UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ÉVERTON LUCAS DE OLIVEIRA

Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem
computacional da RMN

São Carlos
2015

ÉVERTON LUCAS DE OLIVEIRA

Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem
computacional da RMN

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Opção: Física Computacional

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2015

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Oliveira, Éverton Lucas de

Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem computacional da RMN/ Éverton Lucas de Oliveira; orientador Tito José Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos, 2015.
143 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada Computacional) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

1. RMN em meios porosos. 2. Modelagem computacional. 3. Difusão. 4. Relaxação nuclear. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

*Dedico aos meus pais, Aparecida e Carlos,
que são além de tudo meus melhores amigos.
E com amor e carinho me passaram o que de
melhor a vida tem para ensinar.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. *Tito J. Bonagamba* que confiou a mim este projeto, e aceitou ser meu orientador, sempre com dedicação e paciência, além de nunca medir esforços para o nosso sucesso. Agradeço por proporcionar um excelente suporte: estrutural, intelectual e de amizade.

Ao Dr. *Marcel D' E. Nogueira* que deu todo apoio durante minha iniciação científica. Guiando-me com sua excelente tese de doutorado, base desta linha de pesquisa em nosso grupo (LEAR).

Aos professores Dr. *José Soares A. Júnior*, Dr. *Ascânio D. Araújo* e todos do grupo, a quem sou grato pelo carinho e atenção, cedidos nos dias que estive na Universidade Federal do Ceará (UFC) e nas conversas que trocamos, e mantendo e construindo uma parceria, que propiciará grandes avanços no conhecimento.

Ao Prof. Dr. *Leonardo Maia*, agradeço pela atenção e paciência, contribuindo sempre com excelentes discussões, estas que possibilitaram um avanço nos modelos e no entendimento.

Ao Prof. Dr. *Alessandro S. Nascimento* e seu grupo, que cedeu, em um importante período deste projeto de mestrado, o acesso ao cluster de computadores, e com muita paciência me auxiliou.

Ao Dr. *Édson L. G. Vidoto*, e técnicos *Aparecido D. F. Amorim* e *João G. S. Filho*, responsáveis pelo desenvolvimento, montagem e manutenção dos equipamentos de instrumentação.

À *Equipe ScInfor*, especialmente ao técnico de informática *Gilmar B. Junior*, que auxiliou na configuração e uso do Cluster Virtual da USP de Computadores.

Aos laboratórios, *Embrapa (São Carlos)* e *LMPT (UFSC)* que contribuíram para o desenvolvimento deste projeto, e que estas parcerias firmadas sejam mantidas e ampliadas com a finalização desta etapa. Em especial aos professores: Dr. *Celso P. Fernandes* e Dr. *Paulo C. Phillipi*.

Aos meus pais, *Carlos R. S. de Oliveira* e *Aparecida F. F. de Oliveira*, por todo o esforço expendido para que um dia eu alcançasse meus objetivos. Por ter me educado e me mostrado que cada dificuldade é apenas mais um degrau para o sucesso, e através deste saibam, que qualquer conquista minha, será também a conquista destes que são meus pilares.

Às minhas irmãs, *Carla C. de Oliveira*, *Flávia F. de Oliveira* e *Graziela A. F. F. de Oliveira*, ordenadas alfabeticamente. A quem devo este e qualquer projeto, pois foram minhas primeiras professoras e amigas.

Aos meus avós, que mesmo alguns não estando entre nós, estarão sempre em nossos corações e lembranças. Estes que a cada encontro, novas explicações surgiam do que são hoje o meu *hobby* e profissão.

Aos meus amigos de Araraquara e São Carlos, próximos ou distantes, com destaque para *Anderson L. Bolato*, amigo de longa data (20 anos) que independente do tempo e distância será sempre um irmão. À *Camila Cintra*, *Jéssica A. Marcomini*, e *Millena L. dos Santos* que foram meu principal suporte em São Carlos, nos processos de graduação e mestrado, elevando e contribuindo para o que definimos ser amizade. A todos estes amigos, dedico aqui a música “*Canção da América*” de *Milton Nascimento*.

Aos amigos do grupo LEAR que me proporcionaram excelentes discussões sobre RMN, contribuindo para o meu avanço intelectual e pessoal: *Camila Cardoso*, *Celso D. S. Filho*, *Christian R. Ascona*, *Daniel C. Braz*, *Marcos A. A. Manrique*, *Mariane B. Andreeta*, *Reinaldo César* e *Roberson S. Polli*. Em especial aos amigos: *Arthur G. A. Ferreira*, *Daniel J. Alvarez*, *Elton T. Montrazi*, *Rodrigo O. Silva* e *Willian A. Trevizan*, que muitas vezes expediram dias nas discussões e sempre com muita paciência e dedicação.

E especialmente à minha amiga e confidente *Paula M. P. Lins*, que fez dos momentos difíceis as melhores lembranças, que me ensinou um novo sentido de felicidade, e esteve do meu lado mesmo que distante, e por quem tenho muito carinho e apreço.

Às agências financiadoras dos projetos LEAR: *CAPES*, *CNPq* e *FAPESP*.

*"No meio do caminho tinha uma pedra,
tinha uma pedra no meio do caminho
tinha uma pedra
no meio do caminho tinha uma pedra."*
Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

OLIVEIRA, E. L. **Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem computacional da RMN**. 2015. 143 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma importante técnica empregada nas principais áreas de conhecimento, tais como, Física, Química e Medicina. Importantes trabalhos da RMN aplicada ao estudo da dinâmica de moléculas em fluidos presentes em meios porosos permitiram que esta técnica ganhasse também notoriedade na indústria do petróleo. O presente projeto é fundamentado em alguns destes trabalhos seminais, reproduzindo, através de modelos físico-computacionais, os principais efeitos físicos da difusão e a consequente relaxação dos spins dos núcleos atômicos presentes nas moléculas dos fluidos imersos nos meios porosos. Os métodos teóricos utilizados para a interpretação dos parâmetros de relaxação transversal (T_2) e longitudinal (T_1), levam em consideração as propriedades macroscópicas da dinâmica de um *ensemble* de spins nucleares. Para a compreensão da difusão e relaxação nuclear em meios porosos, é de fundamental importância o emprego de métodos físico-computacionais que levam em consideração tanto a microestrutura quanto a difusão translacional dos spins nucleares através desses meios. Dentro dos modelos propostos nesta dissertação, foram utilizados conceitos básicos de mecânica estatística e de relaxação nuclear, resultando em programas envolvendo consideráveis recursos computacionais. Para a realização das simulações numéricas, foi necessária a construção da microestrutura digital dos meios porosos, usando como base do processo as imagens obtidas por microtomografia de raios-X 3D. Tendo disponível a microestrutura digital, o processo de difusão através do meio poroso e a consequente relaxação dos spins nucleares foram simulados através de modelos *Random Walk*, um exemplo clássico de Método de Monte Carlo. As simulações numéricas dos experimentos clássicos de RMN, empregados para a determinação de distribuições de tempos de relaxação transversal (conhecidas pela sigla CPMG), e mais avançados, para a determinação de taxas de troca entre diferentes sítios dos meios porosos (experimentos de troca ou *Exchange*), produziram importantes resultados para a compreensão da dinâmica de fluidos em meios porosos através de difusão translacional.

Palavras-chave: RMN em meios porosos. Modelagem computacional. Difusão. Relaxação nuclear.

ABSTRACT

OLIVEIRA, E. L. **Nuclear spin diffusion in porous media – a computational approach of NMR**. 2015. 143 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is a versatile technique applied in many different areas of science such as Physics, Chemistry and Medicine. Several important NMR works applied in the study of the molecular dynamics of fluids inside porous media allowed this technique to become popular in the oil industry. This project is based on some of these seminal works. Using computational physics models, the main physical effects of diffusion and relaxation for the nuclear spins in an ensemble of molecules in a fluid permeating the porous media are reproduced. The theoretical methods used to interpret the transverse (T_2) and longitudinal (T_1) relaxation parameters take into consideration the macroscopic dynamical properties of an ensemble of nuclear spins. In order to comprehend the diffusion and relaxation in porous media, the use of computational physics methods that take into account the translational diffusion of the nuclear spins inside the media as well as its microstructure is essential. In the proposed models by this dissertation, basic statistical mechanics and nuclear relaxation concepts were used, resulting in programs that demand considerable computational resources. For the numerical simulations it was necessary to digitally construct the microstructure of the porous media and that was achieved with the use of X-ray 3D microtomography. On this digital microstructure, the diffusion process and the resulting relaxation of the nuclear spins were simulated with random walk models, an example of the Monte Carlo Method. The numerical simulation of classic NMR experiments, such as the one used to determine the distribution of relaxation times (known as CPMG), and more advanced ones, such as the one used to determine exchange rates between different sites (2D exchange experiments), produced fundamental results to the understanding of the fluid dynamics in porous media.

Keywords: NMR in porous media, Computational modeling, Diffusion, Nuclear relaxation.

Lista de Figuras

- Figura 1** – Separação Zeeman dos níveis de energia, de um sistema com spin $I = 3/2$ 29
- Figura 2** – Representação vetorial do movimento de precessão do spin I e do momento magnético μ em torno do campo B_0 35
- Figura 3** – Magnetização resultante com mesma direção do campo magnético B_0 (a) Distribuição cônica dos momentos magnéticos μ em uma representação semi-clássica e (b) a Magnetização resultante $M = M_0\hat{z}$ 36
- Figura 4** – Representação no referencial girante das componentes circularmente polarizadas do campo magnético B_x . Em um referencial girante com frequência $+\omega$, o campo B_1 de frequência $+\omega$ será estático e o campo B_2 de frequência $-\omega$ irá surgir com $-\omega$ 38
- Figura 5** – Representação gráfica da evolução da magnetização devido à influência dos pulsos de rádio frequência. (a) a bobina de excitação e recepção é posicionada perpendicularmente ao campo externo B_0 . (b) Se o campo for mantido por um tempo t_p a magnetização sofrerá uma deflexão θ com relaxação ao eixo principal (z). Para determinados tempo é possível aplicar pulsos denominados de (c) $\pi/2$ e (d) π 41
- Figura 6** – Diagrama de excitação e emissão em termos de uma simples transferência entre as populações..... 42
- Figura 7** – Em (a) observa-se um exemplo de FID para o caso de observação de núcleos de hidrogênio presentes na água. Em (b) A respectiva transformada de Fourier, fornecendo o espectro de frequências, centrada na frequência de observação. São apresentados os casos em que a condição de ressonância é satisfeita (linha azul) e o caso em que é excitado o sistema em frequência não ressonante (linha vermelha), a frequência de ressonância neste sistema era de 20MHz..... 43
- Figura 8** – Movimento aleatório de um núcleo com relação a outro núcleo localizado no centro de uma esfera, devido à agitação térmica externa. Movimento Browniano proposto por Debye. 47
- Figura 9** – Diagrama da (a) perturbação das energias E_a e E_b de um sistema de dois níveis (b) e transição de estados induzido por um potencial perturbativo $V(t)$ 50
- Figura 10** – Representação gráfica da autocorrelação para funções representativas de eventos aleatórios. Em um curto intervalo de tempo os eventos são fortemente influenciados pelos eventos anteriores e assim possuem uma autocorrelação diferente de zero, porém para eventos mais distantes no tempo, a autocorrelação tende a ser nula, pois eventos muito distantes tendem a ser independentes. 53

Figura 11 – Gráfico comparativo para os tempos de T_1 e T_2 em função de $1/(\omega_0\tau_c)$. É possível observar um ponto de inflexão nos tempos de relaxação, isso devido aos diferentes regimes dinâmicos do sistema. O regime rápido para tempos de correlação menores são relacionados a fluidos em alta temperatura, e o regime lento para baixas temperaturas, que define as possíveis dinâmicas de um fluido.	57
Figura 12 – A relaxação em uma matriz porosa é, na maioria dos casos, devido à interação fluido/sólido e assim dependente de diversos fatos locais na matriz (distribuição de poros) ou mesmo de um único poro (impurezas magnéticas).	63
Figura 13 – (Esquerda) Representa diversos tamanhos de poros encontrados em uma projeção bidimensional de uma rocha. (direita) A transformada de Laplace para sinais representativos de cada poro individualmente e para um único decaimento, contendo a informação pré-definida no sinal simulado.	64
Figura 14 – Sequência do experimento de FID e representação semiclássica da magnetização do sistema em três etapas: magnetização do sistema em equilíbrio térmico (t_0), magnetização após um pulso de $\pi/2$ (t_1) e a magnetização no tempo de aquisição (t_2).	69
Figura 15 – A transformada de Fourier do sinal de FID em função da duração do pulso de excitação, passando pela condição de máximo do sinal (magnetização total no plano transversal) e condição de mínimo (inversão total da magnetização).	70
Figura 16 – Simulação de um decaimento de FID para um campo não homogêneo, e uma aproximação por uma função gaussiana, e também a distribuição dos respectivos valores esperados da frequência de cada núcleo.	72
Figura 17 – Sequência de pulsos do experimento de Inversão Recuperação (IR), e a representação semiclássica: magnetização do sistema em equilíbrio térmico (t_0), magnetização após um pulso de π (t_1) e a magnetização após o tempo de evolução te seguido do pulso de $\pi/2$ e aquisição (t_2).	73
Figura 18 – Mapeamento da magnetização com relação ao tempo de recuperação τ_i . Em uma primeira execução do experimento obtêm-se τ_0 , após um tempo para o sistema voltar ao equilíbrio térmico é executado novamente com um tempo τ_1 , e assim consecutivamente mapeando toda a recuperação.	74
Figura 19 – (Esquerda) Diagrama da evolução da magnetização em um experimento de eco de Hahn, e à Direita a sequência de Eco de Hahn e o sinal esperado, em linha cheia o sinal sem considerar a relaxação e em linha pontilhada a atenuação do sinal devido os mecanismos de relaxação.	75
Figura 20 – Sequência de CPMG	77

Figura 21 – Resultado de um experimento de CPMG de 16 mil ecos e tempo entre ecos de 1 ms. O núcleo de interesse são hidrogênios presentes na água, num campo de aprox. 0,5 T e, portanto, frequência em torno de 20 MHz. Considerou-se apenas a amplitude dos ecos.....	77
Figura 22 – Representação de um sistema de multiporos e tempos de relaxação em difusão rápida, correlacionados aos tamanhos de poros. Na imagem é observa-se uma distribuição dos tamanhos de poros, e para um sistema de poros conectados o experimento de $T_2 \times T_2$ Exchange deverá apresentar picos de correlação.	78
Figura 23 – Sequência de pulsos para a técnica $T_2 \times T_2$ Exchange. Esta sequência possui três estágios principais, dois estágios (t_1 e t_2) onde ocorre a relaxação transversal do sistema, e um terceiro estágio que os correlaciona (t_m – tempo de troca/mistura em que a relaxação transversal é suprimida).	79
Figura 24 – Resultado esperado pelo experimento de $T_2 \times T_2$ Exchange para a evolução das intensidades de correlação. Em (a) é exibido a evolução da intensidade dos núcleos que não trocam entre sítios, e em (b) a evolução da intensidade dos que participam efetivamente da troca. A magnetização vai à zero em ambos os gráficos devido aos efeitos de relaxação por T_1 , diferente do que esperasse para as simulações, em que não existe T_1	85
Figura 25 – Posição de uma partícula com movimentos aleatórios, de igual probabilidade para as direções direita e esquerda. (a) Caso em que os passos são discretos e de valor unitário. (b) Caso em que os passos são dados seguindo uma função densidade de probabilidade normal com média nula, e $\sigma^2 = 1.0$	91
Figura 26 – Deslocamento quadrático médio em função do número de interações do sistema para os casos de passos discretos e passos variáveis.....	92
Figura 27 – Deslocamento quadrático médio em função do tempo para os casos de passos discretos e passos variáveis com 10^4 partículas, respeitando a relação de Einstein.....	96
Figura 28 – Exemplo bidimensional da representação do meio poroso por matriz binária. Do lado esquerdo a imagem obtida por microtomografia de raio-X e no lado direito uma representação binária de cada voxel.....	96
Figura 29 – À esquerda o histograma da imagem sem uso do filtro gaussiano e sua respectiva binarização, e à direita o histograma da imagem com uso do filtro gaussiano e sua respectiva binarização.	100
Figura 30 – Processo de reconstrução 3D das imagens bidimensionais obtidas por Micro-CT.....	101
Figura 31 – Reconstrução por dilatação através do método dos primeiros quatro vizinhos. (Esquerda) dado um voxel (i,j) são selecionados todos os quatro primeiro vizinhos, e recursivamente todos os vizinhos são analisados (Direita), até um limite imposto pelo sistema ou usuário.....	102

Figura 32 – Representação gráfica do método de reconstrução por dilatação, aplicada na reconstrução para a amostra de arenito. Pela definição do algoritmo todos os voxel estão conectados.	102
Figura 33 – Reconstrução tridimensional de diferentes amostras. (Esquerda) Reconstrução de arenito, e (Direita) a reconstrução da porosidade macroscópica da cerâmica.	103
Figura 34 – Meio Poroso Digital construído para análise da técnica $T_2 \times T_2$ <i>Exchange</i> , com controle de conexão entre os dois possíveis sítios, macro e micro poros.....	104
Figura 35 – Distribuição Normal de variáveis aleatórias geradas em um programa paralelo através da biblioteca TRNGL.	107
Figura 36 – Fluxograma do algoritmo utilizado, em comparação a sequência de pulsos	109
Figura 37 – Fluxograma do algoritmo utilizado, em comparação a sequência de pulsos da técnica de $T_2 \times T_2$ <i>Exchange</i>	111
Figura 38 – Distribuição de tempos de relaxação para um caso de fluido livre, obtidos pela ferramenta de inversa de Laplace, utilizado para decaimentos multiexponenciais.	115
Figura 39 – Gráficos comparativos das razões entre os primeiros modos das geometrias e a intensidade dos dois primeiros modos (T_0 e T_1), reproduzindo os resultados encontrados por Brownstein e Tarr.	119
Figura 40 – Gráficos comparativos para as distribuições dos tempos de relaxação T_2 para diferentes poros esféricos. E também a relaxatividade para diferentes variâncias utilizadas para RW de ganho de fase na superfície. Usou-se $\sigma = 0,05$ e $\sigma = 0,15$ para destacar os regimes de difusão lenta/intermediária (distribuições e pontos vermelhos) e difusão rápida (distribuições e pontos azuis).....	122
Figura 41 – Região reconstruída da Berea e as distribuições de tempos de relaxação transversal. Usou-se experimentalmente dois campos para análise do sistema, $0,06 T$ e $2 T$, e para a simulação duas penalidades com a superfície, $\sigma = 0,14$ e $\sigma = 0,35$, respectivamente. O resultado simulado é apresentado em linhas vermelhas e o resultado experimental em linhas azuis.	125
Figura 42 – Representação gráfica das partículas de alta e baixa colisão em pequenas regiões selecionadas, identificadas pela posição no meio poroso, e também pelo número de ocorrências pelo histograma de número de colisões. Para explicitar a dependência da relaxação com as interações de superfície, identifica-se a semelhança das distribuições de colisões e tempos de relaxação T_2 obtidos pela inversa de Laplace.	126

- Figura 43** – Histograma do número de colisões, e um gráfico comparativo da distribuição de tempos de relaxação obtidos pela inversa de Laplace e os tempos obtidos diretamente da relação entre perda média de fase e tempos de relaxação. 128
- Figura 44** – Meio poroso digital, e as partículas após a evolução dinâmica por efeito de difusão. Destacando as partículas que iniciaram no poro esférico (azuis) e as partículas que iniciaram nos microporos (vermelhas), que através do efeito de difusão, trocam de sítio depois de um tempo τ 132
- Figura 45** – Mapa bidimensional obtido por simulação, da técnica de $T_2 \times T_2$ *Exchange*, e o respectivo mapa de correlações, obtido pela transformada Inversa de Laplace 2D, com as intensidade de cada quadrante. 132
- Figura 46** – Evolução das intensidades de correlação, mostradas em mapas 2D e 3D, para três diferentes tempos de troca. O primeiro o caso em que $t_{troca} = 0$, não obtendo os picos da diagonal principal, e o segundo e terceiro caso para $t_{troca} = 1$ s e 2 s, em que existe a troca entre os sítios. 133
- Figura 47** – Gráficos de evolução da diagonal secundária dos picos de correlação. Referentes às partículas que não trocam de sítio durante o tempo de troca. 134
- Figura 48** – Gráficos de evolução da diagonal principal dos picos de correlação. Referentes às partículas que trocam entre os sítios durante o tempo de troca. 134

Sumário

Capítulo 1	Introdução	23
1.1	Objetivos	24
Capítulo 2	Princípios Básicos de RMN	27
2.1	Momento Magnético Nuclear	27
2.2	Efeito Zeeman	28
2.3	Análise Quântica do Sistema de Spins no Campo Estático	31
2.4	Campo de Radiofrequência (Pulso de RF)	36
2.5	Sinal de RMN	41
Capítulo 3	Teoria de Relaxação em RMN	45
3.1	Equação de Bloch – Modelo Clássico	45
3.2	Relaxação em Fluidos Livres: T_1 e T_2	46
3.3	Modelo BPP para o sistema de dois níveis (spin 1/2)	49
3.4	Efeitos da Difusão Translacional na Relaxação	58
3.5	Relaxação em Fluidos dos Meios Porosos	61
3.6	Equação de Troca	64
3.7	Equação de Bloch-McConnell em Fluidos	65
Capítulo 4	Métodos Experimentais de Relaxometria via RMN	69
4.1	Decaimento Livre de Indução (<i>Free Induction Decay – FID</i>)	69
4.2	Inversão-Recuperação	72
4.3	Eco de Hahn e CPMG	74
4.4	$T_2 \times T_2$ Exchange	78
4.4.1.	$T_2 \times T_2$ Exchange para um Sistema de 2-sítios	82
Capítulo 5	Simulação da Relaxação Transversal e Difusão Translacional do Fluido ...	87
5.1	Modelo de Relaxação Transversal	87
5.2	Relaxação Transversal: Fluido Confinado	90
5.2.1.	Modelo de “ <i>Random Walk</i> ”	90
5.2.2.	Relaxação com a Superfície	97
Capítulo 6	Tratamento de Imagem e Reconstrução dos Poros	99
6.1	Construção de poros via imagens de Raios-X 3D	99
6.2	Construção de Poros Controlados	103
Capítulo 7	Materiais e Métodos	105
7.1	Linguagem de Programação e Arquitetura	105
7.2	Variáveis Pseudoaleatórias e a Biblioteca TRNGL	106
7.3	Simulações de CPMG e $T_2 \times T_2$ Exchange	108
Capítulo 8	Resultados	113

8.1	Relaxação Transversal: Meios Não Confinados.....	113
8.2	Relaxação Transversal: Meios Confinados	115
8.2.1.	Regime de Difusão Rápida e Lenta	115
8.2.2.	Relaxatividade em Poros Esféricos Isolados	120
8.2.3.	Simulação em Meios Reconstruídos das Imagens de Micro-CT.....	123
8.3	Relaxação Transversal e Troca: $T_2 \times T_2$ <i>Exchange</i>	128
8.3.1.	Análise por $T_2 \times T_2$ <i>Exchange</i> do Meio Poroso Digital.....	131
Capítulo 9	Conclusão e Perspectivas.....	137
Referências.....		141

Capítulo 1 Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem apresentado importantes informações sobre os fluidos e desde os métodos até a análise de dados não apresentam grandes desafios para o estudo de fluidos livres e homogêneos. No entanto, para fluidos confinados em meios porosos naturais, tal como as rochas reservatório de petróleo, cerâmicas e ossos, existe uma grande complexidade, tanto em termos morfológicos quanto sobre suas composições químicas, e seu entendimento é um desafio em várias áreas do conhecimento.

Os meios porosos naturais são constituídos, em geral, de uma grande diversidade de tamanho e geometria de poros, os quais podem ser conectados por canais de igual complexidade. Além disso, as rochas reservatório de petróleo, por exemplo, são compostas por uma ampla gama de minerais, incluindo aqueles que apresentam características magnéticas. Adicionalmente, as superfícies de contato dos meios porosos com os fluidos que os preenchem apresentam grandes variações em suas características de afinidade, tal como para a água, que as superfícies podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas.

As medidas de RMN são fortemente influenciadas por estes fatores morfológicos e físico-químicos dos materiais e, portanto, contêm importantes informações do meio, tal como permeabilidade, porosidade e susceptibilidade magnética. O avanço da compreensão dos dados de RMN tem oferecido também importantes informações sobre a dinâmica dos fluidos nos meios porosos, informações estas de grande importância na indústria do petróleo.

Para compreender os dados de RMN e investigar as principais correlações possíveis entre os dados de RMN e os fatores físico-químicos do meio poroso, é importante conhecer o máximo de informações dos sistemas reais, e para isso o nosso laboratório (Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN e RQN - LEAR), tem investido em obter e correlacionar o máximo de técnicas complementares, propondo a utilização de Microtomografia 3D de raios-X (Micro-CT), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de fluorescência de energia dispersiva de raios-X (EDX).

Uma proposta alternativa a de investigar os meios de interesse é a confecção de meios porosos de complexidade controlada, em que porosidade, distribuição de poros e geometrias dos poros são pré-determinadas. A confecção de cerâmicas pela técnica de sinterização de Alumina, com poros induzidos por poros-gênicos orgânicos é uma das principais técnicas aplicadas pelo LEAR e tem proporcionado grandes avanços na compreensão dos dados de RMN.

Porém, os meios porosos confeccionados de forma controlada, apesar das possíveis simplificações, ainda possuem um alto nível de complexidade. Desse modo, para uma melhor compreensão dos dados de RMN, nosso grupo tem se dedicado à utilização de simulações numéricas, uma importante ferramenta de análise de sistemas complexos. O grupo tem assim se dedicado em propor modelos através abordagens computacionais que levam em consideração a difusão de spins nucleares em meios porosos reconstruídos por imagens de microtomografia de raios-X (Micro-CT).¹

A reconstrução a partir das imagens de Micro-CT é importante, pois preserva a complexidade morfológica do meio, conservando propriedades que influenciam a dinâmica dos núcleos que constituem o fluido. E permite um controle computacional das condições de superfície, o que faz o uso da computação uma importante ferramenta de análise dos sistemas mais complexos.

Para leitura deste trabalho, talvez seja interesse do leitor apenas alguns dos tópicos, e para isto o trabalho é dividido em Conceitos de RMN e os Conceitos Físico Computacionais das simulações. Os Capítulos de 2 a 4, explicam os fenômenos de relaxação em RMN, sendo os capítulos 2 e 3 os conceitos básicos, e o capítulo 4 para as técnicas experimentais, a maioria delas reproduzidas nas simulações. Os Capítulos de 5 a 7 são os métodos computacionais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. O capítulo 5 e 6 tratam dos métodos para a dinâmica do fluido de deslocamento e relaxação, assim como a construção dos meios porosos a serem utilizados, enquanto que o capítulo 7 retoma alguns destes métodos e detalha por diagramas os algoritmos propostos para simular a relaxação e deslocamento dos núcleos.

1.1 Objetivos

No primeiro trabalho desenvolvido em nosso grupo nessa área de pesquisa, foram desenvolvidas simulações baseadas nos trabalhos de P. T. Callaghan e C. H. Arns²⁻⁵, alcançando resultados promissores. Este projeto de mestrado teve como objetivo aprimorar o excelente trabalho desenvolvido por Marcel N. D'Eurydice¹ em seu doutoramento, introduzindo conceitos de estatística e modelos para os tempos de relaxação em paralelo a simulação dos efeitos de difusão do fluido.

Portanto, o método foi desenvolvido para reproduzir computacionalmente os efeitos de difusão dos núcleos que contribuem na magnetização total do sistema, e a respectiva relaxação transversal desta magnetização, quantidade medida pelas técnicas RMN. Primeiramente considerando a relaxação por perda de coerência das orientações dos núcleos,

que fisicamente são devidos, principalmente, à interação dipolar entre as moléculas e núcleos. E posteriormente, adicionando a perda de magnetização pelas diferentes perturbações geradas na interface fluido/sólido presente em um meio poroso, natural ou artificial.

Os algoritmos computacionais propostos para representar estes efeitos físicos foram desenvolvidos considerando que posição e fase de cada “partícula” do sistema são regidas por distribuições de probabilidade, ou seja, os efeitos físicos de interação dipolar, e com a superfície do poro, serão definidos como eventos probabilísticos para um determinado intervalo de tempo.

Devido à aleatoriedade das partículas, individualmente os eventos não são de interesse, e é necessário a análise do valor médio das quantidades físicas, assim como o esperado para os tempos de relaxação transversal e longitudinal, que é consequência de um efeito global e não individual dos núcleos.⁶ Com isso é possível obter resultados numéricos da relaxação e dinâmica do fluido. Estes métodos estatísticos são comumente classificados como um método de Monte Carlo.

As equações propostas por Bloch em 1946⁷, descrevem a evolução da magnetização $M(x,y,z)$ em função dos tempos de relaxação transversal e longitudinal, e é considerada umas das principais contribuições para a RMN. Posteriormente, Bloembergen, Purcell e Pound⁸, propuseram um modelo convenientemente chamado de BPP para a relaxação de fluidos isotrópicos e homogêneos, e a relaxação da magnetização é devidamente explicada pelas interações, principalmente dipolares, entre os núcleos.

No modelo, o campo de perturbação que estes núcleos sentem é considerado aleatório em direção, sentido e módulo e isto, em primeira ordem, devido a um efeito de difusão rotacional. Um clássico exemplo de difusão rotacional são os átomos de hidrogênio da água, e trata-se do movimento do átomo ^1H em relaxação ao outro que está fixo na origem, Figura 8.

Em 1953 Torrey adicionou ao modelo uma análise do efeito da difusão translacional dos núcleos⁹. E posteriormente, em 1956, Torrey propôs complementar as equações de Bloch com termos que considerassem tal efeito de difusão¹⁰. Estes trabalhos foram e são de grandíssima importância para a evolução da RMN, e corroboraram para o desenvolvimento deste projeto de mestrado, servindo de base física e estatística para os modelos computacionais propostos.

Neste contexto, o projeto iniciou-se com a proposta de através de eventos probabilísticos, representar a relaxação magnética monoexponencial proposta pelo modelo BPP para fluidos homogêneos e isotrópicos. E posteriormente, seguindo uma consideração

feita por Torrey, em que a posição dos spins e partículas é estatisticamente equivalente, pode-se modelar computacionalmente a dinâmica translacional dos núcleos/spins nucleares pelo efeito de autodifusão.⁵

A possibilidade de simular a difusão dos núcleos do fluido e juntamente os efeitos de relaxação permite que outros efeitos previstos pela teoria possam ser averiguados, e analisados na simulação. Um conceito muito utilizado em RMN aplicada em meios porosos é o de *regime de difusão rápida e lenta*, proposta em 1979 por K. R. Brownstein e C. E. Tarr.¹¹ No artigo foi proposto um modelo que explicasse o caráter multiexponencial do sinal RMN e para isso resolveram a equação de difusão em alguns meios de geometria simples considerando apenas o coeficiente de difusão livre do fluido e a perda de magnetização na superfície.

Portanto, com a possibilidade de representar na simulação o caráter multiexponencial do sinal de RMN para um único poro, o projeto seguiu com uma análise dos regimes de difusão rápida e lenta. O conceito de difusão rápida e lenta ganhou notoriedade, pois sistemas em difusão rápida o tempo de relaxação é diretamente proporcional à distribuição de tamanhos de poros que constituem o meio, escalonado apenas por uma constante ρ denominada relaxatividade. A análise computacional do sistema tinha, portanto, a premissa de reproduzir o sinal de RMN da técnica unidimensional, conhecida por CPMG, em homenagem aos propuseram a técnica, H. Y. Carr e E. M. Purcell (1954)¹², e também aos que a aperfeiçoaram S. Meiboom e D. Gill (1958).¹³

Porém, além do interesse de investigar os principais conceitos físicos desta técnica unidimensional, foi proposto neste projeto complementar as simulações com a técnica bidimensional $T_2 \times T_2$ *Exchange*¹⁴⁻¹⁵. Esta técnica ganhou destaque nos últimos anos devido seu potencial de aplicação. A principal proposta é identificar quantidades físicas correlacionadas com os processos de dinâmica do fluido que preenche o meio poroso como, por exemplo, a taxa de troca entre os sítios de diferentes tempos de relaxação.

Conseguir inferir informações do processo dinâmico de um fluido é importante para diversas áreas de aplicação, em especial para a indústria de petróleo. Ao identificar regiões de possível produção de petróleo, para identificar a quantidade possível de produção é de grande interesse conhecer o máximo de informações possíveis sobre o meio poroso em questão. Inicialmente a análise por RMN tem ajudado na identificação dos fluidos que saturam as rochas de análise (água, óleo e gás em alta pressão), porém existem grandes perspectivas de que a RMN possa contribuir também extraindo quantidades relacionadas as conectividade do meio, que é intimamente relacionado à permeabilidade destes.

Capítulo 2 Princípios Básicos de RMN

2.1 Momento Magnético Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um exemplo da radiação eletromagnética com a interação da matéria, em que é possível medir como um sistema magnético responde a uma perturbação. A condição de Bohr $|\Delta E| = h\nu$ (diferença de energia entre o estado final e inicial) é umas das condições que devem ser respeitadas e esta relação permite determinar propriedades de uma substância através da correlação entre a frequência de excitação e energia absorvida, caracterizando-se assim a espectroscopia por RMN.

O processo de relaxação do sistema, ou seja, o retorno do sistema magnético a condição de equilíbrio térmico após a perturbação, é também caracterizado por parâmetros correlacionados a substância de análise, porém traz consigo também a correlação com propriedades dinâmicas macroscópicas, que refletem o comportamento de um “ensemble” de núcleos magnéticos em sua interação com o meio.⁶

As técnicas de RMN podem ser aplicadas a sistemas que possuam núcleos com momento magnético e angular. Um sistema, tal como o núcleo atômico, pode ser constituído de muitas partículas acopladas, possuindo um momento magnético total μ e um momento angular total J . Ambos os vetores são paralelos, e diretamente proporcionais:

$$\mu = \gamma J \quad (2.1)$$

e γ é um escalar denominado fator giromagnético, uma quantidade intrínseca ao núcleo estudado.

Para descrever os princípios básicos de RMN é importante considerar ambas as descrições, quântica e semiclássica, da ressonância magnética. Do ponto de vista quântico μ e J são vistos como operadores, e o operador de momento angular por ser definido por:

$$J = \hbar I \quad (2.2)$$

em que $\hbar$ é a razão da constante de Planck h por 2π e I é um operador adimensional, também denominado spin nuclear. Sabe-se de mecânica quântica que I^2 possui autovalores $I(I + 1)$ cujos valores de I são inteiros ou semi-inteiros.

Qualquer componente do operador I , por exemplo, I_z , comuta com I^2 , permitindo especificar os autovalores simultâneos de ambos I^2 e I_z , denominados $I(I + 1)$ e m , respectivamente. Os valores de m podem ser qualquer um dos $(2I + 1)$ valores do intervalo $\{I, (I - 1), \dots, -I\}$ ¹⁶.

Alguns núcleos atômicos possuem momento angular igual à zero, e algumas regras podem ser observadas quanto à classificação dos momentos de spins nucleares, de acordo com o número de massa (A) e número atômico (Z), como mostra a Tabela 1:

Tabela 1 – Regras para determinar se um núcleo possui spins nulos, semi-inteiros e inteiros, conhecido a massa e número atômico. Na última coluna segue de alguns exemplos para cada um dos casos.

Massa (A)	Nº Atômico (Z)	Spin	Exemplos – (${}^A_Z\text{H}$)	
Par	Par	Nulo	I=0	${}^{12}_6\text{C}, {}^{16}_8\text{O}$
Par	Ímpar	Inteiro	I=1	${}^{14}_7\text{N}, {}^2_1\text{H}$
Ímpar	Par	Semi-Inteiro	I=1/2	${}^1_1\text{H}, {}^{13}_6\text{C}, {}^{15}_7\text{N}, {}^{19}_9\text{F}$
			I=3/2	${}^{11}_5\text{B}, {}^{23}_{11}\text{Na}, {}^{35}_{17}\text{Cl}$
			I=5/2	${}^{17}_8\text{O}, {}^{27}_{13}\text{Al}$

Fonte: Adaptado de MONTRAZI.¹⁷

2.2 Efeito Zeeman

O ponto de vista semiclássico é particularmente importante na análise da dinâmica ou efeitos transientes dos efeitos de RMN e deverá ser retomada mais adiante esta forma de análise, no entanto, para introduzir alguns conceitos do fenômeno de ressonância considera-se aqui uma descrição simples da mecânica quântica.

Se for aplicado um campo magnético $\mathbf{B}_0$ sobre os spins, a energia de interação é dada por $-\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}_0$. Portanto, tem-se uma Hamiltoniana simples, dada por:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0, \quad (2.3)$$

Definindo a orientação do campo magnético externo como eixo- $\hat{z}$, $\mathbf{B}_0 = B_0\hat{z}$, e considerando as relações do momento magnético, obtêm-se:

$$H = -\gamma\hbar B_0 I_z, \quad (2.4)$$

em que I_z é a componente longitudinal ao campo magnético. Conhecido os autovalores de I_z se obtêm os autovalores para a Hamiltoniana:

$$H |m\rangle = -\gamma\hbar B_0 m |m\rangle, \quad m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I \quad (2.5)$$

Portanto, os autovalores associados (energias do sistema) são:

$$E = -\gamma\hbar B_0 m \quad m = -I, -I+1, -I+2, \dots, I-1, I \quad (2.6)$$

É importante notar que os níveis de energia são igualmente espaçados, dado que a diferença entre dois quaisquer níveis consecutivos m' e $m' + 1$, é igual a:

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (2.7)$$

Esse desdobramento dos níveis de energia devido à interação do momento magnético com o campo magnético é conhecido como Efeito Zeeman, e pode ser representado pelo seguinte diagrama:

Figura 1 – Separação Zeeman dos níveis de energia, de um sistema com spin $I = \frac{3}{2}$.

Fonte: Adaptado de GIL, GERALDES. ⁶

De forma geral, em uma técnica de espectroscopia é necessário um mecanismo de interação que cause transições entre os níveis de energia, para então ser possível observar o

espectro de absorção de energia. Considerando a condição de conservação de energia de Bohr:

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0, \quad (2.8)$$

e assim obtêm-se a frequência natural de ressonância nuclear:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.9)$$

Esta é também a frequência de precessão natural dos spins em torno da direção do campo magnético externo $\mathbf{B}_0$ chamada frequência de Larmor, na próxima seção será discutida a precessão do spin descrita na equação (2.28). No caso citado é importante notar que as transições de níveis são iguais ($\Delta E = \hbar\omega_0$) e uma única frequência é observada, não sendo possível assim, *a priori*, diferenciá-las.

Em uma amostra real na presença de um campo magnético estático, existirão da ordem de 10^{23} núcleos atômicos em movimento de precessão e resultará numa magnetização resultante denotada pelo vetor de magnetização $\mathbf{M}$, que é a soma de todas as contribuições dos momentos magnéticos individuais dos núcleos (μ_k). Se as partículas estiverem igualmente distribuídas no espaço na presença de um campo magnético estático, por ser uma soma vetorial espera-se encontrar a magnetização nula, porém analisando um caso simples de spins $1/2$ e considerando que a distribuição dos núcleos é regida pela estatística de Boltzmann em altas temperaturas, é possível demonstrar que isso não é verdade.

No caso de spins $1/2$, os estados possíveis são $m = \pm 1/2$. Os núcleos com $m = +1/2$ possuem menor energia e num modelo semiclássico representa-se como uma precessão a favor do campo magnético externo, ou seja, a componente μ_z está no mesmo sentido do campo $\mathbf{B}_0$, e os outros núcleos com $m = -1/2$ possuem maior energia, e executam movimento no sentido oposto do campo magnético externo, sendo estas populações N_+ e N_- , respectivamente.⁶

Apesar das probabilidades de emissão e absorção serem iguais, uma desigualdade das populações nos diferentes estados poderá causar uma magnetização diferente de zero. A distribuição dos núcleos nos estados $m = \pm 1/2$ quando em equilíbrio térmico deverá ser descrita pela estatística de Boltzmann e assim o número de núcleos ocupando o estado de energia E_m , é dado por:

$$N_m = \frac{N_0 e^{-E_m/kT}}{\sum_{m'} e^{-E_{m'}/kT}} = \frac{N_0 e^{\gamma \hbar B_0 m/kT}}{\sum_{m'} e^{\gamma \hbar B_0 m'/kT}} \quad (2.10)$$

em que k é a constante de Boltzmann e T a temperatura da amostra. E então a razão entre as populações deve ser dada por:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = e^{\frac{-\gamma \hbar B_0}{kT}} \quad (2.11)$$

A intensidade de um campo magnético em laboratório é da ordem de Teslas (T), considerando um campo de 1 uma temperatura ambiente de $T \approx 300K$, e o fator γ do hidrogênio, $\gamma_H = 42,394 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$, da Equação (2.11) é obtido $N_+ = 1,000007N_-$. Como $N = N_- + N_+ = 6,02 \times 10^{23}$, usando a relação entre ambas as populações encontra-se que $N_- = 3,009989 \times 10^{23}$, $N_+ = 3,01001 \times 10^{23}$ e uma diferença das populações de $\Delta N = 2,11 \times 10^{18}$. Desta forma $\frac{\Delta N}{N} = 3,5 \times 10^{-6}$, ou seja, a diferença dos estados possíveis difere da ordem de uma parte por milhão (ppm) com relação ao número total de spins. Essa diferença é dada pelas partículas resultantes no estado de menor energia ($m = +1/2$) que resultam numa magnetização da ordem de $\mu A/m$ no mesmo sentido do campo $\mathbf{B}_0$, chamada magnetização longitudinal.

2.3 Análise Quântica do Sistema de Spins no Campo Estático

A análise quântica apresentada nesta secção é fortemente influenciada pela abordagem encontrada no livro do Slichter¹⁶, seguindo aqui sua linha de raciocínio. Para um sistema de spins 1/2 considere o Hamiltoniana da Equação (2.3) e as respectivas energias da Equação (2.6) para um único spin. Denotando as funções de onda para a equação de Schrödinger independente do tempo por $u_{I,m}$, a solução com dependência temporal correspondente a um valor particular de m é:

$$\Psi_{I,m}(t) = u_{I,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (2.12)$$

De forma geral:

$$\Psi(t) = \sum_{m=-I}^I c_m u_{I,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad (2.13)$$

em que c_m são constantes complexas. Da mecânica quântica se sabe que a probabilidade de encontrar a partícula em um determinado estado, deve ser calculada por:

$$P(t) = \int \Psi^* \Psi d\tau \quad (2.14)$$

em que $d\tau$ representa uma integração sobre todo o espaço. Portanto, conhecida a solução da equação de Schrödinger $\Psi(t)$ é possível calcular o valor esperado de um observável, sendo que para um observável $g(t)$ o valor esperado é dado por:

$$\langle g(t) \rangle = \int \Psi^* . g(t) . \Psi d\tau \quad (2.15)$$

O valor esperado das componentes cartesianas do momento magnético do núcleo, $\boldsymbol{\mu} = \mu_x \hat{x} + \mu_y \hat{y} + \mu_z \hat{z}$, usando a relação $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, pode ser calculado. De forma geral para uma componente qualquer I_ξ :

$$\begin{aligned} \langle \mu_\xi \rangle &= \int \Psi^* \mu_\xi \Psi d\tau = \int \Psi^* (\gamma \hbar I_\xi) \Psi d\tau \\ &= \gamma \hbar \int \left(\sum_{m'=-I}^I c_{m'}^* u_{I,m'}^* e^{\frac{i}{\hbar} E_{m'} t} I_\xi \sum_{m=-I}^I c_m u_{I,m} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \right) d\tau \end{aligned} \quad (2.16)$$

Pode-se então simplificar a equação, pois $\langle m' | I_\xi | m \rangle = \int u_{I,m'}^* I_\xi u_{I,m} d\tau$, e assim uma matriz independente do tempo:

$$\langle \mu_\xi \rangle = \gamma \hbar \sum_{m,m'=-I}^I c_{m'}^* c_m \langle m' | I_\xi | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_{m'} - E_m) t} \quad (2.17)$$

A dependência temporal com uma exponencial complexa mostra que esta possui termos de oscilações em que as frequências possíveis são dadas por:

$$\omega = \frac{E_{m'} - E_m}{\hbar} \rightarrow \Delta E = \hbar \omega \quad (2.18)$$

que corresponde à frequência de absorção ou emissão entre os respectivos estados m' e m . Com isso é possível calcular as respectivas componentes do operador I . O cálculo das componentes transversais são análogas, e assim será enfatizado o cálculo das componentes I_x e I_z .

É importante introduzir os operadores de levantamento (I^+) e abaixamento (I^-), que são usados para reescrever os operadores I_x e I_y . E tem-se:

$$\begin{aligned} I^+ &= I_x + iI_y, \quad I^- = I_x - iI_y \\ I_x &= \frac{1}{2}(I^+ + I^-), \quad I_y = \frac{1}{2i}(I^+ - I^-) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Estes operadores também são chamados de criação e destruição, pois ao atuarem sobre um estado eleva ou decresce o estado, respectivamente. E quando o estado atinge o estado de nível mais alto com sucessivas aplicações do operador levantamento, defini-se que se aplicado mais uma vez o estado resultante é nulo, o mesmo acontece com sucessivas aplicações do operador abaixamento. O efeito destes operadores quando atuam sobre os auto estados de I_z e $u_{I,m}$, são:

$$\begin{aligned} I^+ u_{I,m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} u_{I,m+1} \\ I^- u_{I,m} &= \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} u_{I,m-1} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Conhecendo esses operadores, e lembrando que $\langle m' | m \rangle = \delta_{m'm}$ (Delta de Kronecker), é fácil notar que a matriz $\langle m' | I_x | m \rangle$ deve possuir a diagonal nula ($m' = m$), devido a sua dependência com os operadores de criação e destruição. Pode-se então aplicar esse formalismo para o sistema físico de interesse e investigar o valor esperado de $\langle \mu_x \rangle$ para o sistema de spin $\frac{1}{2}$ em um campo estático B_0 .

$$\begin{aligned}
\langle \mu_x \rangle &= \gamma \hbar \sum_{m, m'=-I}^I c_m^* u_{I, m'}^* \langle m' | I_x | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_m)t} \\
&= \gamma \hbar \left[\left(c_{\frac{1}{2}}^* c_{-\frac{1}{2}} \langle \frac{1}{2} | I_x | -\frac{1}{2} \rangle e^{-i\gamma B_0 t} \right) + \left(c_{-\frac{1}{2}}^* c_{\frac{1}{2}} \langle -\frac{1}{2} | I_x | \frac{1}{2} \rangle e^{i\gamma B_0 t} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Aplicando a propriedade $\langle m' | I_x | m \rangle = \langle m | I_x | m' \rangle^*$:

$$\langle \mu_x \rangle = 2\gamma \hbar \left(c_{\frac{1}{2}}^* c_{-\frac{1}{2}} \langle \frac{1}{2} | I_x | -\frac{1}{2} \rangle e^{-i\omega_0 t} \right), \quad \omega_0 = \gamma B_0 \tag{2.22}$$

Reescrevendo em termos dos operadores levantamento e abaixamento, tem-se:

$$\begin{aligned}
\langle \frac{1}{2} | I_x | -\frac{1}{2} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | I^+ + I^- | -\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | I^+ | -\frac{1}{2} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) - (-\frac{1}{2})(-\frac{1}{2}+1)} | -\frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2} | \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{2}
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Com isso se tem a expressão para o valor esperado de I_x . Analogamente pode ser encontrado o valor de I_y , então segue um breve cálculo do valor esperado para I_z . Os autovalores de I_z são conhecidos, equação (2.5), e aplicando na equação (2.17) os termos não diagonais ($m' \neq m$) da matriz $\langle m' | I_z | m \rangle$ se anulam devido à ortogonalidade, e então:

$$\begin{aligned}
\langle \mu_z \rangle &= \gamma \hbar \sum_{m, m'=-I}^I c_m^* c_m \langle m' | I_z | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_{m'} - E_m)t} \\
&= \gamma \hbar \left[c_{-\frac{1}{2}}^* c_{-\frac{1}{2}} \langle -\frac{1}{2} | I_z | -\frac{1}{2} \rangle + c_{\frac{1}{2}}^* c_{\frac{1}{2}} \langle \frac{1}{2} | I_z | \frac{1}{2} \rangle \right] \\
&= \frac{\gamma \hbar}{2} \left[c_{\frac{1}{2}}^* c_{\frac{1}{2}} - c_{-\frac{1}{2}}^* c_{-\frac{1}{2}} \right]
\end{aligned} \tag{2.24}$$

As constantes complexas podem ser representas pela fórmula de Euler, $c_{1/2} = a e^{i\alpha}$ e $c_{-1/2} = b e^{i\beta}$, e os termos a e b reais, dessa forma:

$$\begin{aligned}
\langle \mu_x \rangle &= \gamma \hbar a b [\cos(\alpha - \beta + \omega_0 t)] \\
\langle \mu_y \rangle &= -\gamma \hbar a b [\sin(\alpha - \beta + \omega_0 t)] \\
\langle \mu_z \rangle &= \frac{\gamma \hbar}{2} [a^2 - b^2]
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Com isso é fácil notar que as componentes $\langle \mu_x \rangle$ e $\langle \mu_y \rangle$ oscilam no tempo com a frequência de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$, que é o mesmo apresentado por um sistema semiclássico. As componentes transversais possuem a mesma amplitude e a componente $\langle \mu_z \rangle$ é independente do tempo, permitindo escrever em uma forma vetorial do tipo:

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \langle \mu_x \rangle \hat{x} + \langle \mu_y \rangle \hat{y} + \langle \mu_z \rangle \hat{z} \tag{2.26}$$

Facilmente prova-se que $[\langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2]$ é constante, e o $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ pode ser representado como um vetor que possui o ângulo θ fixo com o eixo- $\hat{z}$, oscilando na frequência de Larmor, Figura 2.

Figura 2 – Representação vetorial do movimento de precessão do spin (I) e do momento magnético $\langle \mu \rangle$ em torno do campo B_0 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores obtidos na equação (2.26) são referentes a um único spin. Para um grupo de spins com momentos $\boldsymbol{\mu}_k$, o momento magnético total deve ser dado pela soma sobre todos os núcleos, dando uma magnetização resultante $\boldsymbol{M}$:

$$\boldsymbol{M} = \sum_k \boldsymbol{\mu}_k \tag{2.27}$$

Se considerado que a interação entre as partículas possam ser desprezadas, dado que o campo $\mathbf{B}_0$ é da ordem de 10^4 Gauss e a interação entre os spins da ordem de 1 Gauss, é sensato analisar como um sistema de partículas independentes e dizer que o valor esperado da magnetização total será regida pela mesma equação de movimento do momento magnético de cada spin:

$$\frac{d\langle \mathbf{M} \rangle}{dt} = \langle \mathbf{M} \rangle \times \gamma \mathbf{B}_0 \quad (2.28)$$

2.4 Campo de Radiofrequência (Pulso de RF)

A diferença entre as populações de estados de equilíbrio gera uma magnetização da ordem de $\mu A/m$ no mesmo sentido do campo $\mathbf{B}_0$, chamada magnetização longitudinal ou magnetização de equilíbrio ($\mathbf{M}_0$), Figura 3.

Figura 3 – Magnetização resultante com mesma direção do campo magnético B_0 (a) Distribuição cônica dos momentos magnéticos μ em uma representação semi-clássica e (b) a Magnetização resultante $\langle \mathbf{M} \rangle = M_0 \hat{z}$.

Fonte: Adaptado de GIL; GERALDES.⁶

Pode se observar na Figura 3 que devido à aleatoriedade na distribuição dos momentos magnéticos em torno da direção $\hat{z}$, a magnetização transversal é nula, $M_{xy} = 0$, e com isso é dito que a magnetização resultante $\mathbf{M}_0 = M_0 \hat{z}$ está alinhada ao campo externo $\mathbf{B}_0$.

Para retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio é preciso uma perturbação dependente do tempo. A perturbação $H_p(t)$ deve satisfazer a Regra de Ouro de Fermi, que define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia m e m' ($m \neq m'$):¹⁸

$$P_{mm'} \propto \left| \langle m | H_p(t) | m' \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (2.29)$$

Pode se ver que para que haja uma probabilidade de transição diferente de zero é importante respeitar duas condições. É necessária a dependência da perturbação H_p com os operadores de levantamento e abaixamento mencionados na seção anterior, e basta garantir que H_p seja perpendicular ao campo magnético estático $\mathbf{B}_0$, ou seja, dependente dos operadores momentos de spin I_x e I_y que podem ser reescritos em função de I^+ e I^- pela mesma equação(2.19). A segunda condição é a de Bohr em que deve ser fornecida ao sistema uma energia igual à $E = \hbar\omega_0$, para isso a frequência de excitação das ondas eletromagnéticas aplicadas devem ser o mais próximo possível da frequência de Larmor, $\omega = \gamma B_0$. Observa-se que a frequência de precessão é da ordem de 10^6 Hz (MHz) para um campo magnético na ordem de 1 Tesla, situada na faixa de radiofrequência.

Satisfazendo essas condições aplica-se através de uma bobina um campo magnético alternado em uma direção perpendicular a $\mathbf{B}_0$, a seguir o problema será tratado para um campo aplicado na direção $\hat{x}$. De forma conveniente reescreve-se o campo oscilante linearmente polarizado como a soma de dois campos circularmente polarizados:

$$\mathbf{B}_x(t) = B_{rf} \cos(\omega t) \begin{cases} \mathbf{B}_1 = B_{rf} [\cos(\omega t)\hat{x} - \sin(\omega t)\hat{y}] \\ \mathbf{B}_2 = B_{rf} [\cos(\omega t)\hat{x} + \sin(\omega t)\hat{y}] \end{cases} \quad (2.30)$$

Será denotado por B_{rf} o módulo do campo aplicado para perturbar o sistema, visto que este deverá situar-se na faixa de radiofrequência. Nota-se que $\mathbf{B}_1$ e $\mathbf{B}_2$ diferem apenas por oscilarem em sentido diferente em torno do eixo- $\hat{z}$, frequência ω e $-\omega$, respectivamente. Neste momento é importante introduzir o sistema de coordenadas girante, um sistema de coordenadas que gira com frequência ω em torno do eixo- $\hat{z}$, qual apenas o campo $\mathbf{B}_1$ que oscila com mesma frequência produzirá perturbação, quando $\omega \approx \omega_0$, e o campo $\mathbf{B}_2$, pelo contrário, apresentando uma frequência de $2\omega_0$ não causará perturbação, Figura 4.

Figura 4 – Representação no referencial girante das componentes circularmente polarizadas do campo magnético $\mathbf{B}_x$. Em um referencial girante com frequência $+\omega$, o campo $\mathbf{B}_1$ de frequência $+\omega$ será estático e o campo $\mathbf{B}_2$ de frequência $-\omega$ irá surgir com -2ω .

Fonte: Adaptado de SLICHTER.¹⁶

Considerando o campo $\mathbf{B}_1$ no referencial do laboratório, a equação de movimento para o valor esperado será dada por:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma [\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t)] \quad (2.31)$$

O campo $\mathbf{B}_1(t)$ possui a mesma frequência definida para o referencial girante e a dependência temporal será eliminada, ou seja, $\mathbf{B}_1$ será estático. Uma vez que o eixo- $\hat{z}'$ (referencial girante) coincide com o eixo- $\hat{z}$ do referencial do laboratório o campo $\mathbf{B}_0$ também será estático. Considerando as rotações é possível aplicar a seguinte transformação de coordenadas:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dt} \boldsymbol{\mu} \right)_{rel} &= \left[\frac{d\mu_x}{dt} \hat{x}' + \frac{d\hat{x}'}{dt} \mu_x \right] + \left[\frac{d\mu_y}{dt} \hat{y}' + \frac{d\hat{y}'}{dt} \mu_y \right] + \left[\frac{d\mu_z}{dt} \hat{z}' + \frac{d\hat{z}'}{dt} \mu_z \right] \\ &= \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} \right) + \frac{d\hat{x}'}{dt} \mu_x + \frac{d\hat{y}'}{dt} \mu_y \end{aligned} \quad (2.32)$$

A frequência de rotação do sistema girante é ω , e conhecendo a derivada temporal dos versores:

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{x}'}{dt} &= \frac{d}{dt}(\cos(\omega t)\hat{x} + \sin(\omega t)\hat{y}) = \omega\hat{y}' \\
\frac{d\hat{y}'}{dt} &= \frac{d}{dt}(-\sin(\omega t)\hat{x} + \cos(\omega t)\hat{y}) = -\omega\hat{x}'
\end{aligned}
\tag{2.33}$$

Substituindo a equação (2.31) e (2.33) na equação (2.32), tem-se que:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{rel} = \left[\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right] + [\omega \hat{z} \times \boldsymbol{\mu}] = \left[\boldsymbol{\mu} \times \gamma \left(\frac{\omega_0}{\gamma} \hat{z} + B_1(t)\hat{x}\right)\right] - [\boldsymbol{\mu} \times \omega \hat{z}]
\tag{2.34}$$

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{rel} = \boldsymbol{\mu} \times [(\omega_0 - \omega) \hat{z} + \gamma B_1(t) \hat{x}] = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{eff}$$

Desta forma identifica-se um campo magnético efetivo no sistema girante ($\mathbf{B}_{eff}$), dado por:

$$\mathbf{B}_{eff} = (\omega - \omega_0) \hat{z} - \gamma B_1(t) \hat{x}
\tag{2.35}$$

Para o caso em que $\omega \cong \omega_0$, no sistema girante o campo efetivo será igual ou muito próximo do campo aplicado, $\mathbf{B}_{eff} \cong \mathbf{B}_1$, ou seja, durante a aplicação do campo perturbativo, o campo $\mathbf{B}_0$ é eliminado no referencial girante e tem-se um sistema magnético em um campo estático aplicado ($\mathbf{B}_1$), porém agora na direção $\hat{x}$, o problema pode ser alterado por renomear os eixos e ser resolvido da mesma forma já discutida.

$$\begin{aligned}
\langle M_x \rangle &= \frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{i=1}^N [a_i^2 - b_i^2] & \langle M_y \rangle &= \gamma \hbar \sum_{i=1}^N a_i b_i [\cos(\alpha_i - \beta_i + \omega_1 t)] \\
\langle M_z \rangle &= -\gamma \hbar \sum_{i=1}^N a_i b_i [\sin(\alpha_i - \beta_i + \omega_1 t)]
\end{aligned}
\tag{2.36}$$

Conhecido as condições iniciais do sistema em equilíbrio térmico, em que a magnetização está inicialmente na direção- $\hat{z}$, tem-se:

$$\begin{aligned}
\langle M_x \rangle &= -\frac{\gamma \hbar}{2} \sum_{i=1}^N [a_i^2 - b_i^2] = 0 \\
\langle M_y \rangle &= \gamma \hbar \sum_{i=1}^N a_i b_i [\cos(\alpha_i - \beta_i)] = 0 \\
\langle M_z \rangle &= -\gamma \hbar \sum_{i=1}^N a_i b_i [\sin(\alpha_i - \beta_i)] = M_0
\end{aligned} \tag{2.37}$$

E aplicando na equação (2.36), os valores esperados no referencial girante devem ser dados por:

$$\begin{aligned}
\langle M_x \rangle &= 0 \\
\langle M_y \rangle &= M_0 \sin(\omega_1 t) \\
\langle M_z \rangle &= M_0 \cos(\omega_1 t)
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Para denotar o sistema e seus efeitos com relação a uma perturbação aplicada foi usada a frequência ω_0 de precessão dos núcleos em torno do campo estático B_0 , a frequência ω de rotação do referencial girante em torno do eixo de orientação do campo B_0 , que na condição de $\omega \approx \omega_0$ o campo estático não aparece no referencial girante, e assim é possível observar a equação de movimento dos núcleos apenas devido os efeitos da perturbação de B_1 .

Neste contexto, devido ao campo B_1 aplicado, os núcleos sofrem um efeito de rotação com uma frequência $\omega_1 = \gamma B_{rf}$, ou seja, dependente da intensidade de B_1 . Através da eq. (2.38) observa-se uma equivalência quanto à análise semiclássica do sistema, pois através da eq. (2.28), considerando o campo aplicado B_1 , tem-se que a variação da magnetização deve ser perpendicular aos vetores de B_1 e M , e aplicando a regra do produto vetorial nota-se que a variação segue no mesmo sentido de rotação apresentado na eq. (2.38).^{6, 16, 19}

Na Figura 5 ilustra-se o uso de uma bobina de rf para aplicar sobre a amostra um campo magnético perturbativo que seja perpendicular ao campo estático, e também o comportamento da magnetização resultante do sistema quando o campo B_1 é mantido por um tempo t_p , e devido o campo ser mantido por um curto intervalo de tempo (menor que o período de rotação), denomina-se esse evento por pulso de rf. Conhecido o tempo do pulso, sabe-se que o deslocamento angular da magnetização com relação ao eixo de orientação deve ser dado por $\beta = \omega_1 t_p$.

A detecção do sinal de RMN, discutida na próxima seção, é devido à oscilação da magnetização no plano transversal xy depois de cessada a perturbação, e por isso um dos principais pulsos é $\beta = \pi/2$, Figura 5. Outro pulso de muito interesse em RMN é $\beta = \pi$, que corresponde na inversão da magnetização, que possui diferentes finalidades nas sequências de pulsos.

Figura 5 – Representação gráfica da evolução da magnetização devido à influência dos pulsos de rádio frequência. (a) a bobina de excitação e recepção é posicionada perpendicularmente ao campo externo $\vec{B}_0$. (b) Se o campo for mantido por um tempo t_p a magnetização sofrerá uma deflexão θ com relaxação ao eixo principal ($\hat{z}$). Para determinados tempo é possível aplicar pulsos denominados de (c) $\pi/2$ e (d) π .

Fonte: Adaptado de MONTRAZI.¹⁷

2.5 Sinal de RMN

A excitação de uma amostra pode ser vista de seu ponto de vista quântico como a transição dos níveis de energia, como no esquema apresentado na Figura 6. Porém esse tipo de visualização não contempla o efeito de coerência entre os spins, um efeito muito importante na ressonância magnética nuclear, além disso, não é uma representação adequada para visualizar de forma pictórica a detecção do sinal. A representação vetorial da

magnetização mostrada a partir da Figura 3 é muito útil para demonstrar como é a detecção do sinal de RMN.

Para entender o processo de detecção, toma-se como condição inicial a magnetização no plano transversal xy , como apresentado na Figura 5 com o pulso de $\pi/2$. No referencial do laboratório, após cessar o campo magnético B_1 , a magnetização executa o movimento de precessão devido ao campo estático B_0 . Este movimento induz um sinal oscilante que pode ser detectado pela bobina de rf, de forma geral, a mesma usada para a excitação do sistema.

Figura 6 – Diagrama de excitação e emissão em termos de uma simples transferência entre as populações.

Fonte: Adaptado de SLICHTER.¹⁶

A Lei de Faraday, uma das equações de Maxwell que regem o magnetismo clássico, conhecida também como lei de indução, mostra que a magnetização oscilante responsável por uma variação no fluxo magnético no interior da bobina, irá induzir uma força eletromotriz nos terminais da mesma que deverá ser da ordem de μV , e que apesar de pequena pode ser medida. Como observado o movimento da magnetização é essencial para induzir um sinal de RMN, e a componente longitudinal que foi demonstrado ser estática, não produzirá sinal.¹⁹

Num experimento de RMN, a aquisição do sinal desse movimento de precessão da magnetização após cessar a aplicação do pulso, é denominada FID, do inglês *free induction decay*, cuja transformada de Fourier fornece o espectro de RMN. Na Figura 7 é possível verificar um exemplo de como é um FID. Em (a) é possível observar o sinal no espaço temporal e em (b) o sinal no espaço de frequência, obtido a partir da transformada de Fourier.

O sinal obtido oscila com a frequência ω_0 , porém é modulado por uma exponencial devido à relaxação do sistema, que leva o sistema para o equilíbrio térmico. O diagrama da Figura 6 mostra o que seria um decaimento espontâneo dos fótons que haviam recebido energia pelo campo B_1 , porém, é provado que a probabilidade de acontecer um decaimento espontâneo é pequena para a frequência de Larmor na ordem de radiofrequência, e levaria muito tempo para que o sistema voltasse à condição inicial. Desta forma, o decaimento deve ocorrer devido uma perturbação ressonante, como com a aplicação de um campo externo, ou

através do movimento relativo entre os dipolos nucleares devido à agitação térmica do sistema. Este último citado é um dos principais entre os possíveis mecanismos de relaxação.

Figura 7 – Em (a) observa-se um exemplo de FID para o caso de observação de núcleos de hidrogênio presentes na água. Em (b) A respectiva transformada de Fourier, fornecendo o espectro de frequências, centrada na frequência de observação. São apresentados os casos em que a condição de ressonância é satisfeita (linha azul) e o caso em que é excitado o sistema em frequência não ressonante (linha vermelha), a frequência de ressonância neste sistema era de 20 MHz.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 3 Teoria de Relaxação em RMN

3.1 Equação de Bloch – Modelo Clássico

Em 1946, Felix Bloch, publicou um artigo propondo o que hoje é conhecido por Equações de Bloch⁷, um conjunto de equações macroscópicas que descrevem a evolução temporal da magnetização para o estado de equilíbrio após uma perturbação. As componentes da magnetização, longitudinal e transversal ao campo externo aplicado, B_0 , são recuperadas a taxas diferentes com respectivos tempos de relaxação, T_1 (tempo de relaxação longitudinal) e T_2 (tempo de relaxação transversal).

Observa-se que a condição de equilíbrio para a componente longitudinal deve ser, $M_z = M_0$, o que supõe a relaxação dos spins nucleares excitados por B_1 . Tal condição é alcançada através da transferência de energia do sistema de spins para o meio, devido à agitação térmica do sistema, como por exemplo, a dinâmica molecular em níveis microscópicos ou a difusão observada macroscopicamente, que causam uma significativa flutuação do campo magnético, por dependência temporal e espacial. Por motivos históricos em que se identificava o meio ao qual o núcleo estava inserido por ‘rede’ o T_1 também é comumente denominado *tempo de relação spin-rede*.

A condição de equilíbrio para a componente transversal, $M_x = M_y = 0$, não exige necessariamente a perda de energia, assim como se tem na ausência de T_1 , para que estas componentes de $\mathbf{M}$ se anulem basta que haja uma distribuição aleatória nas orientações dos spins, Figura 3.a. Porém após excitar o sistema com o campo B_1 , facilmente visualizada na representação vetorial, sabe-se que existe um estado de coerência dos spins tal que todos estão em uma mesma direção, por exemplo, $\mathbf{M} = M_x \hat{x}$. Inicialmente todos os spins têm a mesma velocidade angular ω_0 , espera-se, no referencial girante que todos os spins permaneçam coerentes, porém devido à interação entre os spins, cada núcleo adquire diferentes fases e com o tempo a configuração assume uma distribuição aleatória na orientação dos spins no plano transversal e, portanto, a perda da magnetização transversal. Devido a principal interação considerada ser a spin-spin o T_2 é denominado também como *tempo de relaxação spin-spin*.⁶

Em seu artigo Bloch propõe que as magnetizações transversais e longitudinais tendem a se recuperar exponencialmente para o estado de equilíbrio, assim descritas por:

$$M_z(t) = M_{eq}(1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.1.1)$$

$$M_{x,y}(t) = M(t') e^{-(t-t')/T_2} \quad (3.1.2)$$

Com isso a equação que descreve a evolução temporal da magnetização na presença de um campo aplicado e também os fenômenos de relaxação, estabelecida fenomenologicamente em 1946 por Bloch, é:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{(M_0 - M_z)\hat{z}}{T_1} - \frac{M_x\hat{x} + M_y\hat{y}}{T_2} \quad (3.1.3)$$

Portanto, considerando um sistema em que o campo magnético estático está na direção $\hat{z}$, sua variação pode ser devida à campos aplicados em direções diferentes da magnetização resultante, e sempre que a magnetização não se encontrar na condição de equilíbrio, ou seja, $M_z \neq M_0$ ou $M_x \neq M_y \neq 0$, a magnetização deverá variar exponencialmente para o equilíbrio.

3.2 Relaxação em Fluidos Livres: T_1 e T_2

As equações propostas por Bloch em 1946 considerava a existência de interações que induziam o sistema de volta ao equilíbrio térmico após uma perturbação, e assim sua relaxação. Tanto em sólidos quanto em líquidos um modelo de primeiros vizinhos pode ser empregado. Em sólidos considera-se que cada núcleo possui o mesmo número de vizinhos, e visto que se os núcleos possuem uma distância r um do outro, deve haver um campo local médio $B_{local} \sim \mu/r^3$. Um modelo para o caso da relaxação magnética em fluidos foi proposto em 1948, pelos autores N. Bloembergen, E. M. Purcell e R. V. Pound, que consideraram as interações nucleares em um fluido isotrópico, e convenientemente chamado de modelo BPP.⁸

O modelo BPP procura propor um mecanismo de relaxação, porém os efeitos da difusão translacional no sinal de RMN foram observados primeiro por Hahn²⁰ em 1950 e posteriormente por Carr e Purcell¹² em 1954. Em 1953, H. C. Torrey⁹ publica um artigo considerando a difusão no modelo BPP e três anos depois incluiu nas equações de Bloch os termos referentes à difusão.¹⁰

A análise do modelo BPP é apresentada neste trabalho fortemente influenciado por V. MS. Gil.⁵ O modelo BPP relaciona a dinâmica de fluidos a níveis microscópicos com o processo de relaxação observado em RMN, e com isso estudam-se diversos mecanismos físicos possíveis de relaxação que permitem obter equações para T_1 e T_2 . Estes mecanismos de relaxação devem-se à interação do núcleo magnético com o campo magnético ou elétrico, no caso de núcleos quadrupolares, produzidos por algum agente externo, núcleos magnéticos vizinhos, gradientes internos, impurezas paramagnéticas.^{6, 21} Esses campos perturbativos devem ser dependentes do tempo e oscilantes com uma frequência que permita estimular as transições entre os níveis de energia, como visto na seção 2.4 . A flutuação dos campos perturbativos em uma molécula do fluido pode ser, em uma primeira aproximação, explicada pelo movimento Browniano rotacional. Os movimentos de translação e rotação em líquidos são muito importantes, porém os movimentos de vibração que são muitas vezes mais rápidas em relação à ω_0 , não são eficientes para a relaxação.

Figura 8 – Movimento aleatório de um núcleo com relação a outro núcleo localizado no centro de uma esfera, devido à agitação térmica externa. Movimento Browniano proposto por Debye.

Fonte: Adaptado de GIL; GERALDES.⁶

Segundo a teoria do movimento Browniano de Debye, definido um eixo de orientação para uma molécula do fluido, sua direção é continuamente alterada por colisões. Assumindo o caso de uma molécula de água, e considerando a interação entre dois núcleos da mesma molécula, o movimento de um núcleo em relação ao outro fixo no centro da esfera será um percurso aleatório na superfície dessa esfera entre os pontos A e B, Figura 8. Dado que o sistema se comporta de forma aleatória também é possível obter que a probabilidade (ρ) de que o núcleo esteja em B no tempo t após ter partido de A é governada pela equação de difusão, Figura 8:

$$\frac{1}{D_R} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla^2 \rho \quad (3.1.4)$$

em que D_R é o coeficiente de difusão esférico ou rotacional. É conhecido que a solução geral para a Equação (3.1.4) pode ser expressa por uma expansão em harmônicos esféricos normalizados, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\rho(\theta, \varphi, t) = \sum_{l,m} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-D_R l(l+1)t} \quad (3.1.5)$$

em que C_{lm} são coeficientes que dependem das condições iniciais do sistema.

Uma propriedade importante dos harmônicos esféricos, aplicado ao movimento aleatório das moléculas, é que o valor médio de qualquer função angular $F(\theta, \varphi)$ que seja harmônica esférica de ordem l , decai exponencialmente à zero. Isto é:

$$\overline{F(t)} = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} F(\theta, \varphi) \rho(\theta, \varphi, t) \sin(\theta) d\theta d\varphi = \overline{F(0)} e^{-D_R l(l+1)t} \quad (3.1.6)$$

Um dos principais mecanismos de relaxação magnética nuclear a ser considerado é a interação dipolar spin-spin, entre os núcleos de momento magnético μ_1 e μ_2 , e considerando que as partículas estejam orientadas de forma paralela e antiparalela, a Hamiltoniana deve ser dada por:

$$H_{DD} = \left(\frac{\mu_1}{4\pi} \right) \left(\frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} \right) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (3.1.7)$$

e é função do harmônico esférico de segunda ordem ($Y_{l=2,m=0}(\theta)$). Portanto, usando a propriedade mencionada, pode-se obter a média estatística de H_{DD} :

$$\begin{aligned}
\overline{H_{DD}} &= 2\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{\mu_1}{4\pi} \right) \left(\frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} \right) \left[\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \\
&= 2\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{\mu_1}{4\pi} \right) \left(\frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} \right) e^{-6D_R t} \\
&= 2\sqrt{\frac{\pi}{5}} \left(\frac{\mu_1}{4\pi} \right) \left(\frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} \right) e^{-t/\tau_c}
\end{aligned} \tag{3.1.8}$$

em que $l(l+1) = 6$, e $\tau_c = (6D_R)^{-1}$ é o tempo de correlação rotacional.

Utilizando a equação de difusão rotacional de Einstein, é possível encontrar o tempo de correlação dependente dos parâmetros macroscópicos do sistema, viscosidade e temperatura.

$$D_R = \frac{kT}{8\pi\eta a^3} \tag{3.1.9}$$

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \tag{3.1.10}$$

em que a é o raio da molécula, suposta esférica pelo modelo de Einstein, η a viscosidade do fluido e T a temperatura absoluta do sistema. Esse modelo apesar de não ser preciso ao descrever o fluido, ele é importante, pois permite encontrar um tempo de correlação que define o espectro de frequências dos campos locais associados. Se estimado o raio de uma molécula de água da ordem de $a = 1,5 \text{ \AA}$, para a água a temperatura de $T = 293 \text{ K}$ e viscosidade igual à $\eta = 0,01$ poise, o tempo de correlação é $\tau_c = 3,5 \times 10^{-12} \text{ s}$, assumindo que algumas partículas colidem em tempos de zero à τ_c , a faixa de frequência esperada é de zero à 10^{-12} Hz .⁶

3.3 Modelo BPP para o sistema de dois níveis (spin 1/2)

O modelo BPP baseia-se na condição geral de relaxação, em que é necessário existir um campo local flutuando com frequência apropriada. Como visto na seção anterior a agitação térmica do sistema é suficiente para produzir um espectro de frequências, no qual inclui, por exemplo, a frequência de Larmor do hidrogênio.

Considera-se o caso de um sistema magnético na presença de um campo magnético estático e homogêneo, em que a agitação térmica gera uma contribuição perturbativa $V(t)$. No caso mais simples o campo perturbativo devido à agitação térmica pode ser considerado isotrópico e com uma dependência temporal aleatória e a fim de calcular a probabilidade de transição entre os níveis, o modelo BPP faz uso da teoria das perturbações dependentes do tempo. Se considerado o caso de spins isolados a Hamiltoniana deve ser dado como na equação (2.3) e (2.4), mas na presença de um campo local perturbativo, tem-se:

$$H = H_0 + V(t) = -\gamma\hbar B_0 I_z + V(t) \quad (3.1.11)$$

Considerando um caso de dois níveis, têm-se os estados Ψ_a e Ψ_b dos núcleos magnéticos, com respectivas energias de E_a e E_b perturbadas pelo potencial $V(t)$, a matriz que define $V(t)$ deve ser dada por:

$$V(t) = \begin{bmatrix} V_{aa} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} \end{bmatrix} \quad (3.1.12)$$

E reescrito como $V(t) = V_0 f(t)$, em que $f(t)$ descreve a dependência temporal do potencial perturbativo, tendo média nula e raiz quadrática média (r.m.s.) unitária, e V_0 e a amplitude r.m.s. do potencial.

Figura 9 – Diagrama da (a) perturbação das energias E_a e E_b de um sistema de dois níveis (b) e transição de estados induzido por um potencial perturbativo $V(t)$.

Fonte: Adaptado de GIL; GERALDES.⁶

Na seção (2.4), foi visto que as componentes $V_{ij} = \int \Psi_i^* V \Psi_j d\tau$, correspondentes a V_{aa} e V_{bb} causam apenas flutuações dependentes do tempo nas energias E_a e E_b e as

componentes V_{ab} e V_{ba}^* induzem as transições de estados quando satisfeita a regra de ouro de Fermi, Figura 9.

Considerando a equação de Schrödinger dependente do tempo, $\left(\frac{i\hbar}{2\pi}\right) \partial\Psi/\partial t = H\Psi$, e que a solução é dada por:

$$\Psi = C_a(t)\Psi_a e^{-iE_a t/\hbar} + C_b(t)\Psi_b e^{-iE_b t/\hbar} \quad (3.1.13)$$

Os termos não diagonais não participam das transições, e um dos sistemas mais simples é $V_{aa} = V_{bb} = 0$. Neste caso é possível obter as seguintes expressões quais os coeficientes devem satisfazer:

$$\begin{aligned} (i\hbar) \frac{\partial C_a}{\partial t} &= f(t) V_{ab} C_b e^{i(E_a - E_b)t/\hbar} \\ (i\hbar) \frac{\partial C_b}{\partial t} &= f(t) V_{ba} C_a e^{i(E_b - E_a)t/\hbar} \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

O sistema é inicialmente colocado no estado fundamental $\Psi(0) = \Psi_a$, tem-se $C_a(0) = 1$ e $C_b(0) = 0$. E a probabilidade de transição entre os estados para um $t > 0$ deve ser dada por:

$$P_{a \rightarrow b} = |C_b(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |V_{ab}|^2 \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} f(t'+\tau) f(t') e^{i\omega_0 \tau} d\tau \quad (3.1.15)$$

em que $(E_a$ e $E_b = \hbar\omega_0)$ e $(t - t' = \tau)$.

Considerando as propriedades de uma função aleatória $f(t)$ de média nula, em que a frequência de flutuação seja suficientemente grande para um intervalo de tempo τ , a correlação da função tem um instante de tempo t' , com sua intensidade em outro intervalo de tempo $t' + \tau$, deve ser dado por:

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t'+\tau) f(t') dt' \quad (3.1.16)$$

denominada função de autocorrelação, que para tempos τ muito longos, passa à ser constante.

Conhecido a função de autocorrelação é possível definir uma função de densidade espectral $J(\omega_0)$ para $t \rightarrow \infty$ a partir da transformada de Fourier de $G(\tau)$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega_0 \tau} d\tau \quad (3.1.17)$$

e deste modo a probabilidade de transição $P_{a \rightarrow b}$, que se resume a:

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{1}{\hbar} |V_{ab}|^2 J(\omega_0) \quad (3.1.18)$$

Considerando que a função de autocorrelação tem sua flutuação devido ao movimento aleatório das partículas do fluido, é possível interpretá-la como uma função memória, fornecendo quanto tempo uma propriedade do sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas. Portanto, para tempos curtos ela terá um valor alto, pois os eventos são altamente correlacionados, e para tempos longos e medida que τ aumenta, devido à aleatoriedade, deverá tender a se anular.

Supondo ser possível determinar um tempo de correlação τ_c para o movimento molecular, pode-se definir $G(\tau)$ como um decaimento exponencial à zero:

$$G(\tau) = G(0) e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (3.1.19)$$

uma vez que $f(t)$ tem r.m.s unitário, tem-se que $G(0) = 1$, e é possível calcular a função espectral e também a probabilidade de transição:

$$J(\omega_0) = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (3.1.20)$$

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{1}{\hbar} |V_{ab}|^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (3.1.21)$$

A função densidade espectral é dada então por uma lorentziana e a probabilidade de transição dos estados é diretamente proporcional a ela. Analisando para os limites dos valores de $\tau_c \omega_0$, observa-se que o máximo para a função de densidade espectral, e consequentemente

para a probabilidade de transição, é $\tau_c \omega_0 = 1$, ou seja, quando a frequência de oscilação da *rede* está acoplada com a frequência de oscilação dos núcleos, espera-se então obter nessa condição o menor T_1 e através das equações de Bloch, e a teoria quântica de perturbação dependente do tempo, pode-se encontrar expressões aproximadas para os tempos de relaxação.

Figura 10 – Representação gráfica da autocorrelação para funções representativas de eventos aleatórios. Em um curto intervalo de tempo os eventos são fortemente influenciados pelos eventos anteriores e assim possuem uma autocorrelação diferente de zero, porém para eventos mais distantes no tempo, a autocorrelação tende a ser nula, pois eventos muito distantes tendem a ser independentes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sabe-se que a condição de Bohr é apenas necessária à observação de transições entre estados de energias diferentes, e uma perturbação de frequência apropriada induz transições tanto de absorção ($W_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}$) quanto de emissão ($W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}}$), assumindo que um campo alternado é aplicado para alterar os estados, pode-se assim escrever uma equação diferencial, por exemplo, para uma mudança da população N_+ :

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-) \rightarrow (+)} - N_+ W_{(+) \rightarrow (-)} \quad (3.1.22)$$

É importante considerar uma das fórmulas de teoria quântica de perturbação dependente do tempo, em que a probabilidade de transição por unidade de tempo, $P_{a \rightarrow b}$, entre os estados, E_a e E_b , dada uma interação $V(t)$, deve ser dada por:

$$P_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b | V | a \rangle \right|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar \omega) \quad (3.1.23)$$

E desde que, $|\langle a|V|b\rangle|^2 = |\langle b|V|a\rangle|^2$, as probabilidades de transição, $P_{a \rightarrow b}$ e $P_{b \rightarrow a}$, serão dadas com idêntica probabilidade, ou seja, $W_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} = W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} = W$. Usando essas considerações na equação (3.1.22) tem-se:

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \quad (3.1.24)$$

É interessante neste ponto analisar a evolução temporal da diferença entre as populações dos estados, o que será visto mais adiante ser o processo de relaxação após uma específica perturbação. Definindo então, $n = N_+ - N_-$ e, portanto, $N_+ = \frac{1}{2}(N + n)$ e $N_- = \frac{1}{2}(N - n)$, segue que:

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \rightarrow n = n(0)e^{-2Wt} \quad (3.1.25)$$

em que $n(0)$ é o valor da diferença entre os estados em $t = 0$. Nota-se que neste caso, dado que exista uma diferença de população inicial, ela tenderá ir à zero com o tempo.¹⁶ Porém para a Equação (3.1.25) se considerado a ausência de perturbação, ou seja, se não for aplicado um campo oscilante ao sistema, $W = 0$, tem-se que: $\frac{dN_+}{dt} = 0$, portanto, as populações não se alteram, mas sabe-se que quando aplicado um campo magnético estático ao sistema, após um determinado tempo t existe uma magnetização resultante, $\mathbf{M}_0$, que é devido a uma preferência ao sistema se alinhar na direção do campo externo aplicado ($W_{\uparrow} \neq W_{\downarrow}$), ou seja, ocupar os estados de menor energia devido o acoplamento do sistema magnético e a agitação térmica do sistema seguindo a estatística de Boltzmann, será usado uma notação mais concisa para as probabilidades de transições, $W_{\uparrow} = W_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}$ e $W_{\downarrow} = W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}}$, representando as transições entre os estados de menor energia para maior energia e vice-versa.⁶

O sistema é considerado inicialmente em equilíbrio térmico, e sendo $\frac{dN_+}{dt} = 0$, facilmente obtêm-se que a taxa de transição entre os níveis deve obedecer a uma condição de balanceamento detalhado, em que o número de estados em cada nível não se altera, havendo uma igualdade entre as transições, tem-se:

$$N_+ W_{\uparrow} = N_- W_{\downarrow} \quad (3.1.26)$$

assim como em muitos livros de mecânica quântica, uma notação mais concisa será usada, $W_{\uparrow} = W_{+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}$ e $W_{\downarrow} = W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}}$, representando as transições entre os estados de menor energia para maior energia e vice-versa. ⁶ Considerada a razão entre as populações de dois estados possíveis do sistema de spins $\frac{1}{2}$, equação (2.11), e a equação (3.1.26), tem-se:

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (3.1.27)$$

lembrando que N_- representa o estado de maior energia (spin $-\frac{1}{2}$), e N_+ de forma análoga, sendo assim, $\Delta E > 0$. Pela equação (3.1.27) observa-se que a igualdade entre as probabilidades de transições não se aplica, portanto, precisa-se de outro sistema (rede) que absorva energia e assim permita a transição. ¹⁶ Usando novamente as variáveis n e N na Equação (3.1.22), tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\downarrow} - W_{\uparrow}) - n(W_{\downarrow} + W_{\uparrow}) \quad (3.1.28)$$

Essa equação pode ser reescrita de uma forma mais conveniente ao nosso problema:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (3.1.29)$$

em que,

$$n_0 = N \left(\frac{W_{\downarrow} - W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow}} \right) \quad \frac{1}{T_1} = W_{\downarrow} + W_{\uparrow} \quad (3.1.30)$$

A equação pode ser facilmente resolvida, e dará:

$$n(t) = n_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.1.31)$$

que pode ser comparada com a evolução da magnetização longitudinal proposta por Bloch. Através desta encontra-se uma relação entre a probabilidade de transição dos níveis e o tempo de relação longitudinal:

$$\frac{1}{T_1} = W_{\downarrow} + W_{\uparrow} = P_{a \rightarrow b} + P_{b \rightarrow a} = \frac{1}{\hbar} \left(|\overline{V_{ab}}|^2 + |\overline{V_{ba}}|^2 \right) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (3.1.32)$$

A relaxação transversal é um reflexo das componentes diagonais e não diagonais da perturbação sobre o sistema. As componentes V_{aa} e V_{bb} da perturbação são tais que não provocam transições, consideradas estáticas, portanto, referentes à frequência zero da função espectral. A dependência da relaxação transversal com essas componentes deve ser dada por:

$$\frac{1}{T_2'} = W_{aa} + W_{bb} = P_{a \rightarrow a} + P_{b \rightarrow b} = \frac{2}{\hbar} \left(|\overline{V_{aa} - V_{bb}}|^2 \right) 2\tau_c \quad (3.1.33)$$

Considerando a componente de relaxação para os outros termos da perturbação, o tempo característica T_2 será:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_1} = \frac{4}{\hbar} \left(|\overline{V_{aa} - V_{bb}}|^2 \right) \tau_c + \frac{1}{\hbar} \left(|\overline{V_{ab}}|^2 + |\overline{V_{ba}}|^2 \right) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (3.1.34)$$

Pode-se observar na Figura 11 a existência de dois regimes, denominados regimes de agitação rápida e lenta, com a transição no mínimo da relaxação longitudinal T_1 , em que o tempo de correlação é da ordem do período de Larmor.

A condição de $\omega_0 \tau_c \ll 1$ representa fluidos de baixa viscosidade, ou seja, maior mobilidade e nesse caso, a dinâmica é tão intensa que o campo na direção longitudinal da perturbação que está relacionada a perda de magnetização T_2 terá um valor médio nulo, assim como esta frequência estará longe da ressonância do sistema, o que provoca tempos mais longos de T_1 , e em grande maioria dos casos, encontra-se a condição de $T_1 = T_2$.

E quanto menor a mobilidade, ou seja, maior viscosidade espera-se encontrar diferenças para os tempos de relaxação T_1 e T_2 , chegando ao limite das amostras de sólidos. Neste caso, a dinâmica não é intensa e o campo longitudinal médio sentido será diferente de

zero, e com frequências também diferentes deslocadas da ressonância, o que reflete em curto tempo T_2 e longos T_1 .

Figura 11 – Gráfico comparativo para os tempos de T_1 e T_2 em função de $1/\omega_0\tau_c$. É possível observar um ponto de inflexão nos tempos de relaxação, isso devido aos diferentes regimes dinâmicos do sistema. O regime rápido para tempos de correlação menores são relacionados a fluidos em alta temperatura, e o regime lento para baixas temperaturas, que define as possíveis dinâmicas de um fluido.

Fonte: Adaptado de CALLAGHAN.¹⁹

Para τ_c muito pequeno, Equação (3.1.35), as componentes de ordem igual ou maior a dois podem ser desprezadas, esta condição é equivalente a definir um fluido de baixa viscosidade em que a interação deve ser ainda mais fraca, por exemplo, para o caso de interações dipolares que são proporcionais a $1/r^3$. Neste caso as componentes referentes à perturbação dos níveis, V_{aa} e V_{bb} , podem ser desprezadas com relação às componentes responsáveis pela transição, V_{ab} e V_{ba} . Por consequência, para alguns fluidos têm-se que a relaxação transversal medida deve ser igual a longitudinal, $T_1 = T_2$.

$$\frac{1}{T_2} = A \left(\frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} \right) + B(2\tau_c) = \frac{A(2\tau_c) + B(2\tau_c + 2\omega_0^2\tau_c^3)}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} = (A + B)(2\tau_c) \quad (3.1.35)$$

$$\frac{1}{T_1} = A(2\tau_c) \quad (3.1.36)$$

em que $A = (1/\hbar)(|\overline{V_{ab}}|^2 + |\overline{V_{ba}}|^2)$ e $B = (2/\hbar)(|\overline{V_{aa} - V_{bb}}|^2)$.

3.4 Efeitos da Difusão Translacional na Relaxação

Nas equações encontradas nas secções anteriores considera-se um fluido livre, ou seja, o meio é isotrópico e a condição de relaxação independe da posição da partícula. Porém é importante ressaltar a autodifusão dos fluidos, que é o movimento translacional aleatório das partículas, que não deve ser confundido com o efeito de difusão rotacional, já mencionado ao desenvolver o modelo BPP. Devido a esta autodifusão presente no fluido os núcleos percorrem distâncias consideráveis em um determinado tempo t , o que deve ser considerado em casos que o campo magnético é dependente do espaço, essa condição pode ser devido, por exemplo, às imperfeições na homogeneidade do campo estático $\mathbf{B}_0$, a gradiente de campo externo aplicado $\mathbf{G}$, comumente usado em experimentos como forma de codificar os núcleos, ou também pela presença de gradientes internos da amostra, devido a diferenças de susceptibilidade dos meios, ou impurezas paramagnéticas.⁵

O efeito de difusão é definido como a migração de partículas de uma região de alta concentração para uma de menor concentração, através de uma superfície. Estabelecendo a quantidade de partículas que atravessam a superfície por unidade de tempo, pode-se definir um fluxo $\mathbf{J}$.

A autodifusão é o processo de difusão (migração) de partículas similares quando o um gradiente de potencial químico é nulo. Para observar isso é importante que um conjunto de partículas esteja marcado e possa ser identificado.

De forma ilustrativa, considere que as partículas sejam similares, diferenciando-se apenas pela cor e a análise do sistema seja feita para as partículas marcadas, em que, n_1 é o número médio de partículas marcadas por unidade de volume. Espera-se que em equilíbrio térmico estas estejam uniformemente distribuídas no volume do sistema, ou seja, n_1 é independente da posição, e o fluxo de partículas entre duas regiões deve ser zero, $\mathbf{J} = 0$. Se não é uniforme a distribuição, existe uma dependência espacial na concentração das partículas marcadas, e o fluxo das partículas marcadas deve ser em uma primeira aproximação, proporcional ao gradiente da concentração das partículas marcadas, expresso por:

$$\mathbf{J} = -D\nabla n_1 \quad (3.1.37)$$

de forma geral, em um meio isotrópico, $\mathbf{D}$ é uma constante de proporcionalidade, constante para todas as direções, e assim denominada coeficiente escalar de difusão D , ou autodifusão

nos casos de partículas idênticas, porém em um meio anisotrópico as componentes de cada direção não são iguais ($D_x \neq D_y \neq D_z$), e assim deve ser representado por um vetor $\mathbf{D}$, e em alguns casos mais gerais como tensores.²²

Para analisar a variação temporal da concentração, adota-se aqui um caso unidimensional, em que a variação da concentração de partículas marcadas esteja em $\hat{z}$ e, portanto, $J = D \partial n_1 / \partial z$. Para a variação temporal em uma região infinitesimal de altura dz , conhecido o fluxo nas superfícies do elemento de volume dV , é possível escrever a variação do número de partículas como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_1 A dz) = A J_z(z) - A J_z(z + dz) \quad (3.1.38)$$

e portanto,

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{J_z(z) - J_z(z + dz)}{dz} = \frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (3.1.39)$$

que expressa a conservação do número de partículas do sistema, e quando o sistema alcança o equilíbrio térmico, ou seja, as partículas distribuídas uniformemente no sistema, a variação temporal da concentração é nula assim como o fluxo de partículas marcadas. Usando a equação (3.1.37), é possível então chegar à equação de difusão, de acordo com o esperado pela segunda lei de Fick.^{19, 22-23}

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \quad (3.1.40)$$

e de forma geral deve ser expressa por:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \nabla^2 n_1 \quad (3.1.41)$$

De forma geral a autodifusão é um processo presente na maior parte dos sistemas, como gases, fluidos ou sólidos, porém para ser observável existe a necessidade que possam

ser diferenciadas umas das outras durante o processo de migração, tal que seja conhecida a posição inicial e final dado um tempo t de difusão.

Em RMN, nos experimentos para se medir a autodifusão, utiliza-se gradiente de campo aplicado para codificar o espaço, e as posições das partículas são conhecidas, indiretamente, através da frequência de precessão do núcleo medido, um segundo exemplo muito explorado atualmente propõe utilizar a relação entre a posição dos núcleos e sua taxa de relaxação. A frequência de precessão, como pode ser observada na equação (2.8), carrega duas informações importantes: o fator giromagnético, e a intensidade do campo magnético local. Na maioria dos casos o campo magnético estático $\mathbf{B}_0$ é considerado homogêneo por todo o sistema, e isso possibilita identificar o núcleo através do sinal de RMN. Porém, considere o caso que além do campo B_0 , orientado na direção $\hat{z}$ e espacialmente homogêneo, aplica-se, em adição, um segundo campo de menor intensidade e espacialmente dependente de um gradiente $\mathbf{g}$, a frequência de Larmor será também espacialmente dependente e dada por;

$$\omega_{eff}(\mathbf{r}) = \gamma \hbar (\mathbf{B}_0 + \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.1.42)$$

em que na maioria dos casos o gradiente de campo, expresso por:

$$\mathbf{g} = \nabla \mathbf{B}_0 = \frac{\partial \mathbf{B}_x}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial \mathbf{B}_y}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial \mathbf{B}_z}{\partial z} \hat{z} \quad (3.1.43)$$

é uma variação conhecida, comumente linear, e possibilita codificar espacialmente os núcleos devido às diferentes frequências de precessão dos núcleos no sistema. Em 1956 Torrey complementou as equações de Bloch com o termo de difusão, assim como presente na segunda Lei de Fick:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{(M_0 - M_z) \hat{z}}{T_1} - \frac{M_x \hat{x} + M_y \hat{y}}{T_2} + D \nabla^2 \mathbf{M} \quad (3.1.44)$$

essas equações foram posteriormente denominadas *equações de Bloch-Torrey* e com a possibilidade de codificar os núcleos aplicando gradientes externos, a RMN teve grandes avanços, tornando-se uma importante técnica para se medir a difusão/autodifusão dos fluidos, através, por exemplo, da técnica usando gradiente pulsado, proposta por McCall, Douglas e

Anderson em 1963, e também a base que possibilitou os avanços da área de imagens obtidas por ressonância magnética nuclear.²⁴

3.5 Relaxação de Fluidos em Meios Porosos

A relaxação em fluidos livres pode ser muitas vezes ineficiente, portanto, os tempos de relaxação são relativamente grandes. Quando os fluidos estão em meios confinados, os tempos de relaxação são frequentemente controlados pela interação fluido/sólido na superfície dos poros. Portanto, o $T_{1,2}$ do sistema deve ser dado pela contribuição de uma quantidade que não interage com a superfície do poro no processo de relaxação e uma quantidade que interage. Considerando que as partículas que interagem com a superfície estejam em uma camada δ da superfície do poro, o volume dessa camada deve ser em uma primeira aproximação dada por δS , em que S é a superfície do poro. Neste contexto, espera-se que o tempo médio de relaxação da magnetização de um poro de volume V_p , seja dado por:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2}^{Livre}} + \frac{\delta S}{V_p} \frac{1}{T_{1,2}^S} \quad (3.1.45)$$

em que $T_{1,2}^{Livre}$ é o tempo de relaxação do fluido livre e $T_{1,2}^S$ o tempo característico de relaxação na região de superfície do poro.

Esta mesma equação pode ser escrita em função da relaxatividade $\rho_{1,2}$ do meio, definida por $\rho_{1,2} = \delta/T_{1,2}^S$. Para que a consideração acima seja válida é necessário que a difusão entre as camadas da superfície e a porção livre seja rápida o suficiente para que no intervalo de tempo de medida contabilize um valor médio de relaxação. Este caso é comumente chamado de *regime de difusão rápida*, um segundo caso denominado *difusão lenta* é estudo por Brownstein e Tarr.¹¹

No caso de difusão rápida a relaxação com a superfície não é tão intensa, e um conjunto de núcleos pode transitar para diferentes regiões do poro antes de estarem totalmente relaxados. Nessa condição a relaxação em um poro é espacialmente uniforme e assim monoexponencial e independente da forma do poro, e sua dependência geométrica se dá apenas devido à razão superfície e volume. E assim pode ser expresso por:

$$\left(\frac{1}{T_{1,2}} \right)_s = \rho_{1,2} \left(\frac{S}{V} \right)_{Poro} \quad (3.1.46)$$

A autodifusão do fluido é importante, pois devido a isto os núcleos das moléculas que constituem o fluido podem percorrer grandes distâncias, quando comparada a dimensões dos poros, e então relaxar devido a diferentes fatores, apresentando assim uma relaxação média. Dentre os fatores podem-se destacar gradientes internos devido à diferença de susceptibilidade do fluido e o material que constitui a superfície do poro, impurezas paramagnéticas localizadas na superfície do poro, e também a afinidade da parede com o fluido em questão, por exemplo, para o caso da água a superfície pode ser hidrofílica ou hidrofóbica, Figura 12.

Um caso do regime de difusão lenta é quando a relaxação ocorre nos grãos da superfície, mas o decaimento é controlado pelo tempo de transporte ao primeiro encontro com a superfície. Isso pode ocorrer devido o poro ser grande ou quando a interação com a superfície é muito intensa. Nesse caso tem-se em média que os núcleos relaxam no primeiro encontro com a superfície, ou seja, não possuem a mesma liberdade de transitar para diferentes pontos do poro enquanto contribuem para a magnetização total, e se torna extremamente dependente do ponto de origem.²⁵⁻²⁶

O decaimento referente à relaxação para um único poro pode ser multiexponencial, devido a relação entre o formato do poro e a difusão dos núcleos no meio. Esta dependência com a difusão permite que experimentos em diferentes condições de temperatura possam ser explorados para identificar o regime de difusão que o sistema se encontra, uma vez que existe uma dependência entre a difusão e temperatura. Portanto, os tempos de relaxação ser sensível à mudança de temperatura é um indicativo desta dependência com a difusão, conduzindo a conclusão de o sistema estar em um regime de difusão lenta.

Analisando o caso de difusão rápida em que o fluido de um único poro apresenta um decaimento monoexponencial, ou seja, independente da forma do poro, o decaimento pode ser escrito como na equação (3.1.2). Porém uma rede porosa real, como rochas, ossos, cerâmicas, o sinal de ressonância magnética nuclear é consequência da soma dos decaimentos presentes em diferentes poros.

Sabe-se que uma rede porosa real é, na maioria dos casos, formada por uma distribuição de poros e consequentemente o sinal de RMN é devida uma distribuição de tempos de relaxação.

Figura 12 – A relaxação em uma matriz porosa é, na maioria dos casos, devido à interação fluido/sólido e assim dependente de diversos fatores locais na matriz (distribuição de poros) ou mesmo de um único poro (impurezas magnéticas).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para analisar os sistemas de RMN aplica-se um modelo simples de rede porosa, em que o poro i , possui um tempo de relaxação T_{2i} , e é desconexo de todos os outros poros, desconsiderando qualquer possível troca entre os poros. Considerando os sítios independentes pode-se escrever a equação de Bloch para um sistema poroso como sendo:

$$M_{\perp} = \sum_i M_{0i} e^{-t/T_{2i}} \quad (3.1.47)$$

em que M_{0i} é a magnetização inicial do i -ésimo poro, e pode ser facilmente ilustrado como na Figura 13.

Considerando que a distribuição de tempos de relaxação seja contínua, é possível também escrever como sendo:

$$M_{\perp}(t) = \int_0^{+\infty} f(T_2) (e^{-t/T_2}) dT_2 \quad (3.1.48)$$

em que $f(T_2)$ é a distribuição de tempos de relaxação e a integral é definida no intervalo positivo pois os tempos de relaxação são estritamente positivos.

Com as técnicas de RMN é possível obter a relaxação da magnetização do sistema, e a partir de seu decaimento espera-se descobrir as diferentes taxas de relaxação, e assim

correlacionar com os diferentes tamanhos de poros. Porém é necessária uma ferramenta de inversão, e neste trabalho usou-se o software de ‘*Transformada Inversa de Laplace - iLT*’.

Figura 13 – (Esquerda) Representa diversos tamanhos de poros encontrados em uma projeção bidimensional de uma rocha. (direita) A transformada de Laplace para sinais representativos de cada poro individualmente e para um único decaimento, contendo a informação pré-defina no sinal simulado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O procedimento matemático de inversão utilizada para a construção do software usado neste trabalho foi primeiramente desenvolvida por S. W. Provencher²⁷⁻²⁸ e posteriormente apresentada por G. C. Borgia e colaboradores em 1998²⁹. Com o auxílio destes trabalhos um software foi desenvolvido pelo Dr. Marcel N. d' Eurydice em seu projeto de doutorado^{1, 30-31}, e a partir de então é usado na inversão dos dados experimentais do laboratório LEAR. Porém é importante ressaltar que a ferramenta de Inversão de Laplace é recente e muitos são os esforços para entender suas propriedades, visto que apesar das simplificações, assim como na maioria dos problemas de inversão, trata-se de um problema mal posto, em sua maioria por não apresentarem uma única solução, e serem sensíveis às condições iniciais.

3.6 Equação de Troca

Apesar das simplificações na análise da relaxação em meios porosos, muitos são os esforços para associar os dados de RMN com as propriedades de interconexões da rede porosa. Desde 1950 é dada atenção ao estudo da dinâmica de sistemas magnéticos via RMN com, por exemplo, o estudo da difusão após a descoberta dos ecos de Hahn (1950), a proposta

de Torrey (1956) acrescentando à equação de Bloch o termo referente à difusão em gradientes, e também o trabalho de McConnell³² em 1958 na área de espectroscopia de alta resolução de soluções, em que também complementou as equações de Bloch com termos referentes a possíveis trocas entre sítios do sistema que apresentam diferentes frequências de ressonância.

O artigo de McConnell tem suas considerações voltadas ao estudo das taxas de troca em reações químicas, mas nas últimas décadas com as novas ferramentas de análise para os dados experimentais, juntamente com uma maior capacidade computacional, as equações têm sido aplicadas na área de porosimetria. Isto possibilita estimar tempos de troca entre diferentes sítios em uma rede porosa, porém neste caso os sítios são diferenciados pela taxa de relaxação. Em muito dos casos o tempo de relaxação pode ser relacionado aos diferentes tamanhos de poros, como já mencionado, e este passa a ser um tempo de troca entre poros.

Diversos são os experimentos que se originaram devido aos trabalhos citados, no Capítulo 4 as sequências: Eco de Hahn, CPMG e $T_2 \times T_2$ *Exchange* serão descritas, cada uma destas possibilita medir parâmetros importantes da dinâmica do sistema, assim como o experimento de Campo de Gradiente Pulsado que permite medir o coeficiente de difusão de um fluido (D). Neste capítulo será vista uma breve descrição da técnica de $T_2 \times T_2$ *Exchange* para obter as curvas de evolução da magnetização, definindo alguns parâmetros e condições referentes à troca no sistema.

3.7 Equação de Bloch-McConnell em Fluidos

O experimento de RMN, $T_2 \times T_2$ *Exchange* segue como principal proposta adquirir valores referentes à troca entre sítios e sua descrição experimental pode ser vista na seção 4.4, neste ponto será dado apenas uma breve descrição, descrita por três estágios:

- *Primeiro Estágio*: pode ser denominado como um estágio de codificação, ou seja, um conjunto de núcleos é identificado de acordo com a taxa de relaxação característica durante um determinado tempo t_1 . Neste contexto, o trabalho é desenvolvido para o caso de dois sítios, ou seja, serão construídos meios porosos que possuem dois tempos característicos de relaxação, e a perspectiva é que este seja estendido para casos de multissítios.

- *Segundo Estágio*: uma vez que os núcleos são identificados em um sítio inicial, permiti-se a troca dos núcleos entre os diferentes sítios durante um tempo t_m , e para minimizar a perda de magnetização do sistema por T_2 , ela é colocada no eixo longitudinal. Um sistema real perderia magnetização apenas pelos efeitos de T_1 durante o tempo t_m , o que

não é considerado nas simulações uma vez que os efeitos de T_2 são exclusivamente por perda de fase entre os núcleos.

- *Terceiro Estágio:* após t_m a magnetização é colocada novamente no plano transversal e a perda de magnetização neste estágio é adquirida, possibilitando identificar o conjunto de núcleos ‘marcados’ que permaneceram no mesmo sítio (relaxam com a mesma taxa de origem) e os que difundiram para um/ou outro sítio (relaxam com a taxa característica do segundo sítio).

De forma geral define-se um sistema com N sítios, e cada sítio i possui uma taxa de relaxação longitudinal e transversal, $R_{1,2}^i = 1/T_{1,2}^i$, e também uma respectiva magnetização de equilíbrio M_0^i . As taxas de troca entre os sítios podem ser definidas a partir das equações diferenciais propostas por McConnell, equação (3.6.1) e (3.6.2), usa-se aqui a notação semelhante às adotadas nos artigos de Blumich¹⁵ e Does¹⁴, usados como base para o desenvolvimento matemático a seguir.

$$\frac{dM_{\perp}^i}{dt} = \sum_{j \neq i}^N \left(k_{ji} M_{\perp}^j - \left(k_{ij} + \frac{1}{T_2} \right) M_{\perp}^i \right) \quad (3.6.1)$$

$$\frac{dM_z^i}{dt} = \sum_{j \neq i}^N \left(k_{ji} M_z^j - \left(k_{ij} + \frac{1}{T_1} \right) M_z^i \right) \quad (3.6.2)$$

Os termos k_{ij} são as taxas de troca por unidade de tempo entre dois sítios, de origem no sítio i para o sítio j . É importante ressaltar que a transferência de magnetização em fluidos por efeitos que não a difusão molecular pode ser desprezada, o que nos permite visualizar a troca no sistema com as mesmas considerações propostas por Torrey em 1953. Assumi-se então estatisticamente equivalente as posições das moléculas e seus spins, ou seja, exclusivamente como um efeito de difusão molecular.

Inicialmente pode-se analisar a troca de moléculas por unidade de tempo e não a troca de magnetização, neste contexto, uma vez que não há nenhuma perda de partículas no sistema, a equação (3.6.2) pode ser escrita como:

$$\frac{dn^i}{dt} = \sum_{j \neq i}^N \left(k_{ji} n^j - k_{ij} n^i \right) \quad (3.6.3)$$

Considerando que o sistema está em equilíbrio térmico, o número total de partículas em cada sítio se conserva e sua variação temporal deve ser nula, respeitando a condição de

balanceamento detalhado, em que a taxa de transferência entre sítios deve ser equivalente, $k_{ij}n^i = k_{ji}n^j$. Visto que a magnetização total é uma relação direta com número de partículas no sistema, e que o termo de troca k age apenas para misturar as partículas no sistema sem produzir perda de magnetização, a relação deve ser válida também para a magnetização do sistema, ou seja, $k_{ij}M_0^i = k_{ji}M_0^j$.

Os termos referentes às taxas de relaxação e de troca no sistema podem ser escritos em sua forma matricial pelos termos $\mathbf{R}_{1,2}$ e $\mathbf{K}$:

$$\mathbf{R}_{1,2} = \begin{pmatrix} -1/\cancel{T_{1,2}^1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & -1/\cancel{T_{1,2}^N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K} = \begin{pmatrix} -\sum_{i \neq 1} k_{1i} & \cdots & k_{N1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{1N} & \cdots & -\sum_{i \neq N} k_{Ni} \end{pmatrix} \quad (3.6.4)$$

Define-se também o termo, $\mathbf{L}_{1,2} = \mathbf{R}_{1,2} + \mathbf{K}$, e assim as equações de troca podem ser redefinidas em uma forma mais compacta, por:

$$\frac{d\mathbf{M}_{\perp}}{dt} = \mathbf{L}_2 \mathbf{M}_{\perp}(t) \quad (3.6.5)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = L_1 (M_z(t) - M_0) \quad (3.6.6)$$

Como solução geral para essas equações, tem-se:

$$\mathbf{M}_{\perp}(t_1 + t_0) = e^{\mathbf{L}_2(t_1+t_0)} \mathbf{M}_{\perp}(t_0) \quad (3.6.7)$$

$$\frac{dM_z(t_1 + t_0)}{dt} = M_0 - e^{L_1(t_1+t_0)} [M_0 - M_z(t_0)] \quad (3.6.8)$$

As exponenciais são entendidas como um operador de evolução temporal, que produz uma magnetização em um tempo $(t_1 + t_0)$ dada à magnetização no tempo t_0 . De forma geral o operador exponencial pode ser expandido em função dos seus autovalores e autovetores:

$$\mathbf{e}^{L_{1,2}t} = \mathbf{U}_{L_{1,2}} \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_{L_{1,2}}^{(1)}t) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \exp(-\lambda_{L_{1,2}}^{(N)}t) \end{pmatrix} \mathbf{U}_{L_{1,2}}^{-1} \quad (3.6.9)$$

em que $\mathbf{U}_{L_{1,2}}$ é matriz de autovetores de $\mathbf{L}_{1,2}$, $\mathbf{U}_{L_{1,2}}^{-1}$ representa a matriz inversa, e λ_{L_i} os respectivos autovalores.

Capítulo 4 Métodos Experimentais de Relaxometria via RMN

4.1 Decaimento Livre de Indução (*Free Induction Decay – FID*)

Entre os diferentes métodos experimentais de RMN o FID (do inglês *Free Induction Decay*), ou *Decaimento Livre de Indução* em tradução recomenda pela Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (Auremn), pode ser considerado um dos mais simples. No tempo t_0 o sistema encontra-se em equilíbrio térmico e a magnetização resultante na direção $\hat{z}'$ do referencial girante, aplica-se no tempo t_1 um pulso de $\pi/2$ com relação à direção de origem $\hat{z}'$. Apesar de não ser representado na Figura 14, após o pulso espera-se um tempo t_d denominado tempo de atraso (*delay*), para assegurar que o pulso de excitação tenha se dissipado da bobina, e logo após este tempo que o sinal passa a ser adquirido pela mesma bobina.

Figura 14 – Sequência do experimento de FID e representação semiclássica da magnetização do sistema em três etapas: magnetização do sistema em equilíbrio térmico (t_0), magnetização após um pulso de $\pi/2$ (t_1) e a magnetização no tempo de aquisição (t_2).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Escolhe-se a representação semiclássica para ilustrar as sequências de pulsos por acreditar que essa seja uma forma didática. Considerando a magnetização resultante como um vetor que inicialmente encontra-se na direção $\hat{z}'$, devido o equilíbrio térmico e então analisar sua evolução no sistema de coordenadas girantes.

A direção do campo perturbativo é definida em dos eixos do plano transversal e de acordo com o produto vetorial é definida a direção final da magnetização. Na Figura 14

considerou-se um pulso de $\pi/2$ na direção $\hat{x}'$ e a magnetização inicial na direção $\hat{z}'$, devido ao produto vetorial $\mathbf{M}_0 \times \mathbf{B}_1$, a magnetização após o pulso deve ser encontrada na direção $\hat{y}'$.

Este experimento apesar de ser básico é fundamental para ajustar a frequência do campo perturbativo, que deve ser a mais próxima possível da frequência de Larmor, e também a duração do pulso de excitação (τ) que desloca a magnetização do eixo de equilíbrio para diferentes situações de importância para RMN, por exemplo, os pulsos de $\pi/2$ e π .

A Figura 7 ilustra dois casos, o primeiro a excitação não está em ressonância com o sistema, e por isso na respectiva transformada o sinal aparece deslocado da frequência de transmissão localizada na origem do espaço de frequência. No segundo caso a frequência de excitação é redefinida considerando esse deslocamento e observa-se o caso de ressonância entre o campo perturbativo e o sistema magnético em questão.

Figura 15 – A transformada de Fourier do sinal de FID em função da duração do pulso de excitação, passando pela condição de mínimo (inversão total da magnetização) e condição de máximo do sinal (magnetização total no plano transversal).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 15 é um exemplo do experimento de rotina para calibrar os pulsos, em que a duração do pulso de rf é variada para encontrar a situação que a magnetização é máxima (pulso de $\pi/2$) e mínima (pulso de π). A situação em que o sinal é máximo é devida à magnetização total encontrar-se no plano transversal, largura de pulso para $\pi/2$, e analogamente o ponto em que o sinal é mínimo é quando a inversão do sinal é completa, ou seja, não existe componente da magnetização no plano transversal, pulso de π ou de inversão.

O decaimento obtido pelo experimento de FID é devido a diversos fatores do meio, e apesar de ser um reflexo da defasagem (relaxação transversal), não reflete apenas os tempos de relaxação T_2 relacionados à amostra. Durante a análise dos mecanismos de relaxação uma das considerações é a existência de uma aleatoriedade devido à agitação térmica, porém um

dos fatores no experimento de FID é o ganho de fase dado a inviabilidade de produzir um campo estático $\mathbf{B}_0$ homogêneo.

Para exemplificar esse efeito considere que devido a não homogeneidade do campo externo, os valores esperados de $\mathbf{B}_0(\mathbf{r})$ resultem uma distribuição gaussiana centrada no módulo do campo proposto ($|\mathbf{B}_0|$). A distribuição de frequências do sistema é diretamente proporcional à $\mathbf{B}_0(\mathbf{r})$.

A magnetização total do sistema é dada pela contribuição individual de cada núcleo, ω_n , e a magnetização total do sistema deve ser dada por:

$$M(t) = \gamma \hbar \sum_{n=1}^N a_n e^{i(\omega_n t)} \quad (4.1)$$

$$M_x(t) = \text{Re}(M(t)) = \gamma \hbar \sum_{n=1}^N a_n \cos(\omega_n t) \quad (4.2)$$

$$M_y(t) = \text{Im}(M(t)) = \gamma \hbar \sum_{n=1}^N a_n \sin(\omega_n t) \quad (4.3)$$

em que cada núcleo terá sua fase ω_n seguindo a função normal já definida, em um sistema de N núcleos. O espectro de frequência é dado pela transformada de Fourier do sinal, e neste caso é conhecido que a transformada de Fourier de uma gaussiana resulta em outra gaussiana, e assim espera-se que o sinal de FID para um campo não homogêneo (modelo gaussiano) deve ser um decaimento gaussiano, ou seja, proporcional à e^{-t^2} , que decai mais rápido que o esperado pelas equações de Bloch, e^{-t} . Nas próximas secções serão apresentados os métodos que levaram à sequência que possibilita obter o tempo de relaxação transversal T_2 , minimizando estes efeitos.

Para um campo homogêneo em que a magnetização decai exclusivamente pelas interações presentes no fluido, em um fluido homogêneo e isotrópico, seu decaimento deverá respeitar as equações de Bloch e decair de forma monoexponencial (e^{-t}). Para um decaimento puramente exponencial, o espectro de frequência deverá ser uma lorentziana, por consequência da transformada de Fourier, e um dos métodos para medir a homogeneidade do campo magnético externo é aproximar o espectro por um termo de contribuição gaussiana e um termo de contribuição lorentziana e encontrar os fatores de proporcionalidade.

Figura 16 – Simulação de um decaimento de FID para um campo não homogêneo, e uma aproximação por uma função gaussiana, e também a distribuição dos respectivos valores esperados da frequência de cada núcleo.

Fonte: Adaptado de MONTRAZI.¹⁷

4.2 Inversão-Recuperação

A sequência de pulsos de Inversão-Recuperação (IR) é um dos métodos mais utilizados para obter o tempo de relaxação longitudinal T_1 do sistema. Consiste em aplicar um pulso de π , ou seja, uma inversão completa da magnetização e após um tempo de evolução τ_i medir a intensidade do sinal, e com sucessivos experimentos de diferentes τ_i mapear a evolução temporal da componente longitudinal da magnetização.

Como mencionado anteriormente, o sinal obtido na sonda de rf é devido à oscilação da magnetização no plano transversal, ou seja, quando a magnetização está localizada na direção $\hat{z}'$ não existe indução de corrente na bobina de rf. Portanto, a sequência completa de IR consiste no pulso de inversão, um tempo τ_i de evolução do sistema e um pulso de $\pi/2$ para a magnetização ser adquirida ao plano transversal pelo FID, em que a intensidade do sinal é proporcional à magnetização total do sistema no tempo $t_2 = t_0 + \tau_i$.

Para descrever a evolução da magnetização após a inversão, $M_z(0) = -M_0$, deve ser usada a relação de Bloch, Equação (3.1.1), que considerada a condição inicial deste caso, de ser dada por:

$$M_z(\tau_e) = M_0(1 - 2e^{-(\tau_e)/T_1}) \quad (4.4)$$

Durante o tempo de aquisição no plano transversal a magnetização sofre efeitos de relaxação devida à perda de fase e também por repopulação dos níveis de energia, e dados esses efeitos, para mapear a evolução da magnetização com o tempo τ_i esta sequência é

repetida para cada ponto. É necessário, antes de reiniciar o experimento para aquisição dos pontos subsequentes de evolução, esperar um tempo de $5T_1$ após a aquisição, tal que o sistema volte ao equilíbrio térmico, Equação (4.5).

Figura 17 – Sequência de pulsos do experimento de Inversão Recuperação (IR), e a representação semiclassical: magnetização do sistema em equilíbrio térmico (t_0), magnetização após um pulso de π (t_1) e a magnetização após o tempo de inversão τ_i seguido do pulso de $\pi/2$ e aquisição (t_2).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o caso dos experimentos serem feitos em um meio poroso, um dos tempos de T_1 do fluido que preenche a matriz porosa deve ser menor ou igual ao tempo de relaxação longitudinal do fluido livre. Por ser desconhecido o maior tempo de relaxação longitudinal do sistema é comum esperar $5T_1^{livre}$ para repetir os experimentos, garantindo que o sistema tenha alcançado a condição de equilíbrio, Equação (4.5).

$$M_z(5T_1) = M_0(1 - 2e^{-(5T_1)/T_1}) = 0,99998M_0 \quad (4.5)$$

Em muitos sistemas porosos a relação entre o sinal obtido e o ruído devido a diferentes fatores externos não é muito alto e é comumente contornado por obter uma média de amostragem, fazendo n aquisições para cada tempo τ_i de interesse. Fazendo com que estes experimentos sejam longos, uma vez que para cada aquisição esperasse $5T_1^{livre}$.

Figura 18 – Mapeamento da magnetização com relação ao tempo de inversão τ_i . Em uma primeira execução do experimento obtêm-se τ_0 , após um tempo para o sistema voltar ao equilíbrio térmico é executado novamente com um tempo τ_1 , e assim consecutivamente mapeando toda a recuperação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Eco de Hahn e CPMG

Entre os mais importantes métodos de RMN está a sequência desenvolvida por Carr-Purcel-Meiboom-Gill (CPMG)¹²⁻¹³. Usada para medir o tempo de relaxação transversal minimizando os termos devido à difusão e não homogeneidade do campo estático $\mathbf{B}_0$. Para construir a sequência de CPMG é necessário antes entender o elemento básico deste experimento, o spin-eco de Hahn.

Este efeito foi observado experimentalmente pela primeira vez em 1950 por Erwin Hahn (eco de Hahn)²⁰ e pode ser considerada uma das mais significantes contribuições em ressonância magnética, que possibilitou um grande desenvolvimento nos métodos pulsados. Hahn utilizou uma sequência em que primeiro aplica-se um pulso de $\pi/2$, base para o experimento de FID, e após um tempo de τ aplica-se um segundo pulso de π seguido da aquisição. Nos dados adquiridos é observado a recuperação e decaimento de um sinal no tempo 2τ , e este é o sinal de spin-eco.

Com o uso do diagrama, Figura 19, é possível representar o processo de refocalização dos spins após o segundo pulso π , e a respectiva recuperação da magnetização.

Uma vez que um núcleo se encontra orientado no plano transversal, este executa um movimento de precessão por efeito do campo estático externo $\mathbf{B}_0$. No referencial girante se todos os spins possuísem a mesma frequência ω_0 , estes se manteriam em fase na direção inicial, porém observou-se nos capítulos anteriores que devido às interações das partículas e a não homogeneidade do campo externo, cada partícula deverá apresentar uma perturbação, e assim diferentes frequências.

Figura 19 – (Esquerda) Diagrama da evolução da magnetização em um experimento de eco de Hahn, e à Direita a sequência de Eco de Hahn e o sinal esperado, em linha cheia o sinal sem considerar a relaxação e em linha pontilhada a atenuação do sinal devido os mecanismos de relaxação.

Fonte: Elaborado pelo BONAGAMBA.¹

Considerando que o campo externo possa ser escrito pela soma de dois termos: homogêneo e não homogêneo, $\mathbf{B}_0 + b(r)$, tem-se no referencial girante:

$$\mathbf{B}_{eff} = (\omega - \omega_0 - \gamma b(r)) \hat{z} \quad (4.6)$$

$$\omega' = \gamma b(r) \quad (4.7)$$

Portanto, devido à falta de homogeneidade do campo estático cada spin terá uma frequência diferente, e assim a perda de coerência. Durante o primeiro estágio, um núcleo de frequência ω' deverá ter uma defasagem $\theta_1 = \tau \omega'$. Depois de aplicado um pulso de π , existe uma inversão da magnetização, e consequente uma inversão no seu movimento de precessão, Equação (2.28). Neste contexto, durante um segundo intervalo de τ o núcleo deverá ter uma defasagem dada por $\theta_2 = -\tau \omega'$. Se o sinal é adquirido durante esse segundo processo, visto que a magnetização tenderá a se alinhar novamente na direção inicial ($\theta_1 + \theta_2 = 0$), esta deverá passar novamente por um ponto de máximo no tempo de τ após o pulso de π , ou seja, deverá aparecer o eco de spin.

A intensidade do eco deveria ser igual à intensidade inicial se a refocalização fosse completa, porém apenas a defasagem dada pela não homogeneidade de campo que se

¹ Elaborado pelo orientador Dr. Tito J. Bonagamba.

recupera, em quanto que a perda de fase devido à interação dos núcleos se mantém devido a sua aleatoriedade espacial e temporal, portanto, a intensidade é menor que inicialmente.

O eco de spin no tempo de 2τ considerando o decaimento devido a relaxação deveria ser dado por $I(2\tau) = e^{-2\tau/T_2}$, porém Hahn observou que existia uma maior atenuação do eco quanto o esperado, e esta variação aumentava com os tempos de τ escolhidos.

Para recuperar toda a magnetização perdida devido a não homogeneidade de campo era necessário que os núcleos tivessem a mesma velocidade angular durante o tempo de 2τ , mas devido a difusão translacional dos núcleos, estes migram para diferentes pontos, entre o primeiro e segundo estágio. Com diferentes frequências nos dois estágios, a defasagem total passa a ser não nula, $(\theta_1 + \theta_2 \neq 0)$, e assim possuindo uma refocalização menos efetiva.

Com a contribuição de Torrey foi possível encontrar a dependência da perda de coerência em função de um gradiente associado, por exemplo, a não homogeneidade de campo, levando em consideração também a difusão e o tempo para obter o eco ($\tau_{eco} = 2\tau$):

$$\frac{1}{T_2^{Medido}} = \frac{1}{T_2^{DD}} + \frac{1}{T_1} + D(\gamma G \tau_{eco})^2 \quad (4.8)$$

em que D é a constante de difusão do fluido e G o gradiente pelo qual o núcleo difundiu durante no processo de refocalização. Assim o tempo de decaimento medido deve ser proporcional, em uma primeira aproximação, à interação dipolar no fluido, à recuperação longitudinal da magnetização e ao efeito de difusão do fluido em um gradiente.

Em porosimetria nos melhores casos de homogeneidade do campo estático, como o fluido está preenchendo regiões de uma matriz porosa o campo interno aos poros não devem ser uniformes, devido à existência de gradientes internos.

A técnica proposta por Carr - Purcell (CP)¹² reduziu drasticamente o efeito da difusão molecular, porém efeitos de imperfeição nos pulsos de π e $\pi/2$ ainda eram significativos, e então Meiboom e Gill (MG)¹³ complementaram o método, com o que hoje é conhecido por ciclagem de fase, levando ao que hoje é conhecido por CPMG, Figura 20. A ciclagem de fase permite que imperfeições nos inúmeros pulsos de π , que eram acumulativos nas técnicas de CP, se cancelem nos ecos pares.

Para explicar a sequência de CPMG é interessante dividi-la em estágios, e assim ressaltar a importância de cada avanço que foi incorporado ao método. Porém, de uma forma mais simples, a técnica de CPMG consiste em obter uma sequência de ecos de Hahn nos

tempos de $[2\tau, 4\tau, \dots, n\tau]$, mapeando o decaimento da relaxação de T_2 e também minimizando o efeito de difusão.

Figura 20 – Sequência de CPMG.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA.¹

A primeira fase da sequência de CPMG é basicamente o que foi proposto por Hahn. Aplica-se um pulso de $\pi/2$ e a magnetização é levada para o plano transversal, e passado um tempo de τ é aplicado o pulso de π para a refocalização. A segunda fase consiste em fazer o que comumente se denomina por trem de pulsos. Após ser aplicado o primeiro pulso de refocalização, um eco deve surgir no tempo de 2τ , e novamente desaparecer devido a perda de fase do sistema, e se no tempo de 3τ mais um pulso de refocalização for aplicado outro eco deve surgir no tempo de 4τ , e esse processo deve se repetir até que o decaimento todo seja mapeado, ou seja, até que a magnetização no plano transversal seja nula, Figura 21.

A ideia de aplicar uma sequência de pulsos e mapear o decaimento foi inicialmente proposta por Carr e Purcell, e isso permite que a refocalização se dê sempre com relação ao último pulso aplicado, ou seja, mesmo para os últimos ecos o tempo de refocalização é $\tau_{eco} = 2\tau$. Isso possibilita que com a escolha de tempos curtos entre ecos minimize o efeito dado pelo termo referente aos gradientes internos ou de não homogeneidade.

Figura 21 – Resultado de um experimento de CPMG de 16 mil ecos e tempo entre ecos de 1ms. O núcleo de interesse são hidrogênios presentes na água, num campo de aprox. 0,5 T e, portanto, frequência em torno de 20 MHz. Considerou-se apenas a amplitude dos ecos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 $T_2 \times T_2$ Exchange

Em RMN para compreender os processos dinâmicos, métodos multidimensionais são usados e entre estes experimentos o $T_2 \times T_2$ Exchange¹⁴⁻¹⁵ ganhou atualmente um grande destaque, sendo uma das principais técnicas bidimensionais, potencialmente útil para a análise de quantidades correlacionadas à permeabilidade do meio, e compreensão dos processos dinâmicos. Originou-se das teorias propostas por McConnell³² para o estudo da dinâmica em reações químicas, e posteriormente aplicada em porosimetria por Jing-Huei Lee (1993)³³.

Figura 22 – Representação de um sistema de multiporos e tempos de relaxação em difusão rápida, correlacionados aos tamanhos de poros. Na imagem observa-se uma distribuição dos tamanhos de poros, e para um sistema de poros conectados, o experimento de $T_2 \times T_2$ Exchange deverá apresentar picos de correlação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse experimento permite analisar a dinâmica das moléculas do fluido imerso nos meio porosos, correlacionando os valores dos tempos de relaxação transversal apresentados por um mesmo conjunto de moléculas em diferentes intervalos de tempo, Figura 22.

O experimento de RMN, $T_2 \times T_2$ Exchange, foi previamente descrito na seção 3.6 e neste capítulo serão apresentados a sequência de pulsos, Figura 23, e equações de evolução da magnetização considerando os termos de troca para um sistema de 2-sítios, que pode ser facilmente generalizado.¹⁵

O primeiro conjunto de pulsos da sequência consiste de uma CPMG em que a quantidade m de ecos é variável, ou seja, em um tempo t_0 é aplicado um pulso de $\pi/2$ e com a magnetização no plano transversal, é aplicado m pulsos de π de refocalização, em que $m = m_1, m_2, \dots, m_{max}$, totalizando um tempo t_1 nesta fase da sequência. Finalizando este primeiro estágio com um segundo pulso de $\pm\pi/2$ no tempo $(t_0 + t_1)$, o que retorna a magnetização para o plano longitudinal.

Figura 23 – Sequência de pulsos para a técnica $T_2 \times T_2$ Exchange. Esta sequência possui três estágios principais, dois estágios (t_1 e t_2) onde ocorre a relaxação transversal do sistema, e um terceiro estágio que os correlaciona (t_m – tempo de troca/mistura em que a relaxação transversal é suprimida).

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA.¹

Com as equações de Bloch-McConnell, em t_0 o sistema está em equilíbrio térmico e a magnetização é:

$$\mathbf{M}(t_0) = M_0 \hat{z} \quad (4.9)$$

Considerando a evolução durante o primeiro estágio, o sistema relaxa parcialmente durante a primeira CPMG e resulta em $\mathbf{M}(t_0 + t_1)$, e assim após o pulso de $\pm\pi/2$ a magnetização do sistema deve ser dada na direção $\hat{z}$ por:

$$\mathbf{M}(t_0 + t_1) = (e^{-L_2 t_1} M_0) \hat{z} \quad (4.10)$$

em que, $L_2 = R_2 + K$, considerando no caso mais geral a relaxação transversal e troca de magnetização do sistema, e $(e^{-L_2 t_1})$ é o operador exponencial de acordo com o definido na seção 3.6 .

Após o pulso de $\pm\pi/2$ a magnetização permanecerá armazenada na direção $\pm\hat{z}$ por um tempo t_m , que recebe o nome de tempo de mistura devido aos processos dinâmicos dos núcleos. Durante t_m ocorre a difusão dos núcleos, permitindo que estes se desloquem entre regiões com diferentes características magnéticas, ou seja, diferentes tempos de relaxação. Com isso haverá uma mistura dos núcleos de diferentes sítios em tempos t_m suficientemente

longos e necessários para correlacionar os valores de relaxação transversal apresentados no primeiro e terceiro estágio que segue.

O terceiro estágio é a sequência de pulsos para aquisição da magnetização, e trata-se de uma CPMG de n ecos, em que n é fixo, igual a m_{max} , e suficientemente grande para que a magnetização seja completamente atenuada. Durante o processo de mistura existe apenas o processo de relaxação longitudinal, e no tempo de $(t_0 + t_1 + t_m)$, o sinal será expresso por:

$$\mathbf{M}_z(t_0 + t_1 + t_m) = \mathbf{M}_0 - e^{-L_1 t_m} [\mathbf{M}_0 \pm \mathbf{M}_z(t_0 + t_1)] \quad (4.11)$$

em que, $L_1 = \mathbf{R}_1 + \mathbf{K}$, e o sinal de $\pm$ é usado de acordo com a direção $\pm \hat{z}$ que a magnetização está em $(t_0 + t_1 + t_m)$.

Para entender a importância de considerar as duas possibilidades de armazenar a magnetização, primeiro deve ser apresentada a evolução temporal da magnetização adquirida na durante a CPMG de aquisição dos dados:

$$\mathbf{M}(t_0 + t_1 + t_m + t_2) = e^{-L_2 t_2} \left\{ \mathbf{M}_0 - e^{-L_1 t_m} [\mathbf{M}_0 \pm \mathbf{M}_z(t_0 + t_1)] \right\} \quad (4.12)$$

Aplicando a distributiva, a equação poderá ser escrita em função de três termos:

$$\mathbf{M}(t) = e^{-L_2 t_2} \mathbf{M}_0 - e^{-L_2 t_2} e^{-L_1 t_m} \mathbf{M}_0 \mp e^{-L_2 t_2} e^{-L_1 t_m} e^{-L_2 t_1} \mathbf{M}_0 \quad (4.13)$$

O último termo correlaciona a relaxação dos núcleos do primeiro estágio e a relaxação na aquisição, dado um tempo t_m de dinâmica do sistema. É possível notar que este termo pode ser escrito de forma a representar um núcleo para a Transformada Inversa de Laplace bidimensional:

$$\mathbf{M}(t_1, t_2, t_m) = \iint s(L_1, t_m) e^{-L_2 t_1} e^{-L_2 t_2} dL_2 + \varepsilon(t_1, t_2) \quad (4.14)$$

Essa equação reflete a necessidade de considerar apenas as partículas que não relaxaram por T_1 no processo de mistura, que permitem correlacionar e analisar a dinâmica do sistema de acordo com a mistura da relaxação restante. Note que o terceiro termo da Equação (4.13) está na forma esperada, e para observar a evolução deste termo é necessário

duas aquisições do experimento, primeiramente armazenado em $-\hat{z}$ e posteriormente em $+\hat{z}$, e com a subtração dos sinais obtêm-se:

$$\mathbf{M}(t) = 2e^{-L_2 t_2} e^{-L_1 t_m} e^{-L_2 t_1} \mathbf{M}_0 \quad (4.15)$$

Na maioria dos casos a troca é desconsiderada durante os estágios de CPMG, desde que a escala do tempo de troca entre sítios é maior que a escala do tempo característico de relaxação.

No trabalho publicado por Blümich em 2010 além de abordar uma análise de multissítios, também apresenta aproximações possíveis para o experimento de $T_2 \times T_2$. Na Tabela 2 são apresentados duas das considerações. A primeira admite-se que a escala do tempo de troca é muito maior que a de relaxação, portanto, a troca pode ser desconsiderada nos estágios 1 e 3, e relevante apenas no tempo de mistura do experimento. O segundo caso apresentado é a forma mais geral, em que ambos, relaxação e troca são considerados em todos os estágios do processo, necessários quando as duas escalas forem comensuráveis.

Através das relações apresentadas na Tabela 2 é possível encontrar a evolução de quatro termos referentes às diferentes dinâmicas do sistema. Os termos referentes aos núcleos que não trocam entre os regimes de relaxação, e termos referentes aos núcleos que passam por tal mudando de regime.

A evolução de cada termo deverá ser dependente da magnetização inicial de cada sítio do sistema, dos tempos de relaxação transversal, longitudinal e dos tempos característicos de troca. Para limitar os graus de liberdade que estas expressões possam apresentar, algumas dessas quantidades são conhecidas e, portanto, parâmetros de entrada para obter uma aproximação da curva teórica e experimental.

Tabela 2 – Dois dos possíveis regimes definidos pelas relações entre os tempos de relaxação e troca do sistema. O primeiro é para um regime em que a troca é lenta o suficiente para não influenciar no primeiro e último estágio, e o segundo o caso mais geral em que a troca deve ser considerada em todos os estágios.

	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio
1º	$e^{-[R_2]t_1}$	$e^{-[R_1+K]t_m}$	$e^{-[R_2]t_2}$
2º	$e^{-[R_2+K]t_1}$	$e^{-[R_1+K]t_m}$	$e^{-[R_2+K]t_2}$

Fonte: Adaptado de BLUMICH.¹⁵

4.4.1. $T_2 \times T_2$ *Exchange* para um Sistema de 2-sítios

As redes porosas reais possuem em sua maioria uma distribuição de poros, que em um regime de difusão rápida, é indiretamente adquirido através da distribuição dos tempos de relaxação ($T_{1,2}$). Considerando a existência de uma distribuição nos regimes de relaxação, consequentemente apresentará uma distribuição de taxas de troca k , em um sistema bem conectado. Porém ainda são grandes os esforços para entender e correlacionar todas as informações de um meio poroso mais complexo com os dados de RMN. Para contornar estes problemas e explorar técnicas mais avançadas de RMN meios porosos bem comportados tem sido propostos e construídos, com destaque para as cerâmicas de alumina, com poros induzidos por agentes porogênicos.

Atualmente a amostra de cerâmica de alumina é explorada em laboratório por estas técnicas experimentais. Esta amostra apresenta dois sítios bem diferenciados, tornando-a um sistema bem comportado e simples. Assim, esta amostra permite uma análise mais completa dos resultados e também o estudo das possíveis correlações entre os parâmetros físico-químicos do sistema e as taxas de trocas encontradas.

Um sítio é o conjunto de poros com tamanho da ordem de unidades de micrometro e o segundo sítio formado por poros da ordem de centenas de micrometro. Cada sítio apresenta um tempo de relaxação característico e a técnica de $T_2 \times T_2$ *Exchange* é um dos focos de estudo para inferir a dinâmica existente entre estes dois sítios.

Em um sistema de 2-sítios, as matrizes de troca e de relaxação são escritas da seguinte forma:

$$\mathbf{R}_{1,2} = \begin{pmatrix} -1/T_{1,2}^A & 0 \\ 0 & -1/T_{1,2}^B \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K} = \begin{pmatrix} -k_{AB} & k_{BA} \\ k_{AB} & -k_{BA} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

por conveniência, definem-se os dois sítios como A e B, para diferirem dos índices referentes aos tempos de relaxação. O operador exponencial de evolução $e^{L_{1,2}}$, também deve ser de dimensões 2×2 :

$$\mathbf{e}^{L_{1,2}t} = \begin{pmatrix} a_L & b_L \\ c_L & d_L \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

Definindo os autovalores de $L_{1,2}$:

$$\lambda_{\pm} = \frac{T_{1,2}^A + T_{1,2}^B + T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{AB} + T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{BA} \pm \beta}{2(T_{1,2}^A T_{1,2}^B)} \quad (4.18)$$

$$\beta = \left\{ \left(T_{1,2}^A + T_{1,2}^B + T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{AB} + T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{BA} \right)^2 - 4 T_{1,2}^A T_{1,2}^B \left[T_{1,2}^A k_A + T_{1,2}^B k_B + 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

Tem-se que as componentes do operador exponencial evolução devem ser dadas por:

$$a_L = \frac{1}{2\beta} \left[T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{AB} (e^{-\lambda_{+}t} - e^{-\lambda_{-}t}) + T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{BA} (e^{-\lambda_{-}t} - e^{-\lambda_{+}t}) + T_{1,2}^A (e^{-\lambda_{+}t} - e^{-\lambda_{-}t}) + T_{1,2}^B (e^{-\lambda_{+}t} - e^{-\lambda_{-}t}) + \beta (e^{-\lambda_{+}t} + e^{-\lambda_{-}t}) \right] \quad (4.20)$$

$$b_L = \frac{k_{BA}}{\beta} T_{1,2}^A T_{1,2}^B (e^{-\lambda_{-}t} - e^{-\lambda_{+}t}) \quad (4.21)$$

$$c_L = \frac{k_{AB}}{\beta} T_{1,2}^A T_{1,2}^B (e^{-\lambda_{-}t} - e^{-\lambda_{+}t}) \quad (4.22)$$

$$d_L = \frac{1}{2\beta} \left[T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{AB} (e^{-\lambda_{-}t} - e^{-\lambda_{+}t}) + T_{1,2}^A T_{1,2}^B k_{BA} (e^{-\lambda_{+}t} - e^{-\lambda_{-}t}) + T_{1,2}^A (e^{-\lambda_{+}t} - e^{-\lambda_{-}t}) + T_{1,2}^B (e^{-\lambda_{-}t} - e^{-\lambda_{+}t}) + \beta (e^{-\lambda_{+}t} + e^{-\lambda_{-}t}) \right] \quad (4.23)$$

As equações que descrevem o operador exponencial são gerais, e devem ser usadas para descrever a evolução da magnetização nos intervalos de tempos que a relaxação e troca coexistem.

Para um sistema de 2-sítios, definido uma sequência de tempos de mistura, é possível mapear as intensidades de correlação entre os sítios, e encontrar os tempos característicos de troca por um ajuste da curva. Para encontrar a equação de evolução das correlações, as Equações (4.15) e (2.15), podem ser escritas como:

$$\begin{pmatrix} M_A(t) \\ M_B(t) \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} e^{-t_1/T_{2A}} & 0 \\ 0 & e^{-t_1/T_{2B}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{L_1, t_m} & b_{L_1, t_m} \\ c_{L_1, t_m} & d_{L_1, t_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-t_2/T_{2A}} & 0 \\ 0 & e^{-t_2/T_{2B}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_A^0 \\ M_B^0 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

em que os termos referentes ao primeiro e terceiro estágio se simplificam por ser desprezado a troca existente, assim sendo já diagonais. A magnetização total do sistema deverá ser dada pela soma da contribuição de cada sítio (A e B). De forma geral a evolução da magnetização deve ser dada por:

$$M_A(t) = 2e^{-t_1/T_{2A}} (a_{L_1, t_m} e^{-t_2/T_{2A}} M_A^0 + b_{L_1, t_m} e^{-t_2/T_{2B}} M_B^0) \quad (4.25)$$

$$M_B(t) = 2e^{-t_1/T_{2B}} (c_{L_1, t_m} e^{-t_2/T_{2A}} M_A^0 + d_{L_1, t_m} e^{-t_2/T_{2B}} M_B^0) \quad (4.26)$$

É possível notar que a evolução de cada pico é dada por um dos termos do operador exponencial considerado durante o estágio de mistura. A magnetização dos núcleos que não participaram da troca entre os sítios ($A \rightarrow A$ e $B \rightarrow B$) são dados pelos termos da diagonal principal do operador exponencial, enquanto que os picos referentes aos termos de troca ($A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$) são dados em função dos outros termos, que para o caso mais simples de 2-sítios passa a ser a diagonal secundária. A transformada inversa de Laplace bidimensional permite então extrair estas componentes de correlação.

A Figura 24 ilustra a evolução da intensidade dos picos de correlação em função do tempo de mistura do sistema para um problema de 2-sítios. Os decaimentos são obtidos computacionalmente através de simulações numéricas da Equação (4.15), considerando a aproximação para tempos de troca maiores que o tempo de relaxação. Os dados são processados pelo programa de inversão 2D desenvolvido pela empresa Schlumberger, que colabora com o LEAR.

Figura 24 – Resultado esperado pelo experimento de $T_2 \times T_2$ *Exchange* para a evolução das intensidades de correlação. Em (a) é exibido a evolução da intensidade dos núcleos que não trocam entre sítios, e em (b) a evolução da intensidade dos que participam efetivamente da troca. A magnetização vai à zero em ambos os gráficos devido aos efeitos de relaxação por T_1 , diferente do que esperasse para as simulações, em que não existe T_1 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 5 Simulação da Relaxação Transversal e Difusão Translacional do Fluido

5.1 Modelo de Relaxação Transversal

A relaxação transversal dos núcleos de um fluido homogêneo e isotrópico deve refletir um decaimento monoexponencial da magnetização resultante e um tempo característico do decaimento dado pela equação (4.8). Porém, o termo referente à perda por não homogeneidade do campo externo aplicado é considerado desprezível se o experimento de CPMG possuir tempo entre ecos curtos o suficiente, e assim restam apenas as componentes proporcionais ao ganho de fase devido à interação dipolar dos núcleos, discutida no modelo BPP, e o tempo de recuperação da distribuição de Boltzmann dos spins em seus estados quânticos.

$$\frac{1}{T_2^{Medido}} = \frac{1}{T_2^{fase}} + \frac{1}{T_1} \quad (5.1)$$

O mecanismo de relaxação proposto na simulação consiste em perda de fase entre os spins das partículas, ou seja, não possui uma representação direta da recuperação por T_1 por repopulação dos níveis de energia. Porém, este modelo proporciona um decaimento monoexponencial, e que os parâmetros do ganho de fase podem ser escritos em função do tempo T_2 medido, e assim é interpretado como a reflexão de ambos os mecanismos de relaxação.

A simulação foi desenvolvida com base nos estágios propostos na construção de uma sequência de CPMG. O primeiro passo na sequência de CPMG é aplicar um pulso de $\pi/2$ para que a magnetização resultante se oriente, por exemplo, na direção $\hat{x}$ do plano transversal. Assumindo que Φ_j é o ângulo da orientação da j -ésima partícula e a direção $\hat{x}$ seja no referencial girante, a magnetização resultante na direção $\hat{x}$ será descrita por:

$$M(t) = \sum_{j=1}^N a_j (\cos(\Phi_{j,t})\hat{x} + \sin(\Phi_{j,t})\hat{y}) = M_0 \left\langle e^{i\Phi_{j,t}} \right\rangle \quad (5.2)$$

em que $\Phi_{j,t}$ o ângulo da j -ésima partícula no instante t de medida, $\langle e^{i\Phi_{j,t}} \rangle$ a média sobre todas as partículas e a_j considerado constante e portanto, $\sum a_j = M_0$.

Sabe-se que as interações presentes no fluido produzem um campo perturbativo e aleatório, e com isso a fase ganha por esta perturbação deverá preservar tal característica aleatória no tempo. Considere que o sistema tenha evoluído por um tempo t_1 a partir da condição de equilíbrio, e cada partícula tenha sentido um campo B_j nesse intervalo de tempo, que difere do campo estático aplicado apenas pelo fator perturbativo b_j :

$$\omega_j = \gamma B_j = \gamma(B_0 + b_j) = \omega_0 + \varphi_j \quad (5.3)$$

A frequência de Larmor deve ser diferente para cada núcleo, e φ_j o respectivo ganho de fase da j -ésima partícula. Considerando a evolução do sistema, sendo φ_j uma variável aleatória e uma ocorrência para a fase da partícula j nos instantes $(t_0, t_1, t_2, \dots, t_n)$, esta pode ser então classificada como $\varphi_{j,t}$, em que se fixa uma fase para a j -ésima partícula no instante t .

As N partículas simuladas são consideradas independentes, e o ganho na fase acontece a cada iteração da simulação, regido por uma determinada função densidade de probabilidade (fdp). Considerou-se para este modelo uma função normal de média zero, e variância dada em função do tempo T_2 de relaxação do fluido, para a fdp. Desta forma a fdp é escrita como:

$$\rho(\sigma, \mu = 0, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\varphi)^2}{2\sigma^2}} \quad (5.4)$$

em que σ^2 é a variância e μ o valor médio considerado nulo. A fase final de uma única partícula em um tempo $t = t_n$ deverá então ser dada pela soma das fases de cada interação:

$$\Phi_i = \sum_{t=1}^n \varphi_{it} \quad (5.5)$$

O teorema do Limite Central diz que seja μ_j e σ_j^2 as médias e variâncias, respectivamente, de N variáveis aleatórias $(X_j, j = 1, 2, \dots, N)$ que podem ter densidades de

probabilidade arbitrárias, a soma delas $Y_N = X_1 + X_2 + \dots + X_N$ terá média $\mu_N = \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N$ e variância $\sigma_Y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2 + \dots + \sigma_{X_N}^2$. Para o problema discutido anteriormente a fase final da partícula é dada pela soma de variáveis aleatórias e assim também será uma variável aleatória, e pelas propriedades definidas no Teorema do Limite Central é importante notar que manterá uma média nula, $\mu_\Phi = 0$, e uma variância $\sigma_\Phi^2 = n\sigma_\varphi^2$, dado que todas são regidas por uma mesma fdp.

Agora uma segunda propriedade pode ser aplicada na Equação (5.2), visto que se trata do valor médio de uma função exponencial complexa de fase aleatória, como a densidade de probabilidade é dada por uma função gaussiana, em geral pode ser escrito por:

$$M(t) = M_0 \left\langle e^{i\Phi_{j,t}k} \right\rangle = \frac{M_0}{\sqrt{2\pi\sigma_\Phi^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\Phi k} e^{(\Phi^2 - \mu_\Phi)/2\sigma_\Phi^2} d\Phi = M_0 e^{\left(\frac{\mu_\Phi}{2\sigma_\Phi^2} - \frac{\sigma_\Phi^2 k^2}{2}\right)} \quad (5.6)$$

em que k é uma constante, e identifica-se na Equação (5.2) que $k = 1$.

As equações de Bloch para o caso de um fluido isotrópico e homogêneo, e o resultado obtido na equação (5.6), possibilita associar à variância da fase dos núcleos ao tempo de relaxação T_2 do fluido quando considerado um decaimento monoexponencial:

$$\frac{M(t)}{M_0} = \left\langle e^{i\Phi} \right\rangle = e^{-(n\sigma_\varphi^2)/2} = e^{-t/T_2} \quad (5.7)$$

em que $\sigma_\Phi^2 = n\sigma_\varphi^2$, e a média é nula $\mu_\Phi = 0$.

Em analogia novamente a sequência de CPMG a variação temporal entre duas interações do sistema será constante e considerada o tempo entre ecos, ou seja, $\tau = t_i - t_{i-1}$. Portanto, o tempo qualquer t será um múltiplo do tempo entre os ecos, ou seja, $n\tau$ e então:

$$\frac{\cancel{n}\sigma^2}{2} = \frac{\cancel{n}\tau}{T_2} \rightarrow \sigma^2 = \frac{2\tau}{T_2} \quad (5.8)$$

Desta forma, uma vez definido o tempo entre os ecos e o tempo de relaxação do fluido a ser simulado é possível reproduzir seu decaimento para um sistema de N partículas. No Capítulo 8 são adicionados os resultados adquiridos para este modelo, através da simulação de

diferentes tempos de relaxação e análise dos casos de diferentes tempos entre ecos na simulação.

5.2 Relaxação Transversal: Fluido Confinado

5.2.1. Modelo de “*Random Walk*”

No Capítulo 3 descreveu-se qualitativamente a difusão translacional das moléculas de um fluido e sua importância no processo de relaxação de RMN. Sabe-se também que para o fluido confinado em um meio poroso, a interação de seus núcleos com os grãos que formam a superfície dos poros é o principal mecanismo de relaxação deste sistema. Neste contexto, para um fluido estático no meio poroso, a dinâmica dos núcleos devido à agitação térmica é um dos principais fatores que permite a interação dos núcleos com a superfície do poro, sendo este fenômeno, para um sistema de núcleos idênticos, denominado autodifusão.

A autodifusão pode ser entendida como uma consequência dos movimentos aleatórios das moléculas de um fluido devido à agitação térmica, e um dos principais métodos matemáticos utilizados para representar este movimento é o *Random Walk* (RW). A descrição neste projeto da autodifusão e do modelo de RW utilizado para sua representação nas simulações tem influência de diferentes literaturas, entre elas livros com motivações centrais de RMN^{19, 23}, Mecânica Estatística²² e Física Computacional³⁴.

A difusão é um clássico problema aleatório ou estocástico, tal que não podem ser descrito de forma determinística, seja por não conhecer as condições iniciais de cada partícula do fluido, ou a inviabilidade de calcular em um tempo hábil a solução do problema, devido ao número de graus de liberdade do sistema. Portanto, este problema exige uma análise estatística, sendo descrito a partir de funções de densidade de probabilidade.

Uma vez que a difusão pode ser vista como consequência dos movimentos aleatórios das partículas, o método de RW consiste em simular estas trajetórias definindo uma aleatoriedade, que preserve importantes relações que respeitem a difusão.⁵ Uma das relações a serem preservadas é a “Equação de Difusão”, conhecida desde o início do século XIX, e obtida probabilisticamente por Einstein em 1905 durante seu doutorado. Esta equação induziu também à relação de Einstein, que se refere a uma expressão para o desvio quadrático médio das partículas em função do tempo.

$$\langle \Delta r^2 \rangle = (2d)D\Delta t \quad (5.9)$$

em que d é a dimensão em o problema é descrito, e D o coeficiente de difusão.

Para demonstrar uma equivalência entre o modelo de RW e a difusão, considere o modelo unidimensional em que uma partícula esteja inicialmente na origem. O primeiro passo da partícula deve ser aleatório, com igual probabilidade para a direita ou esquerda. O tamanho do passo pode ser considerado fixo ou variável, seguindo uma determinada função densidade de probabilidade. O segundo passo deve ser independente do primeiro e, novamente, com igual probabilidade para as diferentes direções. A Figura 25 (esquerda) ilustra diferentes posições das partículas depois de n interações do sistema para passos fixos, e a Figura 25 (direita) para passos variáveis que seguem uma função densidade de probabilidade normal de média zero.

Nas principais linguagens de alto nível (Python, C++, Java, Matlab) é possível encontrar rotinas que possibilitam através de números pseudoaleatórios simular a aleatoriedade nas direções e tamanho dos passos da partícula.

Na Figura 26 é possível observar a dependência linear do deslocamento quadrático médio com o tempo, para os dois casos tomados como exemplo, respeitando assim a relação de Einstein para a difusão. Ambos não precisam ser necessariamente iguais, isso se dá apenas por uma escolha conveniente dos parâmetros iniciais do sistema.

Figura 25 – Posição de uma partícula com movimentos aleatórios, de igual probabilidade para as direções direita e esquerda. (a) Caso em que os passos são discretos e de valor unitário. (b) Caso em que os passos são dados seguindo uma função densidade de probabilidade normal com média nula, e $\sigma^2 = 1,0$.

Fonte: Adaptado de GIORDANO.³⁴

Figura 26 – Deslocamento quadrático médio em função do número de interações do sistema para os casos de passos discretos e passos variáveis.

Fonte: Adaptado de GIORDANO.³⁴

Para o caso de passo unitário primeiramente considera-se o deslocamento total da partícula com relação à origem (x_n) após n interações:

$$x_n = \sum_{i=1}^n s_i \quad (5.10)$$

em que s_i pode ser, ± 1 com igual probabilidade e assim o deslocamento médio tenderá à ser nulo para um grande número de passos. Para o caso de analisar o deslocamento quadrático médio, pode ser escrito da seguinte forma:

$$x_n^2 = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n s_i s_j \right) \quad (5.11)$$

considerando que os passos são independentes. Para os fatores cruzados $i \neq j$ os valores de $s_i s_j$ deverão assumir ± 1 com igual probabilidade e sua soma também tenderá ao valor nulo. Com isso devem restar apenas os termos para $i = j$, e a somatória se resume à:

$$\langle x_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n s_i^2 = n \quad (5.12)$$

Justificando o caso discreto de passo unitário, em que o deslocamento quadrático médio é linear com o número de interações, e de coeficiente angular também unitário. De forma geral o coeficiente angular deve ser o quadrado da escala definida ao passo discreto da partícula.

Também foi utilizada a distribuição normal de média nula para definir a aleatoriedade dos passos, em que a variância da função normal era unitária. Por definição de variância é possível encontrar sua relaxação com o deslocamento médio da partícula, umas vez que os passos são independentes e é possível aplicar o Teorema Central do Limite, apresentado na seção anterior:

$$\langle x_n^2 \rangle - \langle x_n \rangle = \sigma_n^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 = n\sigma_1^2 \quad (5.13)$$

$$\langle x_n^2 \rangle = n\sigma_1^2 \quad (5.14)$$

portanto, para um sistema de variância unitária, o deslocamento quadrático médio também será linear como o número de interações do problema.

Para poder aplicar estas considerações à simulação de difusão por *RW*, é necessário ainda demonstrar que considerando a aleatoriedade dos passos, esta também satisfaz a equação de difusão, e com isso também encontrar uma relação conveniente para os parâmetros computacionais e a difusão.

Simular um fluido não exige considerar todas as moléculas ou núcleos que o constitui, pois isso seria computacional inviável, e uma forma alternativa é considerar a mesma física que descreve a variação da densidade de partículas do fluido, $\rho(x, y, z)$. A densidade do fluido em uma determinada unidade de volume dv deve ser proporcional à probabilidade por unidade de volume e tempo, de encontrar a partícula na posição (x, y, z) no tempo t , denotado por $P(x, y, z, t)$. Desta forma, a densidade do fluido e a probabilidade deverão seguir uma mesma equação.

Para deduzir a equação que governa a probabilidade, considera-se um sistema discreto de rede cúbica, em que cada célula é denotada pelos índices (i, j, k) . A probabilidade, $P(i, j, k, n)$, de após n interações a partícula ser encontrada em (i, j, k) , para um problema de primeiros vizinhos de uma rede cúbica simples, deverá ser dada pelas probabilidades da partícula estar em cada um dos vizinhos na interação anterior, $n - 1$, ou seja:

$$\begin{aligned}
P(i, j, k, n) = & \\
\frac{1}{6} [& P(i+1, j, k, n-1) + P(i, j+1, k, n-1) + P(i, j, k+1, n-1) \\
& + P(i-1, j, k, n-1) + P(i, j-1, k, n-1) + P(i, j, k-1, n-1)]
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Rearranjando os termos e com uma simples manipulação é possível escrever a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
P(i, j, k, n) - P(i, j, k, n-1) = & \\
\frac{1}{6} [& P(i+1, j, k, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) + P(i-1, j, k, n-1) \\
& + P(i, j+1, k, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) + P(i, j-1, k, n-1) \\
& + P(i, j, k+1, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) + P(i, j, k-1, n-1)]
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Para o limite do contínuo, pode-se escrever para uma variação infinitesimal das partes, considerando que as coordenadas sejam agora contínuas $(i, j, k) = (x, y, z)$ e $t = n - 1$. No intuito de evidenciar que o lado esquerdo é uma aproximação para o diferencial temporal da probabilidade e o lado direito proporcional a segunda derivada com relação ao espaço, inclui-se os seguintes termos:

$$\begin{aligned}
P(x, y, z, t+1) - P(x, y, z, t) \left(\frac{\Delta t}{\Delta t} \right) = & \\
\frac{1}{6} \left(\frac{\Delta r^2}{\Delta r^2} \right) [& P(x+dx, y, z, t) - 2P(x, y, z, t) + P(x-dx, y, z, t) \\
& + P(x, y+dy, z, t) - 2P(x, y, z, t) + P(x, y-dy, z, t) \\
& + P(x, y, z+dz, t) - 2P(x, y, z, t) + P(x, y, z-dz, t)]
\end{aligned} \tag{5.17}$$

É possível com isso escrever a equação como:

$$\frac{\partial P(x, y, z, t)}{\partial t} = D \nabla^2 P(x, y, z, t) \tag{5.18}$$

em que $D = (\Delta r^2/6\Delta t)$ nesta aproximação.³⁴ Esta é a equação de difusão já definida anteriormente, e esta relação que demonstra uma conexão entre o método de *RW* e a difusão em um meio.

São inúmeros os programas criados que consideram essa relação para simular a difusão por *RW* e extrair propriedades físicas e morfológicas do meio, por exemplo, tortuosidade e difusão efetiva em um meio reconstruído por imagens de microtomografia 3D.

Para validar esta relação, pode-se simular novamente o caminho aleatório das partículas, fixando os parâmetros de acordo com a relação de Einstein para o deslocamento quadrático médio. Considerando que sejam modeladas moléculas de água, a difusão deve ser, $D = 2,3 \times 10^3 \mu m^2/s$, e respeitando a condição de $\Delta t = (\Delta x^2/2D)$, no caso unidimensional para a equação apresentada.

Para o caso de passos uniformes existe uma relação direta entre o tamanho do passo, variação temporal e a difusão a ser considerada. E para passos variáveis de acordo uma função densidade de probabilidade normal de média nula, existe uma relação entre a variância do sistema, difusão e variação temporal. O conceito neste caso é aplicar a função densidade de probabilidade previamente conhecida para distribuir as partículas, pois se colocado o sistema na origem e permitida a difusão, espera-se que a densidade das partículas respeite a mesma equação da probabilidade, ou seja, a equação de difusão, e é simples mostrar por substituição na equação que a função normal apresentada a seguir é solução para $\sigma = \sqrt{2D\Delta t}$.

$$\rho(x,t) = \frac{\rho_0}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}} \quad (5.19)$$

onde o fator ρ_0 é uma constante de integração para garantir a conservação da massa no sistema, e as demais constantes para preservar a relação de Einstein.

Conhecendo as relações a serem preservadas nas simulações, na Figura 27, apresenta-se o resultado da simulação para o caso de considerarmos a difusão da água. Através da análise do deslocamento quadrático médio das partículas em função do tempo, é possível calcular o coeficiente angular e recuperar a difusão do sistema pré-estabelecida.

Ao formular o problema dos deslocamentos aleatórios observados no fluido, para justificar as trajetórias aleatórias é considera a existência de colisões entre as partículas em um nível microscópico. Essas colisões entre partículas devem ocorrer em um intervalo de

tempo muito pequeno, da ordem de 10^{-9} s, para que as relações estabelecidas acima sejam válidas é necessário considerar um tempo muito maior que o tempo médio de uma única colisão, e ainda assim um tempo pequeno o suficiente para um determinado espaço de observação a ser considerado na difusão.

Figura 27 – Deslocamento quadrático médio em função do tempo para os casos de passos discretos e passos variáveis com 10^4 partículas, respeitando a relação de Einstein.

Fonte: Adaptado de GIORDANO.³⁴

O meio poroso que o fluido preenche nas simulações é construído a partir de imagens de microtomografia 3D, sendo a escala mínima o voxel (menor volume de representação gráfica), definida pela precisão da técnica de microtomografia, ou seja, da ordem de micrometros. Neste contexto, representa-se o meio poroso por uma matriz binária, $M(i, j, k)$, em que regiões preenchidas pelo fluido são marcadas com zero e as regiões pertencentes aos grãos da rocha são os voxel unitários, Figura 28. Durante o movimento de uma partícula, caso esta vá para uma região pertencente à parede o deslocamento não é permitido, definindo assim a condição nos contornos do meio.

Figura 28 – Exemplo bidimensional da representação do meio poroso por matriz binária. Do lado esquerdo a imagem obtida por microtomografia de raios-X e no lado direito uma representação binária de cada voxel, em que os zeros são associados a regiões preenchidos com fluido, e as unitárias associadas a regiões sólidas da amostra.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Relaxação com a Superfície

Descrito o deslocamento das partículas é necessário introduzir também os elementos de RMN na simulação. O método de *Random Walk* também é aplicado no espaço de fase, seguindo o que foi apresentado para o modelo do Fluido Livre, considerando a interação fluido/sólido. Para isso, quando a partícula encontra uma região que representa um grão da matriz porosa, apesar de não ser considerado o deslocamento, existe um ganho de fase muito mais intenso que o considerado para o fluido livre. Com isso é possível observar que a relaxação é regida pela interação fluido/sólido (na maioria dos casos que os poros apresentam poucos micrometros), de acordo com o esperado para os meios porosos reais em geral. Alguns trabalhos de RMN já fizeram uso de conceitos próximos a estes e serviram de base para o desenvolvimento do projeto.^{1-2, 4, 35}

O ganho de fase da interação fluido/sólido é também aleatório e regido por uma função normal de média nula, porém sua variância é maior que a definida para a interação fluido/fluido. Para a interação fluido/fluido é possível definir uma relação entre o tempo de relaxação e os parâmetros de entrada do sistema, uma vez conhecido o tempo de relaxação do fluido quando em volume, e quando considerado o meio confinado o mesmo não é válido. Para encontrar a variância aplicada ao ganho de fase na superfície dos poros é necessária uma comparação com os resultados experimentais.

É possível analisar nas simulações o número de colisões (interações) das partículas com a parede, ou seja, os eventos quais as partículas ultrapassam o limiar do volume do fluido. Nota-se que apenas nesses momentos que a fase referente à interação fluido/sólido é considerada e, portanto, definindo uma diferente taxa de penalização a ser considerada. De acordo com as considerações da seção anterior para o fluido livre, uma partícula após N colisões, sua fase total deve ser dada pela soma de N fases aleatórias definidas por uma distribuição normal de média zero:

$$\Phi_i^{Colisoes} = \sum_{t=1}^N \varphi_{i,t}^{Colisoes} \quad (5.20)$$

Se conhecido o número N de colisões para tempo t_{simul} de simulação, pode-se definir uma taxa de colisões $\tau_{colis} = t_{simul}/N$. Considerado as partículas do fluido do meio poroso, será encontrada uma distribuição de colisões, e conseqüentemente uma distribuição

das taxas de colisões, e através de uma relação semelhante à Equação (5.8) é possível mapear a distribuição de colisões a uma distribuição de tempo de relaxação para o meio poroso:

$$\sigma^2 = \frac{2\tau}{T_2} \quad \rightarrow \quad T_2 = \frac{2}{\sigma^2} \left(\frac{t_{simul}}{N_{colis}} \right) \quad (5.21)$$

em que σ^2 é a variância usada na interação fluido/sólido.

Capítulo 6 Tratamento de Imagem e Reconstrução dos Poros

Simular as partículas com os elementos de RMN originou-se com a perspectiva de reproduzir as técnicas unidimensionais em sistemas porosos reconstruídos a partir de imagens de microtomografia computadorizada de raios-X 3D (Micro-CT), possibilitando investigar as técnicas experimentais e de análise de dados para diferentes sistemas de difícil reprodução em laboratório.

A Micro-CT é uma técnica avançada que permite a visualização e análise não destrutiva em 3D da estrutura de um objeto, e atualmente possui resolução da ordem de até nanômetros para amostras da ordem de milímetros.

As imagens tomográficas da cerâmica e rochas foram obtidas pelos laboratórios: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT).

O processo de análise microtomográfica é tal que: os raios-X emitidos pela fonte (tubo de raios X) atravessam a amostra, e a radiação captada por um intensificador de imagens é, em seguida, captada por um detector (câmera CCD). A Micro-CT é fundamentalmente a atenuação de feixes de raios-X, em diversos ângulos, por atravessar um objeto de análise, e através de um software que possibilita a reconstrução. Inicialmente é produzida uma sequência de imagens bidimensionais, em escalas de cinza, e com estas uma possível reconstrução 3D.

6.1 Construção de poros via imagens de Raios-X 3D

Uma imagem pode ser representada computacionalmente usando diferentes extensões de armazenamento, e também diferentes modos de cores. As imagens bidimensionais, obtidas após o processo de reconstrução do que se obtém da Micro-CT, foram salvas no formato de Bitmap, um dos formatos mais antigo e bastante utilizado nos sistemas operacionais Microsoft Windows.

As imagens de Micro-CT podem ser convertidas para diversos modos de cores, porém na maioria dos casos as imagens são classificadas em tons de cinza, para qual cada pixel é classificado de 0 a 255, que na escala de cinza é do preto ao branco. A intensidade do pixel é proporcional à intensidade de absorção dos raios-X, ou seja, as regiões mais escuras serão regiões do material de menor absorção, e regiões mais claras regiões de maior absorção.

Os meios porosos utilizados nas simulações, cerâmica de alumina e arenito (Berea), apresentam regiões uniformes dos níveis de cinza nas imagens por Micro-CT, porém em casos mais gerais o material de análise é constituído por dois ou mais componentes, e é necessário usar algoritmos capazes de identificá-los. A distribuição mais homogênea de níveis de cinza possibilita uma simplificação na etapa de limiarização das imagens³⁶, que combinada a um filtro gaussiano permite obter a imagem binarizada com poucos fatores de ruído, Figura 29.

Figura 29 – À esquerda o histograma da imagem sem uso do filtro gaussiano e sua respectiva binarização, e à direita o histograma da imagem com uso do filtro gaussiano e sua respectiva binarização.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A limiarização é o processo de segmentação da imagem a partir de um valor limite da escala de cinza, ou seja, definir um valor limitante entre o que será considerada região sólida ou vazia, e posteriormente preenchida por fluido. Para identificar o melhor valor de segmentação existem diversos algoritmos, mas a escolha do limiar pelo usuário aplicado a todas as imagens foi mais eficiente nos testes devido à uniformidade das imagens. O valor pode ser escolhido com base no histograma dos tons de cinza presentes na imagem, como mostrado na Figura 29.

Após o processamento das imagens bidimensionais é necessário fazer sua reconstrução tridimensional para aplicar na simulação. Cada imagem será uma camada na reconstrução 3D, desta forma o programa identifica uma lista das imagens em um diretório do sistema, que fica como parâmetro de entrada do usuário. A lista é alfabeticamente ordenada, e a camada ocupada pela imagem será de acordo com a posição respectiva na lista, ou seja, a imagem de número i ocupará a camada $z = i$ da matriz tridimensional que representa o meio, Figura 30.

Figura 30 – Processo de reconstrução 3D das imagens bidimensionais obtidas por Micro-CT.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA.¹

A região da imagem que contém o meio poroso é originalmente da ordem de 1000×1000 pixels, e se construído um meio cúbico com essas dimensões a matriz ocuparia um espaço de memória inviável para computadores tradicionais que possuem em torno de 8GB de memória RAM. Neste contexto, desenvolveu-se um algoritmo de forma que o usuário forneça o tamanho do meio poroso (cúbico), suficientemente grande para conter os grandes poros e que seja compatível com o tamanho da memória disponível para o sistema.

Uma das perspectivas na análise destes meios porosos é explorar a conectividade do meio. Atualmente grandes são os esforços para relacionar as distribuições de relaxação transversal e longitudinal encontradas no meio poroso com a distribuição de tamanho de poros, porém para tal busca-se identificar o regime da dinâmica que o sistema se encontra e suas influências.

Para investigar estas propriedades utilizou-se o Método Burning³⁷ para a construção dos poros, baseado em etapas de expansão, permite que o meio poroso a ser analisado seja totalmente conectado. Um dos pontos de análise é investigar a dinâmica necessária para que regiões possam ser diferenciadas pela relaxação transversal, ou seja, regiões diferentes em pequenas escalas apresentarem diferentes tempos de relaxação.

O método de reconstrução por dilatação será explicado para o caso bidimensional, mas é facilmente estendido para o 3D. Escolhido um *pixel* $p_{i,j} = (i,j)$ da imagem (*pixel*: menor área de representação gráfica) pertencente a um grupo $C = [p_{i,j}]$, analisa-se os seus primeiros vizinhos, por exemplo, os pares $(i \pm 1, j \pm 1)$, e caso eles atendam as propriedades do grupo C estes são inseridos ao grupo, $C = [p_i, p_{i \pm 1, j \pm 1}]$, e de forma recursiva analisa-se os vizinhos dos pixels inseridos, Figura 31. Apesar de destacado nesse exemplo o método de quatro primeiros vizinhos, diversas outras definições de vizinhos podem ser utilizadas.

Figura 31 – Reconstrução por dilatação através do método dos primeiros quatro vizinhos. (Esquerda) dado um voxel (i,j) são selecionados todos os quatro primeiros vizinhos, e recursivamente todos os vizinhos são analisados (Direita), até um limite imposto pelo sistema ou usuário.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA.¹

Este método permite a construção de uma rede porosa conectada, sem poros isolados. A Figura 32 ilustra o processo de reconstrução utilizado. As regiões são reconstruídas até não apresentarem mais conexão, ou até preencher a matriz M definida para representar o meio. Em sua maioria, os poros considerados apresentam dimensões de $200 \times 200 \times 200$ pixels, com uma escala de $5,9\mu\text{m}$, uma região de análise representa $1,2 \text{ mm}^3$ da amostra.

Figura 32 – Representação gráfica do método de reconstrução por dilatação, aplicada na reconstrução para a amostra de arenito. Pela definição do algoritmo todos os voxel estão conectados.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA.¹

Na Figura 33 é possível observar os meios de interesse para a simulação e uma reconstrução de blocos maiores em sua totalidade, considerando também as regiões de poroso isolados. É possível observar a diferença na complexidade das cerâmicas criadas com poros controlados e a rocha de arenito. Porém, é válido ressaltar que pela precisão explorada no microtomógrafo ($5,9\mu\text{m}$ cada voxel), os poros da ordem de unidade de micrometros não foram detectados, e essa porosidade denominada como intrínseca não é reproduzida na reconstrução. Portanto, a reconstrução por imagens de Micro-CT, para alguns casos, pode não apresentar detalhes importantes para representar o meio computacionalmente.

Figura 33 – Reconstrução tridimensional de duas diferentes amostras. (Esquerda) Reconstrução de arenito, e (Direita) a reconstrução da porosidade macroscópica da cerâmica. Neste caso não aplicou-se o Método de Burning para reconstrução.

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2 Construção de Poros Controlados

A sequência do método de $T_2 \times T_2$ *Exchange* e também as considerações matemáticas foram apresentadas nos capítulos anteriores, e devido às motivações e o potencial desta técnica optou-se por reproduzi-la nas simulações.

A principal perspectiva é reproduzir o método nos meios reconstruídos a partir das imagens de Micro-CT, seguindo o que é feito para as técnicas unidimensionais. Dentre as amostras que se utiliza para simular a CPMG, a cerâmica de alumina é experimentalmente um dos focos de estudo e análise desta técnica.

Como mencionado anteriormente, as amostras de cerâmica apresentam uma porosidade intrínseca constituída por poros da ordem de micrometros. Esse material foi proposto e também analisado através das técnicas de RMN em um programa de mestrado do nosso grupo¹⁷. E através da técnica de CPMG e de Intrusão de Mercúrio já havia sido constatado a existência de dois meios bem definidos: os poros intrínsecos, referentes aos tempos curtos de relaxação, e os poros induzidos P e/ou G, com tempos mais longos. E ultimamente tem demonstrado o quão promissor é a técnica de $T_2 \times T_2$ *Exchange*, evidenciando a existência de troca de magnetização entre estes meios e também determinando tempos característicos para esta troca.

As imagens obtidas para as amostras de cerâmica não contemplam o meio poroso como um todo, por não possuir a porosidade intrínseca. Isto inviabilizou aplicar as técnicas bidimensionais no meio real. Mas com o intuito de investigar a técnica de $T_2 T_2$ *Exchange* e verificar a viabilidade de simular e encontrar o parâmetro de troca τ , foi idealizado um meio

poroso com dois diferentes regimes de relaxação, devido exclusivamente aos tamanhos de poros. E também a possibilidade de alterar a conectividade entre estes meios.

Seguindo a mesma perspectiva encontrada nas cerâmicas analisadas experimentalmente, o meio poroso idealizado é essencialmente um poro esférico cercado pelo que pode ser denominado por porosidade intrínseca.

A região definida como intrínseca, é constituída por uma malha de voxel alternados entre poros e parede, sendo os microporos definidos como cúbicos, e da ordem de um único voxel. Uma segunda região é definida no centro do sistema, constituído por um único poro esférico, porém com dimensões da ordem de dezenas de micrometros. Com isto foi possível criar um sistema de 2-sítios, com dois tempos de relaxação bem definidos, Figura 34.

Figura 34 – Meio Poroso Digital construído para análise da técnica $T_2 \times T_2$ *Exchange*, com controle de conexão entre os dois possíveis sítios, macro e micro poros.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do parâmetro d apresentado na Figura 34, é possível estabelecer que apenas a região da calota esférica restante possuirá conexão entre a região intrínseca e o poro esférico. A taxa de troca entre os dois sítios deve ser proporcional à superfície de troca estabelecida, sabendo que apenas a calota participará efetivamente da troca é possível calcular a superfície do poro que participa efetivamente da troca conhecendo d e o raio do poro. Portanto, variando o parâmetro d , é possível encontrar a variação da taxa de troca em função da superfície efetiva de troca do poro.

Capítulo 7 Materiais e Métodos

7.1 Linguagem de Programação e Arquitetura

As simulações foram desenvolvidas para a análise de amostras reais, através do processo de reconstrução a partir de imagens de Micro-CT, e também de meios fictícios, criados para explorar as condições físicas e morfológicas, devido à limitação das microtomografias obtidas, em que existe a supressão da porosidade intrínseca.

Os programas desenvolvidos para o processamento de imagem, reconstrução e visualização dos meios porosos foram desenvolvidos em Python, e as principais bibliotecas de processamento de imagem e cálculo matemático foram: Matplotlib, Numpy e Mayavi. Python é uma linguagem de alto nível e de grande versatilidade, que ganhou destaque na última década principalmente nas áreas acadêmicas.³⁸

Uma das principais vantagens é sua facilidade em sintaxe e desenvolvimento, além de ampla comunidade de colaboradores que contribuem na consolidação de diversas bibliotecas. Por apresentar este perfil, as rotinas para o processamento e visualização de imagens foram desenvolvidas em Python, enquanto que devido a algumas limitações apresentadas por outros usuários no desenvolvimento de programas que exploram o processamento paralelo, a simulação da dinâmica por *Random Walk* foi desenvolvida em C++.³⁹ Portanto, o meio poroso é reconstruído por um programa e salvo em arquivos em uma extensão de texto, e posteriormente, carregada nas simulações desenvolvidas em C++.

A proposta do trabalho é investigar a dinâmica do fluido, e apesar de existir muitos modelos e programas mais sofisticados para a análise de fluidos, a maioria é aplicada a sistemas macroscópicos. A complexidade de aplicar a sistemas de nível microscópico se dá por diversos fatores, por exemplo, a escala de análise do sistema, que em sua maioria exige um forte poderio computacional de processamento e memória em criar e armazenar as respectivas malhas que representam os meios porosos.

O sistema originalmente proposto é um fluido estático e sua difusão, consequência dos movimentos aleatórios das moléculas, modelado através do método de *Random Walk*. Este pode ser definido como um método de Monte Carlo (MMC), uma classe de métodos estatísticos que se baseiam em amostragens aleatórias para obter resultados numéricos. Uma característica importante do algoritmo de *Random Walk* é que este pode ser facilmente desenvolvido de forma completamente paralela, dada a independência na evolução de cada

partícula. Permitindo que buscássemos um primeiro avanço na reprodução de técnicas experimentais de RMN em meios porosos, apesar de possuir limitações.

Como o método é construído com base em métodos estatísticos é necessário o uso de um número de partículas muito grande, e executar o programa em uma única unidade de processamento (serial) o tempo de simulação das técnicas bidimensionais é alto e por isso optou-se por paralelizar os algoritmos.

Primeiramente o programa foi paralelizado para um computador comercial (Desktop), explorando o multiprocessamento do processador Intel® i7-3770K de oito threads, quatro núcleos reais e quatro por hiperprocessamento (do inglês *hyperthreading*). Uma memória cachê de 8MB e 16GB de memória RAM. Como estes sistemas contam com memória compartilhada utilizou-se da interface de programa *Open Multi-Processing* (OpenMP).

Nos últimos meses do projeto foi disponibilizado pela USP - São Paulo um cluster virtual, composto por quatro computadores interconectados. Estes equipados com processadores Xeon® E7-2870 de oito threads, quatro núcleos reais e quatro por hiperprocessamento. Memória cachê de 30MB e 32GB de memória RAM, com um sistema computacional total de 32 unidades de processamento de 128GB de memória RAM distribuída. E para melhor versatilidade, visando à disponibilidade de usar outros tipos de clusters o programa foi paralelizado com o padrão de comunicação de dados *Message Passing Interface* (MPI).

7.2 Variáveis Pseudoaleatórias e a Biblioteca TRNGL

Para representar computacionalmente as características estocásticas de um sistema é necessário o uso de variáveis aleatórias. A representação de variáveis aleatórias computacionalmente exige que estas sejam criadas a partir de rotinas determinísticas, e por isso são denominadas pseudoaleatórias. Por ser determinística, uma sequência de números pseudoaleatórios, depende apenas do primeiro elemento fixado, este elemento é denominado semente (do inglês: *seed*). Portanto, se garantido algumas propriedades de aleatoriedade entre os números de uma sequência gerada, o usuário precisa garantir apenas que cada sistema inicie a partir de uma semente diferente.

Apesar das sequências serem determinísticas os métodos empregados para gerá-las garante que a relação entre quaisquer dois elementos será mínima, por exemplo, elementos

consecutivos n e $n + 1$. E duas sequências geradas a partir de diferentes sementes também deverão apresentar a menor correlação possível.

Atualmente, a maioria das linguagens de programação de alto nível possuem rotinas que retornam variáveis aleatórias de acordo com uma densidade de probabilidade associada, por exemplo, distribuição uniforme, exponencial, normal, normal truncada. Porém além de atender estes requisitos, é necessário também o uso de uma biblioteca desenvolvida para o uso paralelo, garantindo que as sequências de números aleatórios em diferentes unidades de processamento sejam independentes.

O TRNGL (sigla do inglês: *Tina's Random Number Generator Library*) é uma biblioteca criada em 2000 exatamente com a proposta de gerar variáveis pseudoaleatórias para a paralelização dos algoritmos classificados como Monte Carlo. Na Figura 35 é apresentada a distribuição normal gerada por um algoritmo do TRNG em sistemas paralelos.

Figura 35 – Distribuição Normal de variáveis aleatórias geradas em um programa paralelo através da biblioteca TRNGL.

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que a distribuição gerada por uma biblioteca comum não segue os pré-requisitos de uma distribuição normal, e não reproduz a variância pré-estabelecida. O contrário do encontrado para a distribuição gerada com uso da biblioteca TRNG, que está muito próxima da distribuição desejada.

7.3 Simulações de CPMG e $T_2 \times T_2$ *Exchange*

Definida as linguagens de programação e os respectivos pacotes a serem utilizados, é possível com o uso de variáveis pseudoaleatórias, representar o sistema computacionalmente e então analisar tanto quantitativamente quanto qualitativamente os diferentes regimes físicos que o sistema possa ser encontrado em meio reais.

Primeiramente escolheu-se simular a relaxação transversal exclusivamente pela perda de coerência nas orientações dos spins. A relaxação pela defasagem que acontece entre os núcleos é uma das principais contribuições para a relaxação transversal em meios porosos, apresentando uma forte correlação com as características do meio poroso que está inserido.

Em muitos trabalhos é considerado que a relaxação dos núcleos acontece apenas na superfície dos poros, visto que a contribuição da relaxação do fluido livre, muitas vezes ineficiente, é muito menor que o termo dado pela interação com a superfície do poro. Apesar de esta consideração ser comum, optou-se por preservar a contribuição devido à interação entre as partículas. Portanto, as partículas relaxam com um taxa referente ao fluido livre, e uma taxa referente à probabilidade de interagir com a superfície.

Na Figura 36 é possível observar a relação entre o algoritmo utilizado e a sequência de pulsos da técnica de CPMG. A primeira etapa do algoritmo se resume em estabelecer as condições iniciais do sistema, assim como estabelecer o meio poroso da simulação. Uma vez que as partículas são inicializadas com fase zero com relaxação ao eixo de orientação $\hat{x}$, esta é equivalente ao momento posterior à aplicação de um pulso de $\pi/2$ sobre o sistema, tal que a magnetização é conduzida ao plano transversal.

Em uma sequência de CPMG, a ciclagem de fase permite observar o decaimento devido às interações intrínsecas do sistema, equivalente ao ganho de fase que todas as partículas deverão receber a cada interação do sistema. Portanto, em uma interação do sistema a posição das partículas é atualizada pelo método de *Random Walk*. Para as partículas mais próximas da superfície existe uma probabilidade de interação com a superfície, portanto, caso esta partículas tenha colidido/interagido com a superfície, esta receberá uma fase equivalente a este evento que é na maioria dos casos mais intensa que a fase atribuída ao núcleo que não participa de colisões. As partículas que não interagem com a superfície recebem uma fase equivalente à relaxação de um fluido livre, e desta forma na ausência de um meio poroso, ou em poros de dimensões muito maiores que a escala de movimento das partículas, o tempo de relaxação é limitado pelo valor encontrado no fluido livre.

Cada interação do sistema representa uma evolução Δt , equivalente o tempo ao eco utilizado na técnica de CPMG para a aquisição da evolução da magnetização. Portanto, a cada interação a relaxação total do sistema na direção $\hat{x}$ é calculada e armazenada em um vetor, e no final salva em um arquivo. Com isso é possível analisar a evolução temporal da magnetização do sistema. Durante a simulação é contabilizado também a frequência com que cada partícula interage com a superfície do poro, podendo assim encontrar um histograma do número de colisões/interações do sistema, para encontrar a partir destes o tempo de relaxação esperado, seguindo a análise apresentada na seção 5.2.2.

Figura 36 – Fluxograma do algoritmo utilizado, em comparação a sequência de pulsos

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, os tempos característicos de relaxação podem ser encontrados pelo modelo de *Random Walk* aplicado, em que existe uma relação direta do número de colisões médio das partículas e a relaxação esperada. Uma segunda distribuição de tempos T_2 é

encontrada a partir da transformada inversa de Laplace do decaimento simulado. As respectivas distribuições são apresentadas na próxima seção de Resultados.

Com a possibilidade de representar a perda de magnetização dada pela interação do fluido com a superfície de um meio poroso, e também o efeito de difusão das partículas, optou-se por reproduzir nas simulações a técnica $T_2 \times T_2$ *Exchange*, e analisar a viabilidade de sua análise pelas simulações. O algoritmo do programa desenvolvido para esta técnica é apresentado na Figura 37, e assim como o apresentado para a CPMG, é possível uma comparação com a sequência de pulsos utilizada em experimentos.

A primeira etapa do programa é a criação de um sistema poroso, e a inicialização das variáveis. Seguindo a mesma ordem apresentada ao descrever o experimento de $T_2 \times T_2$ *Exchange* segue-se a simulação fixando um tempo t_1 de duração da primeira CPMG, o que corresponde executar l_1 ecos ao sistema.

Após aplicar os l_1 ecos determinados, nos experimentos os núcleos são orientados na direção do campo magnético externo por um tempo t_{troca} , em que a relaxação do sistema é minimizada por não existir mais a perda de fase.

Nesta etapa umas das principais contribuições é devido às partículas trocarem entre diferentes sítios do sistema por efeito de difusão. Na simulação para representar este estágio as partículas param de sofrer perda de fase, seja *bulk* ou pelas colisões, equivalentemente ao esperado nos experimentos.

Nota-se que a diferença da simulação para o experimento é a não existência da relação longitudinal durante este tempo de troca, o que afeta, por exemplo, as equações necessárias para analisar os mapas de correlação encontrados, que se tornam mais simples.

Durante o tempo t_{troca} , as partículas, por efeito de difusão, trocaram entre os diferentes sítios presentes no sistema, e após este tempo as partículas são orientadas novamente no plano transversal e relaxação por T_2 novamente, e desta vez a magnetização é adquirida. Neste contexto, é possível então dizer que a magnetização adquirida é $M(t_1, t_{troca}, t_2)$, dependente dos três tempos de troca.

Para que seja possível encontrar as constantes referentes às taxas de trocas do sistema, é necessário fazer uma varredura dos tempos de correlação t_1 e t_2 , e então aplicar a transformada inversa de Laplace bidimensional. Ao adquirir a última CPMG, existe uma varredura para o tempo t_2 , porém este decaimento é dependente de um único tempo t_1 , portanto, define-se um vetor de q tempos de correlação para a dimensão t_1 , e assim este sistema é repetido q vezes, de forma que no final tenha-se uma matriz bidimensional, com os

decaimentos $[M(l_1, t_{troca}, t_2), M(l_2, t_{troca}, t_2), \dots, M(l_q, t_{troca}, t_2)]$. Os resultados serão apresentados no próximo capítulo, em que é possível verificar para um sistema fictício a evolução dos mapas de correlação para também diferentes tempos de troca.

Figura 37 – Fluxograma do algoritmo utilizado, em comparação a sequência de pulsos da técnica de $T_2 \times T_2$ Exchange.

l : lista de tempos t_1 para mapear a primeira dimensão.

t_{exp} : tempo de duração da CPMG

Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 8 Resultados

Para simular a relaxação transversal dos núcleos de um fluido confinado em uma matriz porosa mais complexa, foi necessário primeiramente introduzir a relaxação para um fluido de volume (do inglês: *Bulk*), ou como denominamos neste trabalho, fluido livre. Este tempo de relaxação transversal é intrínseco ao fluido e núcleo de interesse. Experimentalmente para o núcleo de hidrogênio (^1H) das moléculas de água, determina-se um tempo característico de relaxação da ordem de 3 segundos, e quando no interior de meio poroso, como rochas, os tempos de relaxação são geralmente menores que para o caso de volume, ou seja, limitado superiormente pelo T_2^{Bulk} e inferiormente pela frequência de amostragem.

Neste contexto, os resultados serão apresentados à medida que novos elementos físicos são inseridos na simulação, permitindo que no final possam ser simuladas as técnicas CPMG e $T_2 \times T_2$ Exchange.

8.1 Relaxação Transversal: Meios Não Confinados

No Capítulo 3 foi discutido o modelo BPP e o caráter aleatório das perturbações que os núcleos de um fluido sentem devido ao movimento térmico de seus vizinhos. Para um fluido isotrópico e homogêneo a perturbação que estes sentem deve ser independente da posição, o que reflete em um único tempo T_2^{Bulk} de relaxação quando não confinado no meio poroso.

Estabelecendo que o ganho de fase, no qual determina a taxa de relaxação da magnetização, é aleatório e regido por uma função densidade de probabilidade normal de média zero, a Equação (5.8) define a dependência entre a variância da função de probabilidade, o espaçamento temporal e o tempo de relaxação T_2^{Bulk} para o núcleo de interesse do fluido de análise.

A rotina desenvolvida nesta etapa do processo resume-se em, a cada interação temporal τ do sistema as partículas recebem uma fase $\Delta\phi_i$ de acordo com a orientação anterior, regido pela função de densidade de probabilidade normal de variância σ^2 . A cada τ é calculado a magnetização total do sistema na direção inicial ($\hat{x}$), e através de sua evolução temporal é possível com ferramentas de inversão calcular os tempos de relaxação.

Para a simulação o sistema foi construído com 250 mil partículas e discretização temporal de 100 μ s. A taxa de relaxação obtida experimentalmente para os núcleos de ^1H da molécula de água para um campo externo da ordem de 0,05 T foi aproximadamente 2,7 segundos. Portanto, foram selecionados quatro tempos de relaxação para análise das rotinas desenvolvidas, Tabela 3. Também são apresentadas na tabela as variâncias calculadas a partir dos parâmetros de entrada do programa, e os respectivos tempos estimados para os decaimentos simulados.

Tabela 3 – Tempos de relaxação obtidos para a simulação da relaxação de um fluido livre. Resultados por uma aproximação monoexponencial, e para a transformada Inversa de Laplace que é uma proposta para análise de decaimentos multiexponenciais.

T ₂ (s) Entrada	Variância (σ^2)	T ₂ Médio	Regressão	T ₂ Médio	Regressão
	Ganho de fase	Multiexponencial	Linear (r^2)	Monoexponencial	Linear (r^2)
0,001	0,2	0,0011	0,965	0,0010	0,965
0,01	0,02	0,010	0,996	0,010	0,996
0,1	0,002	0,10	1,0	0,10	1,0
2,7	$7,4 \times 10^{-5}$	2,7	1,0	2,7	1,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

O tempo característico de cada decaimento foi estimado por dois métodos. O primeiro método, base do desenvolvimento da ferramenta de Inversa Laplace, tem como principal característica a aplicação em decaimentos multiexponenciais, em que não se conhece, *a priori*, a quantidade de tempos característicos contidos no decaimento.

Através deste método as distribuições encontradas para decaimentos monoexponenciais se apresentam como distribuições log-normais centradas nos respectivos valores esperados, Figura 38. A razão do resultado se refletir em uma distribuição e não em valores singulares, se deve principalmente, à necessidade de aplicar métodos de regularização e limiarização durante a inversão, neste caso os métodos de Tikhonov.

De acordo com a teoria apresentada, espera-se que a perda de magnetização da simulação seja monoexponencial, e por isso usou-se um segundo método de ajuste (do inglês: *fitting*) respeitando esta condição.

Figura 38 – Distribuição de tempos de relaxação para um caso de fluido livre, obtidos pela ferramenta de inversa de Laplace, utilizado para decaimentos multiexponenciais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como se constatou pelos resultados da Tabela 3 e pelo gráfico da Figura 38 o resultado obtido pelos métodos de análise é próximo e na maioria idêntico. Esta comparação entre os métodos garante uma maior confiabilidade da ferramenta de Inversa de Laplace, que deve ser aplicado para os casos que o meio oferece um decaimento mais complexo, em que não é possível determinar o número de termos a serem estimados para o decaimento.

8.2 Relaxação Transversal: Meios Confinados

8.2.1. Regime de Difusão Rápida e Lenta

Os métodos de RMN apresentados neste projeto e a análise e interpretação dos dados que eles oferecem não apresentam grandes desafios para o estudo de fluidos livres (*bulk*), isotrópicos e homogêneos. No entanto, a situação se torna complexa quando estudada a dinâmica dos fluidos imersos em meios porosos, e isso conduz a buscar algumas simplificações dos sistemas de análise.

Em laboratório é comum a análise de meios porosos saturados por água, que possui núcleos de hidrogênio suscetíveis a análise por RMN. A água de volume (*bulk*), em que a interação com o meio confinante não é significativo, apresenta um tempo de relaxação bem definido conhecido por T_2^{Bulk} . Porém, existem limites do sistema em que a interação do fluido com a superfície do sistema confinante, que chamaremos de poros, se torna significativo. Isso pode ocorrer devido a três principais fatores: dimensão do poro, dinâmica do fluido (difusão) e um fator $\rho_{1,2}$ de perda de magnetização por efeitos de borda.

Em 1979, K. R. Brownstein e C. E. Tarr para explicar os decaimentos multiexponenciais medidos em células biológicas, resolveram as equações de difusão para um fluido confinado em geometrias simples. Este trabalho definiu os três regimes possíveis para um fluido confinado, conhecido posteriormente por regimes de difusão rápida, lenta e intermediária. A importância da análise deste trabalho se dá pelo fato de relacionar os tempos de relaxação, fatores geométricos do poro e o fator de difusão do fluido.

Neste contexto, são definidos dois mecanismos de perda de relaxação. O primeiro mecanismo de relaxação, definido pelo fator γ , é para a perda de magnetização de volume, ou seja, a relaxação intrínseca ao fluido. No caso de um poro em que o efeito de superfície não é significativo, a relaxação deve ser dada exclusivamente por este efeito, por exemplo, para relaxatividades superficiais extremamente baixos, ou poros suficientemente grandes, em que a razão superfície/volume é muito pequena.

A superfície do poro, principalmente em sistemas de dimensões micrométricas, é um dos principais mecanismos de relaxação, definido pelo fator $\rho_{1,2}$ ($\mu\text{m/s}$) conhecido por constante de relaxatividade, e os índices são referentes às relaxações transversal e longitudinal.

As equações de difusão podem ser reescritas considerando os termos de relaxação do sistema, e as condições de contorno e inicial do sistema:

$$\begin{aligned} D\nabla^2 m - \gamma m &= \frac{\partial m}{\partial t} \\ D(\hat{n} \cdot \nabla m + \rho m)|_s &= 0 \\ m(r, 0) &= M(0)/V \end{aligned} \tag{8.2.1.1}$$

a primeira equação define a difusão do sistema, e a perda de magnetização *bulk*. A relaxação do sistema devido à interação do sistema com a superfície é adicionada como condição de borda na segunda relação, e por fim define-se que o sistema encontra-se com uma magnetização uniformemente distribuída em $t = 0$, sendo m a densidade de magnetização do sistema e V o volume total.

As soluções para o caso de um fluido confinado entre planos, cilindro e esfera são apresentadas no trabalho de Brownstein e Tarr, e estes resultados são interessantes para analisar os regimes propostos. As soluções para o problema de difusão em um meio confinado

é então expresso pela somatória dos infinitos “modos normais” que devem satisfazer as condições de fronteira:

$$m(r,t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n F_n(r) e^{-t \left(\frac{1}{T_n} + \frac{1}{T_{bulk}} \right)} \quad (8.2.1.2)$$

em que, A_n são constantes, F_n autofunções ortogonais, que devem satisfazer as condições de superfície do poro. Os tempos T_n e T_{bulk} são os tempos possíveis de relaxação devido à superfície e volume, respectivamente.

Para o caso de um sistema de planos paralelos infinitos, separados por uma distância a , em que apenas uma das superfícies possui relaxatividade $\rho \neq 0$, a condição de fronteira do sistema conduz à seguinte relação entre a difusão do fluido, a relaxatividade e o tamanho do poro:

$$\left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a \right) \tan \left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}} a \right) = \frac{a\rho}{D} \rightarrow \xi_n \tan(\xi_n) = \frac{a\rho}{D} \quad (8.2.1.3)$$

em que, λ é o inverso do tempo de relaxação devido a interação com a superfície, e como a equação transcendental acima apresenta infinitas raízes, a solução deve ser a somatória dos infinitos termos. Desta forma, existem infinitos tempos de relaxação, $\lambda_n = 1/T_n$, e a relaxação de um único poro deve ser multiexponencial em alguns casos.

As raízes para a equação transcendental são exclusivamente positivas, visto que solução negativa levaria a um ganho de magnetização do sistema, o que não condiz com o processo físico de perda de magnetização. Os tempos podem ser ordenados ($T_0 > T_1 \geq T_2 \geq \dots > 0$), e apesar da existência matemática de infinitos termos, é necessário analisar as intensidades de cada modo normal, visto que a intensidade entre os módulos pode não ser significativa para ser medido experimentalmente.

As equações (8.2.1.4) – (8.2.1.11) descrevem as soluções encontradas por Brownstein e Tarr nas geometrias já mencionadas. Cada geometria de confinamento apresentará autofunções F_n e autovalores λ_n , e encontrando as raízes positivas das diferentes condições de confinamento, é possível determinar as intensidades de cada modo normal.

Para o caso de planos paralelos, com apenas uma superfície ativa, os tempos característicos e intensidades serão dados por:

$$T_n = a^2 / D\xi_n \quad (8.2.1.4)$$

$$I_n = 4\xi_n \sin^2(\xi_n) / \xi_n [2\xi_n + \sin(2\xi_n)] \quad (8.2.1.5)$$

em que ξ_n é uma relação entre o termo de difusão, e os tempos de relaxação do sistema com a superfície.

No caso de um sistema de geometria cilíndrica, com altura infinita e raio a , os tempos T_n , intensidades I_n e a condição necessária para o confinamento devem ser dados por:

$$T_n = a^2 / D\eta_n^2 \quad (8.2.1.6)$$

$$I_n = 4J_1^2(\eta_n) / \eta_n^2 [J_0^2(\eta_n) + J_1^2(\eta_n)] \quad (8.2.1.7)$$

$$\eta_n J_1(\eta_n) / J_0(\eta_n) = \frac{a\rho}{D} \quad (8.2.1.8)$$

em que η_n correlaciona a dinâmica do sistema, e J_n os termos da função de Bessel.

E por fim, no caso de geometria esférica, também com raio a , tempos T_n , intensidades I_n e condição necessária devido ao confinamento dados por:

$$T_n = a^2 / D\zeta_n^2 \quad (8.2.1.9)$$

$$I_n = \frac{12(\sin(\zeta_n^2) - \zeta_n \cos(\zeta_n))^2}{\zeta_n^3 [2\zeta_n - \sin(2\zeta_n)]} \quad (8.2.1.10)$$

$$1 - \zeta_n \cot(\zeta_n) = \frac{a\rho}{D} \quad (8.2.1.11)$$

em que ζ_n é análogo aos termos apresentados para as diferentes geometrias.

Todas as raízes para a condição de borda do sistema é função de $c = a\rho/D$, e por isso as soluções serão avaliadas com respeito a este parâmetro. E os limites analisados podem ser descritos por mudanças da difusão, raio ou relaxatividade do sistema. A análise de tecidos ou células é um exemplo de sistema em que a principal diferença entre os meios é o termo de difusão, que reflete em diferentes tempos de relaxação. Porém em sistemas porosos, além da

possível existência de diferentes difusões, uma das principais características do meio é a ampla distribuição de poros que o constitui.

Na Figura 39 é possível visualizar a evolução da intensidade dos primeiros dois modos normais em função do parâmetro c . Nota-se que para $c \gg 10$ a intensidade destes modos tendem a ser constantes e diferentes de zero, e para $c \ll 1$ apenas o primeiro modo é diferente de zero, portanto, o decaimento neste caso deve ser monoexponencial. Considerando a dependência de c com a difusão (D), para pequenas difusões tem-se ($c \gg 10$), assim como para um coeficiente de difusão suficientemente grande ($c \ll 1$), e por isso estes regimes são denominados difusão lenta e rápida, respectivamente. Lembrando que em um meio poroso é comum considerar uma relaxatividade constante, ou efetiva, e analisar como único parâmetro variável no sistema, as dimensões dos poros.

Figura 39 – Gráficos comparativos das razões entre os primeiros modos das geometrias e a intensidade dos dois primeiros modos (T_0 e T_1) para as diferentes geometrias (E:Esfera, C:Cilindro e P:Plano), reproduzindo os resultados encontrados por Brownstein e Tarr.

Fonte: Adaptado de BROWNSTEIN.¹¹

Uma das maneiras de identificar o regime em que o sistema se encontra é, obviamente, conhecendo os três parâmetros mencionados. Porém, determinar a relaxatividade

através dos experimentos de RMN é ainda um desafio, devido sua grande variabilidade e os diversos fatores que influenciam a relaxação em um meio poroso.

Como mencionado, no regime de difusão rápida o tempo de relaxação é diretamente proporcional à razão superfície/volume do poro, escalonado pela relaxatividade com a parede, sem dependência com a difusão, e no caso de difusão lenta, o maior tempo de relaxação entre os modos (T_0) é função também da difusão, e assim deve ser dependente também da temperatura em que o fluido se encontra. Por isso a correlação direta entre tempos de relaxação e tamanhos de poros é feita em regimes de difusão rápida, e para identificar o regime uma das possibilidades é analisar a distribuição de tempos obtidos para pequenas variações da temperatura.

8.2.2. Relaxatividade em Poros Esféricos Isolados

Para representar a perda de magnetização devido a uma relaxatividade intrínseca à superfície do poro, como proposto por Brownstein e Tarr, as partículas que colidem com a superfície defasam com uma segunda taxa. A colisão é modelada, dinamicamente, por uma retrorreflexão onde a partícula é direcionada ao mesmo ponto após a colisão, enquanto que a fase é aleatória, também estabelecida por uma função normal de média nula e variância σ^2 , seguindo o modelo de *Random Walk* proposto para o espaço de fase.

No caso *bulk* foi demonstrado à existência de uma relação direta entre a variância e o tempo de relaxação, porém o mesmo não ocorre para a perda de magnetização com a superfície do poro, pois o tempo de relaxação de superfície é intimamente ligado a toda a complexidade encontrada no meio poroso.

Portanto, por não existir uma relaxação entre a variância e a relaxação de superfície, é necessário para cada variância do sistema determinar a relaxatividade para os casos de difusão rápida, e então investigar uma possível correlação entre a variância e a relaxatividade do sistema.

A possibilidade de se construir computacionalmente os meios de confinamento do fluido permite conhecer o tempo de relaxação em geometrias esféricas, e através da Equação (8.2.2.1) determinar a relaxatividade superficial para cada caso. Portanto, são construídos N poros esféricos de raio conhecido, e determinado o tempo de relaxação através da transformada Inversa de Laplace.

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} \quad \rightarrow \quad \rho = \frac{V}{S} \frac{1}{T_2} \Big|_{\text{Esfera}} = \frac{r}{3T_2} \quad (8.2.2.1)$$

Na Figura 40 é possível observar a relaxatividade do sistema em função do raio, para valores contidos em um intervalo de $2 \mu m$ a $300 \mu m$, e duas diferentes variâncias. Através das distribuições de T_2 obtidas é possível observar no caso de menor variância, correspondente a uma baixa relaxatividade superficial, que os decaimentos são monoexponenciais. Nota-se que este é um caso especial esperado para o regime de difusão rápida.

E para o caso de maior variância, os poros maiores que $40 \mu m$, apresentam além do tempo de ordem zero ($n = 0$), os respectivos tempos de ordem mais alta, que aumentam as intensidades quanto maior o raio do poro, como esperado para o regime de difusão lenta e intermediária.

Para cada poro é possível determinar a relaxatividade (ρ), e esta deve ser constante se mantido igual em todos os sistemas: a variação temporal, difusão e os parâmetros do RW no espaço de fase. Nos gráficos da Figura 40 observa-se uma variação da relaxatividade tanto para pequenas quanto para altas penalidades com a superfície do poro e isso devido a dois fatores.

O primeiro fator que deve ser considerado é a transição que ocorre entre os regimes de difusão rápida e lenta de acordo com as dimensões do poro, no caso a dependência com o raio do poro. Apesar do caso de pequenas penalidades não alcançar condições em que os tempos de relaxação dos altos modos apareçam na distribuição de tempos de relaxação, considerando o intervalo em que a relaxatividade permanece constante, pode-se afirmar que estes estão também no regime de difusão rápida.

Neste contexto, para superfícies que a interação com o fluido possa ser modelado por variáveis aleatórias, regidas por uma distribuição de probabilidade normal de variância $\sigma = 0,05$, a relaxatividade superficial será de $\rho = 4,9$. Portanto, para raios contidos em um intervalo de $2 \mu m$ a $300 \mu m$, o fator de dinâmica c do sistema estará em um intervalo de 4×10^{-3} a $0,64$, ou seja, para raios menores este será muito menor que um, porém, para raios maiores estará muito próximo da condição transiente.

Para penalidades maiores, como o caso de $\sigma = 0,15$, a relaxatividade encontrada é maior, e permanece constante para um intervalo ainda menor na condição de pequenos raios.

E assumindo que a relaxatividade dos poros menores represente a relaxatividade do meio, ou seja, $\rho = 43,6$, o fator de dinâmica c do sistema estará em um intervalo de 0,04 a 5,7. Neste caso é evidente que para poros maiores o sistema encontrasse em um regime transiente/intermediário, e por isso surgem os modos normais de ordem mais alta.

Figura 40 – Gráficos comparativos para as distribuições dos tempos de relaxação T_2 para diferentes poros esféricos. E também a relaxatividade para diferentes variâncias utilizadas para RW de ganho de fase na superfície. Usou-se $\sigma = 0,05$ e $\sigma = 0,15$ para destacar os regimes de difusão lenta/intermediária (distribuições e pontos vermelhos) e difusão rápida (distribuições e pontos azuis).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação nas intensidades dos modos de ordem mais alta, Figura 40 (b), também é uma evidência do regime intermediário, visto que em difusão lenta as intensidades e tempos de relaxação se mantêm constantes.

Outro fator a ser considerado é que a relaxação é modulada por dois tempos, um referente às interações dipolares intrínsecas ao fluido, considerado relaxação *bulk* ($T_{2,Bulk}$), e outro referente as interações com a superfície do poro ($T_{2,Superf}$). É comum, em RMN, os meios porosos apresentarem poros da ordem de unidades a dezenas de micrometro, enquanto que nas simulações foram analisados sistemas da ordem de centenas de micron. Neste caso a relaxação *bulk* passa a ser da ordem ou de maior relevância que a relaxação de superfície, e com isso a incerteza em determinar o $T_{2,Superf}$ aumenta, inviabilizando determinar também a relaxatividade do sistema.

8.2.3. Simulação em Meios Reconstruídos das Imagens de Micro-CT

Uma das principais propostas deste trabalho é, através de procedimentos computacionais, reproduzir a relaxação dos núcleos do fluido em situações que este preenche um meio poroso. Para manter de forma controlada a complexidade do meio, esses são reconstruídos a partir das imagens de Micro-CT 3D.

A principal análise nas simulações é um meio tridimensional obtido das imagens de uma amostra de Berea, rocha retirada de um afloramento de arenito. Esta amostra, entre outras, tem sido objeto de análise devido a grande semelhança com as rochas reservatório, e foi um dos objetos de estudo no doutoramento do Dr. André A. de Souza no grupo LEAR.

A caracterização do meio poroso foi uma entre as contribuições do trabalho de doutorado. Além da microtomografia de raios-X, foram realizadas: petrografia de lâminas delgadas (microscopia ótica), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), intrusão de mercúrio e as técnicas de RMN.

Sabe-se que as medidas de RMN são fortemente influenciadas pelos fatores morfológicos e físico-químicos dos materiais, portanto, a caracterização é fundamental para o entendimento dos dados experimentais e na construção de modelos computacionais para a relaxação dos núcleos.

A proposta neste projeto é reproduzir e identificar, inicialmente, as características de um modelo de superfície homogênea, ou seja, formada por um único material e sem a presença de impurezas magnéticas. Algumas das estratégias de análise são propostas de

trabalhos anteriores do grupo, e aplicada ao modelo computacional após uma adaptação e desenvolvimento numa diferente plataforma de programação (C++ e MPI).

Um dos principais problemas da simulação é a quantidade de memória RAM necessária para armazenar o meio poroso reconstruído, o que inviabilizou aplicar os algoritmos propostos no meio poroso reconstruído em sua totalidade.

O meio poroso de maior representatividade, reconstruído computacionalmente, são cubos de $0,75 \mu\text{m}^3$, representados em uma malha cúbica, de voxel igual a $1,5 \mu\text{m}^3$. Para o arenito é possível calcular uma porosidade de 18%, a porosidade medida a gás de hélio é conhecida e da ordem de 20%. A porosidade de cada técnica é influenciada pelas escalas de observação que estas são sensíveis, e a porosidade medida à hélio é dada diretamente pela técnica, e a medida por Micro-CT é fortemente dependente dos métodos utilizados no tratamento da imagem. Estas influências podem explicar a pequena diferença obtida pelas técnicas.

Para estas regiões reconstruídas da Berea, foram simuladas 10^6 partículas, e escolhidos 160 mil ecos, com tempo entre ecos de $50 \mu\text{s}$, ou seja, um decaimento de 8 s. Os resultados experimentais foram obtidos em colaboração com um dos alunos do grupo em seu projeto de doutorado²¹, e optou-se por dois campos magnéticos, um de aproximadamente 0,06 T e outro de 2 T, que correspondem às frequências de 2,6 MHz e 85 MHz de observação.

As distribuições dos tempos de relaxação mostradas na Figura 41 foram obtidas pela transformada inversa de Laplace dos decaimentos experimentais (linhas azuis) e simulados (linhas vermelhas). Sabe-se que diferentes campos externos aplicados no sistema produzem diferentes condições na superfície dos poros, e conseqüentemente diferentes tempos de relaxação para os núcleos do fluido, isto pode ser verificado na Figura 11 pelo modelo BPP, em que o tempo de relaxação depende da frequência de observação.

Um importante exemplo dos efeitos de superfície é a diferença de susceptibilidade que existe na interface líquido/sólido do meio poroso, assim como a presença de impurezas magnéticas e o meio poroso ser formado por diferentes grãos, tais como feldspato, dolomita, siderita e caulinita, que conhecemos fazer parte da formação da Berea.^{17, 40}

Essa diferenciação entre os grãos que constituem o meio poroso não foi imposta nas simulações, assim como não é considerado a presença de impurezas magnéticas na superfície dos poros. Entretanto, é conhecido da caracterização da amostra que os minerais citados estão presentes, assim como a existência de uma microporosidade associada às argilas. Estes fatores

são relevantes e comumente associados aos menores tempos de relaxação observados experimentalmente.

Neste contexto, é possível observar que os menores tempos de relaxação não são reproduzidos na simulação, isto dada a simplificação da superfície do poro, e também à limitação da técnica de microtomografia de raios-X. As imagens possuem uma resolução de $1,5 \mu\text{m}^3$, as regiões de microporos que não são visíveis nessa escala são consideradas sólidas e com isso os tempos curtos serão suprimidos na simulação.

Figura 41 – Região reconstruída da Berea e as distribuições de tempos de relaxação transversal. Usou-se experimentalmente dois campos para análise do sistema, 0,06 T e 2 T, e para a simulação duas penalidades com a superfície, $\sigma = 0,14$ e $\sigma = 0,35$, respectivamente. O resultado simulado é apresentado em linhas vermelhas e o resultado experimental em linhas azuis.

Dimensões: 0,75 mm x 0,75 mm x 0,75 mm

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar destas simplificações as distribuições obtidas para os tempos de relaxação preservam um comportamento bi e/ou trimodal, que é intimamente ligada à distribuição de poros desta morfologia de poros. Para investigar esta conexão entre o comportamento das distribuições e a morfologia, optou-se por executar as simulações em regiões menores do meio poroso, através da reconstrução de regiões conectadas.

A relaxação, na maioria dos casos de rochas reservatório, acontece principalmente pela interação dos núcleos com a superfície do poro, e isto conduziu a uma segunda proposta, a análise do número de *colisões* das partículas, ou seja, o número de vezes que uma partícula sofre uma penalidade relacionada à superfície do poro.

Para regiões de dimensões próximas ao apresentado na Figura 41, é necessário simular até 10^6 partículas para obter uma distribuição de tempos de relaxação estável. Uma das principais vantagens de um modelo computacional de partículas independentes é a

possibilidade de executar o programa independentemente, e a magnetização das partículas somada no final do processo, como um efeito de médias. É possível assim analisar a variação da distribuição de magnetização de 100 mil a 1 milhão de partículas e observar a estabilidade da distribuição de tempos de relaxação obtida.

No caso de regiões menores selecionadas, é possível alcançar um regime estável com 250 mil partículas, o que proporciona um ganho no tempo de execução. Para a CPMG as simulações são de aproximadamente 5 min em um sistema de 250 mil partículas, em um sistema computacional de processamento paralelo de 32 núcleos.

Figura 42 – Representação gráfica das partículas de alta e baixa colisão em pequenas regiões selecionadas, identificadas pela posição no meio poroso, e também pelo número de ocorrências pelo histograma de número de colisões. Para explicitar a dependência da relaxação com as interações de superfície, identifica-se a semelhança das distribuições de colisões e tempos de relaxação T_2 obtidos pela inversa de Laplace.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 42 destaca-se uma das regiões simuladas, identificando as regiões de baixa e alta colisão, tanto através da posição de cada partícula, quanto no histograma de número de colisões. De forma direta, as partículas que sofreram um grande número de colisões, em média devem ter os tempos de relaxação menores, enquanto que para as partículas que sofreram poucas colisões terão uma maior influência da relaxação *bulk*. Assim como o identificado para os regimes de difusão rápida e lenta, em que existe uma divergência da relaxatividade inferida devida à relação entre relaxação *bulk* e de superfície.

Para o resultado apresentado foi definido uma variância de $\sigma^2 = 0,14^2$, correspondente ao caso do campo de 0,06 T, e selecionado devido a grande semelhança entre o histograma de colisões e a distribuição de tempos de relaxação, obtido na maioria das regiões analisadas. Uma vez que a relaxação é dependente das colisões das partículas com a superfície do poro, em determinados regimes essa relação deverá ser mais direta, enquanto que em outros regimes deverá existir uma divergência entre as curvas.

Como podemos observar na seção anterior, a diferença entre as variâncias usadas para representar os dados experimentais, são suficientes para o sistema abranger o limite de difusão rápida e intermediária. E isto deve ser mais relevante no caso de alta relaxatividade, ou seja, para reproduzir o sistema em altos campos (2 T).

Na Figura 43 são apresentadas as distribuições de outras regiões do meio poroso. Neste caso além das curvas obtidas pela transformada Inversa de Laplace são mostradas também as curvas obtidas pelo modelo de colisões, Equação (5.21). Conhecendo o número de colisões de uma partícula é possível determinar o tempo médio de colisões, e este tempo utilizado para inferir a distribuição de relaxação conhecida a variância imposta na distribuição de RW do espaço de fase de interação com a superfície.

As distribuições obtidas pelos métodos de inversão e de colisões apresentam resultados dentro de um mesmo intervalo, porém, limites inferior e superior distintos. A transformada inversa de Laplace analisa toda a evolução da magnetização do sistema, e que é dependente da correlação entre a dinâmica e morfologia do meio.

E no caso de colisões os tempos de relaxação são relacionados ao valor médio de interações com a parede, e para um sistema o número médio de colisões é fixo (proporcional à razão superfície/volume) e alterar a relaxação com a superfície não deve alterar a distribuição de T_2 obtidos pela colisão, escolher diferentes variâncias (relaxatividades) proporcionará apenas um deslocamento da curva.

Isso se torna evidente se analisado o caso de poros esféricos nos regimes de difusão rápida e lenta. O número médio de colisões para uma esfera deverá ser uma distribuição simétrica, centrada em um valor médio N_{Colis} , quando simulado um tempo suficiente grande para que todas as partículas interajam com a superfície, e também na condição de difusão rápida apresentará um único tempo de relaxação, ou seja, um decaimento monoexponencial. Porém, para o caso de difusão lenta e/ou intermediária, por exemplo, com alta relaxatividade, os modos normais de ordem não nula ($n \neq 0$) deverão contribuir para o decaimento, e mais tempos aparecerão na distribuição, enquanto que o número médio de colisões deverá ser N_{Colis} , e o conseqüentemente, um único tempo obtido diretamente das colisões.

Com isso, é possível afirmar que o método de colisões possui uma maior correlação aos tempos de relaxação para o caso de difusão rápida, em que o tempo de relaxação está relacionado à razão superfície/volume do poro. De acordo com uma das interpretações de difusão rápida: a relaxação do núcleo deve ser dada por um valor médio das interações com a

superfície do poro, ou seja, possuir uma dinâmica de deslocamento mais intensa que a dinâmica de relaxação.

Figura 43 – Histograma do número de colisões, e um gráfico comparativo da distribuição de tempos de relaxação obtidos pela inversa de Laplace e os tempos obtidos diretamente da relação entre perda média de fase e tempos de relaxação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

8.3 Relaxação Transversal e Troca: $T_2 \times T_2$ Exchange

O fenômeno de troca está presente em diversos sistemas físicos. Um clássico exemplo são duas regiões separadas por uma película permeável, com as regiões preenchidas inicialmente por diferentes fluidos. É possível observar uma homogeneização deste sistema

em função do tempo, e isto devido uma troca entre os sistemas, controlado pela permeabilidade da película.

No caso dos meio porosos, um único fluido preenche todo o meio poroso, porém, o efeito de autodifusão das moléculas do fluido permite estas percorrerem grandes distâncias do meio poroso. Este movimento faz com que exista a troca entre regiões internas ao poro, e também entre poros, em que a troca aqui é controlada, por exemplo, pela tortuosidade do meio, conectividade do meio, difusão, etc.

Neste caso, as moléculas são idênticas e é necessária uma técnica que consiga diferenciá-las com relação às condições (regiões) em que estas moléculas estão sujeitas. Para isso é proposta a técnica de RMN - $T_2 \times T_2$ *Exchange*, em que a relaxação dos núcleos, fortemente influenciadas pelos fatores morfológicos e físico-químicos dos materiais, é um parâmetro que caracteriza as regiões onde os núcleos estão presentes.

Através das simulações é possível observar que os poros menores apresentaram o menor tempo de relaxação, e os poros maiores os tempos maiores, e é de nosso interesse investigar quais tempos de relaxação e de dinâmica do fluido que limitam a técnica de RMN.

Os tempos de relaxação transversal, *bulk* ou de superfície, obtidos pela CPMG são, fisicamente, reflexo de um efeito de perturbação transversal, que propicia uma perda de coerência entre os spins, e também de uma perturbação longitudinal, que além de contribuir para a perda de coerência, contribui também para as transições energéticas que modulam a relaxação longitudinal. Porém, o efeito da relaxação longitudinal que acelera a relaxação transversal é devidamente modelado quando considerado um ganho de fase que reflita o T_2 medido do fluido.

No entanto, como o efeito de relaxação longitudinal (T_1) não é diretamente simulado, o tempo de *store/troca* do segundo estágio da técnica $T_2 \times T_2$ *Exchange* é simulado sem os efeitos de T_1 . Isso possibilita uma simplificação das equações de evolução, porque os termos durante este tempo serão misturados apenas pelo termo de troca ($k_{A,B}$).

Para isso devemos reconsiderar as equações de troca apresentadas e desenvolvidas no Capítulo 4 para as análises dos dados experimentais. Serão analisados nas simulações os meios porosos digitais apresentados na seção 6.2, usados para representar um meio poroso de dois sítios. O operador exponencial de evolução neste caso é tal que o tempo de relaxação por T_1 possa ser desprezado, e seja este operador dado por:

$$\mathbf{e}^{Kt} = \begin{pmatrix} a_K & b_K \\ c_K & d_K \end{pmatrix}. \quad (8.3.1)$$

Os termos da matriz $\mathbf{e}^{Kt}$ são:

$$a_K = \frac{k_{AB}e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} + k_{BA}}{(k_{AB} + k_{BA})} \quad (8.3.2)$$

$$b_K = \frac{-k_{BA}(e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} - 1)}{(k_{AB} + k_{BA})} \quad (8.3.3)$$

$$c_K = \frac{-k_{AB}(e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} - 1)}{(k_{AB} + k_{BA})} \quad (8.3.4)$$

$$d_K = \frac{k_{BA}e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} + k_{AB}}{(k_{AB} + k_{BA})}. \quad (8.3.5)$$

Estes são muito mais simples que os termos apresentados para o caso já simplificado, considerado em uma análise experimental. A partir destas equações, é possível resolver a Equação (4.15) para o caso de dois sítios e a evolução de cada termo deverá ser dado por:

$$M_A = M_A^{Eq.} \left[\frac{k_{AB}e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} + k_{BA}}{(k_{AB} + k_{BA})} \right] \quad (8.3.6)$$

$$M_B = M_B^{Eq.} \left[\frac{k_{BA}e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} + k_{AB}}{(k_{AB} + k_{BA})} \right] \quad (8.3.7)$$

$$M_{B \rightarrow A} = M_B^{Eq.} \left[\frac{k_{BA}(1 - e^{-(k_{AB}+k_{BA})t})}{(k_{AB} + k_{BA})} \right] \quad (8.3.8)$$

$$M_{A \rightarrow B} = M_A^{Eq.} \left[\frac{k_{AB}(1 - e^{-(k_{AB}+k_{BA})t})}{(k_{AB} + k_{BA})} \right] \quad (8.3.9)$$

8.3.1. Análise por $T_2 \times T_2$ *Exchange* do Meio Poroso Digital

Como mencionado para fluidos em meios porosos, tal como as rochas reservatório de petróleo, existe uma complexidade em termos morfológicos e de composição. Entender os resultados experimentais unidimensionais de um sistema complexo como este, é essencial para explicar, por exemplo, as quantidades correlacionadas no experimento de $T_2 \times T_2$ *Exchange*.

Inicialmente, propomos um meio poroso digital de dois sítios. Em que o primeiro sítio é um poro esférico de raio pré-definido, e para os resultados apresentados usou-se raio de $50 \mu m$. O segundo sítio é uma malha porosa, com poros cúbicos da ordem de $1 \mu m$, comunicados por região discretas, em que existe a probabilidade de deslocamento entre os poros. Essa malha porosa, também denominada de porosidade intrínseca, em referência à microporosidade das cerâmicas analisadas experimentalmente, está conectada com o poro esférico por regiões de intersecção nas calotas, e a superfície de intersecção dos sítios pode ser controlado pelo parâmetro d , que determinada quando da esfera essa porosidade intrínseca abrange, Figura 34.

Na simulação do experimento de $T_2 \times T_2$ *Exchange*, as partículas são inicialmente distribuídas uniformemente no meio poroso. Durante o primeiro estágio define-se o tempo t_1 e então as partículas se deslocam pelo efeito de difusão e relaxam pela perda de fase. Para o estágio de troca, experimentalmente os núcleos vão para a direção longitudinal por um pulso de $\pi/2$, onde a relaxação por perda de fase não existe, portanto, na simulação apenas é retirada a perda de fase neste estágio, permitindo apenas a dinâmica de difusão dos núcleos. O último estágio segue com a CPMG simulada, e a magnetização armazenada.

Para ilustrar a troca existente entre os sítios, as partículas são inicialmente identificadas de acordo com a região de origem, e após um tempo τ de mistura do sistema, as posições das partículas são armazenadas. Na Figura 44 é mostrada esta evolução da posição das partículas, sendo possível observar o avanço das partículas do poro maior, maior T_2 , para os poros menores, menor T_2 .

Com a existência da troca entre os sítios, que possuem relaxações T_2 distintas, os modelos computacionais da técnica de $T_2 \times T_2$ *Exchange* foram aplicados. Para isso optou-se por simular 250 mil partículas, assim como nos casos unidimensionais.

Figura 44 – Meio poroso digital, e as partículas após a evolução dinâmica por efeito de difusão. Destacando as partículas que iniciaram no poro esférico (azuis) e as partículas que iniciaram nos microporos (vermelhas), que através do efeito de difusão, trocam de sítio depois de um tempo τ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tempos de correlação foram construídos iguais aos casos experimentais, espaços logaritmicamente. Foram escolhidos 30 mil ecos para a CPMG de aquisição dos dados, os 20 pontos para a primeira dimensão (estágio) variaram de 1 a 30 mil ecos.

Figura 45 – Mapa bidimensional obtido por simulação, da técnica de $T_2 \times T_2$ Exchange, e o respectivo mapa de correlações, obtido pela transformada Inversa de Laplace 2D, com as intensidade de cada quadrante.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma é obtido na simulação, assim como no caso experimental, um mapa bidimensional, em que se aplica a transformada inversa de Laplace 2D, obtendo o mapa de correlação, com a intensidade de cada termo de correlação, Figura 45. Nos casos simulados é possível separar as regiões de correlação nos quadrantes destacados, visto que são poucos os casos que o ruído é relevante, e basta fazer a soma em cada quadrante para conhecer a intensidade de cada termo.

A simulação deve ser executada para diferentes tempos de mistura para que possa obter a evolução da magnetização que troca entre os poros ou que permanecem no mesmo sítio. Para isso foram escolhidos 20 tempos de troca, de 0 a 20 s, e executados para diferentes parâmetros d de separação, no intuito de avaliar o aumento da dinâmica entre os dois sítios, devido o aumento da região de troca entre estes.

Na Figura 46 a primeira é para tempo de mistura nulo e, portanto, não existem os picos de correlação. O segundo e terceiro são casos de tempos de mistura diferentes de zero em que já existem os picos de correlação, variando do caso de região transiente, para um caso que o tempo de mistura é muito grande, e assim as curvas tendem para um valor constante.

Figura 46 – Evolução das intensidades de correlação, mostradas em mapas 2D e 3D, para três diferentes tempos de troca. O primeiro o caso em que $t_{troca} = 0$, não obtendo os picos da diagonal principal, e o segundo e terceiro casos para $t_{troca} = 1$ s e 2 s, em que existe a troca entre os sítios.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Mapeado o sistema nos tempos de mistura escolhidos, é possível construir os gráficos apresentados a baixo, e obter os termos k_i de troca através do ajuste das curvas. Inicialmente as equações apresentam quatro variáveis livres, porém o sistema está inicialmente em equilíbrio e os termos $M_A^{Eq.}$ e $M_B^{Eq.}$ são conhecidos pelo mapa de $t_{troca}=0$.

Nestes sistemas definiu-se o parâmetro $d = 0,95 \times raio$, ou seja, uma região de pouca troca entre os sítios, em que apenas uma pequena parte da esfera está em intersecção com os microporos. Considerando um sistema em que o efeito de difusão é o da água, e uma relaxação com a superfície em que a $\sigma = 0,25$, em um sistema de $M_A^{Eq.} = M_B^{Eq.}$, pela condição de balanceamento detalhado as taxas de troca devem ser iguais, e neste caso, $k_A = k_B = 0,20$.

Figura 47 – Gráficos de evolução da diagonal secundária dos picos de correlação. Referentes às partículas que não trocam de sítio durante o tempo de troca.

$$M_{i-j} = M_j k_j (1 - e^{-(k_i + k_j)x}) / (k_i + k_j)$$

M_A	52400	Fixado
k_A	0,18	0,01
k_B	0,20	0,01

$$M_{i-j} = M_j k_j (1 - e^{-(k_i + k_j)x}) / (k_i + k_j)$$

M_B	49400	Fixado
k_A	0,19	0,01
k_B	0,20	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Gráficos de evolução da diagonal principal dos picos de correlação. Referentes às partículas que trocam entre os sítios durante o tempo de troca.

$$M_{i-j} = M_j k_j (1 - e^{-(k_i + k_j)x}) / (k_i + k_j)$$

M_A	52393	Fixado
k_A	0,21	0,01
k_B	0,19	0,01

$$M_{i-j} = M_j k_j (1 - e^{-(k_i + k_j)x}) / (k_i + k_j)$$

M_B	49380	Fixado
k_A	0,20	0,01
k_B	0,20	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 4 estão os valores k_i de para diferentes conexões dos meios porosos, e também para diferentes valores de difusão usados no deslocamento dos núcleos. A distância d entre os as regiões de microporos do meio digital é dado por $(q \times \text{raio})$, em que, $(0 < q < 1)$. É possível identificar que a superfície efetiva de troca do poro esférico é diretamente proporcional à $(1 - q)$, e por isso os valores de k_i são mostrados em função deste termo.

Tabela 4 – Valores da constante de troca $k_A (s^{-1})$ para diferentes difusões e Meios Porosos Digitais, para $M_A^{Eq.} = M_B^{Eq.}$. Na primeira coluna são os valores $(1 - q)$, para $d = (q \times \text{raio})$, e d a distância entre as regiões de microporos em intersecção com o poro esférico.

	$k_A (s^{-1})$	$k_A (s^{-1})$	$k_A (s^{-1})$	$k_A (s^{-1})$
	$D = 1,0$	$D = 2,3$	$D = 3,0$	$D = 4,0$
$(1 - q)$	$(\mu m^2/ms)$	$(\mu m^2/ms)$	$(\mu m^2/ms)$	$(\mu m^2/ms)$
0,1	0,22	0,48	0,61	0,80
0,2	0,35	0,72	0,92	1,21
0,3	0,46	1,02	1,30	1,69
0,4	0,62	1,36	1,74	2,33
0,5	0,77	1,70	2,22	2,79
0,7	0,95	2,16	2,65	3,44
0,8	1,15	2,50	3,18	3,83

Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 9 Conclusão e Perspectivas

Esta dissertação teve como objetivo representar, através de modelos físicos computacionais, o processo de difusão de spins nucleares em um fluido estático imerso em um meio poroso e seus efeitos sobre a relaxação transversal dos spins nucleares.

Para esta finalidade, o confinamento dos fluidos, compostos por um *ensemble* de spins nucleares, foi definido a partir de imagens de microtomografia tridimensionais de raios-X, procurando manter a maior fidelidade possível da complexidade estrutural do meio. E através destes, o trabalho buscou compreender as principais influências que as diversas morfologias e tamanhos de poros, além das conectividades entre eles, têm sobre as distribuições dos tempos de relaxação transversal, experimentalmente observados por RMN.

Entre as referências fundamentais desta dissertação, a mais importante foi o trabalho desenvolvido por Brownstein e Tarr¹¹, que estabeleceu os limites de difusão rápida e lenta, utilizados atualmente em diversos trabalhos da área de RMN aplicada à petrofísica.^{26, 40-42} Além desta referência, destacamos também o doutorado desenvolvido no LEAR, conduzido pelo Dr. Marcel D' Eurydice Nogueira.¹ Neste contexto, as simulações numéricas realizadas, levando em consideração apenas aspectos morfológicos estruturais dos meios porosos, produziram resultados expressivos do ponto de vista da RMN.

Porém, a perspectiva deste projeto, é a obtenção de resultados mais realísticos, e para esta finalidade, deveremos inserir informações físico-químicas dos meios porosos, incluindo a presença de impurezas magnéticas, materiais magnéticos e afinidade do meio ao fluido saturante, entre outras propriedades desses complexos materiais presentes na indústria do petróleo.

Outra imprescindível ferramenta computacional que foi utilizada nesta dissertação foi a Transformada Inversa de Laplace que, por envolver um problema mal posto, não fornece distribuições de tempos de relaxação plenamente confiáveis. No entanto, diversos algoritmos de inversão estão propostos pela comunidade, e um trabalho comparativo entre os métodos para este procedimento matemático tornou-se de extremo interesse, uma vez que os resultados analíticos são conhecidos, e o estudo comparativo é essencial para validar as simulações desenvolvidas e os algoritmos de inversão.

Além do uso de meios porosos reais, tal como rochas reservatório, o estudo de meios porosos modelo, preparados tanto por *via química* (cerâmicas com agentes porogênicos e adição de impurezas paramagnéticas, desenvolvidas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos

A. Fortulan do Laboratório de Tribologia e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica - EESC/USP), quanto *digital* (com impressoras 3D, em colaboração com o Dr. Jorge V. L. da Silva do Centro de Tecnologia e Informação Renato Archer - CTI), é de fundamental importância para a consolidação das simulações numéricas, dos algoritmos de transformada inversa de Laplace e dos experimentos correlatos de RMN.

No entanto, para que estes meios possam ser apropriadamente reconstruídos digitalmente, com destaque para os poros e canais de comunicação menores, é de suma importância o emprego de técnicas de microtomografia que permitam a visualização dessas estruturas, tipicamente com dimensões $\leq 1\mu\text{m}$.

E apesar dos spins nucleares presentes em poros menores apresentarem tempos típicos de relaxação mais curtos, e, normalmente, não poderem ser observados pelas técnicas de RMN, este é um dos desafios a serem superados, em colaboração com o Prof. Dr. Celso P. Fernandes do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT/UFSC) e Rodrigo Surmas do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Petrobrás (Cenpes/Petrobras). Isto porque, as possíveis trocas entre as regiões de micro e macroporos devido à difusão translacional dos spins nucleares, podem em alguns regimes, produzir significantes influências nas distribuições de tempo de relaxação.

Com a inserção de dados físico-químicos e estruturais mais precisos sobre os meios porosos estudados, teremos elaborada uma plataforma de simulações numéricas mais robustas. E dentre os avanços propostos para as simulações, a relaxação longitudinal é o principal efeito físico a ser adicionado, uma vez que é essencial para um estudo comparativo dos resultados experimentais e computacionais encontrados através das técnicas de $T_2 \times T_2$ *Exchange*.

No experimento bidimensional $T_2 \times T_2$ *Exchange*, a relação entre as taxas dinâmicas é um dos limitantes para aplicação desta técnica. Em muitos casos, os efeitos de relaxação longitudinal são suficientemente rápidos para inibir o efeito de troca dos spins nucleares, o que inviabiliza inferir estes parâmetros através dos dados de RMN. Em outros casos, a presença de mecanismos que aceleram a relaxação por T_2 traz as mesmas consequências para a técnica, e uma vez que as simulações sejam consistentes com os resultados experimentais, o controle computacional destes elementos físico-químicos nos meios digitais, é um dos métodos que inviabiliza inferir os parâmetros de troca pelas técnicas de RMN simuladas.

Deste modo, conclui-se esta dissertação com o desenvolvimento de uma ferramenta computacional que, embora relativamente simples, permite a simulação numérica adequada da dinâmica de moléculas dos fluidos imersos em meios porosos, através de modelos físicos

computacionais. Como perspectiva promissora imediata, essa ferramenta deverá ser aprimorada com a utilização de dados adicionais sobre propriedades morfológicas e físico-químicas das amostras estudadas, além da inserção do processo de relaxação longitudinal dos spins nucleares, que trarão informações mais apropriadas sobre a dinâmica dos fluidos em rochas reservatório.

Referências

- 1 D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear**. 2011. 174p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 2 ARNS, C. et al. **Comparison of experimental NMR measurements with simulated responses on digitized images of mono-mineralic rocks using Xray-CT**. In: THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE SOCIETY OF CORE ANALYSTS, 23, 2009, Noordwijk, The Netherlands. **Proceedings...** Noordwijk: 2009. 1-6 p. SCA2009-4
- 3 ARNS, C.; WASHBURN, K.; CALLAGHAN, P. Multidimensional NMR inverse Laplace Spectroscopy in petrophysics. **Petrophysics**, v. 48, n. 5, p. 380-392, Oct 2007.
- 4 ARNS, C. H.; ALGHAMDI, T.; ARNS, J.-Y. Numerical analysis of nuclear magnetic resonance relaxation-diffusion responses of sedimentary rock. **New Journal of Physics**, v. 13, n. 1, p. 015004, 2011.
- 5 GREBENKOV, D. S. NMR survey of reflected Brownian motion. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 3, p. 1077, 2007.
- 6 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 7 BLOCH, F.; Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 460, 1946.
- 8 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679, 1948.
- 9 TORREY, H. C. Nuclear spin relaxation by translational diffusion. **Physical Review**, v. 92, n. 4, p. 962, 1953.
- 10 _____. Bloch equations with diffusion terms. **Physical Review**, v. 104, n. 3, p. 563, 1956.
- 11 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical Review A**, v. 19, n. 6, p. 2446, 1979.
- 12 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630, 1954.
- 13 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.
- 14 DORTCH, R.; HORCH, R.; DOES, M. Development, simulation, and validation of NMR relaxation-based exchange measurements. **Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 16, p. 164502, 2009.

- 15 VAN LANDEGHEM, M. et al. Analysis of multisite 2D relaxation exchange NMR. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 36, n. 3, p. 153-169, 2010.
- 16 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: New York : Springer-Verlag, 1990.
- 17 MONTRAZI, E. T. **Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida de tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear**. 2012. 164p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 18 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. **Molecular quantum mechanics**. Oxford: Oxford University Press, 2011.
- 19 CALLAGHAN, P. T. **Principles of nuclear magnetic resonance microscopy**. Oxford: Clarendon Press, 1991.
- 20 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580, 1950.
- 21 OLIVEIRA-SILVA, R. **Utilização da RMN no estudo de rochas reservatório siliciclásticas**. 2014. 209p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 22 REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. New York: Waveland Press, 2009.
- 23 MCCONNELL, J. **The theory of nuclear magnetic relaxation in liquids**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009. 1v. 1.
- 24 MCCALL, D. W.; DOUGLASS, D. C.; ANDERSON, E. W. Self-diffusion studies by means of nuclear magnetic resonance spin-echo techniques. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 67, n. 3, p. 336-340, 1963.
- 25 WONG, P.-Z.; LUCATORTO, T.; DE GRAEF, M. **Methods of the physics of porous media**. San Diego: Academic Press, c1999.
- 26 SONG, Y.-Q. Magnetic resonance of porous media (MRPM): a perspective. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 229, p. 12-24, 2013. doi:10.1016/j.jmr.2012.11.010.
- 27 PROVENCHER, S. W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. **Computer Physics Communications**, v. 27, n. 3, p. 213-227, 1982.
- 28 _____. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. **Computer Physics Communications**, v. 27, n. 3, p. 229-242, 1982.
- 29 BORGIA, G.; BROWN, R.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 132, n. 1, p. 65-77, 1998.

- 30 TIKHONOV, A. Regularization of incorrectly posed problems. **Doklady Akademii Nauk Sssr**, v. 153, n. 1, p. 49-&, 1963.
- 31 _____. Solution of incorrectly formulated problems and regularization method. **Doklady Akademii Nauk Sssr**, v. 151, n. 3, p. 501-&, 1963.
- 32 MCCONNELL, H. Reaction rates by nuclear magnetic resonance. **Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 3, p. 430-431, 1958.
- 33 LEE, J. H. et al. Two-dimensional inverse Laplace transform NMR: altered relaxation times allow detection of exchange correlation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 17, p. 7761-7764, 1993. ISSN 0002-7863.
- 34 NICHOLAS, J. G.; GIORDANO, N. J. **Computational physics**. Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall, 1997.
- 35 MELEAN, Y. et al. A numerical analysis of NMR pore-pore exchange measurements using micro x-ray computed tomography. **Diffusion Fundamentals**, v. 10, p. 30.1-30.3, 2009.
- 36 CHAKI, N.; SHAIKH, S. H.; SAEED, K. **Exploring image binarization techniques**. New Delhi : Springer, 2014.
- 37 STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. Boca Raton : CRC Press, 1994.
- 38 LANGTANGEN, H. P. **Python scripting for computational science**. Berlin: Springer, 2008.
- 39 SCHILDT, H.; DOS SANTOS, J. R. D. P. **Borland C++: completo e total**. São Paulo: Makron Books, 1998.
- 40 SOUZA, A. A. D. **Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear**. 2012. 236p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 41 LISITZA, N.; SONG, Y. The behavior of diffusion eigenmodes in the presence of internal magnetic field in porous media. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 20, p. 9120-9124, May 2001.
- 42 HURLIMANN, M.; LATOUR, L.; SOTAK, C. Diffusion measurement in sandstone core - nmr determination of surface-to-volume ratio and surface relaxivity. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 12, n. 2, p. 325-327, 1994.
-