

# Raport științific

privind implementarea proiectului in perioada ianuarie – decembrie 2012

Tema proiectului (PN-II-ID-PCE-2011-3-0238):

## Efectul suprafeței asupra dinamicii moleculelor confinate in medii poroase cu impurități magnetice

Obiectivul etapei 2012:

### Determinarea influenței gradientilor interni asupra măsurătorilor de difuzie moleculară și relaxare nucleară

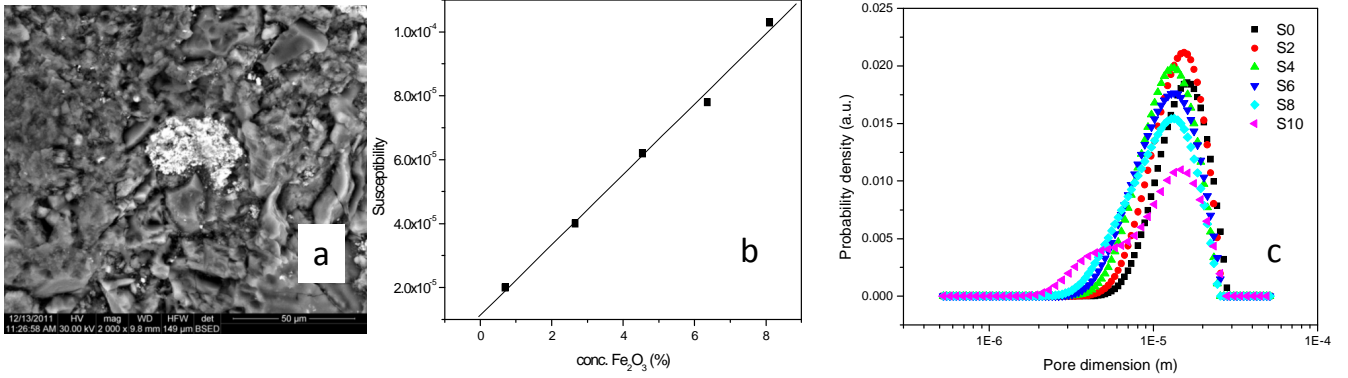
#### 1. Introducere

Rezonanța magnetică nucleară (RMN) este o tehnică ne-invazivă ce permite investigarea dinamicii moleculelor confinate in medii poroase chiar si *in situ*. Studiile de difuzometrie și relaxometrie RMN permit obținerea de informații asupra mobilității de translație și rotație a moleculelor confinate precum și extragerea de date asupra structurii poroase (dimensiunea porilor, porozitate, sinuozitate) [1,2]. Mediile poroase naturale (roci, beton, soluri) conțin in general impurități magnetice care pot influența in mod decisiv interpretarea experimentale sau fac imposibile experimente RMN pe astfel de medii [3]. De aceea, înțelegerea rolului impurităților magnetice și a gradientilor interni in experimentele RMN este esențială si reprezintă unul dintre obiectivele prezentului proiect.

Deoarece mediile poroase naturale pot avea cantități incontrolabile si eterogen distribuite de impurități magnetice se impune crearea unor probe model având o cantitate controlată de impurități magnetice care să permită o interpretare corectă a rezultatelor experimentale. De aceea obiectivul primei etape a proiectului (2011) a fost crearea unor astfel de probe si caracterizarea acestora din punct de vedere structural și al proprietăților lor magnetice. **In cadrul celei de-a doua etape (2012)** aceste probe au fost utilizate ca probe model pentru a investiga influența gradientilor interni asupra măsurătorilor de difuzie moleculara si de relaxare nucleară. Rezultatele obținute pe aceste probe model au fost comparate cu cele obținute pe probe de pastă de ciment, mortar si beton care conțin in mod natural impurități magnetice. Au fost propuse modele teoretice noi care să explice rezultatele experimentale si in baza acestor modele s-au extras timpii de corelație ai mișcării moleculare la interfața solid-lichid. De asemenea au fost dezvoltate noi tehnici RMN de măsurare a dimensiunii porilor materialelor cu conținut de impurității magnetice și s-au verificat limitele acestor tehnici.

#### 1. Prepararea unor ceramici poroase cu o cantitate controlată de impurități magnetice

In prima etapă a proiectului (2011) am investigat posibilitatea preparării de ceramici poroase cu o cantitate controlabilă de impurități magnetice prin două proceduri diferite (metoda matricei polimerice si metoda presării pulberii) [4] și am evaluat modul in care probele produse se potrivesc studiului nostru RMN. In final am concluzionat că metoda de producere a probelor prin presarea pulberii urmată de sinterizare este cea mai potrivită iar ca impuritate magnetică s-a ales oxidul de fier (III). Aceasta metodă a fost apoi utilizată in prepararea probelor pentru investigațiile RMN din etapa 2012. Amestecul utilizat in preparare este unul clasic ce corespunde ceramicii tradiționale [4] adică: 60% caolin (1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cu dimensiunea granulelor intre 63-80 μm, 30% feldspar (0.33% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) și 10% nisip cuarțos, cu dimensiunea granulelor intre 80-120 μm. Au fost preparate 6 probe cilindrice (H ≈ D ≈ 7 mm) prin adăugarea la 100g de amestec a 0, 2, 4, 6, 8 sau 10g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Acestea vor fi notate in cele ce urmează prin S0, S2, S4, S6, S8 si respectiv S10. Oxidul de fier (III) a fost achiziționat de la Merck, Germania, cu o medie a granulelor de 1 μm si constă din α- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Probele produse au fost comprimate la o presiune de 1.2·10<sup>4</sup> N/cm<sup>2</sup> si apoi sinterizate la 1150 °C pentru 3 ore după care au fost lăsate in cuptor pentru o răcire lentă timp de 24 ore. Toate probele au fost apoi investigate cu un microscop SEM (FEI Quanta Inspect F) iar Fig.1a arată un



**Fig.1** (a) Imaginea SEM a probei ceramice S2; (b) Dependenta susceptibilității probelor de cantitatea de impurități magnetice; (c) Distribuția porilor probelor produse extrase cu ajutorul tehnicii de difuzie în gradienti interni DDIF.

exemplu de imagine SEM obținută pe proba S2. Imaginile au arătat o creștere omogenă a cantității de impurități magnetice din probă cu creșterea conținutului de oxid de fier din amestec. De asemenea a fost măsurată și susceptibilitatea magnetică a probelor produse observându-se o creștere liniară a acesteia în funcție de cantitatea de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a probelor (Fig.1b). Din imaginile SEM s-a putut observa o dimensiune medie a porilor în intervalul 10-20 μm dimensiune confirmată și de măsurătorile de difuzie descrise mai jos (Fig.1c).

## 2. Studiul efectelor gradientilor interni asupra măsurătorilor de difuzie moleculară

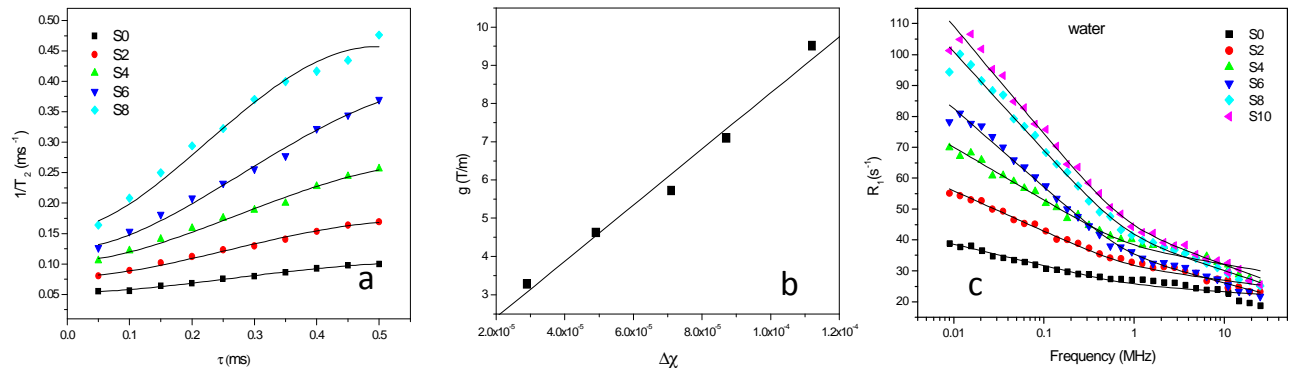
Diferența  $\Delta\chi$  dintre susceptibilitate magnetică a unei matrice poroase și lichidul confinat induce în interiorul porilor câmpuri interne  $B^i$  proporționale cu diferența de susceptibilitate și inducția câmpului magnetic extern  $B_0$  [1,3,5]. Estimările din cadrul prezentului proiect au arătat că în câmpul extern al spectrometrului nostru (0.47T) aceste câmpuri interne pot determina gradienti interni de ordinul a 5-15T/m în cazul probelor ceramice S0-S10 și de ordinul a 9-12 T/m în cazul probelor de pasta de ciment. Valorile acestor gradienti interni sunt mult mai mari decât orice valori oferite la aceasta dată de bobinele de gradient (în cazul nostru 2T/m). Prin urmare orice încercare de a măsura difuzia moleculară a lichidelor aflate în medii poroase cu impurități magnetice prin abordări convenționale este riscantă[1]. De aceea în cele ce urmează vom prezenta două abordări neconvenționale a efectelor difuziei în prezența gradientilor interni.

### a) Tehnica DDIF

Această tehnică a fost introdusă recent în literatura de specialitate ca o tehnică de măsurare neinvazivă a dimensiunilor porilor mediilor poroase având conținut ridicat de impurități magnetice (roci, soluri)[3]. Tehnica DDIF (diffusion decay in internal fields) constă în principal în compararea semnalului RMN ce apare în două secvențe de pulsuri de radiofrecvență: i) secvența ce generează ecoul stimulat (E) - de forma  $\pi/2-t_e-\pi/2-t_d-\pi/2-t_e$  - Ecou și ii) o secvență de referință (R) -care generează un semnal sensibil numai la atenuarea prin relaxare longitudinală de forma  $\pi/2-t_e-\pi-t_e-\pi/2-t_d-\pi/2$  - Ref . În secvența ce corespunde ecoului stimulat primul interval de evoluție,  $t_e$ , induce în magnetizarea longitudinală o modulație ce depinde de poziția spinilor din probă. Această modulație este generată de gradientii interni și deci conține informații despre geometria porilor. Ea va fi atenuată în cel de-al doilea interval de evoluție  $t_d$  atât de difuzia moleculară caracterizată prin coeficientul de difuzie  $D$  cât și de relaxarea nucleară rezultată în special de interacțiunea moleculelor cu pereții [5]. Astfel, ecoul stimulat depinde de anumiți timpi caracteristici după o relație de forma [3]:

$$E(t_d) = a_0 e^{-t_d/\tau_0} e^{-t_d/T_{1b}} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-t_d/\tau_n} e^{-t_d/T_{1b}} . \quad (1)$$

În expresia de mai sus primul termen reprezintă contribuția relaxării la atenuarea semnalului iar cel de-al doilea contribuția difuziei în gradientii interni. O inversare a semnalului prin tehnica de inversare Laplace numerică ar oferi spectrul timpilor caracteristici  $\tau_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) ai sistemului dacă timpul de relaxare în



**Fig.2** (a) Dependența ratelor de relaxare transversală de intervalul de evoluție; (b) Valoarea gradientului intern efectiv funcție de diferența de susceptibilitate; (c) Curbele de dispersie a ratei de relaxare în cazul celor 6 probe ceramice saturate cu apă. Curbele teoretice sunt descrise de Ec. (4).

starea volumică  $T_{1b}$  este cunoscut. Primul termen în Eq. (1) poate fi eliminat prin compararea semnalului ecoului stimulat (E) cu semnalul secvenței de referință (R) și astfel numai modurile de difuzie sunt cele care contribuie la spectrul timpilor caracteristici.

Se poate arăta teoretic [3] că spectrul timpilor caracteristici ai proceselor de difuzie în gradienti interni poate fi restrâns la modul  $n=1$  dacă este satisfăcută condiția  $\gamma\Delta B_z^i t_e \ll 1$  unde  $\gamma$  este rata giromagnetică iar  $\Delta B_z^i$  este variația componentei longitudinale a câmpului magnetic intern în cazul probei. În acest caz amplitudinea semnalului RMN este proporțională cu  $a_1 \propto \gamma\Delta B_z^i t_e \propto \gamma\Delta\chi B_0 t_e$  și deci singurul timp caracteristic ce contribuie la atenuarea semnalului în ecuația (1) este cel pentru  $n=1$ , adică [3]

$$\tau_1 \approx d^2 / D\pi^2. \quad (2)$$

Acest timp caracteristic poate oferi distribuția dimensiunii porilor probelor noastre cu impurități magnetice. Condiția  $\gamma\Delta B_z^i t_e \ll 1$  este însă esențială pentru aplicarea cu succes a tehnicii DDIF în determinarea dimensiunii porilor. De aceea investigațiile noastre pe probele cu conținut controlat de impurități magnetice au permis pentru prima dată verificarea experimentală a acestei condiții [6]. Figura 1c arată curbele de distribuție a dimensiunilor porilor probelor noastre. Se poate observa cum pentru proba S10 apare un umăr al distribuției care poate fi explicat prin faptul că la concentrații mari de impurități magnetice încep să contribuie la spectrul timpilor caracteristici și modurile superioare ( $n \geq 2$ ). Pentru a obține o distribuție corectă a porilor este așadar necesar să fie verificată condiția  $\gamma\Delta B_z^i t_e \ll 1$ . Această condiție poate fi verificată prin evaluarea ariei de sub curba spectrului timpilor caracteristici care trebuie să crească liniar cu timpul de codare al magnetizării  $t_e$ .

### b) Tehnica CPMG și difuzia în gradienti interni

Secvența de pulsuri CPMG (Carr–Purcell–Meiboom–Gill) este formată dintr-un puls inițial de  $(90^0)_Y$  urmat de pulsuri de  $(180^0)_X$  aplicate la intervale de timp  $\tau, 3\tau, 5\tau, \dots$  iar la intervalele de timp  $2\tau, 4\tau, 6\tau, \dots, 2n\tau$  se înregistrează seria de ecouri ( $n$ -ordinul ecoului din serie)[7]. Este presupus, de cele mai multe ori *a priori*, că atenuarea ecourilor din seria CPMG se produce numai sub acțiunea fenomenelor de relaxare transversală și astfel această tehnică este adesea utilizată în RMN pentru măsurători de timp de relaxare transversală fiind recunoscută ca o tehnică robustă și foarte rapidă. Totuși neglijarea efectelor difuziei asupra ecourilor din seria CPMG poate fi făcută numai în cazul probelor cu gradienti de câmp moderați ( $<1T/m$ ) și pentru intervale de evoluție dintre pulsuri scurte ( $\tau < 0.2$  ms) însă nu și pentru anumite probe naturale (roci, soluri, beton) unde difuzia în gradientii interni reprezintă un important mecanism de atenuare. De aceea în etapa 2 a proiectului am analizat efectele pe care difuzia în gradienti interni le poate avea asupra ecourilor din seria CPMG.

În cadrul proiectului nostru s-a demonstrat [8] că dacă influența gradientilor interni nu poate fi neglijată, timpul de relaxare transversală nu mai este o constantă ci depinde de valoarea gradientilor  $g$ , de coeficientul de difuzie moleculară în starea volumică  $D$ , de dimensiunea porilor  $S/V$  și de timpul de

evoluție dintre două pulsuri de radiofrecvență consecutive  $2\tau$ . Astfel s-a arătat că timpul de relaxare transversală efectivă a ecoului de ordinul  $n > 5$  din seria CPMG poate fi descris de o relație de forma [8]:

$$\frac{1}{T_2} \cong \frac{1}{T_{2r}} + \frac{1}{3} D\gamma^2 g^2 \tau^2 \left[ 1 - 0.57 \frac{g_v^2}{g^2} \frac{S}{V} \sqrt{D\tau} \right]. \quad (3)$$

In ecuația de mai sus primul termen cuantifică relaxarea pură iar cel de-al doilea termen efectele difuziei in gradientii interni. In studiile noastre pe probele model (S0-S8) s-a putut evidenția dependența ratei de relaxare de intervalul  $\tau$  (Fig.2a) și s-a putut estima valoarea medie efectivă a gradientului intern  $g$  (Fig.2b) precum și raportul  $g_v^2 / g^2 = 2.5$  dintre media gradientului pe suprafața și cel volumic. Aceasta a permis elaborarea unei noi proceduri de determinare a dimensiunilor porilor mediilor cu impurități magnetice. Rezultatele obținute prin noua tehnică CPMG și prin tehnica DDIF au indicat valori apropiate (13 $\mu$ m) fiind in bună concordanță cu observațiile directe SEM. Aceasta nouă tehnică a fost aplicată cu succes și in cazul mediilor poroase pe baza de ciment pentru a monitoriza evoluția dimensiunilor porilor in timpul proceselor de hidratare. Să notăm că tehnica CPMG propusă de noi este singura care poate monitoriza evoluția porilor in pasta de ciment sau beton in timpul formării lor.

### 3. Studiul efectelor gradientilor interni asupra timpului de relaxare longitudinală

Curbele de dispersie a relaxării nucleare longitudinale reprezintă un instrument deosebit de util in extragerea de informații asupra dinamicii moleculelor confinate in medii poroase [2]. Din compararea dispersiei ratei de relaxare longitudinale cu un model teoretic se pot extrage informații despre timpii de corelație ai mișcării moleculare sau chiar despre coeficienții de difuzie ai acestora la suprafață [5]. Acești timpii pot fi apoi corelați cu caracterul polar sau apolar al moleculelor sau cu proprietățile fizice ale suprafeței porilor. In general sunt două mecanisme importante care contribuie la relaxarea nucleară a moleculelor confinate in medii poroase: i) reducerea mobilității moleculelor la suprafață porilor [2] și ii) evoluția spinilor nucleari in câmpul magnetic fluctuant produs de impuritățile magnetice de pe suprafață [2]. Depinzând de densitatea de impurități magnetice și de dimensiunea porilor unul sau altul din aceste mecanisme poate deveni dominant.

In cazul mediilor poroase fără impurități magnetice și cu porii de dimensiuni nanometrice sau micrometrice (Vycor, Vitrapor#5) s-a demonstrat experimental că mecanismul dominant in producerea relaxării longitudinale este reducerea mobilității moleculelor la suprafață [2]. De aceea in etapa actuală a proiectului am investigat care este mecanismul dominant ce produce relaxare nucleară in medii poroase cu impurități magnetice. Astfel, s-a propus descrierea relaxării nucleare in cadrul unui model de interschimb rapid bi-fazic. Acest model presupune schimbarea rapidă a poziției moleculelor intre două regiuni, una de suprafață, de grosime  $\lambda$  (de ordinul dimensiunilor moleculare) și regiunea volumică din interiorul porilor. In regiunea  $\lambda$  spinii nucleari se relaxează prin interacțiunii cu ionii paramagnetici ( $Fe^{3+}$ ) de pe suprafață generând o rată de relaxare de suprafață specifică ( $1/T_{1surf}$ ) [5]. In regiunea volumică relaxarea este caracterizată de timpul de relaxare volumică ( $1/T_{1b}$ ). Interschimbul rapid intre aceste regiuni duce la o dependență a ratei de relaxare nucleare de câmpul magnetic aplicat de forma [9]:

$$\frac{1}{T_1} = P_1 + P_2 \cdot \left\{ 7 \ln \left[ 1 + (658.21 \omega_l)^{-2} \tau_{\perp}^{-2} \right] + 3 \ln \left( 1 + \omega_l^{-2} \tau_{\perp}^{-2} \right) \right\}. \quad (4)$$

In relația de mai sus  $\omega_l$  reprezintă frecvența Larmor a spinilor nucleari iar  $\tau_{\perp} = \delta^2 / 4D_{\perp}$  reprezintă timpul de corelație al mișcării transversale al moleculelor pe suprafață. Timpul  $\tau_{\perp}$  este definit ca timpul mediu necesar moleculelor să execute un salt de dimensiune moleculară ( $\delta$ ) intre două poziții de pe suprafață. Din compararea datelor experimentale cu ec. (4) poate fi extras timpul  $\tau_{\perp}$  și de aici coeficientul de difuzie al moleculelor pe suprafață  $D_{\perp}$ . Parametrul  $P_1$  conține și el informații despre relaxarea volumică și la suprafață și este independent de frecvență. Parametrul  $P_2$  este proporțional cu densitatea de centrii paramagnetici de pe suprafață.

In studiile noastre experimentale pe probele cu impurități magnetice S0-S10 am demonstrat validitatea ecuației (4), am identificat limitele in care aceasta se aplică și am arătat că mecanismul de

relaxare dominant este cel prin interacțiunea cu centrul paramagnetic de pe suprafață [5]. Compararea datelor experimentale de dispersie (Fig.2c) cu ec. (4) a permis extragere timpilor de corelație ai mișcării transversale atât în cazul apei ( $\tau_{\perp}^{apa} = 0.32 \text{ ns}$ ) cât și a ciclohexanului ( $\tau_{\perp}^{ciclo} = 0.24 \text{ ns}$ ). Se observă valori diferite, ceea ce indică o comportare diferită a moleculelor polare (apa) față de moleculele apolare (ciclohexan). De asemenea, se observă că prezența centrilor paramagnetici de pe suprafață nu modifică dinamica moleculelor. Aceste studii pe probe model ne-au permis abordarea unor probe de interes aplicativ și anume studiul efectelor temperaturii asupra hidratării pastei de ciment și a betoanelor de înaltă rezistență în prezența unor plastifianți.

## Concluzii

În cadrul acestei etape au fost produse medii poroase ceramice cu dimensiuni micrometrice ale porilor și impurități de oxid de fier în concentrații crescute (0-10%). Aceste probe au fost utilizate în experimente RMN de difuzie și relaxare nucleară în scopul înțelegerii rolului gradientilor interni precum și al impurităților magnetice de la suprafață. Pentru explicarea datelor experimentale s-au elaborat modele teoretice noi care au permis extragerea unor parametri importanți ce caracterizează dinamica moleculară la interfața solid-lichid cum sunt timpul de corelare și coeficientul de difuzie. Acești parametri au putut fi legați de caracterul polar sau apolar al moleculelor confinate. În cadrul investigațiilor noastre au fost elaborate proceduri noi de determinare a dimensiunilor porilor ce au putut fi aplicate studiului hidratării pastei de ciment, betonului și mortarului [9] (materiale cu impurități magnetice naturale). Rezultatele studiilor noastre au fost valorificate prin publicarea a 2 articole ISI [6,7], trimiterea altor 2 lucrări spre publicare în reviste ISI [8,9] și comunicarea rezultatelor în conferințe internaționale (MRPM11 Surrey, NT2F12 Brasov, Alpine NMR Workshop). De asemenea rezultatele din cadrul proiectului se regăsesc și în 2 teze de doctorat (M. Simina, S. Muncaci) elaborate în cadrul laboratorului. O altă activitate desfășurată a fost legată de achiziția și instalarea unui relaxometru RMN STELAR SmarTracer ce permite studii de dispersie a relaxării nucleare. Să notăm că există doar 12 astfel de instrumente pe plan mondial iar până acum măsurătorile de acest tip din cadrul proiectului au fost efectuate în colaborare cu colegii din TU Ilmenau, Germania.

## Referințe bibliografice

1. I. Ardelean and R. Kimmich, Annual Reports on NMR Spectroscopy 49, 43 (2003)
2. R. Kimmich, and E. Ansaldo, Progress in NMR Spectroscopy 44, 257 (2004).
3. Y. Q. Song, Concepts Magn. Reson. A18, 97 (2003)
4. M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering – second edition, Taylor and Francis e-Library, 2005.
5. J.P. Korb, New Journal of Physics 13, 035016(2011)
6. S. Muncaci and I. Ardelean, The influence of the magnetic impurity content on the pore size distribution determination via the DDIF technique, Appl. Magn. Reson (2012) DOI: 10.1007/s00723-012-0382-1
7. M. Simina, L. Molnar, D. Manea and I. Ardelean, Monitoring the air influence on cement–lime mortar hydration using low-field nuclear magnetic resonance relaxometry, Appl. Magn. Reson. 43, 443-450 (2012)
8. S. Muncaci and I. Ardelean, Probing the pore size of porous ceramics with controlled amount of magnetic impurities via diffusion effects on the CPMG technique, J. Porous Materials (trimis spre publicare)
9. S. Muncaci, C. Mattea, S. Stapf, I. Ardelean, Frequency dependent NMR relaxation of liquids confined inside porous media containing an increased amount of magnetic impurities, Magn. Reson.Chem. (referenții au recomandat acceptare cu corecții minore)

Director proiect  
Prof.dr. Ioan Ardelean