UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ELTON TADEU MONTRAZI

Estudo da difusão de moléculas de fluidos em meios porosos por técnicas de
Relaxation Exchange NMR

São Carlos
2016

ELTON TADEU MONTRAZI

Estudo da difusão de moléculas de fluidos em meios porosos por técnicas de
Relaxation Exchange NMR

Tese 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 Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2016

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

Montrazi, Elton Tadeu

Estudo da difusão de moléculas de fluidos em meios porosos por técnicas de Relaxation Exchange NMR / Elton Tadeu Montrazi; orientador Tito José Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos, 2016. 156 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

1. RMN. 2. Meios porosos. 3. Relaxation Exchange. 4. Difusão. 5. T2F-TREx. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais
Antonio e Marlene que me
permitiram estar aqui e me
guiaram pelos caminhos do
conhecimento e da sabedoria

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba pela orientação, essencial para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan que ensinou e disponibilizou o laboratório para manufatura das amostras.

Em homenagem ao Prof. Sérgio Rodrigues Fontes que iniciou a colaboração da manufatura das amostras.

Ao Dr. Edson Luiz Géa Vidoto e aos técnicos Aparecido Donizete Fernandes de Amorim e João Gomes da Silva Filho pelo desenvolvimento, montagem e manutenção dos equipamentos utilizados.

Aos amigos de grupo de RMN pelas discussões e colaborações na área: André Alves de Souza, Arthur Gustavo de Araújo Ferreira, Christian Rivera Ascona, Daniel Jardon Alvarez, Éverton Lucas de Oliveira, Marcel Nogueira d'Eurydice, Mariane Barsi Andreeta, Roberson Saraiva Polli, Rodrigo de Oliveira Silva e Willian Andriguetto Trevisan.

À minha família, meu pai Antonio Donizete Montrazi, minha mãe Marlene Aparecida Dechen Montrazi, minha irmã Priscila Aparecida Montrazi Falanghe e ao meu cunhado Bruno Jordão Falanghe que desde sempre me financiaram com amor e carinho as minhas conquistas.

Aos meus amigos de República, Bozons de Higgs, que se tornaram minha segunda família e aos meus amigos da minha cidade natal, Piracicaba, pelas festas e bares.

Às agências financiadoras deste projeto: CAPES, CNPq E FAPESP.

“Para se conseguir a imortalidade é necessário viver
uma vida imemorable”
Bruce Lee

“Se fiz descobertas valiosas, foi mais por ter paciência do que
qualquer outro talento”
Isaac Newton

RESUMO

MONTRAZI, E T. **Estudo da difusão de moléculas de fluidos em meios porosos por técnicas de Relaxation Exchange NMR**. 2016. 156 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

As moléculas que compõem um fluido, devido à autodifusão, encontram-se em constante movimento de translação num meio poroso. Observar a migração dessas moléculas de um poro para outro é fundamental para análise das conectividades do meio, resultado importante para a prospecção de óleo e gás, qualidade de membranas filtros, entre outros processos. Se há distintos tempos de relaxações transversais, T_2 , para os poros, ocorre quando estes apresentam características físico-químicas ou tamanhos diferentes, um experimento capaz de observar esse efeito de troca entre poros é o chamado T_2 - T_2 Exchange proposto em 1993. Esse experimento, na sua versão original, corresponde a um experimento tridimensional que consome muito tempo para ser executado, inviabilizando, por exemplo, o uso em perfilagem de poços petrolíferos. Desta forma, o grupo propôs diminuir o tempo de execução reduzindo uma dimensão do experimento. Este novo método, novo experimento, foi nomeado de T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange, o qual utiliza a primeira parte da sequência de pulsos original como um filtro de T_2 . Com o objetivo de validar o experimento proposto, surgiu a oportunidade de estudar a técnica T_2 - T_2 Exchange como um todo. No decorrer do trabalho, surgiu mais uma nova aplicação da técnica T_2 - T_2 Exchange, a execução simultânea. Tanto a versão tridimensional do T_2 - T_2 Exchange quando a bidimensional, necessitam de uma ciclagem de fase especial. Neste contexto, foi proposto também a execução simultânea dos experimentos T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange e Saturation-Recovery-CPMG, adquirindo os sinais separados e empregando a ciclagem de fases distintas. A fim de validar as propostas T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange e execução simultânea, se optou por uma amostra padrão, uma cerâmica de alumina foi saturada com água e, então, estudado os núcleos de hidrogênios. A cerâmica foi manufaturada pelo método de prensagem a seco com adição de agentes porogênicos e sinterização, a qual foi caracterizada via porosimetria por intrusão de mercúrio e imagens por microscópio eletrônico de varredura. Em um campo de 2 tesla, frequência de 85 MHz para os núcleos de hidrogênios, foram executados os experimento Saturation-Recovery-CPMG, T_2 - T_2 Exchange e T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange. A análise comparativa entre os mapas de correlação T_1 - T_2 e as curvas de trocas obtidos deste, permitiu validar as propostas. Desta forma, se

concluiu que a nova sequência *T₂-Filtered T₂-T₂ Exchange* proposta, é uma poderosa ferramenta com potencial para aplicação em *well-logging*.

Palavras-chave: RMN. Meios porosos. Relaxation Exchange. Difusão. T₂F-TREx.

ABSTRACT

MONTRAZI, E T. **Study of molecular diffusion of fluids inside porous media using NMR Relaxation Exchange techniques**. 2016. 156 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The molecules that make up a fluid inside a porous media are in constant motion due to self diffusion. Observing this migration inside the media is very interesting for analyzing the connectivity between different regions of the sample, which is of great importance to the field of oil and gas prospection. In the case the sample has pores with distinct transverse relaxation times, T_2 , which happens when they have distinct physical-chemical properties or sizes, an experiment capable of observing the movement from one distinct pore from the other is the T_2 - T_2 Exchange proposed in 1993. This experiment, in its original version, corresponds to a three dimensional experiment which usually takes a very long time, making it unfeasible for well logging for example. Thus, this work proposes a method to drastically reduce the duration of the experiment by eliminating one of its dimensions. It was named T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange. It uses the first part of the original sequence as a T_2 filter. To validate the filtered technique, the T_2 - T_2 Exchange technique was vastly studied as a whole. Some phase cycling characteristics of the techniques were observed and in the end led to the development of new proposals. The proposal consists of simultaneously performing both the T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange and the Saturation-Recovery-CPMG. For the experimental tests of the sequences, a water saturated alumina ceramic sample was chosen as the standard sample. The ceramic was manufactured by a process of dry pressing with addition of some porogenic agents and followed by sinterization. The sample was characterized by mercury injection capillary pressure and scanning electron microscopy. The NMR experiments were performed on a 2 Tesla magnet corresponding to an 85 MHz frequency for protons and the experiments performed were T_2 - T_2 Exchange, T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange and Saturation-Recovery-CPMG. The comparative analysis between the T_1 - T_2 correlation and the exchange curves obtained allowed the validation of the proposals. It was possible to conclude that the T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange technique is a powerful tool with potential application in the well-logging field.

Keywords: NMR. Porous media. Relaxation Exchange. Diffusion. T_2 F-TREx.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Modelo de Bohr considerava elétrons em orbitas circulares em torno do núcleo. Esse movimento era responsável por gerar momentos angulares e magnéticos no átomo.	31
Figura 2 -	A previsão clássica para o experimento de Stern-Gerlach era de uma distribuição de orientações para o momento magnético. Contudo, o que se observou que a magnitude e a orientação desses momentos magnéticos são quantizadas.	33
Figura 3 -	Os experimentos de Stern, Frisch e Estermann para a molécula de H_2 comprovaram a existência do momento magnético angular e magnético para os núcleos atômicos.	34
Figura 4 -	O Desdobramento dos níveis de energia devido a um campo magnético $\vec{B}_0$ é denominado de efeito Zeeman. Quanto mais intenso o campo B_0 , maior é diferença de energia, ΔE , entre os níveis e maior é a frequência de Larmor, ω_0	36
Figura 5 -	O experimento de Rabi et al. em 1938 é considerado o primeiro na área de RMN. Através de dois analisadores de Stern-Gerlach ele conseguiu observar a transição de estados aplicando radiação eletromagnética através de um solenóide num campo homogêneo. ³⁹	37
Figura 6 -	A esfera de Bloch representa a direção do spin para as combinações lineares dos estados da base $ +\rangle$ e $ -\rangle$	39
Figura 7 -	Em mecânica quântica, quando se analisa os valores esperados do momento magnético do núcleo na presença de um campo magnético B_0 , é observado que o valor esperado na direção paralela ao campo, direção $\hat{z}$, é constante, enquanto que nas direções transversais $\hat{x}$ e $\hat{y}$ se alternam criando a visão clássica de que o spin precessiona em torno do campo B_0	42
Figura 8 -	a) O campo $\vec{B}_x$ responsável pela perturbação do sistema de spins é gerado na prática através de uma bobina alimentada por uma corrente alternada. b) O campo $\vec{B}_x$ pode ser descomposto em dois campos magnéticos girantes $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_2$ girando para esquerda e direita, respectivamente. O campo $\vec{B}_1$ vai estar em ressonância com a precessão dos spins e este que será o campo efetivo para realizar as transições. c) A transformação de coordenadas do referencial do laboratório para o referencial girante é importante para analisar como o campo $\vec{B}_x$ irá perturbar o sistema de spins.	45
Figura 9 -	Evolução temporal da magnetização total na presença do campo de rf no referencial do laboratório e no referencial de coordenadas girante. Observa-se que a magnetização vai precessionar em torno da direção do campo $\vec{B}_1$ no referencial girante. Na imagem são exemplificados alguns pulsos importantes de rf que são os chamados de $\pi/2$ e π	49
Figura 10 -	a) O movimento de precessão da magnetização resultante após um pulso de rf induz uma força eletromotriz na bobina devido à variação de fluxo magnético. b) A tensão induzida na bobina será de forma oscilante com a frequência de Larmor que pode ser observada pela transformada de Fourier do sinal oscilante. c) Devido às interações entre os spins, o sistema tende a relaxar, ou seja, a magnetização resultante tende a voltar ao seu sistema de equilíbrio térmico. Desta forma, a tensão induzida irá oscilar e perder intensidade com o passar do tempo.	50
Figura 11 -	Ilustração do comportamento de $\Gamma(t)$ para diferentes τ_c . Como a transição de nível é mais efetiva quanto mais componentes com a frequência de Larmor possuir a densidade espectral, na ilustração, o τ_c^b é o mais efetivo para relaxar o sistema.	56
Figura 12 -	Relaxação transversal em função τ_c e T . Dependendo do lado da curva T_1 pode aumentar ou diminuir com a temperatura.	59
Figura 13 -	Se a contribuição da parte não homogênea de campo $\vec{B}_0$ for mais intensa que a relaxação transversal, a intensidade da magnetização, FID, irá desaparecer seguindo a transformada de Fourier da distribuição de frequências δ_n	61
Figura 14 -	Após um pulso $\pi/2$ em $\hat{x}'$, há uma coerência de spins na direção $\hat{y}'$ que começa a desaparecer devido a um campo B_0 não homogêneo, ou seja, um FID caracterizado por T_2^* . Depois de certo tempo τ é aplicado um pulso π em $\hat{x}'$, invertendo as fases dos spins. Como os spins mantêm a mesma velocidade angular, o acúmulo de fase no tempo no tempo	

	τ é eliminado no tempo 2τ e a magnetização reaparece a menos da coerência perdida devido à relaxação transversal T_2 . Esse reaparecimento da magnetização é conhecido como eco de spin.....	63
Figura 15 -	No mesmo artigo que Hahn descreve os ecos de spins, ele sugere a medida de T_2 obtendo ecos com diferentes τ . Carr e Purcell inovaram propondo obter os vários ecos durante o mesmo experimento para obter o decaimento de T_2 . Para resolver as imperfeições dos pulsos π da sequência de Carr e Purcell, Meiboom e Gill propuseram que os pulsos de π fossem defasados de 90° em relação ao pulso de $\pi/2$. A partir desse contexto, a sequência de pulsos para obter os máximos dos ecos que perdem intensidades caracterizado por T_2 , recebeu o nome de CPMG.	64
Figura 16 -	O experimento mais frequentemente utilizado para determinar T_1 é o experimento de Inversão-Recuperação. Inicialmente é aplicado um pulso π invertendo a magnetização resultante em relação a magnetização de equilíbrio térmico. Após um tempo τ_n é aplicado um pulso $\pi/2$ para levar a magnetização resultante ao plano transversal obtendo assim o FID. A intensidade inicial do FID vai estar relacionada com $\bar{M}$ no instante de tempo τ_n , o qual está voltando ao equilíbrio térmico, ou seja, está caracterizado por T_1	65
Figura 17 -	(a) Sequência de pulsos IR-CPMG. Se no lugar do FID no experimento IR for realizado uma CPMG, o resultado final será uma curva bidimensional em que uma dimensão é caracterizada por T_1 e outra por T_2 . (b) Sequência de pulsos Saturação-Recuperação. Similar ao IR, mas em vez de inverter a magnetização com o pulso π , são aplicados vários pulsos de $\pi/2$ com fases diferentes. Pelo fato dos campos $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_0$ não serem homogêneos, a magnetização resultante será nula em todas as direções e essa será a condição inicial para espera de τ_n para obter o FID.	66
Figura 18 -	a) Ilustração da difusão molecular. As moléculas concentradas num região tendem a difundir no meio igualando as concentrações. b) Ilustração da autodifusão. Se algumas das moléculas forem marcadas concentradas numa certa região, ao passar do tempo elas vão se distribuir homogeneamente no meio devido à difusão.	69
Figura 19 -	Um gradiente de campo $\vec{B}_0$ pode ser obtida através de bobinas induzindo campos que tem intensidade diferente em função da posição.	70
Figura 20 -	A figura ilustra a sequência de pulsos PFG-SE proposta por Stejskal e Tanner. Aplicando um gradiente antes e depois de um pulso π , se não existir difusão, a refocalização eco só reduz devido a T_2 e, caso tenha difusão, a intensidade vai decair também devido a esse efeito. Obtendo a intensidade do eco para várias intensidades do gradiente, é construída a curva de decaimento de onde se obtém o coeficiente de difusão.	72
Figura 21 -	(a) A fase <i>bulk</i> de um fluido é quando as moléculas não possuem restrição de movimento de rotação e translação. Contudo, na presença de uma superfície sólida, devido às forças de Van Der Waals, os movimentos das moléculas acabam sendo restringidos. As restrições de mobilidade alteram as interações entre os núcleos, ou seja, interfere nas flutuações de campos locais e consequentemente muda a função de autorrelação, e assim a superfície pode tornar-se um meio relaxante dos spins nucleares. (b) A camada com movimento restrito é da ordem de unidades de moléculas e vai funcionar como um agente relaxante da magnetização. Os spins percorrem por todo o poro e várias vezes se encontram na camada com restrição de movimento.	77
Figura 22 -	Esquema ilustrativo do regime de difusão rápida e lenta. Quando a difusão de spins é mais rápida que a relaxação devido a parede, este é chamado de difusão rápida e a magnetização é constante para todo poro. Quando a perda de magnetização na superfície é mais rápida que a difusão, a magnetização longe da parede persiste por mais tempo que próximo.	80
Figura 23 -	(a) No regime de difusão rápida, para um único poro isolado, o decaimento da magnetização transversal é monoexponencial. A intensidade do sinal é proporcional ao volume do poro e a velocidade do decaimento é proporcional à relação superfície/volume ou, indiretamente, ao tamanho do poro. (b) Quando há uma distribuição de poros com tamanhos diferentes, obtém-se uma distribuição de T_2 e, portanto, o decaimento da magnetização transversal será multiexponencial.....	82
Figura 24 -	a) Considerando um campo na vertical, uma esfera com susceptibilidade magnética diferente do meio vai funcionar como um dipolo magnético. As linhas representam o	

	campo magnético da componente z e as setas a direção desses. b) Duas secções de planos (XY e YZ) da componente z do campo interno para um empacotamento aleatório de esferas de mesmo tamanho. Os objetos circulares são as esferas com susceptibilidade diferente do meio e os gradientes internos são mostrados em escala de cinza, com branco para menor valor e preto para maior.	84
Figura 25 -	Para um regime de tempo curto, apenas uma camada próximo a superfície vai ter uma difusão restrita. Essa aproximação foi utilizada por Mitra et al. para deduzir uma aproximação do comportamento da difusão restrita.	86
Figura 26 -	Representação gráfica da transformação do problema bidimensional em uma descrição unidimensional.	97
Figura 27 -	A sequência de pulsos T_2 - T_2 Exchange é composta de dois trens de pulsos CPMGs separados pelo tempo denominado <i>storage time</i> , t_s . Enquanto que o número de π pulsos da segunda CPMG é mantido fixo, n_2 , o n_1 números de pulsos da primeira CPMG é variado logaritmicamente de 2 até n_2 . Montando sequencialmente os decaimentos para cada n_1 , obtém-se o decaimento bidimensional. O gradiente G é utilizado apenas para limpar componentes transversais indesejadas durante o t_s	99
Figura 28 -	O experimento T_2 - T_2 Exchange exige uma ciclagem de fase especial para separar a magnetização desejada, em verde, da recuperação por T_1 que surge durante o <i>store</i> , componente em vermelho. Somando o ciclo ₁ com o ciclo ₂ é obtida a magnetização do experimento T_2 - T_2 Exchange. Neste trabalho está sendo também proposto a subtração dos ciclo ₁ com o ciclo ₂ , o que resulta no experimento SR-CPMG. Desta forma, obtendo os dois ciclos separadamente e fazendo a soma e a subtração, são obtidos os experimentos simultaneamente. O gradiente aplicado durante o <i>store</i> ajuda a eliminar a componente em azul que pode ser fonte de erros para os experimentos.	100
Figura 29 -	Exemplos de mapa T_2 - T_2 em função de t_s obtidos do experimento T_2 - T_2 Exchange. Spins que permanecem com o mesmo tempo de relaxação T_2 durante todo o experimento de troca irão formar os picos da diagonal, picos aa e bb . Por outro lado, os spins que trocam de T_2 vão aparecer como picos fora da diagonal, picos ab e ba . Realizando a integral da intensidade dos picos são construídas as curvas de troca.	101
Figura 30 -	No modelo de troca, sítio i com magnetização M_0^i e tempos de relaxação T_1^i e T_2^i é conectado a outro sítio j através das taxas de troca k_{ij} e k_{ji}	103
Figura 31 -	Teoricamente, quando o experimento T_2 F-TREx é executado com $t_f=0$ e $t_s=0$, torna-se uma simples CPMG. Para um sistema de dois sítios a e b , a distribuição de T_2 são dois picos (aa e bb). Conforme o tempo t_f cresce, os picos aa e bb são atenuados segundo as dependências de T_2 . A partir de certo valor de t_f , o pico bb é atenuado completamente. Partindo desse filtro e evoluindo t_s , é observado o reaparecimento do pico eliminado, caracterizando a troca de magnetização do sítio a para o sítio b (ab). As curvas de troca para o T_2 F-TREx são obtidas das distribuições de T_2 em função de t_s integrando as intensidades dos picos.	107
Figura 32 -	Sequência de pulsos T_1 F-TREx proposta por Dortch et al. em 2009. Utilizando uma IR antes do TREx é possível reduzir a intensidade da magnetização de cada através de suas dependências de T_1 e, logo após, analisar o efeito da troca.	110
Figura 33 -	No experimento T_1 F-TREx um filtro de T_1 é utilizado como condição inicial para observar os fenômenos de troca. É importante notar que existe uma região proibida para o filtro, condição em que os sítios apresentam magnetizações com sentidos opostos. Tanto para o TREx quanto para o T_2 F-TREx as magnetizações são tratadas sempre como positivas e, consequentemente, as curvas de trocas são sempre positivos. Para o T_1 F-TREx é importante notar o sentido da magnetização antes e depois do filtro que são diferentes, considerando magnetização com sinal positivo ou negativo que devem ser considerados nas curvas de trocas e durante o uso da IFI.	111
Figura 34 -	Ilustração da troca de moléculas, spins, entre poros vizinhos. As moléculas do poro b pintadas em preta durante o início do experimento, migram para o poro a devido à autodifusão. O oposto também acontece, algumas moléculas do poro a , em cinza, no começo do experimento migram para o poro b . Moléculas que permaneceram no mesmo poro durante todo o experimento apresentam como picos na diagonal do mapa T_2 - T_2 , já as que trocaram de poro vão aparecer como picos fora da diagonal.	115

Figura 35 -	A magnetização do macroporo, regime de difusão lenta, relaxa mais rápido próximo a parede do que no meio do poro durante a primeira CPMG. Durante o t_s a magnetização próxima a parede é realimentada com magnetização do meio do poro devido à autodifusão. Esse ganho de magnetização próxima a parede aparecem como trocas nos mapas T_2 - T_2	116
Figura 36 -	Os grãos de alumina aglomerados pelo PVB formam os grânulos de alumina. Os grânulos e os cristais são adicionados num molde e são empacotados através de pressão. Como o empacotamento dos grânulos não é perfeito, os espaços formados entre os grânulos (intergranular) são maiores que os espaços entre grãos (intragranular). O empacotamento é colocado no forno e na temperatura de 1200°C a sacarose e o PVB já foram degradados e volatizados. A 1500°C durante 1h é realizada a sinterização, crescimento de grãos e formação de pescoço, resultando no final um cerâmica porosa com três distribuições de tamanho de poros distintos - os poros induzidos pelos cristais, os poros de primeira geração gerado do espaço intragranular e os poros de segunda geração devido aos espaços intergranular.	117
Figura 37 -	Colocando os grânulos de alumina e os cristais de sacarose selecionados num model cilíndrico (pastilhador) e aplicando uma pressão uniaxial de 25 MPa, foi obtida a cerâmica conformada.	119
Figura 38 -	Microscopia eletrônica de varredura para três diferentes resoluções do pedaço cortado da cerâmica de alumina. O quadrado pontilhado representa a região ampliada da imagem. (a) São observados os poros induzidos (PI) que possuem tamanhos da ordem de 400 μm . É possível também observar poros nos formatos de rachaduras que contornam os grânulos, estes são associados com os poros de segunda geração normais (PSGn) e algumas rachaduras maiores saindo dos poros induzidos que corresponde aos poros de segunda geração expandidos (PSGe). (b) Na escala de 40 μm , os PSG são analisados com mais detalhes os quais possuem tamanhos da ordem de 1 e 10 μm . Já nesta escala é possível observar os poros de primeira geração (PPG). (c) Na escala de 4 μm são observados em detalhes os grãos de alumina e os PPG que são da ordem de 1 μm . (d) Nesta é observado em detalhes os grãos de alumina que forma a parede do PI.	122
Figura 39 -	a) Vista superior da cerâmica manufaturada e corda para os experimentos de RMN. b) Vista lateral da cerâmica. c) Cerâmica encapsulada na camisa de teflon para evitar a secagem.	123
Figura 40 -	Fotos da sonda projetada para este trabalho de doutorado. Em destaques estão as bobinas de rf e gradientes.	123
Figura 41 -	a) Foto do espectrometro TECMAG RedStone, amplificador TOMCO para a bobina de rf e amplificador AE TECHRON para as bobinas de gradientes. b) Foto do magneto supercondutor 2 T Wide Bore (Oxford) utilizado para gerar o campo magnético estático.	124

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 -	Curva de aquecimento do forno para sinterização da cerâmica de alumina. De 150°C a 600°C a rampa de aquecimento é lenta para que as expansões dos cristais não rachem a matriz. A 600°C a maior parte do açúcar e do PVB já foi degradado e volatizado e, em 1200°C, já foram removidos totalmente. Durante 1 hora a 1500°C é realizada a sinterização.	120
Gráfico 2 -	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) do pedaço cortado da cerâmica. O resultado foi uma distribuição trimodal que são associados com os poros intragranular ou de primeira geração (diâmetros da ordem de 0,1 μm), poros intergranular ou de segunda geração (diâmetro da ordem de 1 μm) e poros induzidos (diâmetro da ordem de 100 μm).	121
Gráfico 3 -	À esquerda é mostrado o resultado da CPMG, gráfico da intensidade dos ecos, linha em azul, em função do tempo. A linha em preto é a curva de ajuste para α igual 0,1. À direita é apresentado as distribuições de tempos de relaxação transversal aparente obtidos pela inversão da CPMG para vários α 's. Para α 's menores que 0,1 começam aparecer artefatos nas distribuições de $\tilde{T}_2$ que não corresponde a situação física real. Dependendo do interesse prático, o sistema de cinco sítios para o menor α , pode ser aproximado para sistemas de menores sítios utilizando α 's maiores para a inversão. Como os tempos $\tilde{T}_2$ são proporcionais a relação Volume/Superfície, é possível relacionar os picos das distribuições com os poros presentes na cerâmica: PI, PSGe, PSGn e PPG. O quinto pico não se tem total conclusão, mas se acredita estar ligado com algumas impurezas presente nos materiais utilizados para fabricação da cerâmica. Este quinto poro será chamado de poros com impurezas (PCI).	126
Gráfico 4 -	Distribuições de T_2 aparente para campos magnéticos de intensidades diferentes e para vários tempos entre ecos. Analisando as distribuições, não se observou significantes mudanças, levando a conclusão que nessas configurações os gradientes de campos internos podem ser desprezados.	127
Gráfico 5 -	Curva bidimensional obtida pelo experimento IR-CPMG e os mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ com suas respectivas projeções obtidos para diferentes valores de α . Assim como discutido anteriormente, o valor de α vai influenciar o número de sítios a serem observados. As curvas em vermelho representam a relação $\tilde{T}_1 / \tilde{T}_2$ estimada, sugerindo que os poros estão no regime rápido de difusão.	128
Gráfico 6 -	Curva bidimensional obtida pelo experimento SR-CPMG e os mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ com suas respectivas projeções obtidos para diferentes valores de α . Assim como discutido anteriormente, o valor de α vai influenciar o número de sítios a serem observados. As curvas em vermelho representam a relação $\tilde{T}_1 / \tilde{T}_2$ estimada, sugerindo que os poros estão no regime rápido de difusão.	129
Gráfico 7 -	Mapas de correlação $\tilde{D} - \tilde{T}_2$ em função de Δ e os respectivos decaimentos dos quais se obtiveram os mapas. Conforme Δ aumenta, as medidas de difusão das moléculas vão resultando em valores menores, mais acentuadas para menores $\tilde{T}_2$, ou seja, para os menores poros como previsto na teoria de difusão restrita. As linhas tracejadas são os valores esperados para água <i>bulk</i>	132
Gráfico 8 -	Os gráficos apresentam a difusão em função do Δ . Do lado esquerdo para os PSG é possível verificar que a evolução é linear e, portanto, através da Equação 307 é possível determinar a relação S/V dos poros. À direita, para os PPG é observado um comportamento não linear, ou seja, a condição de $\sqrt{D_0 \Delta} \ll a$ não é satisfeita para o uso da Equação 307.	133
Gráfico 9 -	Mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtidos do experimento TREx para alguns valores de t_s . Para α de 0,1, observa-se a presença dos cinco sítios, mapa com $t_s=20\text{ms}$ (PCI, PPG, PSGn, PSGe e PI). Apesar de existir a troca entre todos os sítios, para alguns mapas não aparecem alguns picos de troca ou estes se confundem com outros, dificultando a construção das curvas de troca. Isso ocorre porque as intensidades dos PCI, PSGn e PSGe são muito baixas em relação aos PPG e PI e pelo fato dos $\tilde{T}_2$'s serem próximos. Nos mapas com t_s de 252 e 653 ms são identificadas as trocas esperadas para o sistema. Para facilitar a leitura, o $t_s=252$ ms é apresentado ampliado no Gráfico 10.	134

Gráfico 10 -	Mapa $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtido do experimento TREx com $t_s=252$ ms. Neste é identificado os picos de trocas esperados. Nota-se que alguns picos de trocas não foram resolvidos pela 2D-IFI, resultando em um pico com a contribuição de mais de uma troca.	135
Gráfico 11 -	Mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtidos a partir da 2D-IFI com uma α de 0,05 para o decaimento com pontos simetrizados. Para esse valor de α se observa a presença de três sítios como mostrado para t_s igual 25 ms: PPG, PSG e PI. Para t_s igual 1007 ms é possível observar todas as trocas entre os três tipos de poros. Porém, em certos mapas, alguns picos de troca estão ausente pelos motivos discutido para o caso de cinco sítios.	136
Gráfico 12 -	Mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtidos com α de 10 para o decaimento com pontos simetrizados. Para esse valor de α o sistema se aproxima para dois sítios. Apenas para esse caso se obteve estabilidade nos mapas, presença dos picos de troca para todos t_s , possibilitando a construção das curvas de troca, Gráfico 13.	137
Gráfico 13 -	Curvas de troca, integral dos picos dos mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, em função de t_s para alguns valores de α que aproximam o sistema para dois sítios. Em (a) observa-se que os picos da diagonal apenas decaem devido a relaxação longitudinal. (c) e (d) apresentam a os picos de trocas, picos fora da diagonal, para a troca de PI para PPG e PPG para PI, respectivamente. Nota-se que há uma simetria na intensidade, não esperada na teoria. O gráfico (b) é a média aritmética das trocas PI para PPG e PPG para PI, gráficos (c) e (d). Fica evidente em (b) que a escolha do α pode interferir na terminação final da taxa de troca mesmo na situação de mesma quantidade de sítios.	138
Gráfico 14 -	Ajuste da integral dos picos de troca para α igual a 1, utilizando um modelo de dois sítios. Mesmo que o sistema não seja verdadeiramente dois sítios, o modelo ainda sim se ajuda muito bem.	140
Gráfico 15 -	Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função do filtro, t_f . À esquerda são as distribuições obtidas com α igual 500, aproximando o sistema para dois sítios, e à direita para α igual a 10, resultando em três sítios. Nota-se que o com o aumento do filtro, os picos de menores $\tilde{T}_2$ vão sendo mais atenuados que os picos de maiores $\tilde{T}_2$. A partir de certos filtros, alguns sítios são totalmente suprimidos. As distribuições em destaque são as que foram escolhidas para posteriormente realizar a evolução para t_s	141
Gráfico 16 -	Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para o filtro de 2906 ecos. Inicialmente a magnetização do sítio PPG está totalmente suprimida pelo filtro e, com a evolução de t_s , reaparece sinalizando a troca. O pico PI só vai perdendo intensidade devido a relaxação longitudinal.	142
Gráfico 17 -	Gráfico das curvas de troca para α igual a 500. Os ajustes utilizando o modelo de dois sítios ficou similar tanto para o TREx quanto para o T ₂ F-TREx.	143
Gráfico 18 -	Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para 4 filtros, aproximação de dois sítios. O ajuste simultâneo das curvas de troca permite uma maior estabilidade para o método de ajuste. Nota-se que no filtro de 1129 ecos o pico referente ao sítio PPG está duplicado, uma assinatura de que realmente o sistema não é de dois sítios.	144
Gráfico 19 -	Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para 4 filtros, aproximação de três sítios. Comparando as curvas de ajuste com os dados experimentais para o sistema aproximado para três sítios, se conclui que se ajusta melhor que o resultado do sistema de dois sítios.	146
Gráfico 20 -	Mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ obtidos do experimento SR-CPMG original, da subtração dos ciclos do T ₂ F-TREx para 4 filtros e da soma para o filtro curto, 10 ecos. Nota-se uma boa concordância entre os mapas, a menos para os menores tempos $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$ que há uma maior incerteza porque o primeiro ponto na dimensão indireta é em 20 ms.	148
Gráfico 21 -	Distribuições de $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$ obtidas das projeções dos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ do Gráfico 20.	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de impurezas na alumina calcinada e na sacarose.....	118
Tabela 2 - Valores dos tempos de relaxação aparente e das magnetizações resultantes aparente em função do número de sítio, obtidos dos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ e das distribuições de $\tilde{T}_2$ obtidas das CPMGs.....	130
Tabela 3 - Parâmetros de ajustes das curvas de trocas para vários $\alpha's$, utilizando o modelo aproximado de dois sítios.....	139
Tabela 4 - Taxas de troca, $k's$, e tempos característicos de troca, $\tau = 1/k$, obtidos para diferentes valores de $\alpha's$ que aproximam para o sistema de dois sítios.	140
Tabela 5 - Lista de parâmetros de ajustes obtidos através do método de ajuste simultâneo das curvas de trocas dos 4 filtros, para o sistema de dois sítios.	145
Tabela 6 - Lista de parâmetro de ajuste obtidos através do método de ajuste simultâneo das curvas de trocas dos 4 filtros, para o sistema de três sítios.	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aSG	Analizador Stern-Gerlach
BPP	Bloembergen, Purcell e Pound
BRD	Butler-Reeds-Dawson method
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
FI	Fredholm Integral (Integral de Fredholm)
FID	Free Induction Decay
IFI	Inversion of Fredholm Integral (Inversão da Integral de Fredholm)
ILT	Inverse Laplace Transform (Transformada Inversa de Laplace)
IR-CPMG	Inversão-Recuperação-CPMG
LT	Laplace Transform (Transformada de Laplace)
PCI	Poros com impurezas
PI	Poros induzidos
PPG	Poros de primeira geração
PSG	Poros de segunda geração
PSGe	Poros de segunda geração expandidos
PSGn	Poros de segunda geração normais
rf	Radiofrequência
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SG	Stern-Gerlach experiment
SR-CPMG	Saturação-Recuperação-CPMG
T ₁ F-TREx	T ₁ -Filtered T ₂ -T ₂ Exchange
T ₂ F-TREx	T ₂ -Filtered T ₂ -T ₂ Exchange
TREx	Transversal Relaxation Exchange (T ₂ -T ₂ Exchange)
UPEN	Uniform penalty (Penalidade Unifrome)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{J}$	momento angular
$\vec{\mu}$	momento magnético
$\hat{H}$	operador Hamiltonio
$\vec{B}$	campo magnético
E_m	energia do autoestado $ m\rangle$
I	número quântico de spin
m	número quântico de quantização da direção z do spin
$\hat{x}, \hat{y}$ e $\hat{z}$	versor das orientações do plano cartesiano
$\hat{I}_x, \hat{I}_y$ e $\hat{I}_z$	operadores das orientações de spin do plano cartesiano
γ	relação magnetogírica
$\hbar$	constante de Planck
$ I, m\rangle$	autoestados
T_1	tempo de relaxação longitudinal
T_2	tempo de relaxação transversal
ω_0	frequência de Larmor
α	parâmetro de regularização

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR	31
3.1 QUANTIZAÇÃO DOS MOMENTOS	31
3.2 ESTADOS DE SPIN E PRIMEIRO EXPERIMENTO DE RMN	35
3.3 OPERADORES E VALORES ESPERADOS	37
3.4 EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS ESTADOS E PRECESSÃO DOS MOMENTOS	40
3.5 PULSO DE RADIOFREQUÊNCIA E NATUREZA DO SINAL DE RMN.....	44
4 FENÔMENO DA RELAXAÇÃO	51
4.1 MODELO BPP	52
4.2 INOMOGEIDADE DE CAMPO E ECO DE SPIN	59
4.3 MEDIÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL	63
4.4 MEDIÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAL	64
4.5 EFEITOS DA DIFUSÃO TRANSLACIONAL	67
4.6 MEDIÇÃO DE DIFUSÃO	72
5 TEORIA DA RELAXAÇÃO DE LÍQUIDOS CONFINADOS	77
5.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS	81
5.2 GRADIENTE DE CAMPO MAGNÉTICO INTERNO	82
5.3 DIFUSÃO RESTRITA.....	85
6 TRANSFORMADAS INVERSA DOS DADOS EXPERIMENTAIS	87
6.1 MÉTODO DE INVERSÃO UPEN	90
6.2 MÉTODO DE INVERSÃO BRD.....	92
6.3 COMPRESSÃO DE DADOS	94
6.4 INVERSÃO BIDIMENSIONAL.....	96
7 EXPERIMENTO T_2-T_2 EXCHANGE	99
7.1 MODELO TEÓRICO DE TROCA	102
7.2 T_2-FILTERED T_2-T_2 EXCHANGE.....	106
7.3 T_1-FILTERED T_2-T_2 EXCHANGE.....	109
7.4 MODELO DE TROCA PARA DOIS SÍTIOS.....	111
7.5 INTERPRETAÇÃO DAS TROCAS EM MEIOS POROSOS	115
8 MATERIAIS E MÉTODOS	117

8.1 MEIO POROSO ARTIFICIAL.....	117
8.2 EXPERIMENTOS DE RMN E PROCESSAMENTO DE DADOS	122
9. RESULTADOS E DISCUSSÕES	125
9.1 GRADIENTES DE CAMPOS INTERNOS	126
9.2 CORRELAÇÃO T_1-T_2 E REGIME DE DIFUSÃO.....	127
9.3 MAPAS DE CORRELAÇÃO D-T_2.....	131
9.4 MAPAS T_2-T_2 E TAXAS DE TROCA.....	133
9.5 RESULTADOS T_2-FILTERED T_2-T_2 EXCHANGE (T_2F-TREx).....	141
9.6 EXECUÇÃO SIMULTÂNEA T_2F-TREX E SR-CPMG	147
10 CONCLUSÃO	149
REFERÊNCIAS	151

1 INTRODUÇÃO

Materiais porosos são comumente encontrados na natureza. Saber como estudá-los pode trazer informações importantes como a dificuldade de extração de óleo e gás em rochas reservatórios,¹ a resistência de ossos trabeculares contra fraturas,² as propriedades para filtragem de cerâmicas filtros,³ entre outras. Dentre as técnicas utilizadas para caracterizar meios porosos, a ressonância magnética nuclear (RMN) está demonstrando sucesso no estudo desses materiais.

Com o objetivo de entender e estudar meios poros via RMN, vários trabalhos de mestrado e doutorado foram realizados no grupo. Trabalhos que envolvem desenvolvimento de software para processamento de dados e controle de equipamentos de RMN,⁴⁻⁵ propostas de métodos e estudos de rochas reservatório siliciclásticas de afloramentos brasileiros, arenitos e carbonatos,⁶⁻⁷ trabalho envolvendo confecção de materiais porosos controlados para os estudos via RMN,⁸ além de aplicação de modelos físico-computacionais, simulações, em rochas digitais (microtomografias computadorizadas de rochas reais) para melhor compreender a RMN.⁹

Um resultado importante para a prospecção de óleo e gás é o entendimento de como os fluídos se movimentam através dos poros das rochas reservatório. A permeabilidade é o valor macroscópico desse efeito e este normalmente é determinado através da RMN baseados nas distribuições de tempos de relaxação (T_1, T_2) e porosidade.¹⁰ Com o intuito de melhor compreender as conexões entre os poros, utiliza-se o experimento chamado $T_2 - T_2$ Exchange, o qual fornece as quantidades de moléculas que trocam de um poro para outro num certo intervalo de tempo (tempos característicos de troca).¹¹⁻¹²

Determinar os tempos de troca não é uma tarefa fácil em virtude do número de variáveis a serem correlacionadas. Na sua versão original proposta em 1993, este corresponde a um experimento tridimensional que consome muito tempo para ser executado.¹³ No contexto de aprimorar a técnica $T_2 - T_2$ Exchange foi proposta uma versão bidimensional deste experimento, na qual há uma economia considerável de tempo experimental.¹⁴

Com o simples objetivo de validar o experimento bidimensional, foi possível realizar um estudo completo da técnica $T_2 - T_2$ Exchange, resultando neste trabalho de doutorado. Para um meio poroso artificial, no qual há o controle sobre o tamanho dos poros e porosidade, foram comparados os tempos característicos de troca obtidos do experimento bidimensional com os obtidos da versão original. Outro avanço na área foi mostrar que da execução do

T_2-T_2 *Exchange* é possível obter, simultaneamente, a medida que resulta no mapa de correlação T_1-T_2 , apenas armazenando separadamente as ciclagens de fases dos pulsos e posterior processamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O experimento $T_2 - T_2$ *Exchange* foi proposto por *Lee, Harbison et al.* em 1993,¹³ mas tornou-se usual apenas após 2002, quando foi desenvolvida uma transformada inversa mais estável para os experimentos de relaxometria bidimensionais.¹⁵

Um dos primeiros trabalhos publicados estudando o fenômeno de troca em meios porosos foi realizado por *McConnell, Monteilhet et al.* em 2005 para pastas de cimento hidratadas. Neste estudo, os autores correlacionam os picos fora da diagonal dos mapas $T_2 - T_2$ com as moléculas de água, trocando entre a estrutura gel de cimento (T_2 curto) e poros capilares (T_2 longo). Desta forma, foi considerada pela primeira vez a hipótese da troca correspondente à difusão de spins entre poros com diferentes características físico-químicas.¹¹

No ano seguinte, os mesmo autores estimaram pela primeira vez a taxa de troca a partir do experimento $T_2 - T_2$ *Exchange* para as mesmas amostras de cimento e, já neste trabalho, discutiram toda a teoria de troca através de soluções algébricas e simulações numéricas computacionais para dois sítios utilizando as equações de Bloch-McConnell.¹⁶

Também em 2006, num estudo paralelo ao citado anteriormente, *Washburn e Callaghan* fizeram o uso do $T_2 - T_2$ *Exchange* para um arenito, tornando-se os primeiros a realizarem tal estudo em rochas reservatórios. Trabalhando com frequência de 400 MHz, observaram a troca para quatro sítios, mas utilizaram um modelo muito simplificado para os ajustes dos resultados experimentais.¹²

Em 2007, *Mitchell, Johns et al.* construíram vários meios porosos constituídos de camadas de empacotamentos de esferas de vidro de borosilicato e cal sodada. Variando as espessuras e quantidades das camadas no meio, conseguiram construir as curvas de troca com boa concordância teórica e experimental, mostrando as variações das taxas de troca conforme as características do meio. Mostraram, também, que a taxa cresceu com o aumento do número de camadas e que as taxas de troca estão relacionadas com as magnetizações de equilíbrio de cada sítio assim como previsto teoricamente.¹⁷

A primeira proposta para um experimento $T_2 - T_2$ *Exchange* bidimensional foi feita por *Dortch, Does et al.* em 2009. A idéia consistiu em adicionar uma inversão-recuperação atuando como um filtro de T_1 antes do experimento tradicional $T_2 - T_2$ *Exchange*, com a primeira CPMG fixa (denominada como *Excite*). Escolhendo um filtro em que a magnetização para um dos sítios é nula e fazendo a evolução temporal indireta, foi observado

o reaparecimento da magnetização do sítio anulado devido à migração de spins. Nesse caso bidimensional há um ganho de tempo experimental e, também, com a vantagem de ser necessária apenas a inversão de dados unidimensional.¹⁸

Também no ano de 2009, *Fleury e Soualem* voltaram a utilizar o experimento $T_2 - T_2$ *Exchange* aos estudos de rochas reservatórios com distribuições de T_2 bimodal. Desta vez, utilizando as equações de Bloch-McConnell para os ajustes dos dados e operando um espectrômetro em 23,7 MHz.¹⁹

Mitchell, Gladden et al., em 2010, mostraram outro possível fenômeno de troca no meio poroso. Aumentando a intensidade do campo magnético estático, mostrou o surgimento de novos picos nas distribuições de T_2 , consequência dos gradientes internos gerado nas interfaces sólidas e fluído do meio poroso. Assim, observando a troca entre esses novos picos, mostrou a possibilidade de a troca ser um efeito da migração de spins em gradientes de campo magnético.²⁰

Uma discussão através de simulações numéricas para o caso de três sítios foi apresentada em 2010 por *Landeghem, Blümich et al.*²¹ Já em 2013, *Dortch, Does et al.* obtiveram resultados experimentais para três sítios aplicando a técnica bidimensional proposta por eles anteriormente.²²

Também em 2013, *Schwartz, Fordham et al.* estudaram via simulações numéricas computacionais, a troca para sistemas fora do regime de difusão rápida. Demonstraram que o efeito de troca observado pelo experimento $T_2 - T_2$ *Exchange* pode ser uma troca entre modos normais do poro, a simples difusão de spins no mesmo poro pode gerar o fenômeno de troca.²³

Os mapas bidimensionais $T_2 - T_2$ obtidos do experimento $T_2 - T_2$ *Exchange* sofrem de problemas para identificação dos picos de trocas devido ao surgimento de artefatos gerados pela transformada inversa bidimensional. Assim, em 2016, *Song, Paulsen et al.* propuseram um método para melhor ajudar na identificação das trocas.²⁴

Em maio de 2016 foi publicada a versão bidimensional proposta pelo grupo, consolidada neste trabalho de doutorado, a qual foi nomeada como $T_2 - \text{Filtered } T_2 - T_2$ *Exchange*.¹⁴

3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NÚCLEAR

A RMN é um fenômeno que envolve a interação da radiação eletromagnética com a matéria, mais especificamente com um sistema de núcleos que possuem momento magnético e momento angular. Para entender esse fenômeno é necessário introduzir os conceitos físicos básicos amplamente já discutidos em muitos livros.²⁵⁻²⁸ Desta forma, neste capítulo, é apresentada a física básica para compreender a RMN do ponto de vista da mecânica quântica.

3.1 QUANTIZAÇÃO DOS MOMENTOS

O átomo semi-clássico proposto por Bohr em 1913 consistia de elétrons em orbitas circulares em torno do núcleo com algumas regras de quantização, Figura 1, os quais explicavam os espectros de emissão do átomo de hidrogênio.²⁹

Em 1897 Zeeman observou o desdobramento das linhas de emissão dos átomos na presença de um campo magnético, efeito Zeeman.²⁹ O fato de uma carga orbital, com um momento angular associado, produz um momento magnético e isso explicava em parte o efeito Zeeman, falhando em alguns casos. Vale lembrar que, em 1893, Larmor já havia estudado teoricamente uma partícula carregada em movimento circular na presença de um campo magnético e observou que o movimento que a partícula realizava correspondia ao movimento de precessão do plano de rotação em torno do campo.

Figura 1 - Modelo de Bohr considerava elétrons em orbitas circulares em torno do núcleo. Esse movimento era responsável por gerar momentos angulares e magnéticos no átomo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o objetivo de tentar explicar melhor o efeito Zeeman, Sommerfeld introduziu correções relativísticas ao modelo de Bohr e, assim, os elétrons poderiam ter orbitas elípticas que também seriam quantizadas.²⁹

Afim de testar essa quantização dos planos das órbitas, ou seja, a quantização da direção dos momentos magnéticos, Stern propôs um experimento em 1921 e, com a ajuda de Gerlach, foi realizado em 1922.³⁰⁻³¹

A energia de interação do momento magnético, $\vec{\mu}$, com o campo magnético, $\vec{B}$, é

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad (1)$$

$$E = -|\vec{\mu}| \cdot |\vec{B}| \cdot \cos(\theta), \quad (2)$$

em que θ é o ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$. Quando $\theta = 0$ significa máxima interação e $\theta = 90^\circ$ que não há interação.

Para detectar essa interação entre $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$, seria necessário medir uma força. Com esse objetivo, Stern e Gerlach propuseram atravessar átomos com momentos magnéticos numa região com forte gradiente de campo magnético na direção $\hat{z}$, Figura 2,

$$F_z = -\nabla E = |\vec{\mu}| \cdot \cos(\theta) \cdot \left| \frac{d\vec{B}}{dz} \right|. \quad (3)$$

O experimento consistiu de atravessar um feixe colimado de átomos de prata vindo de um forno em uma região de vácuo com um forte campo não homogêneo na direção perpendicular. Do ponto de vista clássico, à temperatura ambiente, todas as orientações de θ são possíveis (alta energia térmica) e o resultado esperado para o experimento de Stern-Gerlach (SG) seria essa distribuição de orientações. Porém, só foram observados dois valores de θ possíveis, a quantização prevista pelo modelo de Bohr-Sommerfeld, como ilustrado na Figura 2.

O átomo de prata possui 47 elétrons dos quais 46 formam uma camada fechada e um preenche a camada de valência. O que imaginava na época é que esse elétron na camada de valência resultava em um átomo simples do modelo de Bohr-Sommerfeld e, desta forma, o SG comprovava seu modelo. Em 1927, Phipps e Taylor realizaram o SG para átomos de hidrogênio no estado fundamental para esclarecer estas dúvidas sobre o átomo de prata e conseguiram observar que também havia a divisão do feixe em dois.³²

Figura 2 - A previsão clássica para o experimento de Stern-Gerlach era de uma distribuição de orientações para o momento magnético. Contudo, o que se observou que a magnitude e a orientação desses momentos magnéticos são quantizadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o avanço da mecânica quântica os experimentos de Stern-Gerlach e Phipps-Taylor tiveram que ser reinterpretados. Tanto o elétron da camada de valência do átomo de prata quanto o elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio possuem momento angular orbital nulo. Neste caso, os experimentos observaram o momento magnético intrínseco do elétron proposto indiretamente por Pauli e não o momento magnético do movimento orbital do elétron em torno do núcleo propriamente sugerido.

Em 1924 Pauli introduziu mais dois números quânticos que o elétron poderia assumir no modelo de Bohr-Sommerfeld para explicar o efeito Zeeman anômalo. Para compreender de uma forma física esses novos números quânticos, em 1925, Uhlenbeck e Goudsmit propuseram a ideia de spin. Imaginaram que o elétron tinha uma rotação em torno do seu próprio eixo possuindo momento angular e momento magnético. Contudo, supondo que o elétron é um objeto extenso com o raio conhecido na época, a velocidade rotacional periférica seria maior que da luz. Assim, desconsiderando essa hipótese, o spin do elétron tornou-se uma característica intrínseca sem analogia clássica e como um postulado na mecânica quântica, que no caso do elétron tem valor $1/2$, spin $1/2$.³³

A descoberta do spin do elétron sugeriu também a existência do spin nuclear. Assim, em 1933, Stern, Frisch e Estermann utilizaram SG para medir o momento magnético de molécula de H_2 .³⁴⁻³⁵ Na molécula de H_2 , os elétrons estão no estado fundamental, ou seja, possuem momentos orbitais nulos e os spins destes estão em direções opostas dada pela exclusão de Pauli. Isso significa que o momento magnético total devido aos elétrons será nulo

e, neste caso, o momento magnético total da molécula será dado pelos momentos magnéticos dos prótons.

Stern, Frisch e Estermann observaram que o feixe se dividiu em três, Figura 3. A interpretação deste resultado foi que os prótons também possuem spin $\frac{1}{2}$ e, quando na mesma molécula, formam um sistema de spins acoplados que funciona como um spin de valor 1. Para spin $\frac{1}{2}$, as duas quantizações possíveis são ditas como spin para cima ou para baixo. No caso do acoplamento de spins em H_2 , os dois spins nucleares podem estar ambos para cima ou os dois para baixo e, nesse caso, serão desviados pelo campo magnético, enquanto que se um spin estiver para cima e outro para baixo, não será desviado.

Figura 3 - Os experimentos de Stern, Frisch e Estermann para a molécula de H_2 comprovaram a existência do momento magnético angular e magnético para os núcleos atômicos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A confirmação de spin $\frac{1}{2}$ para os momentos magnéticos dos prótons foi realizada em 1934 por Rabi, Kellogg e Zacharias utilizando apenas átomos de hidrogênio como no experimento de Phipps-Taylor.³⁶

Os experimentos de SG confirmaram o conceito de spin nuclear e suas regras de quantização. O número quântico de spin I pode assumir certos valores de acordo com a massa e número atômico ($I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$) o qual define a regra da quantização de uma orientação, $m = \{I, I-1, \dots, -I+1, -I\}$, e o módulo do momento de spin, $|I|^2 = \sqrt{I(I+1)}$, medido através da força de deslocamento no SG.³⁷⁻³⁸

Tratando o momento de spin como uma grandeza vetorial, esta estará relacionada com os momentos angular e magnético da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I}, \quad (4)$$

em que γ é a relação magnetogírica que vai depender do núcleo em estudo e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π .

3.2 ESTADOS DE SPIN E PRIMEIRO EXPERIMENTO DE RMN

A partir da quantização do momento de spin I , são definidos os possíveis autoestados $|I, m\rangle$.³⁷⁻³⁸ Exemplos:

$$I = \frac{1}{2} \rightarrow |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \equiv |+\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\rangle, \quad (5)$$

$$I = 1 \rightarrow |1, +1\rangle \equiv |1\rangle, |1, 0\rangle \equiv |0\rangle, |1, -1\rangle \equiv |-1\rangle, \quad (6)$$

$$I = \frac{3}{2} \rightarrow |\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\rangle \equiv |\frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \equiv |\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \equiv |-\frac{3}{2}\rangle \text{ e} \quad (7)$$

$$|I, m\rangle \equiv |m\rangle. \quad (8)$$

Como os autoestados significam diferentes orientações do momento magnético nuclear, estes terão energias diferentes quando o núcleo estiver na presença de um campo magnético $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0, \quad (9)$$

$$E_m = -m\gamma\hbar B_0. \quad (10)$$

Para spin $\frac{1}{2}$:

$$|+\rangle \rightarrow E = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \text{ e} \quad (11)$$

$$|-\rangle \rightarrow E = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0. \quad (12)$$

Para spin 1:

$$|1\rangle \rightarrow E = -\gamma\hbar B_0, \quad (13)$$

$$|0\rangle \rightarrow E = 0 \text{ e} \quad (14)$$

$$|-1\rangle \rightarrow E = +\gamma\hbar B_0. \quad (15)$$

Para spin $\frac{3}{2}$:

$$|\frac{3}{2}\rangle \rightarrow E = -\frac{3}{2}\gamma\hbar B_0, \quad (16)$$

$$|\frac{1}{2}\rangle \rightarrow E = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0, \quad (17)$$

$$|-\frac{1}{2}\rangle \rightarrow E = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \text{ e} \quad (18)$$

$$|-\frac{3}{2}\rangle \rightarrow E = +\frac{3}{2}\gamma\hbar B_0. \quad (19)$$

Esse desdobramento dos níveis de energia na presença de um campo magnético foi o fenômeno observado por Zeeman. Quanto mais intenso $\vec{B}_0$, maiores serão as diferenças de energia, ΔE , entre os níveis, Figura 4. A energia da onda eletromagnética é $E_{EM} = \hbar\omega_0$, ou seja, a frequência da condição de ressonância é $\omega_0 = \gamma B_0$, chamada de frequência de Larmor em homenagem aos estudos de Larmor anteriormente mencionados.

Figura 4 - O Desdobramento dos níveis de energia devido a um campo magnético $\vec{B}_0$ é denominado de efeito Zeeman. Quanto mais intenso o campo B_0 , maior é diferença de energia, ΔE , entre os níveis e maior é a frequência de Larmor, ω_0 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a existência dos níveis de energia, Rabi, Zacharias, Millman e Kusch propuseram em 1938 trocar os núcleos de estado através de ondas eletromagnéticas. Para isto eles montaram o aparato experimental da Figura 5 utilizando analisadores de Stern-Gerlach (aSG).³⁹

Este experimento utiliza primeiramente um aSG para selecionar os núcleos no estado $|+\rangle$ de um sistema de spin $\frac{1}{2}$. Em seguida, esses núcleos selecionados são lançados numa região de campo $\vec{B}_0$ homogêneo e que contém também um solenóide que produz radiofrequência ω_0 . Para finalizar, através de um segundo aSG, é analisado a existência de núcleos no estado $|+\rangle$ através de um detector.

Figura 5 - O experimento de Rabi et al. em 1938 é considerado o primeiro na área de RMN. Através de dois analisadores de Stern-Gerlach ele conseguiu observar a transição de estados aplicando radiação eletromagnética através de um solenóide num campo homogêneo.³⁹

Fonte: Elaborada pelo autor.

A princípio, se não existir mudança de estado de $|+\rangle$ para $|-\rangle$, todos os núcleos selecionados pelo primeiro aSG chegarão ao detector. Porém, ao variar a intensidade de B_0 para ω_0 constante, foi observado a redução de núcleos $|+\rangle$ chegando ao detector. Houve uma ressonância para certo valor de B_0 , significando que a energia da radiofrequência coincidia com a diferença de energia dos níveis de spins e, assim, possibilitando a transição de estados. Desta forma, esse foi considerado o primeiro experimento de RMN.³⁹

3.3 OPERADORES E VALORES ESPERADOS

Em mecânica quântica, realizar uma medida significa aplicar um operador $\hat{O}$ no autoestado^{25,37-38}:

$$\hat{O}|m\rangle = o_m|m\rangle, \quad (20)$$

$$o_m = \langle m|\hat{O}|m\rangle, \quad (21)$$

em que o_m é o autovalor ou valor esperado. Vale lembrar também da regra de ortogonalidade dos estados em que $\langle n|m\rangle$ é igual a 0 quando $n \neq m$ e 1 quando $n = m$.

Utilizando a convenção de que a direção $\hat{z}$ é a quantizada, um operador interessante é o $\hat{I}_z$ que, quando aplicado no auto estado, resulta em:

$$\hat{I}_z|m\rangle = m|m\rangle, \quad (22)$$

$$\hat{I}_z|+\rangle = \frac{1}{2}|+\rangle, \hat{I}_z|-\rangle = -\frac{1}{2}|-\rangle, \quad (23)$$

$$\hat{I}_z|1\rangle = |1\rangle, \hat{I}_z|0\rangle = 0, \hat{I}_z|-1\rangle = -|-1\rangle. \quad (24)$$

E, $\hat{I}^2$, o operador que fornece o módulo do spin:

$$\hat{I}^2|I, m\rangle = I(I+1)|I, m\rangle, \quad (25)$$

$$\hat{I}^2|\pm\rangle = \frac{3}{4}|\pm\rangle, \quad (26)$$

$$\hat{I}^2|\pm 1\rangle = 2|\pm 1\rangle, \hat{I}^2|0\rangle = 2|0\rangle. \quad (27)$$

Se $|m\rangle$ for um conjunto discreto de estados é possível representar estes como vetores coluna. Por exemplo, no caso de $I = \frac{1}{2}$:

$$|+\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |-\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (28)$$

e, desta forma, o operador $\hat{I}_z$ pode ser representado como

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (29)$$

Contudo, um núcleo pode estar numa combinação linear dos estados da base $|m\rangle$, uma superposição:

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle, \quad (30)$$

em que c_m é um número complexo que está relacionado com a probabilidade do spin estar no estado $|m\rangle$. Esse estado arbitrário, para o caso de spin $\frac{1}{2}$, pode ser interpretado como se o spin estivesse apontando para certa direção $\hat{n}$, Figura 6. Considerando $\hat{n}$ em coordenadas esféricas ($\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta$) é possível demonstrar que³⁸

$$|\hat{n}\rangle = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|+\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\exp(-i\phi)|-\rangle, \quad (31)$$

e essa representação é conhecida esfera de Bloch, Figura 6.

Figura 6 - A esfera de Bloch representa a direção do spin para as combinações lineares dos estados da base $|+\rangle$ e $|-\rangle$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, os estados de spin na direção $|\hat{x}\rangle$ e $|\hat{y}\rangle$ na base $|+\rangle$ e $|-\rangle$ são

$$|\pm\hat{x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm |-\rangle) \quad \text{e} \quad |\pm\hat{y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm i|-\rangle), \quad (32)$$

e na forma matricial,

$$|\pm\hat{x}\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad |\pm\hat{y}\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}. \quad (33)$$

Estes apresentam regras semelhantes para o operador $\hat{I}_z, \hat{I}_x|\pm\hat{x}\rangle = \pm \frac{1}{2}|\pm\hat{x}\rangle$ e $\hat{I}_y|\pm\hat{y}\rangle = \pm \frac{1}{2}|\pm\hat{y}\rangle$. Utilizando deste fato, facilmente se deduz que

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}. \quad (34)$$

No experimento de Rabi, discutido na seção anterior, foi mencionado sobre transições de estados, ou seja, operadores que realizam a seguinte operação:

$$\hat{I}_+|-\rangle = |+\rangle \quad \text{e} \quad \hat{I}_-|+\rangle = |-\rangle, \quad (35)$$

em que $\hat{I}_+$ é chamado de operador levantamento e $\hat{I}_-$ de operador abaixamento. Trabalhando com a lógica de estados é deduzido que

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad \text{e} \quad \hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y, \quad (36)$$

e de forma matricial,

$$\hat{I}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \hat{I}_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (37)$$

3.4 EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS ESTADOS E PRECESSÃO DOS MOMENTOS

Como visto previamente, o estado de spin de um núcleo é a combinação linear de todos os estados possíveis de spin, Equação 30. A evolução temporal destes estados, a dinâmica do sistema, é fornecida pela equação de Schrödinger:^{25,37-38}

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(0)\rangle, \quad (38)$$

em que $|\psi(0)\rangle = \sum_m c_m(0) |m\rangle$ é o estado inicial do sistema e $\hat{H}(t)$ é o operador Hamiltoniano

dependente do tempo. Se $\hat{H}$ é constante no tempo, então a solução da equação de Schrödinger é

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i\hat{H}}{\hbar}t\right) |\psi(0)\rangle = \sum_m \exp\left(-\frac{iE_m}{\hbar}t\right) c_m(0) |m\rangle, \quad (39)$$

em que E_m é a energia do estado $|m\rangle$. Desta forma, se o núcleo estiver exposto a um campo magnético $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$, as energias dos estados serão dadas pelo efeito Zeeman, Equações 9 e 10,

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hbar \hat{I}_z. \quad (40)$$

Considerando spin $\frac{1}{2}$ e um estado inicial genérico, $|\psi(0)\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle$, a evolução do estado no tempo será:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i\omega_0}{2}t\right)c_+|+\rangle + \exp\left(+\frac{i\omega_0}{2}t\right)c_-|-\rangle. \quad (41)$$

Desta forma, o valor esperado para o momento magnético em função do tempo, para certa direção $\hat{n}$, na presença do campo magnético, Equação 21, será:

$$\langle \hat{O}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{O} | \psi(t) \rangle, \quad (42)$$

$$\langle \hat{\mu}_n(t) \rangle = \langle \psi(t) | \gamma B_0 \hbar \hat{I}_n | \psi(t) \rangle, \quad (43)$$

e a partir da anotação matricial,

$$\langle \hat{\mu}_n(t) \rangle = \gamma B_0 \hbar \begin{bmatrix} c_+^* \exp\left(-\frac{i\omega_0}{2}t\right) & c_-^* \exp\left(+\frac{i\omega_0}{2}t\right) \end{bmatrix} \hat{I}_n \begin{bmatrix} c_+ \exp\left(-\frac{i\omega_0}{2}t\right) \\ c_- \exp\left(+\frac{i\omega_0}{2}t\right) \end{bmatrix}, \quad (44)$$

$$\langle \hat{\mu}_x(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \left[c_+^* c_- \exp(-i\omega_0 t) + c_-^* c_+ \exp(+i\omega_0 t) \right], \quad (45)$$

$$\langle \hat{\mu}_y(t) \rangle = \frac{-i\gamma \hbar}{2} \left[c_+^* c_- \exp(-i\omega_0 t) - c_-^* c_+ \exp(+i\omega_0 t) \right] \text{ e} \quad (46)$$

$$\langle \hat{\mu}_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \left[|c_+|^2 - |c_-|^2 \right]. \quad (47)$$

Os números complexos c_+ e c_- podem ser substituídos por $c_1 \exp(-i\theta_1)$ e $c_2 \exp(-i\theta_2)$, respectivamente, em que c_1 , c_2 , θ_1 e θ_2 são reais. Logo, as equações anteriores adquirem a seguinte forma:

$$\langle \hat{\mu}_x(t) \rangle = \gamma \hbar c_1 c_2 \cos(\theta_2 - \theta_1 + \omega_0 t), \quad (48)$$

$$\langle \hat{\mu}_y(t) \rangle = -\gamma \hbar c_1 c_2 \sin(\theta_2 - \theta_1 + \omega_0 t) \text{ e} \quad (49)$$

$$\langle \hat{\mu}_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} [c_1^2 - c_2^2]. \quad (50)$$

O importante é então a diferença de fases global, $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, para definir os momentos magnéticos transversais ao campo $\vec{B}_0$:

$$\langle \hat{\mu}_x(t) \rangle = \gamma \hbar c_1 c_2 \cos(\omega_0 t + \Delta\theta), \quad (51)$$

$$\langle \hat{\mu}_y(t) \rangle = -\gamma \hbar c_1 c_2 \sin(\omega_0 t + \Delta\theta) \text{ e} \quad (52)$$

$$\langle \hat{\mu}_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} [c_1^2 - c_2^2]. \quad (53)$$

O que se conclui através dessas é que o valor esperado de uma medida do momento magnético em função do tempo é constante na direção $\hat{z}$ enquanto para $\hat{x}$ e $\hat{y}$ se alternam, construindo assim a imagem de que o momento magnético e angular precessionam em torno do campo magnético como exemplificado na Figura 7.²⁵

Figura 7 - Em mecânica quântica, quando se analisa os valores esperados do momento magnético do núcleo na presença de um campo magnético B_0 , é observado que o valor esperado na direção paralela ao campo, direção $\hat{z}$, é constante, enquanto que nas direções transversais $\hat{x}$ e $\hat{y}$ se alternam criando a visão clássica de que o spin precessiona em torno do campo B_0 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma amostra para o estudo em RMN normalmente vai possuir um conjunto de 10^{23} núcleos. O campo $\vec{B}_0$ é da ordem de 10^4 gauss, enquanto que o campo gerado pela interação spin-spin é da ordem de 1 gauss. Desta forma, esta interação pode ser desprezada, e é considerado como se todo núcleo estivesse isolado. A magnetização resultante esperada devido aos spins nucleares será, portanto, a soma dos momentos magnéticos individuais esperados de cada spin, $\sum \langle \vec{\mu} \rangle$, dividido pelo volume total da amostra, V :

$$\langle M_x(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \cos(\omega_0 t + \Delta \theta_n), \quad (54)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin(\omega_0 t + \Delta \theta_n) \text{ e} \quad (55)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2V} \sum_{n=1}^{10^{23}} [(c_1^n)^2 - (c_2^n)^2]. \quad (56)$$

A partir dessas é concluído que para existir magnetização resultante no plano longitudinal é necessário existir uma diferença entre as constantes c_1 e c_2 , ou seja, uma diferença entre as populações $|+\rangle$ e $|-\rangle$. Por outro lado, para existir magnetização resultante no plano transversal é necessário haver coerência entre as fases θ_1 e θ_2 dos spins presentes na amostra.

Como os estados em RMN são de baixas energias, mesmo em baixas temperaturas, os sistemas de spins serão descritos pela estatística de Boltzmann (aproximação de altas temperaturas).²⁵⁻²⁸ Assim, na média, os coeficientes dos estados de energia E_m serão dados por²⁵

$$\langle c_n^2 \rangle = \frac{\exp(-E_m/kT)}{\sum_{m'} \exp(-E_{m'}/kT)} = \frac{\exp(-\hbar \omega_0 m/kT)}{\sum_{m'} \exp(-\hbar \omega_0 m'/kT)}, \quad (57)$$

em que k é a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema de spins. Portanto, para o caso de spins $1/2$,

$$\sum_{n=1}^{10^{23}} \frac{(c_2^n)^2}{(c_1^n)^2} = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-\hbar\omega_0/kT). \quad (58)$$

Considerando que o sistema de spins $1/2$ está na presença de um campo magnético de intensidade 1 tesla, a temperatura ambiente de 300 kelvins e o núcleo em questão seja do ^1H que possui relação magnetogírica de $\gamma_{1H} = 26,752 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, obtém-se $\langle c_1 \rangle \approx 1,000006811 \langle c_2 \rangle$. Lembrando que $c_1^2 + c_2^2 = 1$, a somatória da Equação 56 será $\sum_{n=1}^{6,02 \cdot 10^{23}} [(c_1^n)^2 - (c_2^n)^2] \approx 2,05 \cdot 10^{18}$ e, considerando um volume $V = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, resulta em $M_z \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^{-1}$.

Nota-se através deste resultado que, na presença de um campo magnético, surge uma magnetização resultante na direção campo magnético, direção longitudinal. Já no plano transversal, como as fases θ_1 e θ_2 são distribuídas aleatoriamente, não possuem coerências, as somatórias das Equações 54 e 55 irão se anular e a resultante da magnetização no plano transversal será nula.

Esta magnetização resultante que surge no equilíbrio termodinâmico, a qual possui apenas componente na direção do campo magnético externo, é representada por $\vec{M}_0$ e é normalmente denominada por magnetização de equilíbrio.

3.5 PULSO DE RADIOFREQUÊNCIA E NATUREZA DO SINAL DE RMN

Os experimentos de RMN consistem em retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio e analisar sua evolução temporal ao retornar para o equilíbrio. Para realizar esta observação, é necessário fazer a transição de estados. A Regra de Ouro de Fermi para o Hamiltoniano de perturbação dependente do tempo $H_p(t) = H_p \exp(-i\omega t)$ é:³⁷⁻³⁸

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_p | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (59)$$

em que W_{fi} é a taxa de transição, probabilidade por unidade de tempo, do spin que está no estado i transitar para o nível de energia f ($f \neq i$), $E_f - E_i = \hbar\omega_0$ e $\delta(\omega_0 - \omega)$ é o delta de Dirac. Nota-se que para a taxa de transição ser não nula, a perturbação deve obedecer duas

condições. A primeira é que o Hamiltoniano perturbativo H_p contenha componentes baseados nos operadores levantamento e abaixamento, $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$, que podem surgir dos operadores $\hat{I}_x$ e $\hat{I}_y$. A segunda condição é que a energia fornecida seja equivalente à diferença de energia entre os níveis i e f , ou seja, $\omega \approx \omega_0$ ($\delta(\omega_0 - \omega) \neq 0$).

Na prática, uma maneira de gerar esse Hamiltoniano perturbativo é através de um campo magnético oscilante no plano transversal ao $\vec{B}_0$, o qual pode ser produzido por um solenóide sendo atravessado por uma corrente alternada de frequência ω , Figura 8a.

Esse campo pode ser descrito pela soma de campos girantes (Figura 8b), um girando para esquerda e outro para direita, da seguinte forma

$$\vec{B}_x = 2B_1 \cos(\omega t) \hat{x} = \vec{B}_1 + \vec{B}_2 \quad \text{em que} \quad \begin{cases} \vec{B}_1 = B_1[\hat{x} \cos(\omega t) - \hat{y} \sin(\omega t)] \\ \vec{B}_2 = B_1[\hat{x} \cos(\omega t) + \hat{y} \sin(\omega t)] \end{cases} \quad (60)$$

A seguir será mostrado que o campo responsável pelas transições é o $\vec{B}_1$, o que estará em ressonância com os spins. Já o campo $\vec{B}_2$ terá frequência duas vezes da ressonância e não causa transições.

Figura 8 - a) O campo $\vec{B}_x$ responsável pela perturbação do sistema de spins é gerado na prática através de uma bobina alimentada por uma corrente alternada. b) O campo $\vec{B}_x$ pode ser decomposto em dois campos magnéticos girantes $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_2$ girando para esquerda e direita, respectivamente. O campo $\vec{B}_1$ vai estar em ressonância com a pressão dos spins e este que será o campo efetivo para realizar as transições. c) A transformação de coordenadas do referencial do laboratório para o referencial girante é importante para analisar como o campo $\vec{B}_x$ irá perturbar o sistema de spins.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O Hamiltoniano perturbativo gerado pelo $\vec{B}_x$ será

$$\hat{H}_p(t) = -\gamma\hbar B_1[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]\hat{I}_x \quad (61)$$

e o Hamiltoniano total no referencial do laboratório será

$$\hat{H}_{lab}(t) = -\hbar\omega_0\hat{I}_z - \gamma\hbar B_1[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]\hat{I}_x. \quad (62)$$

A evolução dos autoestados será dada pela equação de Schrödinger, Equação 38,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = -\hbar\omega_0\hat{I}_z |\psi(t)\rangle - \gamma\hbar B_1[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)]\hat{I}_x |\psi(t)\rangle. \quad (63)$$

Para simplificar esse Hamiltoniano que está num sistema de coordenadas estática, referencial do laboratório, pode-se mudar para o sistema de coordenadas girante com frequência ω_{gir} (Figura 8c). Neste caso o estado sofre a seguinte transformação²⁷:

$$|\psi_{gir}(t)\rangle = \exp(-i\omega_{gir}t\hat{I}_z) |\psi_{lab}(t)\rangle, \quad (64)$$

$$|\psi_{lab}(t)\rangle = \exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) |\psi_{gir}(t)\rangle. \quad (65)$$

Derivando esta última expressão

$$\frac{\partial |\psi_{lab}(t)\rangle}{\partial t} = i\omega_{gir} \exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) |\psi_{gir}(t)\rangle + \exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) \frac{\partial |\psi_{gir}(t)\rangle}{\partial t} \quad (66)$$

e, substituindo na Equação 63, obtém-se

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial |\psi_{gir}(t)\rangle}{\partial t} = & -\hbar(\omega_0 - \omega_{gir})\hat{I}_z |\psi_{gir}(t)\rangle \\ & -\gamma\hbar B_1[\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(-i\omega_{gir}t\hat{I}_z) \hat{I}_x \exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) |\psi_{gir}(t)\rangle. \end{aligned} \quad (67)$$

Assim, se $\omega_{gir} = \omega_0$, o primeiro termo do lado direito da Equação 67 é anulado, o que significa estar no sistema de coordenadas das pressões dos spins. Utilizando as relações de comutações²⁷

$$\hat{I}_{x'} \equiv \exp(-i\omega_{gir}t\hat{I}_z)\hat{I}_x\exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) = \hat{I}_x \cos(\omega_{gir}t) + \hat{I}_y \sin(\omega_{gir}t), \quad (68)$$

$$\hat{I}_{y'} \equiv \exp(-i\omega_{gir}t\hat{I}_z)\hat{I}_y\exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) = -\hat{I}_x \sin(\omega_{gir}t) + \hat{I}_y \cos(\omega_{gir}t) \text{ e} \quad (69)$$

$$\hat{I}_{z'} \equiv \exp(-i\omega_{gir}t\hat{I}_z)\hat{I}_z\exp(i\omega_{gir}t\hat{I}_z) = \hat{I}_z, \quad (70)$$

e utilizando as relações das Equações 36, é fácil demonstrar que

$$\hat{I}_{x'} \equiv \frac{1}{2}[\hat{I}_+ \exp(-i\omega_{gir}t) + \hat{I}_- \exp(i\omega_{gir}t)] \quad (71)$$

e, portanto, a Equação 67 resulta em

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_{gir}(t)\rangle}{\partial t} = -\frac{\gamma\hbar B_1}{2} \{(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \exp[i(\omega - \omega_0)t] + (\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \exp[i(\omega + \omega_0)t]\} |\psi_{gir}(t)\rangle. \quad (72)$$

Integrando essa última equação, o termo dentro da exponencial ficará no denominador ($\exp[i(\omega \pm \omega_0)t]/(\omega \pm \omega_0)$) e a razão entre $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_0$ torna-se importante. Como a intensidade de $\vec{B}_1$ é muito menor em relação à $\vec{B}_0$ ($\omega_0 \gg \omega_1$), é necessário que $\omega \approx \omega_0$ para pelo menos o termo com $\exp[i(\omega - \omega_0)t]$ da Equação 72, seja significativo no resultado final. Neste caso, o último termo da expressão pode ser desprezado que terá frequência $2\omega_0$. Logo,

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_{gir}(t)\rangle}{\partial t} = -\frac{\gamma\hbar B_1}{2} (\hat{I}_+ + \hat{I}_-) |\psi_{gir}(t)\rangle \quad (73)$$

e, assim, conclui-se que

$$\hat{H}_p' = -\gamma\hbar B_1 \hat{I}_x. \quad (74)$$

O Hamiltoniano perturbativo no referencial girante, Equação 74, comporta-se como o Hamiltoniano Zeeman para o $\vec{B}_0$, Equação 40, com a diferença que o operador de spin é na direção $\hat{x}$ em vez de $\hat{z}$. Desta forma, a interpretação do comportamento dos spins é similar a discussão anterior para efeito Zeeman, Equações 54 a 56:

$$\langle M_x'(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2V} \sum_{n=1}^{10^{23}} \left[(c_1^n')^2 - (c_2^n')^2 \right], \quad (75)$$

$$\langle M_y'(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n' c_2^n' \cos(\omega_1 t + \Delta\theta_n') \text{ e} \quad (76)$$

$$\langle M_z'(t) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n' c_2^n' \sin(\omega_1 t + \Delta\theta_n'). \quad (77)$$

Considerando a situação inicial de equilíbrio térmico,

$$\langle M_x'(0) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2V} \sum_{n=1}^{10^{23}} \left[(c_1^n')^2 - (c_2^n')^2 \right] = 0, \quad (78)$$

$$\langle M_y'(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n' c_2^n' \cos(\Delta\theta_n') = 0 \text{ e} \quad (79)$$

$$\langle M_z'(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n' c_2^n' \sin(\Delta\theta_n') = M_0, \quad (80)$$

determina-se as somatórias das fases dos spins e, assim as Equações 75 a 77, resultam em

$$\langle M_x'(t) \rangle = 0, \quad (81)$$

$$\langle M_y'(t) \rangle = M_0 \sin(\omega_1 t) \text{ e} \quad (82)$$

$$\langle M_z'(t) \rangle = M_0 \cos(\omega_1 t), \quad (83)$$

levando à conclusão de que a magnetização resultante executa o movimento de precessão em torno de $\vec{B}_1$, eixo $\hat{x}'$. A Figura 9 ilustra esse movimento da magnetização total para o referencial do laboratório e para o sistema girante de coordenadas.

Figura 9 - Evolução temporal da magnetização total na presença do campo de rf no referencial do laboratório e no referencial de coordenadas girante. Observa-se que a magnetização vai precessionar em torno da direção do campo $\vec{B}_1$ no referencial girante. Na imagem são exemplificados alguns pulsos importantes de rf que são os chamados de $\pi/2$ e π .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, para manipular os spins, são utilizados pulsos de radiofrequência (rf). Liga-se o campo $\vec{B}_1$ durante um tempo curto t_p , por isso chamado de pulsos de rf, que faz com que a magnetização resultante desloque do eixo longitudinal por um ângulo $\beta = \gamma B_1 t_p$. Os ângulos normalmente mais utilizados são os chamados de pulso π e $\pi/2$ que correspondem a colocar a magnetização resultante no eixo transversal e fazer a inversão total da magnetização, respectivamente, os quais estão ilustrados na Figura 9.

Após o pulso de $\pi/2$ é possível detectar a magnetização resultante em seu movimento de precessão utilizando a mesma bobina usada no pulso de rf. A magnetização resultante vai causar uma variação de fluxo magnético no interior da bobina que induzirá uma força eletromotriz nos terminais da mesma, segundo a Lei de Faraday. A Figura 10a ilustra o movimento da magnetização resultante instantaneamente após o pulso de rf. A precessão da magnetização induz uma tensão oscilante com a frequência de Larmor (Figura 10b).

Figura 10 - a) O movimento de precessão da magnetização resultante após um pulso de rf induz uma força eletromotriz na bobina devido à variação de fluxo magnético. b) A tensão induzida na bobina será de forma oscilante com a frequência de Larmor que pode ser observada pela transformada de Fourier do sinal oscilante. c) Devido às interações entre os spins, o sistema tende a relaxar, ou seja, a magnetização resultante tende a voltar ao seu sistema de equilíbrio térmico. Desta forma, a tensão induzida irá oscilar e perder intensidade com o passar do tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A magnetização após o pulso de rf, devido a agitação térmica e interação entre os spins, além de precessionar com a frequência de Larmor, evolui temporalmente retornando ao equilíbrio térmico. Assim, a tensão induzida na bobina oscilará e também perderá intensidade no tempo como ilustra a Figura 10c. O movimento de precessão livre da magnetização resultante, após o pulso de rf, é denominado pelo termo inglês *Free Induction Decay* (FID).

4 FENÔMENO DA RELAXAÇÃO

Como mencionado no capítulo anterior, devido às agitações térmicas do sistema de spins, a magnetização resultante retirada da sua posição de equilíbrio, volta ao seu estado inicial. O primeiro a descrever esse fenômeno foi Bloch em 1946.⁴⁰ Bloch propôs, de forma fenomenológica, que existem dois efeitos simultâneos e distintos de relaxação: um denominado *relaxação transversal*, o qual descreve a evolução da componente da magnetização que é transversal ao campo magnético estático $\vec{B}_0$, e outro chamado de *relaxação longitudinal* que descreve o reaparecimento da magnetização no eixo do campo magnético $\vec{B}_0$.

As agitações dos spins, por motivos térmicos, causam flutuações de campo magnético que funcionam de forma similar ao campo $\vec{B}_1$ causando transições de níveis e perdas de coerência de fases dos estados dos núcleos. Bloch considerou que as magnetizações longitudinal e transversal tendem a voltar aos seus estados de equilíbrio de forma exponencial caracterizados pelos tempos de relaxação T_1 e T_2 . Desta maneira, o sistema de equações que descreve o movimento total da magnetização no referencial laboratório é a conhecida como Equação de Bloch:

$$\frac{\partial \vec{M}(t)}{\partial t} = -\gamma \vec{B}_0 \times \vec{M}(t) - \frac{(M_z(t) - M_0)\hat{z}}{T_1} - \frac{M_\perp(t)\hat{\perp}}{T_2}, \quad (84)$$

em que z refere-se ao eixo longitudinal e $\perp$ representa as componentes transversais x e y . Portanto, no referencial girante, as magnetizações são descritas por

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (85)$$

$$\frac{dM_\perp(t)}{dt} = -\frac{M_\perp(t)}{T_2}, \quad (86)$$

e as soluções para estas são

$$M_z(t) = M_0 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)[M_0 - M_z(0)] \quad (87)$$

$$M_{\perp}(t) = M_{\perp}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (88)$$

As funções de relaxação consideradas por Bloch são exponenciais simples e não são válidas para todas as circunstâncias. As equações valem para descrever a evolução temporal de um sistema de spins com dois níveis, campo magnético homogêneo e spins acoplados a um único mecanismo de relaxação.

Para entender a relaxação de maneira microscópica, Bloembergen, Purcell e Pound propuseram um modelo em 1948,⁴¹ o qual recebeu o nome de modelo BPP.^{26,28,41-42}

4.1 MODELO BPP

Cada núcleo que apresenta momento magnético se comporta como um pequeno ímã, ou seja, cada núcleo vai produzir um campo magnético nos outros em sua volta. Esse campo que cada núcleo irá sentir devido aos núcleos vizinhos é chamado de campo local,

$$\vec{B}^L(t) = \vec{B}_{\parallel}(t) + \vec{B}_{\perp}(t) = B_x^L(t)\hat{x} + B_y^L(t)\hat{y} + B_z^L(t)\hat{z}, \quad (89)$$

que apresenta componentes longitudinal e transversal. Portanto, o Hamiltoniano total será

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_L(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{B}^L(t). \quad (90)$$

A componente longitudinal desse campo local se comporta como $\vec{B}_0$, mudando as fases dos coeficientes, mas não o módulo deles, causando apenas relaxação transversal. Já as componentes transversais se comportam como $\vec{B}_1$, causando mudança nos coeficientes dos estados e causando relaxação transversal e longitudinal.

Como mencionado anteriormente, $\vec{B}_0$ é da ordem de 10^4 gauss, enquanto que as interações, por exemplo próton com próton, será da ordem de 1 gauss. Assim, a análise da influência desse campo local pode ser considerada uma perturbação dependente do tempo.^{37,42}

$$c_f(t) - c_f(0) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t c_i(t') \langle f | \hat{H}_L | i \rangle \exp(i\omega_{fi}t') dt' . \quad (91)$$

O importante é observar como o coeficiente de cada estado evolui no tempo devido a presença do campo local. Como o campo é de baixa intensidade e com flutuações rápidas, é considerado que os coeficientes dos estados não se alteram significativamente, ou seja, $c_i(t) \approx c_i(0)$. Com essas aproximações, no caso de spin $1/2$,

$$c_+(t) - c_+(0) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \left[c_-(0) \langle + | \hat{H}_L(t') | - \rangle \exp(i\omega_0 t') + c_+(0) \langle + | \hat{H}_L(t') | + \rangle \right] dt' \quad (92)$$

$$c_-(t) - c_-(0) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \left[c_-(0) \langle - | \hat{H}_L(t') | - \rangle + c_+(0) \langle - | \hat{H}_L(t') | + \rangle \exp(-i\omega_0 t') \right] dt' . \quad (93)$$

Para facilitar, são analisadas separadamente as componentes longitudinal e transversal de $\vec{B}^L$. Primeiramente substituindo nas equações anteriores a componente longitudinal,

$$\hat{H}_z^L(t) = -\gamma\hbar B_z^L(t) \hat{I}_z , \quad (94)$$

dado que $\langle - | \hat{I}_z | - \rangle = -1/2$, $\langle + | \hat{I}_z | + \rangle = +1/2$, $\langle - | \hat{I}_z | + \rangle = 0$ e $\langle + | \hat{I}_z | - \rangle = 0$, obtêm-se

$$c_+(t) - c_+(0) = -c_+(0) \frac{\gamma}{2i} \int_0^t B_z^L(t') dt' \quad (95)$$

$$c_-(t) - c_-(0) = c_-(0) \frac{\gamma}{2i} \int_0^t B_z^L(t') dt' , \quad (96)$$

ou seja,

$$c_+(t) = c_+(0) [1 - \varphi i] \approx c_+(0) \exp(-i\varphi) \quad (97)$$

$$c_-(t) = c_-(0) [1 + \varphi i] \approx c_-(0) \exp(i\varphi) , \quad (98)$$

em que φ é o valor da integral das Equações 95 e 96 com $\sin\varphi \approx \varphi$ e $\cos\varphi \approx 1$. A conclusão é que o campo local longitudinal é como o campo $\vec{B}_0$, apenas causa mudança de fase dos coeficientes, consequentemente, causam apenas relaxação transversal, alterando os valores das somatórias das Equações 54 e 55. Se a flutuação de $\vec{B}_z^L$ for muito rápida, φ é nulo e este não irá mudar em nada os coeficientes não causando relaxação e fazendo com que $T_2 \approx T_1$, o que ocorre normalmente em líquidos.

As componentes transversais do $\hat{H}^L$ podem ser reescritas em termos dos operadores levantamento e abaixamento:

$$\hat{H}_{\perp}^L(t) = -\gamma\hbar B_+^L(t)\hat{I}_+ - \gamma\hbar B_-^L(t)\hat{I}_-. \quad (99)$$

Desta forma, sendo que $\langle +|\hat{I}_+|-\rangle = 1$, $\langle -|\hat{I}_-|+\rangle = 1$ e todas as outras combinações nulas, obtêm-se

$$c_+(t) - c_+(0) = -c_-(0) \frac{\gamma}{i} \int_0^t B_+^L(t') \exp(i\omega_0 t') dt' \quad \text{e} \quad (100)$$

$$c_-(t) - c_-(0) = -c_+(0) \frac{\gamma}{i} \int_0^t B_-^L(t') \exp(-i\omega_0 t') dt'. \quad (101)$$

Dependendo da forma que flutua $\vec{B}_+^L(t)$ e $\vec{B}_-^L(t)$ é possível que as componentes transversais causem tanto mudança do módulo como na fase dos coeficientes dos estados. Desta maneira, estes irão interferir na soma das Equações 54, 55 e 56 causando a relaxação das componentes transversais, perda de fase, e a longitudinal, volta da magnetização no eixo do $\vec{B}_0$.

Considerando $c_+(0) = 0$ e $c_-(0) = 1$, a probabilidade de transição seria

$$P_{- \rightarrow +} = |c_+(t)|^2 \propto \left| \int_0^t \Gamma(t') \exp(i\omega_0 t') dt' \right|^2 \quad (102)$$

e a taxa de transição

$$W_{\rightarrow+} = \frac{d}{dt} P_{\rightarrow+} \propto \frac{d}{dt} \int_0^t \Gamma(t') \exp(i\omega_0 t') dt' \int_0^t \Gamma^*(t') \exp(-i\omega_0 t') dt', \quad (103)$$

$$W_{\rightarrow+} \propto \frac{d}{dt} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t') \Gamma^*(t'') \exp[-i\omega_0(t' - t'')] dt'' dt', \quad (104)$$

$$W_{\rightarrow+} \propto \frac{d}{dt} \int_0^t \int_{-t'}^{t-t'} \Gamma(t') \Gamma^*(t' + \tau) \exp[-i\omega_0 \tau] d\tau dt', \quad (105)$$

em que $\Gamma(t')$ é a função temporal da flutuação do campo local e $\tau = t'' - t'$.

O termo $\Gamma(t')\Gamma^*(t' + \tau)$ da Equação 105, chamada de função de autocorrelação, é muito estudada em estatística e eletrônica.⁴³ Para um processo ergódico, a média da função de autocorrelação é independente do tempo para tempos longos,

$$\langle \Gamma(t')\Gamma^*(t' + \tau) \rangle = G(\tau), \quad (106)$$

possuindo algumas propriedades interessantes⁴³:

1. $G(0)$ é o valor quadrático médio de $\Gamma(t')$;
2. $G(\tau)$ é uma função par de τ ;
3. $|G(\tau)| \leq G(0)$ para todo o τ ;
4. $G(\tau)$ tende a zero quando $\tau \rightarrow \infty$;
5. A transformada de Fourier de $G(\tau)$ é real, simétrica e não negativa.

Para um processo ergódico normal, como é o caso das flutuações de campos locais devido à agitação térmica dos núcleos:

$$G(\tau) = G(0) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right), \quad (107)$$

em que τ_c é chamado de tempo de correlação e segue a relação de Arrhenius, $\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/kT)$. A Figura 11 ilustra o comportamento de $\Gamma(t)$ para diferentes τ_c .

Figura 11 - Ilustração do comportamento de $\Gamma(t)$ para diferentes τ_c . Como a transição de nível é mais efetiva quanto mais componentes com a frequência de Larmor possuir a densidade espectral, na ilustração, o τ_c^b é o mais efetivo para relaxar o sistema.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Desta forma, para tempos longos, a Equação 105 resulta em

$$W_{\rightarrow+} = \int_{-\infty}^{\infty} G(0) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \exp[-i\omega_0\tau] d\tau, \quad (108)$$

em que a integral dessa expressão é denominada como densidade espectral:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \exp[-i\omega_0\tau] d\tau = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}. \quad (109)$$

Essa expressão representa o espectro de frequências de oscilação do campo $\vec{B}^L$ e, conseqüentemente, como apenas os campos em ressonância são eficazes para fazer transição de nível, é esta que define a eficiência para a relaxação. A Figura 11 ilustra algumas densidades espectrais em relação ao τ_c . Quanto mais componentes de $J(\omega)$ presente com a frequência de Larmor, mais eficaz é a relaxação.

Realizando os mesmos cálculos anteriores para todas as taxas de transições, obtêm-se

$$W_{\begin{smallmatrix} \rightarrow+ \\ +\rightarrow- \end{smallmatrix}} = G_{\perp}(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \equiv W_{\perp} \quad (110)$$

$$W_{\begin{smallmatrix} +\rightarrow+ \\ -\rightarrow- \end{smallmatrix}} = G_{\parallel}(0) 2\tau_c \equiv W_{\parallel} \quad (111)$$

Na faixa de frequência que a RMN trabalha não se observa o decaimento espontâneo proposto por Einstein. Portanto, para definir a taxa de relaxação longitudinal é necessário ponderar as taxas de probabilidade de transição. No equilíbrio térmico e na média, como mencionado anteriormente, as populações de cada nível se mantêm constante e com a diferença definida por Boltzmann, Equações 57 e 58,

$$\sum_{n=1}^{10^{23}} (c_1^n)^2 W_{+ \rightarrow -} = \sum_{n=1}^{10^{23}} (c_1^n)^2 W_{- \rightarrow +}, \quad (112)$$

$$\sum_{n=1}^{10^{23}} \frac{(c_1^n)^2}{(c_2^n)^2} = \frac{W_{- \rightarrow +}}{W_{+ \rightarrow -}} = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right). \quad (113)$$

Para que surja esta diferença de populações é necessário ponderar as taxas de transições:

$$W_{+ \rightarrow -} = W_{\perp} \exp\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right) \approx W_{\perp} \left(1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right) e \quad (114)$$

$$W_{- \rightarrow +} = W_{\perp} \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right) \approx W_{\perp} \left(1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right). \quad (115)$$

Portanto, partindo da situação inicial de módulos de coeficientes iguais, $c_1 = c_2$, a variação no tempo da diferença dos módulos será

$$\frac{dn}{dt} = \sum_{n=1}^{10^{23}} 2[(c_2^n)^2 W_{- \rightarrow +} - (c_1^n)^2 W_{+ \rightarrow -}] = (N - n)W_{- \rightarrow +} - (N + n)W_{+ \rightarrow -}, \quad (116)$$

em que $N = \sum_{n=1}^{10^{23}} [(c_1^n)^2 + (c_2^n)^2]$ é o número total de núcleos e $n = \sum_{n=1}^{10^{23}} [(c_1^n)^2 - (c_2^n)^2]$ é a diferença de populações dos estados $|+\rangle$ e $|-\rangle$.

Sendo que $n \ll N$ e a diferença no equilíbrio térmico é $n_0 = N\gamma\hbar B_0 / 2kT$, a Equação 116 resulta em

$$\frac{dn}{dt} = 2W_{\perp}(n_0 - n), \quad (117)$$

uma equação diferencial ordinária cuja solução é

$$n(t) = n_0[1 - \exp(-2W_{\perp}t)], \quad (118)$$

que corresponde a equação de Bloch para a magnetização longitudinal, Equações 85 e 87. Assim, pode se concluir que

$$\frac{1}{T_1} = 2W_{\perp} = G_{\perp}(0) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}, \quad (119)$$

em que todas as constantes multiplicativas estão embutidas no $G_{\perp}(0)$.

A relaxação transversal será a soma da taxa devido ao campo local longitudinal,

$$\frac{1}{T_2'} = W_{\parallel} = G_{\parallel}(0) \tau_c, \quad (120)$$

mais a taxa de relaxação devido ao campo local transversal:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'} = G_{\perp}(0) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + G_{\parallel}(0) \tau_c, \quad (121)$$

porque ambas componentes causam relaxação transversal.

Combinando a Equação 119,

$$\ln(T_1) \propto \frac{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}{\tau_c}, \quad (122)$$

e a relação de Arrhenius, $\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/kT)$, obtêm-se dois limites importantes: quando a temperatura é muito alta, $T \rightarrow \infty$ ($\omega_0 \tau_0 \ll 1$) e, portanto,

$$\ln(T_1) \propto \ln\left(\frac{1}{\tau_c}\right) = \ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right) - \frac{E_a}{kT}, \quad (123)$$

e quando a temperatura é extremamente baixa, $T \rightarrow 0$ ($\omega_0 \tau_0 \gg 1$) e, conseqüentemente,

$$\ln(T_1) \propto \ln(\omega_0^2 \tau_c) = \ln(\omega_0^2) + \frac{E_a}{kT}. \quad (124)$$

Analisando essas equações é possível observar o comportamento de T_1 em função da temperatura, a qual é ilustrada na Figura 12. Nota-se que T_1 pode aumentar ou diminuir com a temperatura dependendo de qual lado da curva se dá o experimento. Também existe um mínimo que representa a máxima eficiência da relaxação.

Figura 12 - Relaxação transversal em função τ_c e T . Dependendo do lado da curva T_1 pode aumentar ou diminuir com a temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 INOMOGEIDADE DE CAMPO E ECO DE SPIN

As Equações 54, 55 e 56 foram deduzidas para o caso de um campo homogêneo, ou seja, todos os spins na presença de um campo de mesma intensidade. Na prática, os magnetos que geram o $\vec{B}_0$ não são perfeitos e, portanto, não possuem um campo magnético perfeitamente homogêneo. Neste caso, a frequência de Larmor é ligeiramente diferente para cada núcleo e as equações podem ser reescritas como

$$\langle M_x(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \cos[(\omega_0 + \delta_n)t + \Delta\theta_n], \quad (125)$$

$$\langle M_y(t) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin[(\omega_0 + \delta_n)t + \Delta\theta_n] \quad \text{e} \quad (126)$$

$$\langle M_z(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2V} \sum_{n=1}^{10^{23}} \left[(c_1^n)^2 - (c_2^n)^2 \right], \quad (127)$$

em que δ_n representa a diferença de frequência devido ao campo não homogêneo. Nota-se através dessas que a magnetização em $\hat{z}$ não é significativamente afetada pela não homogeneidade do campo. Já as componentes transversais dependem muito desse campo não homogêneo. Supondo um pulso de $\pi/2$ e, para simplificar, $\Delta\theta_n = 0$, as magnetizações no sistema de coordenadas girantes resultam em

$$\langle M_x'(t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \cos(\delta_n t), \quad (128)$$

$$\langle M_y'(t) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin(\delta_n t) \quad \text{e} \quad (129)$$

$$\langle M_z'(t) \rangle = 0. \quad (130)$$

Desta forma, considerando que a relaxação T_2 é muito maior que o efeito de não homogeneidade de campo, observa-se que o FID será a transformada de Fourier da distribuição de frequências δ_n , como ilustrado na Figura 13. Então, o que se obtém na prática é um FID cujo decaimento não depende apenas da relaxação transversal, mas também do campo não homogêneo.

Esta evolução é normalmente aproximada para um decaimento exponencial, $\exp(-t/T_2^*)$, já que os campos gerados por magnetos são descritos por expansões polinomiais dando origem a distribuição de frequências Lorentziana:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 \quad (131)$$

em que ΔB_0 representa a parte do campo não homogênea.

Figura 13 - Se a contribuição da parte não homogênea de campo $\vec{B}_0$ for mais intensa que a relaxação transversal, a intensidade da magnetização, FID, irá desaparecer seguindo a transformada de Fourier da distribuição de frequências δ_n .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, para uma eventual medida de T_2 através do FID, seria necessário extrair o efeito da contribuição do campo não homogêneo. Contudo, este efeito permite o surgimento do fenômeno chamado de eco de spin, o qual foi primeiramente mencionado por Hahn em 1950 e, por isso, também recebe o nome de eco de Hahn.⁴⁴ Considerando um pulso de $\pi/2$ com $\vec{B}_1$ em $\hat{x}'$, a condição inicial t_0 será

$$\langle M_x(t_0) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \cos(\Delta\theta_n) = 0, \quad (132)$$

$$\langle M_y(t_0) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin(\Delta\theta_n) = M_0 \text{ e} \quad (133)$$

$$\langle M_z(t_1) \rangle = 0, \quad (134)$$

e a evolução temporal será

$$\langle M_x(t_0 + t) \rangle = \frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \cos(\omega_n t + \Delta \theta_n) = 0, \quad (135)$$

$$\langle M_y(t_0 + t) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin(\omega_n t + \Delta \theta_n) = M_0 \text{ e} \quad (136)$$

$$\langle M_z(t_1) \rangle = 0. \quad (137)$$

Devido ao campo $\vec{B}_0$ não ser homogêneo, após um intervalo de tempo τ , a somatória que resulta a magnetização $\langle M_y \rangle$ também irá se anular devido ao ganho de fase $\omega_n \tau$ de cada spin:

$$\langle M_y(t_0 + \tau) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin(\omega_n \tau + \Delta \theta_n) = 0. \quad (138)$$

Nesse tempo $t_0 + \tau$ é aplicado um pulso π com $\vec{B}_1$ na direção $\hat{x}'$, como ilustra a Figura 14, que faz com que as fases dos spins $(\omega_n \tau + \Delta \theta_n)$ invertam, ou seja, a evolução temporal será

$$\langle M_y(t_0 + \tau + t) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin[\omega_n t - (\omega_n \tau + \Delta \theta_n)] = 0. \quad (139)$$

Nota-se através dessa que a magnetização volta a condição inicial no tempo $t_0 + 2\tau$, o acúmulo de fase ganho é eliminado e a magnetização reaparece, dada por uma somatória igual da Equação 133:

$$\langle M_y(t_0 + 2\tau) \rangle = -\frac{\gamma \hbar}{V} \sum_{n=1}^{10^{23}} c_1^n c_2^n \sin(-\Delta \theta_n) = -M_0. \quad (140)$$

Esse reaparecimento da magnetização é chamado de eco de spins.

Na ausência de relaxação transversal, a amplitude do eco seria igual ao valor inicial do FID. Porém, há o processo de relaxação mencionado anteriormente durante todo o tempo 2τ . Deste modo, a intensidade do eco depende do valor de T_2 ,

$$I(t_0 + 2\tau) = M_0 \exp(-2\tau/T_2), \quad (141)$$

como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Após um pulso $\pi/2$ em $\hat{x}'$, há uma coerência de spins na direção $\hat{y}'$ que começa a desaparecer devido a um campo B_0 não homogêneo, ou seja, um FID caracterizado por T_2^* . Depois de certo tempo τ é aplicado um pulso π em $\hat{x}'$, invertendo as fases dos spins. Como os spins mantêm a mesma velocidade angular, o acumulo de fase no tempo τ é eliminado no tempo 2τ e a magnetização reaparece a menos da coerência perdida devido à relaxação transversal T_2 . Esse reaparecimento da magnetização é conhecido como eco de spin.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 MEDIÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL

Devido a não homogeneidade de $\vec{B}_0$, seria muito difícil determinar o T_2 diretamente do FID. Hahn foi o primeiro a sugerir a medida de T_2 através da intensidade dos ecos de spins, no qual consistia em obter ecos para diferentes valores de τ . Contudo, essa forma de medir sofria com outro efeito de relaxação extra, a difusão dos spins no campo não homogêneo. Para atenuar esse efeito da relaxação devido a difusão, Carr e Purcell sugeriram obter os vários ecos sequencialmente⁴⁵, os quais as amplitudes estão relacionadas com a relaxação transversal como mostra a Figura 15.

Pelo fato de Carr e Purcell trabalhar com todos os pulsos com mesma fase, $\pi/2$ e os pulsos π , quando se utiliza $\tau < T_2^*$, ou há má calibração do pulso de π ou a própria não homogeneidade de $\vec{B}_1$ provocam desvio da magnetização do plano transversal para o longitudinal de forma acumulativa que pode causar a subestimativa de T_2 .

Para solucionar esse problema Meiboom e Gill propuseram utilizar a técnica Carr-Purcell com as fases dos pulsos de π defasadas de 90° em relação a fase do pulso $\pi/2$.⁴⁶ Com esse feito compensatório a sequência para obter a relaxação transversal da magnetização começou a ser chamada de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).

Figura 15 - No mesmo artigo que Hahn descreve os ecos de spins, ele sugere a medida de T_2 obtendo ecos com diferentes τ . Carr e Purcell inovaram propondo obter os vários ecos durante o mesmo experimento para obter o decaimento de T_2 . Para resolver as imperfeições dos pulsos π da sequência de Carr e Purcell, Meiboom e Gill propuseram que os pulsos de π fossem defasados de 90° em relação ao pulso de $\pi/2$. A partir desse contexto, a sequência de pulsos para obter os máximos dos ecos que perdem intensidades caracterizado por T_2 , recebeu o nome de CPMG.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 MEDIÇÃO DE TEMPO DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAL

A detecção da magnetização resultante em RMN é feita através da bobina de rf a qual é perpendicular ao campo $\vec{B}_0$. Devido a esse fato, determinar a relaxação longitudinal torna-se um desafio, dado que apenas se observa a componente transversal da magnetização. Para contornar essa dificuldade é utilizada uma técnica chamada de Inversão-Recuperação (IR). Esta consiste em primeiramente executar um pulso π para inverter a magnetização, colocá-la em $-\hat{z}$ como sugere a Figura 16 e, após um tempo τ_n , levar a magnetização ao eixo transversal com um pulso $\pi/2$ para então, obter o FID.

Devido à relaxação longitudinal, a magnetização inicialmente com intensidade M_0 em $-\hat{z}$, tende a voltar para $+\hat{z}$ que corresponde ao equilíbrio térmico, ou seja, a intensidade e

direção da magnetização resultante antes do pulso $\pi/2$ serão caracterizadas por T_1 . Desta forma, como a fase e a intensidade inicial do FID dependem da magnetização resultante no tempo τ_n , através do FID se constrói a curva de crescimento exponencial que caracteriza a relaxação longitudinal, como ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - O experimento mais frequentemente utilizado para determinar T_1 é o experimento de Inversão-Recuperação. Inicialmente é aplicado um pulso π invertendo a magnetização resultante em relação a magnetização de equilíbrio térmico. Após um tempo τ_n é aplicado um pulso $\pi/2$ para levar a magnetização resultante ao plano transversal obtendo assim o FID. A intensidade inicial do FID vai estar relacionada com $\vec{M}$ no instante de tempo τ_n , o qual está voltando ao equilíbrio térmico, ou seja, está caracterizado por T_1 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para cada ponto da curva de IR, cada τ_n , é necessário obter um FID e esperar que a magnetização retorne ao equilíbrio térmico, o que corresponde à 5 vezes T_1 . Esse fato torna a IR longa comparada a CPMG. Enquanto a CPMG corresponde a executar um experimento unidimensional, a IR corresponde a um experimento bidimensional, mas com resultado final uma curva unidimensional.

Se no lugar do FID for realizada uma CPMG, serão obtidos vários decaimentos de T_2 com amplitudes iniciais caracterizadas por T_1 .⁴⁷⁻⁴⁸ Nesse caso o experimento é chamado de IR-CPMG, Figura 17a, o qual consiste em obter uma curva bidimensional onde um eixo corresponde a decaimentos exponenciais caracterizados por T_2 e, no outro, crescimentos exponenciais caracterizados por T_1 .

Figura 17 - (a) Sequência de pulsos IR-CPMG. Se no lugar do FID no experimento IR for realizado uma CPMG, o resultado final será uma curva bidimensional em que uma dimensão é caracterizada por T_1 e outra por T_2 . (b) Sequência de pulsos Saturação-Recuperação. Similar ao IR, mas em vez de inverter a magnetização com o pulso π , são aplicados vários pulsos de $\pi/2$ com fases diferentes. Pelo fato dos campos $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_0$ não serem homogêneos, a magnetização resultante será nula em todas as direções e essa será a condição inicial para espera de τ_n para obter o FID.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra maneira de medir T_1 é substituir o pulso de π inicial do IR por vários pulsos de $\pi/2$ com fases distintas para saturar a magnetização longitudinal, Figura 17b. Se os campos $\vec{B}_1$ e $\vec{B}_0$ forem não homogêneos, os vários pulsos de $\pi/2$ vão distribuir aleatoriamente os spins, o que significa a magnetização resultante estará nula em todas as direções. Com o sistema saturado, da mesma forma para IR, são obtidos os FIDs ou CPMGs para vários

valores de τ_n . Esse experimento é chamado de Saturação-Recuperação (SR) e as intensidades dos FIDs serão dadas por

$$I(t = \tau_n) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_n}{T_1}\right) \right]. \quad (142)$$

Como a condição inicial é magnetização nula, para o SR não é necessário esperar $5T_1$ como para o experimento IR, tornando este experimento consideravelmente mais rápido.

4.5 EFEITOS DA DIFUSÃO TRANSLACIONAL

Todas as discussões até o momento foram realizadas considerando que os spins estão sempre na mesma posição espacial, ou seja, apesarem de possuírem frequências ligeiramente diferentes devido ao campo $\vec{B}_0$ não homogêneo, durante todo o experimento mantém a mesma frequência de precessão. Se a molécula, ou seja o núcleo, transladar na presença do campo $\vec{B}_0$ não homogêneo, esse irá mudar sua frequência de precessão no tempo pelo fato de cada instante o núcleo estar na presença de um campo com intensidade diferente ao que estava anteriormente.

Este raciocínio sugere que a refocalização do eco não será perfeita caso exista a difusão translacional dos spins e, portanto, a magnitude do eco vai depender também dessa difusão.

A difusão de moléculas ou partículas constitui-se no fenômeno de transporte mais básico ocasionada pela agitação térmica dos elementos constituintes de um material. O coeficiente de difusão, D , é definido pela primeira lei de Fick:⁴⁹

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}\xi, \quad (143)$$

em que D é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo de partículas, $\vec{J}$, e o gradiente de densidade de partículas ou concentração, ξ .

Substituindo a primeira lei de Fick na equação da continuidade, $\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$, encontra-se a segunda lei de Fick:⁴⁹

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \xi. \quad (144)$$

A incorporação do fenômeno de difusão a RMN se dá através da constatação que a magnetização nuclear, $\vec{M}$, é proporcional, entre outros fatores, à densidade de matéria. Sabendo que a difusão molecular não é consideravelmente influenciada pela dinâmica nuclear como relaxação e precessão de Larmor, a segunda lei de Fick pode ser incorporada de forma aditiva a Equação de Bloch (Equação 84):

$$\frac{\partial \vec{M}(t)}{\partial t} = -\gamma \vec{B}_0 \times \vec{M}(t) - \frac{(M_z(t) - M_0) \hat{z}}{T_1} - \frac{M_{\perp}(t) \hat{\perp}}{T_2} + D \nabla^2 \vec{M}(t). \quad (145)$$

Essa expressão é conhecida como Equação de Bloch-Torrey.⁵⁰

O fenômeno da difusão pode ser classificado basicamente em dois: interdifusão e autodifusão. A interdifusão consiste no transporte de moléculas de uma região com alta concentração para outra região com baixa concentração ou vazio como ilustra a Figura 18a. A autodifusão consiste no deslocamento das moléculas no volume de mesma concentração molecular. Para facilitar a compreensão da autodifusão, se imagina uma caixa com moléculas idênticas. Marcando algumas moléculas no centro da caixa, com o passar do tempo devido à difusão, as moléculas marcadas irão se distribuir homogeneamente pela caixa como ilustra a Figura 18b.

Para o laplaciano da Equação 145 não ser nulo é necessário que a magnetização seja diferente no espaço, dependente de x , y e z . A primeira forma de criar uma dependência de $\vec{M}(x, y, z, t)$ com o espaço, é através da concentração diferente de spins no espaço, dado que a magnetização é proporcional ao número de spins. Com a diferença de concentração, ocorre a interdifusão e, para um campo $\vec{B}_0$ homogêneo, é fácil imaginar qual é o efeito da difusão na magnetização em função do tempo. Por exemplo, se a região definida pela magnetização tiver perdendo moléculas, spins, o termo da difusão na Equação 145 vai funcionar como um efeito de relaxação de todas as componentes afetando até a magnetização de equilíbrio.

Figura 18 - a) Ilustração da difusão molecular. As moléculas concentradas numa região tendem a difundir no meio igualando as concentrações. b) Ilustração da autodifusão. Se algumas das moléculas forem marcadas concentradas numa certa região, ao passar do tempo elas vão se distribuir homogeneamente no meio devido à difusão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso da autodifusão, só é observado o efeito da difusão quando o campo $\vec{B}_0$ é não homogêneo. Como a frequência de cada spin n depende da localidade, $\omega_0 + \omega_n(x, y, z)$, a diferença de frequência, ω_n , pode ser embutida na magnetização e, aparentemente, esta dependerá da posição, $\vec{M}(x, y, z, t)$.

O movimento de precessão está apenas relacionado à $M_{\perp}$ e, por tanto, essa vai depender de x , y e z . Por outro lado, M_z é igual para todo o espaço, considerando que o módulo do gradiente é muito menor que o campo estático, $G(x, y, z) \ll B_0$, não influenciando na distribuição de Boltzmann, Equação 57. Como $D\nabla^2 M_z = 0$, a solução da Equação 145 para z é a solução simples da Equação de Bloch. Para a componente transversal é necessário resolver a Equação 145 e, para isso, é conveniente conhecer a inomogeneidade de campo.

Um campo não homogêneo pode também ser criado artificialmente. Através de bobinas é possível induzir uma variação de intensidade de campo na direção longitudinal em função do espaço, como ilustra a Figura 19. Essa variação de intensidade é chamada de gradiente de campo magnético, $G(x, y, z)$. Considerando apenas um gradiente linear em x com constante de proporcionalidade g , o campo $\vec{B}_0$ resultante ou campo efetivo, vai depender da posição:

$$\vec{B}_0 = [B_0 + G(x, y, z)]\hat{z} = (B_0 + \vec{g} \cdot \vec{r})\hat{z} = (B_0 + gx)\hat{z}. \quad (146)$$

Portanto, a frequência de Larmor efetiva de cada spin também vai depender da sua posição espacial:

$$\omega(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma \vec{g} \cdot \vec{r} = \omega_0 + \gamma gx. \quad (147)$$

Figura 19 - Um gradiente de campo $\vec{B}_0$ pode ser obtida através de bobinas induzindo campos que tem intensidade diferente em função da posição.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Desta forma, analisando apenas a componente transversal, a Equação 145 pode ser reescrita como

$$\frac{\partial M_+(x, t)}{\partial t} = -i\omega_0 M_+(x, t) - i\gamma gx M_+(x, t) + D \frac{\partial^2 M_+(x, t)}{\partial x^2}, \quad (148)$$

em que $M_+ = M_x + iM_y$. Esta equação pode ser simplificada para

$$\frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = -i\gamma gx \varphi(x, t) + D \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2}, \quad (149)$$

considerando que $M_+(x, t) = \varphi(x, t) \exp\left(-i\omega_0 t - \frac{t}{T_2}\right)$.

A solução da parte espacial da Equação 149 é da forma

$$\varphi(x, t) = A(t) \exp \left[-i\gamma x \int_0^t g(t') dt' \right]. \quad (150)$$

Substituindo essa na Equação 149 obtém-se

$$\frac{\partial A(t)}{\partial t} = -D \left[\gamma \int_0^t g(t') dt' \right]^2 A(t). \quad (151)$$

Assim, a solução final resulta em

$$A(t) = \exp \left[-D \int_0^t q^2(t') dt' \right], \quad (152)$$

em que $q(t') = \gamma \int_0^{t'} g(t'') dt''$. Essa Equação 152 é a base para análise, construção e otimização de sequências de pulso de rf e gradiente em RMN para medidas de difusão.

Resolvendo as integrais para um gradiente de fundo $\Delta B_0 = gx$, para o caso da CPMG, obtém-se⁵⁰

$$A(nt_E) = \exp \left[-\frac{D(\gamma g t_E)^2}{12} nt_E \right], \quad (153)$$

em que $t_E = 2\tau$ é o tempo entre ecos no experimento CPMG. Ou seja, a intensidade da CPMG vai decair mais rápido devido ao efeito da difusão

$$I(t = nt_E) = M_0 \exp \left[-\frac{nt_E}{T_2} - \frac{D\gamma^2 g^2 t_E^2}{12} nt_E \right]. \quad (154)$$

Esse resultado é importante para mostrar a necessidade do tempo entre ecos, t_E , ser pequeno quando existe difusão no sistema de spins para diminuir o erro na medida de T_2 .

4.6 MEDIÇÃO DE DIFUSÃO

Hahn, no seu trabalho a respeito de eco de spins, mencionou a possibilidade de observar efeitos de difusão através da RMN, já que a aplicação de gradientes de campo magnético constantes no tempo mostrava a viabilidade de medidas de difusão.⁴⁴ No entanto, a consolidação da RMN na área ocorreu com a proposta de gradientes pulsados por Stejskal e Tanner.⁵¹ Eles implementaram a sequência de pulsos chamada de PFG-SE, abreviatura do inglês *Pulsed Field Gradient - Spin Echo*, ilustrada na Figura 20.

Figura 20 - A figura ilustra a sequência de pulsos PFG-SE proposta por Stejskal e Tanner. Aplicando um gradiente antes e depois de um pulso π , se não existir difusão, a refocalização eco só reduz devido a T_2 e, caso tenha difusão, a intensidade vai decair também devido a esse efeito. Obtendo a intensidade do eco para várias intensidades do gradiente, é construída a curva de decaimento de onde se obtém o coeficiente de difusão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A ideia é aplicar na sequência simples de eco de spins um pulso de gradiente antes e depois do pulso π de rf. Se o tempo e intensidade dos pulsos de gradiente forem iguais e não tiver difusão, o eco de spin tem a intensidade diminuída apenas devido à relaxação T_2 . Contudo, se existir a difusão de spins, a intensidade do eco vai diminuir também devido ao

efeito de difusão e quanto maior a intensidade do gradiente ou duração deste, mais será reduzida a refocalização dos spins.

O jeito mais fácil de deduzir o comportamento da intensidade do eco no experimento PFG-SE é desconsiderar o pulso de π e considerar o segundo gradiente invertido. Assim, através das equações deduzidas na seção anterior, obtém-se para a PFG-SE⁵¹⁻⁵⁴

$$A(t_E) = \exp \left[-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right], \quad (155)$$

em que δ é a duração do pulso de gradiente e Δ o tempo entre os instantes iniciais dos pulsos de gradiente ou chamado de tempo de difusão. Portanto,

$$M_+ = M_0 \exp \left(-\frac{t_E}{T_2} \right) \exp \left[-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad (156)$$

e, através dessa equação, conhecendo todos os parâmetros da sequência, é possível determinar a difusão.

O melhor jeito de determinar os coeficientes de difusão é obter o decaimento da magnetização até ao nível de ruído do sistema. Para conseguir esse efeito é necessária uma combinação da área dos gradientes, $g\delta$, e do tempo de difusão, Δ . A área é limitada a um valor máximo devido a restrições instrumentais. Já o Δ vai limitar o τ e, portanto, as componentes com T_2 curto podem não serem observadas na medida.

Outra maneira mais intuitiva de entender a magnetização no experimento PFG-SE é supor que δ é muito curto, o suficiente para desprezar o movimento dos spins durante esse intervalo.^{51,55-57} Durante o instante δ , cada spin possui frequência de Larmor efetiva diferente conforme sua posição, Equação 147. Assim, pode ser considerado que o pulso de gradiente executa um deslocamento de fase Φ em cada spin, o qual depende da sua posição:

$$\Phi = \gamma \delta \vec{g} \cdot \vec{r}. \quad (157)$$

O primeiro pulso de gradiente da PFG-SE gera um deslocamento de fase Φ_1 , seguido de uma inversão desta fase devido ao pulso de π . O segundo pulso de gradiente resulta num deslocamento Φ_2 e, desta forma, o acumulo total de fase resulta em

$$\Delta\Phi = -\Phi_1 + \Phi_2. \quad (158)$$

Se o spin permanecer na mesma posição, Φ_1 será igual a Φ_2 e o efeito do gradiente será cancelado. Contudo, se o núcleo estiver em $\vec{r}'$ durante o primeiro pulso de gradiente e em $\vec{r}$ durante o segundo, o acumulo de fase total será dado por

$$\Delta\Phi = \gamma\delta\vec{g} \cdot (\vec{r} - \vec{r}'). \quad (159)$$

Um spin inicialmente em $\vec{r}'$, tem uma probabilidade $P(\vec{r} | \vec{r}', t)$ de ser encontrada na posição $\vec{r}$ depois de um tempo t . Normalmente essa probabilidade é chamada na literatura de propagador de difusão. Considerando muitos núcleos, a probabilidade média ou propagador médio dos spins que deslocarem $\vec{R}$ no intervalo t , será

$$\langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, t) \rangle = \frac{1}{V} \int P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, t) p(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (160)$$

em $p(\vec{r})$ é a densidade de probabilidade do spins serem encontrados inicialmente na posição $\vec{r}$. Nota-se que o importante para o acumulo de fase é o quanto os spins deslocaram, $\vec{R} = (\vec{r} - \vec{r}')$, e não exatamente as posições que estavam.

O acumulo de fase serve como atenuador da amplitude do eco de spin, $M_+ \propto \sum_i \exp(-i \Delta\Phi_i)$:

$$M_+ \propto \frac{1}{V} \int p(\vec{r}) \int P(\vec{r} | \vec{r}', t) \exp(-i \Delta\Phi) d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (161)$$

Assim, utilizando as Equações 161 e 159, o sinal para o experimento PFG-SE resulta em

$$M_+ = M_0 \exp\left(-\frac{t_E}{T_2}\right) \int \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle \exp(-i \gamma \delta \vec{g} \cdot \vec{R}) d\vec{R}. \quad (162)$$

A média do propagador de difusão é relatada pela segunda lei de Fick, Equação 144,

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle = D \nabla^2 \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle. \quad (163)$$

Considerando uma condição inicial de deslocamento zero, $\langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, 0) \rangle = \delta(\vec{R})$, e condições de contorno $\langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle \rightarrow 0$ quando $\vec{R} \rightarrow \infty$, obtém-se

$$\langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\vec{R}^2}{4Dt}\right). \quad (164)$$

Como o gradiente codifica apenas uma direção:

$$\langle P(x_0 | x + x_0, \Delta) \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (165)$$

Substituindo a Equação 165 na 162 e, realizando a integral, obtém-se

$$M_+ = M_0 \exp\left(-\frac{t_E}{T_2}\right) \exp(-D \gamma^2 g^2 \delta^2 \Delta), \quad (166)$$

que é a aproximação da Equação 156 para $\delta \rightarrow 0$.

Na PFG-SE, a medida do coeficiente de difusão pode ser limitada por T_2 , se tornando inviável a caracterização de alguns líquidos muito viscosos. Uma alternativa para reduzir esse problema foi a sequência proposta por Tanner que faz uso do eco estimulado, a qual recebeu o nome de PFG-STE, do inglês *Pulsed Field Gradient - Stimulated Echo*.⁵⁸ Nesta, uma parte do tempo de difusão, Δ , sofre apenas relaxação por T_1 .

Logo após a proposta da PFG-STE, esta sofreu algumas melhorias: sequência de eco estimulado com gradientes bipolares, a BPP-STE (*Bipolar Pulse Pair-STE*)⁵⁹⁻⁶⁰, e a eco estimulado com gradientes mágicos, MAG-STE.⁶¹⁻⁶² Essas sequências apresentam vantagens quando o sistema tem gradientes de fundo.

Apesar de estas sequências possuírem algumas vantagens, devido a problemas experimentais como as correntes de Foucault induzidas pelos gradientes nas peças metálicas da sonda, a sequência PFG-SE é a que permite o menor Δ e, por isto, está foi a utilizada neste trabalho.

5 TEORIA DA RELAXAÇÃO DE LÍQUIDOS CONFINADOS

Quando as moléculas que compõem o fluido apresentam o mesmo comportamento estatístico de movimento translacional e rotacional, é dito que o líquido está na fase *bulk*, como ilustrado na Figura 21a. Esses movimentos são as chamadas agitações térmicas mencionadas no modelo BPP, estes que causam flutuações locais de campo que estão correlacionados com a função de autocorrelação.⁶³ São essas translações e rotações que compõem o efeito da difusão que pode ser medida via RMN.

Figura 21 - (a) A fase *bulk* de um fluido é quando as moléculas não possuem restrição de movimento de rotação e translação. Contudo, na presença de uma superfície sólida, devido às forças de Van Der Walls, os movimentos das moléculas acabam sendo restringidos. As restrições de mobilidade alteram as interações entre os núcleos, ou seja, interfere nas flutuações de campos locais e consequentemente muda a função de autorrelação, e assim a superfície pode tornar-se um meio relaxante dos spins nucleares. (b) A camada com movimento restrito é da ordem de unidades de moléculas e vai funcionar como um agente relaxante da magnetização. Os spins percorrem por todo o poro e várias vezes se encontram na camada com restrição de movimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando as moléculas de um líquido estão em contato com uma superfície sólida, estas podem sofrer restrições nos movimentos (Figura 21a) e, consequentemente, alteram a função de correlação. No caso de T_2 , quanto mais restrito os movimentos dos núcleos, mais efetiva é a componente longitudinal do campo local para causar a relaxação, termo de frequência zero no BPP. Para T_1 , a alteração na função de autocorrelação pode ser mais ou menos efetiva dependendo da frequência de Larmor dos spins.⁶³

O número de camadas de moléculas com movimentos restritos é da ordem de unidades, ou seja, imaginando um poro da ordem de micrometros, apenas uma pequena interface da ordem de dezenas de angstroms terá uma relaxação acentuada pela superfície,

Figura 21b. Contudo, existe a troca das moléculas entre a região *bulk* e a camada com restrição e, assim, cada molécula pode passar um tempo na camada. Quanto mais tempo e mais vezes as moléculas estiverem na interface, maior será o efeito de relaxação sobre os spins da molécula devido à superfície. A partir desse raciocínio, considerando a equação de Bloch-Torrey e uma superfície relaxante, Brownstein e Tarr formularam as equações para descrever a magnetização transversal de um fluido num meio poroso:⁶⁴⁻⁶⁵

$$D\nabla^2 m(\vec{r}, t) - \frac{m(\vec{r}, t)}{T_B} = \frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t}, \text{ na região } bulk, \text{ e} \quad (167)$$

$$\left[\hat{n} \cdot D\nabla m(\vec{r}, t) + \rho m(\vec{r}, t) \right]_S = 0, \text{ na interface,} \quad (168)$$

em que $m(\vec{r}, t)$ é a densidade de spins não relaxado na posição $\vec{r}$ e no instante t , $1/T_B$ é a taxa de relaxação *bulk*, ρ a taxa de relaxação da interface sólido/fluido ou relaxatividade superficial, D o coeficiente de difusão e $\hat{n}$ o versor da normal da interface S .

Fatorando a relaxação *bulk*, $\exp(-1/T_B)$, que será apenas um termo multiplicativo no resultado final, Brownstein e Tarr mostraram que a solução do problema anterior é dada pela soma de modos normais:

$$m(\vec{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{t}{T_n}\right), \quad (169)$$

em que $1/T_n$ ($T_0 > T_1 \geq T_2 \geq T_3 \geq \dots > 0$) são os autovalores da versão independente do tempo da Equação 167,

$$D\nabla^2 F_n(\vec{r}) + \left(\frac{1}{T_n}\right) F_n(\vec{r}) = 0, \quad (170)$$

com condição de contorno

$$\left[\hat{n} \cdot D\nabla F_n(\vec{r}) + \rho F_n(\vec{r}) \right]_S = 0. \quad (171)$$

A partir dessas, observa-se que a magnetização transversal resultante de um poro,

$$M(t) = \int m(\vec{r}, t) d^3r, \quad (172)$$

vai corresponder a uma somatória de decaimentos exponenciais em função do tempo:

$$M(t) = M(0) \sum_{n=0}^{\infty} I_n \exp\left(-\frac{t}{T_n}\right), \quad (173)$$

em que I_n é a intensidade relativa, $\sum_{n=0}^{\infty} I_n = 1$ e

$$I_n = \frac{1}{V} \frac{\left[\int F_n(\vec{r}) d^3r \right]^2}{\int F_n(\vec{r}) d^3r}. \quad (174)$$

Nota-se que os autovalores $1/T_n$ serão determinados pela geometria espacial do poro em combinação com a relaxatividade superficial, ρ , e o coeficiente de difusão, D .

Estudando algumas geometrias específicas como plano paralelo, cilindro e esfera, Brownstein e Tarr classificaram três regimes de difusão:

$$\text{rápida - } \rho a/D \ll 1; \quad (175)$$

$$\text{intermediária - } 1 \ll \rho a/D \ll 10; \quad (176)$$

$$\text{lenta - } 10 \ll \rho a/D, \quad (177)$$

em que a é a dimensão característica do sistema considerado. Para o regime de difusão rápida, observaram que o menor autovalor será predominante e proporcional a relação superfície/volume (S/V) do poro:

$$\frac{1}{T_0} \approx \rho \frac{S}{V}. \quad (178)$$

A Figura 22 ilustra o regime de difusão rápida e lenta. No regime de difusão rápido todos os spins encontram várias vezes a superfície relaxante antes de o sistema relaxar completamente. Neste caso há predominância de uma única taxa de relaxação para todo o poro. No regime de difusão lenta, a velocidade de translação dos spins para encontrar a interface não é o suficiente para fazer a troca entre os spins que estão próximos a parede do poro que relaxam mais rápido que os spins da região interna. Assim, outros modos de relaxação são também evidentes.

Figura 22 - Esquema ilustrativo do regime de difusão rápida e lenta. Quando a difusão de spins é mais rápida que a relaxação devido a parede, este é chamado de difusão rápida e a magnetização é constante para todo poro. Quando a perda de magnetização na superfície é mais rápida que a difusão, a magnetização longe da parede persiste por mais tempo que próximo.

Fonte: Adaptada de DUNN.¹

O comportamento da relaxação da magnetização transversal no meio poroso descrita por Brownstein e Tarr é equivalente para a magnetização longitudinal. Assim, a taxa de relaxação total num meio poroso será¹

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{T_{1S}} = \frac{1}{T_{1B}} + \rho_1 \frac{S}{V} \quad \text{e} \quad (179)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{D(\gamma g t_E)^2}{12}, \quad (180)$$

em que B refere-se a relaxação *bulk*, S a relaxação devido a presença da superfície e D ao efeito de relaxação causado pela difusão dos spins no campo não homogêneo (Equação 154). Note que as segundas igualdades nas Equações 179 e 180 são válidas para o regime de difusão rápida.

O termo de difusão no campo não homogêneo tem que ser cuidadosamente analisado quando se trata de meios porosos. Mesmo que o campo $\vec{B}_0$ seja perfeitamente homogêneo, devido à diferença de susceptibilidade magnética entre a matriz sólida e o fluído saturante, aparecem os chamados gradientes de campo magnético interno.⁶⁶⁻⁶⁸

É importante lembrar também que num meio poroso real pode ter alguns elementos que apresentam momento magnético mais intenso que os momentos magnéticos dos prótons, como impurezas paramagnéticas. Neste caso, momentos magnéticos que podem ser da ordem de 1000 vezes dos momentos dos prótons acabam sendo mais eficientes para relaxar o sistema.

5.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

No regime de difusão rápida, considerando apenas um poro isolado com formato convexo e desprezando os termos de relaxação *bulk* e difusão, os tempos de relaxação T_1 e T_2 serão proporcionais à relação S/V, como exemplificado na Figura 23 para T_2 . Quanto menor o tamanho do poro, maior é a relação S/V, ou seja, o decaimento da magnetização transversal é mais rápido, Figura 23a. Normalmente um meio poroso possui poros com diferentes tamanhos (Figura 23b) e, conseqüentemente, a magnetização transversal em função do tempo será dada por uma somatória de decaimentos exponenciais com diferentes tempos de relaxação:

$$M_{\perp}(t) = \sum_{n=1}^N f_n \exp\left(-\frac{t}{T_{2S}^n}\right), \quad (181)$$

$$M_z^{SR}(t) = 1 - \sum_{n=1}^N f_n \exp\left(-\frac{t}{T_{1S}^n}\right) e \quad (182)$$

$$M_z^{IR}(t) = 1 - 2 \sum_{n=1}^N f_n \exp\left(-\frac{t}{T_{1S}^n}\right), \quad (183)$$

em que f_n é a amplitude do sinal da magnetização do poro n que possui tempo de relaxação $T_{1,2S}^n$ e, SR e IR, referem-se a Saturação-Recuperação e Inversão-Recuperação,

respectivamente. f_n está relacionada com a quantidade de spins no poro, ou seja, ao volume do poro.

Figura 23 - (a) No regime de difusão rápida, para um único poro isolado, o decaimento da magnetização transversal é monoexponencial. A intensidade do sinal é proporcional ao volume do poro e a velocidade do decaimento é proporcional à relação superfície/volume ou, indiretamente, ao tamanho do poro. (b) Quando há uma distribuição de poros com tamanhos diferentes, obtém-se uma distribuição de T_2 e, portanto, o decaimento da magnetização transversal será multiexponencial.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 GRADIENTE DE CAMPO MAGNÉTICO INTERNO

Como mencionado anteriormente, gradientes de campo magnético são formados devido a diferença de susceptibilidade magnética entre a matriz sólida e o fluído, os quais recebem o nome de gradientes internos. Essa informação é importante porque os gradientes internos podem interferir nas medidas de relaxação transversal. Porém, os gradientes internos são uma impressão digital da estrutura interna do material e, em alguns estudos como o *Decay due to Diffusion in Internal Field* (DDIF), se consegue extrair informações como as dimensões dos poros do material.⁶⁹⁻⁷⁰

Considerando uma única esfera de susceptibilidade magnética χ_{esf} e raio R_{esf} , permeada por um meio com susceptibilidade χ e sujeita a um campo externo uniforme $\vec{B}_0$, o momento de dipolo magnético $\vec{m}$ da esfera é⁶⁸⁻⁶⁹

$$\vec{m} = \frac{\eta_{esf} - \eta}{\eta_{esf} + 2\eta} R_{esf}^3 \vec{B}_0, \quad (184)$$

em que $\eta_{esf} = 1 + 4\pi\chi_{esf}$ e $\eta = 1 + 4\pi\chi$ são as permeabilidades magnéticas da esfera e do meio, respectivamente. A intensidade de $\vec{B}_0$, o tamanho das esferas, R_{esf} , e a diferença de susceptibilidade, $\Delta\chi = (\chi_{esf} - \chi) / 4\pi$, são os fatores a serem analisados para a não uniformidade do campo magnético:

$$\vec{m} \approx \frac{4\pi}{3} R_{esf}^3 \Delta\chi \vec{B}_0. \quad (185)$$

em que $\eta_{esf} + 2\eta \approx 3$.

O campo magnético na posição $\vec{r}$ é $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_0 + \vec{B}^i(\vec{r})$, em que $\vec{B}^i$ é a contribuição do dipolo magnético:

$$\vec{B}^i(\vec{r}) = \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r} - |\vec{r}|^2 \vec{m}}{|\vec{r}|^5}. \quad (186)$$

O importante na RMN é analisar $B_z(\vec{r})$, a componente de $\vec{B}(\vec{r})$ na direção $\hat{z}$. $\vec{B}_0$ em $\hat{z}$,

$$\vec{B}_z^i(\vec{r}) = \frac{3\cos^2(\theta) - 1}{|\vec{r}|^3}, \quad (187)$$

tem campo positivo em $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ e negativo no equador quando $\theta = 90^\circ$, como ilustra a Figura 24a. O campo interno é zero quando $\theta = 54,7^\circ$ - “ângulo mágico”. Como a intensidade do campo é inversamente proporcional ao cubo da distância, o gradiente intenso próximo a esfera perde intensidade rapidamente quando se afasta.

Para uma esfera isolada, o campo externo a esfera é não uniforme. Por outro lado, dentro da esfera, o campo é uniforme. Essa uniformidade ocorre apenas para esferas e elipsóides. Mesmo que um meio poroso seja formado apenas por poros esféricos, poros vizinhos podem contribuir para um campo não uniforme dentro do poro.

Figura 24 - a) Considerando um campo na vertical, uma esfera com susceptibilidade magnética diferente do meio vai funcionar como um dipolo magnético. As linhas representam o campo magnético da componente z e as setas a direção desses. b) Duas secções de planos (XY e YZ) da componente z do campo interno para um empacotamento aleatório de esferas de mesmo tamanho. Os objetos circulares são as esferas com susceptibilidade diferente do meio e os gradientes internos são mostrados em escala de cinza, com branco para menor valor e preto para maior.

Fonte: SONG.⁶⁹

Construindo um empacotamento de esferas, o campo magnético interno, em cada ponto do espaço, pode ser obtido da superposição dos campos devido a cada dipolo do empacotamento:

$$\vec{B}_z^i(\vec{r}) = \sum_k \vec{B}_z^i(\vec{r} - \vec{r}_k), \quad (188)$$

em $\vec{r}_k$ é o centro do dipolo k .

Considerando as esferas como o elemento sólido do material e analisando os campos devido ao empacotamento aleatório de esferas, Song chegou algumas conclusões para o gradiente interno nesse tipo de meio poroso:⁶⁹

- B_z^i é proporcional ao campo magnético aplicado;
- O perfil do B_z^i independe do tamanho da esfera. Quando o raio da esfera é aumentado por certo fator, mantendo a geometria geral, o perfil do B_z^i é o mesmo com as distâncias escaladas pelo mesmo fator;
- Existe um máximo e um mínimo para o B_z^i que são aproximadamente 3,5 e 1,9 em unidades de $4\pi\Delta\chi B_0$, respectivamente;
- B_z^i varia principalmente dentro do poro, em comparação com outros poros;
- A correlação espacial de B_z^i decai com tamanho do poro;
- O perfil de B_z^i em diferentes poros é semelhante estatisticamente.

5.3 DIFUSÃO RESTRITA

Quando o spin translada pelo meio poroso, ele pode encontrar com a parede sólida e, conseqüentemente, vai ter que mudar sua rota de movimento. Certamente, o perfil de difusão desses spins, que encontram a parede, distingue dos spins *bulk* e, neste caso, recebe o nome de difusão restrita.

Como demonstrado na seção anterior, Equação 162, a magnetização no experimento PFG-SE é dada por:

$$M_+ = M_0 \exp\left(-\frac{t_E}{T_2}\right) \int \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle \exp(-i \gamma \delta \vec{g} \cdot \vec{R}) d\vec{R}, \quad (189)$$

em que a média do propagador de difusão é relatada pela segunda lei de Fick, Equação 163,

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle = D \nabla^2 \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle. \quad (190)$$

Anteriormente, foi resolvido para um sistema sem restrição, condições de contorno no infinito. Para um meio poroso, considerando uma parede sólida, S , é necessário utilizar a condição de contorno na interface:

$$\left[\hat{n} \cdot D \vec{\nabla} \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle + \rho \langle P(\vec{r} | \vec{R} + \vec{r}, \Delta) \rangle \right] \Big|_S = 0, \quad (191)$$

em que ρ é a relaxatividade superficial, D o coeficiente de difusão e $\hat{n}$ o versor da normal da interface S .

Quando o experimento é executado rapidamente, $\Delta \rightarrow 0$, é esperada que a medida resulte na difusão *bulk*, D_0 . Com o aumento de Δ , começam a aparecer os efeitos da difusão restrita, e $D(\Delta)$ medido vai diminuir em relação a D_0 . Mitra et al., usando algumas aproximações para o propagador de difusão, derivou o comportamento da difusão restrita para tempos curtos:^{56,71-73}

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 \Delta} + O(D_0 \Delta). \quad (192)$$

A Equação 192 foi derivada utilizando argumentos físicos considerando um regime de tempo curto, $\sqrt{D_0 \Delta} \ll a$ (em que a é a dimensão característica do poro), e relaxatividade superficial ρ , fraca. Como o deslocamento quadrático médio é $\langle R^2 \rangle = 2D\Delta$ (considerando apenas uma dimensão), na média, apenas spins com distancia $\sqrt{D_0 \Delta}$ da parede do poro vão poder sofrer o efeito de restrição, como ilustra a Figura 25. Essa camada restrita tem um volume definido por $\sqrt{D_0 \Delta}$ e pela superfície, S . Essa camada tem defasagem, perda de amplitude do eco no experimento PFG-SE, menor que a região *bulk* e, assim, considerando o volume do poro e subtraindo esse volume com restrição, é obtida a Equação 192.^{56,71-73}

Figura 25 - Para um regime de tempo curto, apenas uma camada próximo a superfície vai ter uma difusão restrita. Essa aproximação foi utilizada por Mitra et al. para deduzir uma aproximação do comportamento da difusão restrita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mitra *et al*, nos mesmos trabalhos, realizaram também aproximações de ordens maiores.^{56,71-73} A Equação 192 foi utilizada por Hürlimann et al.⁷⁴ e Slijkermans e Hofman⁷⁵ para determinar a relaxatividade superficial. Dado que desta equação é possível determinar S/V .

6 TRANSFORMADAS INVERSA DOS DADOS EXPERIMENTAIS

O fenômeno de relaxação é descritos pela somatória de decaimentos ou crescimentos exponenciais. De maneira geral, o conjunto de pontos adquiridos no experimento CPMG, Equação 181, pode ser apresentado como

$$m(t_i) = \sum_{j=0}^n f(T_2^j) \exp\left(-\frac{t_i}{T_2^j}\right) + \varepsilon_i, \quad (193)$$

em que ε_i é o ruído associado a cada ponto experimental. Essa equação na forma contínua aparentam-se como a Transformada de Laplace (*Laplace Transform - LT*):¹

$$m(t) = \int_0^\infty f(T_2) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) dT_2. \quad (194)$$

Como o objetivo é determinar as distribuições de tempos de relaxação transversal a partir do decaimento exponencial, $f(T_2)$, é necessário fazer a transformada inversa que, neste caso, seria a Transformada Inversa de Laplace (*Inverse Laplace Transform - ILT*). Por este motivo, é muito utilizado o termo ILT para determinar as distribuições de tempos de relaxação. Contudo, essa integral pertence ao grupo de Integrais de Fredholm (*Fredholm Integral - FI*) de primeiro tipo:⁷⁶

$$m(t) = \int_a^b f(s) k(t, s) ds, \quad (195)$$

em que $\exp(-t/T_2)$ é substituída pelo chamado *kernel* $k(t, s)$, $f(T_2)$ por $f(s)$ e o tempo de relaxação T_2 pelo parâmetro s . Essa integral engloba todos os experimentos descritos por exponenciais, apenas utilizando o *kernel* adequado (Equações 181, 182, 183 e 156:

$$k(t_i, s_j) = \begin{cases} \exp(-t_i / T_2^j) & s_j = T_2^j & \text{para CPMG} \\ 1 - 2\exp(-t_i / T_1^j) & s_j = T_1^j & \text{para IR} \\ 1 - \exp(-t_i / T_1^j) & s_j = T_1^j & \text{para SR} \\ \exp[-\gamma\delta(\Delta - \delta/3)D_i g_j] & t_i = D_i, s_j = g_j & \text{para PFG-SE} \end{cases} \quad (196)$$

Pelo fato de estas pertencerem a classe de FI, além de ILT, também é encontrado na literatura Inversão da Integral de Fredholm (*Inversion of Fredholm Integral* - IFI) quando se discute sobre problemas inversos para determinar as distribuições de tempos de relaxação.

Assumindo n discretas medidas da magnetização, m_i , para vários tempos t_i , a Integral de Fredholm discreta fica da seguinte forma:

$$m_i \equiv m(t_i) = \sum_{j=0}^p k(t_i, s_j) f(s_j) + \varepsilon_i. \quad (197)$$

Esse conjunto de pontos pode ser descritos na forma matricial:

$$\vec{m} = \bar{k} \cdot \vec{f} + \vec{\varepsilon}, \quad (198)$$

em que $\vec{m}$, $\vec{f}$ e $\vec{\varepsilon}$ são, respectivamente, os vetores

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \vdots \\ m_i \\ \vdots \\ m_n \end{pmatrix}, \quad \vec{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_i \\ \vdots \\ f_p \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_i \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}. \quad (199)$$

e $\bar{k}$ a matriz

$$\bar{k} = \begin{pmatrix} k(t_1, s_1) & k(t_1, s_2) & \cdots & k(t_1, s_p) \\ k(t_2, s_1) & k(t_2, s_2) & \cdots & k(t_2, s_p) \\ \vdots & \vdots & k(t_i, s_j) & \vdots \\ k(t_n, s_1) & k(t_n, s_2) & \cdots & k(t_n, s_p) \end{pmatrix}. \quad (200)$$

Supondo que os T_2 's, T_1 's ou D 's são conhecidos, determinar $\vec{f}$ passa a ser um problema de minimizar o erro quadrático médio da Equação 198:

$$\phi(\vec{f}) \equiv \|\vec{\varepsilon}\|^2 = \|\vec{k} \cdot \vec{f} - \vec{m}\|^2, \quad (201)$$

$$\min \left\{ \phi(\vec{f}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^p k_{ij} f_j - m_i \right)^2 \right\}. \quad (202)$$

Contudo sabe-se que determinar $\vec{f}$ é um problema mal-posto, uma pequena variação em $\vec{\varepsilon}$ pode mudar completamente o resultado.^{1,77} Para tornar a solução mais estável desses problemas inversos mal-posto, Tikhonov introduziu o processo chamado de regularização ou penalidade.

A idéia passa a ser estimar o valor de $\vec{f}$ minimizando o problema com alguma regularização. As regularizações ou penalidades mais conhecidas são: suavização da norma ou amplitude,

$$\min \left\{ \phi(\vec{f}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^p k_{ij} f_j - m_i \right)^2 + \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^p f_j^2 \right\}, \quad (203)$$

suavização da inclinação (primeira derivada),

$$\min \left\{ \phi(\vec{f}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^p k_{ij} f_j - m_i \right)^2 + \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^p (f_{j+1} - f_j)^2 \right\}, \quad (204)$$

suavização da curvatura (segunda derivada),

$$\min \left\{ \phi(\vec{f}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^p k_{ij} f_j - m_i \right)^2 + \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^p (f_{j+1} - 2f_j + f_{j-1})^2 \right\} \quad (205)$$

e máxima entropia

$$\min \left\{ \phi(\vec{f}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^p k_{ij} f_j - m_i \right)^2 + \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^p [1 + \log(f_j)] \right\}, \quad (206)$$

em que α é o chamado de parâmetro de regularização ou suavização.

Quando se estuda meios porosos, não se espera que os poros sejam identêndicos e sim distribuições de tamanhos de poros em torno de valores centrais, ou seja, as distribuições de tempos de relaxação ou coeficientes de difusão também devem acompanhar esse padrão. Desta forma, as regularizações restringem as soluções do problema para distribuições em que a suavidade da curva é definida pela intensidade do α , vai determinar a continuidade da curva e o alargamento das distribuições. Portanto, implementando a regularização, outro problema que surge é a escolha da intensidade do α , que está relacionado à resolução das distribuições obtidas do experimento. Existem vários métodos na literatura para escolha do α . Contudo, neste trabalho, a escolha do α foi baseada em conhecimentos prévios do meio estudado e, então, mostrado os diferentes efeitos e problemas nas resoluções dos experimentos devido a escolha de diferentes α .

Como as distribuições são proporcionais as quantidades de spins, só faz sentido $\vec{f} \geq 0$. Desta forma, além da regularização, é necessário fazer a restrição de não negatividade.

Existem vários métodos para realizar a inversão.⁷⁷ Mas, aqui será restringindo a dois implementados pelo nosso grupo: *uniform penalty* (UPEN)^{78,79} e *Butler-Reeds-Dawson method* (BRD).⁷⁶

6.1 MÉTODO DE INVERSÃO UPEN

A sequência lógica matemática apresentada nessa seção, chamada pelo acrônimo UPEN, foi descrita por Borgia e colaboradores⁷⁸⁻⁷⁹ baseando-se em trabalhos de Provencher.⁸⁰⁻⁸¹

Primeiramente são expandidas as normas do problema de minimização com a penalidade:

$$\min \left\{ \left\| \bar{k} \cdot \vec{f} - \vec{m} \right\|^2 + \alpha \left\| \bar{W} \cdot \vec{f} \right\|^2 \right\}, \quad (207)$$

$$\min \left\{ \vec{m}^T \cdot \vec{m} - 2\vec{m}^T \cdot \bar{k} \cdot \vec{f} + \vec{f}^T \cdot \bar{k}^T \cdot \bar{k} \cdot \vec{f} + \alpha \vec{f}^T \cdot \bar{W}^T \cdot \bar{W} \cdot \vec{f} \right\}, \quad (208)$$

em que T significa matriz transposta e $\bar{W}$ é a matriz $(n \times p)$,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \text{ ou } \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (209)$$

de regularização por normal, primeira derivada ou segunda derivada, respectivamente.

Definindo $\bar{\Omega} = \bar{k}^T \cdot \bar{k}$ e $\bar{\Lambda} = \alpha(\bar{W}^T \cdot \bar{W})$, a Equação 208 é reescrita como

$$\min \left\{ \bar{m}^T \cdot \bar{m} - 2\bar{m}^T \cdot \bar{k} \cdot \bar{f} + \bar{f}^T \cdot \bar{\Omega} \cdot \bar{f} + \bar{f}^T \cdot \bar{\Lambda} \cdot \bar{f} \right\}. \quad (210)$$

O mínimo dessa expressão pode ser determinado usando o gradiente com relação a $\bar{f}$ e igualando a zero:

$$-\bar{m}^T \cdot \bar{k} + \bar{\Omega} \cdot \bar{f} + \bar{\Lambda} \cdot \bar{f} = 0. \quad (211)$$

Realizando também a segunda deriva é possível mostrar que esse é um ponto de mínimo.

Da Equação 211, obtém-se

$$\bar{f} = (\bar{\Omega} + \bar{\Lambda})^{-1} \cdot \bar{m}^T \cdot \bar{k}, \quad (212)$$

em que $^{-1}$ representa a operação inversão de matriz. Portanto, para determinar a distribuição de amplitudes $\bar{f}$, basta apenas realizar a inversão e a multiplicação das matrizes.

A última parte do procedimento é impor a não-negatividade, a qual é realizada de forma iterativa. Uma vez obtida a solução de $\bar{f}$, procura-se as componentes i , tais que $f_i < 0$, e adiciona-se um número positivo elevado aos elementos (i, i) da matriz $(\bar{\Omega} + \bar{\Lambda})$. Repete-se a operação até que a solução de $\bar{f}$ se estabiliza, contendo apenas valores positivos. Outra imposição que também costuma ser feita é colocar valores positivos elevados nos elementos $(1, 1)$ e (p, p) de $(\bar{\Omega} + \bar{\Lambda})$, para impor valores nulos às bordas do intervalo de integração.

Ao final de todo esse processo matemático é então obtido a distribuição de amplitudes desejada.

Imaginando um meio poroso saturado com água, o vetor $\vec{m}_{(n \times 1)}$ é obtido experimental pelo espectrômetro, por exemplo, um decaimento composto de $n = 10^5$ pontos da CPMG. O vetor $\vec{t}_{(n \times 1)}$ é dado pelo tempo entre ecos no experimento. Já a matriz $\vec{k}$ precisa ser construída.

O menor T_2 que pode ser medido, depende do primeiro ponto adquirido, menor tempo. Desta forma, existe um limite para o menor T_2 possível, T_2^{ini} , e um limite máximo de T_2 que é definido pelo T_2 da água, T_2^{end} . Estipula-se um número p (normalmente $p = 100$) de exponenciais a serem ajustadas e, então, é construir um vetor $\vec{T}_2$ que corresponde a p valores espaçados logaritmicamente entre T_2^{ini} e T_2^{end} . Assim é construída a matriz $\vec{k}_{(n \times p)}$.

Portanto, quando se faz a inversão como anteriormente descrito, o que se executa é o ajuste dos n pontos experimentais aos possíveis valores do vetor $\vec{T}_2$ que se imagina representar os tempos do experimento real.

Outra observação importante é a operação $(\vec{\Omega} + \vec{\Lambda})_{(p \times p)}^{-1}$, a inversão de matrizes superiores a (1000×1000) podem demorar muito em computadores pessoais.

6.2 MÉTODO DE INVERSÃO BRD

Outro método para fazer a inversa com regularização de norma e com restrição de não negatividade foi descrita por Butler, Reeds e Dawson e, por isso, chamado de BRD.^{1,15,76,82} O mínimo da Equação 203 pode ser determinado através do gradiente:

$$\phi(\vec{f}) = \frac{1}{2} \left\{ \left\| \vec{k} \cdot \vec{f} - \vec{m} \right\|^2 + \alpha \left\| \vec{f} \right\|^2 \right\}, \quad (213)$$

$$(\nabla \phi)_q \equiv \frac{\partial \phi}{\partial f_q} = \vec{k}_q^T \cdot (\vec{k} \cdot \vec{f} - \vec{m}) + \alpha f_q, \quad (214)$$

em que $\vec{k}_q^T$ é a q-ésima coluna da transposta de $\vec{k}$.

No cálculo do mínimo, todas as componentes $(\nabla \phi)_q$ devem ser nulas. Porém, busca-se pelo mínimo com $\vec{f} \geq 0$. Se, durante o cálculo alguma componente f_q for negativa, essa será

forçada a ser zero. Portanto, nessa condição de mínimo, quando f_q for nulo, pode resultar em $(\nabla\phi)_q$ maior que zero, enquanto que se f_q for positivo, $(\nabla\phi)_q$ será nulo. Esse raciocínio conduz as condições de Karush-Kuhn-Tucker para as componentes da derivada:

$$(\nabla\phi)_q = 0 \quad \text{para} \quad f_q > 0 \quad \text{e} \quad (215)$$

$$(\nabla\phi)_q \geq 0 \quad \text{para} \quad f_q = 0. \quad (216)$$

Desta forma, o mínimo tem que satisfazer simultaneamente as equações

$$f_q = \max(0, f_q) \quad \text{e} \quad (217)$$

$$\vec{k}_q^T \cdot (\vec{k} \cdot \vec{f} - \vec{m}) + \alpha f_q = 0. \quad (218)$$

Definindo $\vec{f} \equiv \vec{k}^T \cdot \vec{c}$ e $\bar{G} \equiv \vec{k} \cdot \vec{k}^T$, em que $\vec{c}$ é o vetor que será utilizado para determinar o mínimo, as Equações 217 e 218 são reescrita como

$$\vec{f} = \max(0, \vec{k}^T \cdot \vec{c}) \quad \text{e} \quad (219)$$

$$\bar{G} \cdot \vec{c} - \vec{m} + \alpha \vec{c} = 0. \quad (220)$$

Existem várias maneiras para resolver esse sistema de equações. Butler e companheiros demonstraram de maneira elegante que esse problema pode ser estimado minimizando a função

$$\psi(\vec{c}) \equiv \frac{1}{2} \vec{c}^T \cdot (\bar{G} + \alpha \bar{I}) \cdot \vec{c} - \vec{c}^T \cdot \vec{m}, \quad (221)$$

em que

$$\nabla \psi(\vec{c}) \equiv \frac{\partial \psi}{\partial \vec{c}} = (\bar{G} + \alpha \bar{I}) \cdot \vec{c} - \vec{m} \quad \text{e} \quad (222)$$

$$\nabla^2 \psi(\vec{c}) \equiv \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vec{c}^2} = (\bar{G} + \alpha \bar{I}). \quad (223)$$

Assim, pode ser usado o método iterativo de Newton para minimizar a função:

$$\vec{c}_{(\text{novo})} = \vec{c}_{(\text{antigo})} - \gamma \frac{\nabla \psi}{\nabla^2 \psi}, \quad (224)$$

$$\vec{c}_{(\text{novo})} = \vec{c}_{(\text{antigo})} - \gamma (\bar{G} + \alpha \bar{I})^{-1} \cdot [(\bar{G} + \alpha \bar{I}) \cdot \vec{c}_{(\text{antigo})} - \vec{m}], \quad (225)$$

em que γ é o primeiro de $(\frac{1}{2})^0, (\frac{1}{2})^1, (\frac{1}{2})^2 \dots$, no qual

$$\psi(\vec{c}_{(\text{novo})}) < \psi(\vec{c}_{(\text{antigo})}). \quad (226)$$

Se $f_q < 0$ no decorrer da iteratividade, a i -ésima coluna de $\bar{k}$ é zerada e a correspondente $\bar{G}$ é modificada.

Encontrado o $\vec{c}$ que minimiza, essa procura tipicamente termina quando

$$\frac{\|(\bar{G} + \alpha \bar{I})\vec{c} - \vec{m}\|}{\|\vec{m}\|} \leq 10^{-6}, \quad (227)$$

basta substituí-lo na Equação 219 e, então, a distribuição de tempos ou difusão é determinada.

No mesmo manuscrito Bulter et al. descrevem um método para escolha do melhor α , porém, esse método não foi implementado para este trabalho.

6.3 COMPRESSÃO DE DADOS

No método BRD é necessário fazer a inversão de matriz $(\bar{G} + \alpha \bar{I})_{(n \times n)}^{-1}$. Esta matriz a ser invertida tem tamanho $(10^5 \times 10^5)$ quando $n = 10^5$ e $p = 100$, o que torna inviável realizar essa operação sobre todos os pontos n .

A primeira possibilidade é selecionar os pontos experimentais de forma a reduzir o n , o ideal é reduzir os pontos escolhendo os pontos separados logaritmicamente no tempo. Outra opção é realizar uma compreensão de dados através do método de Decomposição em Valores Singulares Truncada (*Truncated Singular Value Decomposition* - TSVD).

O método de Decomposição em Valores Singulares (*Singular Value Decomposition* - SVD) corresponde a decompor uma matriz $\bar{M}_{(a \times b)}$ em três matrizes. Decompõe-se em duas

matrizes ortogonais, $\bar{U}_{(a \times a)}$ e $\bar{V}_{(b \times b)}$ ($\bar{U} = \bar{U}^{-1}$ e $\bar{V} = \bar{V}^{-1}$), e uma matriz diagonal $\bar{S}_{(a \times b)}$ com elementos não negativos em ordem decrescente ($\bar{S} = \text{diag}(s_{ii})$, $s_{11} \geq s_{22} \geq \dots$), da seguinte forma:

$$\bar{M}_{(a \times b)} = \bar{U}_{(a \times a)} \cdot \bar{S}_{(a \times b)} \cdot \bar{V}_{(b \times b)}^T. \quad (228)$$

Abrindo parênteses aqui, a matriz inversa $(\bar{\Omega} + \bar{\Lambda})_{(p \times p)}^{-1}$, Equação 212, pode ser realizada através desse método. Já que $\bar{U}\bar{U}^T = \bar{V}\bar{V}^T = \bar{1}$ é fácil demonstrar que

$$\bar{\Omega} + \bar{\Lambda} = \bar{U} \cdot \bar{S} \cdot \bar{V}^T \text{ e} \quad (229)$$

$$(\bar{\Omega} + \bar{\Lambda})^{-1} = \bar{V} \cdot \bar{S}^{-1} \cdot \bar{U}^T, \quad (230)$$

em que $\bar{S}^{-1} = \text{diag}(1/s_{ii})$.

A maior parte da informação da matriz está nos maiores valores s_{ii} , ou seja, as matrizes decompostas podem ser truncadas por r valores singulares de forma ainda a conter quase toda a informação:

$$\bar{M}_{t(a \times b)} = \bar{U}_{t(a \times r)} \cdot \bar{S}_{t(r \times r)} \cdot \bar{V}_{t(r \times b)}^T, \quad (231)$$

em que o subíndice t significa matriz truncada.

Reescrevendo a Equação 198 utilizando o TSVD em $\bar{k}$,

$$\vec{m}_{(n \times 1)} = \bar{k}_{(n \times p)} \cdot \vec{f}_{(p \times 1)} + \vec{\varepsilon}_{(n \times 1)}, \quad (232)$$

$$\vec{m}_{(n \times 1)} = \bar{U}_{t(n \times r)} \cdot \bar{S}_{t(r \times r)} \cdot \bar{V}_{t(r \times p)}^T \cdot \vec{f}_{(p \times 1)} + \vec{\varepsilon}_{(n \times 1)}, \quad (233)$$

e multiplicando ambos os lados da equação por $\bar{U}^T$, obtém-se

$$\bar{U}_{t(r \times n)}^T \vec{m}_{(n \times 1)} = \bar{U}_{t(r \times n)}^T \bar{U}_{t(n \times r)} \cdot \bar{S}_{t(r \times r)} \cdot \bar{V}_{t(r \times p)}^T \cdot \vec{f}_{(p \times 1)} + \bar{U}_{t(r \times n)}^T \vec{\varepsilon}_{(n \times 1)}, \quad (234)$$

$$\vec{\tilde{m}}_{(r \times 1)} = \vec{\tilde{k}}_{t(r \times p)} \cdot \vec{f}_{(p \times 1)} + \vec{\tilde{\varepsilon}}_{(r \times 1)}, \quad (235)$$

em que $\bar{\tilde{k}}_{t(r \times p)} \equiv \bar{S}_{t(r \times r)} \cdot \bar{V}_{t(r \times p)}$, $\bar{\tilde{m}}_{(r \times 1)} \equiv \bar{U}_{t(r \times n)}^T \bar{m}_{(n \times 1)}$ e $\bar{\tilde{\varepsilon}}_{(r \times 1)} \equiv \bar{U}_{t(r \times n)}^T \bar{\varepsilon}_{(n \times 1)}$.

Nessa configuração $\bar{G} = \bar{\tilde{k}}_{t(r \times p)} \cdot \bar{\tilde{k}}_{t(p \times r)}^T$ é reduzida para $(r \times r)$ tornando a inversão de matriz $(\bar{G} + \alpha \bar{I})^{-1}$ factível e o processo de interação, Equação 225, mais rápido. Note que para UPEN essa compressão não funciona, sendo que $\bar{\Omega} = \bar{\tilde{k}}_{t(p \times r)}^T \cdot \bar{\tilde{k}}_{t(r \times p)}$ ainda continua $(p \times p)$.

6.4 INVERSÃO BIDIMENSIONAL

Os experimentos bidimensionais mencionados, como IR-CPMG, SR-CPMG e PFG-SE-CPMG, correspondem a Integrais de Fredholm de primeiro tipo bidimensionais:^{15,82-83}

$$m(t_1, t_2) = \int_a^b f(s_1, s_2) k_1(t_1, s_1) k_2(t_2, s_2) ds_1 ds_2. \quad (236)$$

Na forma discreta,

$$m_{ij} \equiv m(t_1^i, t_2^j) = \sum_{l,p} f(s_l, s_p) k(t_1^i, s_l) k(t_2^j, s_p) + E_{ij}, \quad (237)$$

e, definindo

$$\bar{M} \equiv \begin{pmatrix} m_{11} & m_{21} & \cdots \\ m_{12} & m_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \bar{F} \equiv \begin{pmatrix} f_{11} & f_{21} & \cdots \\ f_{12} & f_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \bar{E} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{21} & \cdots \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (238)$$

$$\bar{k}_1 \equiv \begin{pmatrix} k(t_1^1, s_1) & k(t_1^1, s_2) & \cdots \\ k(t_1^2, s_1) & k(t_1^2, s_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \text{ e } \bar{k}_2 \equiv \begin{pmatrix} k(t_2^1, s_1) & k(t_2^1, s_2) & \cdots \\ k(t_2^2, s_1) & k(t_2^2, s_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (239)$$

o conjunto de pontos experimentais é descrito por:

$$\bar{M} = \bar{K}_1 \cdot \bar{F} \cdot \bar{K}_2^T + \bar{E}. \quad (240)$$

Contudo, é trivial demonstrar que o problema 2D pode ser configurado como o 1D:^{15,82-83}

$$\vec{m} = \vec{K}_0 \cdot \vec{f} + \vec{\varepsilon}, \quad (241)$$

em que $\vec{m}$, $\vec{f}$ e $\vec{\varepsilon}$ são, respectivamente, as matrizes $\bar{M}$, $\bar{F}$ e $\bar{E}$ ordenadas lexicograficamente, e $\bar{K}_0$ é o produto tensorial de $\bar{K}_1$ e $\bar{K}_2$,

$$\bar{K}_0 = \bar{K}_1 \otimes \bar{K}_2. \quad (242)$$

Desta forma, para fazer a inversão 2D, basta utilizar o método de inversão 1D. A Figura 26 ilustra graficamente essas transformações das matrizes.

Em um típico experimento de RMN bidimensional, $\bar{M}$ tem 10^5 pontos na dimensão direta e 30 pontos na indireta. Querendo obter um mapa bidimensional $\bar{F}$ com (100×100) , o produto tensorial, $\bar{K}_0$, vai resultar em $(3 \cdot 10^6 \times 10^4)$, uma matriz extremamente grande. Para resolver esse problema, pode ser utilizada a mesma idéia anterior de compressão de dados.

Figura 26 - Representação gráfica da transformação do problema bidimensional em uma descrição unidimensional.

Fonte: Adaptada de MITCHELL.⁸³

Decompondo $\bar{K}_1$ e $\bar{K}_2$ com truncamento r ,

$$\bar{K}_{1(n \times p)} = \bar{U}_{1(n \times r)} \cdot \bar{S}_{1(r \times r)} \cdot \bar{V}_{1(r \times p)}^T \text{ e} \quad (243)$$

$$\bar{K}_{2t(n \times p)} = \bar{U}_{2t(n \times r)} \cdot \bar{S}_{2t(r \times r)} \cdot \bar{V}_{2t(r \times p)}^T, \quad (244)$$

a Equação 240 se transforma em

$$\bar{M} = \bar{U}_1 \cdot \bar{S}_1 \cdot \bar{V}_1^T \cdot \bar{F} \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{S}_2 \cdot \bar{U}_2^T + \bar{E}, \quad (245)$$

$$\bar{U}_1^T \cdot \bar{M} \cdot \bar{U}_2 = \bar{S}_1 \cdot \bar{V}_1^T \cdot \bar{F} \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{S}_2 + \bar{U}_1^T \cdot \bar{E} \cdot \bar{U}_2, \quad (246)$$

$$\bar{\tilde{M}} = \bar{\tilde{K}}_1 \cdot \bar{F} \cdot \bar{\tilde{K}}_2 + \bar{\tilde{E}}, \quad (247)$$

em que $\bar{\tilde{M}}_{1(r \times r)} \equiv \bar{U}_1^T \cdot \bar{M} \cdot \bar{U}_2$, $\bar{\tilde{K}}_{1(r \times p)} \equiv \bar{S}_1 \cdot \bar{V}_1^T$, $\bar{\tilde{K}}_{2(p \times r)} \equiv \bar{V}_2 \cdot \bar{S}_2$ e $\bar{\tilde{E}}_{(r \times r)} \equiv \bar{U}_1^T \cdot \bar{E} \cdot \bar{U}_2$. Assim,

$$\bar{K}_0 = \bar{\tilde{K}}_{1(r \times p)} \otimes \bar{\tilde{K}}_{2(p \times r)} \rightarrow (r^2 \times p^2). \quad (248)$$

Para obter o $\vec{f}$ é utilizado o BRD porque $\bar{G} = \bar{K}_{0(r^2 \times p^2)} \cdot \bar{K}_{0(p^2 \times r^2)}^T$ possui tamanho $(r^2 \times r^2)$. Usar a UPEN pode não ser viável dado que $\bar{\Omega} = \bar{K}_{0(p^2 \times r^2)}^T \cdot \bar{K}_{0(r^2 \times p^2)}$ tem tamanho $(p^2 \times p^2)$. Assim, para finalizar, a matriz $\bar{F}$ é construída a partir de $\vec{f}$.

Para aplicação nesse trabalho de doutorado, as rotinas matemáticas apresentadas nesse capítulo, tanto para a inversão unidimensional quanto para a bidimensional, foram implementadas em MATLAB.

7 EXPERIMENTO T_2 - T_2 EXCHANGE

Em 1993, Lee e parceiros propuseram o experimento chamado T_2 - T_2 Exchange, Figura 27.¹³ Este experimento codifica os tempos de relaxação transversal, T_2 , antes e depois de um tempo chamado de *storage time* ou *mixing time* (tempo armazenagem ou tempo de troca), o que permite observar *exchange* (trocas) entre sistemas com diferentes tempos de relaxação.^{11-12,16-20,23-24}

Figura 27 - A sequência de pulsos T_2 - T_2 Exchange é composta de dois trens de pulsos CPMGs separados pelo tempo denominado *storage time*, t_s . Enquanto que o número de π pulsos da segunda CPMG é mantido fixo, n_2 , o n_1 números de pulsos da primeira CPMG é variado logaritmicamente de 2 até n_2 . Montando sequencialmente os decaimentos para cada n_1 , obtém-se o decaimento bidimensional. O gradiente G é utilizado apenas para limpar componentes transversais indesejadas durante o t_s .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A sequência de pulsos deste experimento, apresentada na Figura 27, consiste na combinação de dois trens de pulsos do tipo CPMG separados por um tempo t_s em que a magnetização é armazenada na direção longitudinal e na qual contribui para observação do fenômeno de troca. O experimento inicia-se com um pulso de $\pi/2$ que leva a magnetização de equilíbrio para o plano transversal. Assim, uma sequência de n_1 pulsos de π é aplicada, primeira CPMG, de modo a codificar a amplitude do sinal segundo as dependências de T_2 .

Em seguida, é aplicado um pulso de $\pi/2$ para armazenar a magnetização ao longo da direção longitudinal, deixando o sistema evoluir por um tempo t_s . Para finalizar, no terceiro período, uma segunda CPMG é aplicada iniciando com um pulso de $\pi/2$ e com uma sequência de n_2 pulsos de π e detecção dos ecos (*Acq*). O gradiente G é utilizado apenas para limpar componentes indesejadas durante o t_s .

Essa sequência global tem que ser repetida, ao menos uma vez, alterando a fase do primeiro pulso de $\pi/2$ e da aquisição, como mostrado na Figura 28, com o objetivo de eliminar a contribuição da relaxação longitudinal que ocorre durante o t_s .

Figura 28 - O experimento T_2 - T_2 Exchange exige uma ciclagem de fase especial para separar a magnetização desejada, em verde, da recuperação por T_1 que surge durante o *store*, componente em vermelho. Somando o ciclo₁ com o ciclo₂ é obtida a magnetização do experimento T_2 - T_2 Exchange. Neste trabalho está sendo também proposto a subtração dos ciclo₁ com o ciclo₂, o que resulta no experimento SR-CPMG. Desta forma, obtendo os dois ciclos separadamente e fazendo a soma e a subtração, são obtidos os experimentos simultaneamente. O gradiente aplicado durante o *store* ajuda a eliminar a componente em azul que pode ser fonte de erros para os experimentos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A sequência com as duas ciclagens de fase são realizadas para $n_1 = 2$ até n_2 para o mesmo tempo t_s . Normalmente, os n valores de n_1 são escolhidos de forma logarítmica e n_2 fixo. Desta maneira, é obtido um conjunto de pontos experimentais $n \times n_2$ que formam um decaimento bidimensional.

O decaimento bidimensional pode ser descrito pela seguinte equação:

$$M_{obs}(t_1, t_2) = \iint f(T_2^\wedge, T_2^\vee) \exp\left(-\frac{t_1}{T_2^\wedge}\right) \exp\left(-\frac{t_2}{T_2^\vee}\right) dT_2^\wedge dT_2^\vee + \varepsilon(t_1, t_2), \quad (249)$$

em que $f(T_2^\wedge, T_2^\vee)$ é o peso de cada termo exponencial, $\varepsilon(t_1, t_2)$ é o erro experimental de cada ponto e $\wedge$ e $\vee$ que representam a primeira e a segunda dimensão, respectivamente. A Equação 249 corresponde a Integral de Fredholm 2D, ou seja, utilizando a 2D-IFI apresentada no capítulo anterior, é possível determinar $f(T_2^\wedge, T_2^\vee)$ que corresponde ao mapa $T_2 - T_2$, como exemplificado na Figura 29.

Figura 29 - Exemplos de mapa T_2-T_2 em função de t_s obtidos do experimento T_2-T_2 Exchange. Spins que permanecem com o mesmo tempo de relaxação T_2 durante todo o experimento de troca irão formar os picos da diagonal, picos aa e bb . Por outro lado, os spins que trocam de T_2 vão aparecer como picos fora da diagonal, picos ab e ba . Realizando a integral da intensidade dos picos são construídas as curvas de troca.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Obtendo vários mapas $T_2 - T_2$ em função de t_s , é possível observar a tendência mostrada na Figura 29. Conforme o aumenta t_s , aparecem picos fora da diagonal do mapa. Spins que apresentarem o mesmo tempo de relaxação em ambos os trens de pulsos CPMG formarão os picos na diagonal no mapa $T_2 - T_2$. Já os que exibirem diferentes T_2 para cada CPMG, aparecerão como picos fora da diagonal. Desta forma, fazendo as integrais dos picos e alocando em função de t_s , são construídas as curvas de troca que podem ser descritas pelo modelo apresentado a seguir.

Neste trabalho o experimento $T_2 - T_2$ Exchange será chamado de TREx, acrônimo para *Transverse Relaxation Exchange*.

7.1 MODELO TEÓRICO DE TROCA

Considerando N reservatórios com magnetizações

$$\vec{M}_z = \begin{pmatrix} M_z^1 \\ M_z^2 \\ \vdots \\ M_z^N \end{pmatrix}, \quad \vec{M}_\perp = \begin{pmatrix} M_\perp^1 \\ M_\perp^2 \\ \vdots \\ M_\perp^N \end{pmatrix} \text{ e } \vec{M}_0 = \begin{pmatrix} M_0^1 \\ M_0^2 \\ \vdots \\ M_0^N \end{pmatrix}, \quad (250)$$

longitudinais, transversais e de equilíbrio, respectivamente, o sistema de equações diferenciais acopladas que governa as relaxações das magnetizações dos reservatórios são as equações de Bloch-McConnell:^{16-18,21}

$$\frac{d\vec{M}_z(t)}{dt} = [\bar{K} + \bar{R}_1] [\vec{M}_z(t) - \vec{M}_0] \text{ e} \quad (251)$$

$$\frac{d\vec{M}_\perp(t)}{dt} = [\bar{K} + \bar{R}_2] \vec{M}_\perp(t), \quad (252)$$

em que

$$\bar{R}_{1,2} = \begin{pmatrix} -1/T_{1,2}^1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -1/T_{1,2}^2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & -1/T_{1,2}^N \end{pmatrix} \text{ e } \bar{K} = \begin{pmatrix} -\sum_{i \neq 1} k_{i1} & k_{12} & \cdots & k_{1N} \\ k_{21} & -\sum_{i \neq 2} k_{i2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{N1} & 0 & \cdots & -\sum_{i \neq N} k_{iN} \end{pmatrix} \quad (253)$$

são as matrizes de taxa de relaxação e de troca, respectivamente. O k_{ij} representa a taxa troca entre o sítio i e o j , Figura 30. Considerando o sistema em equilíbrio, para não existir ganho ou perda de magnetização externa e considerando processo de troca estocástico, a condição de balanço detalhado requer que

$$k_{ij} M_0^i = k_{ji} M_0^j. \quad (254)$$

Figura 30 - No modelo de troca, sítio i com magnetização M_0^i e tempos de relaxação T_1^i e T_2^i é conectado a outro sítio j através das taxas de troca k_{ij} e k_{ji} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Definindo $\bar{L}_{1,2} \equiv \bar{K} + \bar{R}_{1,2}$, as soluções gerais das Equações 251 e 252 serão dadas por

$$\vec{M}_z(t) = \vec{M}_0 - \exp(\bar{L}_1 t) [\vec{M}_0 - \vec{M}_z(0)] \quad \text{e} \quad (255)$$

$$\vec{M}_\perp(t) = \exp(\bar{L}_2 t) \vec{M}_\perp(0). \quad (256)$$

A partir dessas equações, é deduzida a evolução da magnetização para a sequência de pulsos dos dois ciclos de fase apresentados na Figura 27:²¹

$$\vec{M}_{ciclo2} = \mp \exp(\bar{L}_2 t_2) [1 - \exp(\bar{L}_1 t_s)] \vec{M}_0 + \exp(\bar{L}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_1) \vec{M}_0. \quad (257)$$

Para o experimento TREx, o primeiro ciclo é somado ao segundo:

$$\vec{M}_{\text{TREx}}(t_1, t_s, t_2) = \vec{M}_{ciclo1} + \vec{M}_{ciclo2} = 2 \exp(\bar{L}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_1) \vec{M}_0. \quad (258)$$

Contudo, se for realizada a subtração do segundo ciclo pelo primeiro, obtém-se

$$\vec{M}_{\text{SR-CPMG}}(t_1, t_s, t_2) = \vec{M}_{ciclo2} - \vec{M}_{ciclo1} = \exp(\bar{L}_2 t_2) [1 - \exp(\bar{L}_1 t_s)] \vec{M}_0, \quad (259)$$

que corresponde ao sinal do experimento Saturação-Recuperação-CPMG. Apesar desses resultados serem conhecidos, não foi encontrado nenhum trabalho propondo a execução

simultânea dos experimentos. Se os ciclos de fase forem armazenados separadamente, a posterior soma ou subtração resulta nos experimentos TREx e SR-CPMG, respectivamente, que foi testado neste trabalho.

Na Equação 258 as exponenciais com $\bar{L}_{1,2}$ podem ser expandidas em termos dos autovalores, $\lambda_{1,2}^i$, e autovetores:¹⁸

$$\exp(\bar{L}_{1,2}t) = \bar{U}_{1,2} \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_{1,2}^1 t) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \exp(-\lambda_{1,2}^2 t) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \exp(-\lambda_{1,2}^N t) \end{pmatrix} \bar{U}_{1,2}^{-1}, \quad (260)$$

em que $\bar{U}_{1,2}$ são as matrizes cujas as colunas correspondem aos autovetores. Desta forma a Equação 258 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \vec{M}_{\text{TREx}}(t_1, t_s, t_2) = 2\bar{U}_2 \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_2^1 t_2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \exp(-\lambda_2^N t_2) \end{pmatrix} \bar{U}_2^{-1} \exp(\bar{L}_1 t_s) \dots \\ \bar{U}_2 \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_2^1 t_1) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \exp(-\lambda_2^N t_1) \end{pmatrix} \bar{U}_2^{-1} \vec{M}_0. \end{aligned} \quad (261)$$

Esse resultado pode ser fatorado para cada termo exponencial:

$$M_{\text{TREx}}(t_1, t_s, t_2) = \sum_{j,n} P_{ij}(t_s) \exp(-\lambda_2^j t_2) \exp(-\lambda_2^n t_1). \quad (262)$$

Note que os pares $1/\lambda_2^{j,n}$ serão os tempos, posição, dos picos nos mapa $T_2 - T_2$ e os $P_{jn}(t_s)$'s serão as intensidades destes. Portanto, a matriz $\bar{P}(t_s)$ formada pelos $P_{jn}(t_s)$'s corresponde ao mapa $T_2 - T_2$ que só depende de t_s .

Reescrevendo a Equação 261 com notações mais simplificadas,

$$\vec{M} = 2\bar{U} \begin{pmatrix} a_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & a_N \end{pmatrix} \bar{U}^{-1} \bar{L} \bar{U} \begin{pmatrix} b_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & b_N \end{pmatrix} \bar{U}^{-1} \vec{M}^0, \quad (263)$$

o i -ésimo elemento de $\vec{M}$ em notação de Einstein, M_{il} , resulta em:

$$M_{il} = \sum_{j,k,l,m,n,o,p} 2U_{ij} A_{jk} U_{kl}^{-1} L_{lm} U_{mn} B_{no} U_{op}^{-1} M_{p1}^0. \quad (264)$$

Como $A_{jk} = a_j \delta_{jk}$ e $B_{no} = b_n \delta_{no}$, a equação é simplificada para:

$$M_{il} = \sum_{j,n} \left[\sum_{l,m,p} 2U_{ij} U_{jl}^{-1} L_{lm} U_{mn} U_{np}^{-1} M_{p1}^0 \right] a_j b_n, \quad (265)$$

$$M_{il} = \sum_{j,n} \left[\sum_{l,m,p} 2U_{ij} U_{jl}^{-1} L_{lm} U_{mn} U_{np}^{-1} M_{p1}^0 \right] \exp(-\lambda_2^j t_2) \exp(-\lambda_2^n t_1). \quad (266)$$

Reordenando e executando a soma dos termos em colchetes obtém-se

$$\begin{aligned} \sum_{l,m,p} 2U_{ij} U_{jl}^{-1} L_{lm} U_{mn} U_{np}^{-1} M_{p1}^0 &= \sum_{l,m,p} 2U_{jl}^{-1} L_{lm} U_{mn} U_{np}^{-1} M_{p1}^0 U_{ij} \\ &= 2(\bar{U}^{-1} \bar{L} \bar{U})_{jn} (\bar{U}^{-1} \vec{M}_0)_{n1} U_{ij} \\ &= 2(\bar{U}^{-1} \bar{L} \bar{U})_{jn} (\bar{U}^{-1} \vec{M}_0 \bar{1}_{1 \times N} \bar{U})_{nj} \\ &= 2(\bar{U}^{-1} \bar{L} \bar{U})_{jn} \circ (\bar{U}^{-1} \vec{M}_0 \bar{1}_{1 \times N} \bar{U})_{jn}^T, \end{aligned} \quad (267)$$

em que $\bar{1}_{1 \times N}$ é um vetor $(1 \times N)$ de uns e $\circ$ representa a multiplicação de Hadamard.

Portanto, a matriz $\bar{P}(t_s)$ de intensidade dos picos em função de t_s , será dada por¹⁸

$$\bar{P}_{\text{TREX}}(t_s) = 2 \left[\bar{U}_2^{-1} \exp(\bar{L}_1 t_s) \bar{U}_2 \right] \circ (\bar{U}_2^{-1} \vec{M}_0 \bar{1}_{1 \times N} \bar{U}_2)^T. \quad (268)$$

Essa equação pode ser utilizada para o ajuste das curvas de troca, curvas de intensidade dos picos obtidas dos mapas $T_2 - T_2$ em função de t_s .

Analisando as Equações 260 e 262 e conclui-se que, quando existe o efeito de troca, qualquer experimento de medidas de tempos de relaxação (CPMG, IR ou SR) resulta apenas em tempos aparentes de relaxação:

$$\tilde{T}_{1,2} = \frac{1}{\lambda_{1,2}}. \quad (269)$$

Consequentemente, o sinal do experimento TREx, Equação 249, é descrito por

$$M_{obs}(t_1, t_2) = \iint f(\tilde{T}_2^\wedge, \tilde{T}_2^\vee) \exp\left(-\frac{t_1}{\tilde{T}_2^\wedge}\right) \exp\left(-\frac{t_2}{\tilde{T}_2^\vee}\right) d\tilde{T}_2^\wedge d\tilde{T}_2^\vee + \varepsilon(t_1, t_2), \quad (270)$$

em que o $\sim$ significa tempos de relaxação aparentes.

7.2 T₂-FILTERED T₂-T₂ EXCHANGE

Durante este trabalho de doutorado, o grupo propôs uma versão bidimensional para o TREx, chamada de *T₂-Filtered T₂-T₂ Exchange* ou T₂F-TREx, que resultou numa publicação.¹⁴ A sequência de pulsos do T₂F-TREx é similar a versão original, Figura 27, mas ao invés de variar os n_1 pulsos de π na primeira CPMG, este é mantido constante ($n_1 = n_f$) para atuar como filtro de $\tilde{T}_2$ ($t_1 = t_f$). Portanto, é conveniente reescrever a Equação 258 na seguinte forma:

$$\bar{M}_{T_2F-TREx}(t_f, t_s, t_2) = 2 \exp(\bar{L}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_f) \bar{M}_0. \quad (271)$$

No caso da T₂F-TREx, para um par t_s e t_f (primeira CPMG fixa), a única variável de tempo é t_2 e, neste caso, o experimento resulta apenas num decaimento unidimensional:

$$M_{obs}(t_2) = \int f(\tilde{T}_2) \exp\left(-\frac{t_2}{\tilde{T}_2}\right) d\tilde{T}_2 + \varepsilon(t_2), \quad (272)$$

em que $f(\tilde{T}_2)$ é o peso de cada termo exponencial e $\varepsilon(t_2)$ representa o erro experimental. Portanto, a T₂F-TREx tem a vantagem de apenas ser necessário o uso da IFI-1D.

Para o caso de t_f e t_s iguais a zero, o experimento funciona como uma simples CPMG. O filtro atua reduzindo a intensidade dos picos com maior atenuação quanto menor o T_2 do sítio, como ilustra a Figura 31 para as distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_f . Escolhendo um filtro em que o sinal de um sítio é totalmente suprimido e fazendo a evolução de t_s , é observado o reaparecimento do pico suprimido, a assinatura da troca no T₂F-TREx, ilustrado na a Figura 31 para as distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s . As curvas de troca podem ser construídas fazendo a integral dos picos nas distribuições de $\tilde{T}_2$.

Figura 31 - Teoricamente, quando o experimento T₂F-TREx é executado com $t_f=0$ e $t_s=0$, torna-se uma simples CPMG. Para um sistema de dois sítios a e b , a distribuição de T_2 são dois picos (aa e bb). Conforme o tempo t_f cresce, os picos aa e bb são atenuados segundo as dependências de T_2 . A partir de certo valor de t_f , o pico bb é atenuado completamente. Partindo desse filtro e evoluindo t_s , é observado o reaparecimento do pico eliminado, caracterizando a troca de magnetização do sítio a para o sítio b (ab). As curvas de troca para o T₂F-TREx são obtidas das distribuições de T_2 em função de t_s integrando as intensidades dos picos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A grande vantagem desse experimento é a economia do tempo de execução. Como mencionado anteriormente, a dimensão indireta da TREx é n , ou seja, é aproximadamente a execução de n vezes a T₂F-TREx. Portanto, utilizando os mesmos valores de t_s , se conclui que o experimento T₂F-TREx é n vezes mais rápido que o TREx.

Da mesma forma anteriormente descrita, a $\exp(\bar{L}_2 t_2)$ na Equação 271, pode ser expandida em termos dos autovalores e autovetores (Equação 260):

$$\vec{M}_{\text{T}_2\text{F-TREx}}(t_1, t_s, t_2) = 2\bar{U}_2 \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_2^1 t_2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \exp(-\lambda_2^N t_2) \end{pmatrix} \bar{U}_2^{-1} \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_f) \vec{M}_0. \quad (273)$$

E, então, fatorado para cada termo exponencial:

$$M_{\text{T}_2\text{F-TREx}}(t_f, t_s, t_2) = \sum_j P_{ij}(t_f, t_s) \exp(-\lambda_2^j t_2). \quad (274)$$

Os $P_j(t_f, t_s)$'s correspondem às intensidades de cada pico das distribuições de $\tilde{T}_2$ para os tempos de relaxação transversal aparente, $\tilde{T}_2^j = 1 / \lambda_2^j$.

Reescrevendo a Equação 273 de forma mais simplificada,

$$\vec{M} = 2\bar{U} \begin{pmatrix} a_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & a_N \end{pmatrix} \bar{U}^{-1} \bar{L}^1 \bar{L}^2 \vec{M}^0, \quad (275)$$

o i -ésimo elemento de $\vec{M}$, M_{i1} , pode ser expandido utilizando notação de Einstein:

$$M_{i1} = \sum_{j,k,l,m,n} 2U_{ij} A_{jk} U_{kl}^{-1} L_{lm}^1 L_{mn}^2 M_{n1}^0. \quad (276)$$

Como $A_{jk} = a_j \delta_{jk}$, a equação é simplificada para

$$M_{i1} = \sum_j \left[\sum_{l,m,n} 2U_{ij} U_{jl}^{-1} L_{lm}^1 L_{mn}^2 M_{n1}^0 \right] a_j, \quad (277)$$

$$M_{i1} = \sum_j \left[\sum_{l,m,n} 2U_{ij} U_{jl}^{-1} L_{lm}^1 L_{mn}^2 M_{n1}^0 \right] \exp(-\lambda_2^j t_2). \quad (278)$$

Reordenando e executando a soma dos termos em colchetes obtém-se

$$\begin{aligned}
\sum_{l,m,n} 2U_{ij}U_{jl}^{-1}L_{lm}^1L_{mn}^2M_{n1}^0 &= \sum_{l,m,n} 2U_{jl}^{-1}L_{lm}^1L_{mn}^2M_{n1}^0U_{ij} \\
&= 2\left(\bar{U}^{-1}\bar{L}^1\bar{L}^2\bar{M}_0\right)_{j1}U_{ij} \\
&= 2\left(\bar{U}^{-1}\bar{L}^1\bar{L}^2\bar{M}_0\right)_{j1}\left(\bar{1}_{1\times N}\bar{U}\right)_{1j} \\
&= 2\left(\bar{U}^{-1}\bar{L}^1\bar{L}^2\bar{M}_0\right)_{j1}\circ\left(\bar{1}_{1\times N}\bar{U}\right)_{j1}^T,
\end{aligned} \tag{279}$$

em que $\bar{1}_{1\times N}$ é um vetor $(1\times N)$ de uns e $\circ$ representa a multiplicação de Hadamard. Portanto, o vetor $\vec{P}(t_s)$ de intensidade dos picos em função de t_s , será dada por¹⁴

$$\vec{P}_{T_2F-TREx}(t_f, t_s) = 2\left[\bar{U}_2^{-1}\exp(\bar{L}_1t_s)\exp(\bar{L}_2t_f)\bar{M}_0\right]\circ\left(\bar{1}_{1\times N}\bar{U}_2\right)^T. \tag{280}$$

Essa equação pode ser utilizada para o ajuste das curvas de troca do $T_2F-TREx$, curvas de intensidade dos picos obtidas das distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_f e t_s .

Se for realizado um filtro muito curto, $t_f \approx 0$, obtém-se $\exp(\bar{L}_2t_f) \approx 1$ e, desta forma, a Equação 271 resulta em

$$\vec{M}_{T_2F_{\text{curto}}-TREx}(t_s, t_2) \approx 2\exp(\bar{L}_2t_2)\exp(\bar{L}_1t_s)\bar{M}_0. \tag{281}$$

A partir dessa expressão, conclui-se que além do método anteriormente apresentado para obter o sinal SR-CPMG simultaneamente, também é possível obter o mapa de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ através da inversão do decaimento bidimensional do filtro curto em função do t_s .

7.3 T_1 -FILTERED T_2 - T_2 EXCHANGE

Ao iniciar os estudos da $T_2F-TREx$, foi encontrado o trabalho de Dortch *et al* de 2009 que já apresentava uma versão bidimensional para o $TREx$.¹⁸ A proposta foi introduzir uma Inversão-Recuperação antes do $TREx$, como apresentado na Figura 32. Essa sequência, não explicitamente mencionada por Dortch *et al*, corresponde a um filtro de $\tilde{T}_1$ e, por isso, será nomeado aqui de $T_1 - \text{Filtered } T_2 - T_2 \text{ Exchange}$ ou simplesmente $T_1F-TREx$.

Figura 32 - Sequência de pulsos T1F-TREx proposta por Dortch *et al.* em 2009. Utilizando uma IR antes do TREx é possível reduzir a intensidade da magnetização de cada através de suas dependências de T_1 e, logo após, analisar o efeito da troca.

Fonte: Adaptada de DORTCH.¹⁸

A partir das Equações 255 e 256, somando as duas ciclagens de fase, é fácil demonstrar que

$$\vec{M}_{\text{T1F-TREx}}(t_f, t_e, t_s, t_2) = 2 \exp(\bar{L}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_e) [\vec{M}_0 - 2 \exp(\bar{L}_1 t_f) \vec{M}_0]. \quad (282)$$

As magnetizações de cada sítio, devido ao primeiro pulso π da IR, iniciam com a magnetização com sentido e direção $-\hat{z}$ e começam a retornar para $+\hat{z}$ segundo a dependência com $\tilde{T}_1$, ou seja, a intensidade da magnetização depende de $\tilde{T}_1$. Existem duas condições que auxiliam a ver a troca, o filtro em que M_a ou M_b são nulos, Figura 33. Partindo desses filtros e fazendo a evolução de t_s , é possível ver que o pico com magnetização resultante nula é realimentado pelo outro sítio. Para o filtro em $\tilde{T}_1$ existe uma região proibida, nessa a composição final do sinal será uma combinação de decaimento e crescimento exponencial devido ao fato das magnetizações dos sítios terem sentidos opostos. A análise da composição de crescimento com decaimento torna-se problemática para as IFIs utilizadas. Note que filtros anteriores a região proibida resulta em magnetizações com sinais negativos por causa do sentido. É necessário tratar essas como positivas para utilizar a IFI e considerar as intensidades dos picos como negativas para as curvas troca.

Similar ao realizado para o T2F-TREx, a Equação 282 pode ser fatorada para cada termo exponencial de tempo aparente de relaxação. Assim, é facilmente demonstrado que a intensidades dos picos serão dadas por¹⁸

$$\vec{P}_{T_2\text{-TREx}}(t_f, t_s, t_e) = 2 \left\{ \left[\bar{U}_2^{-1} \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_e) \right] \left[\vec{M}_0 - 2 \exp(\bar{L}_1 t_f) \vec{M}_0 \right] \right\} \circ (\vec{1}_{1 \times N} \bar{U}_2)^T, \quad (283)$$

em que $\vec{1}_{1 \times N}$ é um vetor $(1 \times N)$ de uns e $\circ$ representa a multiplicação de Hadamard. Essa equação é utilizada para o ajuste das curvas de troca do $T_1\text{F-TREx}$, curvas de intensidades dos picos obtidas das distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_f , t_e e t_s .

Figura 33 - No experimento $T_1\text{F-TREx}$ um filtro de T_1 é utilizado como condição inicial para observar os fenômenos de troca. É importante notar que existe uma região proibida para o filtro, condição em que os sítios apresentam magnetizações com sentidos opostos. Tanto para o TREx quanto para o $T_2\text{F-TREx}$ as magnetizações são tratadas sempre como positivas e, consequentemente, as curvas de trocas são sempre positivas. Para o $T_1\text{F-TREx}$ é importante notar o sentido da magnetização antes e depois do filtro que são diferentes, considerando magnetização com sinal positivo ou negativo que devem ser considerados nas curvas de trocas e durante o uso da IFI.

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.4 MODELO DE TROCA PARA DOIS SÍTIOS

Para o estudo de trocas ser mais intuitivo, é interessante analisar um sistema de troca de dois sítios com algumas aproximações. Considerando dois reservatórios a e b , as magnetizações longitudinais, transversais e de equilíbrio serão

$$\vec{M}_z = \begin{pmatrix} M_z^a \\ M_z^b \end{pmatrix}, \quad \vec{M}_\perp = \begin{pmatrix} M_\perp^a \\ M_\perp^b \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{M}_0 = \begin{pmatrix} M_0^a \\ M_0^b \end{pmatrix}, \quad (284)$$

respectivamente. A variação da magnetização transversal do sítio a , $dM_{\perp}^a(t)/dt$, será igual a perda devido a relaxação, $-R_2^a M_{\perp}^a(t)$, menos a troca de a para b , $-k_{ab} M_{\perp}^a(t)$, e mais o ganho da troca de b para a , $+k_{ba} M_{\perp}^b(t)$:

$$\frac{d}{dt} M_{\perp}^a(t) = -k_{ab} M_{\perp}^a(t) + k_{ba} M_{\perp}^b(t) - R_2^a M_{\perp}^a(t), \quad (285)$$

em que $k_{ab,ba} = 1/\tau_{ab,ba}$ é a taxa de troca de a para b e vice-versa, respectivamente, $\tau_{ab,ba}$ são os chamados tempos característicos de troca e $R_2^a = 1/T_2^a$ é a taxa de relaxação do sítio a . O mesmo raciocínio vale para a variação da magnetização transversal do sítio b :

$$\frac{d}{dt} M_{\perp}^b(t) = -k_{ba} M_{\perp}^b(t) + k_{ab} M_{\perp}^a(t) - R_2^b M_{\perp}^b(t). \quad (286)$$

Essas duas equações formam o conjunto de equações chamadas de Bloch-McConnell para a relaxação transversal, mencionada anteriormente. Utilizando a mesma lógica, é fácil formular as equações de Bloch-McConnell para as magnetizações transversais.

Como demonstrado anterior, a magnetização para o experimento TREx, Equação 258, é dada por

$$\vec{M}_{\text{TREx}}(t_1, t_s, t_2) = 2 \exp(\bar{L}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_1) \vec{M}_0, \quad (287)$$

em que as exponenciais podem ser expandidas, Equação 260, através dos autovalores, $\lambda_{1,2}^{\pm}$, e autovetores:

$$\exp(\bar{L}_1 t_s) = \bar{U}_1 \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_1^+ t_s) & 0 \\ 0 & \exp(-\lambda_1^- t_s) \end{pmatrix} \bar{U}_1^{-1} \quad (288)$$

$$\exp(\bar{L}_2 t_{1,2}) = \bar{U}_2 \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_2^+ t_{1,2}) & 0 \\ 0 & \exp(-\lambda_2^- t_{1,2}) \end{pmatrix} \bar{U}_2^{-1}, \quad (289)$$

em que os autovalores são

$$\lambda_{1,2}^{\pm} = \frac{1}{2}(R_{1,2}^a + k_{ab} + R_{1,2}^b + k_{ba}) \mp \frac{1}{2}\Delta \quad (290)$$

$$\text{e } \Delta \equiv \sqrt{(R_{1,2}^a + k_{ab} + R_{1,2}^b + k_{ba})^2 - 4[(R_{1,2}^a + k_{ab})(R_{1,2}^b + k_{ba}) - k_{ab}k_{ba}]}. \quad (290)$$

Para obter a solução geral da Equação 287, basta fazer as multiplicações de matrizes, como já apresentados em trabalhos anteriores.^{16,17} Primeiramente, para facilitar a interpretação e visualização, pode ser desconsiderada as trocas durante as CPMGs, que vale quando $k_{ab,ba} \ll R_2^{a,b}$:

$$\vec{M}_{\text{TREX}}(t_1, t_s, t_2) \approx 2 \exp(\bar{R}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{R}_2 t_1) \vec{M}_0. \quad (291)$$

Neste caso, com simples manipulações algébricas é fácil demonstrar que o sinal observado será a soma de quatro termos:

$$S_{\text{obs}} = \sum_i M_{\text{TREX}}^i(t_1, t_s, t_2) = aa + ab + ba + bb, \quad (292)$$

em que

$$aa = M_0^a [(1 + \delta) \exp(-\lambda_1^+ t_s) + (1 - \delta) \exp(-\lambda_1^- t_s)] \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_2^a t_1), \quad (293)$$

$$ab = \frac{2k_{ab}M_0^a}{\Delta} [\exp(-\lambda_1^+ t_s) - \exp(-\lambda_1^- t_s)] \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_2^a t_1), \quad (294)$$

$$ba = \frac{2k_{ba}M_0^b}{\Delta} [\exp(-\lambda_1^+ t_s) - \exp(-\lambda_1^- t_s)] \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_2^b t_1), \quad (295)$$

$$bb = M_0^b [(1 - \delta) \exp(-\lambda_1^+ t_s) + (1 + \delta) \exp(-\lambda_1^- t_s)] \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_2^b t_1) \quad (296)$$

e $\delta \equiv (R_{1,2}^a + k_{ab} - R_{1,2}^b - k_{ba}) / \Delta$. Os termos aa e o bb formarão, no mapa $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, os picos da diagonal, porque em ambos os trens de pulsos CPMGs(t_1 e t_2) há a mesma taxa de relaxação. Nota-se que as amplitudes deles decaem com t_s descritas por duas exponenciais definidas pelos $\lambda_1^{\pm}$. Já os termos ab e ba são os picos fora da diagonal, os quais possuem diferentes

taxas de relaxação para cada CPMG. Esses termos de troca correspondem a uma competição de crescimento exponencial definido por λ_1^- , maior autovalor, e com decrescimento caracterizado por λ_1^+ , menor autovalor.

Outro caso interessante ocorre quando as taxas de relaxações longitudinais são muitos maiores que as taxas de troca, $k_{ab,ba} \ll R_1^{a,b}$. Neste caso em que $\lambda_1^{+,-} \approx R_1^{a,b}$, $\delta \approx 1$ e $\Delta \approx R_1^b - R_1^a$, as intensidades dos mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ se aproximam-se para:

$$I_{aa} \approx 2M_0^a \exp(-R_1^a t_s), \quad (297)$$

$$I_{ab} = \frac{2k_{ab}M_0^a}{R_1^b - R_1^a} [\exp(-R_1^a t_s) - \exp(-R_1^b t_s)], \quad (298)$$

$$I_{ba} = \frac{2k_{ba}M_0^b}{R_1^b - R_1^a} [\exp(-R_1^a t_s) - \exp(-R_1^b t_s)] \text{ e} \quad (299)$$

$$I_{bb} \approx 2M_0^b \exp(-R_1^b t_s). \quad (300)$$

Para o experimento T₂F-TREx, na Equação 291, $\exp(\bar{R}_2 t_1)$ é substituída por $\exp(\bar{R}_2 t_f)$. Escolhendo o filtro que suprima totalmente o pico de menor tempo, $\exp(R_2^b t_f) \approx 0$, as Equações 293 a 296 resultaram em

$$aa = M_0^a \exp(-R_2^a t_f) [(1 + \delta) \exp(-\lambda_1^+ t_s) + (1 - \delta) \exp(-\lambda_1^- t_s)] \exp(-R_2^a t_2), \quad (301)$$

$$ab = \frac{2k_{ab}M_0^a}{\Delta} \exp(-R_2^a t_f) [\exp(-\lambda_1^+ t_s) - \exp(-\lambda_1^- t_s)] \exp(-R_2^b t_2), \quad (302)$$

$$ba \approx 0, \quad (303)$$

$$bb \approx 0. \quad (304)$$

O termo aa , no gráfico de distribuição de $\tilde{T}_2$, corresponde ao pico com taxa de relaxação $R_2^a = 1/T_2^a$, apenas com amplitude atenuada pelo filtro, $\exp(R_2^a t_f)$. Já o termo ab , vai aparecer na distribuição de $\tilde{T}_2$ na posição do sítio b , taxa de relaxação $R_2^b = 1/T_2^b$. A curva de troca vai ser a mesma esperada para o TREx, apenas com uma amplitude atenuada por $\exp(R_2^a t_f)$. Os termos ba e bb serão sempre nulos devido ao filtro.

7.5 INTERPRETAÇÃO DAS TROCAS EM MEIOS POROSOS

Como mencionado anteriormente, para o regime de difusão rápida, poros com tamanhos diferentes apresentam tempos de relaxação diferentes. A interpretação de troca para um meio poroso pode ser então considerado spins, moléculas, que inicialmente estão em poros com taxas de relaxação $R_{1,2}^a$ migrando para outros poros com $R_{1,2}^b$ e vice-versa, como ilustra a Figura 34.¹¹

Quando os poros estão em outros regimes de difusão é possível existir a troca entre os modos normais presente em único poro, como estudado por Schwartz e parceiros através de simulações numéricas para um meio poroso composto de dois tipos de poros, microporos e macroporos como ilustrado na Figura 35. Concluiu-se que para o macroporo quando ρ_1 é praticamente nulo, durante o t_s , a região mais próxima a parede que relaxou mais que o meio do poro é realimentada devido a autodifusão dos spins. Esse efeito de aumento de magnetização próximo a parede resulta em picos fora da diagonal nos mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$.²³

Figura 34 - Ilustração da troca de moléculas, spins, entre poros vizinhos. As moléculas do poro b pintadas em preta durante o início do experimento, migram para o poro a devido à autodifusão. O oposto também acontece, algumas moléculas do poro a , em cinza, no começo do experimento migram para o poro b . Moléculas que permaneceram no mesmo poro durante todo o experimento apresentam como picos na diagonal do mapa T_2-T_2 , já as que trocaram de poro vão aparecer como picos fora da diagonal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro motivo que pode contribuir para o efeito de troca nos mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ é a migração de spins em gradientes de campos magnéticos. Mitchell *et al* estudaram as trocas entre sítios, T_2 efetivos, resultados dos gradientes internos na rocha. Mostraram o surgimento de picos nas distribuições de $\tilde{T}_2$ variando a intensidade de $\vec{B}_0$, os picos apareceram devido aos gradientes internos presente no meio poroso (Equação 154) e, então, através dos mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, observaram as trocas entre esses T_2 efetivos.

Figura 35 - A magnetização do macroporo, regime de difusão lenta, relaxa mais rápido próximo a parede do que no meio do poro durante a primeira CPMG. Durante o t_s a magnetização próxima a parede é realimentada com magnetização do meio do poro devido à autodifusão. Esse ganho de magnetização próxima a parede aparecem como trocas nos mapas $T_2 - T_2$.

Fonte: Adaptada de SCHWARTZ.²³

8 MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 MEIO POROSO ARTIFICIAL

Para este trabalho, foi proposta a utilização de um meio poroso artificial. A idéia foi manufaturar uma cerâmica de alumina pelo método de prensagem a seco e sinterização, na qual se preserva uma porosidade intrínseca (poros de primeira e segunda geração), com adição de agente porogênico para induzir poros maiores (poros induzidos), como ilustra a Figura 36.^{14,84}

Figura 36 - Os grãos de alumina aglomerados pelo PVB formam os grânulos de alumina. Os grânulos e os cristais são adicionados num molde e são empacotados através de pressão. Como o empacotamento dos grânulos não é perfeito, os espaços formados entre os grânulos (intergranular) são maiores que os espaços entre grãos (intragranular). O empacotamento é colocado no forno e na temperatura de 1200°C a sacarose e o PVB já foram degradados e volatilizados. A 1500°C durante 1h é realizada a sinterização, crescimento de grãos e formação de pescoço, resultando no final um cerâmica porosa com três distribuições de tamanho de poros distintos - os poros induzidos pelos cristais, os poros de primeira geração gerado do espaço intragranular e os poros de segunda geração devido aos espaços intergranular.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como material estrutural foi escolhida a alumina calcinada A 1000 SG (Almatis) com diâmetro médio equivalente de partícula de 0,5 μm e área superficial de 8,4 m^2/g . A alumina foi escolhida por tratar-se de um material com baixa porcentagem de impurezas paramagnéticas (Tabela 1) e pela ausência de núcleos de hidrogênio em sua composição (núcleo utilizado nas medidas de RMN deste trabalho).

Tabela 1 - Porcentagem de impurezas na alumina calcinada e na sacarose.

Alumina Calcinada						
$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	$\text{CaO}(\%)$	$\text{B}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{MgO}(\%)$
99,8	0,03	0,02	0,07	0,02	0,001	0,05
Sacarose						
Sacarose (%)	Açúcar Invertido(%)	Clorestos (%)	Ferro (%)	Insolúveis (%)	Metais Pesados (%)	Resíduo de Ignição (%)
99,9	0,05	0,005	0,0005	0,005	0,0005	0,01

Fonte: MONTRAZI.⁸

Para conformar a cerâmica através da prensagem, aglutinando os grãos de alumina antes da sinterização, é necessário um ligante e o escolhido foi o Poli-Vinil-Butirol (PVB / Butvar B98), comumente usado na fabricação de cerâmicas.

A primeira etapa na manufatura da cerâmica consistiu na obtenção dos grânulos que são aglomerados de grãos de alumina e PVB. Foi colocado no moinho de jarros 186 g de solvente, álcool isopropílico PA (Quemis), 210 g de alumina calcinada e 8 g de ligante (aproximadamente 4% relação massa PVB/Alumina) e deixado girar durante 8 h para a mistura, desaglomeração e homogeneização obtendo assim um líquido branco composto de PVB, alumina e álcool isopropílico, o qual é chamado de barbotina. Esse líquido foi então despejado numa travessa e, com auxílio de um soprador de ar quente (aproximadamente 80°C), o solvente foi evaporado e a mistura granulada até passar em malha de abertura de 180 μm . Estes são os chamados grânulos de alumina, aglomerados de grãos de alumina e PVB, como ilustrado na Figura 36.

A segunda etapa consistiu em selecionar o tamanho dos cristais de sacarose. Utilizando pistilo e graal os cristais foram quebrados em tamanhos menores e selecionados através de peneiras de abertura 300 e 600 μm . A Tabela 1 apresenta as porcentagens de impurezas dos cristais.

Para conformação da cerâmica foi escolhido a relação de 80% do volume com grânulos e 20% com cristais (densidade da sacarose 1,6 g/cm^3 e grânulo, considerando semelhante a alumina, 4 g/cm^3), porcentagem na qual a cerâmica seca e sinterizada resulta

com porosidades intrínseca e induzida próximas. Assim, 36,9 g de grânulos e 3,1 g de cristais foram depositados em um molde cilíndrico (Figura 37) e prensados a 25 MPa numa prensa uniaxial. Em seguida, o pacote comprimido foi embalado a vácuo em filme elastomérico e prensados a 100 MPa numa prensa isostática, obtendo assim a cerâmica conformada chamada de verde (Empacotamento ilustrado na Figura 36.).

Figura 37 - Colocando os grânulos de alumina e os cristais de sacarose selecionados num model cilíndrico (pastilhador) e aplicando uma pressão uniaxial de 25 MPa, foi obtida a cerâmica conformada.
Fonte: MONTRAZI.⁸

A penúltima etapa consistiu na secagem e remoção parcial da sacarose por fusão seguida de absorção capilar. Para isso, a cerâmica verde foi colocada envolta em pó absorvente (fécula de mandioca) numa estufa variando a temperatura de 60 até 200°C (aumentando 20°C a cada 24h).

Para finalizar, a cerâmica seca foi colocada no forno conforme a curva de temperatura do Gráfico 1. Inicialmente a temperatura é variada de 150 até 600°C para degradar e sublimar a sacarose e o PVB, variando lentamente para evitar que as expansões dos cristais de sacarose rachem a matriz. Em 600 °C mais de 90% da sacarose e PVB foram removidos e, subindo a temperatura até 1200°C, é garantido que foram removidos totalmente. Assim, a temperatura é elevada até 1500° C, mantendo esta por 1 hora, para realizar a sinterização, crescimento dos grãos e formação dos pescoços. Essa temperatura de sinterização e tempo é suficiente para a cerâmica ganhar resistência mecânica, porém, mantendo ainda uma porosidade intrínseca.

A massa total, grânulos e cristais, depositada no molde cilíndrico foi de 40 g, resultando no final do processo uma cerâmica porosa cilíndrica de aproximadamente 21 mm de diâmetro e 30 mm de altura. A cerâmica pronta foi então cortada em três cilindros menores: um com 10 mm de diâmetro e 7 mm de altura para os experimentos de RMN e outros dois com 5 mm de diâmetro e 5 mm de altura para porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e microscopia eletrônica por varredura (MEV).

Gráfico 1 - Curva de aquecimento do forno para sinterização da cerâmica de alumina. De 150°C a 600°C a rampa de aquecimento é lenta para que as expansões dos cristais não rachem a matriz. A 600°C a maior parte do açúcar e do PVB já foi degradado e volatilizado e, em 1200°C, já foram removidos totalmente. Durante 1 hora a 1500°C é realizada a sinterização.

Fonte: Adaptado de MONTRAZI.⁸

O empacotamento dos grânulos não é perfeito, dificultado até pela presença dos cristais. Neste caso existem três espaços característicos, o intragranular formado pelo PVB que aglomera os grãos de alumina, o intergranular que surge do espaço entre os grânulos e o formado pelos cristais, como ilustrado na Figura 36. Esses três espaços, que possuem tamanhos diferentes, geram os poros chamados de Poros de Primeira Geração (PPG) derivado do espaço intragranular, os Poros de Segunda Geração (PSG) que surgem do espaço intergranular e os Poros Induzidos (PI) gerados pelos espaços que eram ocupados pelos cristais de sacarose. Os PSG ainda podem ser separados em dois: os normais, PSGn, devido aos espaços intergranulares do mal empacotamento e os expandidos, PSGe, os PSGn que foram alargados pela expansão da sacarose fundida durante a secagem.

No Gráfico 2 é apresentada a PIM da cerâmica em que se obteve uma porosidade de $(29 \pm 1)\%$. Pelo gráfico é possível distinguir entre os quatro diferentes tamanhos de gargantas: 0,1, 1, 10 e 100 μm , os quais podem ser associados com os PPG, PSGn, PSGe e PI, respectivamente.

Para realizar o MEV, Figura 38, o pedaço cortado foi saturado com resina epóxi em câmara de vácuo e, então, uma face foi lixada e polida. Depois foi realizado tratamento térmico para remover a resina epóxi e um ataque térmico a 1400°C durante 6 minutos.

Gráfico 2 - Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) do pedaço cortado da cerâmica. O resultado foi uma distribuição trimodal que são associados com os poros intragranular ou de primeira geração (diâmetros da ordem de 0,1 μm), poros intergranular ou de segunda geração (diâmetro da ordem de 1 μm) e poros induzidos (diâmetro da ordem de 100 μm).

Fonte: Adaptado de D'EURYDICE.¹⁴

Exemplares dos PI podem ser observados na Figura 38a, os quais apresentam tamanhos da ordem de 100 a 400 μm , compatível com as peneiras utilizadas (300 e 600 μm de aberturas). Na mesma resolução é possível encontrar poros similares a rachaduras que são associados ao PSG. As maiores rachaduras que se conectam aos PI, são os PSGe, os PSG que sofreram uma expansão com a dilatação da sacarose com a temperatura. Em uma análise mais detalha, se observa os PSGn, estes formam o desenho dos grânulos que formaram a cerâmica. Na Figura 38b é mostrada a região ampliada indicada pelo quadrado pontilhado em branco na Figura 38a, nesta, pode se visualizar melhor exemplares dos PSG que apresentam tamanhos da ordem de 1 μm para PSGn e 10 μm para PSGe. Na mesma escala alguns PPG também podem ser observados, os quais são melhores analisados com o zoom (Figura 38c) na região marcada pelo quadrado em branco. Na Figura 38c pode ser observado os grãos de alumina da ordem de 0,5 a 1 μm que estão de acordo com o tamanho esperado dos grãos utilizados para a manufatura. Também são observados os espaço entre grãos, PPG, da mesma ordem de tamanho.

Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura para três diferentes resoluções do pedaço cortado da cerâmica de alumina. O quadrado pontilhado representa a região ampliada da imagem. (a) São observados os poros induzidos (PI) que possuem tamanhos da ordem de 400 μm. É possível também observar poros nos formatos de rachaduras que contornam os grânulos, estes são associados com os poros de segunda geração normais (PSGn) e algumas rachaduras maiores saindo dos poros induzidos que corresponde aos poros de segunda geração expandidos (PSGe). (b) Na escala de 40 μm, os PSG são analisados com mais detalhes os quais possuem tamanhos da ordem de 1 e 10 μm. Já nesta escala é possível observar os poros de primeira geração (PPG). (c) Na escala de 4 μm são observados em detalhes os grãos de alumina e os PPG que são da ordem de 1 μm. (d) Nesta é observado em detalhes os grãos de alumina que forma a parede do PI.

Fonte: Adaptada de D'EURYDICE.¹⁴

8.2 EXPERIMENTOS DE RMN E PROCESSAMENTO DE DADOS

Todos os experimentos foram realizados no IFSC/USP. Para realização dos experimentos em RMN, o corte da cerâmica com 10 mm de diâmetro e 7 mm de altura (Figura 39a e Figura 39b) precisou ser saturada com água. Esta foi colocada em um suporte dentro de um Kitasato com água milli-q para, inicialmente, não entrar em contato com água. Assim, foi realizado vácuo durante 20 min, aproximadamente -650 mmHg, deairando a água e

a cerâmica. Ainda em vácuo, a cerâmica foi derrubada na água e, mantendo o vácuo por mais 30 min, a amostra foi saturada parcialmente. A depressurização do Kitasato com cerâmica ainda na água contribuiu para a saturação completa da cerâmica. A cerâmica saturada foi depois encapsulada numa camisa de teflon para evitar a secagem, Figura 39c.

Figura 39 - a) Vista superior da cerâmica manufaturada e cortada para os experimentos de RMN. b) Vista lateral da cerâmica. c) Cerâmica encapsulada na camisa de teflon para evitar a secagem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A sonda, bobinas de rf e de gradientes, projetada e contruída para este trabalho está apresenta na Figura 40. A bobina de rf apresenta diâmetro interno de 13 mm e altura de 11 mm. As bobinas de gradientes foram construídas com 30 mm de diâmetro e 5 voltas por coil (1 mm de diâmetro o fio) com o centro posicionado a 12,5 mm do centro da bobina de rf. A eficiência da bobina foi de 1,86 G/cm/A, o qual permitiu obter gradientes de até 80 G/cm utilizando a potência máxima do amplificador AE TECHRON.

Figura 40 - Fotos da sonda projetada para este trabalho de doutorado. Em destaques estão as bobinas de rf e gradientes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os experimentos foram realizados utilizando um console TECMAG RedStone com um amplificador de potência TOMCO para a bobina de rf, Figura 41a. A parte principal dos experimentos foram realizados no magneto supercondutor de 2 T *Wide Bore* (Oxford), Figura 41b, frequência de 85 MHz para núcleos ^1H .

Figura 41 - a) Foto do espectrometro TECMAG RedStone, amplificador TOMCO para a bobina de rf e amplificador AE TECHRON para as bobinas de gradientes. b) Foto do magneto supercondutor 2 T Wide Bore (Oxford) utilizado para gerar o campo magnético estático.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para realizar as inversões e ajustes dos dados, foram desenvolvidas rotinas em MATLAB utilizando a matemática apresentada no Capítulo 6 ou de acordo com a descrição apresentada na seção em específico.

9 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro estudo foi executar uma CPMG com 150 μ s de tempo entre ecos em um magneto de 2 T (frequência de 85 MHz para núcleos ^1H). A temperatura da amostra era um pouco abaixo da ambiente por causa da temperatura do magneto. A calibração do pulso π resultou em 12,8 μ s e para o pulso $\pi/2$ foi reduzida a potência do pulso de π pela metade, mantendo a mesma duração. Obtendo o decaimento com 160000 ecos, foi realizada a transformada inversa, ajuste para 100 valores espaçados logaritmicamente entre 10^{-3} e 10 s utilizando o método UPEN para vários valores de α como apresentado no Gráfico 3. O experimento foi executado com 16 médias, resultando em uma relação S/R de 4.10^3 , considerando o sinal o valor quadrático médio da intensidade dos 5 primeiros ecos e o ruído dos 500 últimos ecos.

Para o menor α , 0,1, é possível observar cinco picos na distribuição de $\tilde{T}_2$. Lembrando que T_2 é proporcional a relação Volume/Superfície para o regime rápido de difusão (Equação 180), ou seja, proporcional ao tamanho do poro, é possível dizer que o pico de maior $\tilde{T}_2$ corresponde ao PI seguidos pelos PSGe, PSGn e PPG, respectivamente, como descrito do Gráfico 3. O quinto pico não se tem exata conclusão, mas pode estar relacionado com poros que possuem algumas das impurezas presentes na alumina calcinada, o qual será chamado de poros com impurezas (PCI). Nessa condição o problema tem que ser tratado contendo cinco sítios.

Quando o valor de α é 10, a regularização do método de inversão aproxima o sistema para um sistema de apenas três sítios. Os dois tipos de poros de segunda geração, PSGn e PSGe, resultam em um pico com valor intermediário, enquanto que os outros picos são alargados. Se α for escolhido igual a 1000, o sistema se aproxima para um sistema de apenas dois sítios, o pico referente ao PSGn é englobado pelo pico referente ao PPG e o PSGe é englobado pelo PI. Para α menor que 0,1 começam aparecer artefatos que não correspondem ao sistema físico real. Esse menor α possível é limitado pela relação S/R. Contudo, dependendo do interesse prático, é possível utilizar α maior, trabalhar com resultados aproximados.

Gráfico 3 - À esquerda é mostrado o resultado da CPMG, gráfico da intensidade dos ecos, linha em azul, em função do tempo. A linha em preto é a curva de ajuste para α igual 0,1. À direita é apresentado as distribuições de tempos de relaxação transversal aparente obtidos pela inversão da CPMG para vários α 's. Para α 's menores que 0,1 começam aparecer artefatos nas distribuições de $\tilde{T}_2$ que não corresponde a situação física real. Dependendo do interesse prático, o sistema de cinco sítios para o menor α , pode ser aproximado para sistemas de menores sítios utilizando α 's maiores para a inversão. Como os tempos $\tilde{T}_2$ são proporcionais a relação Volume/Superfície, é possível relacionar os picos das distribuições com os poros presentes na cerâmica: PI, PSGe, PSGn e PPG. O quinto pico não se tem total conclusão, mas se acredita estar ligado com algumas impurezas presente nos materiais utilizados para fabricação da cerâmica. Este quinto poro será chamado de poros com impurezas (PCI).

Fonte: Elaborado pelo autor.

9.1 GRADIENTES DE CAMPOS INTERNOS

A análise dos gradientes de campos internos é fundamental quando se estuda meios porosos por RMN porque, como discutido anteriormente, Equação 180, o tempo de relaxação T_2 está correlacionado com os gradientes de campos internos. Outro motivo de conhecer o quanto o campos internos estão afetando os resultados é porque os efeitos de troca podem ser influenciados por estes, como mencionado na seção 7.5.

Lembrando que os gradientes internos são mais intensos quanto maior a magnitude do campo $\vec{B}_0$, para estudar os gradientes internos, foram executadas CPMG's em campos com intensidades diferentes: frequências de 2, 20 e 85 MHz para os núcleos ^1H . Lembrando também que o T_2 está correlacionado com os gradientes por meio do tempo entre ecos, Equação 180, conjuntamente foram executadas CPMG's para diferentes t_E . As distribuições de $\tilde{T}_2$ para os vários campos e diferentes tempos entre ecos está apresentando no Gráfico 4.

Gráfico 4 - Distribuições de T_2 aparente para campos magnéticos de intensidades diferentes e para vários tempos entre ecos. Analisando as distribuições, não se observou significantes mudanças, levando a conclusão que nessas configurações os gradientes de campos internos podem ser desprezados.

Fonte: Adaptado de D'EURYDICE.

Devido a disponibilidade de apenas uma sonda com 4,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura para o 2 MHz, a relação S/R para 2048 médias foi de apenas 30, limitando a utilização de α que resulta em apenas três sítios. Apesar disso, analisando as distribuições de $\tilde{T}_2$, Gráfico 4, foi possível concluir que quase não se alteram as formas e posições dos picos, ou seja, os campos internos podem ser desprezados nos estudos para essas configurações de campos e tempos entre ecos. As pequenas diferenças de posições dos picos estão mais relacionadas com a mudança de temperatura (temperatura de trabalho do magneto) e relação S/R para um campo magnético e outro, do que necessariamente aos gradientes internos.

Para melhor efeito de relação S/R e potência aplicada na amostra, foi escolhido prosseguir o trabalho em 85 MHz e com t_E de 150 μ s.

9.2 CORRELAÇÃO T_1 - T_2 E REGIME DE DIFUSÃO

O próximo passo dos estudos foi verificar a correlação entre $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$. Para isso, no magneto de 2 T e com tempo entre ecos de 150 μ s, foram executados os experimentos IR-CPMG e SR-CPMG com 8 médias. Para economia de memória, a aquisição foi realizada a cada dois ecos totalizando 80000 pontos na dimensão direta, CPMG, e 30 pontos de 20 ms a 16 s espaçados logaritmicamente para dimensão indireta, IR ou SR.

Escolhendo 200 pontos espaçados logaritmicamente para as duas dimensões dos mapas bidimensionais e 16 valores singulares para compressão de dados no método de inversão 2D e BRD, foram obtidos os mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ das curvas bidimensionais para o IR-CPMG e SR-CPMG para vários valores de α 's, Gráfico 5 e Gráfico 6, respectivamente. O mesmo comportamento para o número de sítios é observado nos mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ como anteriormente observado em função do α .

Gráfico 5 - Curva bidimensional obtida pelo experimento IR-CPMG e os mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ com suas respectivas projeções obtidos para diferentes valores de α . Assim como discutido anteriormente, o valor de α vai influenciar o número de sítios a serem observados. As curvas em vermelho representam a relação $\tilde{T}_1 / \tilde{T}_2$ estimada, sugerindo que os poros estão no regime rápido de difusão.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 6 - Curva bidimensional obtida pelo experimento SR-CPMG e os mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ com suas respectivas projeções obtidos para diferentes valores de α . Assim como discutido anteriormente, o valor de α vai influenciar o número de sítios a serem observados. As curvas em vermelho representam a relação $\tilde{T}_1 / \tilde{T}_2$ estimada, sugerindo que os poros estão no regime rápido de difusão.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o fenômeno de troca entre sítios, experimentos TREx, corresponder a troca entre poros, é necessário que o sistema esteja no regime de difusão rápida. Caso contrário, a troca entre modos normais no mesmo poro tem que ser analisada, como discutido na Seção 7.5. Para determinar o regime de difusão com precisão, seria necessário conhecer a relação S/V dos poros. No regime de difusão rápida, Equações 179 e 180,

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2}^{Bulk}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V}. \quad (305)$$

Supondo os poros como esferas, $\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3}{r}$, os tempos de relaxação em função do raio do poro serão dados por

$$T_{1,2}(r) = \frac{rT_{1,2}^{Bulk}}{r + 3\rho_{1,2}T_{1,2}^{Bulk}} \cdot \quad (306)$$

Desta forma, se essa curva se ajustar ao mapa $T_1 - T_2$, é possível considerar que o sistema está aproximadamente no regime de difusão rápida.

A conclusão dos resultados de PIM e MEV foi que as escalas dos poros presente na cerâmica são da ordem 0,1 μm , gargantas do PPG, até mais ou menos 1000 μm , diâmetros máximos dos PI. Desta maneira, dado que $T_{1,2}^{Bulk}$ são aproximadamente 2,6 s, a partir da Equação 306, foram estimados os valores de $\tilde{\rho}_1 \approx 0,8 \mu\text{m/s}$ e $\tilde{\rho}_2 \approx 8 \mu\text{m/s}$ ajustando 100 valores de r espaçados logaritmicamente entre 1 a 400 μm nos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$, curvas tracejadas em vermelho nos Gráfico 5 e Gráfico 6. Um critério para o ajuste foi considerar o máximo do pico PPG de $\tilde{T}_2$ corresponde a 1 μm e o máximo do pico PI a 400 μm , valores médios das distribuições de tamanhos de cada tipo de poro.

Dos mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ ou da própria distribuição de $\tilde{T}_2$ obtida da CPMG, são obtidos os $\tilde{T}_1$'s, e $\tilde{T}_2$'s, considerando os máximos dos picos, e os $\tilde{M}^0$'s, realizando a soma das intensidades de todos os pontos que compõem o pico. Esses valores estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores dos tempos de relaxação aparente e das magnetizações resultantes aparente em função do número de sítio, obtidos dos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ e das distribuições de $\tilde{T}_2$ obtidas das CPMGs.

sistema com cinco sítios								
$\tilde{T}_1^{PCI}(s)$	$\tilde{T}_1^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PSGn}(s)$	$\tilde{T}_1^{PSGe}(s)$	$\tilde{T}_1^{PI}(s)$				
0,12	0,49	0,90	1,72	2,27				
$\tilde{T}_2^{PCI}(s)$	$\tilde{T}_2^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PSGn}(s)$	$\tilde{T}_2^{PSGe}(s)$	$\tilde{T}_2^{PI}(s)$				
0,010	0,028	0,20	0,67	1,56				
$\tilde{M}_0^{PCI}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PPG}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PSGn}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PSGe}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PI}(\%)$				
5,5	49,9	2,0	5,1	37,5				
sistema com três sítios								
$\tilde{T}_1^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PSG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PI}(s)$	$\tilde{T}_2^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PSG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PI}(s)$	$\tilde{M}_0^{PPG}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PSG}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PI}(\%)$
0,49	1,37	2,17	0,032	0,28	1,57	54,5	3,3	42,2
sistema com dois sítios								
$\tilde{T}_1^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PI}(s)$	$\tilde{T}_2^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PI}(s)$	$\tilde{M}_0^{PPG}(\%)$	$\tilde{M}_0^{PI}(\%)$			
0,47	2,17	0,032	1,50	56,7	43,3			

Fonte: Elaborada pelo autor.

9.3 MAPAS DE CORRELAÇÃO $\tilde{D}-\tilde{T}_2$

Outra informação, que contribui para estudar meios porosos, são os mapas $\tilde{D}-\tilde{T}_2$ que correlacionam a medida difusão, $\tilde{D}$, com o tempo $\tilde{T}_2$. Analisando a difusão restrita, discutida no Capítulo 5, é possível obter informações sobre a ordem de grandeza do tamanho dos poros.

Para obter os mapas $\tilde{D}-\tilde{T}_2$, foram realizados experimentos PFG-SE-CPMG no magneto de 2 T, adquirindo 80000 ecos com tempo entre ecos de 150 μ s (aquisição realizada a cada 2 ecos) correlacionados com 30 valores de g : 6,4 a 80 gauss/cm espaçados logaritmicamente. Para $\delta = 1,8$ ms, foram realizados os experimentos para 12 valores de Δ , de 5 a 120 ms, e a inversão foi realizada com 16 valores singulares em ambas as dimensões para mapas 200 x 200. O menor α que mostrou estabilidade para inversão foi de 10, aproximação para três sítios.

O menor Δ experimental possível foi de 5 ms, abaixo disso os efeitos das correntes de Foucault interferiam na medida. Um experimento com Δ tendendo a zero, resultaria na medida de difusão igual da água *bulk* para todos os tempos $\tilde{T}_2$. Conforme o aumento de Δ , começa se observar o efeito da difusão restrita, valor medido da difusão menor que da água *bulk*. Quanto maior a relação S/V , menor o poro, mais forte são os efeitos de restrição como se observa nos mapas $\tilde{D}-\tilde{T}_2$, Gráfico 7. A perda de intensidade dos picos de menores $\tilde{T}_2$ ocorre devido à relaxação transversal durante o tempo Δ , este atua como um filtro de $\tilde{T}_2$. Portanto, analisando os $\tilde{D}-\tilde{T}_2$ obtidos, Gráfico 7, se conclui que as moléculas de água na cerâmica apresentam uma autodifusão padrão de meios porosos.

O valor de D em função de Δ , para uma primeira aproximação, é descrita pela Equação 192:

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 \Delta} + O(D_0 \Delta). \quad (307)$$

Assim, considerando os valores de $D(\Delta)$ como as posições dos máximos dos picos dos mapas $\tilde{D}-\tilde{T}_2$ e $D_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$, água *bulk*, essa relação foi gráficada para os PPG e os PSG, Gráfico 8.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Note que a relação montada no Gráfico 8 resume a Equação 307 em que o coeficiente de reta vai ser a relação S/V. Para os PSG, o coeficiente de reta, relação S/V, resultou em $(0,71 \pm 0,04) \mu\text{m}^{-1}$. Considerando como poros esféricos, se obteve um raio de aproximadamente $4 \mu\text{m}$, escala coerente com a observada por MEV. O gráfico para os PPG não é linear, ou seja, a condição de $\sqrt{D_0\Delta} \ll a$ não é satisfeita, não viável o uso da Equação 307 para estimar a relação S/V. Para os PI é apenas observado o alargamento do pico, o grande volume de difusão *bulk* não permitiu observar a difusão restrita.

A conclusão de uma difusão padrão de meio poroso, remete as discussões do Capítulo 5. O que se espera é apenas uma pequena camada de moléculas com movimento restrito na parede do poro, camada da ordem de unidades de moléculas. Devido a autodifusão, as moléculas se movem pelo poro e podem até migrar de um poro para outro, causando o efeito de troca observada nos experimentos TREx e T₂F-TREx apresentados a seguir.

9.4 MAPAS T₂-T₂ E TAXAS DE TROCA

Após os estudos padrões do meio poroso, iniciou-se os estudos de troca pelo experimento TREx, em que são obtidos os mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, Gráfico 9.

Gráfico 9 - Mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtidos do experimento TREx para alguns valores de t_s . Para α de 0,1, observa-se a presença dos cinco sítios, mapa com $t_s=20ms$ (PCI, PPG, PSGn, PSGe e PI). Apesar de existir a troca entre todos os sítios, para alguns mapas não aparecem alguns picos de troca ou estes se confundem com outros, dificultando a construção das curvas de troca. Isso ocorre porque as intensidades dos PCI, PSGn e PSGe são muito baixas em relação aos PPG e PI e pelo fato dos $\tilde{T}_2$'s serem próximos. Nos mapas com t_s de 252 e 635 ms são identificadas as trocas esperadas para o sistema. Para facilitar a leitura, o $t_s=252$ ms é apresentado ampliado no Gráfico 10.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos TREx foram também executados com 8 médias, no campo de 2 T e com tempo entre ecos de 150 μ s. Como anteriormente, para economia de memória, a aquisição foi realizada a cada dois ecos totalizando 80000 pontos na dimensão direta, e 30 pontos de 3 a 80000 ecos espaçados logaritmicamente para dimensão indireta. Para t_s , foram escolhidos 30 valores de 20 ms a 16 s espaçados logaritmicamente, os mesmos utilizados nas dimensões indiretas do IR-CPMG e SR-CPMG para efeito de comparação posteriormente.

Para cada mapa $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, um valor de t_s com 8 médias, são necessários aproximadamente 3 horas. Para o experimento completo, 30 valores de t_s , são gastos aproximadamente 90 horas (quase 4 dias), o que torna inviável para uso em perfilagem de poços de óleo e gás.

Realizando a 2D-IFI com 16 valores singulares nas duas dimensões e, primeiramente, com $\alpha = 0,1$, foram obtidos os mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ com dimensão 100x100, os quais são mostrados no Gráfico 9 e Gráfico 10 para alguns valores de t_s .

Gráfico 10 - Mapa $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtido do experimento TREx com $t_s = 252$ ms. Neste é identificado os picos de trocas esperados. Nota-se que alguns picos de trocas não foram resolvidos pela 2D-IFI, resultando em um pico com a contribuição de mais de uma troca.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o primeiro valor de t_s , 20 ms, se observa a presença dos cinco sítios (PCI, PPG, PSGn, PSGe e PI) e a presença de alguns picos de trocas. Conforme a evolução de t_s , o efeito de troca fica mais evidente, aparecendo os outros picos de troca e, devido à relaxação longitudinal, estes e os picos da diagonal vão perdendo amplitude, como discutido na parte teórica. As trocas esperadas são marcadas nos mapas com t_s igual a 252 e 635 ms, Gráfico 9 e Gráfico 10. O que se observa é que os picos de trocas acabam se sobrepondo ou não

aparecendo em alguns mapas, tornando inviável a construção das curvas de troca. Isto se deve ao ruído, a proximidade dos tempos $\tilde{T}_2$ de cada sítio e a pequena intensidade dos sítios PCI, PSGn e PSGe em relação aos sítios PPG e PI.

Para estudar o sistema com três sítios, se optou pela simetria dos pontos do decaimento bidimensional para fazer a inversão, Gráfico 11.

Gráfico 11 - Mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtidos a partir da 2D-IFI com uma α de 0,05 para o decaimento com pontos simetrizados. Para esse valor de α se observa a presença de três sítios como mostrado para t_s igual 25 ms: PPG, PSG e PI. Para t_s igual 1007 ms é possível observar todas as trocas entre os três tipos de poros. Porém, em certos mapas, alguns picos de troca estão ausente pelos motivos discutido para o caso de cinco sítios.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a regularização é por norma, os picos que contém menos pontos no decaimento total sofrem mais regularização, em outras palavras, são mais alargados em relação aos

outros, sobrepondo as regiões dos picos de trocas. Esse efeito pode ser observado nos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$, Gráfico 5 e Gráfico 6, em que os picos de menores tempos são mais alargados que os picos de maiores tempos, por exemplo, os PPG em relação aos PI. Uma maneira da regularização por norma ser semelhante para todo o espectro é fazer a inversão sobre os pontos do decaimento separados logaritmicamente.

A simetria dos pontos do decaimento bidimensional foi realizada selecionando apenas os pontos simétricos correspondentes da direção indireta, resultando em um decaimento 30x30, ou seja, as duas direções com pontos separados logaritmicamente. Assim, para $\alpha = 0,05$, foram obtidos os mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ com 100x100, Gráfico 11.

Assim com discutido para o caso de cinco sítios, ocorre para o caso de três sítios. Observam-se as trocas entre todos os sítios conforme ocorre a evolução de t_s , porém as vezes não aparecem alguns picos de trocas inviabilizando a construção das curvas de troca. A única evolução consistente foi para o caso de dois sítios obtidos com α igual a 10 para o decaimento simetrizado, Gráfico 12.

Gráfico 12 - Mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ obtidos com α de 10 para o decaimento com pontos simetrizados. Para esse valor de α o sistema se aproxima para dois sítios. Apenas para esse caso se obteve estabilidade nos mapas, presença dos picos de troca para todos t_s , possibilitando a construção das curvas de troca, Gráfico 13.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Fazendo a integral dos picos para cada mapa $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, soma da intensidade de todos os pontos que compõem o pico, e locando em função de t_s , foram obtidas as curvas de troca, Gráfico 13. Para α 's próximos a 10, como 1 e 100, também resultam em aproximações de dois sítios. Porém, nota-se que a intensidade dos picos de trocas são ligeiramente alteradas, o que pode resultar em taxas de trocas aproximadamente diferentes. O estudo do α é fundamental, além de influenciar na resolução do número de sítios, também afeta a quantificação das taxas de trocas destes.

Gráfico 13 - Curvas de troca, integral dos picos dos mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$, em função de t_s para alguns valores de α que aproximam o sistema para dois sítios. Em (a) observa-se que os picos da diagonal apenas decaem devido a relaxação longitudinal. (c) e (d) apresentam a os picos de trocas, picos fora da diagonal, para a troca de PI para PPG e PPG para PI, respectivamente. Nota-se que há uma simetria na intensidade, não esperada na teoria. O gráfico (b) é a média aritmética das trocas PI para PPG e PPG para PI, gráficos (c) e (d). Fica evidente em (b) que a escolha do α pode interferir na terminação final da taxa de troca mesmo na situação de mesma quantidade de sítios.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O Gráfico 13(a) mostra que os picos da diagonal apenas decaem devido à relaxação longitudinal, $\tilde{T}_1$'s. Já os picos de troca, Gráfico 13(b), aparecem conforme o aumento de t_s e voltam a desaparecer devido à relaxação por $\tilde{T}_1$'s. Para os mapas $\tilde{T}_2 - \tilde{T}_2$ é possível separar a troca de PI para PPG da troca de PPG para PI. Teoricamente, essa troca é simétrica, mas não

foi o observado experimentalmente, Gráfico 13(c) e (d). A intensidade da curva de troca PI para PPG obtida foi aproximadamente o dobro da troca inversa. Não foi conclusivo o motivo dessa assimetria que pode estar ligada com aquecimento da amostra devido a rf, problemas com a saturação da cerâmica com água (secagem) ou pelo fato dos poros PI não estarem integralmente no regime de difusão rápida.

O modelo para dois sítios foi apresentado no Capítulo 7, seção 7.4. Para um primeiro ajuste das curvas de troca, aproximação que $k_{PI \rightarrow PPG, PPG \rightarrow PI} \ll 1/T_2^{PI, PPG}$, pode se utilizar as Equações 293 a 296. Lembrando que $\lambda_1 = 1/\tilde{T}_1$, dos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$, Tabela 2, obtém-se que $\lambda_1^+ = (1/2,17) \text{ s}^{-1}$ e $\lambda_1^- = (1/0,47) \text{ s}^{-1}$. Desta forma, as curvas da integral dos picos em função de t_s serão descritas por

$$I_{PI} = A \exp\left(-\frac{t_s}{2,17}\right) + B \exp\left(-\frac{t_s}{0,47}\right), \quad (308)$$

$$I_{PPG} = C \exp\left(-\frac{t_s}{2,17}\right) + D \exp\left(-\frac{t_s}{0,47}\right) \text{ e} \quad (309)$$

$$I_{PI \rightarrow PPG, PPG \rightarrow PI} = E \left[\exp\left(-\frac{t_s}{2,17}\right) - \exp\left(-\frac{t_s}{0,47}\right) \right]. \quad (310)$$

em que A , B , C , D e E são os parâmetros a serem ajustados.

A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros de ajustes obtidos para os vários α 's. O Gráfico 14 mostra as curvas de troca e os ajustes realizados para α igual a 1. Apesar do sistema não ser realmente um sistema de dois sítios, se aproxima muito bem. Por problema da transformação inversa, nota-se que somente a partir do oitavo ponto aparecem os picos fora da diagonal. No método de inversão, a regularização privilegia os picos da diagonal que são muito mais intensos que os picos de troca. Conforme os picos da diagonal vão perdendo intensidade, propicia observar os picos fora da diagonal.

Tabela 3 - Parâmetros de ajustes das curvas de trocas para vários α 's, utilizando o modelo aproximado de dois sítios.

α	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
1	46,45±0,06	0,52±0,08	0±2	54±2	1,28±0,04
10	47,14±0,06	0,09±0,09	0±2	54±2	1,03±0,05
100	47,5±0,1	0,0±0,2	0±2	55±3	1,09±0,03

Fonte: Elaborada pelo autor.

Gráfico 14 - Ajuste da integral dos picos de troca para α igual a 1, utilizando um modelo de dois sítios. Mesmo que o sistema não seja verdadeiramente dois sítios, o modelo ainda sim se ajuda muito bem.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Tabela 3, se conclui que os parâmetros B e C são nulos, ou seja, o sistema se encontra na condição de que $k_{PI \rightarrow PPG, PPG \rightarrow PI} \ll 1/T_{1,2}^{PI, PPG}$, Equações 297 a 300. Portanto,

$$A = 2M_0^{PI}, \quad (311)$$

$$D = 2M_0^{PPG} \text{ e} \quad (312)$$

$$E = \frac{2k_{PI \rightarrow PPG} M_0^{PI}}{\left(\frac{1}{\tilde{T}_1^{PPG}} - \frac{1}{\tilde{T}_1^{PI}} \right)} = \frac{2k_{PPG \rightarrow PI} M_0^{PPG}}{\left(\frac{1}{\tilde{T}_1^{PPG}} - \frac{1}{\tilde{T}_1^{PI}} \right)}. \quad (313)$$

Desta forma, as taxas de troca foram determinadas fazendo a razão E/A e E/D e estão apresentadas na Tabela 4 para os vários valores de α 's.

Tabela 4 - Taxas de troca, k 's, e tempos característicos de troca, $\tau = 1/k$, obtidos para diferentes valores de α 's que aproximam para o sistema de dois sítios.

α	$k_{PI \rightarrow PPG} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{PPG \rightarrow PI} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
1	$0,046 \pm 0,002$	$0,040 \pm 0,003$
10	$0,036 \pm 0,002$	$0,032 \pm 0,003$
100	$0,038 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,003$
α	$\tau_{PI \rightarrow PPG} \text{ (s)}$	$\tau_{PPG \rightarrow PI} \text{ (s)}$
1	$21,7 \pm 0,9$	25 ± 2
10	28 ± 2	31 ± 3
100	$26,3 \pm 0,7$	30 ± 3

Fonte: Elaborada pelo autor.

O tempo característico de troca obtido, $\tau = 1/k$, foi de aproximadamente 25 e 29 s para $PI \rightarrow PPG$ e $PPG \rightarrow PI$, respectivamente. Multiplicar a taxa de troca, k , pela

magnetização do sítio, M_0 , informa a quantidade de spins, moléculas de águas, que migram de um poro para outro num intervalo de tempo. Como perspectivas futuras, esse número pode estar correlacionado com a permeabilidade do meio. Ou pode ser utilizado como comparação direta entre amostras diferentes, utilizando os mesmo parâmetros experimentais, para concluir quais amostras são mais eficientes para a troca.

9.5 RESULTADOS T_2 -FILTERED T_2 - T_2 EXCHANGE (T_2 F-TREx)

Para iniciar os estudos do experimento T_2 F-TREx, é interessante observar o comportamento da distribuições de $\tilde{T}_2$ em função do tempo de filtro, t_f (n_f). Então, no campo de 2 T, com tempo entre ecos de 150 μ s, aquisição a cada dois ecos totalizando 80000 pontos no decaimento e com execução de 8 médias, foi realizada a T_2 F-TREx com t_s igual a 20 ms para 9 valores de filtros, n_f de 10 a 12000 ecos espaçados logarithmicamente. Desta forma, realizando as inversões dos decaimentos unidimensionais através do método UPEN com regularização de segunda derivada, as distribuições de $\tilde{T}_2$ com 100 pontos foram obtidas, Gráfico 15.

Gráfico 15 - Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função do filtro, t_f . À esquerda são as distribuições obtidas com α igual 500, aproximando o sistema para dois sítios, e à direita para α igual a 10, resultando em três sítios. Nota-se que com o aumento do filtro, os picos de menores $\tilde{T}_2$ vão sendo mais atenuados que os picos de maiores $\tilde{T}_2$. A partir de certos filtros, alguns sítios são totalmente suprimidos. As distribuições em destaque são as que foram escolhidas para posteriormente realizar a evolução para t_s .

Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento do filtro para o sistema com dois e três sítios, α 's 500 e 10 respectivamente, são similares. Conforme a evolução do tempo t_f , n_f , os picos com menores $\tilde{T}_2$ vão sendo mais atenuados que os picos de $\tilde{T}_2$ maiores. Depois de certos valores de filtros, alguns sítios têm a magnetização totalmente suprimida com magnetização ainda presente em outros.

Para o caso de dois sítios, foi escolhido o filtro realizado com 2906 ecos, o primeiro filtro que a magnetização do sítio PPG foi totalmente suprimida, Gráfico 15. Assim, foi realizada a execução do T₂F-TREx para 30 valores de t_s de 20 ms a 16 s, separados logarithmicamente, mesmo valores para o experimento TREx.

No Gráfico 16 é mostrada as distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para o filtro com 2906 ecos, obtidas pelo método UPEN. Como era esperado, o sítio PPG totalmente suprimido reaparece com a evolução de t_s , sinalizando a troca. Já o sítio PI só decai devido à relaxação longitudinal, também o motivo que desaparece com o pico de troca para t_s longo.

Gráfico 16 - Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para o filtro de 2906 ecos. Inicialmente a magnetização do sítio PPG está totalmente suprimida pelo filtro e, com a evolução de t_s , reaparece sinalizando a troca. O pico PI só vai perdendo intensidade devido a relaxação longitudinal.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Realizando a integral dos picos nas distribuições de $\tilde{T}_2$ e alocando em função de t_s , foram construídas as curvas de troca, Gráfico 17. Essas podem ser ajustadas através do modelo de dois sítios para o experimento T₂F-TREx, Equações 301 a 304. Portanto, como anteriormente aplicado no TREx, Equações 308 a 310, agora as curvas de trocas podem ser ajustadas por

$$I_{PI} = A \exp(-t_s / 2,17) \text{ e} \quad (314)$$

$$I_{PI \rightarrow PPG} = B \left[\exp\left(-\frac{t_s}{2,17}\right) - \exp\left(-\frac{t_s}{0,47}\right) \right], \quad (315)$$

em que $A = 2M_0^a \exp(-R_2^a t_f)$ e $B = \frac{2k_{PI \rightarrow PPG} M_0^{PI}}{\left(\frac{1}{\tilde{T}_1^{PPG}} - \frac{1}{\tilde{T}_1^{PI}}\right)} \exp(-R_2^a t_f)$. Nota-se que é possível obter

$k_{PI \rightarrow PPG}$ pela razão B / A .

Gráfico 17 - Gráfico das curvas de troca para α igual a 500. Os ajustes utilizando o modelo de dois sítios ficou similar tanto para o TREx quanto para o T₂F-TREx.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para α igual a 500, Gráfico 17, o ajuste foi de $A = (35,84 \pm 0,04)\%$ e $B = (1,15 \pm 0,05)\%$, Equações 314 e 315. Através da razão destes, determinou-se a taxa de troca $k_{PI \rightarrow PPG} = (0,032 \pm 0,002) \text{ s}^{-1}$ e tempo característico de troca, $\tau_{PI \rightarrow PPG} = 1 / k_{PI \rightarrow PPG}$, de $(31 \pm 2) \text{ s}$, valor próximo aos 25 s obtidos pelo TREx. É importante lembrar que mudanças nos valores de α , mesmo que aproximando para dois sítios, resultam em pequenas diferenças na determinação da taxa de troca

Para esse único filtro com 30 valores de t_s e 8 médias, o experimento T₂F-TREx foi executado em aproximadamente 3 horas que, comparado as 90 horas do TREx, representa uma execução 30 vezes mais rápida, uma excelente vantagem. Portanto, para um único filtro o T₂F-TREx conseguiu também determinar a taxa de troca com muito menos tempo de experimento.

Outra idéia para aplicar a T₂F-TREx foi realizar vários filtros, $n_f = [10, 106, 1129, 7480]$, e fazer o ajuste simultâneo das curvas de troca utilizando o modelo completo de troca, sem aproximações, Equação 280. O Gráfico 18 mostra as distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para os 4 filtros e as respectivas curvas de troca. Nota-se que para o filtro de 1129 ecos o pico correspondente o PPG foi duplicado, sinalizando claramente que não é um sistema de dois sítios. Contudo, foram considerados os dois como pertencendo ao PPG para construção das curvas de troca.

Gráfico 18 - Distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s para 4 filtros, aproximação de dois sítios. O ajuste simultâneo das curvas de troca permite uma maior estabilidade para o método de ajuste. Nota-se que no filtro de 1129 ecos o pico referente ao sítio PPG está duplicado, uma assinatura de que realmente o sistema não é de dois sítios.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os valores aparentes do mapa de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ como os valores reais, Tabela 2, foram construídas as matrizes $\bar{M}_0$, $\bar{R}_1$ e $\bar{R}_2$. $\bar{K}$ foi construída considerando taxas de troca baixas, quase ausência de troca. Assim, pela Equação 280, foram obtidas as curvas de trocas teóricas para cada filtro, e comparadas as obtidas experimentalmente. Depois, através do método *trust-region*, as matrizes $\bar{M}_0$, $\bar{R}_1$, $\bar{R}_2$ e $\bar{K}$ foram sendo reajustadas para a melhor convergência das curvas teóricas com os resultados experimentais. Esse foi o método utilizado para o ajuste simultâneo das curvas de troca, ajustes mostrados no Gráfico 18, os quais resultaram em parâmetros de ajustes apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Lista de parâmetros de ajustes obtidos através do método de ajuste simultâneo das curvas de trocas dos 4 filtros, para o sistema de dois sítios.

$T_1^{PI}(s)$	$T_2^{PI}(s)$	$M_0^{PI}(\%)$	$\tau_{PI \rightarrow PPG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PI}(s)$	$\tilde{T}_2^{PI}(s)$
2,53	1,41	52	33	2,35	1,35
$T_1^{PPG}(s)$	$T_2^{PPG}(s)$	$M_0^{PPG}(\%)$	$\tau_{PPG \rightarrow PI}(s)$	$\tilde{T}_1^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PPG}(s)$
0,76	0,051	48	30	0,53	0,051

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se observa no Gráfico 18, as curvas teóricas se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais. Os parâmetros $\tilde{T}_1$'s e $\tilde{T}_2$'s ajustados, Tabela 5, foram próximos aos obtidos experimentalmente, Tabela 2, assim como o tempo característico de troca, 33 s, é da ordem de grandeza do obtido pelo TREx, 25 s. Portanto, se conclui que a execução simultânea pode ser utilizada como uma técnica para ajuste de vários sítios.

Para analisar a estabilidade do T₂F-TREx, para os mesmos 4 filtros, foram obtidas as distribuições de $\tilde{T}_2$ para $\alpha = 1$, aproximação para sistema de três sítios. No Gráfico 19 são mostradas as distribuições de $\tilde{T}_2$ em função de t_s em que se observa a evolução coerente para os três sítios, o que permitiu construir as curvas de troca. Utilizando o mesmo método descrito anteriormente, foi realizado o ajuste simultâneo agora para o sistema com três sítios. A Tabela 6 apresenta os parâmetros resultados do ajuste.

Observa-se que o ajuste de três sítios se aproxima mais aos dados experimentais que o ajuste com dois sítios. A taxa de troca de PI para PPG ou PPG para PI agora determinada, ainda foi da ordem dos 30 s. Isso se deve ao fato dos sítios PI e PPG serem dominantes no sistema. As trocas com os PSG são mais difíceis de interpretar, uma vez que o pico PSG é resultado da fusão dos sítios PSGn e PSGe.

Tabela 6 - Lista de parâmetro de ajuste obtidos através do método de ajuste simultâneo das curvas de trocas dos 4 filtros, para o sistema de três sítios.

$T_1^{PI}(s)$	$T_2^{PI}(s)$	$M_0^{PI}(\%)$	$\tau_{PI \rightarrow PSG}(s)$	$\tau_{PI \rightarrow PPG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PI}(s)$	$\tilde{T}_2^{PI}(s)$
2,51	1,57	47	37	29	2,22	1,44
$T_1^{PSG}(s)$	$T_2^{PSG}(s)$	$M_0^{PSG}(\%)$	$\tau_{PSG \rightarrow PI}(s)$	$\tau_{PSG \rightarrow PPG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PPG}(s)$
1,40	0,41	4	4	3	0,74	0,32
$T_1^{PPG}(s)$	$T_2^{PPG}(s)$	$M_0^{PPG}(\%)$	$\tau_{PPG \rightarrow PI}(s)$	$\tau_{PPG \rightarrow PSG}(s)$	$\tilde{T}_1^{PPG}(s)$	$\tilde{T}_2^{PPG}(s)$
0,55	0,039	49	30	29	0,52	0,039

Fonte: Elaborada pelo autor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com α menor, é possível observar a evolução coerente dos cinco sítios, permitindo até a construção das curvas de troca. Porém, para os resultados da cerâmica, pequenas variações em α , alterava significativamente as taxas de troca ajustadas.

9.6 EXECUÇÃO SIMULTÂNEA T₂F-TREX E SR-CPMG

Como discutido no Capítulo 7, foi também proposto para esse trabalho obter o sinal do SR-CPMG através dos experimentos TREx ou T₂F-TREx, Equações 259 e 281. O método foi realizar a execução do T₂F-TREx normalmente, porém guardando separadamente os ciclos com fase diferentes.

A soma, dos ciclos separados, resultou no sinal T₂F-TREx apresentados e discutidos anteriormente para 4 filtros. Agora, realizada a subtração dos ciclos, foram obtidos os sinais do SR-CPMG, Gráfico 20. Também foi proposto obter o mapa $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ através do filtro curto, Equação 281, da soma normal dos ciclos. Aplicando a 2D-IFI com $\alpha = 100$ e os mesmo parâmetros utilizados na seção 9.2, foram obtidas os mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$, Gráfico 20.

Observando os mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$, nota-se uma ótima coerência entre eles. Existe apenas uma incerteza para os tempos curtos de $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$ que ocorre pelo fato do primeiro ponto da dimensão indireta ser 20 ms. Para melhor efeito de comparação, as projeções dos mapas estão apresentadas no Gráfico 21. Através dessas distribuições de $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$, melhor se visualiza a concordância entre os resultados. O que mais variou foi o método de filtro curto que pode ser um efeito da transformação inversa, dados que estas utilizam *kernels* diferentes.

Essa comparação direta do resultado do experimento SR-CPMG com os resultados das subtrações dos ciclos e da soma com filtro curto permitiu validar a execução simultânea. Em outras palavras, os experimentos TREx e T₂F-TREx realmente possuem embutido a informação de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$.

Gráfico 20 - Mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ obtidos do experimento SR-CPMG original, da subtração dos ciclos do T_2 F-TREx para 4 filtros e da soma para o filtro curto, 10 ecos. Nota-se uma boa concordância entre os mapas, a menos para os menores tempos $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$ que há uma maior incerteza porque o primeiro ponto na dimensão indireta é em 20 ms.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 21 - Distribuições de $\tilde{T}_1$ e $\tilde{T}_2$ obtidas das projeções dos mapas $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ do Gráfico 20.

Fonte: Elaborado pelo autor.

10 CONCLUSÃO

O trabalho de doutorado aqui apresentado teve como objetivo principal validar duas propostas inovadoras da área, a técnica denominada T₂F-TREx e sua execução simultânea obtendo o sinal SR-CPMG. O método para validar foi realizar esses experimentos propostos para um meio poroso artificial e, então, compará-los as versões originais.

A implementação da técnica T₂F-TREx para o meio poroso artificial de alumina conseguiu validar esse método proposto e ainda possibilitou demonstrar algumas limitações e discutir algumas vantagens em relação a técnica original TREx. Trabalhando com dois sítios para a TREx, obteve-se um tempo característico de troca próximo ao obtido para um único filtro da T₂F-TREx. O ganho de velocidade da T₂F-TREx em relação TREx vai depender do número de pontos na dimensão indireta da TREx comparado com o número de filtros da T₂F-TREx. Para o caso de 30 pontos na direção indireta da TREx, 30 valores de t_s e 8 médias, foram gastos aproximadamente 90 horas para execução da TREx e, considerando apenas um filtro para os mesmos 30 valores de t_s e 8 médias, foi realizado em 3 horas, uma execução 30 vezes mais rápida.

Outra vantagem da T₂F-TREx, em relaxação a TREx, foi a estabilidade em observar o efeito de troca, ainda não conclusivo se é a estabilidade devido aos métodos de inversão ou algum efeito ainda não muito bem compreendido dos experimentos. Devido a relações entre as intensidades de magnetizações dos sítios, para a TREx apenas foi observado a evolução consistente dos picos de trocas trabalhando com dois sítios, enquanto que na T₂F-TREx, foi possível ver a evolução de até três sítios com estabilidade nos ajustes das curvas de trocas. Na T₂F-TREx, também foi possível observar a evolução dos cinco sítios, contudo, o ajuste simultâneo para tantos parâmetros se tornava instável, pequenas mudanças na escolha do α alteravam significativamente os parâmetros de ajuste.

A segunda parte dos resultados correspondeu na análise comparativa dos mapas de correlação $\tilde{T}_1 - \tilde{T}_2$ obtidos pela T₂F-TREx para vários filtros, execução simultânea proposta, com os mapas obtidos do experimento original SR-CPMG. A concordância entre as intensidades e posições dos picos demonstraram que, realmente, os ciclos da T₂F-TREx adquiridos separadamente e a posterior subtração destes, resultam no sinal SR-CPMG.

O ganho de tempo experimental da T₂F-TREx em relação ao TREx, torna essa uma possível técnica para aplicação em ferramentas de perfilagem de poços de óleo e gás. Com a possibilidade da execução simultânea, o T₂F-TREx torna-se ainda mais atrativo.

As sugestões para trabalhos futuros na área são: comparar a T_2F -TREx com a T_1F -TREx, desenvolvida por outro grupo de pesquisa e apresentada na teoria, mas não estudada aqui neste trabalho de doutorado, tentar conectar as taxas de troca com a permeabilidade do meio poroso e otimizar os parâmetros experimentais, números de t_s e filtros, para a aplicação rápida em *well-logging*.

REFERÊNCIAS

- 1 DUNN, K.-J.; BERGMAN, D. J.; LATORRACA, G. A. **Nuclear magnetic resonance: petrophysical and logging applications**. Amsterdam: Pergamon, 2002. 293p. (Handbook of geophysical exploration. Seismic exploration ; v. 32).
- 2 SIGMUND, E. E. et al. Diffusion-based MR methods for bone structure and evolution. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 59, n. 1, p. 28-39, 2008.
- 3 DEL COLLE, R.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1161-1168, 2011.
- 4 D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear**. 2011. 168p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 5 ANDREETA, M. B. **Programação de um sistema de controle de RF e aquisição de dados para um espectrômetro de RMN de baixo custo**. 2012. 150p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 6 SOUZA, A. A. DE. **Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por ressonância magnética nuclear**. 2012. 236p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 7 OLIVEIRA-SILVA, R. **Utilização da RMN no estudo de rochas reservatório siliciclásticas**. 2014. 207p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 8 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.
- 9 OLIVEIRA, É. L. **Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem computacional da RMN**. 2015. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 10 GLOVER, P. W. J.; ZADJALI, I. I.; FREW, K. A. Permeability prediction from MICP and NMR data using an electrokinetic approach. **Geophysics**, v. 71, n. 4, p. 49-60, 2006.
- 11 MCDONALD, P. J. et al. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study. **Physical Review E**, v. 72, n. 1, p. 11409, 2005.
- 12 WASHBURN, K. E.; CALLAGHAN, P. T. Tracking pore to pore exchange using relaxation exchange spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 17, p. 175502, 2006.

- 13 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.
- 14 D'EURYDICE, M. N. et al. T2-filtered T2-T2 exchange NMR. **The Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 20, p. 204201, 2016.
- 15 VENKATARAMANAN, L.; SONG, Y.-Q.; HÜRLIMANN, M. D. Solving fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions. **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 50, n. 5, p. 1017-1026, 2002.
- 16 MONTEILHET, L. et al. Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional T2-T2 nuclear magnetic resonance relaxometry. **Physical Review E**, v. 74, n. 6, p. 61404, 2006.
- 17 MITCHELL, J. et al. Validation of NMR relaxation exchange time measurements in porous media. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 23, p. 234701, 2007.
- 18 DORTCH, R. D.; HORCH, R. A; DOES, M. D. Development, simulation, and validation of NMR relaxation-based exchange measurements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 16, p. 164502, 2009.
- 19 FLEURY, M.; SOUALEM, J. Quantitative analysis of diffusional pore coupling from T2-store-T2 NMR experiments. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, n. 1, p. 250-259, 2009.
- 20 MITCHELL, J. et al. Nuclear magnetic resonance relaxation and diffusion in the presence of internal gradients: the effect of magnetic field strength. **Physical Review E**, v. 81, n. 2, p. 26101, 2010.
- 21 LANDEGHEM, M. et al. Analysis of Multisite 2D Relaxation Exchange NMR. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 36A, n. 3, p. 153-169, 2010.
- 22 DORTCH, R. D. et al. Characterizing inter-compartmental water exchange in myelinated tissue using relaxation exchange spectroscopy. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 70, n. 5, p. 1450-1459, 2013.
- 23 SCHWARTZ, L. M. et al. Modeling two-dimensional magnetic resonance measurements in coupled pore systems. **Physical Review E**, v. 88, n. 3, p. 32813, 2013.
- 24 SONG, R. et al. The robust identification of exchange from T2-T2 time-domain features. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 265, p. 164-171, 2016. doi: 10.1016/j.jmr.2016.02.001
- 25 CALLAGHAN, P. T. **Principles of nuclear magnetic resonance microscopy**. Oxford: Clarendon Press, 1991. 492p.
- 26 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1961. 599p.

- 27 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance with examples from solid state physics**. New York: Harper & Row, 1963. 246p.
- 28 LEVITT, M. **Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. 714p.
- 29 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 544p.
- 30 STERN, O. Ein weg zur experimentellen prüfung der richtungsquantelung im magnetfeld. **Zeitschrift für Physik**, v. 7, n. 1, p. 249-253, 1921.
- 31 GERLACH, W.; STERN, O. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. **Zeitschrift für Physik**, v. 9, n. 1, p. 349-352, 1922.
- 32 PHIPPS, T. E.; TAYLOR, J. B. The magnetic moment of the hydrogen atom. **Physical Review**, v. 29, n. 2, p. 309-320, 1927.
- 33 CHODOS, A. This Month in Physics History - January 1925: Wolfgang Pauli announces the exclusion principle. **APS News**, v. 16, n. 1, 2007. Disponível em: <<https://www.aps.org/publications/apsnews/200701/history.cfm>>. Acesso em: 23 jan. 2016
- 34 FRISCH, R.; STERN, O. Über die magnetische ablenkung von wasserstoffmolekülen und das magnetische moment des protons. I. **Zeitschrift für Physik**, v. 85, n. 1, p. 4-16, 1933.
- 35 ESTERMANN, I.; STERN, O. Über die magnetische ablenkung von wasserstoffmolekülen und das magnetische moment des protons. II. **Zeitschrift für Physik**, v. 85, n. 1, p. 17-24, 1933.
- 36 RABI, I. I.; KELLOGG, J. M. B.; ZACHARIAS, J. R. The magnetic moment of the proton. **Physical Review Letters**, v. 46, n. 3, p. 157-163, 1934.
- 37 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. 3rd. ed. Oxford: Oxford University Press, 1996. 562p.
- 38 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. **Quantum mechanics**. New York: Wiley, 1991. v.1. 914p.
- 39 RABI, I. I. et al. A new method of measuring nuclear magnetic moment. **Physical Review**, v. 53, n. 4, p. 318-318, 1938.
- 40 BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 8, p. 460-474, 1946.
- 41 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679-712, 1948.
- 42 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. 2nd. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. 1012p.

- 43 PEEBLES, P. Z. **Probability, random variables, and random signal principles**. 2nd. ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 349p.
- 44 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950.
- 45 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630-638, 1954.
- 46 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.
- 47 SONG, Y.-Q. et al. T1-T2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional laplace inversion. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 154, n. 2, p. 261-268, 2002.
- 48 HILLS, B. et al. T1-T2 correlation analysis of complex foods. **Applied Magnetic Resonance**, v. 26, n. 4, p. 543-560, 2004.
- 49 REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. New York: McGraw-Hill, 1965. 650p.
- 50 TORREY, H. C. Bloch equations with diffusion terms. **Physical Review**, v. 104, n. 3, p. 563-565, 1956.
- 51 STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependant field gradient. **Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 1, p. 288-292, 1965.
- 52 KÄRGER, J.; PFEIFER, H.; HEINK, W. Principles and application of self-diffusion measurements by nuclear magnetic resonance. **Advances in Magnetic Resonance**, v. 12, p. 1-89, 1988.
- 53 COTTS, R. M. et al. Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 83, n. 2, p. 252-266, 1989.
- 54 JOHNSON JR., C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 34, n. 3-4, p. 203-256, 1999.
- 55 LOSKUTOV, V. V.; SEVRIUGIN, V. A. A novel approach to interpretation of the time-dependent self-diffusion coefficient as a probe of porous media geometry. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 230, p. 1-9, 2013. doi:10.1016/j.jmr.2013.01.004.
- 56 MITRA, P. P. et al. Diffusion propagator as probe of the structure of porous media. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 24, p. 3555-3558, 1992.
- 57 WASHBURN, K. E. **Novel multidimensional inverse laplace nuclear magnetic resonance spectroscopy techniques**. 2008. 238p. Ph. D. (Doctor of Philosophy in Physics) - Victoria University of Wellington, Wellington, 2008.

- 58 TANNER, J. E. Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies. **Journal of Chemical Physics**, v. 52, n. 5, p. 2523–2526, 1970.
- 59 KARLICEK JR., R. F.; LOWE, I. J. A modified pulsed gradient technique for measuring diffusion in the presence of large background gradients. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 37, n. 1, p. 75–91, 1980.
- 60 WU, D.; CHEN, A.; JOHNSON, C. S. An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses. **Journal of Magnetic Resonance A**, v. 115, n. 2, p. 260-264, 1995.
- 61 SUN, P. Z.; SELAND, J. G.; CORY, D. Background gradient suppression in pulsed gradient stimulated echo measurements. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 161, n. 2, p. 168-173, 2003.
- 62 GALVOSAS, P.; STALLMACH, F.; KÄRGER, J. Background gradient suppression in stimulated echo NMR diffusion studies using magic pulsed field gradient ratios. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 166, n. 2, p. 164-173, 2004.
- 63 HSU, W.-F.; LI, X.; FLUMERFELT, R. W. Wettability of porous media by NMR relaxation methods. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, Washington, **Proceedings...**Washington: SPE, 1992. p. 1027-1037.
- 64 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 26, n. 1, p. 17-24, 1977.
- 65 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical Review A**, v. 19, n. 6, p. 2446-2453, 1979.
- 66 GLASEL, J. A.; LEE, K. H. On the interpretation of water nuclear magnetic resonance relaxation times in heterogeneous systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, n. 4, p. 970-978, 1974.
- 67 HÜRLIMANN, M. D. Effective gradients in porous media due to susceptibility differences. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 131, n. 2, p. 232-240, 1998.
- 68 AUDOLY, B. et al. Correlation functions for inhomogeneous magnetic field in random media with application to a dense random pack of spheres. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 164, n. 1, p. 154-159, 2003.
- 69 SONG, Y.-Q. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. **Concepts in Magnetic Resonance A**, v. 18, n. 2, p. 97-110, 2003.
- 70 SONG, Y.-Q.; RYU, S.; SEN, P. N. Determining multiple length scales in rocks. **Nature**, v. 406, p. 178-181, 2000. doi:10.1038/35018057.
- 71 MITRA, P. P.; SEN, P. N. Effects of microgeometry and surface relaxation on NMR pulsed-field-gradient experiments: simple pore geometries. **Physical Review B**, v. 45, n. 1, p. 143-156, 1992.

- 72 MITRA, P. P.; SEN, P. N.; SCHWARTZ, L. M. Short-time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media. **Physical Review B**, v. 47, n. 14, p. 8565-8574, 1993.
- 73 SCHWARTZ, L. M.; SEN, P. N.; MITRAL, P. P. Simulations of pulsed field gradient spin-echo measurements in porous media. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 12, n. 2, p. 241-244, 1994.
- 74 HÜRLIMANN, M. D.; LATOUR, L. L.; SOTAK, C. H. 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.
- 75 SLIJKERMAN, W. F. J.; HOFMAN, J. P. Determination of surface relaxivity from NMR diffusion measurements. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5/6, p. 541-544, 1998.
- 76 BUTLER, J. P.; REEDS, J. A.; DAWSON, S. V. Estimating solutions of first kind integral equations with nonnegative constraints and optimal smoothing. **SIAM Journal on Numerical Analysis**, v. 18, n. 3, p. 381-397, 1981.
- 77 ISTRATOV, A. A.; VYVENKO, O. F. Exponential analysis in physical phenomena. **Review of Scientific Instruments**, v. 70, n. 2, p. 1233-1257, 1999.
- 78 BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 132, n. 1, p. 65-77, 1998.
- 79 BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data - II. data spacing, T-2 data, systematic data errors, and diagnostics. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 147, n. 2, p. 273-285, 2000.
- 80 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.
- 81 PROVENCHER, S. W. 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.
- 82 ZHI-MIN, J.; WEI-MIN, W. A method of choosing the optimal number of singular values in the inverse laplace transform for the two-dimensional NMR distribution function. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 1, p. 10201, 2013.
- 83 MITCHELL, J.; CHANDRASEKERA, T. C.; GLADDEN, L. F. Numerical estimation of relaxation and diffusion distributions in two dimensions. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 62, p. 34-50, 2012. doi: 10.1016/j.pnmrs.2011.07.002.
- 84 SILVEIRA, Z. C. et al. Ceramic matrices applied to aerostatic porous journal bearings: material characterization and bearing modeling. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 201-211, 2010.