2 t_E^2 t \right\} \quad (13)$$

$$t = k * t_E, \quad k \rightarrow \text{Número do eco (1,2,3 ...)}$$

Portanto, é por meio da sequência de multi-CPMG que os termos de superfície podem ser suprimidos e a distribuição dos gradientes internos obtida por meio da aplicação da Inversão de Laplace nos dados da razão das magnetizações em função de $t_E^2 t$. Esse procedimento retorna uma função de distribuição em função da variável $\left(\frac{1}{12} D_0 \gamma^2 g_{eff}^2\right)^{-1}$, que pode ser convertida em g_{eff} já que o coeficiente de difusão da água D_0 e o fator giromagnético γ são conhecidos.

3.5 – Transformação inversa de Laplace (ILT)

A transformação inversa de Laplace é uma ferramenta matemática utilizada, por exemplo, quando temos um sinal que decai de forma exponencial e queremos recuperar a distribuição das exponenciais que o geram, o nome ‘ILT’ é usado, mas mais precisamente o problema que queremos resolver é um caso de inversão das equações integrais de Fredholm (14). Esse método será usado para descobrir a distribuição dos tempos de relaxação transversal, que melhor se aproxima dos dados experimentais e para estimar a distribuição de gradientes internos do material. O MATLAB é usado para resolver esse problema que se torna de minimização de erros quadráticos com distribuições não negativas.

$$c(t) = \int dx f(x) K(t, x) \rightarrow \text{Mín}(|f(x)K(t, x) - F(t)|^2 + \alpha^2 |f(x)|^2) \quad (14)$$

$f(x) \rightarrow$ Função a ser determinada (Distribuição de T_2 ou gradientes)

$F(t) \rightarrow$ Função dos dados experimentais, $\alpha \rightarrow$ parâmetro de regularização

$K(t, x) \rightarrow$ Função kernel do sistema $\rightarrow$ Ex: $K(t, T_2) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$

Abaixo temos um sinal de CPMG e sua respectiva ILT e podemos ver que esse sinal tem uma componente clara com valor de T_2 por volta de 100ms, mas como sua distribuição não é simétrica, pode ser deconvolvido em 2 gaussianas, por exemplo.

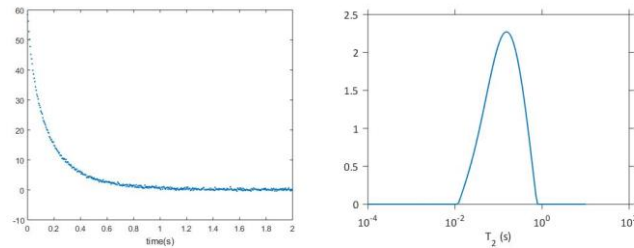


Figura 12. Exemplo de sinal de CPMG e sua ILT

Fonte: Elaborada pelo Autor

Em geral são encontradas diversas distribuições pela ILT que ajustam o sinal satisfatoriamente, cada um relacionado a um parâmetro de regularização diferente, por isso, é necessário algum conhecimento prévio das distribuições ou a utilização de um método adicional, por exemplo, o Método da Curva-L [16] para determinar o parâmetro de regularização ideal pois ele é um determinante da precisão de separação dos picos observados na ILT. Se o parâmetro for deixado com valor maior do que o adequado, a distribuição perderá sua precisão e não dará destaque aos diferentes componentes, podendo suprimir alguns picos e o contrário ocorre se o parâmetro for muito menor que o adequado, pois poderá interpretar certos ruídos no sinal e gerar picos adicionais na distribuição que não fazem sentido físico. A imagem abaixo exemplifica o que acontece com a distribuição dos tempos de relaxação de um mesmo sinal quando o parâmetro (α) é alterado.

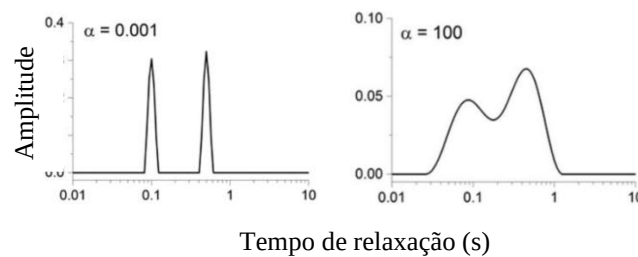


Figura 13. Comparação da ILT do mesmo sinal com dois parâmetros de regularização (α) diferentes

Fonte: MORAES (13)

4 RESULTADOS

Foram feitos vinte experimentos de CPMG com tempo ao eco variando de 50 μ s até 100 ms, sendo o tempo total de aquisição fixo de 2s, ou seja, o sinal obtido de cada tempo ao eco tinha uma quantidade de pontos diferentes, variando de 40000 pontos até 20 pontos. Esse procedimento foi feito para as amostras de PSB, PSB+Cu, SBTEA e SBTEA+Cr.

4.1 – Comparação dos sinais da amostra pré e pós centrifugação

Abaixo estão os sinais de CPMG para a amostra de PSB saturada de cobre sem centrífuga (em laranja) e após 1 minuto de centrifugação (em azul) e a correspondente ILT dos sinais. Como esperado, após o processo de centrífuga, a amostra perde parte da água livre, evidenciado no decaimento mais rápido do sinal do CPMG assim como na perda da componente de maior T_2 na ILT, em destaque. Sabe-se disso, pois a água livre tem um tempo de decaimento da ordem de segundos justamente não experimentar uma interação significativa com a matriz porosa.

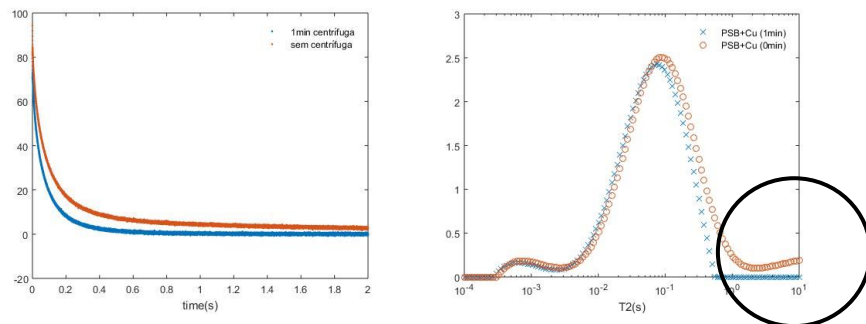


Figura 14. Sinais de CPMG e ILT's correspondentes com e sem centrífuga

Fonte: Elaborada pelo Autor

Para a distribuição de T_2 ficar mais coerente com o descrito anteriormente (estrutura do bagaço de cana ter três tamanhos de poros principais) deveríamos observar uma distribuição com três componentes. No entanto, o que se observe são duas componentes principais. Porém, também se observa que a componente com mais T_2 é evidentemente assimétrica, o que indica que se trata de duas distribuições. Assim, é possível deconvoluir a distribuição mostrada na figura 14 (a esquerda) usando funções log-gaussianas, sendo os poros menores relacionados com o componente próximo de 1ms, os intermediários entre 10ms e 100ms e os maiores com o pico entre 100ms e 1s.

O sinal da Magnetização normalizada do experimento de multi-CPMG em função de $t_E^2 t$ também sofreu alterações com a centrifugação, explicitado no decaimento mais rápido da

razão das magnetizações no primeiro gráfico, o sinal com centrifugação (em azul) decai mais rapidamente. A perda de um componente de menor gradiente interno na ILT também mostra o fato da perda de água livre.

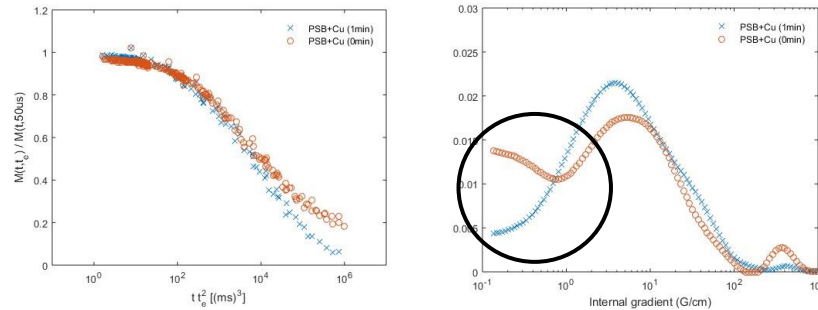


Figura 15. Magnetização das amostras em função de t_E^2 e correspondentes ILT's com e sem centrífuga

Fonte: Elaborada pelo Autor

4.2 - Comparação da amostra de PSB saturada com cobre e a PSB pura e da SBTEA saturada com cromo e SBTEA pura.

Abaixo estão os sinais de CPMG obtidos para a amostra de PSB com cobre adsorvido e a sem cobre (PSB), além da amostra de SBTEA e SBTEA+Cr e correspondentes ILT's dos sinais.

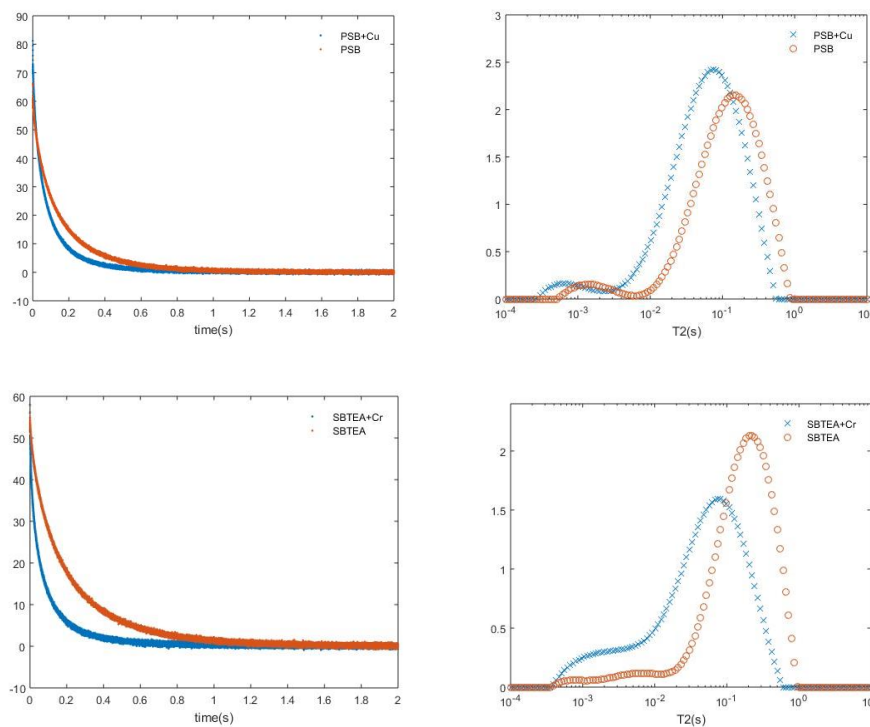


Figura 16. Sinais de CPMG das amostras de PSB, PSB+Cu, SBTEA e SBTEA+Cr e correspondentes ILT's

Fonte: Elaborada pelo Autor

A distribuição de T_2 foi feita a partir de uma ILT do sinal de CPMG com menor tempo ao eco, ou seja, na condição em que o sinal é dominado pelos termos de superfície. Nessa situação temos uma aproximação da distribuição dos tamanhos dos poros do bagaço. Os sinais das duas amostras de PSB estão coerentemente separados, pois a amostra saturada de cobre (em azul) decai mais rapidamente tendo uma distribuição de T_2 deslocada para a esquerda, ou seja, com menores valores. No caso das amostras de SBTEA saturadas com cromo, também ocorre um deslocamento dos valores de T_2 para a esquerda e o sinal decai mais rapidamente em comparação com a amostra pura. Essa diminuição dos valores médios de T_2 pode se explicada considerando que tanto os íons Cu^{+2} e Cr^{+3} são paramagnéticos, ou seja, têm elétrons desemparelhados na sua estrutura eletrônica, aos quais estão associados momentos magnéticos eletrônicos. Isso faz com que tais íons produzam fortes campos magnéticos locais, cujas flutuações produzem relaxação dos núcleos de ^1H da água e consequentemente a redução dos seus valores de T_2 [17].

A distribuição dos gradientes internos nos bagaços de cana modificados também foi obtida por uma ILT aplicada as razões das magnetizações em função de $t_E^2 t$, com base na equação (13).

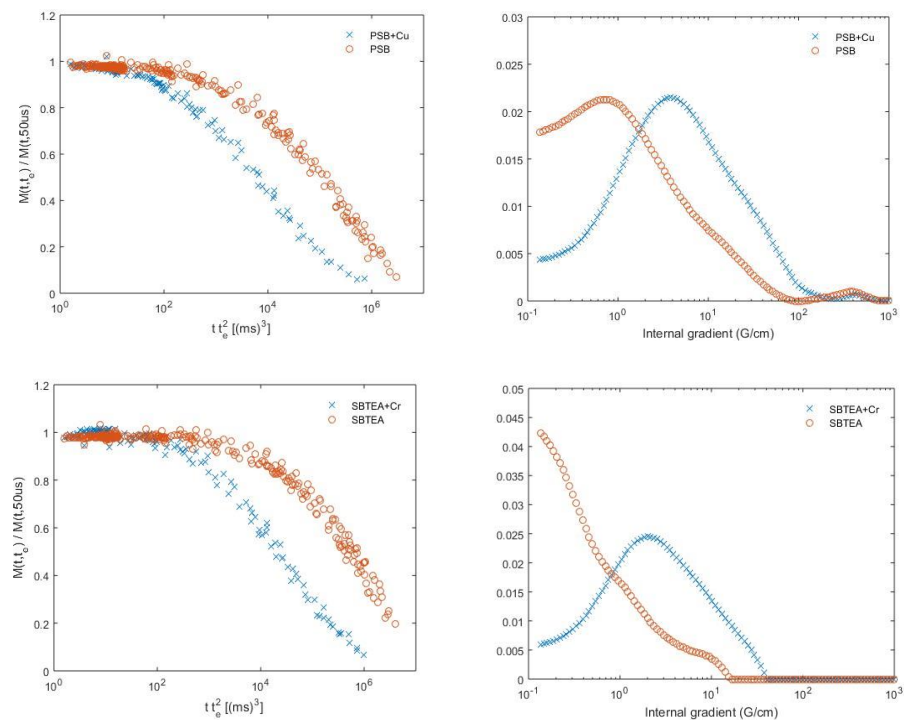


Figura 17. Magnetização das amostras de PSB, PSB+Cu, SBTEA e SBTEA+Cr em função de $t_E^2 t$ e correspondentes ILT's

Fonte: Elaborada pelo Autor

O sinal da magnetização por $t_E^2 t$ das quatro amostras podem ser separados facilmente, o das amostras saturada com cobre ou cromo (em azul) são os que decaem mais rapidamente em comparação com as respectivas amostras puras, justamente pela presença dos íons metálicos e consequentemente tem uma distribuição de gradientes deslocadas para a direita, com maiores valores, pois como visto anteriormente e partindo de (12), uma magnetização que decai mais rapidamente é associada a um maior gradiente interno efetivo.

O valor médio de T_2 em cada componente da distribuição depende sobretudo da categoria de poro na estrutura e o valor médio do gradiente interno efetivo da quantidade de íons que o gerou. Assim, uma forma de estimar a quantidade de íons metálicos presentes nos diferentes poros, é pelo chamado ‘coeficiente de revestimento’ K_{gi} , parâmetro que mensura a diferença de susceptibilidade magnética entre a matriz porosa e o líquido e que é proporcional ao produto do gradiente interno e o respectivo valor de T_2 em cada categoria de poro (15). Para obter os valores de K_{gi} , os sinais da distribuição de T_2 e de gradientes internos foram deconvoluídos em 3 funções log-gaussianas cada, representando as diferentes categorias de poros. Essa deconvolução foi feita no software Fityk e os valores correspondentes as ordenadas dos centros de cada gaussiana foram os usados na estimativa dos coeficientes.

$$\frac{g_i r_{poro}}{\rho} \approx \frac{B_0 \Delta\chi}{\rho} \rightarrow K_{gi} = B_0 \frac{\Delta\chi}{\rho} \approx g_i \times T_{2_i} \quad (15)$$

Abaixo está um exemplo de distribuição de gradiente deconvoluída em 3 gaussianas.

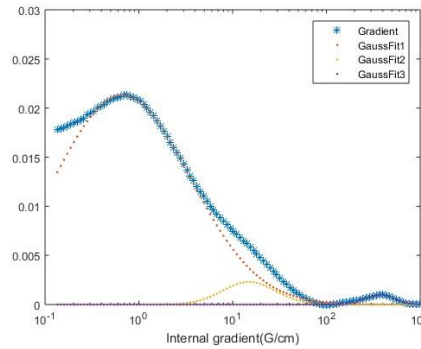


Figura 18. Exemplo de deconvolução de sinal usando 3 gaussianas

Fonte: Elaborada pelo Autor

Os poros de maior T_2 foram relacionados com os menores gradientes e os de menor T_2 com os maiores gradientes, dessa forma, a estimativa do coeficiente de revestimento é mostrada na terceira coluna de cada tabela.

Como mostrado pelos valor mais elevado do coeficiente de revestimento na amostra saturada de cobre, há uma predominância de diferenças de susceptibilidade nos poros

associados a valores intermediários de T_2 , ou seja, há uma indicação de que justamente o cobre tende a se fixar nos poros de tamanho intermediário. O mesmo comportamento pode ser observado no caso da amostra de SBTEA, que possui um maior coeficiente de revestimento associado a valores de T_2 e gradientes internos intermediários, indicando que o cromo tende a se fixar mais nesse tipo de poro.

Tabelas 1, 2, 3 e 4. Valores de T_2 , gradientes e cálculo do coeficiente de revestimento para as amostras.

PSB			PSB+Cu		
$T_{2,i}(ms)$	$g_{eff,i}(G/cm)$	K_{gi}	$T_{2,i}(ms)$	$g_{eff,i}(G/cm)$	K_{gi}
1.5	369.11	554.76	0.68	442.60	300.18
40.44	14.9	602.71	20.84	35.71	744.00
163.76	0.67	109.03	89.26	3.84	342.75

SBTEA			SBTEA+Cr		
$T_{2,i}(ms)$	$g_{eff,i}(G/cm)$	K_{gi}	$T_{2,i}(ms)$	$g_{eff,i}(G/cm)$	K_{gi}
8.75	5.77	50.43	2.98	12.23	36.50
155.99	1.31	204.87	54.51	2.03	110.40
371.31	0.12	43.28	151.31	0.12	17.47

Fonte: Elaborada pelo Autor

É importante considerar que com o coeficiente de difusão da água livre $D_0 \cong 2.29 \times 10^{-9} m^2/s$ e o máximo tempo ao eco utilizado nos experimentos, temos aproximadamente que o comprimento máximo que o spin difunde é de $l = \sqrt{D_0 t_{E_máx}} \cong 1,5 \mu m$, ou seja, se os poros da amostra forem maiores que $1,5 \mu m$ a aproximação de regime de difusão livre é coerente.

Assim, a estimativa da distribuição de gradientes internos é feita considerando um regime de difusão livre e que os termos de superfície e difusão não seriam correlacionados e na prática isso só deve valer para uma fração da escala de tempo utilizada no experimento pois há diferentes escalas de tamanhos de poros presentes na amostra. Outro fator é quão precisa é a associação entre distribuição de tempo de relaxação T_2 e o tamanho dos poros, que também está relacionada com os tempos ao eco utilizados e as diferentes escalas de tamanhos dos poros. Além disso há ainda outros fatores menores de erros como os parâmetros de regularização escolhidos para as ILT's do sinal de CPMG com menor tempo ao eco e para a distribuição dos gradientes.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido foi importante para o aprendizado da teoria da ressonância magnética e na prática como pode ser usada para distinguir materiais e suas propriedades. O caráter mais prático de preparação das amostras e operação básica de um equipamento de RMN também foi de grande valia, além dos conhecimentos adquiridos em programações de sequências de pulsos e análise de dados (ILT's, Fittings, Deconvoluções) bem como suas limitações.

No caso dos bagaços de cana modificados estudados foi possível estimar em que poros eram detectadas as maiores diferenças de susceptibilidade e com isso estimar onde se concentram os metais e as modificações nos gradientes internos por eles causadas, entretanto para uma conclusão mais precisa, alguns cuidados devem ser tomados nas aproximações do modelo teórico.

Portanto, de forma qualitativa e para uma maior compreensão do experimento de RMN e seus detalhes os resultados são promissores, mas para validá-los uma análise teórica mais específica tem de ser feita, além da utilização de outras técnicas que permitam uma melhor informação quantitativa acerca dos tamanhos dos poros.

REFERÊNCIAS

- 1 HÜRLIMANN, M. D. Effective gradients in porous media due to susceptibility differences. **Journal of magnetic resonance**, v. 131, n. 2, p. 232-240. 1998.
- 2 SØRLAND, G. H. **Dynamic Pulsed-Field-Gradient NMR**. New York, Springer. 2014.
- 3 FREEMAN, J. *et al.* **Restricted diffusion and internal field gradients**. In: ANNUAL LOGGING SYMPOSIUM, SPWLA, 40. 1999. Oslo. **Proceedings [...]** Oslo: Norway, 1999. p.1-13.
- 4 STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 1, p. 288–292, 1965.
- 5 BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 460–474, 1946.
- 6 TORREY, H. C. Bloch equations with diffusion terms. **Physical Review**, v. 104, n. 3, p. 563–565, 1956.
- 7 HÜRLIMANN *et al.* **Diffusion-editing: new NMR measurement of saturation and pore geometry**. In: ANNUAL LOGGING SYMPOSIUM, SPWLA, 43. 2002. Oiso. **Proceedings [...]** Oiso: Japan, 2002. P.1-14.
- 8 BROWN, R. W. *et al.* **Magnetic resonance imaging : physical principles and sequence design**. New Jersey: Wiley, 2014.
- 9 KEELER, J. **Understanding NMR spectroscopy**. New York, Wiley. 2012.
- 10 ELIAS, M. M. C. *et al.* Batch and continuous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on polycarboxylated sugarcane bagasse. **Journal of Water Process Engineering**. v. 54. p.1-22, 2023.
- 11 MEIBOOM, S. GILL, D. Relaxation modified spin-echo method for measuring nuclear times. **Review of Scientific Instruments**, 29, n.8, p. 688–691. 1958.
- 12 MAIA, L. C. *et al.* Synthesis and application of an unprecedented bioadsorbent for removing arsenic from aqueous systems. **Separation and Purification Technology**. v.324, p.1-17, 2023.
- 13 MORAES, T. B. Transformada inversa de Laplace para análise de sinais de ressonância magnética nuclear de baixo campo. **Química Nova**. v.44, p.1020-1027, 2021.
14. FORDHAM, E. J. *et al.* What are, and what are not, inverse Laplace transforms. **Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application**. p.1-8, 2017.
- 15 TSUCHIDA, J.E. *et al.* Nuclear magnetic resonance investigation of water accessibility in cellulose of pretreated sugarcane bagasse. **Biotechnology Biofuels and Bioproducts**, v.7, n.1, p.127, 2014. DOI: 10.1186/s13068-014-0127-5

16 DAY, I. J. On the inversion of diffusion NMR data: Tikhonov regularization and optimal choice of the regularization parameter. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 211, p. 178-185. 2011.

17 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford, Oxford Science, 1983.

18 NAGWA LESSON EXPLAINER: support in plants. Disponível em : <https://www.nagwa.com/en/explainers/573184167273/>. Acesso em 13/11/2023.

19 AIELLO, F. *et al* A multivariate approach to investigate the NMR CPMG pulse for analysing low MW species in polymers. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v.59, p.172-186, 2021. DOI: 10.1002/mrc.5100.