

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

BÁRBARA DARÓS DE LELIS FERREIRA

**PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS EM CINÉTICA QUÍMICA E
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Belo Horizonte

2012

UFMG-ICEx/ DQ. 913^a
D. 512^a

BÁRBARA DARÓS DE LELIS FERREIRA

**PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS EM CINÉTICA QUÍMICA E
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

BELO HORIZONTE
2012

F382p
2012
D

Ferreira, Bárbara Darós de Lelis

Problemas diretos e inversos em cinética química e ressonância magnética nuclear / Bárbara Darós de Lelis Ferreira. 2012.

ix, 98 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga.

Coorientadora: Rita de Cássia de Oliveira Sebastião

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Problemas inversos (Equações diferenciais) - Teses 3. Cinética química - Teses 4. Ressonância magnética nuclear - Teses 5. Radiação - Dosimetria - Teses I. Braga, João Pedro, Orientador II. Sebastião, Rita de Cássia de Oliveira, Coorientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Problemas Diretos e Inversos em Cinética Química e Ressonância Magnética Nuclear"

Barbara Daros de Lelis Ferreira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

João Pedro Braga

Prof. João Pedro Braga - Orientador
UFMG

Rita de Cássia de Oliveira Sebastião

Prof. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião - Co-Orientadora
UFMG

Luciano Sindra Virtuoso

Prof. Luciano Sindra Virtuoso
UNIFAL

Hallen Daniel R. Calado

Prof. Hallen Daniel Rezende Calado
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2012.

Agradecimentos

Ao finalizar esse projeto, completo mais uma etapa em minha vida, e não poderia deixar de agradecer primeiramente a Nossa Senhora das Graças por estar sempre intercedendo junto a Deus e em conjunto por estar sempre presente em minha vida, me guardando, me iluminando e me guiando.

Aos meus pais, Elisabeth e João Lúcio, por me darem apoio nos momentos mais difíceis e por nunca mediram esforços para que eu alcançasse meus objetivos. A minha irmã Cathia pelo companheirismo em cada momento de minha vida.

Gostaria de agradecer, em especial, a professora Rita de Cássia de Oliveira Sebastião que nesses dois anos de orientação soube me transmitir além do conteúdo apresentado nesse trabalho, o compromisso, o carinho, a ética, o comprometimento, o perfeccionismo, a vontade de sempre querer vencer de uma maneira justa, e claro nunca “sair/cair do salto” e nem deixar abater diante das dificuldades e fazer dessas um instrumento para atingir o objetivo, como uma verdadeira mãe, a minha mãe pesquisadora.

Ao professor João Pedro Braga pelo entusiasmo que me fez apaixonar pela área da química teórica, pela confiança em meu jeito destrambelhado de ser, por estar por trás desse projeto, sempre nos bastidores supervisionando e orientando de um jeito divertido e carinhoso.

Aos amigos da química e de da vida sejam eles da UFV e UFMG, pelo apoio e principalmente aos amigos do LDMA pelos conhecimentos adquiridos pelas discussões sobre os trabalhos ali desenvolvidos.

As agências de fomento: FAPEMIG, CNPq, pelo apoio concebido ao longo da execução deste projeto.

Resumo

Problemas diretos em química e física são representados por modelos matemáticos em que as propriedades são determinadas sem a necessidade de inversão de matrizes mal condicionadas. Os problemas inversos, por sua vez, envolvem também a determinação matemática de propriedades dos sistemas, porém a inversão destas matrizes é requerida ao longo de sua resolução. Estudos de problemas diretos e inversos estão presentes ao decorrer desse trabalho. Em um primeiro momento, realizou-se uma análise geral desta linha de pesquisa, assim como das metodologias empregadas para a sua resolução, destacando-se as redes neurais artificiais: MLP e Hopfield. No segundo momento, os fundamentos teóricos e numéricos foram aplicados na área de cinética química através de dois trabalhos: 1) estudo da decomposição de um polímero sólido utilizando-se dados experimentais de análise térmica e 2) estudo da combustão do metano para recuperação de constantes de velocidade e certificação do modelo proposto. Na área de ressonância magnética nuclear, a base teórica foi aplicada também em dois trabalhos: 3) simulações de experimentos em RMN através da resolução das equações de Bloch e 4) estudos de sistemas dosimétricos através de experimento de *echo* de spin.

Palavra-Chave: Problemas Inversos, Ressonância Magnética Nuclear, Análise Térmica.

Abstract

Chemical and Physics direct problems are represented by mathematical models in which properties are determined without ill conditioned matrix inversion. Conversely, inverse problems are characterized also by systems properties determination, but along the resolution process matrix inversion is required. Studies on direct and inverse problems are presented in this work. At first, a general analysis was performed, as well as the methodologies employed to address them, especially artificial neural networks: MLP and Hopfield. In the second phase, the theoretical and numerical background were applied in the chemical kinetic area in two works: 1) decomposition of solid polymer study using experimental thermal analysis data and 2) combustion of methane study to recover rate constant and model certification. In the nuclear magnetic resonance area, the theoretical basis was also applied in two works: 3) simulations of NMR experiments by solving the Bloch equations and 4) dosimetric systems studies using *echo* spin experiment.

Keywords: Inverse problems, nuclear magnetic resonance, thermal decomposition.

Sumário

Capítulo 01 - Introdução	1
Capítulo 02 – Problemas Diretos e Inversos.....	3
2.1 - Definições e Conceitos de Problemas Diretos e Inversos	3
2.2 - Características Matemáticas dos Problemas Inversos Mal Colocados	6
Capítulo 03 – Conceitos e Definições de Rede Neural Artificial	12
3.1 - Definição de Rede Neural Artificial	12
3.2 - Modelo do Neurônio: Artificial X Biológico	12
3.3 - Função Ativação	14
3.4 - Arquiteturas da Rede Neural Artificial	16
3.5 - Processos de Aprendizagem das Redes.....	17
3.5.1 - Redes Multilayer Perceptron - MLP	19
3.5.2 - Redes Recorrentes de Hopfield	22
Capítulo 04 – Problemas Diretos em Decomposição Térmica – Análise de Modelos	
Cinéticos.....	25
4.1- Introdução.....	25
4.2 - Descrição dos modelos cinéticos.....	26
4.3 - Aplicação da rede neural MLP em decomposição térmica	29
4.4- Resultados e Discussões	31
4.5 - Conclusão	39

Capítulo 05 – Problemas Diretos em Ressonância Magnética Nuclear – Simulações utilizando as equações de Bloch	41
5.1 - Introdução	41
5.2 - Propriedades Magnéticas do Núcleo	41
5.3 - Ressonância Magnética, Coerência e Relaxamento	48
5.4 - Equações de Bloch.....	52
5.5 - Resultados e Discussão.....	56
5.6 - Conclusão	66
Capítulo 06 – Dosimetria Fricke em Experimentos de Echo de Spin	67
6.1 - Introdução	67
6.2 - Dosimetria Química de Fricke	70
6.3 -Experimento em RMN - Echo de Spin.....	71
6.4 -Resultados e Discussão	74
6.5 -Conclusão	82
Capítulo 07 – Modelamento Cinético da Combustão do Metano.....	83
7.1- Introdução.....	83
7.2 - Redes Neurais na Combustão do Metano.....	84
7.3 -Aplicação de redes neural de Hopfield em problemas de combustão	85
7.4 - Resultados e Discussões	86
7.5 - Conclusão.....	89
Capítulo 08 – Considerações Finais	91
Referências	93

Lista de Figuras

Figura 2.01 - Representação esquemática dos Problemas: Direto e Inverso.....	4
Figura 3.01 - Modelo de um neurônio artificial	13
Figura 3.02 - Neurônio Artificial X Neurônio Biológico	14
Figura 3.03 - Exemplos de função ativação	15
Figura 3.04 - Exemplos de arquiteturas de rede neural artificial.....	17
Figura 3.05 - Esquema de Rede MLP.....	20
Figura 3.06 - Esquema de Rede de Hopfield.....	22
Figura 4.01 - Estrutura do Poliuretano.....	31
Figura 4.02 - Curva de TGA para amostra do poliuretano	32
Figura 4.03 - Dados experimentais (*) e ajuste fornecido pela rede (linha cheia).....	33
Figura 4.04 - Contribuição dos modelos cinéticos D_n e R_m na rede neural com D_n e R_n : D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (□), R_1 (×), R_2 (Δ), R_3 (+)	36
Figura 4.05 - Erro Residual das redes neurais: somente com o modelo D_n (*), R_m (O), combinação de D_n e R_n (∇)	38
Figura 5.01 - Orientações do momento magnético e desdobramento energético.....	44
Figura 5.02 - Efeito de blindagem	46
Figura 5.03 - Distribuição dos vetores de momento de dipolo nuclear em três dimensões.	48
Figura 5.04 - Fenômeno de Ressonância Magnética	49
Figura 5.05 - Dependência dos tempos de relaxação na escala de tempo molecular	50
Figura 5.06 - Sistema de coordenadas cartesianas para o fenômeno de RMN.....	54

Figura 5.07 - Trajetória da magnetização após pulso de 90° nos planos: xy , xz , yz na precessão livre	57
Figura 5.08 - Trajetória da magnetização na precessão livre no decorrer no tempo após pulso de 90°	58
Figura 5.09 - Trajetória dos vetores após pulso de 90° na precessão livre	58
Figura 5.10 - Trajetória da magnetização para as oscilações de Torrey fora de ressonância nos planos: xy , xz , yz	59
Figura 5.11 - Trajetória da magnetização para as oscilações de Torrey fora de ressonância no decorrer no tempo	60
Figura 5.12 - Trajetória dos vetores para as oscilações de Torrey fora de ressonância	61
Figura 5.13 - Trajetória da magnetização nos planos: xy , xz , yz após pulso de 90°	62
Figura 5.14 - Trajetória da magnetização no decorrer no tempo após pulso de 90°	63
Figura 5.15 - Trajetória dos vetores após pulso de 90°	63
Figura 5.16 - Trajetória da magnetização nos planos: xy , xz , yz após pulso de 180°	64
Figura 5.17 - Trajetória da magnetização no decorrer no tempo após pulso de 180° ...	65
Figura 5.18 - Trajetória dos vetores após pulso de 180°	65
Figura 6.01 - Resposta do sistema dosimétrico	68
Figura 6.02 - Experimento de echo de spin com pulso de 180° a)ao longo do eixo x' e b)ao longo do eixo y'	73
Figura 6.03 - Síntese do poli(óxido de etileno)	74
Figura 6.04 - Espectro de Hidrogênio da amostra S2 obtido em RMN de 400 MHz	76
Figura 6.05 - Correlação entre T_2 e a dose de irradiação recebida, em Gy, pelas amostras	76
Figura 6.06 - Dados experimentais: (o) e (*) e simulados (-) em um experimento de echo de spin para as amostras S1 e S8, respectivamente.....	78

Figura 6.07 - Distribuição do tempo de relaxação transversal das amostras: a) (*)S1, (O)S2, (∅) S3, (+)S4; b) (□)S5, (.)S6, (X)S7, (Δ) S881

Figura 6.08 - Propriedades macroscópicas, $g(t)$, obtidas por meio da rede neural (-), da eq. 6.16(Δ) e dos dados experimentais das amostras: a) (*) S1 e (O)S2; b) (∅)S3 e (+)S4; c) (□)S5 e (.)S6; d) (X)S7e (Δ)S882

Figura 7.01 - Esquema da Combustão do Metano.....84

Figura 7.02 - Dados simulados para a combustão do metano87

Lista de Tabelas

Tabela 2.01 - Classificação dos problemas inversos quanto ao aspecto	5
Tabela 4.01 - Modelos cinéticos para decomposição térmica	27
Tabela 4.02 - Constantes de velocidades para os modelos cinéticos e: 380, 390, 400 e 410°C.....	33
Tabela 4.03 - Erro Residual de cada Modelo Cinético e sua Contribuição Individual para a rede	35
Tabela 4.04 - Contribuição dos modelos D_n e R_m em redes separadas	37
Tabela 4.05 - Energia de ativação e fator de frequência de acordo com os modelos cinéticos	39
Tabela 5.01 - Constantes: giromagnética, magnéton de Bohr e magnéton nuclear e momento magnético para o elétron e o próton	43
Tabela 6.01 - Dosagem absoluta e deslocamentos químicos das amostras.....	75
Tabela 6.02 - Parâmetros utilizados na função modelo - ajuste bi exponencial pela eq. (6.13).....	78
Tabela 6.03 - Tempo de relaxação transversal para as amostras	80
Tabela 6.04 - Erros obtidos pelo simplex e pela rede neural para as amostras	80
Tabela 7.01 - Parâmetros do Modelo WD-modificado	87
Tabela 7.02 - Constantes de velocidades encontradas nos processo de inversão	89

Capítulo 01- Introdução Geral

Os fenômenos naturais podem ser descritos matematicamente como problemas diretos ou inversos, e muitas equações podem ser utilizadas, como por exemplo, a equação integral de Fredholm. A distinção entre esses problemas se baseia nos conceitos de causa e consequência, assim convencionou-se que os problemas diretos determinam os efeitos a partir das causas pré-estabelecidas através de metodologias menos complexas que as utilizadas nos problemas inversos.

Já os problemas inversos consistem em mensurar condições partindo das características manifestadas, no segundo capítulo o leitor pode encontrar uma descrição detalhada sobre a classificação dos tipos de problemas e sua diferenciação. No cotidiano, por exemplo, ao pagar a conta do supermercado com o cartão de crédito o conceito de problema inverso é aplicado, uma vez que o cliente consumirá o adquirido antes do pagamento da fatura do cartão, já se o cartão escolhido for o de débito, o pagamento acontecerá antes do consumo dos objetos caracterizando essa situação como problema direto.

Assim, nesse trabalho foram solucionados problemas diretos e inversos em duas áreas de concentração: cinética química e ressonância magnética nuclear. Os problemas inversos, em sua maioria necessitam de metodologias robustas e complexas, assim o terceiro capítulo é dedicado à descrição de uma das técnicas que mais vêm se destacando nos últimos tempos na resolução desse tipo de problema: a rede neural artificial. Os exemplos de problemas diretos trabalhados encontram-se nos capítulos quatro e cinco, já os exemplos inversos encontram-se no sexto e sétimo capítulo.

No quarto capítulo um estudo cinético de decomposição térmica é abordado utilizando-se uma amostra de polímero presente no coletor de admissão de automóveis, o poliuretano. Dados experimentais de análise térmica foram ajustados por modelos cinéticos de decomposição já conhecidos, através da aplicação da rede neural multilayer perceptron (MLP). O impulso nervoso dessa rede é descrito pela dependência da fração de massa com o tempo, ou seja, os modelos cinéticos assumem o papel da função de ativação dos neurônios na camada intermediária da rede, e os pesos de interconexão na camada de saída são as contribuições de cada modelo utilizado na rede.

No quinto capítulo o fenômeno de ressonância magnética nuclear, como problema direto, é descrito por meio de simulações na resolução das equações de Bloch, que descrevem quantitativamente, pela teoria eletromagnética clássica, as trocas de estados de energia dos spins, além das interações entre os spins e entre os spins e o meio. As simulações foram realizadas com algoritmo desenvolvido para cada situação, buscando representar o comportamento da magnetização nas situações de precessão livre, oscilações de Torrey fora de ressonância e espectroscopia de pulsos.

Já o problema inverso da RMN é abordado no sétimo capítulo com a obtenção da distribuição de tempo de relaxação transversal (T_2 , relaxação spin-spin), que representa a perda de fase dos componentes de magnetização no plano X-Y. Esse procedimento foi realizado utilizando-se rede neural de Hopfield, em que o estado inicial dos neurônios foi estabelecido pela transformada inversa de Laplace aplicada nos dados experimentais de *echo* de spin. A metodologia foi aplicada em sistemas dosimétricos contendo o poli(óxido de etileno), dosímetro Fricke, que foram irradiados em diferentes níveis de doses de radiação gama.

Na área de cinética química o problema inverso estudado aborda a recuperação de constantes cinéticas e a certificação do modelo de combustão do metano por meio da rede neural recorrente de Hopfield. O modelo modificado de Dryer-Westbrook foi utilizado por ser um protótipo certificado, que envolve poucas espécies e reações, facilitando assim os cálculos cinéticos e reduzindo o esforço computacional. Os parâmetros cinéticos foram obtidos utilizando-se dados de concentração de CO, escolhidos devido a sua sensibilidade com relação às constantes.

Capítulo 02- Problemas Diretos e Inversos

2.1 - Definições e Conceitos de Problemas Diretos e Inversos

Essa área que se denomina hoje, como problemas inversos teve início com o matemático grego Arquimedes (287 A.C. – 212 A.C). Seguindo esse caminho o matemático Johann Carl Friedrich Gauss (1777-1855) desenvolveu um método a partir de poucos dados observáveis que resultou na descoberta da trajetória do planetóide Ceres.^[1] Em 1923, o matemático francês Jacques Salomon Hadamard (1865-1963)^[2], pela primeira vez classificou matematicamente os problemas inversos (PI) como problemas mal colocados. Segundo Hadamard,^[2,3] um problema bem posto é definido como aquele em que cumpre as três condições:

- a) Existência da solução;
- b) Unicidade da solução;
- c) A solução possui uma dependência contínua com sua projeção.

Assim quando as três condições citadas não são satisfeitas em um problema esse é dito mal colocado. Para contornar esse problema, faz-se o uso de técnicas buscando, principalmente, adicionar informação ao problema mal posto transformando-o em um problema bem colocado. Em geral, utilizando-se dados experimentais, nenhuma das condições de Hadamard é satisfeita num problema inverso.^[2,3]

Hadamard introduziu o conceito de problemas mal colocados na área de equações diferenciais parciais por acreditar que não possuíam nenhum significado físico e despertavam apenas interesse acadêmico. Essa ideia persistiu por muitos anos, no entanto com o uso de radares e sonares durante a Segunda Guerra Mundial, um exemplo prático de problema inverso de espalhamento foi evidenciado e o interesse foi retomado, mesmo com limitados recursos computacionais da época.^[3,4]

O avanço tecnológico possibilitou a aplicação em diversas áreas multidisciplinares como oceanografia, meteorologia, geofísica, bioengenharia, biomedicina, química, entre outras. Entretanto, algumas controvérsias na definição de problema direto e inverso entre

esses diferentes pesquisadores podem ocorrer, pois, a interpretação da causa e efeito de um fenômeno é puramente subjetiva. ^[1, 3,4]

Oleg Mikailivitch Alifanov, pesquisador russo, afirma que^[5] “a solução de um problema inverso consiste em determinar causas baseado na observação dos seus efeitos”. Essa ambiguidade pode ser exemplificada matematicamente do seguinte modo, se $A(u)=f$ for definido como o modelo direto, $A^{-1}(f) = u$ é o modelo inverso. Porém se definimos $B \equiv A^{-1}$, o par problema direto inverso torna-se: $B(f) = u \Rightarrow B^{-1}(u) = f$. ^[3,4]

A determinação completa e precisa dos efeitos a partir das causas pré-determinadas, é o princípio de resolução de um problema direto. Já mapear as condições desconhecidas partindo das características manifestadas é o que determina a resolução dos problemas inversos. Uma melhor visualização destas definições encontra-se na fig. (2.01). A precisão dos dados requerida nos problemas diretos não é necessária na resolução de problemas inversos, onde na maioria das vezes, os dados estão contaminados por ruídos gerados, comumente, por erros em medidas experimentais.

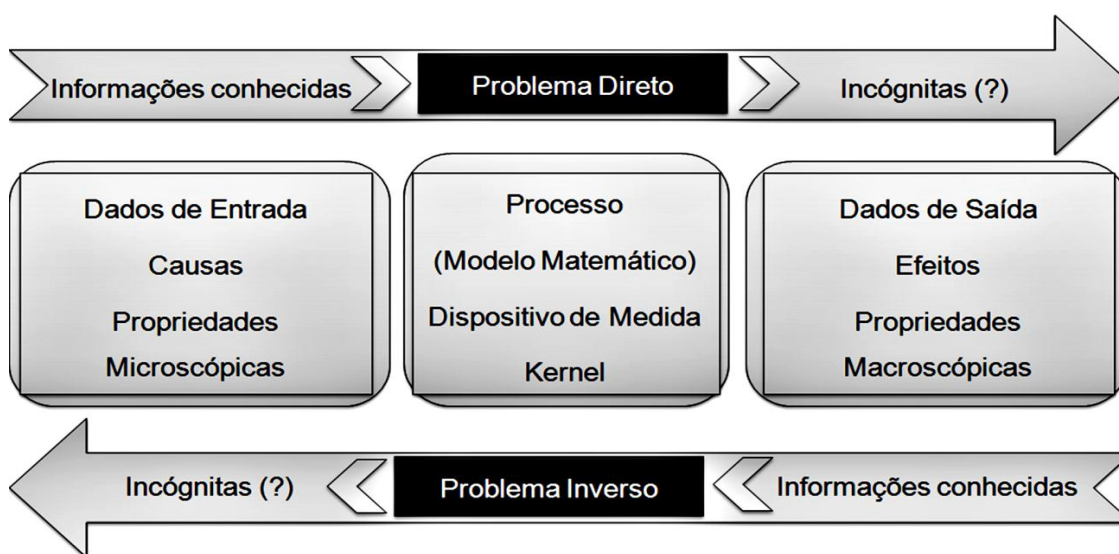


Figura 2.01 – Representação esquemática dos Problemas: Direto e Inverso.

Em um modelo matemático, as *causas* são as condições iniciais e de contorno, termo de fontes/sumidouro e propriedades do sistema (material), já os *efeitos* são as propriedades calculadas a partir de um modelo direto, como a temperatura, a concentração de partículas, a corrente elétrica, entre outros. Ainda é possível classificar os problemas inversos baseados em diferentes tipos de “causa”, como mostra a tab. (2.01). ^[3]

Tabela 2.01 – Classificação dos problemas inversos ^[3]

ASPECTO	CLASSIFICAÇÃO DO PI
Natureza Matemática (Métodos de Solução)	✓ Explícito (Inversão Direta) ✓ Implícito
Natureza Estatística (Métodos de Solução)	✓ Determinísticos (não consideram a casualidade dos parâmetros) ✓ Estocásticos (surtem por eventos aleatórios)
Natureza de propriedade Estimada (Problema Inverso de acordo com a causa a ser determinada)	✓ Condição Inicial ✓ Condição de Contorno ✓ Tempo fonte/ Sumidouro ✓ Propriedades do Sistema
Natureza da Solução	✓ Estimativa de Parâmetros ✓ Estimativa de Função
Dimensão do Modelo Físico e da Quantidade a ser Estimada	✓ Tipo 1 = PD-f e PI-f ✓ Tipo 2 = PD-∞ e PI-f ✓ Tipo 3 = PD-∞ e PI-∞
PD – Problema Direto; PI – Problema Inverso; f - finito; ∞ - infinito.	

Os dois primeiros itens da tab. (2.01) estão relacionados com os métodos de solução dos PI's, já o terceiro especifica o problema pela causa a ser determinada. O 4º item foi formulado por Beck em 1985^[6], onde se propôs aplicar nos problemas de estimativa de função a noção da função contínua. E a última classificação, elaborada em 1999, se baseia na dimensão do modelo do fenômeno físico (problema direto – PD) e na dimensão da quantidade a ser estimada (problema inverso – PI) se finita (f) ou infinita (∞).^[3]

Como pode ser visto na tab.(2.01), há inúmeros métodos para resolução de problemas inversos baseados na natureza e aspecto matemático dos problemas, entre eles destacam-se:

- *Inversão direta* – método não geral e bastante limitado, pois necessita de um sistema inverso bem-posto, geralmente utilizado em meios acadêmicos;^[3]
- *Decomposição em valores singulares* – determinação de subespaços adequados para representar a solução do problema.^[4, 7, 9]

- *Métodos de regularização* – retiram a singularidade acrescentando informação extra no problema original, são exemplos: Regularização de Tikhonov, Regularização entrópica.^[9]
- *Técnicas de otimização* – Recozimento Simulado e Algoritmos Genéricos são exemplos de métodos cuja determinação de parâmetros é feita por eventos aleatórios (métodos estocásticos). Já na determinação que não se considera a casualidade (métodos determinísticos), exemplificam-se as técnicas de Simplex e Levenberg-Marquardt.^[3]
- *Redes Neurais Artificiais* – técnica computacional inspirada na estrutura neural de organismos inteligentes e que são capazes de obter conhecimento por meio de experiências. Um estudo mais detalhado deste método de resolução será apresentado no cap. (03).^[3]

Diante de muitas opções de métodos, a escolha do mais adequado baseia-se em um estudo prévio das condições iniciais e modelamento matemático do problema. Quando possível, obter o máximo das informações matemáticas de seu problema é de extrema importância. Uma vez que através desse conjunto de informações, como por exemplo, o índice de condicionamento que mede a perturbação gerada na solução final, quando modificações e/ou ruídos são acrescentados, é possível determinar o método para resolução de problemas inversos que melhor se enquadra nas características do sistema em estudo.

2.3 - Características Matemáticas dos Problemas Inversos Mal Colocados

A representação de problemas físicos é complexa, mesmo com poucas variáveis, por envolver equações diferenciais com suas respectivas condições de contorno. Porém a complexidade matemática envolvida pode ser simplificada ao reformular esse problema na forma de equações integrais simples, ainda que um número elevado de variáveis esteja envolvido. Assim, diversas equações integrais são utilizadas para representar os problemas matematicamente, dentre elas, destaca-se a equação integral de Fredholm, como mostrada na eq. (2.01).

$$g(x) = \int_a^b K(x, y)f(y)dy \quad \text{Eq. (2.01)}$$

Sendo $g(x)$ as propriedades conhecidas do sistema em estudo, $f(y)$ as propriedades a serem determinadas, e $K(x, y)$, conhecido como *kernel*, é o modelo de conexão entre $g(x)$ e $f(y)$, podendo ser linear ou não-linear. ^[10-13]

O problema direto pode ser definido como a obtenção de $g(x)$ a partir de $K(x, y)$ e $f(y)$ de acordo com a eq. (2.01). Já a obtenção de $f(y)$ a partir de $g(x)$ e $K(x, y)$ ou a obtenção de $K(x, y)$ a partir de $f(y)$ e $g(x)$ são caracterizadas como problema inverso. Independentemente do tipo de problema a ser abordado, a resolução da eq. (2.01) faz-se necessária, vários métodos são conhecidos, dentre eles destaca-se a solução de Fredholm. ^[9-13]

A resolução de equações lineares pelo método de Fredholm é feita através de duas razões de séries infinitas, cujo numerador é determinado por relação de recorrência. Porém, quando não se conhece o operador integral inverso é necessário discretizar a equação linear de Fredholm. Esse procedimento é realizado pelo método da quadratura em uma base, que tem como objetivo determinar a solução numérica com maior precisão através da escolha de pesos, w_j , e de pontos discretos, x_i , para descrever o problema por meio de um somatório de termos, como mostrado a seguir. ^[8, 12]

Escrevendo a eq. (2.01) para diversos pontos discretos $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$, tem-se:

$$\int_a^b K(x_1, y)f(y)dy = g(x_1) \quad \text{Eq. (2.02a)}$$

$$\int_a^b K(x_2, y)f(y)dy = g(x_2) \quad \text{Eq. (2.02b)}$$

$$\int_a^b K(x_3, y)f(y)dy = g(x_3) \quad \text{Eq. (2.02c)}$$

⋮

$$\int_a^b K(x_m, y)f(y)dy = g(x_m) \quad \text{Eq. (2.02d)}$$

Assim, para cada ponto discreto x_i :

$$\int_a^b K(x_i, y) f(y) dy = \sum_{j=1}^n w_j K(x_i, y_j) f_j = g(x_m) \quad \text{Eq. (2.03)}$$

Ou ainda de forma simplificada, incorporando os pesos na matriz do Kernel,

$$\sum_{j=1}^n K_{ij} f_j = g_i \quad \text{Eq. (2.04)}$$

Portanto, a equação integral de Fredholm é descrita na forma matricial:

$$\mathbf{Kf} = \mathbf{g} \quad \text{Eq. (2.05)}$$

em que:

$$\mathbf{g} = (g(x_1)g(x_2)g(x_3) \dots g(x_m))^T$$

$$\mathbf{f} = (f(x_1)f(x_2)f(x_3) \dots f(x_n))^T$$

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} w_1 K(x_1, y_1) w_2 K(x_1, y_2) w_3 K(x_1, y_3) & \dots & w_n K(x_1, y_n) \\ w_1 K(x_2, y_1) w_2 K(x_2, y_2) w_3 K(x_2, y_3) & \dots & w_n K(x_2, y_n) \\ w_1 K(x_3, y_1) w_2 K(x_3, y_2) w_3 K(x_3, y_3) & \dots & w_n K(x_3, y_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1 K(x_m, y_1) w_2 K(x_m, y_2) w_3 K(x_m, y_3) & \dots & w_n K(x_m, y_n) \end{pmatrix}$$

Sendo (...) ^T as matrizes transpostas.

O número de dados de entrada ou pontos experimentais é dado por m , já o tamanho da base para a representação - a quantidade de pontos necessários para o procedimento da discretização - é dado por n , e em cada método de integração são solicitados pesos adequados w_j . Como a base representa a descrição do problema como um somatório, sua escolha deve representar adequadamente a integral de seu problema com o menor número de pontos fornecendo erros mínimos. ^[8, 12, 13]

O processo de discretização da equação integral de Fredholm consiste na resolução do sistema de equações lineares $m \times n$, representado pela eq. (2.05), onde $\mathbf{K} \in \mathfrak{R}^{m \times n}$, $\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n$ e $\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m$. A solução desse procedimento pode ser considerada uma transformação linear de \mathbf{K}

entre os espaços \mathfrak{R}^n e \mathfrak{R}^m , que pode ser subdivididos em quatro subespaços fundamentais: $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$, $\mathbf{N}(\mathbf{K})$, $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $\mathbf{N}(\mathbf{K}^T)$.^[4, 10, 13, 14]

O primeiro subespaço é o range (núcleo) de \mathbf{K} , representado por $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ e definido como mostra a eq.(2.06).

$$\mathfrak{R}(\mathbf{K}) = \{\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m | \mathbf{K}\mathbf{f} = \mathbf{g}, \mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n\} \quad \text{Eq. (2.06)}$$

Sendo \mathbf{K} uma matriz real $m \times n$, e o vetor $\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n$, que satisfaz a eq.(2.05), o vetor $\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m$, só existe se e somente se, \mathbf{g} estiver no núcleo de \mathbf{K} , ou melhor, o valor de \mathbf{g} deve ser uma combinação linear das colunas de \mathbf{K} , caso o valor de \mathbf{g} não pertença ao subespaço, a solução do problema somente poderá ser aproximada. Isso significa que o range está relacionado com a **existência** da solução do problema $\mathbf{K}\mathbf{f} = \mathbf{g}$. Esse subespaço é também chamado de **espaço coluna de \mathbf{K}** , pois consiste de todas as combinações lineares dos vetores coluna de \mathbf{K} .^[1, 2, 4, 9]

O segundo subespaço que está relacionado com a **unicidade** da solução do sistema linear de equações é o espaço nulo de \mathbf{K} , denotado por $\mathbf{N}(\mathbf{K})$ e definido como mostra a eq.(2.07).

$$\mathbf{N}(\mathbf{K}) = \{\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n | \mathbf{K}\mathbf{f} = \mathbf{0}\} \quad \text{Eq. (2.07)}$$

Cada vetor \mathbf{f} que pertence ao espaço nulo corresponderá somente um elemento em \mathfrak{R}^m . Este subespaço é, também, conhecido como o **kernel** de \mathbf{K} e, caso seja um espaço não vazio, diversas soluções para o problema aparecerão. A existência desse subespaço impede a inversão do algoritmo da matriz para a busca da solução do problema.^[4, 9-13]

O terceiro e o quarto subespaços são análogos ao range e espaço nulo de \mathbf{K} , porém esses são definidos para a matriz transposta de \mathbf{K} , \mathbf{K}^T . O núcleo de \mathbf{K}^T , $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$, e o nulo de \mathbf{K}^T , $\mathbf{N}(\mathbf{K}^T)$, são subespaços definidos, respectivamente, pelas eq. (2.08) e (2.09).

$$\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T) = \{\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n | \mathbf{K}^T\mathbf{g} = \mathbf{f}, \mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m\} \quad \text{Eq. (2.08)}$$

$$\mathbf{N}(\mathbf{K}^T) = \{\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m | \mathbf{K}^T\mathbf{g} = \mathbf{0}\} \quad \text{Eq. (2.09)}$$

Esses subespaços são os espaços de solução de \mathbf{K} , pois os conjuntos de vetores, \mathbf{f} e \mathbf{g} , pertencentes a esses subespaços, obrigatoriamente, são aqueles que não pertencem ao nulo $\mathbf{N}(\mathbf{K})$ ou range $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$, respectivamente.

Os quatros subespaços possuem duas propriedades importantes a serem destacadas: ortogonalidade e a complementaridade. No espaço \mathfrak{R}^m , o subespaço $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ é ortogonal do subespaço $N(\mathbf{K}^T)$ se todo vetor $\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m$ for ortogonal ao subespaço $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ se $\mathbf{g} \in N(\mathbf{K}^T)$. Mesmo raciocínio pode ser aplicado para o espaço \mathfrak{R}^n e os subespaços: $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $N(\mathbf{K})$, podendo representar tais definições pelas eq. (2.10) e (2.11).^[4, 7, 12, 13]

$$\mathfrak{R}(\mathbf{K}) \perp N(\mathbf{K}^T) \quad \text{Eq. (2.10)}$$

$$N(\mathbf{K}) \perp \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T) \quad \text{Eq. (2.11)}$$

A complementaridade dos subespaços entre si, em adicional a ortogonalidade, pode ser representada pelo conhecimento da base dos subespaços, pois através desses é possível obter qualquer elemento pertencente aos respectivos espaços, como representado nas eq. (2.12) e (2.13).

$$\mathfrak{R}^n = N(\mathbf{K}) \cup \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T) \quad \text{Eq. (2.12)}$$

$$\mathfrak{R}^m = N(\mathbf{K}^T) \cup \mathfrak{R}(\mathbf{K}) \quad \text{Eq. (2.13)}$$

Assim, de posse das informações dessas propriedades, a identificação e o conhecimento das dimensões dos espaços envolvidos é uma consequência. Essa é mostrada nas eq. (2.14) e (2.15).

$$\dim(N(\mathbf{K})) + \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)) = \dim(\mathfrak{R}^n) = n \quad \text{Eq. (2.14)}$$

$$\dim(N(\mathbf{K}^T)) + \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K})) = \dim(\mathfrak{R}^m) = m \quad \text{Eq. (2.15)}$$

A dependência linear entre as colunas ou linhas de uma matriz é conhecida como posto da matriz, eq. (2.16), que corresponde à dimensão espaço coluna da matriz. Tal informação é importante, pois, através dela é possível determinar a diagonalização de qualquer operador presente em um espaço vetorial de dimensão n .^[1, 4, 7, 12, 13]

$$\text{Posto de } (\mathbf{K}) = \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K})) \quad \text{Eq. (2.16)}$$

Se a dependência linear da matriz \mathbf{K} for estabelecida, essa é conhecida como deficiente de posto por possuir seu posto inferior as suas dimensões m ou n e conseqüentemente não é

diagonalizável. Caso contrário, a matriz \mathbf{K} é de posto completo. As matrizes mal condicionadas possuem determinante próximo de zero, logo os valores de sua matriz inversa são bem maiores que os valores da matriz original. Desta forma, ao se aplicar a matriz inversa ao conjunto de dados experimentais com ruídos, estes serão amplificados e a solução não será satisfatória. ^[1, 4, 7-13]

O índice de condicionamento é dado pela razão entre o maior e o menor autovalor da matriz, no qual mede a sensibilidade de uma solução em que perturbações estão inseridas no problema, como mostra a eq. (2.17).

$$\text{cond}(\mathbf{K}) = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \quad \text{Eq. (2.17)}$$

Assim, de acordo com a eq. (2.17), podemos definir o problema mal colocado como aquele que possui $\text{cond}(\mathbf{K}) \rightarrow \infty$ no qual o $\det(\mathbf{K}) \rightarrow 0$, implicando uma dependência ou quase dependência linear entre linhas ou colunas da matriz \mathbf{K} . ^[1, 2, 4, 7, 12, 13]

Nesta seção fica evidente que aplicar o operador inverso em um conjunto de dados de saída sem o conhecimento das características matemática do problema, pode levar a interpretações inconsistentes com o fenômeno físico em questão. Assim reforça-se a necessidade da qualidade das informações matemáticas como as propriedades e dimensões dos subespaços e posto da matriz \mathbf{K} , para a aplicação do método mais adequado para o estudo de problemas inversos.

Capítulo 03 – Conceitos e Definições de Rede Neural Artificial

3.1 - Definição

A rede neural artificial (RNA) é uma poderosa ferramenta que visa solucionar problemas não-triviais e complexos das mais diferentes áreas do conhecimento, através de simulações do modelo de comunicação do sistema nervoso humano. As unidades de processamento, os neurônios artificiais, dispostas em paralelo recebem as informações que lhes são concedidas através do meio ambiente pelo processo de aprendizagem e as armazenam através dos pesos sinápticos, que representam a força de interconexão entre os neurônios.^[14, 15]

O processo de aprendizagem cujos pesos sinápticos são modificados de forma ordenada é também conhecido como algoritmo de aprendizagem que através de uma função, denominada função de ativação é responsável pelo armazenamento do conhecimento da rede. Tais alterações nos pesos é um método tradicional que visa atingir um objetivo previamente determinado, fornecendo a arquitetura da rede. Através de exemplos, as informações implícitas podem ser retiradas pela rede, além das relações de entrada/saída, tornando assim um instrumento computacional multidisciplinar importante e atrativo.^[16]

3.2 - Modelo Do Neurônio: Artificial X Biológico

McCulloch e Pitts^[17] propuseram um modelo simplista de um neurônio artificial baseado no neurônio biológico. O sistema nervoso humano possui mais de 10^{11} células nervosas compondo o cérebro humano, esses processam as informações e comunicam com os outros paralelamente e continuamente. O entendimento completo e detalhado desse complexo processo ainda é uma incógnita para os pesquisadores, porém a estrutura fisiológica básica é bem conhecida e serviu para a base das redes neurais artificiais. Unidades de processamento que se comunicam por meio de conexões sinápticas dispostas em paralelo é a semelhança principal entre as RNA e as biológicas.^[14-16]

O neurônio biológico tem forma irregular dependendo da sua função e da região em que está localizada, mas independente disso, essa célula é composta de três partes com funções específicas, porém complementares: corpo somático ou corpo celular, dendritos e axônio. Os dendritos são os responsáveis em receptor os impulsos nervosos (informações, pulsos elétricos) dos neurônios vizinhos e transmiti-los para o corpo celular, onde a informação é processada através de uma diferença de potencial provocada por uma variação na taxa de concentração dos íons K^+ (interior celular) e Na^+ (exterior celular) gerando assim novos impulsos. Esses são transmitidos pelos axônios até os dendritos do próximo neurônio por uma conexão chamada de sinapse, cuja função é controlar o fluxo de corrente elétrica.^[14 -16]

O neurônio artificial é um modelo matemático que simula o biológico, sendo composto de entradas e saída, como mostra a fig. (3.01). Cada entrada é ajustada por pesos, w_{kj} , que podem assumir valores positivos ou negativos com a finalidade de simular o comportamento sináptico biológico, essas são somadas e sua combinação linear gera uma resposta se certo limiar (*threshold*) for alcançado, que posteriormente é modulado por uma função denominada de função ativação, gerando assim a saída binária (1 ou 0) do neurônio. Na fig. (3.01), o termo bias, conjunto de parâmetros externos positivos ou negativos específico para cada rede, é acrescido com o intuito de aumentar ou diminuir o efeito da função ativação, respectivamente. Geralmente denota-se $x_0 = +1$ $w_{k0} = b_k$. Um paralelo entre o os neurônios: artificial e biológico é mostrado na fig. (3.02).^[13, 16, 18]

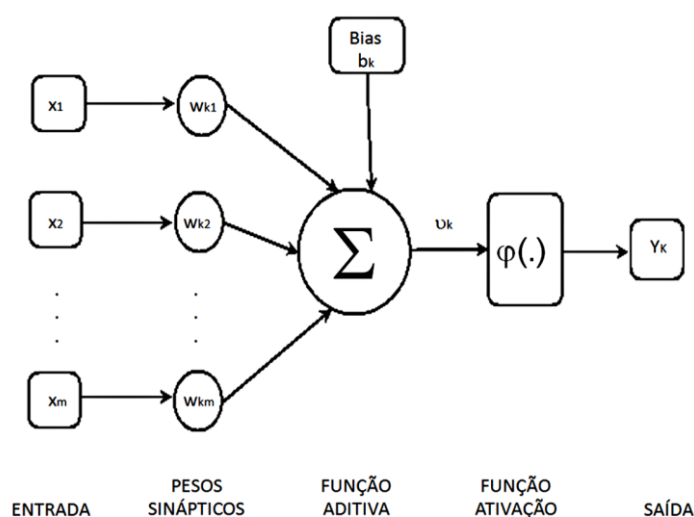


Figura 3.01 – Modelo de um neurônio artificial.

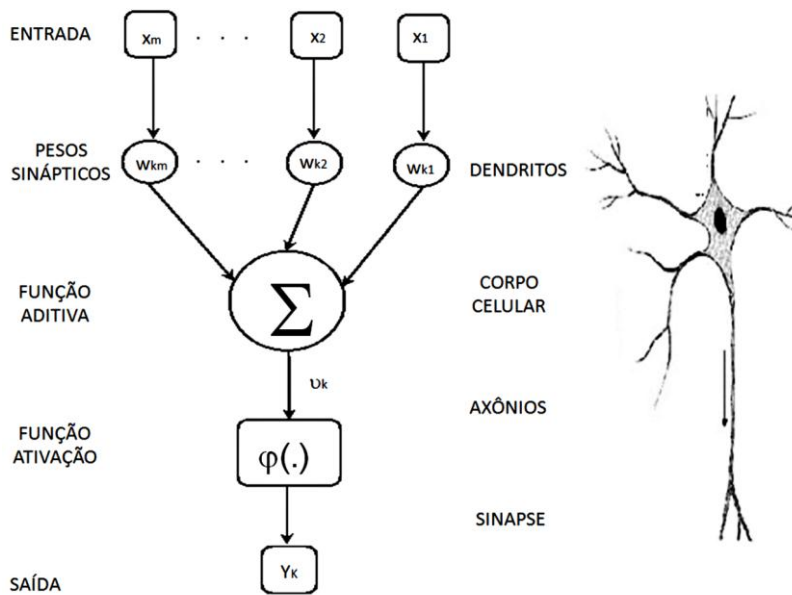


Figura 3.02 – Neurônio Artificial X Neurônio Biológico.

Em termos matemáticos, a descrição do neurônio artificial é dada por:

$$v_k = f \left(\sum_{j=0}^m w_{kj} x_j \right) \tag{Eq. (3.01)}$$

$$y_k = \varphi (v_k + b_k) \tag{Eq. (3.02)}$$

Onde x_j é o dado de entrada, w_{kj} é o peso sináptico do neurônio k conectado ao neurônio j , v_k é a saída do combinado linear da entrada, φ é a função ativação que simula o impulso nervoso e y_k é o dado de saída do neurônio. Quando $j=0$, tem-se x_0 , w_{k0} , e v_0 que correspondem ao bias.

3.3 - Função Ativação

A partir de McCulloch e Pitts^[17], outros modelos de neurônios foram propostos com diversas formas funcionais de funções de ativação resultando em saídas que podem assumir valores diferentes de zero ou um. A fig. (3.03) mostra os quatro exemplos de funções ativação usadas: função linear, a função rampa, a função degrau (*step*) e a função sigmoideal.

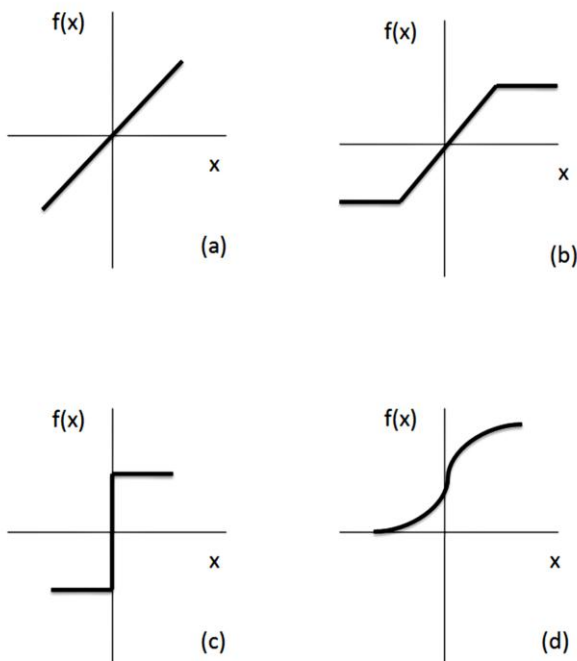


Figura 3.03 – Exemplos de função ativação.

A função da fig. (3.03-a) é uma função linear definida pela eq. (3.03).

$$y = ax \tag{Eq. (3.03)}$$

Onde x é a entrada, a um número real que define a saída linear y . Se a eq. (3.03) for restringida no intervalo $[-\gamma, +\gamma]$, esta passa a ser a função rampa representada pela fig. (3.03-b) e definida pela eq. (3.04), no qual o máximo e mínimo possíveis são $+\gamma$ e $-\gamma$ respectivamente.^[14, 16, 18]

$$y = \begin{cases} +\gamma, & \text{se } x \geq +\gamma \\ x, & \text{se } |x| < +\gamma \\ -\gamma, & \text{se } x \leq -\gamma \end{cases} \tag{Eq. (3.04)}$$

Uma função similar à função rampa é a função degrau, fig. (3.03-c), que produz a saída $-\gamma$ em valores menores que zero, e $+\gamma$ em valores maiores que zero. Esta é definida como mostra a eq. (3.05)^[15, 18]

$$y = \begin{cases} +\gamma, & x > 0 \\ -\gamma, & x \leq 0 \end{cases} \tag{Eq. (3.05)}$$

A função sigmóide tem forma de s como mostra a fig. (3.03-d) e é definida pela eq. (3.06). É uma das funções mais utilizadas em diversos modelos e nas mais diversas áreas por ser uma função crescente, semilinear, limitada e monotônica que demonstra um balanço adequado para o comportamento linear e não-linear.^[14,16, 18]

$$y = \frac{1}{1 + e^{-x/t}} \quad \text{Eq. (3.06)}$$

Sendo t o parâmetro de inclinação da curva.

3.4 - Arquiteturas Da Rede Artificial

A rede neural dependendo de sua função pode ter diversas arquiteturas como ilustra a fig. (3.04), essas são definidas pelo número de camadas da rede, número de neurônios em cada camada, tipo de conexão entre eles e a topologia da rede, assim esses parâmetros determinam a disposição dos neurônios na rede e influencia diretamente o algoritmo de aprendizagem. Com relação ao número de camadas, a rede pode ser de camada única ou de múltiplas camadas. No primeiro caso, são limitadas, pois só conseguem resolver problemas linearmente separáveis pelo fato de haver somente um nó entre a entrada e a saída da rede, fig. (3.04-a,e). As de múltiplas camadas, fig. (3.04-b,c,d), no qual há camadas entre a entrada e a saída, denominada de camadas ocultas, possuem funções estatísticas mais elevadas.^[15, 16, 18]

Com relação ao tipo de conexão entre os neurônios, esses podem ser do tipo *feedforward* ou acíclica, fig. (3.04-a,b,c), no qual a saída não pode ser utilizada como entrada em camadas seguintes, caso contrário essa conexão é denominada de *feedback* ou cíclica, sendo a última conhecida como conexão cíclica autoassociativa, extremamente útil em casos de regeneração de padrão de entrada, fig. (3.05-d,e). A conectividade da rede pode ser considerada parcialmente fraca ou fraca, fig. (3.05-b,c,d), ou ainda serem completamente conectadas, como ilustra a fig. (3.05-d,e).^[15, 16, 18]

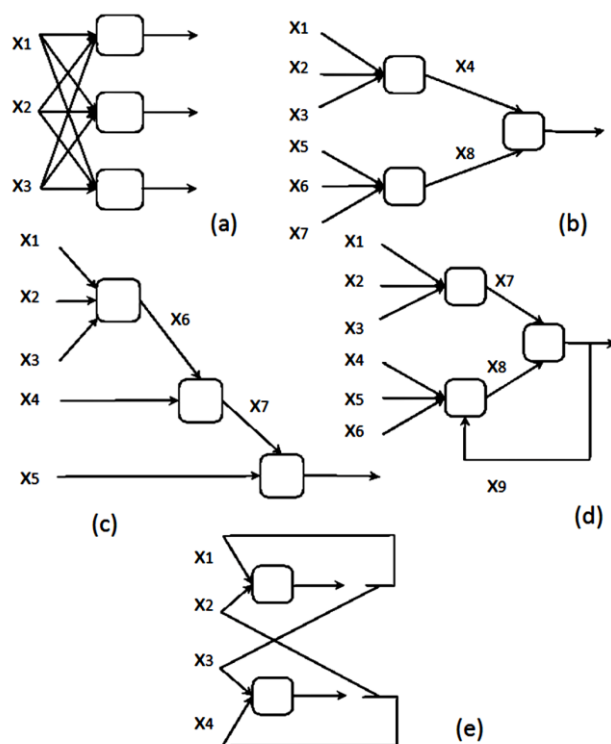


Figura 3.04 – Exemplos de arquiteturas de rede neural artificial.

3.5 - Processos de Aprendizagem

As RNA têm a competência de aprender por exemplos e fazer extrapolações e interpolações baseadas em seu aprendizado, assim define-se o algoritmo de aprendizado como um conjunto de processos bem-definidos que buscam adequar os parâmetros de uma rede com o intuito de aprender. Existem muitos algoritmos de aprendizado e muitos têm sido desenvolvidos e cada qual possui suas vantagens e desvantagens, diferindo essencialmente pelo modo que o ajuste dos pesos é realizado. A aprendizagem é um modelamento contínuo dos parâmetros da rede, dos pesos das conexões entre os neurônios, que armazenam no final do processo o conhecimento adquirido pela ambiente. Os principais métodos de treinamento são: aprendizado supervisionado e aprendizado não-supervisionado.^[14-16, 18]

O aprendizado supervisionado é o mais corriqueiro dos treinamentos, pois as entradas e saídas almeçadas para a rede são ministradas por um supervisor externo (professor), que direciona o caminho para moldar os parâmetros da rede a fim de encontrar uma ligação entre

a entrada e saída fornecidos. Os pesos das conexões são ajustados com a finalidade de minimizar o erro através da comparação das saídas calculadas com as desejadas, fornecidas pelo supervisor, em cada etapa do treinamento e convergindo para uma solução, se houver. O desempenho da rede é avaliado pela soma dos erros quadráticos de todas as saídas, além dessa servir como função custo a ser minimizada pelo algoritmo de aprendizagem. Sua desvantagem consiste no não aprendizado em situações não garantidas pelos exemplos do treinamento da rede caso o supervisor se ausente. Um exemplo é o algoritmo *backpropagation*.^[14-16,18]

A minimização da diferença entre a saída calculada pela rede e a saída desejada é realizada pela correção de erros. O termo $e(t)$ do erro é escrito como: $e(t) = d(t) - y(t)$, no qual $d(t)$ é a saída desejada e $y(t)$ é a resposta calculada no instante de tempo t . A eq. (3.07) mostra uma forma geral da alteração dos pesos por correção de erros, onde η é a taxa de aprendizado e $x_i(t)$ é a entrada para o neurônio i no tempo t .^[14-16,18]

$$w_i(t + 1) = w_i(t) + \eta e(t) + x_i(t) \quad \text{Eq. (3.07)}$$

Pela eq. (3.07), o modelamento dos pesos deve ser proporcional ao produto do erro pelo valor da entrada naquele tempo, e a minimização da soma dos erros quadráticos das saídas é mostrada na eq. (3.08).

$$F(w) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^k (d_i - y_i(w))^2 \quad \text{Eq. (3.08)}$$

Sendo k o número de neurônios de saída da rede, d_i a saída desejada para o nodo i , e y_i a saída calculada pela rede. A solução da eq. (3.08) pode gerar em um único mínimo em sua superfície de erro implicando que a rede é formada por neurônios lineares, já se na superfície de erro aparecer mais de dois mínimos, um deles é o global, a unidade de processamento é do tipo não-linear. Um caso particular do aprendizado supervisionado é o aprendizado por reforço, diferindo do primeiro pelo critério de avaliação do desempenho, no qual qualquer valor pode ser fornecido ao sistema sem a determinação de um erro conhecido.^[14-16,18]

Já no aprendizado não-supervisionado durante o processo de aprendizado não há professor, e somente os padrões de entrada estão disponíveis para a rede que ao criar uma concordância estatística há reunião das características do valor de entrada e assim novas classes são criadas automaticamente. Tal processo só é possível se houver redundância nos

dados de entrada, pois sem essa não há determinação de quaisquer padrões dos dados de entrada. Uma variedade de estruturas para esse tipo de algoritmo de aprendizado pode ser adquirido, como por exemplo, a rede *feedforward* com múltiplas camadas, em que o aprendizado acontece na base de camada por camada.^[14-16, 18]

O aprendizado por competição é um caso particular do aprendizado não-supervisionado, no qual a ativação das unidades de saída se dá por uma disputa entre elas e a vencedora terá sua saída ativada e seus pesos atualizados no treinamento. As saídas podem se conectar umas com as outras por ligações laterais inibitórias, ou negativas e diretamente as entradas. A saída com maior ativação possui maior chance de vencer a competição, e esta vai inibindo as outras, tornando-a dominante com o tempo. Essa inibição também é conhecida como *winner takes all*. Sua desvantagem é a possibilidade da saída ficar ativa o tempo todo e capturar o espaço das entradas, que pode ser resolvido pelo racionamento dos pesos.^[14-16, 18]

3.5.1 – Multilayer Perceptron - MLP

As redes de uma única camada são limitadas e na busca de aumentar o poder computacional adiciona-se camadas intermediárias, com a função de executar qualquer função contínua que faça a rede convergir para um mínimo local ou o encontro da solução desejada pode delongar dependendo da distribuição dos dados. A rede MLP, esquematizada na fig. (3.05), possui três camadas consecutivas com suas próprias características: entrada, oculta e saída. A camada de entrada esquematiza os padrões de treinamento e contém os dados iniciais (externos) e o *bias*. A camada oculta é o conjunto de camadas localizado entre a camada de entrada e saída, este conjunto pode ser unitário ou múltiplo e seus neurônios são conhecidos como neurônios ocultos. Já a camada de saída é composta por neurônios de saída, geralmente apenas um neurônio, que fornecem a resposta da rede neural.^[14-16, 18]

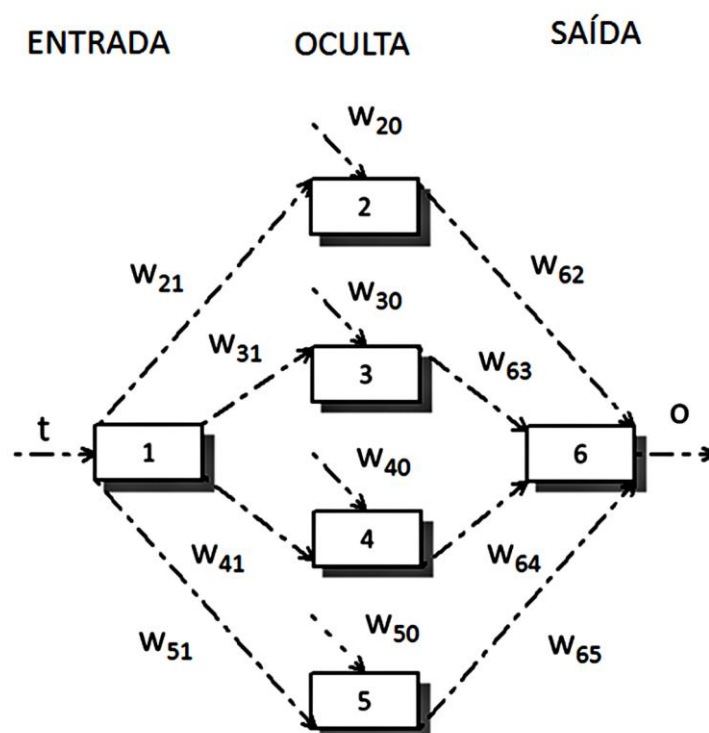


Figura 3.05 - Esquema de Rede MLP.

Uma rede com uma camada intermediária, a função ativação satisfatória é a contínua, já a rede com mais de duas camadas qualquer função matemática é aceitável. Porém deve-se tomar cuidado ao determinar o número de camadas ocultas na rede, pois com unidades excessivas pode ocorrer o *overfitting*, ou seja, maior tempo para a memorização dos padrões de treinamento ao invés de extrair as características gerais para o reconhecimento ou generalização dos padrões não vistos no decorrer do treinamento ocasionando erros menos precisos. Com camadas insuficientes, as unidades ficam sobrecarregadas tentando lidar com elevados números de limitações e a rede é forçada a gastar tempo na busca de uma representação ótima não convergindo para a solução.^[14-16, 18]

O algoritmo prevalente usado para treinar a rede MLP é o algoritmo *backpropagation* um dos principais responsáveis pelo ressurgimento do interesse desta área. Esse algoritmo é supervisionado no qual correlaciona via produto interno às interconexões dos neurônios com os dados da entrada ajustados por uma função dando assim o estado do neurônio, e, portanto todas as saídas correspondentes das entradas são recriadas pelo ajustamento nos pesos que se baseia no método do gradiente. Nesse método a função precisa ser contínua, diferenciável e, de preferência, não-decrescente que informe as camadas

anteriores o erro, com maior precisão possível, assim a função de custo a ser minimizada, descrita na eq. (3.09), é uma função erro ou energia definida para cada padrão individualmente levando a minimização do erro total.^[18, 19]

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^k (d_i - y_i)^2 \quad \text{Eq. (3.09)}$$

E nesse procedimento o modelamento dos pesos das conexões da rede ocorre na direção contrária ao vetor gradiente, definido pela eq. (3.10).

$$\Delta w_{ji} = -\eta \frac{\partial E}{\partial w_{ji}} \quad \text{Eq. (3.10)}$$

Cada um dos pesos dos neurônios da rede pode ser ajustado com a finalidade de minimizar o erro total gerado pela rede. Substituindo a eq. (3.09) na eq. (3.10) e aplicando a regra da cadeia chega-se facilmente a eq. (3.11).

$$\Delta w_{ji} = \eta (d_i - y_i) f'(y_i) x_i \quad \text{Eq. (3.11)}$$

A eq. (3.11) pode ainda ser expressa pela eq. (3.12).

$$w_{ji}(t+1) = w_{ji}(t) + \eta (d_i - y_i) f'(y_i) x_i(t) \quad \text{Eq. (3.12)}$$

O valor de y_i é a saída da rede que possibilita o cálculo do erro. O valor de Δw_{ji} pode então ser calculado assumindo-se que seja possível calcular a função f e sua derivada f' . Essa atualização de peso pode ser feita para cada camada na ordem decrescente até o neurônio da segunda camada, representando assim o algoritmo *backpropagation*.

Devido a sua simplicidade e facilidade de implementação as MLP são as mais usadas nas aplicações de RNA, dentre essas podem ser citadas: diagnóstico médico, segurança em transações com cartões de crédito, previsão do comportamento de ações na bolsa, cálculos estruturais de engenharia, reconhecimento de caracteres, verificação de assinaturas e decomposições térmicas. A decomposição térmica será abordada no cap.(04).

3.5.2 – Redes Recorrentes de Hopfield

Hopfield em 1982^[20] desenvolveu seu modelo de rede e aplicou a sistemas físicos, no qual despertou o interesse nesse campo após quase 10 anos de esquecimento. A rede neural de Hopfield consiste em um modelo matricial não-linear recorrente de camada única no qual todos os neurônios estão completamente conectados e avaliados pelos seus pesos das interconexões, conhecido como o fator T_{ij} . Um modelo dessa rede é mostrado na fig. (3.06). O estado de um neurônio, u_i , pode ser calculado pelas contribuições de outros neurônios, através de um somatório ponderado de suas entradas, como mostra a eq. (3.13).^[21, 22]

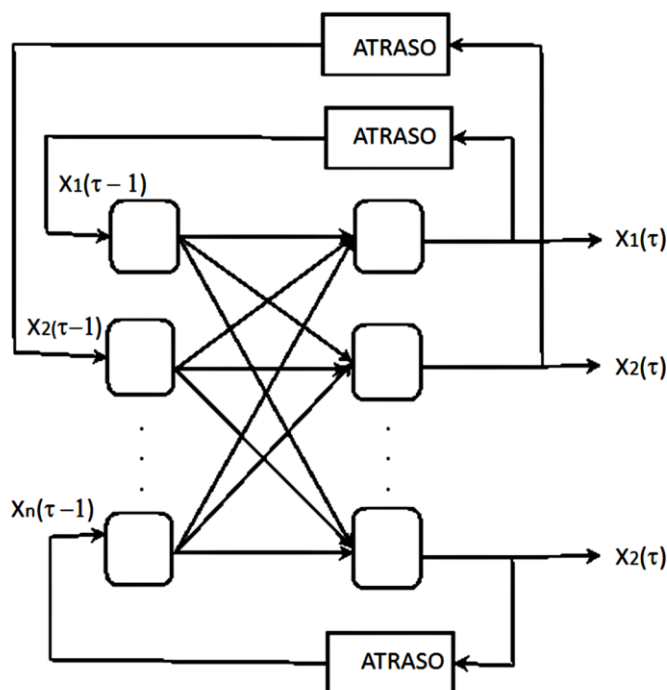


Figura 3.06 - Esquema de Rede de Hopfield.

$$u_i(\tau) = \sum_{j=1}^n \int_0^t [T_{ij} f_j(u_j(\tau)) + I_i(\tau)] d\tau \tag{Eq. (3.13)}$$

O neurônio pode receber um estímulo externo, e esse está representado na eq. (3.13) pelo fator $I_i(\tau)$, a quantidade de unidades lógicas na rede é representada por n , e o estado ativado do neurônio é descrito por $f_j(u_j(\tau))$. Para validar a contribuição dos neurônios e

propagar a informação, é necessário que esses estejam ativados por uma função, $f_j(u_j)$, essa precisa ser monotônica e crescente, $\frac{\partial f}{\partial u} > 0$, para que durante o tempo de aprendizagem, τ , as informações que chegam à rede obedeçam ao critério de convergência, as funções mais empregadas são do tipo sigmóide ou tangente hiperbólica.^[19, 22]

Para evitar a realimentação positiva e manter a estabilidade da rede, os neurônios não se comunicam com si mesmo, isso é mostrado pela diagonal nula na matriz simétrica T_{ij} , indicando assim que o estado de um neurônio em um determinado instante só dependerá dos outros neurônios.

Esse modelo se destacou por considerar a energia associada a cada estado da rede decrescendo monotonicamente de acordo com a trajetória apresentada no espaço dos estados em direção aos locais com menores energias criados pelo processo dinâmico de treinamento da rede, como mostra a eq. (3.14). A função energia pode ser utilizada para resolução de problemas de otimização. Em aplicações práticas essa é relacionada com a função erro específica.^[8,22-25]

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m (C_{calc,j} - C_{exp,j})^2 \quad \text{Eq. (3.14)}$$

O número dos dados experimentais é dado por m , já as propriedades calculadas e experimentais são dadas por $C_{calc,j}$ e $C_{exp,j}$. Com base na ativação dos neurônios, $f_j(u_j)$, $C_{calc,j}$ é calculada, já a propriedade experimental pode ser representada pela solução mínima, que nada mais é do que a derivada da função erro com relação ao tempo de aprendizagem mostrada na eq. (3.15).^[23, 26]

$$\frac{dE}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(e_j \frac{\partial (C_{calc})_j}{\partial f_i} \frac{\partial f_i}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right) = \vec{\nabla} E \cdot \frac{d\vec{f}}{dt} \quad \text{Eq. (3.15)}$$

Onde $e_j = C_{calc,j} - C_{exp,j}$.

A fim de que o critério da convergência da rede seja sempre obedecido, impõe-se que a função energia da rede ou função erro sempre será decrescente, $\frac{dE}{d\tau} < 0$, e isto só será

possível se $\frac{du_i}{d\tau} = -\frac{\partial E}{\partial \tau}$, pois a função de ativação é sempre crescente, $\frac{\partial f}{\partial u} > 0$. Assim a eq. (3.15) é reescrita na eq. (3.16).^[19, 22, 26]

$$\frac{du_i}{d\tau} = -\sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial (C_{calc})_j}{\partial f_i} e_j \right) \quad \text{Eq. (3.16)}$$

Outra forma de escrever a eq. (3.15) é dada pela eq. (3.17).

$$\frac{dE}{d\tau} = -\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial u_i} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right)^2 \right) \quad \text{Eq. (3.17)}$$

A integração da eq. (3.15) por métodos numéricos fornece os estados dos neurônios até estabelecer um equilíbrio, chegando assim à solução do problema de interesse. A rede neural de Hopfield pode ser aplicada nas mais diferentes áreas e nos cap. (06) e (07), essa metodologia é exemplificada para sistemas de dosimetria química de Fricke e de cinética de combustão.

Capítulo 04 – Problemas Diretos em Decomposição Térmica – Análise de Modelos Cinéticos

4.1 - Introdução

A estabilidade térmica de materiais sólidos é de extrema importância prática e tecnológica por isso o estudo da decomposição desses tem crescido nos últimos anos e envolve conceitos multidisciplinares. A decomposição térmica de substâncias sólidas é um processo provocado por um balanço de forças, no qual suas interações intramoleculares são mais fracas que as intermoleculares, o que causa uma nova reorganização em seus constituintes. Um esquema dessa reação é apresentado pela eq. (4.01).^[27]



Essas reações são tratadas como reações topoquímicas por ocorrerem, preferencialmente, na interface entre o reagente e o produto, porém não é descartada a ocorrência em outras regiões, e esta avança a medida que o reagente se decompõe. As características cinéticas são extraídas por variações geométricas desta zona de reação. Outros fatores como fusão, sinterização, estereoquímica, impurezas e defeitos de cristal também podem influenciar a velocidade da reação.^[28]

As variáveis de estado como temperatura, pressão e concentração, podem ser previstas pela mensuração da velocidade da reação, porém por acontecerem em zonas finas de contato entre os participantes da reação, o termo concentração não é o mais indicado. Por isso a descrição pela quantidade α definida como a fração decomposta no tempo t com relação a massa total é usado, como mostra a eq. (4.02), sendo N_0 a quantidade de reagente total e N a quantidade instantânea de reagentes.^[27-30]

$$\alpha = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \text{Eq. (4.02)}$$

As curvas de $\alpha = f(t)$ são sigmóides e geralmente divididas em quatro partes diferentes. Na primeira ocorre uma rápida evolução inicial do gás eventualmente adsorvido na superfície do sólido, a segunda ocorre lentamente e corresponde ao período de indução. Ao contrário da

anterior há uma aceleração da reação que termina no ponto de inflexão (α_i, t_i) até que haja uma desaceleração culminando no término da reação. Em geral, essas curvas descrevem reações com alta velocidade e como as porções iniciais são muito pequenas para serem observadas, as duas primeiras etapas podem não ocorrer.^[27-30]

4.2 – Descrição dos modelos cinéticos

A nucleação, processo no qual a decomposição térmica se baseia, é dada como a produção de uma nova partícula podendo essa ser decorrência de uma transformação química ou na recristalização dos constituintes. Como pode ocorrer em diversas etapas, o crescimento desses núcleos ativos pode ocorrer, provocando assim um aumento da energia livre ao formar pontos separados na superfície do cristal associados aos vários tipos de imperfeições na malha do cristal (espaços vazios, junção de átomos ou íons, entre outros) e tendo como consequência o aumento da reatividade da reação.^[29, 31]

Quando os núcleos são possíveis de se observar na superfície do material reagente a microscopia torna-se uma poderosa ferramenta na análise quantitativa e qualitativa, porém quando sua utilização não é possível, a descrição por modelos matemáticos torna-se um excelente instrumento, pois a identificação da mudança química que contribui para a nucleação é experimentalmente difícil. A relação entre α e t é dado por equações constantes, lineares, exponenciais, potenciais ou sigmóides desde que obedeçam aos controles de geometria, a velocidade de controle e a ordem cinética, como mostra a tab. (4.01).^[32-36]

Na tab. (4.01) os modelos cinéticos são agrupados de acordo com a forma sigmóide da curva e com o tempo de aceleração e desaceleração. O grupo desaceleração é novamente dividido de acordo com o fator controlador assumindo em sua derivação, como geometria, difusão ou ordem de reação.^[33-35]

O modelo cinético mais simples considera que nucleação ocorra instantaneamente causando uma invariabilidade de números de núcleos, desfavorecendo assim as reações subsequentes e um modelo matemático constante é o indicado. Na realidade a formação instantânea de todos os núcleos nem sempre é alcançada, assim se as substâncias contêm números particulares de pontos que são quimicamente estáveis, a velocidade da nucleação é

aproximadamente constante no decorrer da reação e o número de sítios passa por uma pequena mudança e a descrição cinética é dada pela lei linear da nucleação.^[37-39]

Tabela 4.01 - Modelos cinéticos para decomposição térmica.

Modelo		Símbolo	Equação Cinética	
Aceleração	Lei Potencial	P_n	$\alpha^{1/n} = kt + k_0$ $n = 2, 3, 4, \dots$	
	Avrami-Erofeev	A_m	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m} = kt + k_0$ $m = 2, 3, 4, \dots$	
Sigmóide	Avrami-Erofeev	A_u	$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + k_0$	
	Prout-Tompkins	A_x	$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k \ln t + k_0 \quad k > 1$	
	Contração Linear	R_1	$1 - (1-\alpha) = kt + k_0$	
Desaceleração	Modelo Geométrico	Contração de área	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt + k_0$	
		Contração de Volume	$1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt + k_0$	
		Uma Dimensão	$\alpha^2 = kt + k_0$	
	Modelo Difusão	Duas Dimensões	D_2	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt + k_0$
		Três Dimensões	D_3	$\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = kt + k_0$
		Ginstling-Brounshtein	D_4	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{2/3} = kt + k_0$

Caso a nucleação ocorra em única etapa e o produto seja estabilizado pelos núcleos provenientes de uma única espécie a velocidade de nucleação entre esses lugares equivalentes é randômica e de primeira ordem e é conhecida como lei exponencial da nucleação. O

crescimento dos núcleos pode acontecer também em diversas etapas consecutivas, caracterizando assim uma quarta descrição cinética. Tal modelo propõe uma sequência de estados através da origem dos núcleos acomodando p átomos (íons ou moléculas) de produtos e, os sítios foram convertidos em núcleos de crescimento e sua velocidade da reação é mais conhecida como a lei potencial da nucleação.^[36-39]

Quando a decomposição é governada por um rápido desenvolvimento de grandes e numerosos espaços fechados no crescimento dos núcleos por toda a superfície ou nas faces do cristal a cinética da reação é determinada pela geometria do processo. Nesse tipo de reação o período de indução, pode ser pequeno para permitir uma nucleação instantânea e densa perto da atividade da superfície. O máximo da velocidade da reação é obtido em baixos valores de α , desde então a curva α -tempo é desacelerada e não há distinção da forma entre o comportamento cinético nos últimos estágios dos processos de nucleação e de crescimento.^[28]

Processos de difusões participam em muitos casos como controladores de velocidade, e a continuação das reações requerem a manutenção do transporte dos constituintes dos reagentes para a camada do produto, assim a velocidade da reação diminui progressivamente com o aumento da espessura da camada de produtos. As equações de velocidade requerem termos expressivos de contribuição vinda das duas difusões controladas e a mudança de geometria resulta na interface progredida. Para algumas reações, a difusão pode ser mais lenta que o processo químico e ocorrer na reação de interface e controlar toda a velocidade de decomposição.^[28, 31, 35, 40, 41]

Nas zonas de reação que possuem área constante, a velocidade de formação de produtos decresce em direção proporcional a espessura da camada de produto formado, assim esse processo é conhecido como lei parabólica. Variações importantes em comportamento começam onde a difusão na camada formada (ou perto dela) é heterogênea, tendo a quebra como consequência, ou o desenvolvimento de mais de uma camada de produto. Assim o comportamento pode algumas vezes ser satisfatoriamente representado pela alternativa empírica da equação de velocidade.^[39-41]

Vale ressaltar que as leis de nucleação são inferidas oriundas de todos os comportamentos cinéticos que a estrutura do sólido pode apresentar durante o processo de decomposição. Quando é necessário o ajuste na lei de velocidade (incluindo nucleação) é feito através de observações minuciosas, utilizando ou não a microscopia a fim de capacitar

fielmente à estatística dos dados realizada e as equações de velocidades na tab. (4.01) representa os principais tipos de comportamento esperado.

A descrição do processo de decomposição normalmente utiliza softwares comerciais, que empregam no máximo três modelos para ajustar os dados experimentais obtidos e nem sempre produzem erros aceitáveis nessa tentativa. Para resolver esse problema um programa foi escrito utilizando os diversos modelos descritos na tab. (4.01) sozinhos ou em combinação, uma vez que algumas regiões podem requerer um detalhamento de forma diferentes e assim retratar mais fielmente o fenômeno ocorrido.^[14, 42]

4.3 - Aplicação de rede neural MLP em decomposição térmica

O comportamento temporal da fração de massa decomposta e o impulso nervoso possuem paridades, motivando a utilização de redes neurais de múltiplas camadas (MLP) nos problemas de decomposição térmica. Porém, ao usar mais de uma camada intermediária, a rede perde informação química do processo com relação aos modelos cinéticos, assim para evitar esse desconforto, uma estrutura de rede neural no qual fixa os pesos na camada de entrada é utilizada no intuito de linearizar a rede e garantir que cada modelo mostrado na tab. (4.01) possa ser usado como função de ativação para cada neurônio.^[14, 29]

Com base na rede da fig. (3.05), os dados podem ser colocados de forma vetorial e o vetor peso (\mathbf{W}_1) pode ser definido como mostra a eq. (4.03). É interessante ressaltar que os pesos da matriz \mathbf{W}_1 são fixos.

$$\mathbf{W}_1 = \begin{pmatrix} w_{21} & w_{20} \\ w_{31} & w_{30} \\ w_{41} & w_{40} \\ w_{51} & w_{50} \end{pmatrix}_{4 \times 2} \quad \text{Eq. (4.03)}$$

Também, sendo \mathbf{i} a forma vetorial dos dados experimentais, define-se a eq. (4.04)

$$\mathbf{i} = \begin{pmatrix} t \\ 1 \end{pmatrix}_{2 \times 1} \quad \text{Eq. (4.04)}$$

Assim, a fim de linearizar os dados e avaliar os neurônios intermediários, multiplicam-se a eq. (4.03) pela eq. (4.04) de onde obtêm-se o produto interno ($\mathbf{W}_1\mathbf{i}$), e esta é definida como mostra a eq. (4.05).

$$\mathbf{W}_1 \mathbf{i} = \begin{pmatrix} w_{21} * t + w_{20} \\ w_{31} * t + w_{30} \\ w_{41} * t + w_{40} \\ w_{51} * t + w_{50} \end{pmatrix}_{4 \times 2} \quad \text{Eq. (4.05)}$$

Após encontrar o produto interno do vetor peso e os dados experimentais de tempo, dado pela eq. (4.05), é preciso aplicar uma função de ativação no intuito de simular o impulso dos neurônios e consequente obtenção dos estados dos neurônios na camada de saída. Porém não é qualquer função que pode ser usada nessa ativação, ela tem que possuir três características importantes, conforme discutidas no cap. (03):^[14-18]

- (i) Assumir valores fixos, geralmente $f(x)=0$, antes de a informação ser computada;
- (ii) Ao assumir valores próximos de 1, o neurônio pode ser ativado;
- (iii) $\frac{df(x)}{dx} \geq 0$, implicando que o erro pode ser minimizado durante a efetivação do processo.

Assim, essa ativação é dada pela eq. (4.06). Vale ressaltar que essa etapa consiste em uma transformação não linear e \mathbf{B} o vetor dos estados dos neurônios ativados.

$$\mathbf{B} = f(\mathbf{W}_1 \mathbf{i}) \quad \text{Eq. (4.06)}$$

Cada neurônio individual é importante na camada intermediária, pois eles são ponderados pelos pesos na camada de saída (\mathbf{W}_2), e exemplificando pela fig. (3.05), esse vetor é definido pela eq. (4.07).

$$\mathbf{W}_2 = (w_{62} \quad w_{63} \quad w_{64} \quad w_{65})_{1 \times 4} \quad \text{Eq. (4.07)}$$

Portanto, o estado do neurônio da saída da rede neural é dado pela eq. (4.08). Com uma função ativação linear, a importância dos neurônios intermediários pode ser estabelecida.

$$o_k = \mathbf{W}_2 f(\mathbf{W}_1 \mathbf{i}) \quad \text{Eq. (4.08)}$$

O processo de aprendizagem da MLP é realizado por uma otimização da função de energia, eq. (4.09), a partir do qual os pesos de interligação de saída são estimados.

$$E = \|\mathbf{W}_2 f(\mathbf{W}_1 \mathbf{i}) - \mathbf{y}\|_2^2 \quad \text{Eq. (4.09)}$$

Onde \mathbf{y} representa o vetor de dados experimentais. O vetor de pesos \mathbf{W}_1 e \mathbf{W}_2 podem ser otimizados gerando um erro mínimo. Substituindo a eq. (4.06) na eq. (4.09).

$$E = \|\mathbf{W}_2\mathbf{B} - \mathbf{y}\|_2^2 \quad \text{Eq. (4.10)}$$

Cada modelo cinético, mostrado pela tab. (4.01), assume o papel da função de ativação para cada neurônio na camada intermediária, representados pelo vetor das constantes cinéticas, \mathbf{W}_1 . Assim é possível calcular, através da resolução da eq. (4.11), a contribuição para cada modelo cinético utilizado na camada oculta da rede MLP representada pela fig. (3.05).^[12,15]

$$\mathbf{W}_2 = (\mathbf{B}^T\mathbf{B})^{-1}\mathbf{B}^T\mathbf{y} \quad \text{Eq. (4.11)}$$

4.4 - Resultados e Discussões

O Poliuretano, PU, é uma macromolécula termoplástica de alta resistência formada por segmentos rígidos (produto de adição de di-isocianato e pequenos glicol) e segmentos macios (poliéster, poliéter, hidrocarboneto, silicone). Sua estrutura, mostrada na fig. (4.01), é responsável pelas propriedades únicas desse polímero, como elevada resistência à tração e abrasão, flexibilidade a baixa temperatura, viscosidade, tensão superficial, solubilidade e assim podendo ser usados como adesivos, revestimentos, espumas, tintas, amortecimento de proteção e no coletor de admissão em automóveis entre outros.^[43-46]

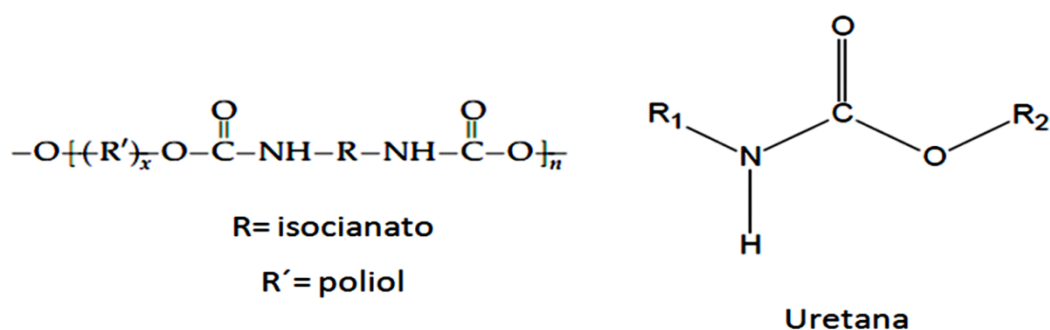


Figura 4.01 – Estrutura Poliuretano.

Uma amostra de poliuretano, originária de um coletor de admissão de automóvel, foi submetida a análise de decomposição térmica a fim de obter a curva TGA, mostrada na fig. (4.02). Para esse experimento foi utilizado uma balança térmica TGA50H SHIMADZU, cadinho de alumina, fluxo de N_2 a 50 mL/min e a taxa de temperatura foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Através da fig. (4.02) pode perceber uma perda significativa de massa da amostra próximo a 400°C , iniciando assim o processo de decomposição térmica do polímero.

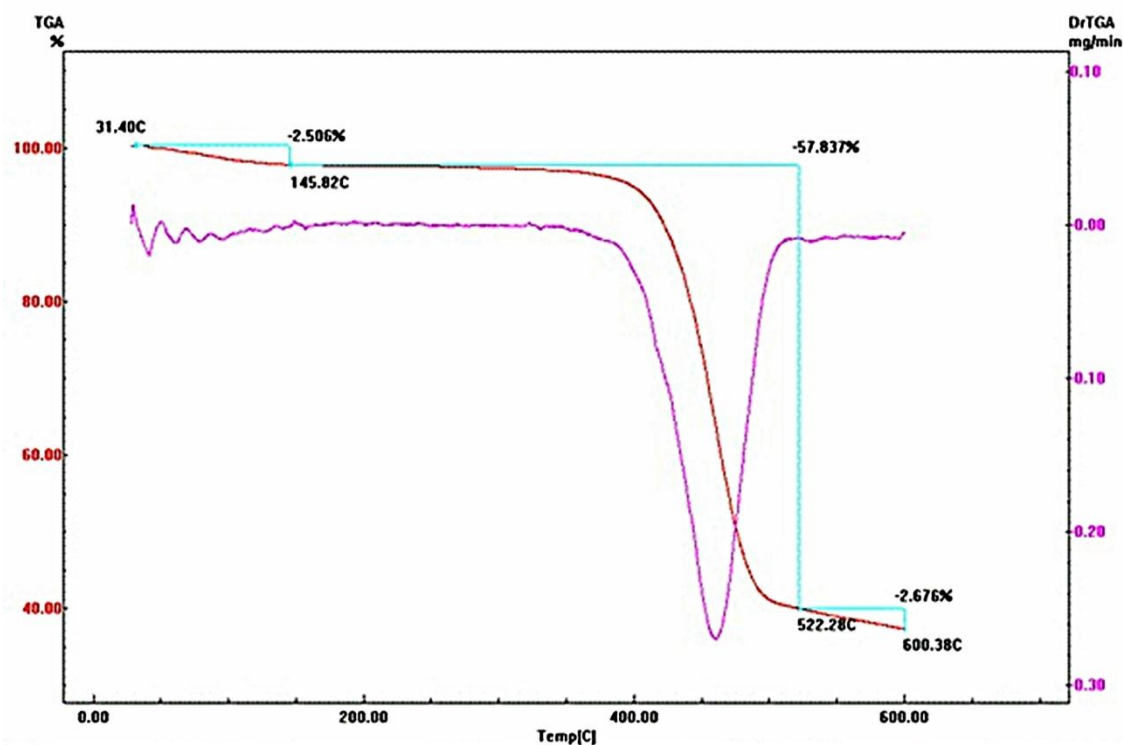


Figura 4.02 – Curva de TGA para amostra do poliuretano: dados experimentais (em vermelho), derivada dos dados experimentais (em rosa), diferença entre as curvas (em ciano).

Diante desse resultado um estudo cinético do poliuretano foi realizado com obtenção de quatro curvas isotérmicas experimentais: 380 , 390 , 400 e 410°C , mostrada na fig. (4.03), nas mesmas condições experimentais do TGA. A partir dessas isotermas, os dados experimentais da decomposição do polímero foram extraídos e ajustados pelas equações cinéticas fornecidas pela tab. (4.01) obtendo assim as constantes de velocidade k e k_0 , como mostra a tab. (4.02), e consequentemente a matriz \mathbf{W}_1 da rede MLP considerando todos os modelos da tab. (4.01) também foi estabelecida.^[42, 47]

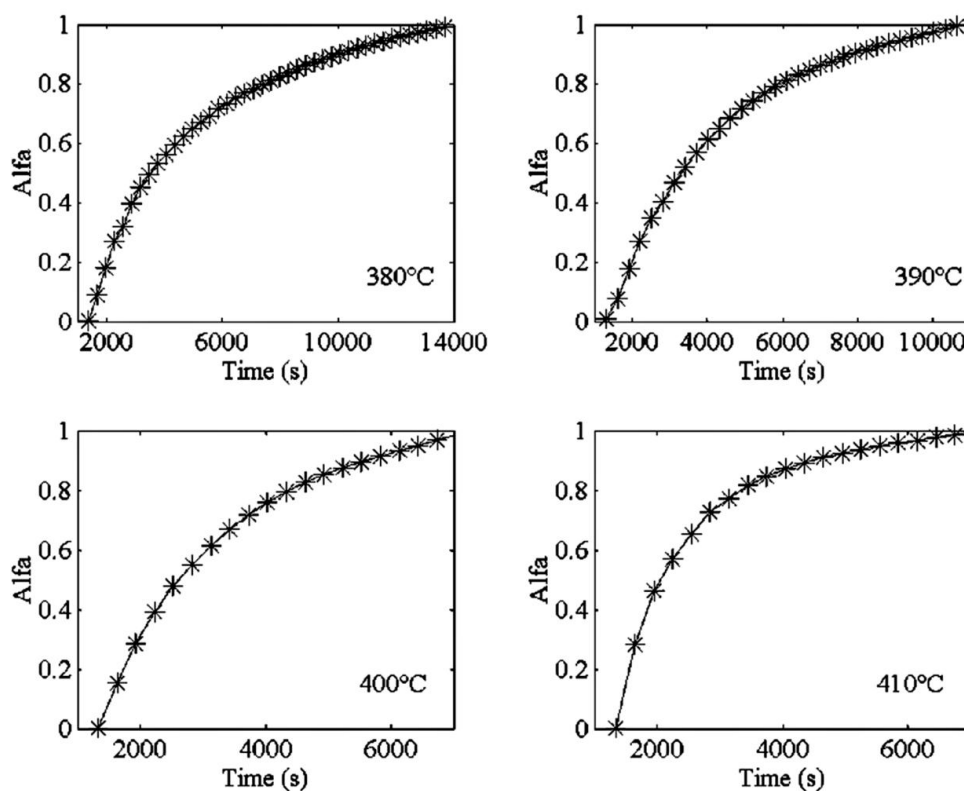


Figura 4.03 – Dados experimentais (*) e ajuste fornecido pela rede (linha cheia).

Tabela 4.02 – Constantes de velocidades para os modelos cinéticos em: 380, 390, 400 e 410°C.

Modelo	T=380°C		T=390°C		T=400°C		T=410°C	
	k (10 ⁻⁵)	k ₀ (10 ⁻³)	k (10 ⁻⁵)	k ₀ (10 ⁻³)	k (10 ⁻⁵)	k ₀ (10 ⁻³)	k (10 ⁻⁵)	k ₀ (10 ⁻³)
D ₁	8,0472	-18,850	11,191	-100,27	17,697	-198,17	15,964	4,3796
D ₂	7,8351	-116,21	10,840	-185,91	16,958	-274,80	16,733	-135,64
D ₃	4,5274	-132,55	6,3457	-171,53	9,6248	-212,89	11,207	-199,53
D ₄	2,3753	-47,896	3,2913	-68,292	5,1058	-93,779	5,3160	-62,543
R ₁	6,3043	251,62	9,0048	167,00	14,255	90,450	11,721	296,92
R ₂	6,3515	52,025	8,9472	-17,571	13,980	-88,753	13,242	46,937
R ₃	5,5516	-7,7341	7,8178	-65,509	12,112	-124,39	12,177	-33,833
Am ₄	5,9425	653,72	8,5985	572,80	13,289	511,84	12,482	644,59
Am ₂	5,9425	653,72	17,987	572,80	27,629	511,84	27,964	644,59
AU	44,304	-1972,4	64,567	-2575,3	98,370	-2985,1	99,754	-2285,1
F ₁	31,437	-563,05	44,831	-885,24	67,532	-1157,7	77,678	-1026,9

A fig. (4.03) mostra os dados experimentais para a decomposição do poliuretano em conjunto com a resposta da rede neural para as temperaturas de 380, 390, 400 e 410°C, observando uma excelente concordância entre os dados experimentais e os dados ajustados pela rede. Nessa rede foram utilizados todos os modelos físicos, mostrados na tab. (4.01), como função de ativação de cada neurônio desta obtendo assim os erros residuais de 4,8101 e-04, 8,8459 e-05, 3,2354 e-05 e 3,1242 e-05, respectivamente, para as temperaturas.

O ajuste individual dos modelos cinéticos obtém os erros residuais e são apresentados na tab. (4.03). Como pode ser notado, os erros residuais da rede, considerando os modelos cinéticos em conjunto, ordem de 10^{-5} , são menores do que os erros do modelo físico individual, ordem de 10^{-2} , quando se utiliza a sua função original em todas as temperaturas analisadas. Esse fato pode ser discutido com base na contribuição de cada função do modelo proposto, realizado pela rede MLP na descrição dos dados experimentais.

O vetor \mathbf{W}_2 na eq. (4.09) representa este parâmetro de contribuição, desde que o tempo observado seja longo, o parâmetro α não é unitário, assim se há uma maior quantidade de funções matemáticas para descrever o fenômeno em questão, menor será o erro como observado. Os dados de \mathbf{W}_2 representados na tab. (4.03) foram normalizados em função do maior valor em contribuição em cada temperatura.

Analisando as isotermas experimentais, fig. (4.03), e as contribuições de cada modelo, tab. (4.03), observou-se de, uma maneira geral, sua semelhança com as características dos modelos cinéticos D_n e R_m . Portanto, um estudo detalhado apenas desses modelos foi realizado na rede. As funções dos modelos, mostradas na tab. (4.01), são adequadas para serem usadas como ativação das redes neural, uma vez que satisfazem todos os critérios de convergência da rede. Para este estudo, os estados dos neurônios intermediários podem ser representados pela eq. (4.12).

$$f(\mathbf{W}_1 \mathbf{x}) = \begin{pmatrix} D_1(w_{21} * t + w_{20}) \\ D_2(w_{31} * t + w_{30}) \\ D_3(w_{41} * t + w_{40}) \\ D_1(w_{51} * t + w_{50}) \\ D_1(w_{61} * t + w_{60}) \\ D_1(w_{71} * t + w_{70}) \\ D_1(w_{81} * t + w_{80}) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (4.12)}$$

Tabela 4.03 – Erro Residual de cada Modelo Cinético e sua Contribuição Individual para a rede.

Modelo	T= 380°C		T= 390°C	
	Erro Modelo (E-02)	W ₂	Erro Modelo (E-02)	W ₂
D ₁	11,261	0,20623	7,8065	0,34353
D ₂	1,8492	0,46234	95,535	0,78230
D ₃	4,5158	0,010369	2,3001	0,11696
D ₄	1,2842	1,00000	4,5414	0,18555
R ₁	30,375	0,34857	24,474	0,23199
R ₂	9,7912	0,95457	5,9958	0,86248
R ₃	4,7856	0,19467	2,0344	1,00000
Am ₄	20,767	0,064487	15,124	0,0072555
Am ₂	51,346	0,13910	36,529	0,0095075
AU	29,960	0,28844	25,533	0,028735
F ₁	5,2869	0,76917	2,7625	0,073270

Modelo	T= 400°C		T= 410°C	
	Erro Modelo (E-02)	W ₂	Erro Modelo (E-02)	W ₂
D ₁	4,5013	0,45603	10,354	0,15336
D ₂	1,1464	0,071601	5,6847	0,13055
D ₃	5,5009	0,0034317	4,9462	0,093896
D ₄	3,3892	0,032632	2,7900	1,00000
R ₁	11,333	0,0055753	15,560	0,028618
R ₂	2,2489	0,96739	5,5001	0,25829
R ₃	0,67866	1,00000	3,1987	0,53877
Am ₄	9,3724	0,06551	9,4449	0,050757
Am ₂	4,3153	0,17782	26,994	0,26707
AU	8,5224	0,016498	5,7232	0,0058993
F ₁	8,7193	0,10778	1,7355	0,44888

Através desta rede foi possível calcular os erros residuais: 1,6107 e-03 para 380°C; 2,3950 e-04 para 390°C; 5,2807 e-05 para 400°C e 1,7618 e-04 para 410°C, se os modelos D_n e R_m como funções de ativação para os neurônios forem considerados. As contribuições para a

descrição dos dados experimentais da decomposição térmica do poliuretano a cada temperatura é apresentada na fig. (4.04). Em cada temperatura analisada um modelo se destacou por apresentar uma maior contribuição, com exceção de 380° e 410° C que foi o mesmo modelo, assim D_4 , D_2 , R_3 e D_4 foram os modelos com os maiores valores de contribuição.

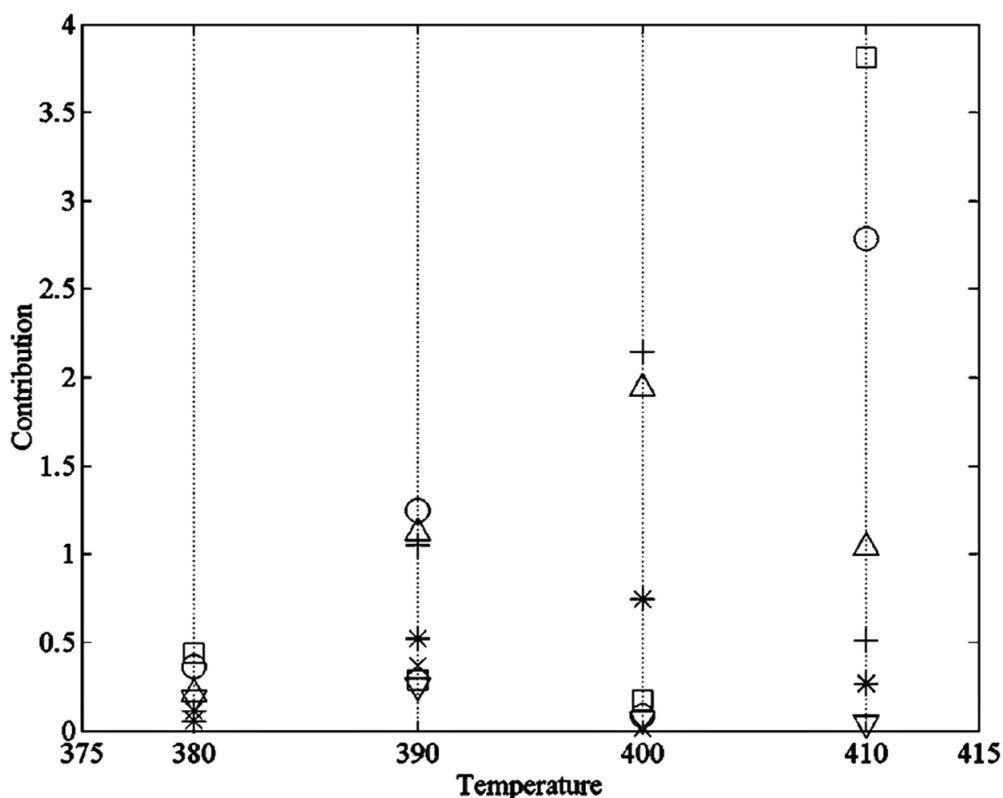


Figura 4.04 – Contribuição dos modelos cinéticos D_n e R_m na rede neural com D_n e R_n : D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (□), R_1 (×), R_2 (Δ), R_3 (+).

Outra análise também foi feita, considerando os modelos de difusão D_n , e de contração R_m , como função de ativação dos neurônios em redes MLP separadas e seus valores de contribuição destes modelos, normalizados, são apresentados na tab. (4.04). Para a descrição da rede constituída somente pelos modelos de difusão, o modelo de Ginstling-Brounshtein, D_4 , e o modelo de difusão bidimensional, D_2 , apresentam grandes contribuições em todas as temperaturas analisadas. Os erros residuais desta rede são: 2,0268 e-03 para 380°C; 1,0593 e-03 para 390°C; 8,3935 e-04 para 400°C e 4,8532 e-4 para 410°C. Já para a rede MLP no qual seus neurônios foram ativados pelos modelos de contração, as contribuições dos

modelos podem ser apresentadas como: $R_3 > R_2 > R_1$, com erros residuais de: $2,6002 \times 10^{-2}$; $7,8941 \times 10^{-3}$; $4,1440 \times 10^{-3}$ e $6,0160 \times 10^{-3}$ para 380, 390, 400 e 410 ° C, respectivamente.

Tabela 4.04 - Contribuição dos modelos D_n e R_m em redes separadas.

Temperatura (°C)	Modelo	Contribuição	Temperatura (°C)	Modelo	Contribuição
380	D_1	0,10394	400	D_1	0,27950
	D_2	0,79973		D_2	1,00000
	D_3	0,30286		D_3	0,44902
	D_4	1,0000		D_4	0,34118
	R_1	0,038354		R_1	0,0026000
	R_2	0,62141		R_2	0,39120
	R_3	1,0000		R_3	1,00000
390	D_1	0,84482	410	D_1	0,15802
	D_2	0,81800		D_2	0,91954
	D_3	1,0000		D_3	0,024590
	D_4	0,56538		D_4	1,00000
	R_1	0,046915		R_1	0,054052
	R_2	0,60861		R_2	0,81910
	R_3	1,0000		R_3	1,00000

O comportamento de erro residual deste estudo para as três redes podem ser analisados na fig. (4.05). A rede composta apenas pelos neurônios ativados através dos modelos de contração mostrou maiores valores de erro em comparação com as outras duas redes. Por outro lado, a rede MLP composta pelos modelos de difusão e contração e a rede composta apenas pelo modelo de difusão apresentaram valores comparáveis de erro, indicando o modelo de difusão, como o processo predominante.

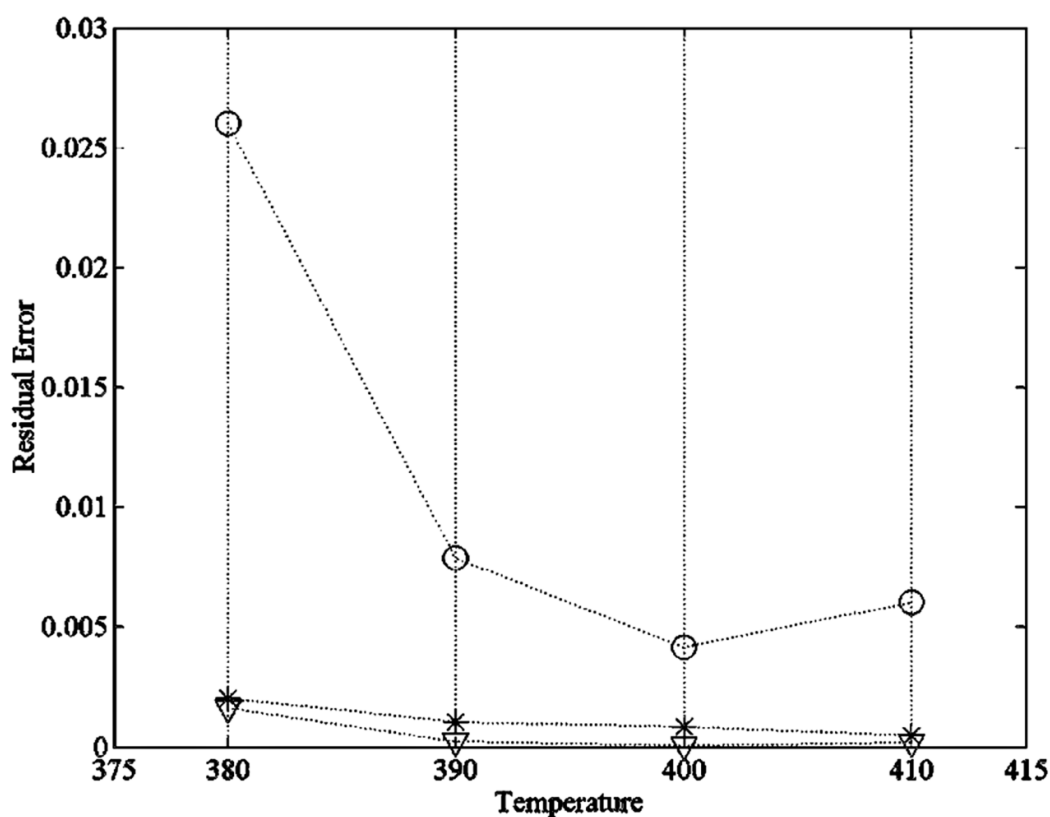


Figura 4.05 – Erro Residual das redes neurais: somente com o modelo D_n (*), R_m (O), combinação de D_n e R_n (∇).

A energia de ativação e o fator de frequência, também, podem ser determinados a partir da rede MLP proposta, uma vez que a primeira coluna da matriz representa as constantes de velocidades cinéticas. Considerando a teoria de Arrhenius,^[48] os valores de energia de ativação, E_a , e o fator de frequência, A , foram calculados para cada modelo cinético utilizado e são mostrados na tab. (4.05). Através da soma ponderada das constantes de velocidades com as contribuições dos modelos de difusão em cada temperatura foi possível calcular o valor médio de E_a , que é de 110,52 kJ/mol, e a média do fator de frequência que é de $10,567 \text{ s}^{-1}$, esses valores encontrados estão de acordo com os valores listados em literatura para o poliuretano, que varia tipicamente de 80-130 kJ/mol.^[43-46]

Tabela 4.05 - Energia de ativação e fator de frequência de acordo com os modelos cinéticos.

Modelo	Ea / kJ mol ⁻¹	lnA / s ⁻¹
D ₁	- 93,701	7,89572
D ₂	-101,41	9,2698
D ₃	-116,51	11,477
D ₄	-106,25	8,9580
R ₁	-86,658	6,381
R ₂	-98,743	8,5828
R3	-104,01	9,4073
Am ₄	-99,209	8,6128
Am ₂	-189,48	25,437
AU	-106,34	11,922
F ₁	-116,09	13,346

A partir desses resultados, pode-se concluir que a utilização de redes MLP para a descrição de decomposição térmica de poliuretano, constitui-se de uma poderosa ferramenta. Modelos de difusão e contração foram selecionados com base no menor erro residual encontrado. No entanto, uma combinação desses modelos representa uma melhor alternativa que os mecanismos individuais, pois a rede propõe considerar o valor correto da fração da massa e alterar a escala de tempo do processo.

4.5 – Conclusão

O processo de decomposição térmica do poliuretano foi estudado nesse trabalho utilizando-se rede neural artificial. Devido às suas características, os modelos cinéticos podem ser usados como impulso nervoso e quatro redes MLP, usando um conjunto diferente de modelos na camada oculta, foram construídas. As arquiteturas de rede foram estabelecidas com base nos erros residuais dos quinze modelos. Entre eles, os modelos de difusão e modelos de contração foram selecionados.

Considerando essas arquiteturas de rede e usando modelos cinéticos como funções de ativação, os índices químicos do problema não são perdidos na rede. A rede MLP proposta, que combina modelos na camada oculta, é uma abordagem poderosa para tratar este tipo de problema, uma vez que os seus erros residuais são menores do que os resultados obtidos quando os modelos separados são usados. Além disso, dentro desta abordagem a contribuição individual de cada modelo pode ser calculada na descrição dos dados experimentais.

Os melhores resultados da rede podem ser explicados por duas alterações propostas nos modelos cinéticos: a) considerar o valor assintótico correto da fração de massa e, b) as alterações na escala de tempo do processo. Ao compararmos o erro médio do modelo e o erro da rede neural, a correlação é aumentada por um fator de 23, 37, 43 e 123 para as respectivas temperaturas analisadas. Estes valores confirmam a superioridade da rede neural.

Na descrição de decomposição térmica de poliuretano, a primeira rede neural proposta tem todos os quinze modelos. Esta rede apresenta um menor erro residual na descrição dos dados experimentais. No entanto, se for necessário para estabelecer um modelo físico (ou um conjunto adequado de modelos) do processo de decomposição, pode-se restringir as contribuições de modelos da rede, controlando o número de neurônios na camada escondida da rede. Para isso, três redes foram propostas: uma com o modelo de difusão e contração e duas com estes modelos separadamente. Comparando estas três redes, verificou-se que a rede com o modelo de difusão e aquela com os dois modelos juntos têm erro residual comparável, o que confirma o modelo de difusão como a descrição física preferível.

O método apresentado não é restrito ao sistema de poliuretano, e pode ser aplicado a outros sistemas, sugerindo um método de rotina poderoso para estudar polímero pelo processo de decomposição térmica. Para aplicações em automóveis, este modelo pode ser usado para prever a decomposição térmica por envelhecimento e para avaliar o tempo de vida útil em veículos.

Capítulo 05 - Problemas Diretos em Ressonância Magnética Nuclear – Simulações Utilizando as Equações de Bloch

5.1 - Introdução

No ano de 1930 o físico austro-norte-americano Isidor Isaac Rabi (1898-1988) e seus colaboradores, os físicos J.R. Zacharias, J.M.B. Kellogg, S. Millman e Polykarp Kusch desenvolveram uma nova técnica ao medir o momento magnético do próton em sais alcalinos de lítio e sódio e assim tal técnica é conhecida hoje como ressonância magnética nuclear (RMN)^[49]. O RMN é uma espectroscopia que induz a transmissão de energia, por exemplo, pelas interações do momento magnético nuclear com o campo magnético.^[46, 50]

É uma das técnicas que mais vem crescendo em números de usuários no Brasil devido a sua ampla aplicação em diversas áreas, mas sem dúvidas a investigação e obtenção de informações estruturais e dinâmicas de moléculas no estado líquido é a mais conhecida.^[46, 50]

O fenômeno de ressonância magnética nuclear consiste na aplicação de uma onda eletromagnética na faixa de radiofrequência (rf) que provoca a excitação de núcleos com spin não nulo imerso em um campo magnético. O campo primário, \vec{B}_0 , interage com o momento magnético dos núcleos acarretando o desdobramento dos níveis de energia nuclear e um segundo campo, \vec{B}_1 , induz as possíveis transições entre esses níveis.^[46-51] Os conceitos envolvidos são os da física clássica de momento angular e de seus respectivos operadores quânticos.^[52] O fenômeno pode ser explicado classicamente com satisfação, porém alguns conceitos como spin só são explicados quanticamente.

5.2 - Propriedades Magnéticas do Núcleo

Em 1920, foi dada a primeira evidência da existência do momento angular por Stern e Gerlach, que estudaram o movimento de feixes eletrônicos na presença de um campo magnético, obtendo resultados não esperados e assim desenvolveram o conceito de spin^[49-53], cuja magnitude é descrita pelo número quântico spin, s , característico para cada núcleo

podendo assumir valores inteiros ou fracionados. O momento angular de spin pode então ser calculado como mostra a eq. (5.01).

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} \quad \text{Eq. (5.01)}$$

Sendo h a constante de Planck. Os núcleos que possuem $s \neq 0$ possuem propriedades magnéticas e os que têm $s=0$ não apresentam tais características, os isótopos ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P tem $s=1/2$ e ^2H e ^{14}N tem $s=1$, já ^{12}C e ^{16}O tem $s=0$. O momento angular por ser uma grandeza vetorial é descrito pela sua orientação, além da magnitude, caracterizada por outro número quântico, o magnético, m , cujos valores podem assumir $-s, \dots, 1, \dots, +s$, de acordo com os $2s+1$ níveis de energia de um núcleo.

O momento magnético, $\vec{\mu}$, é gerado por núcleos que possuem propriedades magnéticas ($s \neq 0$) e este é proporcional ao momento angular. Se o movimento orbital é circular, o momento magnético é descrito como mostra a eq. (5.02)^[52-55].

$$\vec{\mu} = -\frac{q\hbar}{2m} \sqrt{s(s+1)} \quad \text{Eq. (5.02)}$$

Sendo a razão $\frac{q}{2m} = \gamma$, conhecida como razão giromagnética, atributo para cada tipo de núcleo. E a razão, $\frac{q\hbar}{2m} = \mu$, chamada de magnéton de Bohr, μ_B , quando envolve os spins eletrônicos e magnéton nuclear, μ_N , quando os spins são nucleares.^[51, 53-55] A tab. (5.01) mostra as grandezas para as constantes: giromagnética, magnéton de Bohr e magnéton nuclear além do momento magnético para o elétron e o próton, respectivamente.^[54]

A eq. (5.02) pode ser aplicada para o momento magnético eletrônico, basta usar o número quântico de spin eletrônico l , ao invés do spin nuclear, s . Em estudos envolvendo spin eletrônico, deve-se considerar o momento angular orbital e o momento angular de spin, assim tanto os operadores de momento angular de spin eletrônico, ou de momento magnético de spin eletrônico apresentam as mesmas propriedades e relações de comutação que os operadores de momento angular orbital. A diferença entre eles é o número quântico associado a cada um, sendo s para o momento magnético de spin eletrônico e l para momento angular orbital.^[56,57]

Tabela 5.01 – Constante giromagnética, magnéton de Bohr, magnéton nuclear e momento magnético para o elétron e o próton.

	Elétron	Próton
Massa (kg)	9,1092 e-31	1,6729 e-27
Carga (C)	-1,6022 e-19	+1,6022 e-19
h (J s)	6,6263 e-34	6,6263 e-34
γ (C kg⁻¹)	-0,87941 e11	4,7883 e07
μ (C J s kg⁻¹)	-5,8268 e-23	3,1732 e-26
s	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\vec{s} = \sqrt{s(s+1)}$	0,86591	0,86591
$\vec{\mu}$ (C J s kg⁻¹)	-5,0461 e-23	2,7481 e-26

Na ausência de um campo magnético externo, \vec{B} , os estados de spin nuclear são energeticamente degenerados e igualmente populosos. Já na presença desse campo magnético os estados não são mais degenerados assumindo diferentes níveis de energia e distribuições populacionais devido ao alinhamento da componente μ_z dos dipolos magnéticos nucleares μ , paralela ou antiparalelamente com o campo magnético, paralelo a direção z, e a orientação aleatória e indeterminada das componentes μ_x e μ_y . Esse desdobramento dos níveis de energia é chamado de efeito Zeeman^[54-60], e a diferença de energia são definidos pela eq. (5.03).

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \frac{h}{2\pi} m_s B \cos \theta \quad \text{Eq. (5.03)}$$

Sendo θ o ângulo entre $\vec{\mu}_z$ e $\vec{\mu}$, assim se $\mu_z = \mu \cos \theta$, e como o campo externo está orientado ao longo do eixo z, a energia é redefinida como mostra a eq. (5.04)

$$E_p = -\gamma \frac{h}{2\pi} m_s B \quad \text{Eq. (5.04)}$$

Assim, ao substituir os valores das orientações de spin na eq. (5.04), é possível determinar os valores para os níveis de energia não-degenerados. Exemplificando, definido o spin α com sua componente $m_{z\alpha}$ orientada paralelamente ao campo externo, este spin possuirá menor energia, já o spin β com a componente $m_{z\beta}$ antiparalela a \vec{B} terá uma energia maior, como mostrado na fig. (5.01).^[58, 60]

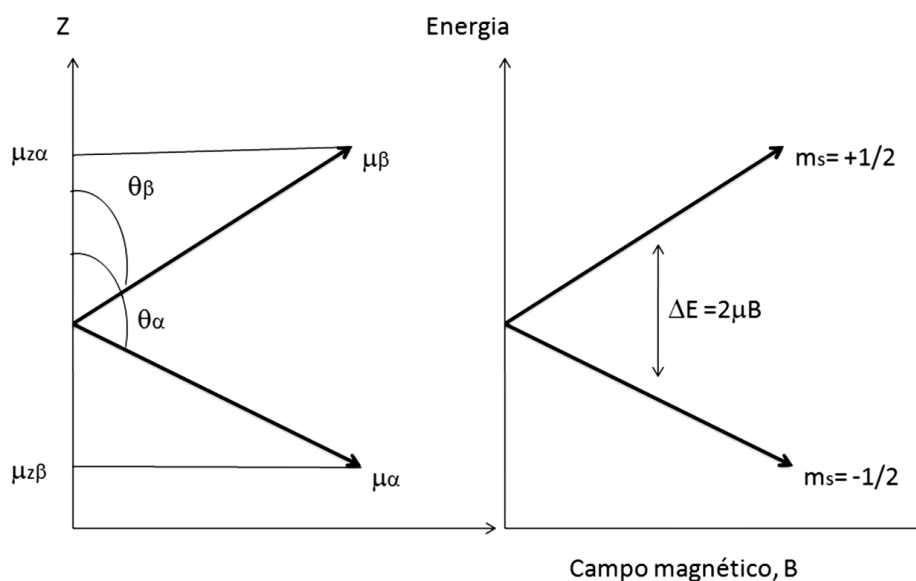


Figura 5.01 - Orientações do momento magnético e desdobramento energético.

As energias para os níveis α e β e a diferença de energia entre eles são dados, respectivamente, pelas eq. (5.05-5.07).^[61]

$$E_{\alpha} = -\frac{1}{2}\gamma \frac{h}{2\pi} B \quad \text{Eq. (5.05)}$$

$$E_{\beta} = \frac{1}{2}\gamma \frac{h}{2\pi} B \quad \text{Eq. (5.06)}$$

$$\Delta E = E_{\beta} - E_{\alpha} = \gamma \frac{h}{2\pi} B = \gamma \frac{h}{2\pi} \Delta m_s B \quad \text{Eq. (5.07)}$$

O valor de Δm_s é a regra de seleção ($\Delta m_s = \pm 1$) que determina a mudança de spin envolvida na transição de um nível para outro, e a frequência da radiação eletromagnética

capaz de provocar transições entre eles é também uma função da magnitude do campo magnético aplicado e da relação giromagnética.

A diferença de energia entre os níveis, como mostra fig. (5.01), em um equilíbrio térmico, tende a ocupação dos níveis de menores energias pelos núcleos, no caso o α , porém devido ao movimento térmico, ocorre uma distribuição da população, levando alguns núcleos a habitar níveis maiores de energia, que segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann, como mostra a eq. (5.08).^[56, 57, 60]

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 + \frac{\Delta E}{kT} \quad \text{Eq. (5.08)}$$

Onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Pelo fato de ΔE , definida pela eq. (5.06), ser muito menor que a energia térmica em temperaturas próximas da temperatura ambiente, a aproximação é justificável, além de demonstrar um excesso populacional nos níveis menos energéticos. Por exemplo, para núcleos de ^1H a 25°C sujeitos a um campo magnético estático de 9,4000 T, a proporção é de $\frac{\Delta E}{kT} = \frac{2,6500 \times 10^{-25}\text{J}}{4,1100 \times 10^{-21}\text{J}}$, ou seja, ΔE é $6,45000 \times 10^{-5}$, menor que kT nessas condições.^[60, 62] A diferença entre as duas populações é, portanto dada pela eq. (5.09), onde $N = N_{\alpha} - N_{\beta}$.

$$N_{\alpha} - N_{\beta} = N \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \quad \text{Eq. (5.09)}$$

A relação entre as energias de um fóton, $\Delta E = h\nu$, e de separação dos níveis energéticos, dada pela eq. (5.07), fornece a frequência da radiação eletromagnética, ν , necessária para que a transição entre os níveis desdobrados pelo campo primário^[7] como mostra a eq. (5.10).

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Eq. (5.10)}$$

A ordem de grandeza da frequência para os núcleos de ^1H pode ser obtida pela substituição de seu valor da constante giromagnética, $\gamma = 267,50 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{s}^{-1}$ na eq. (5.09), de onde obtêm-se para um campo magnético de 1,4100 T, a frequência de 59,630 MHz. Aplicando-se um campo de 9,4591T, a frequência é de 400,00MHz.^[52] A equação fundamental da RMN fornece as frequências de transições em RMN, é definida pela eq.(5.11), reescrita da eq. (5.10)^[52, 60-65].

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad \text{Eq. (5.11)}$$

A frequência ω_0 é conhecida como frequência de Larmor, qual indica precessão em torno do campo magnético no eixo z, causada pelo acoplamento entre o vetor dipolo magnético e o campo magnético. Porém o comportamento de um núcleo atômico isolado em um campo magnético, descrito pela eq. (5.11), assume erroneamente que todos os núcleos apresentam a mesma frequência de ressonância, necessitando assim de correções com relação aos núcleos ligados.^[51, 58, 59]

Para corrigir a frequência de ressonância, é necessário considerar as nuvens eletrônicas ou as interações eletrostáticas em sistemas moleculares contendo núcleos ligados. Um campo magnético induzido, \vec{B}_1 , é produzido pela corrente elétrica, i , gerada pelo movimento dos elétrons, que se encontram ao redor do núcleo, em órbitas circular e perpendiculares ao campo magnético, \vec{B} , cujo núcleo atômico está imerso, como pode ser verificado na fig. (5.02).^[58, 59]

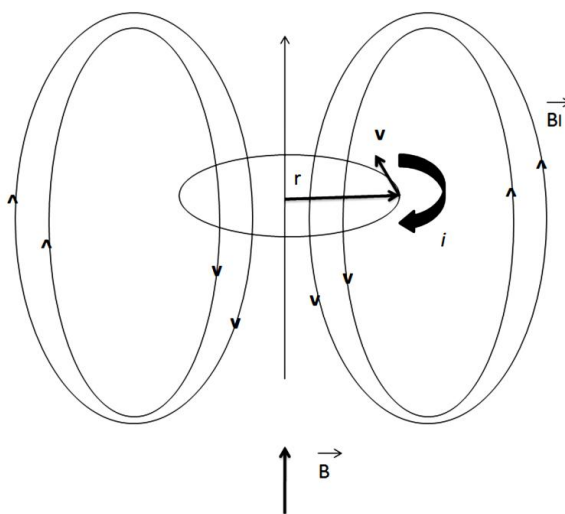


Figura 5.02 - Efeito de blindagem.

Pela fig. (5.02), o campo magnético, \vec{B} , é proporcional ao campo magnético induzido, \vec{B}_1 , pela constante de blindagem, σ . O campo magnético resultante na região do núcleo atômico, é dado a eq. (5.12),

$$\vec{B}_{loc} = (1 - \sigma) \vec{B} \quad \text{Eq. (5.12)}$$

Substituindo a eq. (5.12) na eq. (5.11), temos a frequência de ressonância corrigida pelo fator que fisicamente representa o efeito de blindagem nuclear, que gera as pequenas variações apresentadas experimentalmente, podendo ser escritas como mostra a eq. (5.13).

$$\omega = -\gamma(1 - \sigma)B_0 \quad \text{Eq. (5.13)}$$

No qual σ é a constante de proteção magnética que sugere que o núcleo é protegido do campo magnético externo, B_0 , pelos elétrons que o cerca. A blindagem é da ordem de 10^{-6} e depende de diversos fatores, podendo ser incrementadas pela densidade eletrônica ou por interações eletrostáticas. Uma grande anisotropia da distribuição de elétrons gera uma blindagem que pode ser fonte de alargamento de banda e de relaxação para alguns núcleos, mesmo em líquidos ou soluções, no entanto, em gases e líquido, no qual há um rápido movimento molecular, o núcleo sente apenas o valor médio da proteção magnética permitindo assim a obtenção de espectros de grande resolução.^[66-68]

Experimentalmente, medir a frequência de precessão com alta precisão, dada pela eq. (5.13), é problemático por necessitar de medida de precisão do campo magnético externo, B_0 , além da susceptibilidade magnética da amostra. Para isso, utiliza-se o deslocamento químico, δ , uma quantidade relativa definida pela eq. (5.14), como a diferença entre as frequências de ressonância de RMN da amostra e de referência.^[58-60,69]

$$\delta_{amostra} = \frac{\omega_{amostra} - \omega_{referência}}{\omega_{referência}} \quad \text{Eq. (5.14)}$$

O deslocamento químico em termo de blindagem do núcleo é dado pela eq. (5.15).

$$\delta_{amostra} = \frac{\sigma_{referência} - \sigma_{amostra}}{1 - \sigma_{referência}} \quad \text{Eq. (5.15)}$$

O deslocamento químico é independente do campo magnético aplicado e geralmente se manifesta em partes por milhão (ppm). Para eliminar as susceptibilidades diferentes que possam ocorrer durante o experimento utiliza-se um padrão de referência interno da RMN. Uma substância inerte é misturada homogeneamente com a amostra, porém em certos casos quando há interação entre o padrão e a amostra uma referência externa é usada, colocada geralmente um tubo capilar selado, dentro da amostra.^[62, 69]

5.3 – Ressonância Magnética, Coerência e Relaxamento

Em experimentos de RMN, um dos principais objetivos é mensurar a frequência de precessão de cada núcleo quimicamente diferente que esteja presente na amostra e para isso uma bobina é adicionada em torno da amostra imersa em um campo magnético forte com intuito de medir a voltagem oscilante que induz a precessão dos núcleos. Porém quando isso é feito todos os vetores de momento de dipolo nuclear, da ordem de 10^{20} , precessarão na direção do campo magnético, havendo assim uma distribuição randômica dos ângulos a partir do eixo z e os ângulos no plano x-y, ou seja, em sentidos aleatórios em três dimensões, como mostra a fig. (5.03).^[68-70]

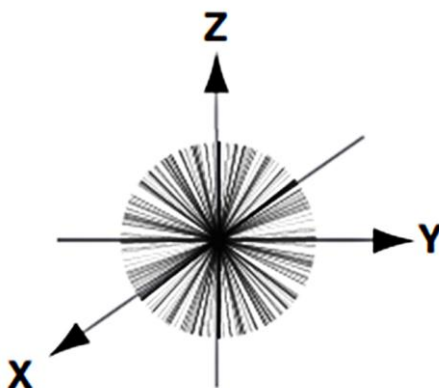


Figura 5.03 – Distribuição dos vetores de momento de dipolo nuclear em três dimensões.

O vetor soma da fig. (5.03) na projeção do plano x-y é nulo, tornando difícil sua detecção, porém uma boa aproximação é feita ao considerar o retorno ao equilíbrio térmico no campo magnético com um pouco mais de vetores presentes na metade positiva que na metade negativa do eixo z. Assim um pequeno vetor não-nulo estará direcionado ao longo do campo magnético, com magnitude definida pela eq. (5.16).

$$M_{eq} = \frac{1}{3} \frac{N\gamma^2 \hbar^2 s(s+1)B_0}{kT} \quad \text{Eq. (5.16)}$$

Onde N é o número total de núcleos, s é o momento angular de spin nuclear, k é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck e T a temperatura absoluta.^[69]

Outro problema de adicionar a bobina é que se a magnetização ocorre ao longo do eixo z nenhum sinal será detectado. No entanto, em 1930, esse problema foi solucionado

experimentalmente por I. I. Rabi com o desenvolvimento do fenômeno ressonância magnética, a absorção de energia oriunda de um campo magnético rotacional na presença de um campo magnético constante, quando o ângulo de velocidade do campo rotacional é igual à frequência de precessão de Larmor do momento magnético.^[49, 68, 69]

Na fig. (5.04-a), o vetor resultante da magnetização está alinhado com o campo magnético aplicado, B_0 . Ao aplicar-se perpendicularmente um campo, B_1 , o vetor de magnetização forma um ângulo com o eixo z , e precessa com a frequência descrita por um campo magnético efetivo, B_{eff} , fig. (5.04-b). A mudança na direção de B_1 , de $+y$ para o $-y$, causa a alteração de direção do B_{eff} e conseqüentemente da direção de precessão do vetor magnetização, como mostra a fig. (5.04-c).^[68-70]

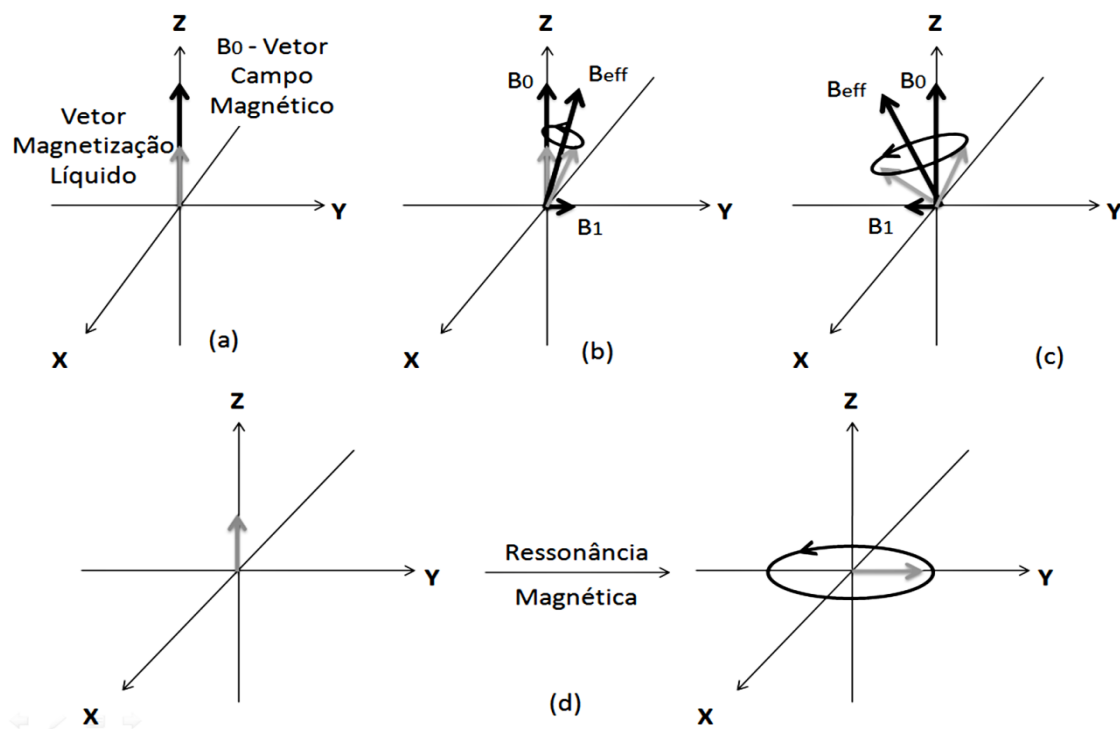


Figura 5.04 – Fenômeno de Ressonância Magnética

Esse processo de mudança de direção do campo B_1 acompanhada pela alteração da orientação da precessão é repetido, inúmeras vezes, até que o vetor de magnetização líquido desalinhe do campo magnético aplicado, B_0 , até atingir o plano $x-y$, como mostra a fig.(5.04-d). Uma vez que o vetor magnetização esteja completamente no plano $x-y$, o campo B_1 é desligado e a magnetização precessa neste mesmo plano até retornar a situação de equilíbrio, o que ocasiona uma *fem* induzida na bobina no plano $x-y$, a qual é detectada.^[69, 71, 72]

O campo B_1 , enquanto ligado, provoca a randomização na precessão dos vetores dipolos magnéticos, através das transições nos estado de spin (distribuição de populações) o que gera um aumento em sua energia (diminuição de M_z), acarretando um acréscimo na coerência no plano x-y. Conseqüentemente ocorre um aumento dos componentes M_x e M_y contribuindo para a diminuição da entropia e para o restabelecimento do equilíbrio, esse processo em RMN é conhecido como relaxação e duas constantes temporais são usadas para a sua caracterização: T_1 e T_2 .^[26, 69-72]

A constante T_1 é denominada de tempo de relaxação spin-rede ou longitudinal, essa indica o retorno do equilíbrio da magnetização ao longo do eixo z, já a constante T_2 é conhecida como o tempo de relaxação spin-spin ou transversal e indica a coerência perdida no plano x-y. Uma explicação qualitativa sobre a dependência dos tempos de relaxação na escala de tempo molecular é mostrada na fig. (5.05).^[69-72]

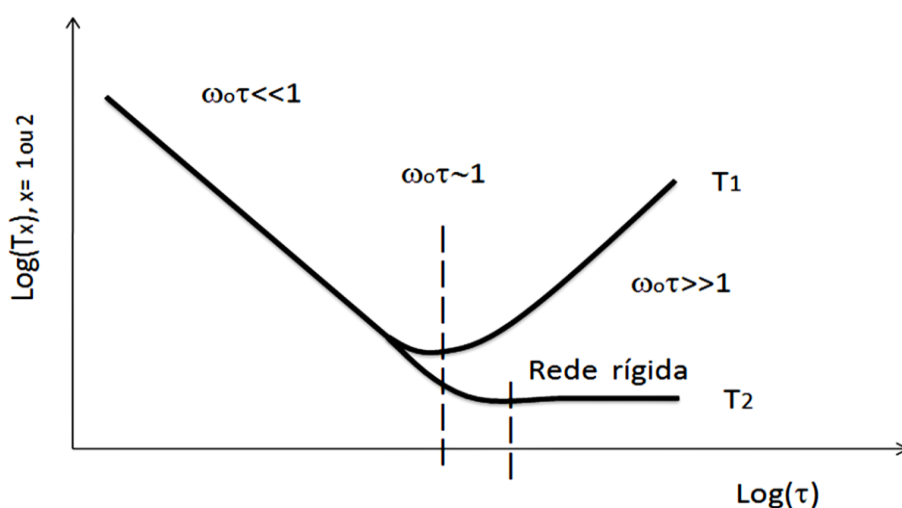


Figura 5.05 – Dependência dos tempos de relaxação na escala de tempo molecular.

A fig. (5.05) mostra que oscilações das frequências de campo local não serão ressonantes em duas situações: a) quando o período de Larmor for muito maior que o tempo de correlação molecular (τ) e a capacidade de movimentar o vetor momento magnético do spin nuclear será diminuída, b) ou quando o tempo de correlação molecular (τ) for maior que o período de Larmor o que induz uma diminuição na reorientação desses vetores. Somente em valores baixos de T_1 , onde se observa um mínimo na fig. (5.05), a relaxação é eficiente, ou seja, quando τ se aproximar do período de Larmor.^[69-72]

O reforço de T_2 se dá em qualquer processo onde ocorre a modificação da fase de precessão do spin no qual variações dos campos locais estáticos retardam ou aceleram essa precessão dos vetores momento magnético nucleares. Como esses campos não afetam os ângulos de precessão, o relaxamento T_1 não será afetado por esses campos, já o relaxamento T_2 não será acrescido como T_1 no limite do tempo de correlação da molécula, e essa vai enrijecendo a rede na medida em que T_2 vai se tornando constante. É interessante ressaltar que T_1 sempre será maior ou igual a T_2 .^[69-72]

A componente no plano x-y do campo magnético isotrópico local é eficaz nas transições das populações, cujos spins oscilam na frequência de Larmor. Esse mecanismo é conhecido como contribuição não-adiabática ou não-secular para a relaxação longitudinal e transversal. Essa alteração na distribuição das populações sugere que a relaxação de M_z seja um processo dependente da relaxação longitudinal (T_1^{-1}), já o aumento da largura de banda provocado pela incerteza no estado de spin contribui para a relaxação transversal (T_2^{-1}).^[60-62]

Vale ressaltar que as transições de spins, nas quais ocorrem flutuações nos níveis de energia, provocadas pela componente longitudinal do campo aleatório local, sofrem um alargamento de banda, esse mecanismo é chamado de contribuição adiabática ou secular para a relaxação transversal.^[62,68-71]

Diversos mecanismos levam à relaxação nuclear, e dentre esses se destacam as interações dipolo-dipolo (DD), que tem sua origem na translação e rotação dos spins na amostra no qual criam campos magnéticos aleatórios locais; a anisotropia de desvio químico (ADQ) depende da simetria de distribuição da densidade eletrônica em torno do núcleo, pois o movimento molecular cria um campo magnético oscilante capaz de provocar transições concorrentes para a relaxação.^[60, 62 65, 67, 69-71]

Já as interações spin-rotação (SR) são proporcionadas por colisões que interrompem o acoplamento do spin nuclear com campo magnético originado nos elétrons e a sua eficácia depende de um tempo de correlação t_{SR} relacionado com o tempo médio entre as colisões. E por último, as interações de acoplamento escalar (AE) nos quais dois núcleos se acoplam indiretamente pela interação mútua dos seus campos magnéticos, podendo ocorrer de duas maneiras: por troca química (relaxação AE de primeiro tipo) ou por relaxação de um dos spins (relaxação AE de segundo tipo).^[60, 62, 67, 69-71]

5.4 - Equações de Bloch

Felix Bloch, em 1946, descreveu quantitativamente através da mecânica clássica o fenômeno de RMN, por meio dos conceitos dos processos nucleares de relaxação, descrito na seção anterior. Assim, a magnetização resultante, \mathbf{M} , de uma amostra é o somatório dos momentos magnéticos individuais, como mostra a eq. (5.17).^[60, 61, 70, 73]

$$\mathbf{M}(t) = \sum_j^N \boldsymbol{\mu}_j(t) \quad \text{Eq. (5.17)}$$

Se essa magnetização está imersa em um campo magnético principal homogêneo e estático, \mathbf{B}_0 , a velocidade de troca é dada pelo produto vetorial entre os vetores \mathbf{M} e \mathbf{B}_0 , como mostra a eq. (5.18).

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}_0 \quad \text{Eq. (5.18)}$$

Onde γ é a constante giromagnética. A solução da eq. (5.18) exprime a precessão de \mathbf{M} em torno do campo magnético aplicado, \mathbf{B}_0 , com a frequência angular de Larmor, descrita pela eq. (5.11), na ausência de um segundo campo. Para campos magnéticos normalmente utilizados (2-12 T) a frequência de Larmor situa-se nas dezenas ou centenas de MHz, dependendo do tipo de núcleo.^[48, 60, 62, 73]

Na ausência de um campo magnético de radiofrequência oscilatório e polarizado linearmente, \mathbf{B}_1 , a frequência de precessão nuclear pode absorver energia ocasionando assim a ocorrência do fenômeno de relaxação nuclear, como descrito na seção anterior, assim pode-se descrever o fenômeno de RMN, genericamente, por meio de suas contribuições, como mostra a eq. (5.19).^[48, 50, 60]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \text{Precessão} + \text{Relaxação} \quad \text{Eq. (5.19)}$$

Adotando o sistema de coordenadas cartesianas em que o eixo z é paralelo ao campo \mathbf{B}_0 e o campo oscilante \mathbf{B}_1 é aplicado ao longo de x. Na prática o campo oscilatório \mathbf{B}_1 pode ser representado por duas componentes que giram em sentidos opostos e apenas a componente que gira no mesmo sentido de precessão dos spins nucleares possui efeito sobre os spins (sentido horário). A outra componente se move tão rapidamente em relação à magnetização

que seu efeito é negligenciado.^[24, 26,50] Assim as componentes dos campos magnéticos desse sistema em uma frequência ωt são dadas pelas eq. (5.20-5.22).^[48, 60, 62, 70, 73]

$$B_x = B_1 \cos \omega t \quad \text{Eq. (5.20)}$$

$$B_y = -B_1 \sin \omega t \quad \text{Eq. (5.21)}$$

$$B_z = B_0 \quad \text{Eq. (5.22)}$$

Assim, ao irradiar uma amostra diretamente com radiação eletromagnética, \mathbf{B} definida pela soma das eq. (5.20-5.22), essa sentirá apenas a componente do campo magnético aplicado \mathbf{B}_1 , que estiver em sua direção. Por exemplo, se a irradiação ocorrer na direção do eixo x o campo sentido será definido pela eq. (5.20) que é menor que o campo total aplicado que é a soma das eq. (5.20-5.21).^[60, 66, 68]

Ao campo magnético \mathbf{B}_0 podem ser adicionadas pequenas contribuições, como a do acoplamento internuclear indireto e da proteção eletrônica sobre os núcleos. Esses adicionais fazem com que a frequência de ressonância do núcleo de uma determinada molécula seja alterada em função da sua vizinhança química acrescentando informações aos espectros que passam a ter sinais de multipletos ao invés de sinais únicos para uma determinada espécie nuclear.^[60, 62, 68, 69]

Quando o campo magnético \mathbf{B}_1 é aplicado, o vetor magnetização resultante, \mathbf{M} , é deslocado para o plano x-y, o que gera os vetores componentes \mathbf{M}_x , \mathbf{M}_y e \mathbf{M}_z , e esse dado como o somatório de suas componentes como é generalizada pela eq. (5.23).^[51, 70, 71,74]

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}_x(t) + \mathbf{M}_y(t) + \mathbf{M}_z(t) \quad \text{Eq. (5.23)}$$

A fig. (5.06) mostra em coordenadas cartesianas o vetor magnetização resultante, \mathbf{M} , e suas componentes \mathbf{M}_x , \mathbf{M}_y e \mathbf{M}_z , em uma frequência ωt .

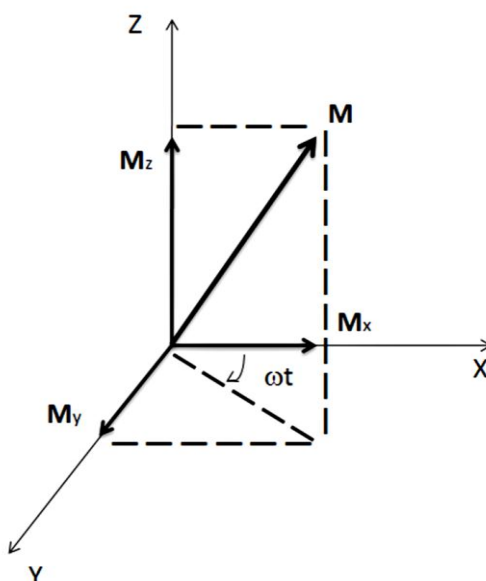


Figura 5.06 – Sistema de coordenadas cartesianas para o fenômeno de RMN.

A componente z do vetor magnetização espontaneamente vai para o equilíbrio seguindo uma lei da cinética de primeira ordem na qual é descrita pela eq. (5.24).

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad \text{Eq. (5.24)}$$

Onde T_1 é o tempo de relaxação longitudinal. No início não havia magnetização no plano x-y devido a ausência de campo constante neste plano, assim ao aplicar o campo B_1 as componentes vetoriais M_x e M_y , retornam a posição de equilíbrio seguindo uma lei da cinética de primeira ordem como descrito pela eq. (5.25).^[53, 73]

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad \text{Eq. (5.25)}$$

Onde T_2 é o tempo de relaxação transversal. Assim combinando as eq. (5.23-5.25) têm-se o comportamento completo da magnetização dado pela eq. (5.26).^[53, 73]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1]) + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} - \frac{M_x}{T_2} - \frac{M_y}{T_2} \quad \text{Eq. (5.26)}$$

E a expansão do produto vetorial do vetor magnetização com o campo magnético que aparece nas eq. (5.24) e (5.25) é ilustrado na eq. (5.27).^[53, 69, 73]

$$\mathbf{M} \times \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ M_x & M_y & M_z \\ B_1 \cos \omega t & -B_1 \sin \omega t & B_0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. (5.27)}$$

Pela substituição do produto vetorial, eq. (5.27), nas eq. (5.24) e (5.25) tem-se as equações de Bloch para o referencial fixo do laboratório (x, y, z) representada por meio das eq.(5.28-5.30).

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad \text{Eq. (5.28)}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad \text{Eq. (5.29)}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma (M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad \text{Eq. (5.30)}$$

Entretanto, em muitas situações o efeito de \mathbf{B}_1 sobre a magnetização de uma amostra é melhor entendido em um referencial rotativo de eixos. Assim define-se esse novo sistema de coordenadas com o eixo z' , coincidente com o eixo z do sistema fixo do laboratório e os eixos x' e y' que rodam em sentido horário em torno do eixo z ou z' , com uma frequência angular ω' , e na forma vetorial $\boldsymbol{\omega}' = -\omega \mathbf{k}$.^[48, 53, 60, 67, 75]

Como a origem do sistema de coordenadas fixo e do sistema giratório de coordenadas é a mesma, as componentes da magnetização são designadas por \mathbf{u} e \mathbf{v} , ao longo dos semi-eixos positivo de x' e y' respectivamente, representadas pelas eq. (5.31) e (5.32).

$$\mathbf{u} = M_x B_1 \cos \omega t - M_y B_1 \sin \omega t \quad \text{Eq. (5.31)}$$

$$\mathbf{v} = M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t \quad \text{Eq. (5.32)}$$

Portanto, a equação completa de Bloch no sistema giratório de coordenada pode ser escrita como mostra a eq. (5.33).^[48, 53, 60, 67, 75]

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = (\omega_0 - \omega)(\mathbf{u} - \mathbf{v}) + \gamma B_1 (M_z - \mathbf{v}) - \frac{(\mathbf{u} - \mathbf{v})}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad \text{Eq. (5.33)}$$

O campo magnético efetivo, \mathbf{B}_{eff} , definido pela eq. (5.34), é constituído de um campo magnético constante, \mathbf{B}_0 , aplicado ao longo de \mathbf{z} e de um campo de radiofrequência, \mathbf{B}_1 , aplicado ao longo de \mathbf{i} que gira em torno do eixo \mathbf{z} a frequência ω' , ou seja, gira em uma mesma frequência do sistema de coordenadas giratório. De posse da eq. (5.34) é possível escrever os componentes do vetor magnetização no sistema giratório.^[48, 63, 71, 76]

$$\mathbf{B}_{eff} = \frac{(\omega_0 - \omega)}{\gamma} + \mathbf{B}_1 \quad \text{Eq. (5.34)}$$

Nesse referencial a precessão ocorre em torno de \mathbf{B}_{eff} , que se encontra no plano $x'-z$ entre \mathbf{B}_0 e \mathbf{B}_1 , dependendo do valor de ω . Na condição de ressonância, $\omega_0 = \omega$, \mathbf{B}_{eff} é igual a \mathbf{B}_1 e deste modo a magnetização roda no plano $y'-z$ com frequência angular $-\gamma\mathbf{B}_1$.

Um impulso de radiofrequência \mathbf{B}_1 com o tempo de duração τ_p ($1 < \tau < 50\text{ms}$) provoca uma rotação na magnetização do referencial rotativo com ângulo em radianos de $\theta = \gamma B_1 \tau_p$ e se o impulso τ_p for muito menor que T_1 e T_2 , não ocorrem relaxações significativas. O tempo de duração de um impulso é calculado de maneira a irradiar simultaneamente todas as possíveis ressonâncias de ^1H (ou de ^{13}C) com uma potência praticamente constante nesse intervalo, cerca de 10 ms.^[50, 60, 62, 69, 73]

5.5 – Resultados e Discussões

A magnetização macroscópica de uma amostra pode ser representada por um vetor de comportamento clássico pelas equações diferenciais de Bloch, eq. (5.28-5.30). Essas fornecem um meio de calcular, através da teoria eletromagnética clássica, as trocas de estados de energia dos spins, além de considerar o processo de relaxação deste vetor para uma posição de equilíbrio através das interações entre os spins e entre os spins e o meio.^[56, 57] Através da resolução das equações diferenciais de Bloch, vários fenômenos que ocorrem em RMN podem ser representados. Assim simulações do comportamento da magnetização da precessão livre, oscilações de Torrey fora de ressonância e espectroscopia de pulsos foram realizadas.

Na simulação do fenômeno de precessão livre, onde a magnetização resultante precessa com frequência de Larmor em torno no \mathbf{B}_0 na ausência de pulsos de rf, no sistema giratório de coordenadas, (u, v, M_z) , os spins apresentam a condição inicial $(0,1,0)$ e final de

(0,0,1), para isso foi aplicado um pulso de 90° nos sistema de spins no intuito de transferir para o plano x-y e conseqüentemente o relaxamento espontâneo até que o equilíbrio seja atingido. Os parâmetros considerados no programa que simula este processo são: $T_1 = 1,0$ s; $T_2 = 0,30$ s; $\gamma B_1/2\pi = 10$ Hz; $\Delta/2\pi = 3,0$ Hz. O campo de radiofrequência (rf) é ligado por 0,025 s. O resultado dessa simulação encontra-se nas fig. (5.07-5.09).

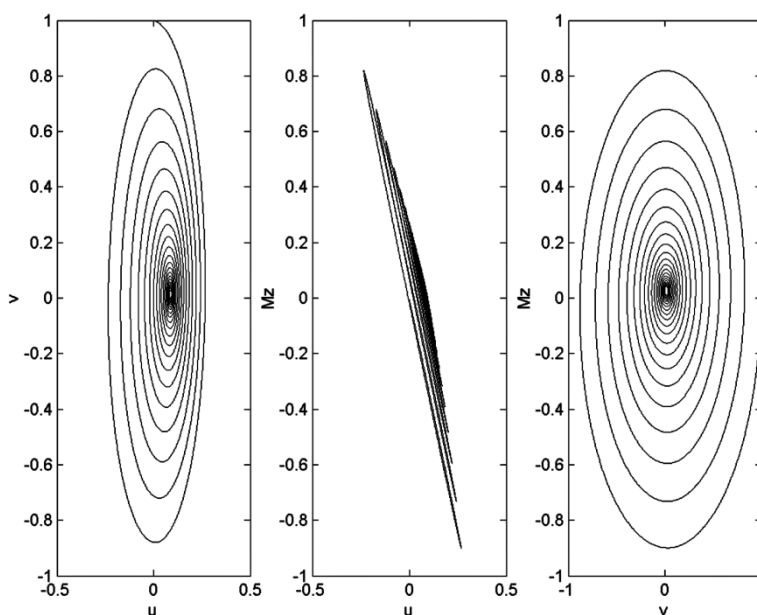


Figura 5.07- Trajetória da magnetização após pulso de 180° nos planos: xy, xz, yz na precessão livre.

A fig. (5.07) ilustra o comportamento do vetor magnetização durante o processo de precessão livre nos, respectivos, planos x-y, x-z, y-z, no qual se verifica os componentes da magnetização u , v do sistema inicialmente se encontram na posição (0,1) e que após um pulso de 180° , esses vetores retornam ao estado de equilíbrio (0,0). Já no plano x-z, a posição inicial é de (0,0) e após a perturbação inserida no meio o estado de equilíbrio tende para (0,1). E no plano y-z, seus componentes inicialmente estavam na posição de equilíbrio (1,0) e após o pulso de 180° , o estado de equilíbrio tende para (0,1). Porém para uma melhor visualização, é interessante fazer a trajetória da magnetização no decorrer no tempo como ilustra fig. (5.08).

A fig. (5.09) mostra o comportamento dos vetores individuais e em conjunto no processo de relaxação, no qual os componentes: u e v são oscilatórios: o primeiro permanece no mesmo valor inicial e o segundo ocorre uma mudança como descrito anteriormente. Já o componente M_z é paralelo ao eixo z no final do processo no sistema giratório de coordenadas.

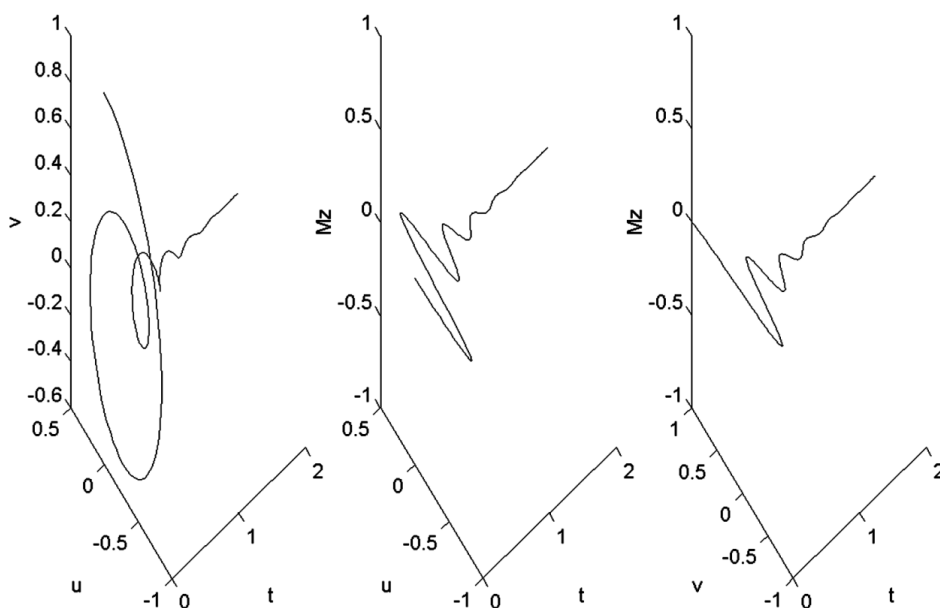


Figura 5.08 - Trajetória da magnetização na precessão livre no decorrer no tempo após pulso de 180°.

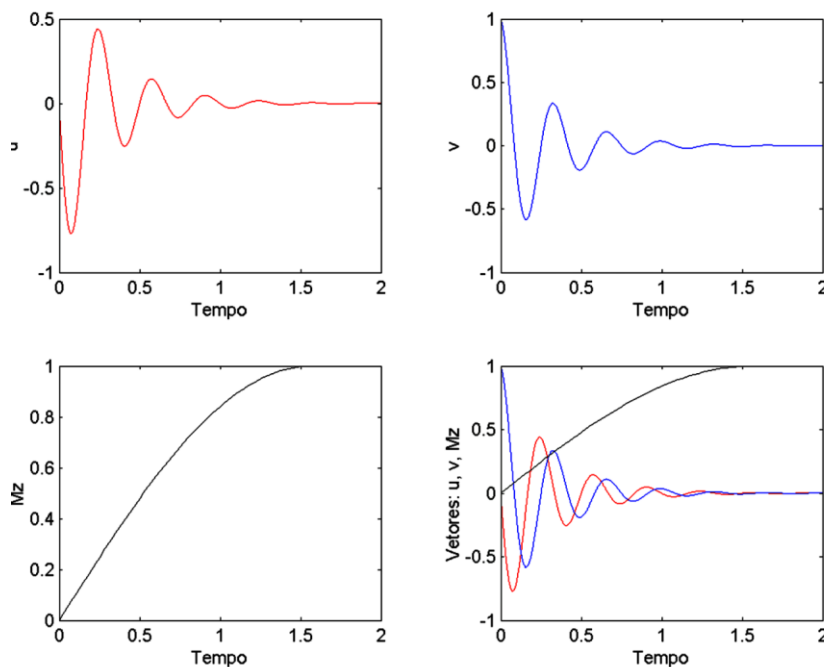


Figura 5.09 - Trajetória dos vetores após pulso de 180° na precessão livre.

Aplicação de pulsos de radiofrequência não ressonantes em sistemas de spin ocorre com certa periodicidade em RMN, originando uma variação de ângulos na projeção da magnetização no plano x-y. Por consequência, observa-se uma precessão em torno do campo efetivo e um relaxamento para um estado estacionário não nulo no plano x-y, diferindo do comportamento da precessão livre, e essa conduta oscilatória das componentes: u , v e M_z indo para o estado estacionário é conhecida como as Oscilações de Torrey.^[53, 74]

É interessante ressaltar que segundo a eq. (5.34), o campo efetivo, \mathbf{B}_{eff} , é uma função de $\Delta = \omega_0 - \omega$, logo quanto maior o ângulo entre o \mathbf{B}_{eff} e o plano x-y maior será o valor de Δ e, portanto maior será a curvatura de magnetização ao ser projetada. As simulações realizadas para esse fenômeno possuem os parâmetros: $T_1 = 1,0$ s; $T_2 = 0,30$ s; $\gamma B_1/2\pi = 10$ Hz e $\Delta/2\pi = 8,0$ Hz. O campo de rf é ligado por 0,025 s. As fig. (5.10-5.12) mostram os resultados encontrados.

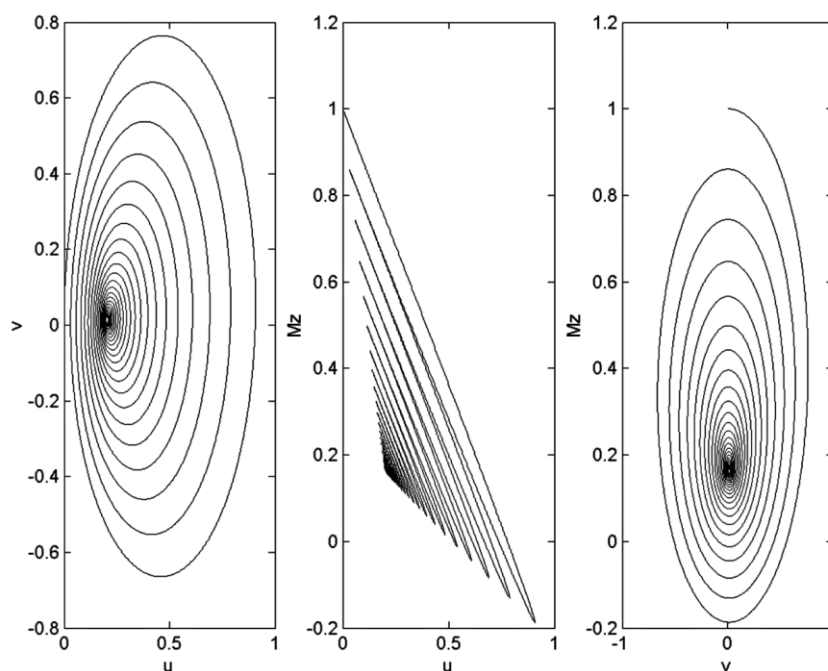


Figura 5.10- Trajetória da magnetização para as oscilações de Torrey fora de ressonância nos planos: xy, xz, yz.

Na fig. (5.10) são mostradas as trajetórias da magnetização em cada plano para as oscilações de Torrey fora de ressonância, onde se observa que para o plano xy, os componentes da magnetização u e v encontram-se na posição inicial (0,0) e após o desligamento dos pulsos de rf não-ressonantes esses retornam a posição de equilíbrio (0,2,0).

No plano xz os componentes da magnetização u e M_z inicialmente se encontram na posição $(0,1)$ e na posição de equilíbrio $(0.2,0.2)$, já para o plano yz os componentes v e M_z se encontram na posição inicial $(0;1)$ e após a perturbação inserida no sistema retornam a posição de equilíbrio $(0,0.2)$. Assim nota-se que o estado estacionário final para esta simulação é constituído de valor de u diferente de zero e M_z diferente de um. No entanto, esse fato pode ser comprovado pela trajetória de magnetização alterada no tempo, como mostra a fig. (5.11).

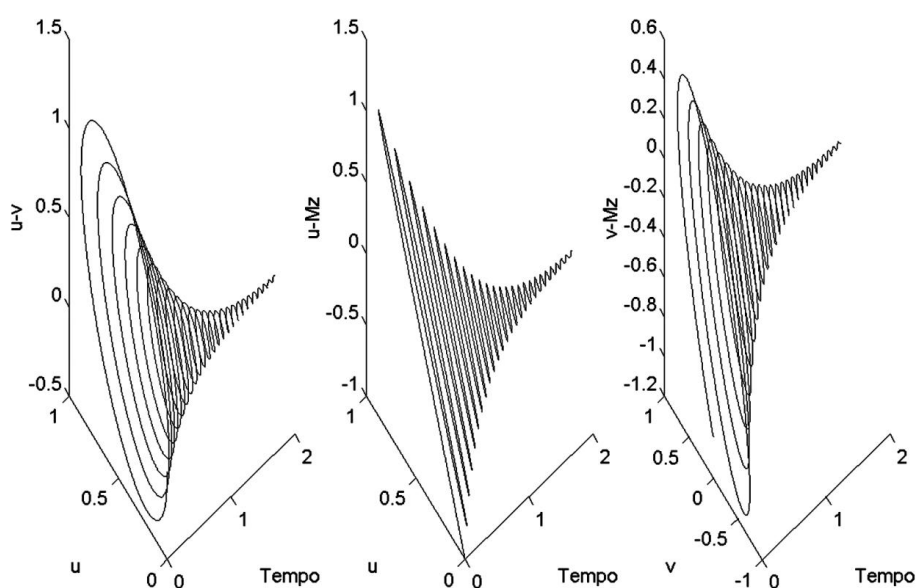


Figura 5.11- Trajetória da magnetização para as oscilações de Torrey fora de ressonância no decorrer no tempo.

Na fig. (5.12), o comportamento das três componentes do vetor magnetização ao longo do tempo é semelhante, se diferenciando somente por uma diferença de fase, que é devida a saturação ao longo da aplicação dos pulsos que impede o retorno dos vetores a posição de equilíbrio inicial $(0,0,1)$. Assim, com essas simulações, percebe-se que ocorre um decaimento, tendendo ao equilíbrio $(0.2,0,0.2)$, dos componentes dos vetores de magnetização.

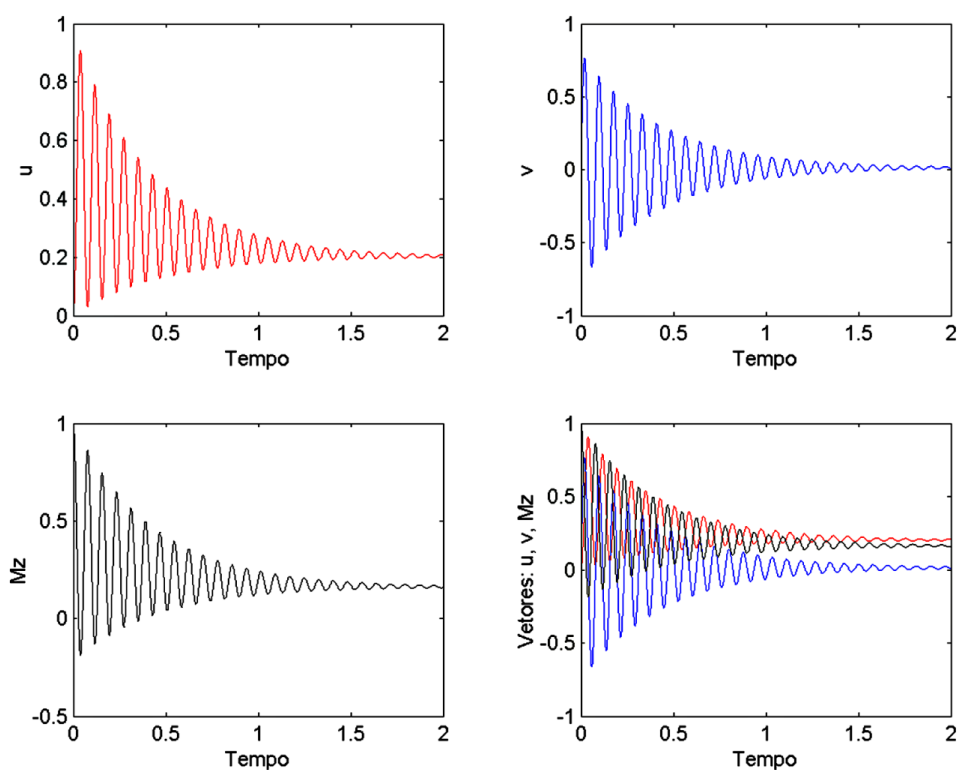


Figura 5.12 - Trajetória dos vetores para as oscilações de Torrey fora de ressonância.

A espectroscopia de pulsos é um fenômeno que se realiza em um campo magnético constante, no qual aplicações curtas, porém intensas, de pulsos de radiofrequência são realizadas por uma bobina, centrado na frequência ν_0 . Um *flip* no ângulo, que é denominado de ângulo de nutação, definido pela eq. (5.35), ocorre quando no sistema giratório de coordenadas, o campo aplicado é muito mais intenso do que o campo aparente e deste modo o campo efetivo se reduz a B_1 ao longo do eixo x .^[53,60]

$$\theta = \omega_e \tau = \omega_1 \tau \quad \text{Eq. (5.35)}$$

Sendo o tempo de duração do pulso representado por τ . Os conhecidos "pulsos de 90° " e "pulsos de 180° " são os pulsos aplicados por uma duração tal que $\theta = 90^\circ$ ou $\theta = 180^\circ$, respectivamente.^[53,60]

Na simulação do experimento serão considerados os parâmetros: $T_1 = T_2 = 10$ s; $\gamma B_1 / 2\pi = 10$ Hz; $\Delta / 2\pi = 0,5$ Hz, e o campo de rf é ligado por 0,025 s e 0,050 s para os pulsos de 90° e 180° , respectivamente. É interessante ressaltar que nas simulações utilizando equações de Bloch, pequenos valores de Δ foram assumidos com o intuito de representar a excitação.

Por serem quase ressonantes, longos tempos de relaxação serão observados, assim os resultados obtidos são ilustrados nas fig. (5.13-5.18)

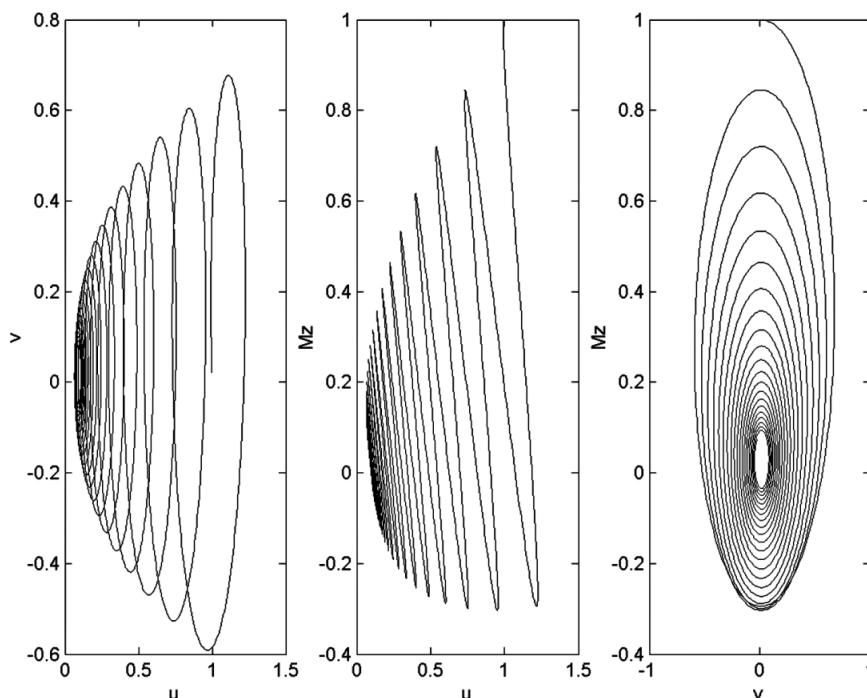


Figura 5.13- Trajetória da magnetização nos planos: xy, xz, yz após pulso de 90° .

A fig. (5.13) mostra o comportamento do vetor magnetização após um pulso de 90° nos planos: x-y, x-z, y-z, respectivamente, sendo a posição inicial (1,0) e a posição de equilíbrio retomada após o desligamento do pulso de 90° (0.2,-0.2) dos componentes u e v , já para o plano x-z a posição inicial de seus componentes u , M_z é (1,1) e a de equilíbrio (0.2, 0), e para o ultimo plano, y-z, seus componentes alcançam a posição de equilíbrio (-0.2,1) após o pulso de 90° perturbar o sistema inicialmente na posição (1,0). Nos três planos se observa uma nítida defasagem dos spins ao retornar ao equilíbrio após a excitação inserida no sistema, pulso de 90° . Tal fato é confirmado pela fig. (5.14) que ilustra a trajetória da magnetização no decorrer no tempo e vagorosamente voltam ao estado de equilíbrio.

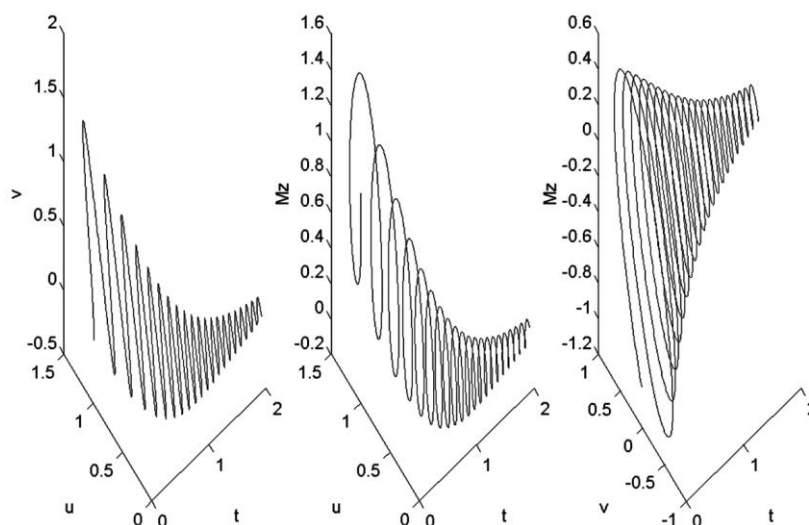


Figura 5.14- Trajetória da magnetização no decorrer no tempo após pulso de 90° .

Na fig. (5.15), o comportamento dos três componentes do vetor magnetização é ilustrado, e novamente confirma-se que as componentes: u , v não estão mais alinhadas, pois precessam em torno do campo aparente e lentamente relaxam até atingir a posição de equilíbrio, em contrapartida a componente M_z atinge rapidamente o equilíbrio após o desligamento do campo de radiofrequência (após o pulso de 90°).

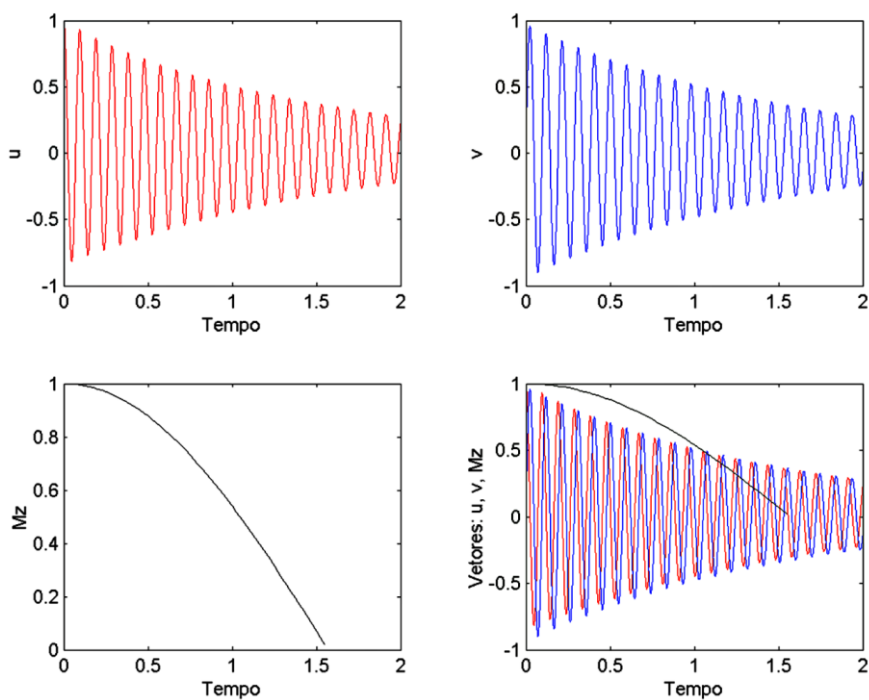


Figura 5.15 - Trajetória dos vetores após pulso de 90° .

Aplicando um pulso de 180° , verifica-se que há mudanças no comportamento da magnetização e de seus componentes com relação ao pulso de 90° , e estes são mostrados nas fig. (5.16-5.18). Na primeira figura dessa série, observa uma discreta defasagem dos spins após o pulso no vetor magnetização nos planos: x-y, x-z, y-z, respectivamente. No primeiro plano os componentes de magnetização u e v encontram-se na posição inicial (0,0) e após o pulso de 180° esses retornam a posição de equilíbrio (0,1,0), no segundo plano seus componentes u e M_z inicialmente se encontram na posição (0,1) e na posição de equilíbrio (0,1,-1), e no terceiro plano os componentes v e M_z se encontram na posição inicial (0,1) e após a perturbação inserida no sistema retornam a posição de equilíbrio (0,-1). E a fig. (5.14) ilustra a trajetória da magnetização no decorrer no tempo, é interessante ressaltar que, assim como na aplicação do pulso de 90° , a magnetização retorna ao estado de equilíbrio lentamente.

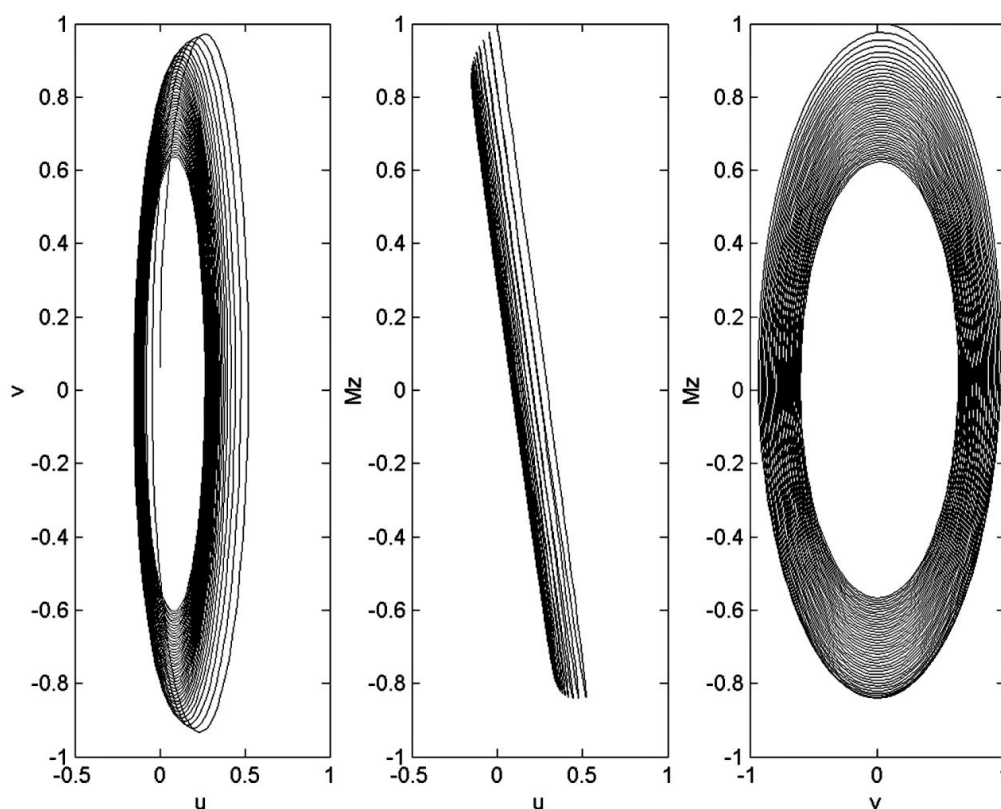


Figura 5.16- Trajetória da magnetização nos planos: xy, xz, yz após pulso de 180° .

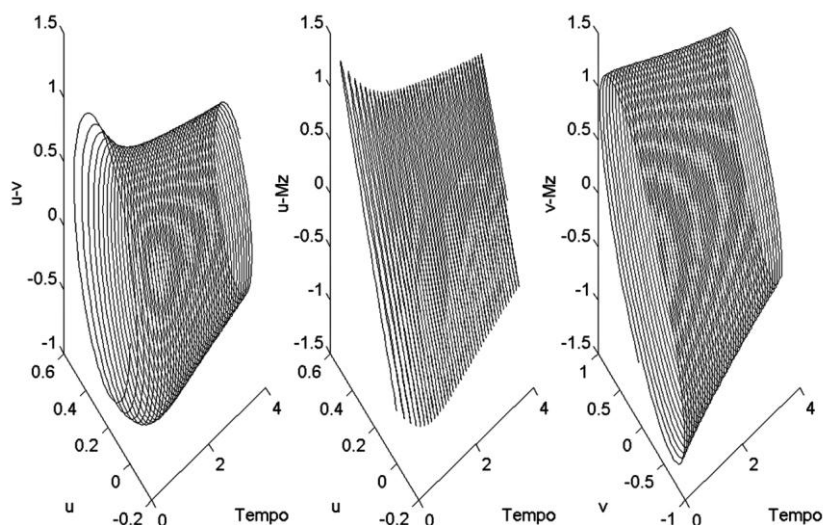


Figura 5.17- Trajetória da magnetização no decorrer do tempo após pulso de 180° .

Na fig. (5.18) representa os componentes do vetor magnetização, inicialmente na posição $(0,0,1)$, e após o pulso de 180° observa-se que a magnetização é levada para o eixo x-z ao final do pulso, pois o componente v não se altera com o campo rf, assim a posição de equilíbrio é estabelecida como $(0.1,0,-1)$. Deste modo como no pulso de 90° , na metade do tempo de aplicação do pulso a magnetização passa pelo eixo y.

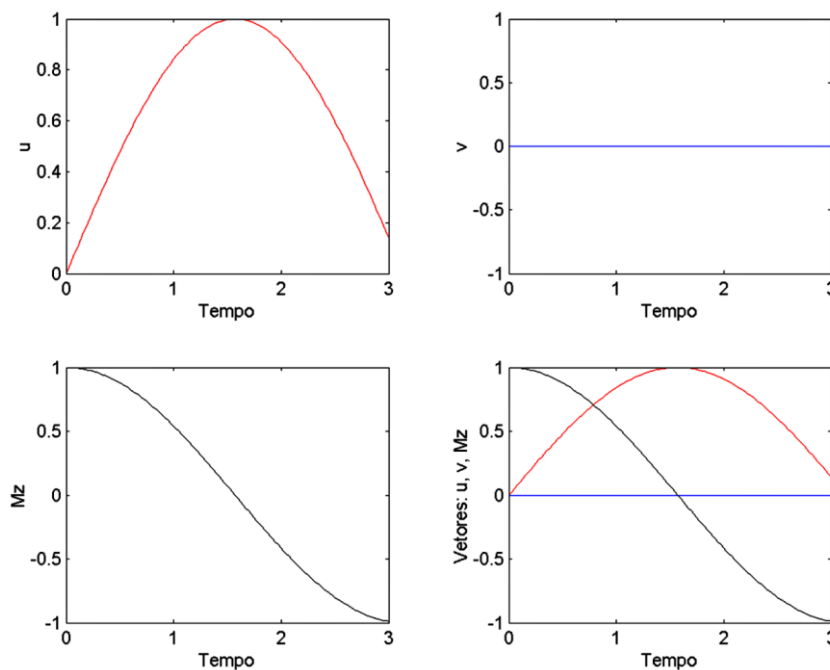


Figura 5.18 - Trajetória dos vetores após pulso de 180°

5.6 - Conclusão

Diante de diversas condições iniciais, as simulações utilizando as equações diferenciais de Bloch mostraram de um modo geral, um decaimento tendendo ao equilíbrio dos componentes dos vetores de magnetização independente da situação representada. É interessante ressaltar que os fenômenos escolhidos para a simulação, precessão livre, oscilações de Torrey fora de ressonância e espectroscopia de pulsos tiveram suas particularidades observadas.

Na precessão livre os componentes: u , v da magnetização possuem trajetórias oscilantes tendendo para o estado de equilíbrio nulo, enquanto o componente M_z fica paralelo ao eixo z. Já para as oscilações de Torrey o estado estacionário é não nulo no plano x-y e o comportamento das três componentes do vetor magnetização é semelhante, divergindo por uma diferença de fase. No último fenômeno de RMN simulado, a espectroscopia de pulsos, em ambos os pulsos 90° e 180° aplicados, houve defasagem dos componentes de magnetização que lentamente relaxam até atingir a posição de equilíbrio. Na metade do tempo de aplicação do pulso a magnetização passa pelo eixo y, porém no pulso de 180° o componente v não se altera no campo rf.

Capítulo 06 – Dosimetria Fricke em Experimentos de Echo de spin.

6.1 - Introdução

A população humana está continuamente exposta à radiação ionizante e não ionizante, de origem natural (rochas, solos, cósmica, etc.) e artificial (procedimentos médicos, centrais nucleares, etc.). A radiação ionizante é desde há muito tempo, considerada um perigo ambiental e ocupacional e seus efeitos biológicos adversos são perfeitamente conhecidos. Paradoxalmente ao avanço do conhecimento humano acerca dos efeitos indesejáveis da radiação, tem-se verificado um aumento do nível de exposição à radiação artificial, especialmente para fins médicos. A utilização de radiação ionizante na medicina (radiografia, tomografia, radioterapia, etc.) é perfeitamente justificada, porque os benefícios clínicos que proporciona compensam largamente os riscos, desde que seja usada de forma criteriosa.

Em física, radiação refere-se usualmente a partículas e campos que se propagam (transferindo energia) no espaço (preenchido ou não por matéria). Num sentido mais amplo, radiação é aquilo que irradia (sai em raios) de algum lugar e muitas vezes são usadas para caracterizar todas as formas de emissão de energia em eventos nucleares, o que não é bem verdade, pois há diferenças entre os vários tipos de radiações emitidas sob várias circunstâncias de excitação nuclear.^[77] Assim, distinguir entre a emissão de radiação eletromagnética resultante de transições entre estados excitados de um dado núcleo, e a radiação de uma partícula, representando transformações ou ejeção de uma ou mais partículas de um núcleo atômico é possível.^[77, 78]

Como a radiação pode ter diversas características, não há um único método ou sistema de detecção que possa ser igualmente aplicado em mais de um tipo de radiação ou mesmo em mais de certo alcance limitado da energia da radiação. Por isso, diferentes tipos de detectores devem ser utilizados para cada caso.^[77] Para otimizar os processamentos por radiação é necessário conhecer a dose absorvida ou a taxa de dose resultante da radiação ionizante com a matéria pelos materiais irradiados. Isto é possível por meio da dosimetria, a qual utiliza dispositivos específicos, denominados *dosímetros*, para estimar a dose ou a taxa de dose absorvida^[79].

A detecção da radiação é fundamentada na interação química ou física da radiação com a matéria. Os dosímetros, que são os sistemas físicos de detecção mais comuns, são classificados^[77] pelo meio líquido, sólido ou gasoso em que a interação ocorre e pela natureza do fenômeno físico, produzindo excitação ou ionização, esses ainda podem ser subdivididos em dosímetros físicos (câmara de ionização e calorímetros); Químicos (dosímetros de Fricke); e os de estado sólido (dosímetros termoluminescentes, plásticos e de vidro). Outra classificação para esses sistemas é pelo tipo de pulso eletrônico gerado, no qual a amplitude do pulso é proporcional à energia liberada na interação.

Os instrumentos que medem o efeito induzido pela radiação ionizante (espectrofotômetro ou espectrômetros) juntamente com o dosímetro que mede a dose absorvida de uma determinada amostra, formam os sistemas dosimétricos. Esses podem ser padrões primários, nos quais é possível obter a medição absoluta e não precisam ser calibrados, como no caso da câmara de ionização e os calorímetros. Podem ainda ser dosímetros que necessitem de calibração como os padrões de referências, padrões de transferência ou de rotina cuja necessidade de calibração é observada. O dosímetros de Fricke é um padrão de referência.^[80]

Os sistemas dosimétricos devem possuir alguns requisitos, dentre os muitos existentes, para garantir que a resposta do material seja proporcional à dose recebida e a sua utilização.^[77, 80] A precisão das medidas é uma dessas características, é necessária porque permite a reprodutibilidade em condições similares dos valores obtidos. Outro atributo importante que o dosímetro deve possuir é a proporcionalidade de resposta em função da dose, em sistemas ideais esse deve ser linear, entretanto um intervalo não linear é observado e esse comportamento depende do tipo de dosímetro, na fig. (6.01) dois exemplos de curvas são obtidos.

A curva A da fig. (6.01) mostra uma linearidade inicialmente, seguida de um comportamento supra linear e finalmente a saturação, já a curva B o comportamento de supra linearidade não é observado. Em geral o comportamento não linear deve ser corrigido. Outro fator importante que o dosímetro deve ter é uma alta sensibilidade dentro da linearidade e mesmo quando exposto a variações pequenas de dose. Identificar os limites de intervalo da dose que o dosímetro suporta é interessante, pois possibilita o ajuste para o teste, quando este é inferior ao intervalo, o ruído experimental pode provocar adulteração nos resultados e quando este for superior, causa um valor inaceitável para a sensibilidade.^[77, 81]

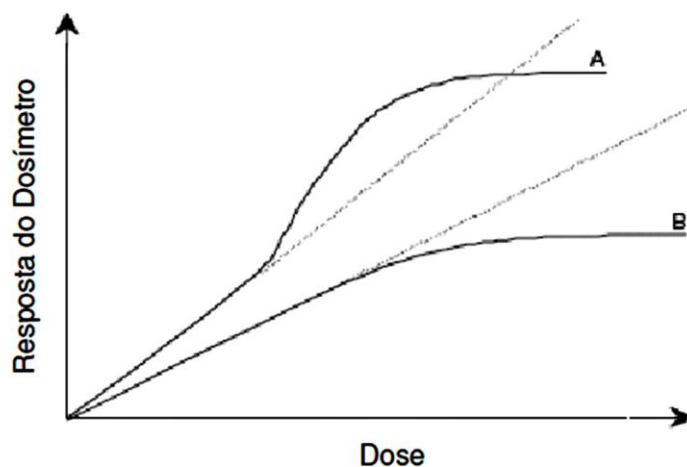


Figura 6.01 – Resposta do sistema dosimétrico

O dosímetro também deve possuir estabilidade antes e depois de sofrer irradiação com relação ao tempo de preparo, desvanecimento, para evitar perda no registro das informações a cerca da dose absorvida pelo material. Dosímetros fotográficos são mais susceptíveis a esse atributo. A dependência com a taxa de dose e energética também são informações a serem checados para o sistema dosimétrico, ambos devem apresentar repostas similares quando expostos a fontes com diferentes doses, e a feixes de radiação com diferentes energias, respectivamente.

Além dessas avaliações, outras propriedades devem ser verificadas para definirem as melhores condições de estocagem, como a dependência da resposta com relação ao ângulo de incidência da radiação, resolução espacial e possibilidade de reutilização do material dosimétrico, além da resposta com fatores externos como temperatura, umidade e volume de oxigênio no dosímetro. Para utilização de um material como dosímetro não é necessário que ele atenda a todos os requisitos citados anteriormente, no entanto, é importante considerar as influências dessas características para diminuir qualquer incerteza na resposta do dosímetro e assim definir as condições de uso de cada material e os limites de utilização para cada área de aplicação.^[77, 81-83]

6.2 - Dosimetria Química de Fricke

A dosimetria química é fundamentada na determinação de radiação por meio de mudanças químicas no meio, uma vez que essas estão relacionadas com a energia ionizante absorvida. Seus dosímetros são de padrões de referência, por não ser uma medida absoluta e necessitar de um fator de rendimento químico da radiação para transformá-la em tal e mede uma ampla faixa de dose absorvida de 40 a 400 Gy. O mais utilizado, sem dúvidas é o dosímetro de Fricke, que em 1927 foi descoberto por Hugo Fricke e Stern Morse ao irradiar um sulfato de ferro específico.^[80, 83]

A solução Fricke é composta de ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄ 98 %, de sulfato ferroso amoniacal, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6(H₂O), ou sulfato ferroso, FeSO₄, e cloreto de sódio, NaCl, nas concentrações 0,8 mmol.L⁻¹, 2,0 mmol.L⁻¹ e 2,0 mmol.L⁻¹, respectivamente. O primeiro componente da solução Fricke acidifica o meio favorecendo a oxidação de íons de Ferro (II) à Ferro (III) provenientes do sulfato ferroso amoniacal ou sulfato ferroso quando irradiados com radiação γ , ⁶⁰Co, e o último componente tem a função de minimizar os efeitos de impurezas orgânicas que podem reagir com a parte ativa da solução. A técnica espectrofotometria de Absorção Molecular é geralmente utilizada para confirmar a oxidação de íons ferrosos (Fe⁺²) á íons férricos (Fe⁺³), pelo aparecimento de uma forte banda em $\lambda = 304 \text{ nm}$ correspondente à espécie Fe⁺³. A espécie Fe⁺² não apresenta absorção nessa região, o que comprova a oxidação.^[81]

Gore, em 1984^[84], modificou o dosímetro Fricke convencional ao adicionar agente gelatinoso, como gelatina bovina comercial, estabelecendo assim o dosímetro Fricke gel. Esse sistema com o Fricke convencional determina a concentração de íon férrico oxidados pela radiação ionizante, porém esse observa as mudanças nas propriedades magnéticas da solução que acompanham a mudança no estado de valência.^[84-86] As reações simplificadas para o sistema de Fricke é mostrado pelas eq. (6.01-6.06)^[86]





Muitos estudos têm sido realizados através de modificações desse sistema por adições de outros agentes gelatinosos nessa área e o desenvolvimento de novos sistemas dosimétricos é de extrema importância para possibilitar o aumento do uso das radiações, pois a existência destes detectores possibilita a monitoração em diferentes tipos de aplicações.^[77, 78]

6.3 – Experimento em RMN - Echo de Spin

Pulsos de radiofrequência causam excitação no sistema de spin deslocando os componentes da magnetização. Assim ao aplicar um pulso de 90° as populações dos estados de spins α, β se igualam, saturando a amostra e a magnetização no plano $x'y'$ se torna observável, já quando um pulso de 180° é aplicado uma inversão nesses estados ocorre e a magnetização torna-se observável apenas ao longo de $-z$, como discutido no cap.(05)^[60, 67]. Resolvendo a equação de Bloch, cap. (05),^[73] é possível determinar o comportamento da amostra após a aplicação de pulsos de rf. Essas soluções, mostradas nas eq. (6.07) e (6.08), são funções das constantes de relaxação transversal e longitudinal: T_1, T_2 respectivamente.

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2} \quad \text{Eq. (6.07)}$$

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad \text{Eq. (6.08)}$$

Onde t é o tempo de aplicação dos pulsos. É interessante ressaltar que a magnetização decai para o seu estado de equilíbrio, porém devido a não homogeneidade do campo magnético aplicado, esse decaimento é bem acentuado causando uma defasagem nas frequências e conseqüentemente uma dispersão nos vetores magnéticos^[62,66,87]. Em 1949, E. L.

Hahn com o intuito de solucionar esse problema^[88, 89] aplicou pulso de 180° após um tempo t , que reuniu os vetores de magnetização t segundos depois, esse experimento é denominado de *echos* de spin de Hahn.^[90] Porém, devido à relaxação natural irreversível, a intensidade do vetor magnetização ao fim de um tempo $2t$ é menor que a inicial assim para obter os tempos de relaxação é necessário uma sequência de *echo* conhecida como Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).^[91, 92] A intensidade dos *echos*, no sistema giratório, é dada pela eq. (6.09).

$$M_y(2nt) = M_y(0)e^{-2nt/T_2} \quad \text{Eq. (6.09)}$$

Onde n é o número de *echos* de spin efetuados e o conjunto das intensidades dos picos, calculado conforme a eq. (6.09), em cada tempo τ , é conhecido com curva de decaimento no qual verifica a presença de processos: irreversível e reversível, sendo interação spin-spin e flutuações no campo magnético aplicado, respectivamente.

As larguras das linhas de espectro de RMN quando proporcionais somente a $1/T_2$, ou seja, quando não há contribuição de interação spin-spin nem flutuações no campo magnético é possível medir T_2 pela metade do inverso da largura total a meia altura em hertz. Porém quando a largura das bandas é dominada frequentemente por campos magnéticos não homogêneos, as obtenções da constante de tempo de relaxação transversal tornam-se impossíveis. Assim é plausível medir essa relaxação, mesmo na presença de um campo não homogêneo, através da aplicação de um pulso rf, que segue o caminho descrito na eq.(6.10).^[60, 69]

$$\text{equilíbrio} \rightarrow 90^\circ \rightarrow \tau \rightarrow 180^\circ \rightarrow \tau \rightarrow \text{echo} \quad \text{Eq. (6.10)}$$

Devido à presença de irregularidades no campo aplicado variações ocorrem nas frequências de precessão da magnetização nuclear em elementos de volumes infinitesimais, e o conjunto de momentos magnéticos com mesma frequência angular é denominado de vetores isocromatas. A soma de todos esses vetores é o vetor magnetização resultante da sequência de pulsos mostrada na eq. (6.10)^[70, 87], e o processo global é dado pela fig. (6.02).

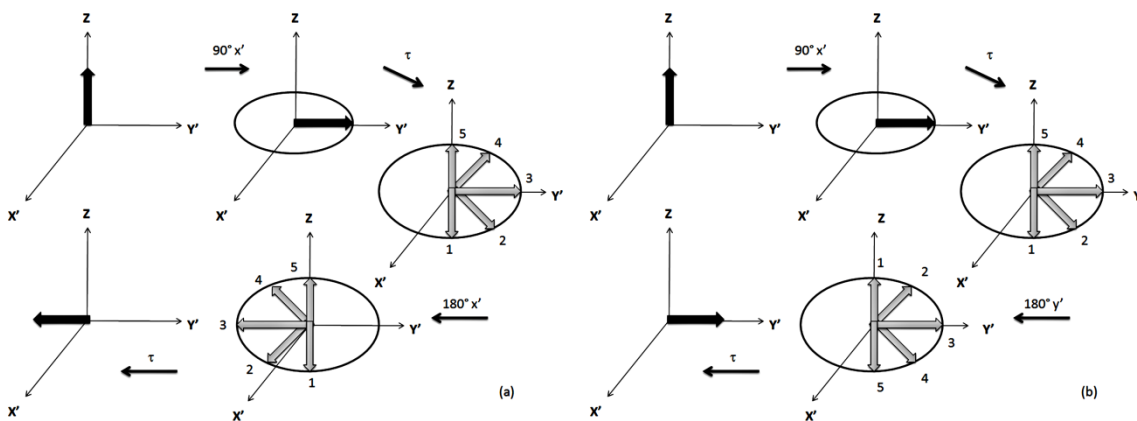


Figura 6.02 – Experimento de echo de spin com pulso de 180° a) ao longo do eixo x' e b) ao longo do eixo y'.

Na fig. (6.02) é demonstrado o procedimento completo da aplicação de pulso de radiofrequência seguindo o caminho descrito pela eq. (6.01) na presença de um campo não homogêneo aplicado, no qual se percebe que inicialmente o vetor de magnetização resultante precessa em torno da direção z, eixo do campo magnético principal, e quando recebem um pulso de 90° são deslocados para o plano x-y. O sistema é deixado por um tempo, τ , suficiente para que ocorra a defasagem dos spins, após esse tempo os vetores de magnetização são deslocados após um pulso do 180° aplicado e novamente o sistema é deixado por um tempo, τ , suficiente para que haja o reagrupamento dos vetores magnetização originando assim o experimento denominado de *echo* de spin. É interessante ressaltar que se o pulso de 180° for aplicado no eixo x, como demonstra a fig. (6.02-a), há ocorrência de um *echo* negativo, mas caso o pulso de 180° seja aplicado no eixo y, como demonstra a fig. (6.02-b), há formação de um *echo* positivo.^[92]

Devido à diversidade espacial do campo magnético aplicado, uma alteração deve ser realizada na equação para a magnetização total, no qual se introduz componentes múltiplas da constante de tempo de relaxação transversal, T_2 , como ilustra a eq. (6.11).^[26, 93, 94]

$$M_{xy} = \sum P(\lambda_i) e^{-t\lambda_i}, \text{ sendo } \lambda_i = \frac{1}{T_2^i} \tag{Eq. (6.11)}$$

Onde $P(\lambda_i)$ é a probabilidade de ocorrência de cada processo e λ_i a taxa de decaimento deste. A eq. (6.11) pode ser reescrita como mostra a eq. (6.12), se a distribuição contínua do tempo de relaxação transversal for considerada, assim como se a função densidade de probabilidade for descrita como $f(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{\Delta\lambda}$.^[1, 26]

$$\int_a^b K(t, \lambda) f(\lambda) d\lambda = g(t) \quad \text{Eq. (6.12)}$$

No qual $g(t)$ é a intensidade do sinal no tempo do *echo* de spin, t , $K(t, \lambda) = e^{-t\lambda}$, de onde a eq. (6.12) se transforma na equação integral de Fredholm de primeira ordem, como descrita no cap. (02).^[1, 4, 95, 96] A partir da curva de decaimento $g(t)$ é possível determinar a função densidade de probabilidade, $f(\lambda)$, o que particulariza essa questão em problemas inversos malcolocados, necessitando assim de um algoritmo robusto como a rede neural para a sua resolução.^[26, 95, 96]

O experimento de *echo* de spin é fundamental para a compreensão de fenômenos multidimensionais que ocorrem em ressonância magnética nuclear, como por exemplo, o estudo do comportamento do dosímetro de Fricke na presença de um polímero irradiado.

6.4 – Resultados e Discussão

O poli(óxido de etileno), POE, é um polímero de elevado peso molecular formado pela polimerização do óxido de etileno empregando Li, Mg, Zn, Al como catalisadores, como mostra a fig. (6.XXX). Por se um polímero com alta viscosidade, não tóxico, altamente solúvel tanto em soluções aquosas e oleofinicas e ser um termoplástico cristalino em temperatura ambiente, é capaz de adsorver em diferentes superfícies sólidas, sendo bastante empregados nas indústrias de lubrificantes sintéticos, surfactantes e nas farmacêuticas, uma vez que aumenta a solubilidade da droga no sangue.^[45,97-101]

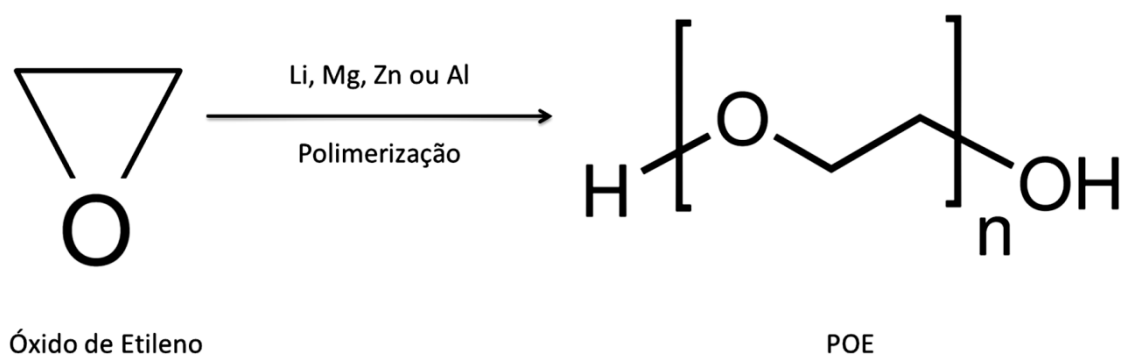


Figura 6.03 – Síntese do poli(óxido de etileno).

Uma solução de 25 mL foi preparada pela adição de poli(óxido de etileno) de 1500 g.mol⁻¹ da Sigma Aldrich®, com D₂O até concentração final de 5,33 mmol. L⁻¹. Esta solução foi levada à geladeira por 30 min., à temperatura de 4°C até a dissolução completa do POE. Em seguida foi adicionada a esta, 25 mL da solução estoque de Fricke, composta por 2,0 mmol.L⁻¹ de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6(H₂O), 0,8 mmol.L⁻¹ de H₂SO₄ 98 % e 2,0 mmol.L⁻¹ de NaCl. Oito alíquotas de 5 mL foram retiradas da solução POE + Fricke e levadas para serem irradiadas, a uma temperatura de 27°C, em diferentes taxas de dose, como mostra a tab. (6.01), no Laboratório de Irradiação γ (LIG), situado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN).

Tabela 6.01- Dosagem absoluta e deslocamentos químicos das amostras.

Amostras	Dosagem (Gy)	H	H
		Solvente D ₂ O	PEO
S1	10	4,7010	3,4710
S2	20	4,7020	3,4660
S3	50	4,7260	3,4720
S4	80	4,7000	3,4640
S5	100	4,6990	3,4610
S6	300	4,7130	3,4600
S7	400	4,6910	3,4590
S8	800	4,6870	3,4570

*dose absoluta Gy = 100 J.kg⁻¹

Após a irradiação, essas alíquotas foram submetidas à espectroscopia de RMN com o experimento de *echo* de spin, no qual foi utilizada a sequência de pulsos CPMG^[88-91] no espectrômetro Bruker Advanced de 400 MHz do LAREMAR – UFMG. Primeiramente o deslocamento químico do sinal do H do POE, de todas as amostras, foi monitorado pelo espectro de H, como exemplificado para a amostra S2, na fig. (6.04). Após esta análise, o experimento de *echo* de spin foi realizado e os dados de decaimento do tempo de relaxação transversal experimental, T₂, foram obtidos. Os deslocamentos químicos do sinal do H do D₂O e do H do PEO para cada alíquota é representado na tab. (6.01), sendo os valores não irradiados de δ 4,7570 para H da D₂O e δ 3,6430 para H do PEO. ^[45, 50]

A tab. (6.01) mostra que as amostras têm uma diminuição no deslocamento químico ao serem irradiadas, uma vez que a energia adicionada ao sistema, por meio de irradiação gama causa uma perturbação na densidade eletrônica do sistema e conseqüentemente modifica o fator de blindagem nos núcleos dos ^1H a serem analisados.^[51, 61]

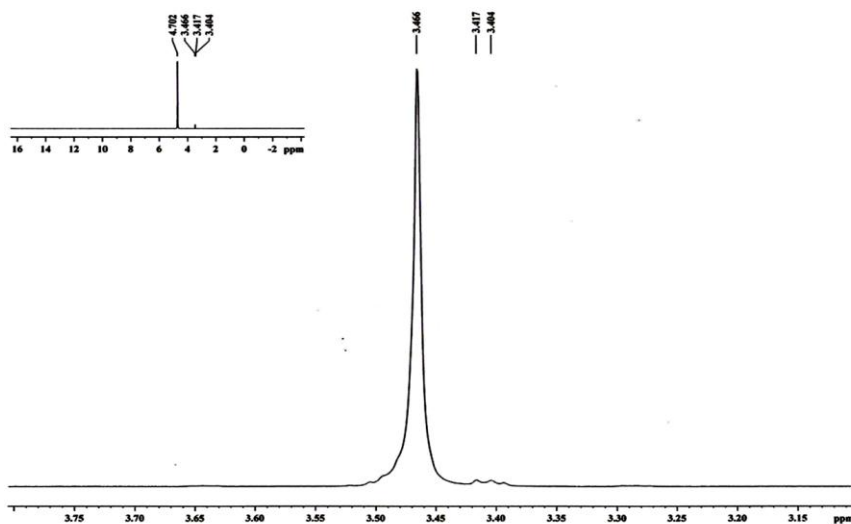


Figura 6.04 – Espectro de Hidrogênio da amostra S2 obtido em espectrômetro de 400 MHz.

A fig. (6.05) mostra a correlação dos valores de T_2 obtidos pelo experimento de *echo* de spin em função da dose recebida descrita na tab. (6.01).

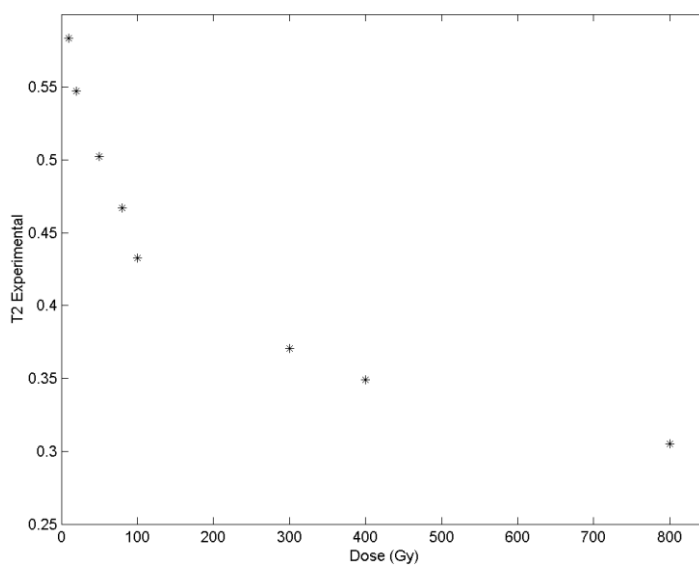


Figura 6.05 – Correlação entre T_2 e a dose de irradiação recebida, em Gy, pelas amostras.

É interessante ressaltar que a fig. (6.05) exhibe o mesmo comportamento da curva de saturação representada na fig. (6.01) que informa a resposta do sistema dosimétrico, demonstrando o alcance operacional máximo do dosímetro de Fricke, no qual é determinado pela perda de linearidade a partir da dose absorvida de 200 Gy, aproximadamente, que representa a depleção de oxigênio, ou seja, ausência de oxigênio no meio para a continuação das reações químicas de oxidação do Ferro, ocorridas no Fricke.^[101] Porém esse limite pode ser estendido até cerca de 500 Gy se o oxigênio puro for continuamente borbulhado na solução durante a irradiação.^[102, 103]

A análise de T_2 foi dividida em duas etapas, sendo a primeira correspondente a um problema direto onde através dos dados obtidos pelo experimento de *echo* de spin, utilizando a sequência de pulsos CPMG, foi possível verificar a eficiência do método. A representação matemática pode ser feita através da transformada de Laplace que fornece a intensidade do sinal, $g(t)$, como representado na eq. (6.12). Uma função bi-exponencial que representa a curva exponencial de decaimento de T_2 , como define a eq. (6.13) foi escolhida.^[27, 96, 104]

$$g(t) = \sum_{i=1}^2 A_i e^{-\alpha_i t} \quad \text{Eq. (6.13)}$$

Através da curva experimental de T_2 determinou-se as constantes A_1 e A_2 , pela amplitude, e α_1 e α_2 pela taxa de decaimento de cada amostra. O resultado é apresentado na fig. (6.06) para duas amostras: S1 (10GY) e S8 (800GY) e mostrando que os dados simulados estão em excelente acordo com os experimentais. As constantes calculadas para todas as amostras estão na tab. (6.02).

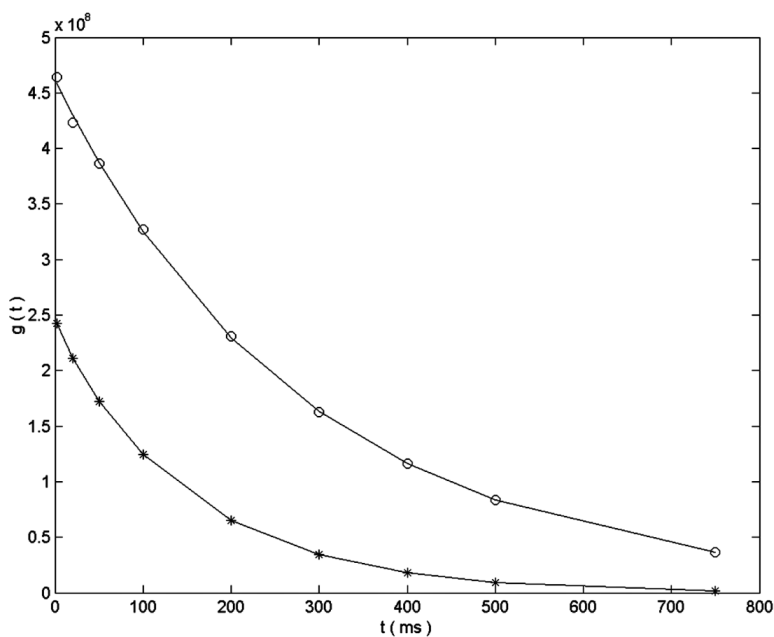


Figura 6.06 – Dados experimentais: (o) e (*) e simulados (-) em um experimento de *echo* de spin para as amostras S1 e S8, respectivamente.

Tabela 6.02 - Parâmetros utilizados na função modelo - ajuste bi exponencial pela eq. (6.13).

Amostras	Valores			
	$A_1(\text{E}+08)$	$A_2(\text{E}+08)$	$\alpha_1/\text{s}^{-1}(\text{E}-03)$	$\alpha_2/\text{s}^{-1}(\text{E}-03)$
S1	2,680	1,554	3,73	3,63
S2	0,6656	3,091	-4,14	3,63
S3	1,561	1,925	3,50	4,09
S4	2,989	0,7324	4,33	8,45
S5	3,217	0,1602	4,53	12,1
S6	2,778	2,221	5,62	5,57
S7	1,386	2,397	5,69	5,76
S8	2,457	0,1161	6,39	33,6

A distribuição do tempo de relaxamento transversal, T_2 , é obtida por integração numérica da eq. (3.09) que é o estado ativado de cada neurônio pertencente à rede neural de Hopfield, no qual para obter bons resultados e menor tempo computacional é necessária uma condição inicial de qualidade^[1]. Assim para estimativa inicial utiliza-se da transformada inversa

de Laplace (ILT)^[27, 103-105] como primeira estimativa para as entradas da rede, uma vez que essa fornece resultados melhores com menores erros residuais.^[106] Desse modo a ILT é definida como mostra a eq. (6.14).

$$L^{-1}g(t) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{(-1)^k}{k!} \left[g^{(k)} \left(\frac{k}{\lambda} \right) \right] \left(\frac{k}{\lambda} \right)^{k+1} \quad \text{Eq. (6.14)}$$

Onde k é parâmetro a ser escolhido e $g(k)$ a k -ésima derivada dos dados experimentais no ponto $\left(\frac{k}{\lambda} \right)$, obtida derivando a eq. (6.13) k vezes, assim têm se a eq. (6.15).

$$\frac{d^{(k)}g}{dt^k} = (-1)^k \sum_{i=1}^2 A_i \alpha_i^k e^{-\alpha_i t} \quad \text{Eq. (6.15)}$$

Substituindo-se a eq. (6.15) na eq. (6.14) tem-se a eq. (6.16).

$$f(\lambda) = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\sum_{i=1}^2 \frac{(-1)^{2k}}{k!} A_i \alpha_i^k e^{-\alpha_i \frac{k}{\lambda}} \left(\frac{k}{\lambda} \right)^{k+1} \right] \quad \text{Eq. (6.16)}$$

Onde λ é o inverso do tempo de relaxação transversal, como mostrado na eq. 6.11, e as constantes: A_i e α_i são as mesmas utilizadas na eq. (6.13). O problema direto, \mathbf{Kf} , foi calculado utilizando a eq. (6.16), gerando dados simulados, \mathbf{g} , de decaimento multiexponencial em concordância com os dados experimentais obtidos pelo experimento de *echo* de spin. Esta etapa é necessária para o teste da quadratura utilizada, além de comprovar o programa computacional elaborado. A partir dos dados experimentais, efetuou-se então a inversão, utilizando o mesmo *kernel* calculado no problema direto, $K = e^{-t\lambda}$. Os valores de T_2 foram obtidos experimentalmente no espectrômetro e também através do método Simplex - método de otimização de rotina – nestes dois casos a heterogeneidade do campo magnético não foi considerada. Os resultados obtidos pelas duas técnicas são mostrados na tab. (6.03).

Tabela 6.03 - Tempo de relaxação transversal para as amostras.

Amostras	T ₂ (s)		
	Experimental	Simplex	Rede Neural
S1	0,58357	0,65218	0,65641
S2	0,54700	0,55278	0,56889
S3	0,50258	0,48989	0,50196
S4	0,46698	0,46496	0,47554
S5	0,43271	0,44341	0,45415
S6	0,37072	0,38021	0,37101
S7	0,34893	0,34723	0,35617
S8	0,30513	0,31313	0,31605

Vale ressaltar que os valores de T_2 obtidos pela rede neural, demonstrados na tab. (6.03), foram obtidos pelo máximo da curva de distribuição de T_2 . Nesta metodologia assume-se que os spins presentes na amostra sentem o campo magnético de acordo com sua posição espacial e assim a representação por um único vetor de magnetização médio não é adequado. A distribuição de T_2 para a amostra representa os diferentes valores de T_2 que os vetores de magnetização médios locais podem assumir, devido a não homogeneidade do campo. Já os valores experimentais e obtidos pelo método Simplex considera um único vetor de magnetização médio, portanto sendo representados por um único valor da constante. De posse dos três conjuntos de valores de T_2 calculou-se o erro, pela eq. (3.15), com relação à diferença entre os valores de g recuperados no problema direto e os valores experimentais. Esses são mostrados na tab.(6.04).

Tabela 6.04 - Erros obtidos pelo simplex e pela rede neural para as amostras

Amostras	Erros		Amostras	Erros	
	Simplex (E-02)	Rede Neural (E-10)		Simplex (E-02)	Rede Neural (E-10)
S1	2,3098	10,311	S5	1,1304	3,2183
S2	1,4392	3,3961	S6	0,17424	1,4059
S3	0,50691	1,2665	S7	0,79131	4,2377
S4	0,90523	2,8318	S8	1,0430	6,2917

Conforme a tab. (6.04), a rede neural se mostrou mais eficaz na determinação do tempo de relaxação transversal, demonstrando que a heterogeneidade do campo magnético afeta de forma significativa o comportamento do material em análise e assim uma distribuição para T_2 descreve melhor o fenômeno, uma vez que os erros foram da ordem de 10^{-10} contra 10^{-3} do Simplex, que não leva em consideração esse efeito. Assim a distribuição de T_2 obtida pela rede neural de Hopfield é ilustrada na fig. (6.07).

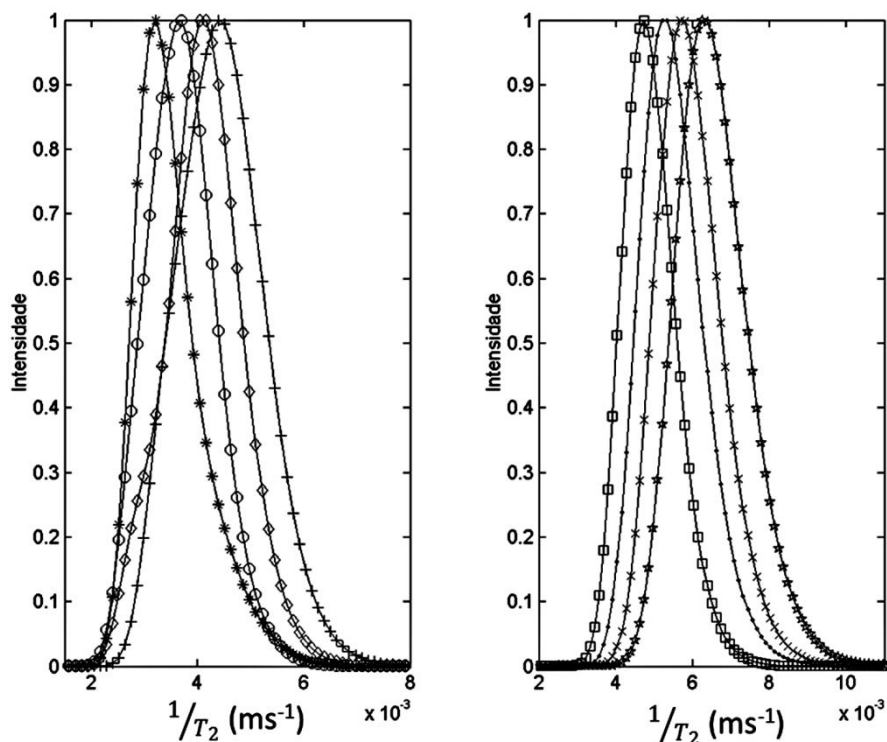


Figura 6.07 - Distribuição do tempo de relaxação transversal das amostras: a) (*) S1, (O) S2, (◇) S3, (+) S4; b) (□) S5, (.) S6, (X) S7, (Δ) S8.

Pela fig. (6.07), é possível perceber um aumento no valor de $1/T_2$, conseqüentemente uma diminuição nos valores de T_2 , significando maior interação entre o hidrogênio do POE com os íons Fe^{+3} , oxidados pela radiação γ inserida no meio. Assim, os resultados adquiridos para as propriedades macroscópicas representadas por $g(t)$, por meio das distribuições de T_2 obtidas pela rede neural de Hopfield nas diferentes dosagens e pelo cálculo utilizando a distribuição fornecida pela eq. (6.16) foram confrontados com os dados experimentais e esses são ilustrados na fig. (6.07). Assim, pela fig. (6.07) percebe-se que a rede neural recorrente de Hopfield foi, de uma maneira geral, eficiente em todas as amostras.

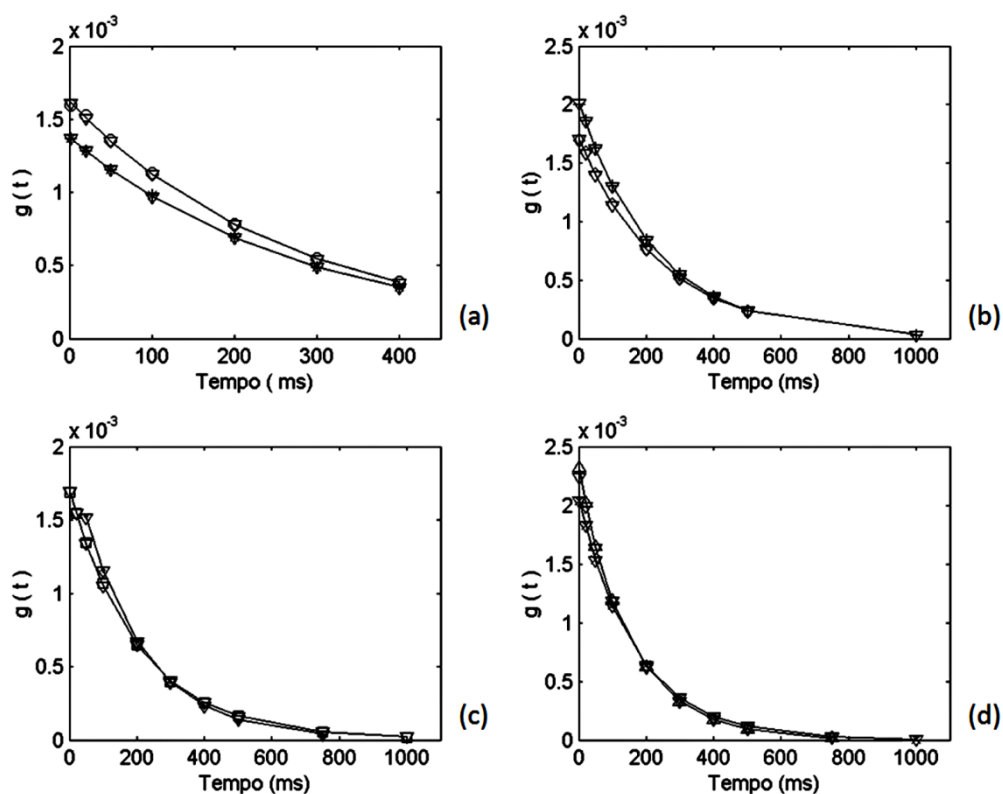


Figura 6.08 - Propriedades macroscópicas, $g(t)$, obtidas por meio da rede neural (-), da eq. 6.16 (Δ) e dos dados experimentais das amostras: a) (*) S1 e (O) S2; b) (◇) S3 e (+) S4; c) (□) S5 e (·) S6; d) (X) S7 e (Δ) S8.

6.5 – Conclusão

A resolução do problema mal-colocado em ressonância magnética nuclear, ou seja, a inversão de dados de experimentos de *echo* de spins foi realizada através da rede neural recorrente de Hopfield, um método eficiente, uma vez que os resultados obtidos apresentaram excelente concordância com os dados experimentais. A rede neural, com sua propriedade de sempre reduzir a função energia, fornecerá resultados com erros residuais menores. É interessante ressaltar que a metodologia utilizada é simples, porém robusta, o que torna sua aplicação atrativa para a resolução de uma variedade de problemas inversos mal-colocados descritos tanto pela equação de Fredholm quanto pela transformada de Laplace.

Capítulo 07 - Modelamento Cinético da Combustão do Metano

7.1 - Introdução

Os combustíveis de automóveis, em grande maioria, são misturas de hidrocarbonetos e a estrutura química de sua combustão abrange basicamente hidrogênio, oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, sendo suplementadas por outras reações elementares quando necessário. Diversos estudos cinéticos detalhados desse processo foram estudados, e dentre eles o modelo cinético químico dos alcanos inferiores são os mais compreendidos.^[107]

O metano, componente principal do biogás, possui uma estrutura tetraédrica envolvendo altas energias nas ligações C-H,^[107] em torno de $411,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Durante a sua queima, processo extremamente exotérmico, algumas características chamam atenção, como elevada temperatura de ignição e baixa velocidade da chama. Assim, por apresentar essas peculiaridades, a cinética química de combustão do metano é amplamente estudada, encontrando inúmeros modelos envolvendo diferentes mecanismos na literatura.^[107-109]

O mecanismo químico de sistemas químicos fluidos, caso da combustão do metano, envolve muitas reações complexas por apresentarem diversas etapas e várias espécies químicas (moléculas, átomos, radicais), como mostra a fig. (7.01). Necessitando assim de um grande esforço computacional, uma vez que diversas equações são usadas para descrever o fenômeno, como as equações de conservação de massa, de momento e energia e concentração de cada espécie química, juntamente com a equação de estado e outras relações termodinâmicas.^[109-116]

Em alguns sistemas fluidos os efeitos de transporte não podem ser negligenciados, e a descrição para cada espécie química é feita por equações diferenciais parciais acopladas, envolvendo as derivadas de tempo e espaço. Porém, quando esses efeitos podem ser desconsiderados as equações utilizadas são as equações diferenciais ordinárias (EDO) acopladas, que expressam a evolução temporal das concentrações das espécies nas condições iniciais, conhecidas com uma série de parâmetros (energia, temperatura, velocidade).^[109-116]

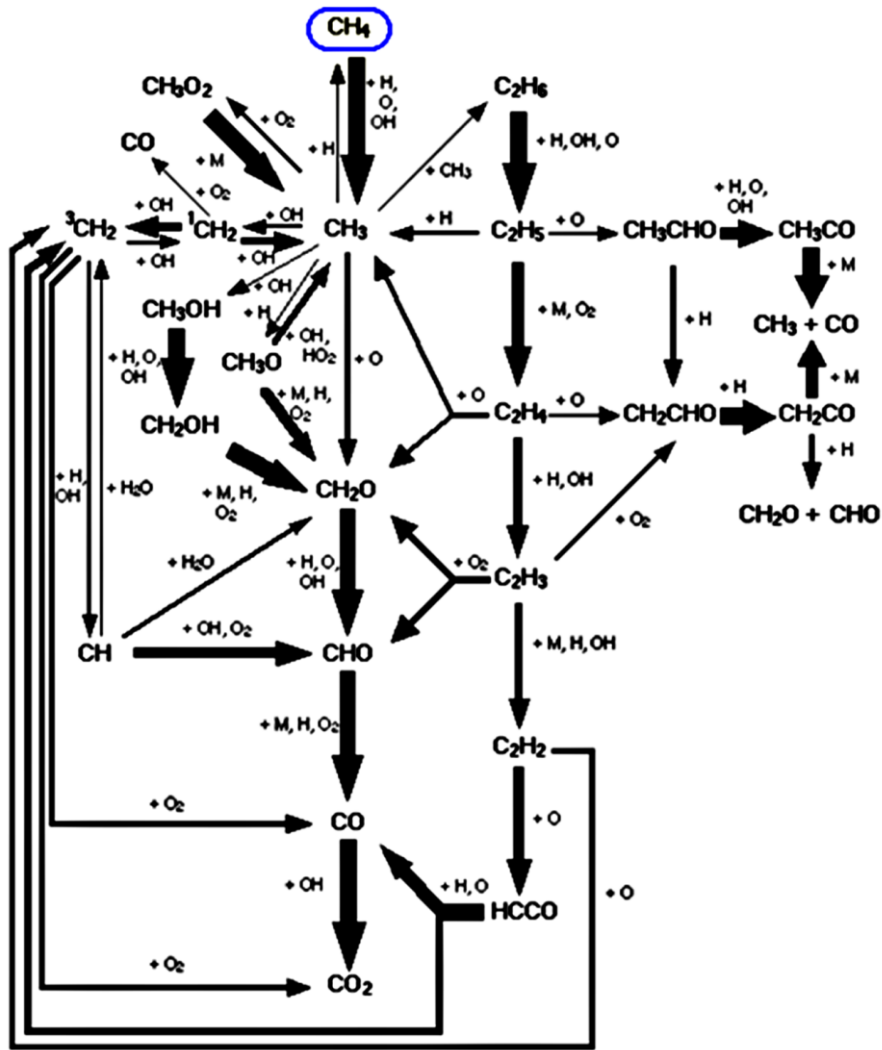


Figura 7.01 - Esquema da Combustão do Metano.^[111]

7.2 - Rede Neural na combustão do metano

A resolução analítica desse conjunto de equações só é possível se o caso for muito simples, como por exemplo, quando o sistema cinético ocorrer com etapas elementares de primeira ordem. Métodos mais apropriados para a resolução desse sistema linear são: a Transformada de Laplace e o método matricial, porém são implementáveis para poucas EDO's. Já os métodos analíticos aproximados, como por exemplo, o de estado estacionário, nem

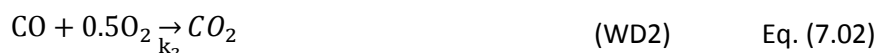
sempre é válido por não conseguir determinar “a priori” as condições, resultando também em sistemas sem resolução analítica.^[116-118]

Uma alternativa para esses casos é utilizar os métodos de integração numérica baseados na expansão em série de Taylor, como métodos de Euler, Euler modificado, Runge-Kutta3 e Runge-Kutta4 que resolvem o sistema completo de equações acopladas obtendo o perfil da concentração em função do tempo e das condições de contorno. A resolução desse conjunto de equações que descrevem a cinética em determinadas condições é o processo de simulação, que é feita baseada em um modelo de mecanismos.^[116-118]

A simulação da combustão do metano usa equações diferenciais muito sensíveis à concentração das espécies, uma vez que as constantes de velocidades apresentam altos valores na medida em que o tempo de reação é muito pequeno^[119]. Além de usar dados experimentais, com ruídos inerentes, o que classifica o problema como mal colocado^[2]. Para solucionar esse tipo de problema a rede neural recorrente de Hopfield foi escolhida por ser numericamente estável no que diz respeito aos desvios de condições iniciais ou ruídos experimentais.^[21, 22, 26]

7.3 - Aplicação da rede neural de Hopfield em problemas de combustão

O modelo utilizado para a simulação da combustão do metano foi o modelo Dryer-Westbrook (WD-modificado)^[120] por se tratar de um modelo simples e reduzir o esforço computacional por considerar cinco espécies e três reações, como mostra as eq. (7.01-7.03). Este modelo é capaz de prever com adequada precisão (dentro do erro experimental de medida) a concentração de CO pela consideração da irreversibilidade da oxidação do monóxido (CO) a dióxido de carbono (CO₂), representado pela eq.(7.03).^[121, 122]



As taxas de reação para a combustão do metano são escritas como mostra as eq. (7.04-7.06).

$$r_1 = [O_2]^{x_2} [CH_4]^{x_3} \quad \text{Eq. (7.04)}$$

$$r_2 = [CO]^{x_5} [O_2]^{x_6} [H_2O]^{x_7} \quad \text{Eq. (7.05)}$$

$$r_3 = [CO_2]^{x_9} [H_2O]^{x_{10}} [O_2]^{x_{11}} \quad \text{Eq. (7.06)}$$

As concentrações das espécies CO, CO₂, CH₄, O₂ e H₂O foram obtidas diretamente pela integração numérica das equações cinéticas do modelo WD-modificado, mostradas nas equações eq. (7.07-7.11).^[120]

$$\frac{dCH_4}{dt} = -x_1 r_1 \quad \text{Eq. (7.07)}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = -x_1 r_1 - x_4 r_2 + x_8 r_3 \quad \text{Eq. (7.08)}$$

$$\frac{dCO}{dt} = x_1 r_1 - x_4 r_2 + x_8 r_3 \quad \text{Eq. (7.09)}$$

$$\frac{dH_2O}{dt} = x_1 r_1 \quad \text{Eq. (7.10)}$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = x_4 r_2 - x_8 r_3 \quad \text{Eq. (7.11)}$$

Os valores de x_1 , x_4 e x_8 representam as constantes de velocidades das reações e x_2 , x_3 , x_5 , x_6 , x_7 , x_9 , x_{10} , x_{11} os expoentes das taxas de reações que ocorrem no processo.

7.4 - Resultados e Discussões

A primeira etapa do presente trabalho é caracterizada como um problema direto, no qual seu objetivo foi certificar a utilização do modelo WD-modificado com intuito de representar adequadamente a combustão do metano, através da obtenção das concentrações das espécies CO, CO₂, CH₄, O₂ e H₂O, a partir de integração numérica das eq. (7.07-7.11). Os

parâmetros requeridos para o cálculo encontram-se na tab. (7.01) e os dados obtidos são apresentados na fig. (7.02).

Tabela 7.01 - Parâmetros do Modelo WD-modificado.

Parâmetros	Valores	
Constantes de velocidade das reações	X1	881s^{-1}
	X4	2464s^{-1}
	X8	$0,6\text{s}^{-1}$
Expoentes das taxas dos sistemas químicos	X2	0,70
	X3	0,80
	X5	1,00
	X6	0,25
	X7	0,50
	X9	1,00
	X10	0,50
	X11	-0,25

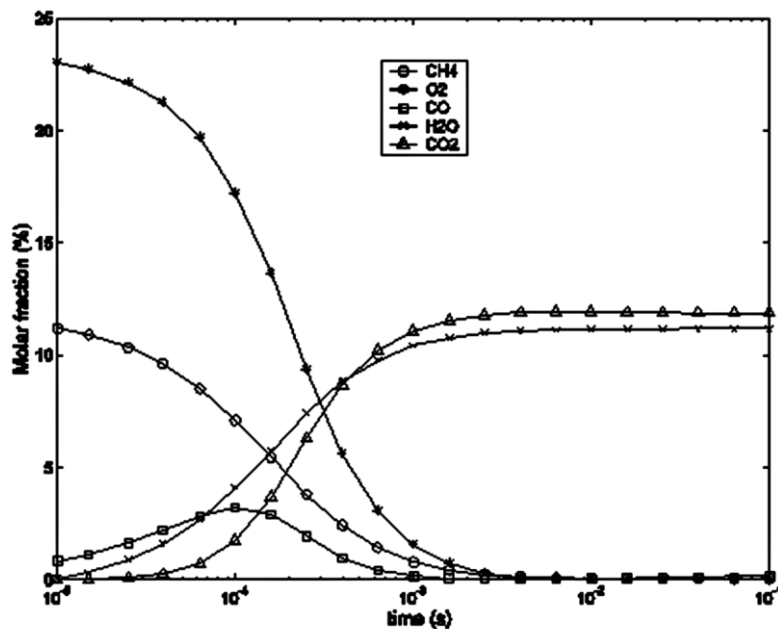


Figura 7.02 - Dados simulados para a combustão do metano.

O modelo de Dryer-Westbrook modificado informa as concentrações de O₂, CO e CO₂ possibilitando assim a descrição da taxa de consumo do combustível, além de prever o tempo de residência do metano no reator, como sugere a escala de tempo para sua conversão completa em CO₂. Como pode ser observado na fig. (7.02), o tempo de 10⁻³s obtido pela utilização deste modelo, está de acordo com a literatura.^[120, 121]

Encontrar os parâmetros cinéticos através da concentração de uma das espécies envolvidas na reação de combustão do metano é um problema inverso. A concentração de CO foi usada devido à sensibilidade dos dados com relação aos parâmetros a serem recuperados, deste modo a rede neural de Hopfield foi utilizada.^[121] Integrand numericamente, fornecendo as estimativas iniciais dos estados dos neurônios, a eq. (3.09), com as constantes de velocidades e os expoentes das taxas de reação como os estados dos neurônios, a função erro é calculada pela diferença entre o valor calculado e o valor experimental de concentração da espécie CO.

No problema direto, a concentração simulada de CO foi fornecida à rede sem adição de ruído, no intuito de analisar a confiabilidade do modelo proposto. Com os dados contidos na tab. (7.01) estabeleceram-se os estados iniciais dos neurônios que permaneceram constantes durante todo o processo de integração, devido à função erro ser nula, uma vez que $\frac{du_i}{d\tau} = 0$ para $E = 0$, mostrando a confiabilidade do programa utilizado e certificando que o modelo escolhido, WD-modificado, descreve adequadamente o fenômeno e assim tornado possível a obtenção dos parâmetros cinéticos da combustão do metano.

Ao realizar a recuperação das constantes de velocidades das reações de combustão do metano foram acrescentados erros aleatórios de 3, 5 e 10% nos dados simulados de CO, com intuito de simular os ruídos dos dados experimentais e testar a convergência da rede. Caso não fossem acrescentados erros na concentração de CO, esse problema seria classificado como bem posto e a solução analítica poderia ser calculada, porém essa situação não descreve adequadamente o fenômeno, uma vez que há ruídos inerentes em dados experimentais, desta forma o cálculo da solução analítica é impossibilitado e o problema é caracterizado como mal condicionado.

Os resultados obtidos para essa etapa encontram-se na tab. (7.02). Alterações nos dados das concentrações do CO no tempo, $\frac{dC_{CO}}{dt}$, através da inserção de erros afeta a recuperação das constantes de velocidades cinéticas, em especial K₃, por representar uma

reação rápida que depende das duas etapas anteriores. Vale ressaltar que independente do ruído acrescido, os expoentes que descrevem as taxas de reação dos modelos foram recuperados conforme descrito pela tab. (7.01).

Tabela 7.02-Constantes de velocidades encontradas nos processo de inversão.

		Ruído adicionado na concentração de CO			
		3%	5%	7%	10%
Rede Neural	Erro em K_1 / s^{-1}	1,2000 %	1,0000 %	4,9000 %	5,0000 %
	Erro em K_2 / s^{-1}	1,0000 %	0,96000 %	4,6000 %	5,0000 %
	Erro em K_3 / s^{-1}	14,000 %	30,000 %	43,000 %	50,000 %
	Erro global ⁽¹⁾	0,03110	0,07900	0,13480	0,39050

⁽¹⁾ Como definido na eq. (3.07).

Mesmo na perturbação imposta nos dados de concentração de CO, no qual se chegou a 10%, o que é plausível para a determinação de concentração de gases quimicamente instáveis, evidencia-se a estabilidade numérica do algoritmo. Em programas comerciais, muito usados na área, dados experimentais com ruídos dessa ordem de grandeza acarretam resultados incoerentes ou sem significado físico.

Tais resultados obtidos nessa metodologia, embora sejam baseados em dados simulados, que representam as condições específicas do metano, apresentam o erro global máximo inferior a 0,40000, para as constantes de velocidades e os expoentes das taxas de reação da combustão do metano, o que é satisfatório, podendo ser usado na descrição de outros sistemas de interesse, mudando as condições de contorno, uma vez que modelos cinéticos apropriados para a descrição das reações de combustão desperta interesse em diversas áreas.

7.5 - Conclusão

O problema inverso de recuperação de constantes cinéticas, relacionado com a combustão do metano, foi resolvido no presente trabalho utilizando-se rede neural artificial. Apesar de ser um estudo inicial com validação baseada em dados simulados, o cálculo das

constantes de velocidades e dos expoentes das taxas de reação de combustão do metano apresentou erro global máximo inferior a 0,40000, considerado satisfatório. A metodologia desenvolvida é um protótipo a ser utilizado na descrição de outros sistemas de interesse, pois é grande a demanda para obtenção de modelos cinéticos que descrevem adequadamente reações de combustão. É importante ressaltar que a modelagem destas reações depende da aplicação específica do metano e do sistema utilizado na conversão de energia. Para a aplicação desta metodologia em outros sistemas, são necessárias outras condições de contorno, como por exemplo, a concentração inicial dos reagentes e o conjunto de equações diferenciais que descrevem o modelo.

O algoritmo mostrou-se numericamente estável mesmo em condições onde a perturbação imposta nos dados de concentração do CO foi até 10%. Em dados experimentais ou apresentados na literatura, ruídos dessa ordem de grandeza impossibilitam a utilização de programas comerciais, comumente utilizados na área, pois os resultados obtidos geralmente são incoerentes, ou não têm significado físico. Vale ressaltar que erros experimentais de 10% são plausíveis, principalmente na determinação de concentração de gases quimicamente instáveis, o que impossibilita a utilização destes programas comerciais.

Capítulo 08 – Considerações Finais

Entender as causas e consequências de um fenômeno é muito importante e uma maneira pra isso é através da descrição matemática via problemas diretos e inversos. Esta abordagem vem se destacando, principalmente, na investigação de fenômenos naturais. Os problemas inversos mal colocados necessitam de recursos matemáticos mais elaborados para a sua resolução e as redes neurais têm se mostrado bem eficientes. Nesse trabalho as áreas abordadas foram: cinética química e ressonância magnética nuclear.

A aplicação da rede neural não é exclusividade de problemas inversos, na descrição do fenômeno de decomposição térmica, um problema direto, os modelos cinéticos foram utilizados como função de ativação para simular os impulsos nervosos na rede MLP. Inicialmente quinze modelos foram usados, porém uma análise sobre seus erros residuais levaram à escolha dos modelos de difusão e contração, em conjunto. Os resultados mostraram que a técnica utilizada é uma poderosa ferramenta para esses tipos de problema. É interessante destacar que essa abordagem também é capaz de fornecer a contribuição de cada modelo utilizado.

Ainda na área de cinética química, outro tipo de rede, a rede neural de Hopfield foi utilizada com o auxílio do modelo modificado de Dryer-Westbrook na descrição da combustão do metano. A obtenção dos parâmetros cinéticos foi feita a partir da inversão de dados de concentração do monóxido de carbono, caracterizado o problema inverso. O erro global máximo obtido pela rede foi satisfatório, inferior ao valor experimental de medida. Nestas condições, os resultados obtidos por programas comerciais são incoerentes ou sem significado físico. Assim, mais uma vez a rede neural se mostrou eficiente mesmo quando ruídos inerentes ao processo estiverem presentes.

Na ressonância magnética nuclear houve também a resolução de problemas diretos e inversos, o primeiro aborda o comportamento clássico do vetor de magnetização através da resolução das equações diferenciais de Bloch nas situações de precessão livre, oscilações de Torrey fora de ressonância e espectroscopia de pulsos. Na precessão livre os componentes: u , v da magnetização possuem trajetórias oscilantes tendendo para o estado de equilíbrio nulo no plano x-y, enquanto a componente M_z fica paralela ao eixo z. Para as oscilações de Torrey o estado estacionário é não nulo no plano x-y e o comportamento das três componentes do vetor magnetização é semelhante, divergindo somente por uma diferença de fase. No último

fenômeno de RMN simulado, a espectroscopia de pulsos, em ambos os pulsos 90° e 180° aplicados, houve defasagem das componentes de magnetização que lentamente relaxam até atingir a posição de equilíbrio e na metade do tempo de aplicação do pulso a magnetização passa pelo eixo y, porém no pulso de 180° o componente v não se altera no campo rf.

O problema inverso da RMN consiste na obtenção da distribuição do tempo de relaxação transversal a partir de experimentos de *echo* de spin. Os sistemas dosimétricos de Fricke, contendo o poli(óxido de etileno) foram irradiados em diferentes doses e analisados por RMN. Tal resolução foi possível pela rede neural recorrente de Hopfield que utilizou a transformada inversa de Laplace como condição inicial dos neurônios e mostrou eficácia através de um método simples, porém robusto que obteve erros mínimos ao concordar com a função densidade de probabilidade e com os dados experimentais.

A resolução de problemas inversos mal-colocados através de redes neurais foi bastante eficiente em todos os problemas abordados. É importante destacar que as metodologias utilizadas nesse trabalho podem ser estendidas a diversas áreas da ciência, o que demonstra sua potencialidade.

Referências

1. Braga J. P., Problemas inversos, Notas não publicadas.
2. Hadamard J., Le probleme de gauchy et les equations aux derives partielles lineaires hyperboliques, Hermann, Paris, 1932.
3. Velho H. F. C, Boletim da Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional, Nova Friburgo, v.6, 2002, disponível em http://www.sbmac.org.br/bol/boletim_2002/campos-velho-4emc.pdf, acessado em 10 de maio de 2012 às 20:35.
4. Monteiro R. P. G, Análise linear em problemas inversos – Aplicação ao espectro de aniquilação de pósitrons e ao estudo de sistemas líquidos. Tese, Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
5. Alifanov O. M., Journal of Engineering Physics, v. 26, p. 471, 1974.
6. Beck J. V., Blackwell B., St. Clair C. R. Jr., Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems, John Wiley & Sons, New York, 1985.
7. Braga J. P., Journal of Mathematical Chemistry, v. 29-2, p. 151, 2001.
8. Riele H. J. J., Computer Physics communications, v. 36, p. 423, 1985.
9. Tikhonov A. N., Goncharsky A. V., Ill-Posed Problem in Natural Sciences, Mir Publishers, Moscow, 1987.
10. Vemuri V., Jang G. S., Journal of the Franklin Institute, v. 329, p. 241, 1992.
11. Hansen C., Rank-deficient and discrete ill-posed problems - Numerical aspects of linear inversion, SIAM, Philadelphia, 1998.
12. Leon S. J., Álgebra Linear com Aplicações, LTC, New Jersey, 1998.
13. Braga J. P., Álgebra Linear, Notas não publicadas.
14. Wilde P., Neural Network Models, Springer Verlag, London, 1995.
15. Haykin S., Neural Networks - A Comprehensive Foundation, Prentice-Hall, New Jersey, 1997.
16. Braga A. P, Carvalho A. P. de L. E, Ludermir T. B., Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações, LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
17. McCulloch, W e Pitts, W. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, v. 5, p. 115, 1943.
18. Hagan M. T., Demuth H. B, Beale M., Neural Network Design, PWS Publishing Co, Boston, 1996.

19. Hopfield J. J., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 79, p. 2254-2558, 1982.
20. Hopfield J. J., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 81-10, p. 3088-3092, 1984.
21. Kopchenova N. V., Maron I. A., Computacional Mathematics, Mir Publishers, Moscow, 1975.
22. Hopfield J. J., Tank D. W., Biological Cybernetic, v. 52, p. 141, 1985.
23. Lemes N. H. T., Sebastião R. C. O., Braga J. P., Inverse Problems Science and Engineering, v. 14 -6, p. 581, 2006.
24. Sebastião R. C. O., Braga J. P., Journal of Magnetic Resonance, v. 182-1, p. 22, 2006.
25. Sebastião R. C. O., Lemes N. H. T., Virtuoso L. S., Braga J. P., Chemical Physics Letter, v. 378, p. 406, 2003.
26. Sebastião R. C. O., Braga J. P., Journal of Magnetic Resonance, v. 177-1, p. 146, 2005.
27. Yeregin F. N., The Foundations of Chemical Kinetics, Mir, Moscow, 2001.
28. Galwey K., Brown M. E., Studies in Physics and Theoretical Chemistry, v. 86, p. 75, 1999.
29. Avrami M., Journal of Chemistry Physics, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
30. Zhixiong H., Wenfeng X., Dongcai C. J., Journal of Wuhan University Technology, v. 21, p. 47, 2006.
31. Avrami M., Journal of Chemistry Physics, v. 8, p. 212, 1940.
32. Jacobs P. W. M, Tompkins F. C, Chemistry of the Solid State. Ed. W.E. Garner, Butterworths, London, 1953.
33. Carter R. E., Journal of Chemistry Physics, v. 34, p. 2010, 1961.
34. Sharp J. H., Brindley G. W., Achar B. N. N., Journal of American Ceramic Society, v. 49, p. 379, 1966.
35. Hulbert S. F., Journal of British Ceramic Society, v. 6, p. 11, 1969.
36. Hancock J. D., Sharp J. H., Journal of American Ceramic Society, v. 55, p. 74, 1972.
37. Yi J. H., Zhao F. Q., Xu S. Y., et al, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 95, p. 381, 2009.
38. Erofeev B. V., Comptes Rendus de l'académie des Sciences, USSR, v. 52, p. 511, 1946.
39. Serra R., Sempere J., Nomen R., Thermochemica Acta, v. 316, p. 37, 1998.
40. Ng W. L., Austrian Journal of Chemistry, v. 28, p. 1169, 1975.
41. Yu X., Yu W., Yi B., Wang X., Chemical Papers, v. 63, p. 432, 2009.
42. Sebastião R. C. O, Braga J. P., Yoshida M. I, Thermochemica Acta, v. 412, p. 107, 2004.

43. Hentschel T., Münstedt H., *Polymer*, v. 42, p. 3195, 2001.
44. Demiryürek O., Koç E., *Fiber and Polymers*, v. 10, p. 237, 2009.
45. Mark J. E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 1999, disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750680691>, acessado em 15 de agosto de 2012 as 15:37.
46. Lu Q. W., Hernandez-Hernandez M. E., Macosko C. W., *Polymer*, v. 44, p. 3309, 2003.
47. Braga M. M., Yoshida M. I., Sinisterra R. D., Carvalho C. F., *Thermochimica Acta*, v.296, p. 141, 1997.
48. Connors K. A., *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
49. Bathista A. L. B. S., Nogueira J. S., *Elementos Históricos da Ressonância Magnética Nuclear*, VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear, Maringá-PR 2002.
50. Silverstein R. M, e Webster F. X, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, LTC, 2000.
51. Grivet J. P, *American Journal Physics*, v. 61, p. 1133, 1993.
52. Braga J. P., *Ressonância Magnética Nuclear*, notas não publicadas.
53. Braga J. P., *Fundamentos de Química Quântica*, Editora UFV, Viçosa, Brasil, 2007.
54. Eboli O. J. P., *Introdução a mecânica quântica - Notas de aulas*, USP, 2004 disponível em WWW.fma.if.usp.br/~eboli/quantica/fma303.html, acessado em 14 de maio de 2012.
55. Braga J. P., *Mecânica Clássica*, Notas não publicadas.
56. Levine I. N., *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 2000.
57. McQuarrie D. A., Simon J. D., *Physical chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, 1997.
58. Villar J. D. F., *Aspectos quânticos da ressonância magnética nuclear*, AUREMN Associação de usuários de ressonância magnética nuclear, Rio de Janeiro, 2000.
59. Bonagamba T., *Aspectos físicos da ressonância magnética nuclear*, AUREMN Associação de usuários de ressonância magnética nuclear, Rio de Janeiro, 2000.
60. Harris R. K., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Longman Scientific & Technical, England, 1983.
61. Greene J. B., Karioris F. G., *American Journal Physics*, v. 39, p. 172, 1971.
62. Ernst R. R., Bodenhausen G., Wokaun A, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One And Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, 1987.

63. Pake G. E., American Journal of Physics, v. 18-7, p. 438, 1950.
64. Pake G. E., American Journal of Physics, v. 18-8, p.473, 1950.
65. Levine, I. N, Molecular Spectroscopy, Prentice Hall, 1974.
66. McConnell J., Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids, Cambridge University, 1987.
67. Goldman M., Quantum description of high resolution NMR in liquids, Claredon Press, Oxford, 2002.
68. Slichter C. P., Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York, 1963.
69. Grandinetti P. J, Nuclear Magnetic Resonance for the People, 2009 disponível em <http://www.grandinetti.org/resources/Teaching/Chem824/Notes/NMRftp.pdf> acessado em 17 de maio de 2012.
70. Abragam A., The principles of nuclear magnetism, Oxford University Press, Oxford, 2004.
71. Farrar T. C., Becker E. D., Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction to theory and methods, Academic Press, New York, 1971.
72. Levitt M. H., Spin dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance, John Wiley & Sons, New York, 2001.
73. Bloch F., Physics Review, v. 70-7, p. 317, 1990.
74. Sebastião, R. C. O, Braga, J. P., Química Nova, v. 31, p. 1058, 2008.
75. Torrey H. C., Physical Review, v. 76-8, p. 1059, 1949.
76. Roberts J. D., Concepts Magnetic Resonance, v.3, p. 27, 1991.
77. Pacheco A. P. L, Araujo E. S., Azevedo W. M., Materials Characterization V, v. 5585, p. 94, 2003.
78. Thauhata L., Almeida E. S., Radiações Nucleares (Curso Programado), Rio de Janeiro, Ministério das Minas e Energia, Comissão Nacional de Energia Nuclear, v. 2 e 4, 1984.
79. Olsson L. E., Petersson S., Ahlgren L. , Mattsson S., Physics in Medicine and Biology, v. 34, p. 43, 1989
80. Cavinato C. C, Padronização do método de dosimetria Fricke gel e avaliação tridimensional de dose empregando a técnica de imageamento por ressonância magnética. Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 2009.
81. Attix, F. H. Introduction to radiological physics and radiation dosimetry, New York, John Willey & Sons, 1986.
82. Becker K. E., Solid State Dosimetry, Cleveland, CRC Press, 1973.

83. Souza V. L. B., Figueirêdo M. D. C., Cunha M. S., Santos C. D. A., Rodrigues K. R. G., Melo R. T., Lira G. B. S., Hazin C. A., *Scientia plena*, v. 6, p.1, 2010.
84. Gore JC, Kang YS, Schulz RJ, *Physics in Medicine and Biology*, v. 29, p. 1189, 1984.
85. Cavinato C. C., Cervantes R. H. J. , Rabbani S. R., Campos L. L., XIV Congresso Brasileiro de Física Médica, São Paulo, 2009.
86. Schreiner L. J., *Journal of Physics: Conference Series*, v. 3, p.9, 2004.
87. Bagguley D. M. S., *Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR and Optics*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
88. Hahn E. L., *Physical Review*, v. 76, p. 145, 1950.
89. Hahn E. L., *Physical Review*, v. 77, p. 297, 1950.
90. Hahn E. L., *Physical Review*, v. 80, p. 580, 1950.
91. Carr H. Y., Purcell E. M., *Physical Review*, v. 94, p. 630, 1954.
92. Meiboom S., Gill D., *The Review of Scientific Instruments*, v. 29, p. 688, 1958.
93. Jones C. K., University of Western Ontario, London, 1997.
94. Menon R. S., Allen P. S., *Magnetic Resonance Medical*, v. 20, p. 214, 1991.
95. Wing G.M., Zahrt J.D, *A primer on integral equations of first kind*, SIAM, Philadelphia, 1991.
96. Kulkarni A. D., *Neural Networks*, v. 4, p. 477, 1991.
97. Spitzer M., *Termodinâmica de soluções de poli(óxido de etileno): equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários e partição em sistemas bifásicos de água e solventes orgânicos*, Tese, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2002.
98. <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/PEO.htm>, acessado em 15 de agosto de 2012 as 14:25.
99. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=20204110>, acessado em 15 de agosto de 2012 as 16:33.
100. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/81210?lang=pt®ion=BR>, acessado em 15 de agosto de 2012 as 16:35.
101. Pedrosa G. A. C., Dantas C. C., Campos C. A., *Análise de medições com dosímetro Fricke*, Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM), Recife, Brasil, 2003,
102. Miller J. C., Miller J. N., *Statistics and Chemoetrics for Analytical Chemistry*, Ellis, Horwood Limited, 1988.

103. Widder D.V., *Advanced Calculus*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1961.
104. Deng A. H., Panda B. K., Fung S., Beling C. D., Schrader D.M., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v. 140, p. 439, 1998.
105. Sebastião R. C.O., Braga J. P., Virtuoso L. S., Vello K. A. S. F., Pacheco C. N., Silva L. H.M., *Brazilian Journal of Physics*, v. 40, p. 423, 2010.
106. Simmie J. M., *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 29, p. 599, 2003.
107. Mansha M., Saleemi A. R., Ghauri B. M., *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 19, p. 6, 2010.
108. Frenklach M., Wang H., Rabinowitz J.M, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 18, p. 47, 1992.
109. Westbrook C.K., Creighton J., Lund C., Dryer F. L., *Journal of Physical Chemistry*, v. 61-25, p. 2542, 1977.
110. Battin-Leclerc F., *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 440, 2008.
111. Bendtsen A. B., Glarborg P., Dam-Johansen K., *Combustion Science and Technology*, v. 151, p. 31, 2000.
112. Dinc C., Arslan H., Mehdiyev R., *CO2 Emission Reduction Using Stratified Charge in Spark-Ignition Engines*, v. 23, p. 1781, 2009.
113. Hautman D. J., Dryer F. L., Schug K. P., Glassman I., *Combustion Science and Technology*, v. 25, p. 219, 1981.
114. Lin K. C., Lai J. Y. W., Violi A., *Fuel*, v. 92, p. 16, 2012
115. Olson D. B., Gardiner W. C., *The Journal of Physical Chemistry*, v. 81, p. 2514, 1977.
116. Fonseca A. A., Campinho M. A, Arbilla G., Corrêa S.M, *Química Nova*, v. 19, p. 108, 1996.
117. Adžić M., et al, *Faculty of Mechanical Engineering, Belgrade*, v. 36-1,p. 1, 2008.
118. Forsythe G. E., Malcolm M. A., Moler C. B., *Computer Methods for Mathematical Computations*, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 1997.
119. Westbrook C. K., Dryer F. L., *Combustion Science and Technology*, v. 27, p. 31, 1981.
120. Andersen J., Rasmussen C. L., Giselsson T., Glarborg P., *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1379, 2009.
121. Westbrook C. K., Dryer F., *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 10, p. 1, 1984.
122. Paulo J. M., Braga J. P., Sebastião R. C. O., Pujatti F. J. P., *Proceedings of 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Natal, RN, Brazil, 2011.*