



Foto: Henrique Vasconi

Metodologia de medida da difusividade térmica por RMN-CWFP

Tiago Venâncio¹
Mario Engelsberg²
Rodrigo B. V. Azeredo³
Luiz A. Colnago⁴

Introdução

Nos últimos anos temos demonstrado que a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de precessão livre em onda contínua (CWFP- do inglês "continuous wave free precession") pode ser usada em várias medidas rápidas de materiais agro-alimentares com muitas vantagens sobre as técnicas convencionais, baseadas no decaimento livre induzido (FID- do inglês "free induction decay") e eco de spin (1-5). A principal vantagem da CWFP sobre os outros métodos de RMN é que o intervalo de tempo T_p entre as aquisições dos espectros é independente de T_1 , o que permite adicionar até milhares de espectros por segundo e obter um ganho de dezenas de vezes na razão sinal/ruído (S/R), para o mesmo tempo de análise da RMN convencional^(1,2). Já demonstramos que a CWFP pode ser usada em várias aplicações rápidas de RMN em baixa resolução, como na melhoria da razão sinal/ruído em análises quantitativas^(1,2), medidas de fluxo⁽³⁾, medida simultânea dos tempos de relaxação longitudinal e transversal⁽⁴⁾, supressão de sinais de alta intensidade em experimento de RMN em alta resolução, entre outros⁽⁵⁾. Neste trabalho demonstramos que a RMN-CWFP pode ser usada para medidas rápidas de difusividade térmica de produtos agro-alimentares, como por exemplo, o látex de borracha natural. A determinação dessa propriedade é de grande interesse para produtos agro-alimentares, pois é indispensável para a predição de processos de secagem de grãos, processos de resfriamento e aquecimento de produtos para conservação, preparação, esterilização entre outros processos agro-industriais.

Parte experimental

Todas as medidas CWFP foram realizadas em um magneto permanente de Alnico V, com campo de 0,17T. A sonda utilizada consistiu de uma bobina solenoidal transmissora/receptora de 25 mm de diâmetro e 25 mm de altura, e a eletrônica foi baseada num sistema Apollo (transmissor-receptor do fabricante Tecmag), usado em conjunto com um amplificador de potência AMT 2053 e um pré-amplificador Miteq AU1448. As amostras de látex forma moldadas na forma de uma esfera para facilitar os cálculos. Usou-se uma seqüência de pulsos de 90° (9 μ s) T_p = com 0,3 ms e a freqüência de offset, $\omega_0 = 3\pi$.

Teoria da difusividade térmica

A relação entre a mudança de temperatura (θ) com o tempo, em um campo tridimensional de temperatura não estacionário, é derivada da Primeira Lei da Termodinâmica e da lei de Biot-Fourier, e é expressa por uma equação diferencial de condução de calor a qual, na ausência de fontes internas de calor, é dada na forma:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{\rho C_p} \text{div}(\kappa \text{grad} \theta) \quad (\text{Equação 1})$$

Para $\kappa = f(\theta)$, em que κ é a condutividade térmica (W/m.K), C_p é a capacidade calorífica (ou J/(kg K)) e ρ é a densidade de massa, ou ainda:

¹Químico, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Avenida Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos, SP, Brasil, 13560-590

²Físico, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, Avenida Professor Luiz Freire s/n° Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil, 50670-901

³Engenheiro químico, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista s/n°, Campus do Valonguinho, Niterói, RJ, Brasil, 224020-150

⁴Farmacêutico, Dr., Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua 15 de Novembro 1452, São Carlos, SP, Brasil, 13560-970, e-mail: colnago@cnpdia.embrapa.br

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \nabla^2 \theta \quad (\text{Equação 2})$$

Para $\kappa = \text{constante}$ e $\lambda = \kappa/\rho C_p$, onde λ é a difusividade térmica (m^2/s) e ∇^2 é o operador Laplaciano.

Neste caso particular, o campo de temperatura é entendido como a distribuição média de temperatura do material no espaço em função do tempo, e é expressa na forma $\theta = f(x, y, z, t)$. A propagação do calor pode ser representada por uma função de onda espaço-temporal ψ , como:

$$\frac{1}{u_t^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \nabla^2 \psi \quad (\text{Equação 3})$$

onde u_t é a velocidade de propagação de um processo de onda térmica (m/s). E a dependência da função de onda com a temperatura se torna:

$$\psi(x, y, z, t) = v_0 \theta(x, y, z, t) \quad (\text{Equação 4})$$

onde $v_0 = \text{constante}$ é a frequência da onda térmica (s).

As seguintes relações apresentadas pela equação 5 irão denotar o significado físico da função de onda, como implicado pela equação 4, como sendo a velocidade da mudança de temperatura,

$$\begin{aligned} \nabla \psi(x, y, z, t) &= v_0 \nabla \theta(x, y, z, t) \\ \nabla^2 \psi(x, y, z, t) &= v_0 \nabla^2 \theta(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (\text{Equação 5})$$

A combinação das equações 2, 3 e 4 resulta em:

$$\frac{1}{u_t^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} - \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (\text{Equação 6})$$

Esta equação contém apenas derivadas da temperatura com relação ao tempo, e sua solução representa, na forma de uma função exponencial:

$$\theta = \theta_0 e^{\pm v_0 t} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde o \pm sinal indica, ora o aumento (+), ora a diminuição (-) da temperatura do material (θ_0). Diferenciando a última equação com relação às diferenciais da equação 6, obtém-se a expressão:

$$\frac{1}{u_t^2} v_0 - \frac{1}{\lambda} = 0 \quad (\text{Equação 8})$$

A qual resulta na velocidade da onda térmica.

$$u_t = \pm \sqrt{\lambda v_0} = \pm \sqrt{\frac{\lambda}{\tau_0}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde τ_0 é o período da onda térmica (s), e o sinal indica a direção da onda térmica, no aumento ou na diminuição da temperatura do material.

Em vários elastômeros, tais como borracha natural, em frequências de Larmor na faixa $\omega_0/2\pi \sim 5 \text{ MHz}$, a condição $\omega_0 \tau_c > 1$ é satisfeita para T_1 abaixo da temperatura ambiente. Aqui τ_c representa o tempo de correlação do movimento, o qual no presente caso, corresponde à reorientação dos segmentos elementares do polímero.

Se uma amostra de polímero uniforme de forma esférica, inicialmente em equilíbrio a uma temperatura θ_0 , é colocada em contato com um banho térmico a uma

temperatura mais baixa θ_b , o tempo de evolução da temperatura local, $\Theta(r, t)$ resultante de fluxo de calor no banho pode ser descrito por uma equação de difusão. Para simetria esférica, a temperatura local $\Theta(r, t)$ obedece à equação:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(\Theta) r^2 \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) \quad (\text{Equação 10})$$

Na qual a difusividade térmica, $\lambda(\Theta)$, é em geral, uma função da temperatura e está relacionada a condutividade calorífica, κ , o calor específico a pressão constante, C_p , e a densidade de massa, ρ , através de:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_p \rho} \quad (\text{Equação 11})$$

Em particular, se a difusividade de calor pode ser assumida como sendo independente da temperatura, no intervalo de interesse, a equação de difusão se transforma numa forma mais simples:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Theta) \quad (\text{Equação 12})$$

Denotando, através do raio de uma esfera, a equação 12 permite uma solução analítica, satisfazendo as condições de fronteira do nosso problema, o qual é dado de forma aproximada por:

$$\frac{\Theta(r, t) - \theta_0}{\theta_b - \theta_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n^2 \lambda \pi^2 t / a^2} \frac{\text{sen}(n\pi r/a)}{n\pi r/a} \quad (\text{Equação 13})$$

na região $t > 0$ e $r < a$.

Em outras palavras, quando a difusividade térmica varia apreciavelmente no intervalo de temperatura de interesse, a equação 11 pode ser resolvida numericamente usando, por exemplo, o método das diferenças finitas de Crank-Nicholson' com uma dependência com a temperatura $\lambda(\Theta)$.

Como a temperatura local da esfera decresce a partir de um valor uniforme de temperatura, θ_0 , em direção a um valor final de equilíbrio θ_b , a razão dos tempos de relaxação $\Gamma = T_1/T_2$, cresce rapidamente e a amplitude do sinal de CWFP decai a zero. Falando estritamente, não somente a razão dos tempos de relaxação aumenta, como também a magnetização no equilíbrio térmico aumenta com uma taxa limitada por $1/T_1$. No entanto, dado que as variações em M_0 são pequenas no problema presente, o efeito é praticamente negligível.

Se a variação da razão T_1/T_2 é pequena comparada com $1/T_s$, a amplitude do sinal CWFP, em função do tempo, pode ser determinada pelo tempo de evolução de uma sucessão de regimes de estado estacionário. Denotando por $\Gamma(\Theta) = T_1(\Theta)/T_2(\Theta)$ a razão de relaxação dependente do tempo, a amplitude do sinal CWFP normalizada $S(t)$ seria dada por uma integral sobre todas as cascas esféricas na forma:

$$S(t) = \frac{(1 + \Gamma(\theta_0))}{(4/3)\pi a^3} \int_0^a \frac{4\pi r^2 dr}{1 + \Gamma(\Theta(r, t))} \quad (\text{Equação 14})$$

A correção da variação de M_0 com a temperatura, como predita pela lei de Curie, pode ser levada em conta pela multiplicação do integrando da equação 14 por $\theta_0/\Theta(r, t)$. No entanto, dado a pequena variação da temperatura com a razão dos tempos de relaxação $\Gamma(\Theta)$, a correção resultante é bem pequena.

A equação 14 pode ser usada para determinar a difusividade térmica média de materiais poliméricos. Primeiro a forma funcional de $\Gamma(\Theta)$ deve ser determinada experimentalmente pela medida da razão dos tempos de relaxação, Γ , em várias temperaturas. Uma forma simples de fazer isso é medir a razão $|M_{s+}|/M_0$ para o polímero em equilíbrio em várias temperaturas diretamente a partir da amplitude do sinal. Além disso, desde que a dependência funcional $\Theta(r,t)$ seja fornecida pela solução da equação de difusão, é possível, usando a equação 14, calcular a dependência com o tempo do decaimento do sinal de CWFP em condições de não equilíbrio.

Determinação de difusividade térmica em borracha natural

A Fig. 1 mostra o decaimento do sinal CWFP para amostras esféricas de borracha, com várias massas. Cada um dos pontos, acumulados em todos os decaimentos, foram adquiridos em intervalos de 2,7 ms (9Tp) e corresponde a uma média de 64 pontos acumulados com uma taxa de digitalização de 4 μ s. Nesta figura são apresentados vários decaimentos em esferas de diferentes massas, indicando que conforme a massa da esfera aumenta, um tempo maior é necessário para que o sinal decaia totalmente até próximo de zero. Isso pode ser observado mais claramente na Fig. 2, na qual os decaimentos normalizados foram colocados em um gráfico. O decaimento correspondente à massa de 0,47 g, na Fig. 1, foi removido na Fig. 2 para melhorar a visualização.

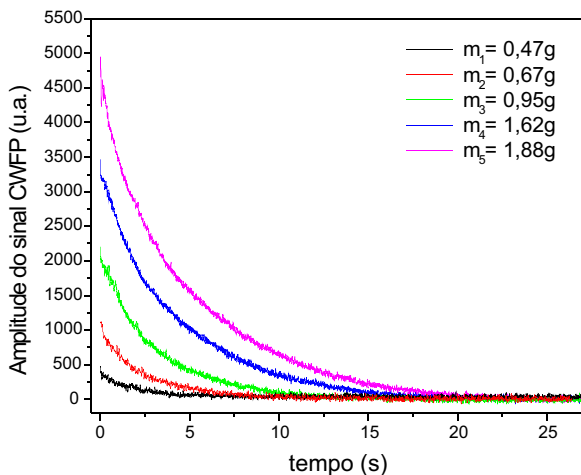


Fig. 1: Amplitude do decaimento do sinal CWFP para amostras esféricas de borracha de várias massas, inicialmente a $\theta_0 = 295 K$, e após contato com o banho de nitrogênio líquido a $\theta_b = 77,8 K$.

De acordo com a equação 14, e também a partir da equação 12, mais geral, a dependência com o tempo dos decaimentos da Fig. 2 deveria ser governada pela variável t/a^2 . Assim, negligenciando as variações na densidade de massa ρ , e os dados da Fig. 2 são confrontados como uma função da variável t/a^2 seria obtida uma curva de decaimento universal. Equivalentemente, todos os decaimentos deveriam também colapsar em apenas um decaimento universal em um gráfico em função de $t/m^{2/3}$, onde m denota a massa de uma esfera e $m^{2/3} = a^2(4\pi\rho)^{2/3}$.

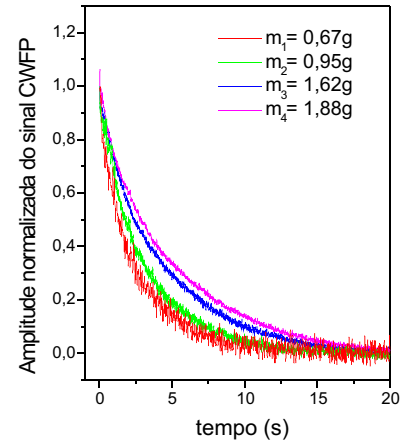


Fig. 2. Decaimento do sinal de CWFP normalizado para amostras esféricas de borracha com quatro diferentes massas.

A Fig. 3 mostra o decaimento universal obtido pelo gráfico de cada um dos quatro decaimentos da Fig. 2 em função de $1/m^{2/3}$, o qual confirma a previsão da equação de difusão. Para o decaimento correspondente à esfera de massa $m = 0,47 g$, não apresentado na Fig. 2, a razão sinal/ruído muito baixa permite determinar somente o valor do expoente de massa de $0,66 \pm 0,05$.

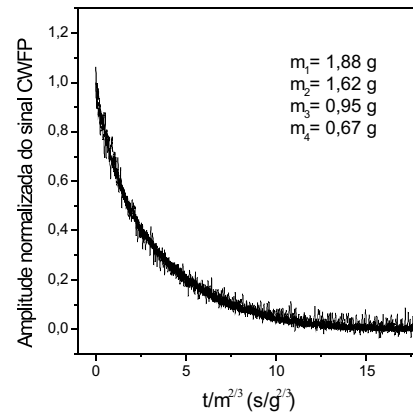


Fig. 3. Decaimento universal do sinal CWFP para amostras esféricas de borracha natural, com quatro diferentes massas, obtido em função de uma variável escalada com o tempo $t/m^{2/3}$.

Dado que a escala dos decaimentos da Fig. 2 com o tempo, de acordo com a previsão da equação de difusão, poderíamos agora empregar a equação 14 para ajustar a curva universal da Fig. 3, primeiro assumindo a constante de difusividade. Para aquela finalidade, é necessário primeiro determinar a dependência da razão dos tempos de relaxação com a temperatura $\Gamma(\Theta)$. Como os movimentos relevantes para T_1 e T_2 são termicamente ativados, pode-se esperar, na região $\omega_0\tau_c > 1$, uma dependência funcional na forma $\Gamma(\Theta) = A + Be^{(E_\Gamma / k_B\Theta)}$, onde o expoente E_Γ contém as contribuições dos movimentos relevantes para T_1 a uma dada frequência bem como a de T_2 . Assim a dependência com a temperatura de $\Gamma(\Theta)$ é esperada ser, em geral, muito maior do que T_1 ou T_2 .

Os parâmetros A , B , e poderiam ser determinados a partir de medidas da razão $|M_{s+}|/M_0$ dos sinais de CWFP no estado estacionário, a partir da amplitude do sinal no equilíbrio térmico. Em uma temperatura de $\theta_0 = 295 K$, os

valores de $T_1 = 13$ ms e $T_2 = 5,5$ ms foram medidos independentemente pelos métodos de inversão recuperação e Carr-Purcell-Meiboom-Gill, respectivamente, fornecendo uma razão $\Gamma(\theta_0) = 2,36$ para $\omega_0 / 2\pi = 7,24$ MHz.

A Fig. 3 apresenta as medidas da razão dos tempos de relaxação em função de $1/\Theta$, obtidos a partir das medidas de CWFP das amostras de borracha em várias temperaturas sobre condições de equilíbrio térmico.

Para temperaturas abaixo do valor mínimo de T_1 em $\Theta \approx 298$ K, a razão $\Gamma(\Theta)$ aumenta bastante e a amplitude do sinal de CWFP no estado estacionário $|M_{s+}|/M_0 = 1/(1+\Gamma(\Theta))$ alcança o nível de ruído a 268K. Dessa forma, somente spins em uma faixa relativamente estreita de temperatura abaixo de T_0 estão efetivamente envolvidos no decaimento das Fig. 1, 2 e 3. A partir do melhor ajuste dos dados da Fig. 4 foi obtido $A = 1,846$, $E_r/k_B = 5600$ K, e $B = 0,607 \times 10^{-8}$. É importante apontar que para $\omega_0 / 2\pi = 5$ MHz a relaxação spin-rede em poliisopreno exibe, na região $\omega_0 T_p > 1$, um aumento exponencial do parâmetro $E_r/k_B \approx 3775$ K, consideravelmente menor que E_r/k_B .

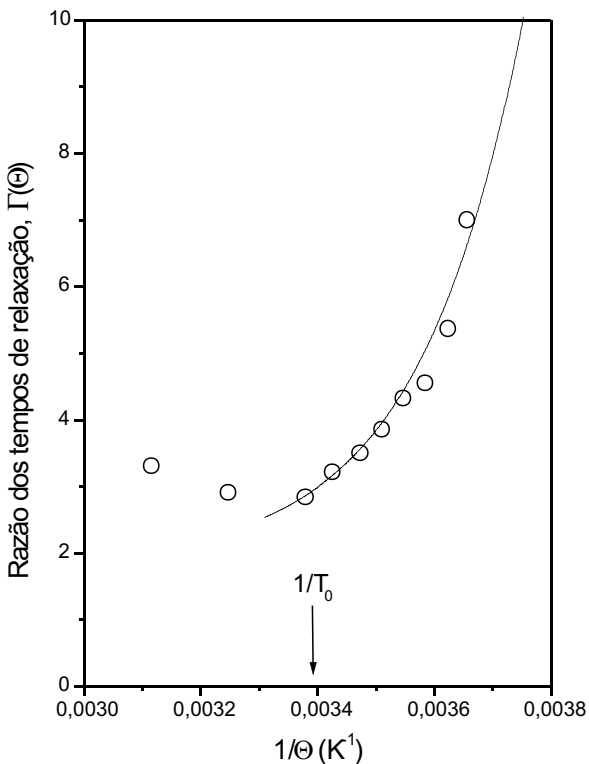


Fig. 4. Razão dos tempos de relaxação $\Gamma(\Theta)$ em função do inverso da temperatura $1/\Theta$ obtidos a partir da amplitude do sinal de CWFP no estado estacionário em equilíbrio térmico. A linha sólida é um ajuste empírico dos dados na região de interesse $\Theta < T_0$.

Agora é possível empregar as equações 13-14 para calcular a curva de decaimento universal e obter um valor médio de $\bar{\lambda}$ da difusividade térmica no intervalo θ_0 a θ_b de um ajuste dos dados da Fig. 5. Esta figura mostra o decaimento teórico correspondendo a $\bar{\lambda} = 1,684 \times 10^{-3}$ cm^2/s obtidos das equações 13-14, incluindo a pequena correção da lei de Curie.

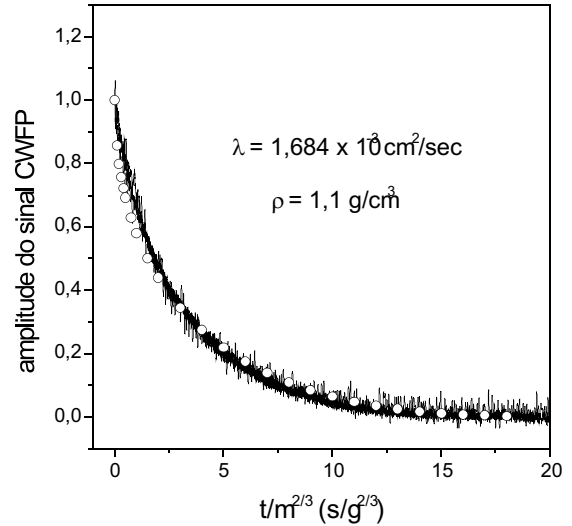


Fig. 5. Decaimento do sinal CWFP universal para amostras esféricas de borracha. Os círculos são valores calculados assumindo uma difusividade térmica média

$\bar{\lambda} = 1,684 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e uma densidade de massa constante $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Dado a teoria, relativamente simples empregada, e, as aproximações envolvidas, a total concordância é bastante compensadora. Desvios da forma esférica em nossas amostras, bem como as variações de densidade com a temperatura, podem explicar alguns, mas pequenos erros sistemáticos na Fig. 5. É válido comparar o valor de $\bar{\lambda}$ obtidos da Fig. 5 com valores encontrados na literatura para materiais relativos. Para borracha vulcanizada, por exemplo, a condutividade, κ e o calor específico à pressão constante, C_p , foram medidas separadamente em uma faixa de temperatura entre 100 e 290K, fornecendo um valor de $\kappa(290 \text{ K}) = 1,36 \times 10^{-3} \text{ watt/cm} \cdot \text{K}$ e $c_p(290 \text{ K}) \approx 1,8 \text{ joule/g} \cdot \text{K}$. Assumindo $\rho \approx 1,1 \text{ g/cm}^3$ obteve-se a partir da equação 11 $\lambda(290 \text{ K}) = 0,69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Esse valor parece permanecer aproximadamente constante a partir de 290K até aproximadamente 200 K e decai muito rapidamente abaixo de 200 K.

A taxa de decaimento da curva teórica da Fig. 5 é bastante sensível ao valor da difusividade térmica média $\bar{\lambda}$, e sua forma sozinha não é muito usada para determinar a dependência da difusividade com a temperatura. Para provar este ponto a equação 14 foi resolvida numericamente pelo método de Crank-Nicholson das diferenciais finitas implícitas assumindo, por exemplo, uma variação linear de $\lambda(\Theta)$ com a temperatura. Os cálculos indicaram que, após a integração sobre a esfera, pela equação 13, é possível, para parâmetros realistas, encontrar um valor médio da constante $\bar{\lambda}$, que fornece essencialmente a mesma curva, com a $\lambda(\Theta)$ linearmente dependente da temperatura. Outra dependência monotônica com a temperatura forneceu conclusões similares. Assim, se é desejado extrair alguma informação com relação a dependência com a temperatura de $\lambda(\Theta)$, a partir da Fig. 5, seria necessário determinar os valores de difusividade térmica em alguns intervalos pequenos de temperaturas.

Referências

- 1- AZEREDO, R. B. de V.; COLNAGO, L. A.; ENGELSBURG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 72, p. 2401-2405, 2000.
- 2- AZEREDO, R. B. de V., COLNAGO, L. A., SOUSA, A. A.; ENGELSBURG, M. Continuous wave free precession: a practical analytical tool for low resolution NMR measurements. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 478, p. 313-320, 2003.
- 3- AZEREDO, R. B. de V.; ENGELSBURG, M.; COLNAGO, L. A. Flow sensitivity and coherence in steady-state free spin precession. **Physical Review E**, New York, v. 64, n. 1-4, p. 16309, 2001.
- 4- VENÂNCIO, T.; ENGELSBURG, M.; AZEREDO, R. B. de V.; ALEM, N. E. R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, San Diego, v. 173, p. 34-36, 2005.
- 5- VENÂNCIO, T., **Novas aplicações da precessão livre em onda contínua em Ressonância Magnética Nuclear de baixa e alta resolução**. 2006. Tese (Doutorado) IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Comunicado Técnico, 72

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição
1a. impressão 2006: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: *Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz*
Membros: *Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,*
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: *Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior*

Expediente

Revisor editorial: *Dr. Victor Bertucci Neto*
Normalização bibliográfica: *Valéria de Fátima Cardoso*
Tratamento das ilustrações: *Valentim Monzane*
Foto da capa: *Henrique Vasconi*
Editoração eletrônica: *Valentim Monzane*