Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Rodrigo de Oliveira Silva

Utilização da RMN no estudo de
rochas reservatório siliciclásticas

São Carlos
2014

Rodrigo de Oliveira Silva

Utilização da RMN no estudo de rochas reservatório siliciclásticas

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

2014

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

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

Oliveira-Silva, R.

Utilização da RMN no estudo de rochas reservatório siliciclásticas / Rodrigo de Oliveira Silva; orientador Tito José Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos, 2014.

207 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

1. RMN. 2. RMN em meios porosos. 3. Rochas siliciclásticas. 4. Estudo de Rochas. I. Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais
Antonio e Maria Madalena, ao meu
irmão Rafael, à minha esposa Nilza
e ao meu filho Lucas.*

AGRADECIMENTOS

Como em qualquer trabalho nada se realiza apenas com a força do pensamento, sempre é necessário o apoio intelectual, os braços para desenvolvê-los, equilíbrio emocional e espiritual e muita persistência. Desta maneira, gostaria de agradecer:

À Deus por me dar equilíbrio espiritual, e por colocar em minha volta pessoas tão dispostas a ajudar da maneira necessária.

Ao meu orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba, por todo o seu apoio, nos trabalhos que realizamos até o momento, e nos muitos outros que virão. Obrigado pela oportunidade de trabalhar ao seu lado e pela sua amizade.

Ao meu amigo Dr. André Alves de Souza, pesquisador da Schlumberger do Brasil, por todo o seu apoio, discussões e amizade.

Aos meus amigos do Grupo de Ressonância Arthur Gustavo de Araújo Ferreira, Camila Cardoso, Celso Donizetti de Souza Filho, Charlie Oncebay Segura, Christian Rivera Ascona, Daniel Cesar Braz, Elton Montrazi, Everton Oliveira, Jefferson Esquina Tsushida, Marcel Nogueira d'Euridyce, Marcos Albarracin, Marcos de Oliveira Junior, Mariane Barsi Andreeta, Millena Logrado, Reinaldo Cesar, Roberson Saraiva Polli e Willian Trevizan.

Aos técnicos do grupo de ressonância Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim, Dr. Edson Luiz Gea Vidoto, João Gomes da Silva Filho, Dr. José Fernando de Lima e Odir Adolfo Canevarollo.

Ao Prof. Dr. Ricardo Ivan Ferreira da Trindade do Instituto de Astronomia, Geociências e Ciências Atmosféricas (IAG) e também e ao Prof. Dr. Renato Paes de Almeida do Instituto de Geociências (IGC), ambos os Institutos da Universidade de São Paulo (USP).

À pesquisadora Dra. Liliane Janikian Paes de Almeida por toda a sua dedicação na ajuda para realização deste trabalho e pela amizade.

Ao pesquisador Dr. Gelvam André Hartmann e ao Prof. Dr. Jairo Francisco Savian, por toda a sua ajuda e amizade.

Aos técnicos do IAG que me apoiaram nas medidas realizadas naquele Instituto, Daniele Brandt, Giovanni Moreira e Plínio Jaqueto.

Ao Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo do Departamento de Engenharia dos Materiais da USP de São Carlos pelos experimentos efetuados no seu laboratório.

Ao técnico Luíz Adalberto Penazzi do Departamento de Engenharia Mecânica da USP de São Carlos, pelo apoio.

Ao técnico Geraldo José Mangerona Frigo do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da USP de São Carlos pelo apoio.

Aos meus pais Antonio e Maria Madalena, e ao meu irmão Rafael pelo apoio e compreensão.

À minha esposa Nilza e ao meu filho Lucas, por todo carinho, amor e compreensão.

Aos demais familiares e amigos, que tenham contribuído de alguma maneira para a realização deste trabalho e não foram citados.

Ao Instituto de Física de São Carlos por todo o apoio com sua infra-estrutura e pelo conhecimento a mim passado através de seus professores.

E finalmente, às agências financiadoras dos projetos deste grupo de pesquisa, CNPq, CAPES e FAPESP.

RESUMO

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.

Este trabalho foi desenvolvido utilizando-se rochas reservatório siliciclásticas provenientes de afloramentos brasileiros, pertencentes ao Grupo Guaritas (Caçapava do Sul e Pinheiro Machado - RS) e à Formação Pirambóia (Rio Claro - SP), com o objetivo de se obter suas características petrofísicas. As amostras são provenientes de diferentes fácies eólicas e pluviais, com características semelhantes a reservatórios de água e hidrocarbonetos. Foram utilizados experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), intrusão de mercúrio, susceptibilidade magnética, análise de lâmina petrográfica e Espectroscopia de Fluorescência de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) para a análise das amostras. Apesar de serem provenientes de sistemas deposicionais similares, a correlação entre os resultados demonstrou que a diagênese tem importante papel no desenvolvimento dos reservatórios, influenciando na porosidade e permeabilidade das amostras. Foi demonstrado que a susceptibilidade magnética possui correlação com as quantidades de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 , onde o Al_2O_3 está relacionado com a quantidade de argila das amostras (aluminossilicatos). Através dos resultados de RMN foi possível estimar a susceptibilidade magnética das amostras através da largura de linha espectral em baixo campo. As estimativas de porosidade e tamanhos de poros via RMN demonstraram compatibilidade com as análises das lâminas e experimentos de intrusão de mercúrio. Com os experimentos de RMN bidimensionais $T_1 \times T_2$, foi mostrado que há uniformidade na relaxação, devido aos mapas de correlação serem aproximadamente paralelos à diagonal dos mapas 2D. Nos experimentos $D \times T_2$ há a correlação entre a distribuição de tempos de relaxação e coeficientes de difusão, demonstrando que, em muitos casos, há restrição de difusão translacional das moléculas do fluido. Para estimar a permeabilidade das rochas foi utilizado o modelo desenvolvido por pesquisadores da *Schlumberger Doll Research* (SDR), amplamente aplicado na previsão da permeabilidade através de resultados obtidos pela RMN. Aplicando-o de maneira clássica, os resultados não foram plenamente satisfatórios, em função das características magnéticas das rochas estudadas. O coeficiente relaxatividade superficial foi calculado pela convolução entre a distribuição de tamanhos de poros da intrusão de mercúrio e a distribuição de

tempos de relaxação transversal. Este parâmetro foi utilizado como correção ao modelo SDR, entretanto, os resultados obtidos continuaram não satisfatórios. Foi proposta então a correção através da susceptibilidade magnética, tanto medida pelo susceptômetro quanto estimada pela RMN. As utilizações dessas duas informações culminaram em melhores resultados para o valor das permeabilidades, com destaque para a RMN, desta maneira, propondo um novo método para estimar esse importante parâmetro das rochas reservatório. Com estes resultados podemos verificar a coesão entre os aspectos geológicos das amostras e a RMN, porém, as técnicas de RMN existentes empregadas ao estudo devem ainda ser aperfeiçoadas e novas devem ser desenvolvidas para o estudo de rochas reservatório que apresentam alta susceptibilidade magnética, um problema comum encontrado no estudo de rochas sedimentares por RMN.

Palavras-chave: RMN. Meios porosos. Rochas siliciclásticas. Rochas reservatório.

ABSTRACT

OLIVEIRA-SILVA, R. *Utilization of NMR in the study of siliciclastic reservoir rocks* 2014. 207p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2014.

The petrophysical characterization of siliciclastic reservoir rocks from Brazilian outcrops was the objective of this work. The samples were obtained from different eolian and pluvial facies of the Guaritas Group (Caçapava do Sul and Pinheiro Machado - RS) and Pirambóia Formation (Rio Claro -SP). Different methods were applied in order to study these samples: Nuclear Magnetic Resonance (NMR), mercury injection, magnetic susceptibility, petrographic thin sections analysis and Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDX). Despite the depositional similarities, the results indicate that permeability and porosity are affected by diagenetic processes which show that the diagenesis plays an important role at the development of these reservoirs. It was shown the correlation between magnetic susceptibility and the amounts of Fe_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 were the amount of Al_2O_3 is related with the quantity of clay (aluminosilicates). Magnetic susceptibilities were estimated using the linewidth obtained from NMR spectra (by FFTs of the FIDs) measured at low and homogeneous magnetic fields, obtaining good agreement with the bulk magnetic susceptibility. Porosity and pore size distributions determined by NMR, mercury injection and petrographic analysis were compatible. In the two-dimensional NMR experiment $T_1 \times T_2$ a diagonal behavior of relaxation time distributions was observed, indicating uniformity of relaxation mechanisms inside the samples. With $D \times T_2$ measurements, the transverse relaxation times were correlated with diffusion coefficients showing restricted diffusion in most samples. In order to predict permeability the model proposed by researchers from *Schlumberger Doll Research* (SDR), which uses NMR parameters, was applied. With the classical permeability SDR predictor the obtained results were not fully satisfactory, as consequence of the magnetic characteristics of the samples. In order to correct this predictor, surface relaxivity coefficients were determined by the superposition of T_2 and mercury injection pore diameter distributions nevertheless, these results were again unsatisfactory. Thus, a new correction method for the SDR permeability predictor was proposed using NMR and bulk magnetic susceptibilities. This approach improved considerably the permeability prediction, especially when using NMR-derived magnetic

susceptibilities. The consistency between NMR and geological properties of the samples was verified nevertheless, the used NMR techniques still need to be improved and new ones must be developed, in order to allow the study of reservoir rocks with high magnetic susceptibility.

Keywords: NMR. Porous media. Siliciclastic rocks. Reservoir rocks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ciclo rochoso simplificado, demonstrando a transformação recorrente entre os diferentes tipos de rochas.....	34
Figura 2 -	Modelo de caixa bipartida contendo moléculas que podem se mover devido à agitação molecular. a) uma barreira permite que as moléculas ocupem somente um dos lados da caixa. b) quando a barreira é retirada, as moléculas passam a ocupar ambos os lados.....	47
Figura 3 -	Modelo de caixa contendo moléculas marcadas. a) no instante inicial, as moléculas estão próximas. b) com o passar do tempo as moléculas marcadas difundem até ocupar todo o volume.	47
Figura 4 -	Diagrama demonstrando a conservação do número de moléculas durante a difusão. O número de moléculas que entra na região dz , é igual ao número de moléculas que entra na região através da superfície em z , menos o número de moléculas que sai pela superfície em $z + dz$	49
Figura 5 -	Transporte de moléculas marcadas através de um plano localizado em z . Somente moléculas com velocidade e distâncias suficientes passam pela superfície.	50
Figura 6 -	Efeito da presença de um campo magnético externo sobre um ensemble de momentos magnéticos. a) O campo magnético está desligado, a soma dos momentos magnéticos é nula. b) A presença do campo magnético orienta os momentos magnéticos, podendo resultar uma magnetização na direção do campo magnético.	54
Figura 7 -	a) Na presença de um campo magnético externo o momento magnético precessiona em torno da direção do campo magnético aplicado, analogamente ao movimento de peão devido a efeitos gravitacionais. b) considerando um conjunto de momentos magnéticos orientados paralelamente e anti-paralelamente ao campo magnético, como as direções dos momentos magnéticos são aleatórias no plano xy , não há componente de magnetização nesta direção.	56
Figura 8 -	Representação de um vetor V do ponto de vista do referencial girante x', y', z' , em relação ao referencial do laboratório x, y, z . A velocidade angular do	

referencial girante é ξ em torno do eixo z, portanto, x, x', y e y', pertencem ao mesmo plano.....	57
Figura 9 - Decomposição do campo magnético de rf oscilante, linearmente polarizado na direção x em duas componentes que giram em sentido contrário uma da outra.....	59
Figura 10 - Campo magnético total H_{total} , devido à aplicação de um campo de rf na direção x no sistema referencial girante.....	61
Figura 11 - No caso em que tanto o referencial girante quanto o campo magnético de rf estão na frequência de Larmor, o efeito de se ligar o campo magnético de rf é a rotação da magnetização em torno da direção de aplicação do campo ($\gamma > 0$).....	61
Figura 12 - Representação dos níveis de energia para um spin $I = 1/2$, na presença de um campo magnético H_0 . A diferença ΔE entre os dois níveis de energia representa um quantum de energia, e que está relacionada com a frequência de ressonância através da condição de Bohr.	65
Figura 13 - Comportamento da magnetização longitudinal devido a trocas de energia com a sua vizinhança com e sem a presença de um campo magnético. a) A partir do momento em que o campo magnético é ligado em $t = 0$ há um ganho na magnetização até seu valor de equilíbrio M_0 . b) A partir de $t = 0$ quando o campo magnético é desligado, há um decréscimo da magnetização para o valor de $M_z = 0$. Em ambas as figuras pode-se observar os tempos de relaxação longitudinais T_1 , e o valor da magnetização correspondente a cada caso.....	66
Figura 14 - a) A bobina de rf é colocada na direção perpendicular ao campo magnético externo. b) Sequência de pulsos formada por apenas um pulso de rf de 90° que leva a magnetização da direção longitudinal para o plano transversal xy. Após a aplicação do pulso se observa o decaimento da magnetização.....	69
Figura 15 - Experimento Inversão Recuperação utilizado para medida do tempo de relaxação longitudinal T_1 . Primeiramente é aplicado um pulso de inversão de 180° , e após um período de recuperação da magnetização longitudinal τ_1 um pulso de 90° é aplicado, levando a magnetização para o plano	

transversal para ser medido. São utilizados diferentes valores de τ_1 representados pelos pontos no gráfico à direita. 71

Figura 16 - Sequência de pulsos utilizada por Hahn para observação dos ecos de spins.

a) Esta sequência de pulsos é formada por dois pulsos de 90° , separados por um período de tempo τ , conhecido como tempo ao eco. b) i) na magnetização em equilíbrio, aplica-se um pulso de 90° que leva a magnetização ii) para o plano transversal. iii) a magnetização perde coerência durante o tempo ao eco, então iv) o segundo pulso de 90° é aplicado, os spins continuam sua evolução até que no instante τ após a aplicação do segundo pulso, v) ganham coerência de fase novamente..... 72

Figura 17 - Sequência de pulsos CPMG. a) após o pulso de 90° , é aplicada uma série de pulsos de 180° medindo-se os ecos formados entre cada pulso de 180° . b)

evolução da magnetização, i) a magnetização se encontra na longitudinal, o pulso de 90° é aplicado, ii) levando a magnetização para o plano transversal. iii) Durante o tempo ao eco τ_e há perda de coerência entre os momentos magnéticos nucleares, iv) o pulso de 180° , inverte os momentos que continuam a precessionar, até que v) voltem a ter coerência, quando é efetuada a medida de RMN. O ciclo se repete a partir do passo iii), até que a magnetização transversal relaxe. 73

Figura 18 - Sequência de pulsos de gradiente de campo e eco estimulado, após o pulso de 90° é aplicado um pulso de gradiente, G, que codifica espacialmente a magnetização o segundo pulso de 90° é aplicado levando a magnetização para o plano longitudinal, onde se espera um período de difusão τ_3 . Outro pulso de 90° é aplicado, a magnetização retorna para o plano transversal, é aplicado outro pulso de gradiente para decodificação do sinal, observa-se a intensidade do eco. 76

Figura 19 - Efeito da difusão para perda de coerência do sinal de RMN. a) supondo que os efeitos de difusão são minimizados, a aplicação do segundo pulso de gradiente elimina a ação do primeiro pulso de gradiente. b) quando os efeitos da difusão são expressivos, observa-se uma perda de coerência e deste modo uma diminuição da intensidade do sinal..... 77

Figura 19 - Efeito da difusão para perda de coerência do sinal de RMN. a) supondo que os efeitos de difusão são minimizados, a aplicação do segundo pulso de gradiente elimina a ação do primeiro pulso de gradiente. b) quando os efeitos da difusão são expressivos, observa-se uma perda de coerência e deste modo uma diminuição da intensidade do sinal..... 77

os efeitos de difusão são minimizados, a aplicação do segundo pulso de gradiente elimina a ação do primeiro pulso de gradiente. b) quando os efeitos da difusão são expressivos, observa-se uma perda de coerência e deste modo uma diminuição da intensidade do sinal..... 77

Figura 20 - Experimento $T_1 \times T_2$. O experimento inversão recuperação é concatenado ao experimento CPMG. No primeiro estágio desta sequência, a magnetização é invertida, evolui durante o tempo de recuperação τ_1 e a medida é efetuada utilizando o experimento CPMG.	78
Figura 21 - Experimento $D \times T_2$. Neste experimento é aplicada uma sequência de pulsos PFGST como preparação para a medida através do experimento CPMG.	79
Figura 22 - Experimento DDIF. a) observa-se o efeito da difusão na presença dos gradientes internos de campo, b) experimento de referência, os efeitos da difusão dos spins na presença de gradientes internos de campo são eliminados.	81
Figura 23 - Resultados do experimento DDIF. a) Observamos os resultados dos experimentos DDIF (D) e sua referência (R), calcula-se a separação entre as duas curvas (parâmetro a_0), b) é feita a subtração entre as duas medidas obtendo o sinal (S) e c) aplica-se a TIL para obter a distribuição de tamanhos de poros, através da transformação do eixo de tempo para diâmetros de poros, equação (54).	82
Figura 24 - Representação do movimento molecular no interior de um poro. Durante o movimento de difusão as moléculas de um líquido podem interagir com diferentes ambientes físico-químicos dentro de um poro, tais como, paredes, centros paramagnéticos e moléculas do próprio líquido com diferentes mobilidades.	84
Figura 25 - Regimes de difusão rápida e lenta. No regime de difusão rápida, o tempo de relaxação T_2 é uniforme dentro do poro, enquanto que no regime de difusão lenta, o tempo de relaxação varia.	86
Figura 26 - a) Representação do decaimento exponencial de poros com diferentes tamanhos, sua soma e b) respectivas TIL's.	87
Figura 27 - Correlação cruzada entre os resultados de intrusão de mercúrio e distribuição de T_2 . a) correlação inicial entre os dados, b) efetuando o deslocamento da distribuição de T_2 para a direita, a área sobreposta passa por um máximo, que determina o valor da relaxatividade, c) correlação final, corrigida pelo valor da relaxatividade.	90

Figura 28 - Locais do afloramento do Grupo Guaritas de onde foram retiradas as amostras, MD's Formação Pedra pintada e APT's Formação Pedra das Torrinhas.....	93
Figura 29 - Locais do afloramento Pirambóia de onde foram retiradas as amostras, nomeadas pelo prefixo PRB, e numeradas de 1 a 6.....	94
Figura 30 - Fotografias das amostras APT04B, 04E, 04F e 04G.....	95
Figura 31 - Fotografias das amostras APT08B, 08E, 08F e 08G.....	96
Figura 32 - Fotografias das amostras APT08H, 17A, 19A e 22A.....	97
Figura 33 - Fotografias das amostras MD123, 141, 142 e 145.....	98
Figura 34 - Fotografias das amostras PRB1, 2, 3 e 4.....	99
Figura 35 - Fotografias das amostras PRB5 e 6.....	100
Figura 36 - Exemplo da convergência do valor médio da porosidade em função do número de fotografias analisadas para a amostra MD123.....	101
Figura 37 - a) Exemplo de lâmina delgada utilizada para análise petrográfica. b) Imagem obtida com o microscópio petrográfico, onde se observam a porosidade em tons de azul e a matriz porosa no restante. c) Imagem binária da lâmina mostrada em b, utilizada para a determinação de porosidade.....	102
Figura 38 - Detalhes das lâminas delgadas das amostras PRB1 e 6. a) é observada a intercalação de lentes com diferentes granulometrias, onde a porção de granulação mais fina (na parte central da imagem) apresenta concentração maior de grãos opacos. b) ampliação do nível de granulação mais grossa, mostrando porosidade móldica (pela dissolução total dos grãos) e lamelar (ao redor do grão, por contração da película de argila ou dissolução da borda do grão) (escalas 1 mm e 200 μ m).....	112
Figura 39 - Regiões com diferentes granulometrias. a) a região com menor granulação apresenta menor dissolução da cimentação e grãos, e menor porosidade que na região de maior granulação, mostrada em b) (escalas 200 μ m).....	113
Figura 40 - Regiões com diferentes granulometrias. a) região granulação mista, na parte central há uma região com menor granulação e abaixo à esquerda granulação maior, e b) região com maior granulação e macroporosidade (escalas 200 μ m).....	115

Figura 41 - a) intercalações de camadas com granulometrias diferentes, e b) detalhe da porosidade lamelar, entre os grãos e a argila autigênica (escalas 1mm e 200 μm)	115
Figura 42 - Distribuição de tamanho de grãos (observa-se a má seleção de grãos nesta imagem), e porosidade móldica devida à dissolução total do grão, restando apenas a película de argila (molde), porosidade intragranular devido à dissolução parcial de grãos e intergranular devido à dissolução do cimento (escala 300 μm)	117
Figura 43 - A amostra PRB4 apresenta má seleção de grãos com ocorrência de argila detrítica. Podem-se identificar diferentes tipos de porosidade, intergranular, intragranular, móldica e lamelar (escala 200 μm)	118
Figura 44 - Fotografias de lâminas delgadas da amostra APT08E mostrando diferentes porosidades. a) porosidade intergranular e intragranular, por dissolução parcial e total de cimento e grão e b) porosidade intragranular causada por fratura (escalas 200 μm)	120
Figura 45 - Porosidades pertencentes a esta fácies. a) MD145 - porosidade em torno de grãos de mica e de quartzo e b) MD141 - intra e intergranular devido à dissolução parcial de grãos e cimento e película de argila em torno dos grãos (escalas 100 μm e 200 μm)	121
Figura 46 - Fotografia de lâmina delgada da amostra APT08F, mostrando a alta taxa de cimentação quartzosa (escalas 200 μm)	122
Figura 47 - Amostra APT04B, porosidade inter e intragranular devido à dissolução da cimentação e de grãos (escalas 200 μm)	123
Figura 48 - Amostras de leques aluviais a) APT04E e b) APT08B. Porosidades inter e intragranular devido à dissolução da cimentação e de grãos (escalas 200 μm)	124
Figura 49 - Ambas as amostras apresentam má seleção de grãos a) APT08G cimentação preservada, b) APT19A porosidade inter e intragranular devido à dissolução da cimentação e de grãos (escalas 300 μm e 200 μm)	125
Figura 50 - Quantidade Al_2O_3 em função da susceptibilidade magnética	131
Figura 51 - Quantidade Fe_2O_3 em função da susceptibilidade magnética	131

Figura 52 - Quantidade SiO_2 em função da susceptibilidade magnética.	132
Figura 53 - Espectros medidos na frequência de 2,6MHz, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, partindo da amostra PBR4 até a amostra APT08B.....	133
Figura 54 - Espectros medidos na frequência de 2,6MHz, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, partindo da amostra PBR6 até a amostra MD145.	133
Figura 55 - Observação entre a relação linear entre a susceptibilidade magnética e a largura de linha espectral.	135
Figura 56 - Correlações entre os métodos de medida de porosidade: a) porosidade medida por RMN vs. massa, b) porosidade medida por RMN vs. lâmina, c) porosidade medida por RMN vs. Hg e c) porosidade medida pela lâmina vs. Hg.....	138
Figura 57 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras PRB4, 3 e 5.	141
Figura 58 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT08E, 04G e PRB2.	142
Figura 59 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT17A, MD141 e APT04B.....	143
Figura 60 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT04G, 19A e 08B.....	144
Figura 61 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para	

diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras PRB6, 04F e 04E.....	145
Figura 62 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT22A, MD142, APT08H.	146
Figura 63 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras MD123, APT08F e PRB1.	147
Figura 64 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para a amostra MD145.	148
Figura 65 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras PRB4, 3, 5, APT08E, 04G e PRB2.....	150
Figura 66 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras APT17A, MD141, APT04B, 08G, 19A e 08B.	151
Figura 67 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras PRB6, APT04F, 04E, 22A, MD142 e APT08H.....	152
Figura 68 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras MD123, APT08F, PRB1 e MD145.....	153
Figura 69 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6 MHz, para as amostras PRB4, 3, 5, APT08E, 04G e PRB2. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).	155
Figura 70 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6 MHz, para as amostras APT17A, MD141, APT04B, 08G, 19A e 08B. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).....	156

Figura 71 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6 MHz, para as amostras PRB6, APT04F, 04E, 22A, MD142 e APT08H. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).....	157
Figura 72 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6MHz, para as amostras MD123, APT08F, PRB1 e MD145. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).....	158
Figura 73 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras PRB4, 3 e 5. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.	159
Figura 74 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT08E, 04G e PRB2. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.....	160
Figura 75 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT17A, MD141 e APT04B. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.....	161
Figura 76 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT08G, APT19A e APT08B. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.....	162
Figura 77 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras PRB6, APT04F e APT04E. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.....	163
Figura 78 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT22A, MD142 e APT08H. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.....	164
Figura 79 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras MD123, APT08F e PRB1. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.....	165
Figura 80 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para a amostra MD145. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.	166
Figura 81 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras PRB4, 3, 5, APT08E, 04G e PRB2.	169

Figura 82 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras APT17A, MD141, APT04B, 08G, 19A e 08B.	170
Figura 83 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras PRB6, APT04F, 04E, 22A, MD142 e APT08H.....	171
Figura 84 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras MD123, APT08F, PRB1 e MD145.	172
Figura 85 - Gráficos das correlações entre as permeabilidades estimadas através dos resultados de intrusão de Hg, K_{R35} e K_{Sw} , e a permeabilidade a gás K_{He}	174
Figura 86 - Gráfico da correlação entre as permeabilidades estimadas pelo resultado da técnica de intrusão de Hg, K_{35} e K_{Sw}	175
Figura 87 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR clássico e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} vs. T_{1LM} , b) r_{35} vs. T_{2LM} , c) Sw vs. T_{1LM} e d) Sw vs. T_{2LM}	177
Figura 88 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR com regressão de todos os parâmetros (a , b , e c) e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} para T_{1LM} , b) r_{35} para T_{2LM} , c) Sw para T_{1LM} e d) Sw para T_{2LM}	178
Figura 89 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR inserindo uma correção do modelo utilizando $\Delta\chi_{eff}$ com regressão de todos os parâmetros (a , b , c e d) e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} para T_{1LM} , b) r_{35} para T_{2LM} , c) Sw para T_{1LM} e d) Sw para T_{2LM}	179
Figura 90 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR inserindo uma correção do modelo utilizando $\Delta\chi_{ap}$ com regressão de todos os parâmetros (a , b , c e d) e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} para T_{1LM} , b) r_{35} para T_{2LM} , c) Sw para T_{1LM} e d) Sw para T_{2LM}	180
Figura 91 - MEV da amostra PRB1. Grãos de quartzo envoltos por minerais argilosos e óxidos de ferro (1. Parte da capa de argila que recobre os grãos do arcabouço, contendo óxidos de ferro; 2. Óxido de Fe; 3. Óxido de Fe; 4. Argila que comumente possui Fe; 5. Grão do arcabouço parcialmente recoberto pela capa de argila) (Escala 500 μm).....	182
Figura 92 - Curva idealizada de histerese magnética mostrando seus elementos essenciais. A magnetização de saturação da magnetização, M_{sat} ,	

magnetização remanescente, M_{rem} , e o campo magnético de coercividade, H_c e campo magnético de saturação, H_{sat} .	197
Figura 93 - Exemplo de resultados obtidos de MIR obtidos com a amostra APT04E. Na figura a) temos o gráfico de MIR em b) a derivada ou gradiente da curva de MIR e em c) função distribuição cumulativa inversa normal em função $\log_{10} B$ (valor do campo magnético B em mT). Os círculos azuis correspondem aos dados, as linhas verdes e pretas, correspondem aos ajustes dos dados e a linha vermelha a sua soma. Os valores de M_s , $B_{1/2}$ e P_c dos gráficos de ajuste podem ser encontrados na Tabela 16. Este modelo é baseado em Kruiver et al. (2001). ³³	199
Figura 94 - Ajuste das curvas de MIR das amostras PRB1, 3, 4, 5 e 6.	201
Figura 95 - Ajuste das curvas de MIR das amostras MD123, 141, 142 e 145.	203
Figura 96 - Ajuste das curvas de MIR das amostras APT04B, 04E, 04F e 04G.	204
Figura 97 - Ajuste das curvas de MIR das amostras APT08B, 08E, 08F e 08G.	205
Figura 98 - Ajuste das curvas de MIR das amostras APT08H, 17A, 19A e 22A.	206

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos spins de alguns núcleos que podem ser medidos em RMN.	64
Tabela 2 - Valores das fases para o experimento DDIF.....	82
Tabela 3 - Valores das fases para o experimento de referência do DDIF.	83
Tabela 4 - Susceptibilidades magnéticas (<i>bulk</i>).....	126
Tabela 5 - Resultados da espectroscopia de fluorescência de raios-X, em ordem crescente de susceptibilidade magnética.....	128
Tabela 6 - Largura de linha espectral, parâmetro de proporcionalidade, susceptibilidade magnética calculada utilizando os valores das larguras de linha espectrais obtidos pela RMN $\Delta\chi_{ap}$ (medidas na frequência de 2,6 MHz) e susceptibilidade efetiva $\Delta\chi_{eff} = \Delta\chi_{bulk}$ (dados copiados da Tabela 4)...	134
Tabela 7 - Porosidades das amostras medidas pela massa, RMN, lâmina e mercúrio.....	137
Tabela 8 - Valores de T_{1LM} e T_{2LM} , T_{1LM}/T_{2LM} calculados pela razão dos valores médios das distribuições de tempos de relaxação e permeabilidade, calculada através da equação (65).	167
Tabela 9 - Valores de relaxatividade superficiais calculados através da sobreposição entre as distribuições de tempos de relaxação transversais e diâmetros de poro medidos por intrusão de mercúrio.	168
Tabela 10 - Permeabilidades K_{R35} , obtida através relação (71), pela pressão capilar de injeção de mercúrio e a gás He, de amostras padrões de arenitos e carbonatos.	174
Tabela 11 - Porosidade obtida pela RMN, valor de r_{35} e permeabilidades K_{R35} e K_{Sw}	176
Tabela 12 - Parâmetros a , b , c , e d do modelo SDR e suas variações, erros padrões σ_k e r^2 , calculados para T_{1LM}	180
Tabela 13 - Parâmetros a , b , c , e d do modelo SDR e suas variações, erros padrões σ_k e r^2 , calculados para T_{2LM}	181
Tabela 14 - Valores de permeabilidade calculados pelo modelo SDR com as constantes do modelo corrigido por $\Delta\chi_{ap}$, correlacionadas tanto com os modelos r_{35} e Sw e para T_{1LM} e T_{2LM}	183
Tabela 15 - Classificação de tamanhos de grãos de acordo com o trabalho de Chester K. Wentworth publicado em 1922. ⁷⁸	195

Tabela 16 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR do exemplo da Figura 93.....	200
Tabela 17 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras PRB1, 3, 4, 5, e 6.....	202
Tabela 18 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras MD123, 141, 142 e 145.....	203
Tabela 19 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras APT04B, 04E, 04F e 04G.....	204
Tabela 20 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras APT08B, 08E, 08F e 08G.....	205
Tabela 21 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras APT08H, 17A, 19A e 22A.	206

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APTs – conjunto de amostras estudadas provenientes do Grupo Guaritas

CPMG – referente aos autores Carr, Purcell, Meiboom e Gill, desenvolvedores desta técnica

DDIF – Decaimento devido a difusão no gradiente de campo interno

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X

EDS – *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*

FFT – Transformada rápida de Fourier

FID – Decaimento Livre de Indução

Ma – milhões de anos

MDs – conjunto de amostras estudadas provenientes do Grupo Guaritas

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIR – Magnetização Isotérmica Remanescente

MLR – *Multiple Linear Regression*

PFGSTE – *Pulsed Field Gradient Stimulated Echoes*

PRBs – conjunto de amostras estudadas provenientes da Formação Pirambóia

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

r_{35} – método de Winland para estimar a permeabilidade através da medida de intrusão de mercúrio

SDR – Schlumberger *Doll Research*

Sw – método de Swanson para estimar a permeabilidade através da medida de intrusão de mercúrio

TIL – Transformada Inversa de Laplace

SUMÁRIO

1 Introdução	29
2 Rochas Sedimentares da Bacia do Camaquã e Formação Pirambóia	33
2.1 Introdução.....	33
2.2 Propriedades Petrofísicas de Rochas siliciclásticas.....	34
2.2.1 Formação Pirambóia (Bacia do Paraná).....	39
2.2.2 Grupo Guaritas (Bacia Camaquã).....	40
3 Magnetismo, susceptibilidade magnética e autodifusão.....	43
3.1 Magnetismo.....	43
3.2 Susceptibilidade Magnética.....	44
3.3 Autodifusão.....	46
4 Ressonância Magnética Nuclear.....	53
4.1 O fenômeno da RMN	54
4.2 Pulso de radiofrequência	59
4.3 Equações de Bloch	62
4.4 Tempos de relaxação	63
4.4.1 Relaxação longitudinal.....	63
4.4.2 Relaxação transversal	67
4.5 Medidas dos tempos de relaxação T_1 e T_2	68
4.5.1 Medidas de T_1	70
4.5.2 Medidas de T_2	71
4.6 Efeitos da difusão.....	74
4.6.1 Medida da difusão	75
4.7 Experimento $T_1 \times T_2$	77
4.8 Experimento $D \times T_2$	78
4.9 Experimento DDIF	79
4.10 RMN aplicada a meios porosos.....	83
4.10.1 Relaxação superficial.....	85
4.11 Porosidade e tamanho de poros	87

4.12 Permeabilidade	90
5 Materiais e Métodos.....	93
6 Resultados	109
6.1 Lâminas petrográficas.....	110
6.1.1 Análise petrográfica da Formação Pirambóia	110
6.1.2 Análise petrográfica do Grupo Guaritas	118
6.2 Susceptibilidade magnética	126
6.3 Fluorescência de Raios X - EDX.....	127
6.4 FIDs.....	132
6.5 Porosidade	136
6.6 Tamanhos de poros.....	140
6.6.1 Intrusão de mercúrio e DDIF	141
6.7 Distribuições de T_2 em função do campo magnético	149
6.8 Distribuições bidimensionais $T_1 \times T_2$	154
6.9 Distribuições de T_1 e T_2	158
6.10 Cálculo da relaxatividade superficial ρ	167
6.11 Distribuições bidimensionais $D \times T_2$	168
6.11 Permeabilidade	173
7 Conclusões e Perspectivas	185
Referências.....	189
Anexo 1	195
Escala de Classificação de tamanhos de grãos	195
Anexo 2	197
Curvas de Histerese.....	197
Magnetização Isotérmica Remanescente	198

1 Introdução

De maneira geral, os estudos em meios porosos têm como objetivo desenvolver ferramentas e metodologias, cada vez mais eficazes e confiáveis para inspecionar o meio poroso na escala microscópica e traduzir os resultados para a escala macroscópica. Este texto apresenta resultados obtidos utilizando a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) aplicada ao estudo de rochas provenientes de afloramentos brasileiros, através da medida dos tempos de relaxação da água inserida em seus poros utilizando diferentes experimentos.

Outros trabalhos de mestrado e doutorado deste grupo de pesquisa em RMN dedicaram-se ao estudo de meios porosos sintéticos, tais como, cerâmicas de alumina fabricadas com porosidade controlada, ou amostras de rochas padrões, propondo novos experimentos e analisando os resultados devido a diferenças na fabricação ou composição das amostras.¹⁻³ Também, houve a dedicação ao estudo de metodologias de processamento e desenvolvimento de programas para o controle de equipamentos de RMN, com a finalidade de aplicação em relaxometria e processamento (empregando a transformada inversa de Laplace (TIL)) dos resultados obtidos.³⁻⁵

Com o intuito de continuar a aplicação da RMN em meios porosos neste grupo, este trabalho foi realizado em conjunto com o Instituto de Astronomia, Geociências e Ciências Atmosféricas da USP (IAG) e com a Schlumberger *Brazil Research and Geoengineering Center* (SLB), buscando a comunhão das ferramentas de medida e métodos de análise utilizados pelos profissionais das áreas da Geofísica e da Física no estudo de rochas reservatório.

O estudo de reservatórios pode ser realizado por sondagem e através da análise em laboratório de amostras retiradas de poços. Uma alternativa na maneira de se obter informações a respeito dos reservatórios é feita com o estudo de rochas de afloramentos, que possuem condições de formação semelhantes às rochas dos reservatórios (amostras análogas).

As amostras utilizadas neste trabalho foram retiradas de afloramentos brasileiros, restringindo-se a rochas de sistemas deposicionais siliciclásticos (arenitos), que são importantes geradores e reservatórios de hidrocarbonetos e aquíferos. Este é o primeiro trabalho em que estas amostras foram estudadas através da RMN.

As medidas foram realizadas em laboratório com os cilindros (plugues) retirados dos afloramentos com o intuito de entender o comportamento da água no interior dos poros das rochas. Dentre as propriedades importantes a serem determinadas estão a porosidade e permeabilidade, por exemplo. Estas grandezas podem ser estimadas através de experimentos de RMN, mas os resultados podem ser mal interpretados, se desconhecidas algumas características físico-químicas das rochas, como suas propriedades magnéticas.

O desenvolvimento deste trabalho deparou-se com um desafio devido à escolha destes arenitos, pois as amostras apresentam um efeito significativo dos gradientes de campo magnéticos internos, devido à sua composição, o que dificulta muito as medidas de RMN. Estes mesmos gradientes internos de campo podem ser explorados para a obtenção de algumas propriedades físicas das amostras, por exemplo, o tamanho de poros, apesar de interferirem destrutivamente na aquisição do sinal.⁶⁻⁸

As metodologias de RMN utilizadas para o estudo de rochas podem ser aplicadas para o estudo de meios porosos em geral, tais como, ossos, madeiras, solos, concreto, alimentos, etc., dos quais se quer ter o conhecimento, por exemplo, da estrutura porosa, o que inclui a porosidade do meio, tamanho dos poros, sua conectividade (permeabilidade), tortuosidade e como o sistema poroso varia espacialmente, afinidade por diferentes líquidos (por exemplo, a água ou hidrocarbonetos).^{5,6,9}

Em especial para a indústria petrolífera as informações extraídas das formações rochosas, onde o óleo está armazenado, possuem um papel crucial como indicativo de quão produtiva será a exploração de um poço, e neste caso, o emprego da RMN tem um papel de destaque na determinação das estratégias de exploração de bacias petrolíferas, e devido a esse fato, muito se desenvolveu nesta área conhecida como *well logging*. Algumas técnicas de RMN possibilitam de maneira única a obtenção de valores de porosidade, permeabilidade, quantidade e qualidade do fluido contido no reservatório.^{5,10-16}

As vantagens da utilização da RMN para a investigação de meios porosos compreendem desde a quantidade de diferentes experimentos que podem ser realizados com um único equipamento, quanto a versatilidade de se efetuar as medidas em laboratório ou *in situ*, além de ser um método não destrutivo de medida.

As propriedades de interesse podem ser determinadas pelo emprego de técnicas de RMN, que medem os tempos de relaxação transversal e longitudinal, salientando que os resultados podem ser mal interpretados, devido ao desconhecimento das propriedades

físico-químicas da rocha reservatório, as quais podem ocasionar aparentemente a diminuição significativa destes tempos de relaxação. Devido a este fato, foram realizadas medidas das susceptibilidades magnéticas ($\Delta\chi_{eff}$) das amostras, com a finalidade de obter mais informações das propriedades magnéticas das rochas.

Além disso, a composição das rochas foi medida através do experimento de Espectroscopia de Fluorescência de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e análise petrográfica de lâminas delgadas.

Devido à complexidade dos sistemas deposicionais de onde as amostras foram retiradas e para se ter uma melhor compreensão sobre os aspectos geológicos das amostras no Capítulo 2 são descritas as propriedades gerais das rochas e dos afloramentos de onde os plugues foram extraídos.

O Capítulo 3 apresenta dois tópicos importantes para o entendimento dos experimentos e resultados obtidos, o primeiro se referente à grandeza susceptibilidade magnética e o segundo ao conceito de autodifusão.

O Capítulo 4 apresenta uma descrição da RMN, os efeitos físicos envolvidos nos processos de relaxação e experimentos utilizados. A utilização da RMN no estudo de meios porosos, em geral, se baseia em medidas dos tempos de relaxação (relaxometria) de líquidos que estão inseridos no interior dos seus poros (líquido saturante), dos quais, comumente se medem os efeitos sobre os núcleos de Hidrogênio (^1H). O líquido saturante dentro da matriz porosa permeia todo o seu espaço conectado, através da difusão de suas moléculas. O fato de o líquido estar contido em um meio material é suficiente para alterar sua taxa de relaxação deste modo, a taxa de relaxação observada, em geral, é maior do que a taxa para água que não está sujeita aos efeitos das paredes dos poros (no jargão de RMN água *bulk*). Os efeitos que levam a essa diminuição serão explicados neste capítulo.

No Capítulo 5 são descritos os materiais e métodos utilizados nas medidas efetuadas com as amostras.

Os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 6, juntamente com as suas discussões, e, no Capítulo 7 apresentamos as conclusões.

2 Rochas Sedimentares da Bacia do Camaquã e Formação Pirambóia

2.1 Introdução

Pode-se dizer que rochas são agregados naturais de um ou mais tipos de minerais.¹⁷ De maneira geral, as rochas podem ser classificadas em três tipos, de acordo com os eventos que as formaram, em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares.

As rochas ígneas são formadas pela solidificação de lava derretida, podendo ser formadas de qualquer tipo mineral, sendo classificadas como extrusivas e intrusivas, nos casos em que há derramamento na superfície ou no qual a lava permanece no interior da crosta terrestre.

Rochas sedimentares são formadas pelos fragmentos rochosos resultantes dos intemperismos (desgaste) mecânico, químico e/ou térmico de outras formações rochosas. Esses fragmentos são transportados através da água, gelo ou ventos e posteriormente depositados geralmente em regiões de mais baixa altitude e que devido ao ambiente a que ficam submetidos podem sofrer transformações diagenéticas, resultando na sua consolidação.

Rochas metamórficas são formadas pela transformação química dos seus minerais constituintes, por exemplo, causada pela mudança de temperatura e pressão.

Os intemperismos mecânico, químico e térmico modificam constantemente as rochas, transformando-as umas nas outras. Este fenômeno pode ser resumido e exemplificado pelo ciclo rochoso, Figura 1.^{17,18}

As rochas ígneas representam 20% das formações rochosas do nosso planeta, as rochas sedimentares possuem 66% de ocorrência, desta maneira, 14% são de rochas metamórficas.¹⁸

As amostras utilizadas neste trabalho são exclusivamente sedimentares, provenientes de diferentes afloramentos brasileiros (afloramentos são locais onde a camada de rocha está exposta na superfície terrestre). Nas seções seguintes encontram-se as

descrições de algumas propriedades gerais dos afloramentos siliciclásticos (arenitos) e posteriormente, à descrição dos afloramentos das rochas utilizadas neste trabalho.

Figura 1 - Ciclo rochoso simplificado, demonstrando a transformação recorrente entre os diferentes tipos de rochas.

Fonte: Elaborada pelo autor.^{*†‡}

2.2 Propriedades Petrofísicas de Rochas siliciclásticas

O estudo de reservatórios pode ser realizado *in situ* com os equipamentos de prospecção adequados, ou em laboratório pela utilização de testemunhos subtraídos das formações rochosas. Dentre estas duas opções este trabalho foi desenvolvido em laboratório, com plugues medindo da ordem de 2,5 cm de diâmetro com comprimentos variando entre 2,5 cm a aproximadamente 4 cm. Foram utilizadas amostras de rochas sedimentares siliciclásticas de afloramentos brasileiros. A escolha destes afloramentos se deu pela semelhança e importância dos reservatórios de água e hidrocarbonetos que estes tipos de formações rochosas são capazes de formar. Devido a esse fato, apesar de não serem reservatórios nem de água nem de hidrocarbonetos, os afloramentos dos quais as

Fotografias adaptadas de:

* <http://www.grupoescolar.com/pesquisa/vulcoes.html>

† <http://www.theinternettraveller.com/multi-centre-holidays/nevada-grand-canyon>

‡ <http://www.earth.ox.ac.uk/~oesis/atlas/metrocks/Regional-low/index.html#c98-07.jpg>

amostras foram extraídas possuem condições de formação semelhante à de reservatórios siliciclásticos, sendo relevante um estudo para a caracterização petrofísica destas amostras.

As amostras foram retiradas de locais nos arredores dos municípios de Caçapava do Sul e Pinheiro Machado - RS e de afloramentos próximos a Rio Claro - SP.

Dentro de uma mesma formação, as propriedades petrofísicas podem variar em escalas de dezenas, centenas a milhares de metros, desta maneira, uma análise geral de toda a formação através do estudo de amostras de diferentes localidades se torna interessante. Para a Formação Pirambóia as amostras foram retiradas de quatro pontos de afloramentos distintos.

Como dito anteriormente rochas sedimentares são formadas por fragmentos de outras rochas e minerais, as origens destes podem variar quanto ao tipo de rocha (podendo ser rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares). Também, sua composição mineral, tamanho dos grãos, forma dos grãos, como se deu o transporte para a área de deposição, ação de organismos após deposição, formação de cimento e diagênese¹⁸ são fatores que levam a diferenças em propriedades como a facilidade com a qual a difusão de líquidos ocorre através da rocha (permeabilidade), quantidade de líquido que pode ser confinado (porosidade) e afinidade das paredes dos poros por água ou compostos de hidrocarbonetos (molhabilidade).¹⁸ Destas propriedades, a afinidade com diferentes líquidos não foi investigada neste trabalho. Contudo, há trabalhos realizados com este intuito utilizando a RMN como ferramenta de medida.¹⁹⁻²¹

Os grãos (compostos de quartzo) e partículas (fragmentos de materiais que não são compostos de quartzo) que irão formar a rocha possuem superfícies irregulares e quando se aproximam dificilmente ficarão com toda a sua superfície em contato com os grãos e partículas vizinhas. A razão entre o volume dos espaços vazios e o volume da rocha como um todo é a porosidade. Portanto, a porosidade pode ser equacionada como:

$$\phi = \frac{V_r - V_g}{V_r} = \frac{V_p}{V_r}, \quad (1)$$

onde ϕ é a porosidade, V_r é o volume da rocha, V_g é o volume dos grãos e V_p é o volume de poros.

O tamanho e formato do grão dependem dos intemperismos que levaram à formação do sedimento e maneira pelo qual ele foi transportado, por exemplo, pela ação de ventos, chuvas, água, geleiras, etc.^{17,18}

A porosidade pode ser classificada como *primária*, referindo-se à porosidade que resultou quando os grãos se aglutinaram, restando os espaços vazios entre os grãos. A porosidade primária pode ser subdividida, por exemplo, em porosidade intercrystalina, observada entre os planos cristalinos de um cristal, entre cristais ou espaços vazios na rede cristalina e intergranular quando ocorre entre os grãos. Espaços vazios entre planos de estratificação, devido a diferenças da granulometria dos sedimentos depositados, formato das partículas, maneira com que ficam dispostos (fábrica). Outros tipos de espaços vazios como os que resultam de fósseis, oncólitos e criados por organismos quando vivos no momento da deposição.^{17,18}

A porosidade pode ser também secundária, isto é, resultante de processos geológicos ocorridos após a deposição dos sedimentos. Dentre os principais processos estão a porosidade gerada devido à dissolução, causada pela passagem de fluídos e pela ação de organismos. Nos carbonatos, um importante processo que gera a porosidade secundária é a dolomitização, que é a substituição de íons Ca^{2+} por íons Mg^{2+} no calcário:

Em calcários, a dolomitização pode levar a um aumento de até 13% na porosidade, devido à diminuição de volume do mineral. As fraturas também são consideradas como porosidade secundária. Estas fraturas podem ser provocadas por tensões nas rochas devido ao tectonismo, que podem até abrir fissuras e formar juntas.^{17,18} Algumas manobras de estimulação de reservatórios são baseadas em fraturas e acidificação.^{*†}

* HOLDITCH, S. A.; JENNINGS, J. W.; NEUSE, S. H.; WYMAN, R. E. The optimization of well spacing and fracture length in low permeability gas reservoirs. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, SPE, 2013, Houston, Texas. Conference Paper Houston: Society of Petroleum Engineers, 2013. doi: 10.2118/7496-MS

† GDANSKI, R. A fundamentally new model of acid wormholing in carbonates. In: SPE EUROPEAN FORMATION DAMAGE CONFERENCE, 1999, The Hague, Netherlands. Conference Paper The Hague: Society of Petroleum Engineers, 1999. doi: 10.2118/54719-MS

Os poros podem ser classificados ainda como isolados, quando não há ligação com outros poros ou quando são terminações sem ligações com outros poros. Processos como a litificação, hidratação da argila, cimentação e empacotamentos com heterogeneidade de grãos podem gerar poros isolados.¹⁸

A permeabilidade é uma propriedade que reflete a facilidade de um fluido atravessar um meio. O engenheiro francês Henry Darcy desenvolveu uma formulação matemática que descreve a vazão de um fluido através de um meio, da qual se obtém a permeabilidade.^{*18} Na forma diferencial esta equação tem a seguinte formulação:

$$v = \frac{q}{A_{ST}} = -\frac{K}{\eta} \frac{dp}{dl}, \quad (2)$$

na qual v é a velocidade do fluido (cm/s) quando a vazão se torna constante, q é o fluxo (cm³/s) através da área da seção transversal A_{ST} , K é a permeabilidade (Darcy, 1D = 0,986923 μm²), η é a viscosidade do fluido (cP, centi-Poise, 1 P = 1 g/(cm s)) e dp/dl é o gradiente de pressão na direção do fluxo (atm/cm).

A permeabilidade equivalente a um Darcy (D) é relativamente alta, geralmente a permeabilidade de rochas reservatório é inferior a um Darcy, desta maneira, é mais comum expressar o valor de permeabilidade em mili-Darcy, mD.¹⁸

Os modelos que relacionam a porosidade e a permeabilidade são variados, e a modelagem de reservatórios depende muito da confiabilidade dos resultados da permeabilidade. Desta maneira, há uma evolução muito grande entre os modelos. Dentre os modelos mais conhecidos estão o modelo de Seevers^{22,23}, Kenyon¹⁴, SDR^{23,24}, Coates^{5,16,25}, Kozeny-Carman^{†16,22,23}, Berg^{§16}, Swanson^{**16,26}, HSCM²³, método de Winland^{27,28} e RPGZ¹⁶. No Capítulo 4 apresentamos os modelos SDR (SDR além de ser um modelo de permeabilidade, também é o acrônimo de *Schlumberger Doll Research*) e no Capítulo 5 os modelos de Winland (r_{35}), Swanson, utilizados neste trabalho.

* DARCY, H. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon. Paris: Victor Dalmond, 1856.

† KOZENY, J. Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Akad. Wiss Wien.*, v. 136(2a), p. 271-306, 1927.

‡ CARMAN, P. C. Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 75, p. S32-S48, 1997. doi 10.1016/S0263-8762(97)80003-2

§ BERG, R. R. Capillary Pressures in Stratigraphic Traps. *AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists*, v. 59, n. 6, p. 939-956, 1975.

** SWANSON, B. F. A Simple Correlation between Permeabilities and Mercury Capillary Pressures. *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 12, p. 2498-2504, 1981. doi 10.2118/8234-PA

As amostras utilizadas nesta tese são classificadas como arenitos (rochas siliciclásticas), provenientes de sedimentação decorrente de processos eólicos e fluviais continentais. Mais detalhes a respeito desta classificação de rochas pelo tamanho de partículas pode ser encontrada no Anexo 1.

O sistema deposicional eólico proporciona uma boa seleção de grãos nos locais de sedimentação, pois apenas os grãos com tamanhos apropriados são carregados pela ação dos ventos. Aliando isto com uma baixa cimentação e baixo teor de argila, formações rochosas com alta porosidade e maior homogeneidade podem ser geradas, independentemente do grau de compactação.^{17,18}

Em sistemas eólicos deste tipo, as fácies são formadas pela migração de dunas e ôndulas que no primeiro caso resultam em tamanhos de grãos variando de finos a grossos com estratificações cruzadas tabulares e/ou acanaladas e no segundo caso, seleção de grãos finos com estratificações cruzadas tabulares.

A argila é um agente que diminui a permeabilidade, pois estreita as conexões entre os poros (gargantas de poros), dificultando a passagem dos fluídos. A presença de argila ocorre com maior frequência nas regiões entre dunas (interduna), onde pode haver contato com o lençol freático elevado ou podem ser regiões fluviais. A ação dos ventos transporta os grãos de areia inferiores a 1 mm, desta maneira, grãos de tamanhos maiores se acumulam nestas regiões de deflação.

Apesar da boa seleção, alta porosidade e alta permeabilidade os lençóis de areia e dunas podem sofrer transformações diagenéticas, levando ao crescimento de cimento em torno dos grãos, que dependendo do clima e composição do sedimento pode ser de diferentes tipos, tais como, cimento de quartzo, de ferro, calcita, entre outras, ou podem conter argilas autigênicas, como, illita, clorita, etc. Estes fatores alteram os valores de permeabilidade e porosidade, em diferentes regiões de um mesmo afloramento.^{17,18,29}

Os experimentos de RMN são sensíveis à composição e distribuição/tamanho de poros. Como descrito mais adiante, a taxa de relaxação está associada ao tamanho dos poros. Para poros maiores os tempos de relaxação são maiores que os tempos observados para poros menores.^{5,30,31} Os gradientes de campo magnético internos são muito importantes para a aplicação de algumas técnicas de RMN, já em outros casos dificultam as medidas, pois aumentam a relaxatividade da magnetização.⁵

As amostras retiradas dos afloramentos, que serão apresentadas neste capítulo, possuem em sua composição muitos dos materiais que podem diminuir os tempos de relaxação, tais como, películas de óxidos-hidróxidos de ferro em torno dos grãos, argila e materiais magnéticos detríticos (e.g. grãos de magnetita, hematita, maghemita, goetita, etc). No Anexo 2 são mostrados os resultados das medidas de magnetização isotérmica remanescente (MIR) das amostras, apropriados para a discussão dos óxidos de ferro presentes.³²⁻³⁴

Assim, análises utilizando outras técnicas, como a análise petrográfica de lâmina delgada, e espectroscopia de fluorescência de raios-X são importantes para se obter informações a respeito da distribuição, tipos de poros, tamanho de grãos, presença ou não de argila e cimento e composição da matriz porosa. Também, as medidas da susceptibilidade magnética das amostras se tornam importantes para melhor interpretar os resultados de RMN.

As amostras analisadas são provenientes de duas formações rochosas diferentes localizadas em municípios do interior dos Estados de São Paulo e Rio Grande do Sul. Nas próximas seções temos uma contextualização destas duas formações.

2.2.1 Formação Pirambóia (Bacia do Paraná)

A Formação Pirambóia, de idade estimada entre o fim do período Triássico e o começo do Jurássico²⁹ (aproximadamente 200 milhões de anos (Ma)), consiste em uma das unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná, e em conjunto com a Formação Botucatu (apresentando-se sobreposta a esta última) possui o mais importante aquífero do Estado de São Paulo, o Aquífero Guarani, e que possui grande extensão no território brasileiro. Este sistema possui unidades aflorantes nos Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.³⁵⁻³⁸

Esta unidade é caracterizada pelo predomínio de arenitos pouco compactados, gerados em ambientes eólicos, compostos por depósitos de dunas, interdunas (*wadis*), lençóis de areia e planícies de inundação, retrabalhados por depósitos de rios efêmeros.^{35,37}

A porosidade primária, gerada concomitante à sedimentação, foi reduzida inicialmente pela infiltração de argilas e precipitação de uma cimentação precoce na forma

de concreções de sais, em função do clima árido/semi-árido.³⁷ Houve a observação da presença de argila no contorno dos grãos (*coatings*) nas análises petrográficas realizadas. Esta argila é apontada como consequência de infiltrações detríticas fluviais sin-sedimentares (que se formaram ou cresceram dentro dos sedimentos no momento da sedimentação), que inicialmente eram esmectíticas e, posteriormente, tornaram-se compostas por intercalações de clorita-esmectita e illita-esmectita.³⁷ Estudos apontam que os depósitos de interdunas receberam uma maior infiltração de argila (cerca de 5%) em relação aos depósitos de dunas (cerca de 2%).³⁷ Além disso, a compactação e a cimentação carbonática que ocorreu posteriormente na mesodiagênese também promoveram a perda da porosidade primária.

A ação da lixiviação em condições de clima atual favoreceu a geração da porosidade secundária, pela dissolução parcial ou total de grãos e cimentos (gerando porosidades inter e intragranular), além da caulinização dos grãos de feldspatos.³⁸

Os intemperismos nos afloramentos foram os responsáveis pela deposição de uma camada de óxidos de ferro e/ou argila pigmentada por óxidos-hidróxidos de ferro (esta deposição se reflete como cores mais avermelhadas/amarronzadas em algumas amostras).

Na seção seguinte passamos à descrição do afloramento do Grupo Guaritas.

2.2.2 Grupo Guaritas (Bacia Camaquã)

A Bacia do Camaquã³⁹ é composta por sucessões siliciclásticas geradas entre o fim do neoproterozóico e início do Cambriano. Sua unidade de topo, o Grupo Guaritas (535 Ma), é composta pelas seguintes sucessões sedimentares:^{40,41}

- Depósitos conglomeráticos, de sistemas de leques aluviais e deltaicos (Formação Pedra das Torrinhas);
- Arenitos bem selecionados e estratificações cruzadas, de sistemas eólicos (Formação Pedra Pintada);
- Arenitos e conglomerados, de sistemas fluviais de rios entrelaçados (formações Serra do Apertado e Guarda Velha);
- Ritmitos e siltitos de sistemas fluviais e planícies de inundação (Formação Varzinha).

A evolução do Grupo Guaritas foi fortemente controlada por eventos de reativação tectônica que conduziram a influências externas importantes sobre a sedimentação.⁴⁰ Estes eventos alternaram a captura de sistemas aluviais axiais ao eixo da bacia sedimentar, e por sistemas aluviais transversais (geração de leques aluviais) próximos às bordas de falha ativa da bacia, além do retrabalhamento interno desses sedimentos por processos eólicos.⁴⁰

O Grupo Guaritas compreende depósitos siliciclásticos, possuindo uma espessura estimada superior a 1.500 m,⁴⁰ com idade estimada a partir de intrusão de diques e *sills* rasos (*sills* são camadas de intrusão de rochas vulcânicas entre as camadas de rochas já existentes em uma formação) da Suíte Intrusiva Rodeio Velho, de aproximadamente 535 Ma.⁴² Em geral interpreta-se um paleoclima árido a semi-árido para toda a unidade.⁴³

No próximo capítulo descreve-se a susceptibilidade magnética e a autodifusão que são importantes para compreensão do aumento das taxas de relaxação dos líquidos medidas através dos experimentos de RMN devido aos seus efeitos.

3 Magnetismo, susceptibilidade magnética e autodifusão

Neste capítulo serão descritos aspectos teóricos que dizem respeito ao magnetismo e susceptibilidade magnética das amostras, bem como o processo de autodifusão em fluidos que são importantes para o entendimento dos resultados obtidos nos experimentos de RMN realizados. As propriedades magnéticas das amostras aliadas à autodifusão levam a uma alteração da taxa de relaxação da magnetização do fluido contido no meio poroso. Os efeitos sobre a taxa de relaxação serão discutidos no Capítulo 4.

3.1 Magnetismo

Nos estudos a respeito do magnetismo são abordados temas que envolvem os campos magnéticos, as propriedades magnéticas da matéria, e a interação entre matéria e campos magnéticos. O conceito de campo magnético é muito importante para o magnetismo, trata-se uma propriedade espacial onde um campo vetorial de forças é gerado, por exemplo, pelo movimento de cargas elétricas ou pela presença de um corpo magnetizado (magneto, ou material magnético).^{44,45}

Além disso, todo material colocado na presença de um campo magnético sofre algum efeito da presença do campo magnético, a propriedade física que descreve este efeito é conhecida como susceptibilidade magnética. Por exemplo, o material pode ser diamagnético, paramagnético ou ferromagnético (entre outros) dependendo da sua resposta perante a aplicação de um campo magnético externo (susceptibilidade magnética) e seu comportamento em relação à mudança da temperatura.⁴⁵

Nos materiais ferromagnéticos, há um efeito de cooperação dos momentos atômicos que levam ao ordenamento magnético, onde é em geral observada a formação de domínios magnéticos.⁴⁵

Na seção seguinte é explicado o efeito da susceptibilidade magnética numa amostra colocada na presença de um campo magnético e logo em seguida, descreve-se como se dá a autodifusão dentro de um meio poroso.

3.2 Susceptibilidade Magnética

O magnetismo é caracterizado por três grandezas físicas, o campo magnético, $\mathbf{H}$, o campo de indução magnética, $\mathbf{B}$, e a magnetização, $\mathbf{M}$.⁴⁶ Supondo um campo magnético aplicado no vácuo, o campo de indução magnética é dado por:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (3)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

Lembrando que a entidade que aparece na força de Lorentz é o campo indução magnética, desta maneira:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (4)$$

descreve a força sobre um portador de carga, q , quando este se movimenta na presença de um campo magnético, $\mathbf{B}$, com velocidade $\mathbf{v}$.

Classicamente o campo indução magnética pode ser determinado por distribuições de correntes (movimento de cargas elétricas), através da lei de Biot-Savart, assim:⁴⁴⁻⁴⁶

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}') \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3r'. \quad (5)$$

onde $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$ é a distribuição de corrente elétrica, contida no volume V .

Na presença de um meio material, o campo indução não possui mais a forma simples descrita pela equação (5), sendo necessário considerar a contribuição da magnetização do material tanto para o campo indução, quanto para o campo magnético. Microscopicamente para que haja uma magnetização resultante é necessária a cooperação entre os momentos magnéticos, que se reflete macroscopicamente como a magnetização, $\mathbf{M}$:

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i, \quad (6)$$

onde μ_i é o momento magnético da partícula i .

Para haver magnetização não basta que as partículas tenham momentos magnéticos não nulos. É necessário que a soma vetorial dos momentos magnéticos individuais não se anule. Em amostras cristalinas, a direção em que a magnetização se alinha é conhecida como eixo de fácil magnetização e depende tanto da temperatura quanto de campos magnéticos externos aplicados.⁴⁵

O ordenamento magnético pode ocorrer de maneiras distintas. A primeira maneira seria colocando os momentos magnéticos na presença de um campo magnético externo, causando assim o ordenamento magnético na direção do campo magnético, e, por conseguinte após a retirada do campo magnético o material permanece magneticamente ordenado.

Outro meio para que ocorra ordenamento magnético é a transição de fase paramagnética para ferromagnética (alguns materiais são ferromagnéticos em temperatura ambiente, outros se tornam ferromagnéticos pela diminuição da temperatura, por exemplo).⁴⁴⁻⁴⁶ A temperatura de transição da fase paramagnética para ferromagnética é conhecida como temperatura de Curie, e pode ser calculada pelo modelo de campo molecular, ou modelo de Curie-Weiss.⁴⁴

Quando se considera a contribuição dos momentos magnéticos e, portanto, a magnetização, o campo indução magnética deve levar em conta um termo adicional, proporcional à magnetização, $\mu_0 \mathbf{M}$, desta maneira:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (7)$$

Supondo que um material seja suscetível a campos magnéticos, surge uma magnetização proporcional ao campo magnético aplicado:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (8)$$

em que χ recebe a denominação de susceptibilidade magnética. Substituindo este valor ao campo indução magnética da equação (7), obtém-se:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \chi\mathbf{H}) \Rightarrow \mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \quad (9)$$

onde $\mu = \mu_0(1 + \chi)$, é a permeabilidade magnética do meio. Desta maneira, observa-se que o campo magnético induzido na amostra depende do valor da sua susceptibilidade magnética.

Ao se desenvolver trabalhos em RMN, onde há a necessidade de aplicação de campos magnéticos externos⁴⁷ (em algumas aplicações como em materiais magneticamente ordenados, a existência de campo magnético local supre a necessidade da existência de um campo magnético externo⁴⁵), o conhecimento da susceptibilidade magnética das amostras a serem estudadas torna-se importante.⁴⁸⁻⁵⁰ Além disso, nota-se a partir da equação (9), que quanto maior o campo magnético aplicado, maiores são as diferenças entre os campos magnéticos locais e o campo magnético externo, que é a base para a espectroscopia via RMN (não abordada neste trabalho).⁴⁷

3.3 Autodifusão

A difusão em líquidos trata do movimento aleatório de suas moléculas (autodifusão), devido à agitação térmica (pelo contato com o banho térmico, que neste caso são as outras moléculas do líquido), que se chocam entre si. Um problema semelhante, o movimento aleatório de partículas dispersas em moléculas de água, foi descrito por Robert Brown em 1827, e após este trabalho o movimento ficou conhecido como *movimento browniano*.^{*51}

O movimento browniano foi estudado por muitos pesquisadores, quando somente em 1905, ele foi solucionado pelo físico Albert Einstein.[†] Contudo, a autodifusão não é exatamente o sistema físico descrito por Einstein/Brown, pois no caso descrito por eles, é observado o movimento de partículas dispersas em um líquido, e a autodifusão trata da difusão das moléculas do próprio líquido (também podendo ser observada em gases e sólidos).⁵¹

A difusão conceitualmente é observada em sistemas que não estão em equilíbrio térmico, devido à diferença de concentração de partículas, dentro do volume ocupado. Isto

* BROWN, R. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on particles contained in the pollen of plants and on general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine*, v. 4, n., p. 161-173, 1828.

† EINSTEIN, A. On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen Der Physik*, v. 17, p. 549-560, 1905.

pode ser entendido através da Figura 2. Supondo que haja um modelo de caixa bi-partida, e que em um dos lados desta caixa coloquemos N moléculas. Na situação a) a barreira, não permite que as moléculas, representadas pelos círculos, passem para o lado direito da caixa, contudo, as moléculas ocupam todo o volume do lado esquerdo. Quando a barreira é retirada, as moléculas, gradativamente irão ocupar ambos os lados da caixa. No intervalo de tempo entre a situação a) e a situação b) é observada a difusão das moléculas.⁵¹

Figura 2 - Modelo de caixa bipartida contendo moléculas que podem se mover devido à agitação molecular. a) uma barreira permite que as moléculas ocupem somente um dos lados da caixa. b) quando a barreira é retirada, as moléculas passam a ocupar ambos os lados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido à agitação molecular é correto dizer que as moléculas estão difundindo o tempo todo dentro da caixa. Para visualizar este fenômeno supõe-se um modelo em que dentro da caixa algumas moléculas possam ser marcadas seletivamente. Na Figura 3 esta marcação está representada pelos círculos de cores amarelas. Observa-se após um período de tempo que as moléculas que foram marcadas, ocupam toda a caixa. A difusão destas moléculas é denominada como autodifusão.

Figura 3 - Modelo de caixa contendo moléculas marcadas. a) no instante inicial, as moléculas estão próximas. b) com o passar do tempo as moléculas marcadas difundem até ocupar todo o volume.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Supondo que n_1 seja o número de moléculas marcadas por unidade de volume. Na situação de equilíbrio, as moléculas marcadas ocupam todo o volume da caixa, portanto, não há dependência com a posição da molécula. Entretanto, se as moléculas ocupam apenas uma parte do volume, como na Figura 3a há uma dependência de n_1 com a posição. Desta maneira, podemos escrever que $n_1 = n_1(z)$, embora o número de moléculas por unidade de volume n permaneça inalterado. Isto garante que não há perda nem ganho de massa, durante todo o processo. Se as moléculas não estão distribuídas pelo volume considerado, não estamos na situação de equilíbrio, portanto, há uma tendência de movimento das moléculas marcadas a fim de aumentar a entropia, isto é, tendendo fazer a concentração n_1 menos uniforme.⁵¹ Seja J o fluxo das moléculas marcadas, portanto, J_z é o número médio de moléculas marcadas que atravessam uma unidade de área de um plano transversal à direção z por unidade de tempo.⁵¹

Se n_1 fosse uniforme, $J_z = 0$. No caso em que n_1 não está distribuído uniformemente o gradiente de concentração de moléculas marcadas deve ser proporcional a J_z :

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}. \quad (10)$$

esta equação é conhecida como Lei de Fick a qual descreve o processo de difusão. A constante de proporcionalidade D é conhecida como *coeficiente de autodifusão* da substância.

O valor de D é positivo, o que significa que se $\partial n_1 / \partial z > 0$, o fluxo de partículas é na direção $-z$. A equação (10) descreve de maneira adequada a autodifusão de moléculas em líquidos, gases e sólidos.⁵¹

Apenas para exemplificar, no caso da RMN o que se mede são as transições de energia dos spins nucleares, como do núcleo de hidrogênio (^1H). Neste caso, de maneira simplificada, podemos dizer que a marcação dos diferentes núcleos em relação à posição, com a finalidade de se medir os coeficientes de autodifusão dentro dos meios porosos, se dá pela aplicação de gradientes de campo magnético os detalhes deste experimento serão explicados mais adiante.⁵²⁻⁵⁶

Considere um problema unidimensional em que $n_1(z,t)$ é o número médio de moléculas marcadas por unidade de volume que no instante t estão próximas à posição z .

Supondo que haja um elemento de volume de espessura dz em algum lugar do volume, Figura 4. Assumindo que o número de moléculas dentro do volume se conserve, pode-se supor que a variação do número de moléculas marcadas dentro do elemento de volume Adz , por unidade de tempo, deva ser igual ao número de moléculas marcadas que entram no elemento de volume por unidade de tempo através da sua superfície em z (no sentido positivo), menos o número de moléculas por unidade de volume que saem pela superfície em $z+dz$, ou seja:

Figura 4 - Diagrama demonstrando a conservação do número de moléculas durante a difusão. O número de moléculas que entra na região dz , é igual ao número de moléculas que entra na região através da superfície em z , menos o número de moléculas que sai pela superfície em $z + dz$.

Fonte: Adaptada de REIF⁵¹.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t}(Adz) &= AJ_z(z) - AJ_z(z + dz) \\ \frac{\partial n_1}{\partial t}dz &= J_z(z) - J_z(z + dz) \end{aligned} \quad (11)$$

Expandindo $J_z(z+dz)$ em série de Taylor em torno de z , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t}dz &\cong J_z(z) - \left(J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z} dz \right) \\ \frac{\partial n_1}{\partial t} &= - \frac{\partial J_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (12)$$

Substituindo J_z da equação (10) na equação (12), obtém-se:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}, \quad (13)$$

supondo que o número de moléculas é conservado e que o valor de D é constante em todo o volume. Esta equação é conhecida como *equação de difusão*.

O valor do coeficiente de autodifusão D pode ser estimado em função do caminho livre médio l e da velocidade média $\bar{v}$ das moléculas. A Figura 5 mostra um volume com n moléculas por unidade de volume.⁵¹ Supondo que neste volume haja n_1 moléculas marcadas por unidade de volume e considerando um plano com seção transversal de área A na posição z_0 , o objetivo é estimar o número de moléculas que cruzam a área transversal. Tratando-se de um volume, o movimento das moléculas se dá em todas as direções, contudo, somente as que possuem velocidade na direção z irão passar por z_0 . Logo, para um número de moléculas suficientemente grande, a quantidade de moléculas marcadas com velocidade na direção z é cerca de $(1/3)n_1$. Além disso, podemos considerar que metade destas moléculas possui sentido de movimento positivo e metade negativo, ou seja, $(1/6)n_1$, respectivamente. Desta maneira, as moléculas com posições de até $z_0 \pm l$, conseguirão passar por z_0 , onde l é o caminho livre médio das moléculas. Assim, a densidade de moléculas marcadas acima de z_0 no instante t é $n_1(z_0 + l)$ e abaixo é $n_1(z_0 - l)$. Portanto, o número de moléculas por unidade de tempo e área que irão cruzar o plano localizado em z_0 no sentido positivo é de $(1/6)\bar{v} n_1(z_0 - l)$ e no sentido negativo $(1/6)\bar{v} n_1(z_0 + l)$. Portanto, o fluxo total de moléculas cruzando o plano no sentido positivo é de:

$$J_z = \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z_0 - l) - \frac{1}{6}\bar{v}n_1(z_0 + l) = \frac{1}{6}\bar{v}[n_1(z_0 - l) - n_1(z_0 + l)]. \quad (14)$$

Figura 5 - Transporte de moléculas marcadas através de um plano localizado em z . Somente moléculas com velocidade e distâncias suficientes passam pela superfície.

Fonte: Adaptada de REIF.⁵¹

Expandindo $n_1(z_0 \pm l)$ em série de Taylor e substituindo na equação (14), resulta:

$$J_z \cong \frac{1}{6} \bar{v} \left[n_1(z_0) - \frac{\partial n_1}{\partial z} l - \left(n_1(z_0) + \frac{\partial n_1}{\partial z} l \right) \right] = \frac{1}{6} \bar{v} \left[-2 \frac{\partial n_1}{\partial z} l \right] = -\frac{1}{3} \bar{v} l \frac{\partial n_1}{\partial z}. \quad (15)$$

Comparando a equação (15) com a equação (10) pode-se identificar o coeficiente de autodifusão como:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l. \quad (16)$$

A equação (16) apresenta o valor do coeficiente de autodifusão em função da velocidade média das moléculas e seu caminho livre médio.⁵¹

O assunto discutido nesta seção será importante para o entendimento dos mecanismos físicos que levam à relaxação da magnetização nos experimentos de RMN, devido ao movimento molecular do líquido que está dentro do meio poroso.

No próximo capítulo há a introdução à RMN, onde se apresentam os aspectos que levam à observação do fenômeno da RMN, sua aplicação em meios porosos e as técnicas que foram utilizadas para a medida dos tempos de relaxação deste trabalho.

4 Ressonância Magnética Nuclear

Stern e Gerlach^{*} observaram que, ao disparar íons de prata através de um campo magnético não homogêneo (na direção norte-sul), devido à interação dos momentos magnéticos eletrônicos com o campo magnético os íons sofrem deflexões discretas antes de colidirem com o alvo.

Em 1924, Wolfgang Pauli sugeriu que os núcleos possuem um momento magnético intrínseco (spin nuclear), o que levou à explicação do espectro hiperfino da luz.

O método de medida de ressonância magnética[†] teve suas primeiras aplicações, em momentos magnéticos de vários núcleos^{‡§} e em nêutrons.^{**}

A RMN foi um fenômeno que teve suas primeiras observações realizadas independentemente por dois pesquisadores e seus grupos de pesquisa, Felix Bloch⁵⁷ e Edward Mills Purcell.⁵⁸ O primeiro realizou experimentos com água, e observou que havia uma dependência do tempo necessário para restauração do equilíbrio com a quantidade de material paramagnético diluído na água. O segundo observou a ressonância em parafina sólida, e também levantou questões a respeito do restabelecimento do equilíbrio térmico.

Após estas observações Bloch publicou um trabalho com a formulação matemática utilizada por ele para descrever a evolução temporal da magnetização, que recebeu o nome de Equações de Bloch.⁵⁹

Neste capítulo temos uma introdução ao fenômeno da RMN, os seus aspectos quanto à aplicação em medidas em meios porosos e a descrição dos experimentos utilizados.

^{*} GERLACH, W.; STERN, O. Das magnetische Moment des Silberatoms. *Zeitschrift Fur Physik*, v. 9, n.1, p. 353-355, 1922. doi 10.1007/Bf01326984

[†] RABI, I. I. Space quantization in a gyrating magnetic field. *Physical Review*, v. 51, n. 8, p. 652-654, 1937. doi 10.1103/Physrev.51.652

[‡] RABI, I. I.; MILLMAN, S.; KUSCH, P.; ZACHARIAS, J. R. The molecular beam resonance method for measuring nuclear magnetic - Moments the magnetic moments of Li-3(6) Li-3(7) and F-9(19). *Physical Review*, v. 55, n. 6, p. 0526-0535, 1939. doi 10.1103/Physrev.55.526

[§] RABI, I. I.; ZACHARIAS, J. R.; MILLMAN, S.; KUSCH, P. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Physical Review*, v. 53, n. 4, p. 318-318, 1938. doi 10.1103/Physrev.53.318

^{**} ALVAREZ, L. W.; BLOCH, F. A quantitative determination of the neutron moment in absolute nuclear magnetons. *Physical Review*, v. 57, n. 2, p. 111-122, 1940. doi 10.1103/Physrev.57.111

4.1 O fenômeno da RMN

O fenômeno da RMN é observado em sistemas nucleares que possuem tanto momento magnético quanto momento angular não nulos. Isto se deve ao fato de que não basta que o spin nuclear seja diferente de zero, além disso, há a necessidade de que a magnetização resultante seja não nula dada pela soma dos momentos magnéticos nucleares.⁶⁰

Tratando-se de uma grandeza como o momento angular, é natural que se faça uma analogia a sistemas clássicos, buscando assim uma formulação que descreva a evolução da magnetização.

Uma magnetização resultante não nula pode ser obtida quando o sistema de spins é colocado na presença de um campo magnético externo, $\mathbf{H}$. Desta maneira, numa visão semi-clássica, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo magnético, orientados paralelamente e anti-paralelamente ao campo, Figura 6.

Figura 6 - Efeito da presença de um campo magnético externo sobre um ensemble de momentos magnéticos. a) O campo magnético está desligado, a soma dos momentos magnéticos é nula. b) A presença do campo magnético orienta os momentos magnéticos, podendo resultar uma magnetização na direção do campo magnético.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso de um ensemble de N spins o número de momentos magnéticos que se orientam paralelamente ao campo magnético é N_+ e o número de momentos magnéticos que se orientam antiparalelamente é N_- , desta maneira:

$$N = N_+ + N_- . \quad (17)$$

A razão entre as populações de spins orientados no sentido do campo magnético e no sentido contrário ao campo é dada pelo fator de Boltzmann, portanto:⁶⁰

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}. \quad (18)$$

em que H_0 é a intensidade do campo magnético externo aplicado, γ é o fator giromagnético nuclear, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

É possível fazer uma estimativa de quanto é o valor desta diferença de populações. Por exemplo, levando em conta que a temperatura seja da ordem de ~ 300 K, para núcleos de hidrogênio, ^1H , cujo fator giromagnético $\gamma_{^1\text{H}} = 42,58$ MHz/T, constante de Boltzmann $k = 1,38 \times 10^{-23}$ m²kg/s²K, em um campo magnético da ordem de 10 T e constante de Planck dividida por 2π ($\hbar = h/2\pi$) $\hbar = 1,35 \times 10^{-34}$ Js, resultando em $N_+ = 1,00000138831 N_-$. Considerando um ensemble com 1 mol de núcleos, $N = n_0 = 6,02 \times 10^{23}$ núcleos, por exemplo de ^1H , a diferença entre as populações de núcleos polarizados no sentido do campo e ao contrário do campo é $\Delta N = N_+ - N_- = 4,18 \times 10^{17}$ núcleos. Comparando com o total de núcleos do ensemble, temos $\Delta N / N \cong 0,7 \times 10^{-6}$, isto significa que a diferença entre as populações de núcleos que se polarizam no sentido do campo e os que se polarizam no sentido contrário ao campo é muito pequena, da ordem de 1 ppm.

Portanto, para o caso considerado anteriormente, com estes valores de campo, temperatura e núcleo de ^1H , percebe-se que RMN é uma técnica que deve ser sensível aos sinais de 1 ppm do total de núcleos medidos. Por motivos de efeitos de susceptibilidade magnética (discutidos na seção 3.2 Susceptibilidade Magnética), usualmente, em experimentos de relaxometria, os campos utilizados são menos intensos, por exemplo, da ordem de 0,06 T, isto significa uma perda na sensibilidade, considerando a polarização nuclear.

O momento magnético nuclear μ e o momento angular total do núcleo $\mathbf{J}$ podem ser considerados como paralelos:

$$\mu = \gamma \mathbf{J}, \quad (19)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo.⁶⁰

Considerando o referencial do laboratório, se este momento angular for colocado na presença de um campo magnético externo $\mathbf{H}$, Figura 7a, o campo magnético agirá sobre o momento magnético de maneira análoga à força gravitacional agindo sobre um peão que executa um movimento de rotação, ou seja, surge um torque $\mathbf{N}$, que faz com que o momento angular execute um movimento de precessão em torno da direção do campo magnético estático:

$$\mathbf{N} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}, \quad (20)$$

portanto, o momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ executa um movimento dado por:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \mathbf{H}. \quad (21)$$

Na Figura 7b representa-se um ensemble de momentos magnéticos. Estes momentos magnéticos comportam-se analogamente ao momento angular da Figura 7a, ou seja, estes momentos magnéticos precessionam em torno da direção do campo magnético estático. Na média há um excesso de momentos magnéticos na direção de $\mathbf{H}$, assim, há uma magnetização resultante na direção z . O mesmo não acontece no plano xy , como os spins se distribuem aleatoriamente, não há componente transversal a $\mathbf{H}$.

Figura 7 - a) Na presença de um campo magnético externo o momento magnético precessiona em torno da direção do campo magnético aplicado, analogamente ao movimento de peão devido a efeitos gravitacionais. b) considerando um conjunto de momentos magnéticos orientados paralelamente e anti-paralelamente ao campo magnético, como as direções dos momentos magnéticos são aleatórias no plano xy , não há componente de magnetização nesta direção.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Levando em conta que o campo $\mathbf{H} = H_0 \mathbf{z}$, de acordo com a equação a frequência angular de precessão do momento angular neste campo é igual a $2\pi f = \omega_0 = \gamma H_0$, conhecida como *frequência de Larmor*. A frequência Larmor é uma característica intrínseca para cada tipo de núcleo, dada pelo valor de seu fator giromagnético.

Uma das características que torna os experimentos de RMN atrativos é sua capacidade de medir independentemente núcleos com fatores giromagnéticos distintos.

O termo ressonância significa necessariamente que há algum tipo de sintonia nos experimentos realizados, neste caso a ressonância está entre o campo de radiofrequência utilizado para excitar as transições nucleares e a frequência de Larmor, os núcleos só podem absorver e emitir energia quando a transição entre os níveis de energia está nesta frequência.

Introduzindo o conceito de referencial girante, em que os momentos angulares parecem estar estáticos, em relação ao campo magnético, Figura 8. Isto é interessante, pois qualquer perturbação, por outro campo magnético, neste referencial terá o efeito de rotação da magnetização em torno da direção de aplicação do campo resultante ou efetivo.

Figura 8 - Representação de um vetor $\mathbf{V}$ do ponto de vista do referencial girante x', y', z' , em relação ao referencial do laboratório x, y, z . A velocidade angular do referencial girante é ξ em torno do eixo z , portanto, x, x', y e y' , pertencem ao mesmo plano.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Supondo um vetor arbitrário $\mathbf{V}(t)$, que pode ser decomposto no sistema do laboratório como:

$$\mathbf{V}(t) = V_x(t)\mathbf{i} + V_y(t)\mathbf{j} + V_z(t)\mathbf{k}, \quad (22)$$

e supondo que velocidade angular de cada um dos versores pode ser calculada como:

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \boldsymbol{\xi} \times \mathbf{i}, \quad (23)$$

onde $\boldsymbol{\xi}$ é velocidade angular de rotação do sistema girante, pode-se calcular o movimento do vetor $\mathbf{V}$ neste sistema de coordenadas girante.

A derivada de $\mathbf{V}$ em relação ao tempo, pode ser escrita como:⁶⁰

$$\frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{dV_x}{dt} \mathbf{i} + V_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + \frac{dV_y}{dt} \mathbf{j} + V_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + \frac{dV_z}{dt} \mathbf{k} + V_z \frac{d\mathbf{k}}{dt}, \quad (24)$$

Substituindo as derivadas dos versores $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$, de acordo com a equação (23), tem-se que:

$$\frac{d\mathbf{V}}{dt} = \frac{\delta \mathbf{V}}{\delta t} + \boldsymbol{\xi} \times (V_x \mathbf{i} + V_y \mathbf{j} + V_z \mathbf{k}) = \frac{\delta \mathbf{V}}{\delta t} + \boldsymbol{\xi} \times \mathbf{V}. \quad (25)$$

O resultado da equação (25) é geral e pode ser aplicado a qualquer vetor. Em um caso particular pode-se considerar o caso em que $\mathbf{V}$ é substituído pelo momento angular nuclear $\boldsymbol{\mu}$:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\xi} \times \boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_0 \Rightarrow \frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\xi}}{\gamma} \right). \quad (26)$$

De acordo com a equação (21) podemos identificar um campo magnético efetivo $\mathbf{H}_{ef}$, dado por:

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H}_0 + \frac{\boldsymbol{\xi}}{\gamma}. \quad (27)$$

Portanto, no referencial girante, o movimento do momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ é análogo ao caso do sistema do laboratório, bastando considerar um campo magnético efetivo agindo sobre o sistema.

Supondo que $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$ podemos calcular para que valor de ξ o campo magnético efetivo é nulo, tem-se:

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\xi}{\gamma} \Rightarrow \xi = -\gamma H_0 \mathbf{k}, \quad (28)$$

onde pode-se identificar γH_0 como sendo a frequência de Larmor ω_0 .

4.2 Pulso de radiofrequência

Os experimentos de RMN são feitos através da aplicação de campos eletromagnéticos. Geralmente, este campo eletromagnético é produzido através da passagem de uma corrente alternada através de uma bobina.

A frequência de precessão dos momentos magnéticos em torno da direção do campo magnético é da ordem de MHz, ou seja, da ordem das radiofrequências. Para excitação de um ensemble de momentos nucleares pertencentes a uma amostra, o pulso de radiofrequência (rf), deve ter frequência similar ao ensemble de spins. Este pulso é ligado por um intervalo de tempo t_p . Desta maneira, um pulso de rf é caracterizado por sua duração t_p , pela sua frequência ω , fase inicial ϕ , e pela sua intensidade H_1 .

O pulso de rf gerado por uma bobina é linearmente polarizado na direção do eixo de enrolamento da bobina no plano perpendicular ao campo magnético. Supondo que este campo linear possa ser decomposto em duas componentes como na Figura 9, uma que gira no sentido horário H_h , e outra que gira no sentido anti-horário H_{ah} .

Figura 9 - Decomposição do campo magnético de rf oscilante, linearmente polarizado na direção x em duas componentes que giram em sentido contrário uma da outra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com o descrito, o pulso de rf pode ser representado matematicamente pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_h(t) &= \frac{H_1}{2} (\cos(\Omega_1 t) \mathbf{i} - \sin(\Omega_1 t) \mathbf{j}) \\ \mathbf{H}_{ah}(t) &= \frac{H_1}{2} (\cos(\Omega_1 t) \mathbf{i} + \sin(\Omega_1 t) \mathbf{j})\end{aligned}\quad (29)$$

onde Ω_1 é a frequência de oscilação do campo magnético de rf. Assim o campo de radiofrequência é dado por:

$$\mathbf{H}_1(t) = \mathbf{H}_a(t) + \mathbf{H}_{ah}(t) \Rightarrow \mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos(\Omega_1 t) \mathbf{i}. \quad (30)$$

No referencial do laboratório, o movimento do momento magnético é controlado por um campo magnético efetivo descrito pela seguinte equação:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma [\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)]. \quad (31)$$

Portanto, o movimento de precessão dos momentos magnéticos se dará em torno da resultante da soma dos campos $\mathbf{H}_0$ e $\mathbf{H}_1$.

No caso mais geral, considerando o referencial girante (podemos negligenciar a parte do campo H_1 oscilando em direção oposta ao referencial), o campo magnético externo é dado pela equação (27), a aplicação do campo de rf na direção x, Figura 10, por exemplo, resulta em um campo total, no instante de tempo t , dado pela seguinte equação:

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times [(\omega + \gamma H_0) \mathbf{k} + \gamma H_1(t) \mathbf{i}]. \quad (32)$$

Figura 10 - Campo magnético total H_{total} , devido à aplicação de um campo de rf na direção x no sistema referencial girante.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se perceber que se o sistema girante possuir frequência angular $\omega = -\omega_0$, o campo magnético total agindo sobre o sistema será igual ao campo magnético de rf. Além disso, se o pulso de rf oscilar com a frequência de Larmor, ou seja, $\omega_1 = \omega_0$, o campo de rf será como um campo estático na direção do campo de rf. Desta maneira, a aplicação do campo de rf fará com que a magnetização sofra uma deflexão em direção do plano transversal ao campo magnético externo, tal como na Figura 11.

Figura 11 - No caso em que tanto o referencial girante quanto o campo magnético de rf estão na frequência de Larmor, o efeito de se ligar o campo magnético de rf é a rotação da magnetização em torno da direção de aplicação do campo ($\gamma > 0$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como dito anteriormente, num pulso de rf o campo H_1 permanece ligado por um período t_p . Quando esse tempo provoca a deflexão do vetor magnetização da direção z para o plano xy , ou seja, $\theta_p = \gamma H_1 t_p = \pi/2$, temos um pulso de 90° (ou $\pi/2$). Os experimentos de RMN são realizados mediante a aplicação de pulsos de radiofrequência e observação da evolução do sinal da magnetização até que o equilíbrio seja atingido novamente (relaxação). Num experimento de RMN a bobina de rf (bobina que gera o campo magnético de rf), está

na direção perpendicular ao campo magnético externo. Geralmente, a mesma bobina que gera o campo de rf é também utilizada para receber o sinal que emana da amostra.

Bloch em 1946 propôs uma descrição matemática fenomenológica para descrever a relaxação da magnetização.⁵⁹ Estas equações ficaram conhecidas como equações de Bloch.

4.3 Equações de Bloch

Considerando que a magnetização é igual ao valor médio dos momentos magnéticos por unidade de volume, a magnetização deve respeitar a mesma equação de movimento que os momentos magnéticos, ou seja:⁵⁹

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}], \quad (33)$$

onde a componente i da magnetização pode ser decomposta como:

$$\frac{dM_i}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}]_i = \gamma [M_j H_k - M_k H_j], \quad (34)$$

onde i, j, k , se referem às componentes x, y e z respectivamente.

Observando as taxas de relaxações das magnetizações longitudinal e transversal, se obtém as seguintes relações (definindo T_1 como sendo o tempo de relaxação da componente longitudinal e T_2 o tempo de relaxação da componente transversal da magnetização):

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (35)$$

portanto, unindo as equações (34) e (35):

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} + \gamma M_y H_0 \\
 \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} - \gamma M_x H_0, \\
 \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1}
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

onde considerou-se que o campo magnético estático possui apenas componente na direção z.

Para se entender como são realizados os experimentos de RMN são necessários o entendimento do evento físico que leva à relaxação. Nas próximas duas seções há a descrição das relaxações longitudinal e transversal.

4.4 Tempos de relaxação

De maneira simplificada o tempo de relaxação transversal é o tempo que a magnetização transversal leva para relaxar, ou seja, retornar à situação inicial onde sua resultante é nula, e o tempo de relaxação longitudinal é o tempo que a magnetização longitudinal leva para ser restabelecida. Contudo, fisicamente estas relaxações ocorrem por diferentes razões.

4.4.1 Relaxação longitudinal

O spin nuclear é entendido de maneira simplificada, como sendo um momento angular total inerente ao núcleo, representado pelo número quântico I , que pode assumir valores inteiros e semi-inteiros, de acordo com a soma de seus prótons e nêutrons. Na Tabela 1 se observa os valores dos spins de alguns núcleos que podem ser observados através da RMN, abundância natural e seu fator giromagnético.

Tabela 1 - Valores dos spins de alguns núcleos que podem ser medidos em RMN.

Núcleo	Spin	Abundância Natural (%)	Fator Giromagnético (MHz/T)
^1H	1/2	99,98	42,58
^{13}C	1/2	1,11	10,71
^{14}N	1	99,64	3,08
^{15}N	1/2	0,37	4,31
^{31}P	1/2	100,00	17,24
^{35}Cl	3/2	75,53	4,28

Fonte: Elaborada pelo autor.

A energia magnética de um momento magnético μ colocado na presença de um campo magnético estático $\mathbf{H}$, é dada por:

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H}, \quad (37)$$

considerando que $\mu = \gamma \mathbf{I}$ e que o momento angular nuclear total pode ser substituído pelo operador momento angular $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}$. Em mecânica quântica o operador momentum angular $\mathbf{I}$ possui as mesmas propriedades de qualquer operador de momento angular, ou seja, $\mathbf{I}^2$ comuta com I_z , e seus autovalores são $I(I+1)$ e m , respectivamente.

Desta maneira, o Hamiltoniano $\hat{H}$ pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\gamma \hbar H_0 \hat{I}_z, \quad (38)$$

em que $\hat{I}_z$ é a componente z do operador de spin que está, ou seja, na direção do campo magnético, cujos autovalores podem variar de $-I \leq m \leq I$, de uma em uma unidade. Assim, os autovalores (valores dos níveis de energia) correspondentes à equação (38) são:

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m. \quad (39)$$

Para um spin $I = 1/2$, na presença de um campo magnético H_0 , os níveis de energias estão representados na Figura 12.

Figura 12 - Representação dos níveis de energia para um spin $I = 1/2$, na presença de um campo magnético H_0 . A diferença ΔE entre os dois níveis de energia representa um quantum de energia, e que está relacionada com a frequência de ressonância através da condição de Bohr.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como já discutido anteriormente, os momentos magnéticos num sistema com N núcleos tem seus momentos magnéticos alinhados paralela e antiparalelamente ao campo de acordo com o fator de Boltzmann.

Os núcleos terão sua energia distribuída de acordo com a estatística de Boltzmann. Assim, observa-se N_m núcleos ocupando o nível de energia E_m , onde N_m pode ser escrito como:

$$N_m = \frac{N e^{-E_m/kT}}{\sum_{m'} e^{-E_{m'}/kT}} = \frac{N e^{\gamma \hbar H_0 m/kT}}{\sum_{m'} e^{\gamma \hbar H_0 m'/kT}}, \quad m = -I, -I+1, \dots, +I. \quad (40)$$

A soma de todos os valores N_m deve satisfazer a seguinte condição:

$$\sum_{m'=-I}^I N_{m'} = N, \quad (41)$$

e, desta maneira, o valor da magnetização na direção do campo magnético $H_0 \mathbf{z}$, é dada por:

$$M_0 = \sum_m N_m \mu_z = \gamma \hbar \sum_m m N_m. \quad (42)$$

Para $I = 1/2$, os valores possíveis de m são $m = +1/2$ e $m = -1/2$, que seria o equivalente às componentes paralela e antiparalela ao campo magnético, respectivamente, desta maneira, no equilíbrio térmico temos:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}, \quad (43)$$

exatamente igual ao resultado da equação (18).

Percebe-se pela análise da equação (43) que se o campo magnético H_0 for nulo, a exponencial é igual a um, portanto, os dois níveis de energia estão igualmente ocupados. Supondo que um campo magnético seja ligado, então as populações dos dois níveis de energia não terão mais a mesma população. Com a perturbação colocada no sistema de spins pelo campo magnético, núcleos no estado de energia mais alta começam a transicionar para o estado de energia mais baixo, emitindo energia igual a $\hbar\omega$ para a sua vizinhança. Isto causa perturbações nos vizinhos, que podem transicionar ou não. No começo a taxa de transições de energia é maior, e com o passar do tempo esta taxa decai até alcançar o equilíbrio descrito pelo fator de Boltzmann. No equilíbrio o valor da magnetização longitudinal M_z , é igual a M_0 .

Se o campo magnético for desligado ocorre o oposto, os núcleos com energia mais baixa começam a transicionar para estados de energia mais altos, absorvendo energia $\hbar\omega$ com isso as populações tendem a se igualar quando o equilíbrio é alcançado, desta maneira, $M_z = 0$. Estes comportamentos podem ser entendidos através dos gráficos da Figura 13.

Figura 13 - Comportamento da magnetização longitudinal devido a trocas de energia com a sua vizinhança com e sem a presença de um campo magnético. a) A partir do momento em que o campo magnético é ligado em $t = 0$ há um ganho na magnetização até seu valor de equilíbrio M_0 . b) A partir de $t = 0$ quando o campo magnético é desligado, há um decréscimo da magnetização para o valor de $M_z = 0$. Em ambas as figuras pode-se observar os tempos de relaxação longitudinais T_1 , e o valor da magnetização correspondente a cada caso.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A vizinhança de um núcleo é conhecida como rede (trata-se do seu banho térmico). Neste ambiente, o núcleo está sujeito a efeitos de movimentos térmicos que provocam

flutuações nos campos elétrico e magnéticos, que podem modificar a taxa com que as trocas de energia ocorrem. Portanto, a relaxação longitudinal, também conhecida como *relaxação spin-rede*, ocorre devido a trocas de energia com a rede, levando ao equilíbrio térmico.

A relaxação longitudinal pode ser descrita pela seguinte equação:⁶⁰

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \Rightarrow M_z(t) = M_0 (1 - e^{-t/T_1}), \quad (44)$$

em que T_1 é o tempo de relaxação longitudinal. O tempo T_1 é uma característica pertencente ao sistema de spins e sua rede, refletindo o quão eficaz é sua troca de energia magnética. Se T_1 é pequeno significa que há uma interação forte entre os núcleos e a rede, desta maneira, a troca de energia ocorre mais rapidamente, por outro lado, se T_1 for grande a interação é pequeno, portanto, é mais demorada a troca de energia, portanto, sua dissipação na rede.

4.4.2 Relaxação transversal

Uma vez que o sistema de spins encontra-se na presença de um campo magnético, de acordo com o discutido anteriormente, temos uma magnetização resultante na direção do campo magnético. Para se efetuar uma medida de RMN é necessário que o sistema de spins nucleares seja excitado. A excitação é feita através, por exemplo, de uma bobina colocada na direção x , portanto, perpendicular ao campo magnético. Como discutido anteriormente, um pulso de radiofrequência é aplicado, fazendo com que a magnetização resultante precesse perpendicularmente, em relação à direção do pulso, criando componentes de magnetização na direção transversal ao campo magnético $\mathbf{H}_0$. Esta magnetização é conhecida como magnetização transversal M_{xy} . Quando o pulso é desligado, apenas o campo magnético $\mathbf{H}_0$ está presente, a magnetização transversal relaxa para a sua situação inicial, ou seja, $M_{x,y} = 0$. A relaxação da magnetização transversal pode ser equacionada da seguinte maneira:⁶⁰

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \Rightarrow M_{x,y}(t) = M_{x_0,y_0} e^{-t/T_2}. \quad (45)$$

onde o tempo T_2 é o tempo de relaxação transversal.

A relaxação da magnetização transversal ocorre com a magnetização que está no plano xy , enquanto que a relaxação longitudinal se refere à relaxação da magnetização na direção z . Desta maneira, contribui para a relaxação transversal qualquer processo que cause perda da magnetização transversal, incluindo o retorno da magnetização para a direção z . Além disso, pode haver inomogeneidade no campo magnético H_0 . Considerando que todo o sistema precessiona com a mesma frequência em torno do campo magnético, qualquer inomogeneidade no campo magnético, faz com que esta frequência de precessão seja diferente, em diferentes locais dentro da amostra, sendo assim, há uma perda de fase entre os spins que leva mais rapidamente à relaxação da magnetização quanto maior a inomogeneidade. Este aumento na taxa de relaxação pode ser diminuído com a utilização de sequências de pulso apropriadas, tais como a CPMG (que recebeu este nome devido aos seus desenvolvedores Carr-Purcell-Meiboom-Gill^{61,62}), restando contribuições de outros mecanismos de relaxação, a designação de T_2 é reservada para este caso.

Outras causas da relaxação em líquidos serão discutidas mais adiante, contudo, pode-se dizer que inomogeneidades de campo magnético, efeitos da diferença de susceptibilidade magnética e restrição de movimento são fatores que aumentam a taxa de relaxação. Também, deve-se observar que o tempo de relaxação T_2 sempre será menor, ou no máximo igual a T_1 para um sistema de spins. Geralmente os tempos de relaxação são mais curtos em amostras sólidas, devido à maior interação nuclear com sua vizinhança, do que os tempos de relaxação de líquidos e gases.

Em seguida tem-se a explicação de como são medidos os tempos de relaxação transversal e longitudinal, bem como as sequências de pulsos de rf dos experimentos de RMN utilizados neste trabalho.

4.5 Medidas dos tempos de relaxação T_1 e T_2

Antes de apresentar as medidas de tempo de relaxação T_1 e T_2 , há a análise do experimento de RMN mais simples, constituído de apenas um pulso de rf.

Na Figura 14a demonstra a disposição da bobina de rf em relação ao campo magnético externo, desta maneira, os pulsos são aplicados e o sinal é recebido na direção

perpendicular ao campo. A Figura 14b apresenta esta sequência de pulsos, aplicada em um líquido isotrópico. A sequência é constituída de um pulso de rf de 90° , e se observa a relaxação da magnetização livre da indução provocada pelo pulso de rf, este sinal é conhecido como *Free Induction Decay* (FID).

Figura 14 - a) A bobina de rf é colocada na direção perpendicular ao campo magnético externo. b) Sequência de pulsos formada por apenas um pulso de rf de 90° que leva a magnetização da direção longitudinal para o plano transversal xy. Após a aplicação do pulso se observa o decaimento da magnetização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar neste momento que a largura de linha espectral obtida através deste experimento é proporcional à homogeneidade de campo magnético. Neste caso, recordando a equação (9):

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}, \quad (9)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética do meio (amostra). No CGS esta equação pode ser reescrita como:

$$\mathbf{B} = (1 + 4\pi\chi) \mathbf{H}. \quad (46)$$

Supondo que o campo magnético externo $\mathbf{H}$, na região na qual a amostra se encontra, seja homogêneo e que qualquer inomogeneidade observada no campo indução seja devida a diferentes susceptibilidades magnéticas da amostra, deste modo:

$$\Delta B = 4\pi\Delta\chi H \Rightarrow \Delta\chi = \frac{\Delta B}{4\pi H}, \quad (47)$$

onde $\Delta\chi$ é a variação da susceptibilidade magnética. Como $\Delta B = 2\pi\Delta\nu$, verifica-se que:

$$\Delta\chi \propto \Delta\nu, \quad (48)$$

ou seja, a diferença de susceptibilidade magnética da amostra em relação à susceptibilidade magnética da água é proporcional à largura de linha espectral. Este resultado será utilizado para cálculo da susceptibilidade magnética a partir dos espectros das amostras medidas na frequência de 2,6 MHz.

Sequências mais complexas de pulsos são formadas pela variação da quantidade de pulsos aplicados, que podem ter diferentes amplitudes, fases, durações, e também momentos de aplicação, são utilizadas para medir a relaxação do sistema de spins sob diferentes aspectos, quanto aos processos que levam à relaxação, incluindo com sequências aplicação de gradientes de campo externos podem ser utilizados.

4.5.1 Medidas de T_1

Para a medida do tempo de relaxação longitudinal T_1 , usualmente se utiliza a técnica conhecida como Inversão Recuperação (do inglês *Inversion Recovery*). A Figura 15 apresenta a sequência de pulsos Inversão Recuperação. Aplica-se primeiramente um pulso de 180° que inverte a magnetização, note que não foi criada magnetização transversal, portanto, não é possível observar o sinal de indução na bobina de rf, pois a bobina de rf capta somente componentes transversais de magnetização. Assim, para se observar o sinal é necessário a aplicação de um segundo pulso de rf, desta vez de 90° , que leve a magnetização para o plano transversal, onde é detectado.

Figura 15 - Experimento Inversão Recuperação utilizado para medida do tempo de relaxação longitudinal T_1 . Primeiramente é aplicado um pulso de inversão de 180° , e após um período de recuperação da magnetização longitudinal τ_1 um pulso de 90° é aplicado, levando a magnetização para o plano transversal para ser medido. São utilizados diferentes valores de τ_1 representados pelos pontos no gráfico à direita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que entre os pulsos de 180° e 90° há período de espera τ_1 conhecido como tempo de recuperação. Este tipo de medida é realizada para vários valores de τ_1 , quando seu valor é pequeno tendendo a zero, não há tempo para que haja relaxação para a direção do campo, desta maneira, o valor de magnetização medido é $-M_0$, conforme o tempo de recuperação é aumentado, a magnetização relaxa cada vez mais para a direção do campo magnético, até o limite em que a magnetização retorna por completo para a direção do campo. Isto pode ser descrito matematicamente como:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}), \quad (49)$$

onde o tempo característico de relaxação é T_1 .

4.5.2 Medidas de T_2

Experimentos para a medida de relaxação transversal foram propostos por Hahn em 1950.^{63,64} Estes experimentos utilizam sequências de pulsos compostos com mais de um pulso de rf, e com mais de um evento de detecção. A seguir há a discussão dos experimentos desenvolvidos por Hahn antes de se ter a descrição do experimento mais utilizado para a medida dos tempos de relaxação transversal o experimento CPMG.

4.5.2.1 Experimentos de eco de Hahn

Os experimentos de RMN são realizados colocando-se uma amostra na presença de um campo magnético externo que deve ser o mais homogêneo possível, contudo, há inhomogeneidades de campo, portanto, o campo não possui intensidade H_0 em toda a amostra, desta maneira, a frequência de ressonância é próxima, mas não igual em toda a amostra, provocando a perda de coerência mais rapidamente. Mas, esse efeito pode ser contornado, como observou Hahn.⁶⁴

A Figura 16 apresenta a sequência de pulsos utilizada por Hahn,⁶⁴ com a qual observou o sinal de RMN conhecido como eco de spins ou eco de Hahn. Esta sequência consiste de dois pulsos de 90°_ϕ (ambos com fase ϕ), separados por um período de tempo τ , conhecido como tempo ao eco. O primeiro pulso de 90° leva a magnetização que estava em equilíbrio na direção longitudinal para o plano transversal, que começa então a perder coerência (relaxação T_2), o segundo pulso de 90° faz com que a magnetização que continua evoluindo, recupere sua coerência de fase, voltando a ser observável, e precisamente no instante τ após o segundo pulso observa-se o máximo do eco.

Figura 16 - Sequência de pulsos utilizada por Hahn para observação dos ecos de spins. a) Esta sequência de pulsos é formada por dois pulsos de 90° , separados por um período de tempo τ , conhecido como tempo ao eco. b) i) na magnetização em equilíbrio, aplica-se um pulso de 90° que leva a magnetização ii) para o plano transversal. iii) a magnetização perde coerência durante o tempo ao eco, então iv) o segundo pulso de 90° é aplicado, os spins continuam sua evolução até que no instante τ após a aplicação do segundo pulso, v) ganham coerência de fase novamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Esta sequência pode ser utilizada para medir o tempo de relaxação transversal, basta gradativamente se aumentar o tempo ao eco. Contudo, ela não elimina os efeitos de

diminuição da magnetização devido à difusão, dos momentos magnéticos em um campo inhomogêneo.

4.5.2.2 Experimento CPMG

A medida do tempo de relaxação transversal através da sequência de ecos de Hahn possui o inconveniente de ter a contribuição da difusão, o que dificulta a obtenção de maneira concisa desta grandeza. Contudo, foi proposta uma alternativa por Carr e Purcell e posteriormente, aprimorada por Meiboom e Gill, para eliminar este problema aplicando-se ao invés do segundo pulso de 90° uma sequência de pulsos de 180° $\phi+90^\circ$, chamado de trem de pulsos, esta sequência recebeu o nome de CPMG, Figura 17.^{61,62}

Figura 17 - Sequência de pulsos CPMG. a) após o pulso de 90° , é aplicada uma série de pulsos de 180° medindo-se os ecos formados entre cada pulso de 180° . b) evolução da magnetização, i) a magnetização se encontra na longitudinal, o pulso de 90° é aplicado, ii) levando a magnetização para o plano transversal. iii) Durante o tempo ao eco τ_e há perda de coerência entre os momentos magnéticos nucleares, iv) o pulso de 180° , inverte os momentos que continuam a precessionar, até que v) voltem a ter coerência, quando é efetuada a medida de RMN. O ciclo se repete a partir do passo iii), até que a magnetização transversal relaxe.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na sequência CPMG, Figura 17a o pulso de 90°_ϕ leva a magnetização para o plano transversal e após um tempo de espera, tempo ao eco (assim como na sequência de eco de Hahn), os pulsos de $180^\circ_{\phi+90^\circ}$ são subsequentemente aplicados, invertendo os efeitos de perda de coerência dos spins, portanto, voltando a ter coerência, Figura 17b. Após cada pulso de 180° é realizada a medida de RMN, desta maneira, observa-se o decaimento de sinal da magnetização transversal, de onde se pode obter T_2 . Na seção seguinte explica-se como os efeitos de difusão podem ser diminuídos com a utilização desta sequência de pulsos.

4.6 Efeitos da difusão

Nos experimentos de relaxometria de meios porosos em geral, usualmente o que se mede é a magnetização dos núcleos 1H da água ou hidrocarbonetos que estão contidos no meio poroso. Como dito anteriormente, a difusão das moléculas do líquido em ambientes com diferentes valores de campo magnético, pode aumentar a taxa de relaxação devido à presença de gradientes de campo magnético. Deste modo, o decaimento da magnetização é caracterizado tanto pela taxa de relaxação do fluido livre, quanto um termo adicional que leva em conta o efeito da difusão:^{5,65}

$$\exp\left(-\frac{2\tau_e}{T_2} - \frac{2(\gamma\nabla H)^2 D\tau_e^3}{3}\right), \quad (50)$$

onde τ_e é o tempo ao eco, T_2 é o tempo de relaxação transversal do líquido, γ é o fator giromagnético do núcleo, ∇H é o gradiente de campo magnético e D o coeficiente de difusão. No caso da CPMG, onde há múltiplos pulsos de rf a exponencial da equação (50) é dada por:⁵

$$\exp\left(-\frac{2n\tau_e}{T_2} - \frac{2(\gamma\nabla H)^2 Dn\tau_e^3}{3}\right), \quad (51)$$

onde n se refere ao n -ésimo pulso. Considerando que a $2n\tau_e$ é a constante de tempo de amostragem do sinal, a taxa relaxação da magnetização é simplesmente:

$$\frac{1}{T_2} + \frac{(\gamma \nabla H)^2 D \tau_e^2}{3}. \quad (52)$$

Deste modo, através da taxa de decaimento em (52) verifica-se que os efeitos da difusão podem ser reduzidos diminuindo o valor de τ_e , ou seja, a utilização da CPMG com um tempo ao eco pequeno possui o efeito de diminuir os efeitos da difusão.⁶¹

Como o efeito da difusão afeta somente a taxa com que os spins perdem coerência de fase ao mudar o valor de τ_e , somente a taxa de relaxação transversal é afetada.

4.6.1 Medida da difusão

Considerando a equação (50), pode-se medir a magnetização transversal, e uma vez que conhecidos os valores de γ e ∇H e variando o valor de τ_e , é possível calcular o valor do coeficiente de difusão da água, D . Contudo, o valor deste gradiente de campo, intrínseco da amostra, pode não ser grande o suficiente para que se observe o valor correto de D . Devido a este fato, o ideal é aplicar um gradiente de campo externo, que realce os efeitos que devem ser observados.

Uma técnica de RMN utilizada para a medida do coeficiente de difusão, por exemplo, aplica dois pulsos de gradiente em uma sequência de eco estimulado formada de três pulsos de rf, entre os dois primeiros pulsos de rf e entre o terceiro e a aquisição (pulso de gradiente de campo e eco estimulado, PFGSTE), conforme a Figura 18.⁵⁶

O primeiro pulso de 90° leva a magnetização para o plano transversal, onde um pulso de gradiente é aplicado no momento τ_1 , codificando espacialmente a fase dos spins.

Figura 18 - Sequência de pulsos de gradiente de campo e eco estimulado, após o pulso de 90° é aplicado um pulso de gradiente, G , que codifica espacialmente a magnetização o segundo pulso de 90° é aplicado levando a magnetização para o plano longitudinal, onde se espera um período de difusão τ_3 . Outro pulso de 90° é aplicado, a magnetização retorna para o plano transversal, é aplicado outro pulso de gradiente para decodificação do sinal, observa-se a intensidade do eco.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo pulso de 90° , aplicado em τ_2 , leva a magnetização novamente para a direção longitudinal. Durante o período τ_3 pode ocorrer a difusão, sem que haja relaxação transversal (uma vez que a magnetização está na direção longitudinal), outro pulso de 90° é aplicado levando novamente a magnetização para a direção transversal, porém invertida em relação ao primeiro pulso de 90° . Portanto, a aplicação do segundo pulso de gradiente deve desfazer a ação do primeiro pulso de gradiente, a não ser que haja difusão.

Se não houver difusão não haverá perda de fase após a aplicação do primeiro pulso de gradiente, e o sinal deve ter a mesma intensidade do que a mesmo experimento sem aplicação de pulsos de gradiente. Ainda, se houver difusão, mas o gradiente de campo for de baixa intensidade, os efeitos de perda de fase não devem interferir muito na intensidade do sinal. Contudo, a perda de coerência devida à difusão, deve ser mais expressiva com um gradiente de campo magnético mais intenso.

Na Figura 19 há descrição da ação dos pulsos de gradiente. Em a) primeiramente a coerência das fases, representada pelas bolas vermelhas alinhadas. Quando o pulso de gradiente, G_1 , é aplicado, há uma codificação espacial das fases. Espera-se um tempo de difusão, *dif.*, do sistema. Aplica-se um segundo pulso de gradiente, G_2 , as fases são recuperadas no caso ideal, resultando novamente no alinhamento perfeito das bolinhas vermelhas (não está sendo considerado o decaimento da magnetização transversal), neste caso o sinal resultante seria M_{xa} . Em b) os efeitos a difusão são relevantes, portanto, há uma perda de coerência durante o tempo de difusão, que não é desfeita com a aplicação do segundo pulso de gradiente. Deste modo, a intensidade do sinal neste caso fará com que M_{xb} seja menor que M_{xa} .

Figura 19 - Efeito da difusão para perda de coerência do sinal de RMN. a) supondo que os efeitos de difusão são minimizados, a aplicação do segundo pulso de gradiente elimina a ação do primeiro pulso de gradiente. b) quando os efeitos da difusão são expressivos, observa-se uma perda de coerência e deste modo uma diminuição da intensidade do sinal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O decaimento da magnetização devido à aplicação do pulso de gradiente deve ter um termo extra, dado por:^{56,66}

$$\exp\left[-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D\right], \quad (53)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo estudado, G é a intensidade do gradiente de campo magnético aplicado, δ a duração do gradiente de campo, Δ o intervalo de tempo entre o início da aplicação dos gradientes de campo e D o coeficiente de difusão, Figura 18.

4.7 Experimento $T_1 \times T_2$

Experimentos multidimensionais se tornaram um grande avanço nas pesquisas utilizando a RMN, como no estudo de dinâmica e estrutura molecular.⁴⁷ Os tempos de relaxação T_1 e T_2 também podem ser utilizados para diferenciar moléculas e estudar sua dinâmica. Os experimentos que estudam a dinâmica dos sistemas através dos tempos de relaxação são análogos aos experimentos de espectroscopia, onde parâmetros são modificados em diferentes momentos para que o sistema evolua sob diferentes mecanismos de relaxação em diferentes instantes de tempo.⁴⁷

O experimento $T_1 \times T_2$ concatena dois experimentos o de medida de T_1 , por exemplo, inversão recuperação com o experimento de medida de T_2 , CPMG. A Figura 20 apresenta a sequência de pulsos $T_1 \times T_2$. Ela se inicia com o experimento inversão recuperação, onde o pulso de 180° inverte a magnetização para a direção $-z$ que relaxa para a direção z durante o tempo de recuperação τ_1 . A partir deste momento se realiza a CPMG, portanto, o experimento $T_1 \times T_2$, consiste num experimento de inversão recuperação medido através de uma sequência CPMG.

Figura 20 - Experimento $T_1 \times T_2$. O experimento inversão recuperação é concatenado ao experimento CPMG. No primeiro estágio desta sequência, a magnetização é invertida, evolui durante o tempo de recuperação τ_1 e a medida é efetuada utilizando o experimento CPMG.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O experimento $T_1 \times T_2$ traz a correlação entre os tempos de decaimento T_1 e T_2 presentes na amostra medida (geralmente se observa distribuições de tempos de relaxação). Sua principal aplicação é a obtenção da razão T_1/T_2 , que é uma informação importante sobre os mecanismos de relaxação presentes nas amostras.⁴⁸

Outro experimento utilizado neste trabalho foi o experimento $D \times T_2$ que está descrito na próxima seção.

4.8 Experimento $D \times T_2$

O experimento $D \times T_2$, assim como o experimento $T_1 \times T_2$ é a junção de dois experimentos, um experimento de difusão (por exemplo, PFGSTE) e o experimento CPMG. Este experimento correlaciona os tempos de difusão com os tempos de relaxação transversal. A correlação entre os diferentes coeficientes de difusão e os tempos de relaxação transversais é importante para identificação de restrição da difusão de líquidos,

por diminuição do tamanho de poros, esta diminuição da difusão pode estar relacionada também à presença de um mesmo líquido com diferentes fases (como água no estado líquido e gasoso) ou diferentes líquidos como água e óleo (ou gás se esta fase estiver presente).

Na Figura 21 temos a sequência de pulsos DxT_2 formada pela sequência de pulsos PFGSTE seguida pela sequência de pulsos CPMG.

Figura 21 - Experimento DxT_2 . Neste experimento é aplicada uma sequência de pulsos PFGST como preparação para a medida através do experimento CPMG.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.9 Experimento DDIF

O experimento DDIF leva em consideração o decaimento devido à difusão na presença de gradientes internos de campo magnético, para calcular os tamanhos de poros.^{6,8} Como explicado anteriormente, quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético externo, há um contraste entre as susceptibilidades magnéticas do material que compõe a rocha e o líquido que está no seu interior, gerando gradientes de campo magnético. No experimento DDIF este contraste de susceptibilidade é explorado para obtenção da distribuição de tamanhos característicos de poros.^{6,8}

Neste experimento não há aplicação de gradientes de campo magnético externos, os gradientes internos de campo fazem com que haja diferenças na frequência de precessão dos spins, a subtração entre os sinais de referência e DDIF resultam num decaimento com uma constante de tempo característica, τ_0 , que pode ser traduzida em diâmetros de poro, através da seguinte relação:^{6,8}

$$d = \pi \sqrt{D_0 \tau_0} \quad (54)$$

onde d é o diâmetro de poro e D_0 é o coeficiente de difusão do líquido medido (na temperatura do experimento).

Na Figura 22a temos a sequência DDIF. Após o primeiro pulso de 90° , ocorre a codificação espacial do sinal de RMN, através da evolução ocorrida no período t_e , sob os efeitos dos gradientes de campo magnéticos, no final deste período parte da magnetização retorna para a direção longitudinal, que é selecionada pela ciclagem de fase. Esta magnetização possui a codificação espacial. Após o segundo pulso de 90° é esperado o tempo t_d , onde ocorre o decaimento da magnetização devido à difusão molecular, e então, aplica-se o terceiro pulso de 90° que produzirá o eco para detecção do sinal E .^{6,8}

$$E = M_{DDIF} \left(e^{-t_d/T_1} + e^{-t_d/\tau_0} \right), \quad (55)$$

em que M_{DDIF} é a intensidade inicial do sinal do experimento DDIF, T_1 é a taxa de relaxação longitudinal, t_d é o tempo de difusão e τ_0 o tempo característico de decaimento da magnetização descrito acima.

A Figura 22b apresenta o experimento de referência do experimento DDIF. A inclusão do pulso de 180° desfaz a codificação de fases, realizada durante o primeiro intervalo t_e , portanto, o sinal que evolui durante o tempo t_d não possui codificação espacial, novamente seleciona-se a parte longitudinal da magnetização, portanto, o sinal observado através do FID é:^{6,8}

$$R = M_{Ref} e^{-t_d/T_1}, \quad (56)$$

onde M_{Ref} é a intensidade inicial do experimento de referência.

Figura 22 - Experimento DDIF. a) observa-se o efeito da difusão na presença dos gradientes internos de campo, b) experimento de referência, os efeitos da difusão dos spins na presença de gradientes internos de campo são eliminados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 23a observamos os resultados da aplicação do experimento DDIF (E) e do experimento de referência (R). A análise deste experimento é efetuada através da subtração dos sinais. Para isso é necessário o valor de a_0 , que é a separação da parte linear dos dois experimentos. Após o cálculo da constante, os dois sinais são subtraídos, cujo resultado está na Figura 23b. Esta subtração, de acordo com as equações (55) e (56), é descrita pela seguinte relação:^{6,8}

$$S_{DDIF} = a_0 E - R = a_0 M_{DDIF} \left(e^{-t_d/T_1} + e^{-t_d/\tau_0} \right) - M_{Ref} \left(e^{-t_d/T_1} \right) = a_0 M_{DDIF} e^{-t_d/\tau_0}. \quad (57)$$

Efetuando a transformada inversa de Laplace TIL no sinal resultante S_{DDIF} e transformando o eixo de tempos para diâmetro de poros de acordo com a equação (54), é obtida a distribuição de tamanhos de poros observada na Figura 23c.^{3,5,48,67-69}

Figura 23 - Resultados do experimento DDIF. a) Observamos os resultados dos experimentos DDIF (D) e sua referência (R), calcula-se a separação entre as duas curvas (parâmetro a_0), b) é feita a subtração entre as duas medidas obtendo o sinal (S) e c) aplica-se a TIL para obter a distribuição de tamanhos de poros, através da transformação do eixo de tempo para diâmetros de poros, equação (54).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As fases dos pulsos de rf utilizadas no experimento DDIF estão na Tabela 2 e Tabela 3, a seguir.

Tabela 2 - Valores das fases para o experimento DDIF.

Ciclo	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Aquisição
1	90	0	0	+
2	270	0	0	-
3	90	180	0	-
4	270	180	0	+

Fonte: Adaptada de SONG.⁶

Tabela 3 - Valores das fases para o experimento de referência do DDIF.

Ciclo	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Aquisição
1	0	90	0	0	+
2	180	90	0	0	-
3	0	90	180	0	-
4	180	90	108	0	+
5	0	270	0	0	+
6	180	270	0	0	-
7	0	270	180	0	-
8	180	270	180	0	+

Fonte: Adaptada de SONG.⁶

4.10 RMN aplicada a meios porosos

Muitos dos materiais que conhecemos são meios porosos, por exemplo, ossos, madeiras, rochas e solos, entre outros. Em laboratório, a medida de RMN é realizada em amostras saturadas com água, salmoura, óleo, álcool, etc., dependendo do interesse do estudo. Saturar significa introduzir o líquido em todos os poros ocupáveis pelo líquido. Nos experimentos de relaxometria é medida a relaxação dos sinais do líquido que carregam a informação da interação do meio poroso que o contém.

O conhecimento da estrutura e composição do meio poroso é importante para o entendimento dos resultados obtidos com a RMN. Na Figura 24 há a representação de um poro, com a qual podemos compreender a complexidade de um meio poroso. Vamos supor uma molécula de um líquido difundindo dentro deste poro. Durante seu movimento dentro do poro esta molécula pode entrar em contato com diferentes ambientes físico-químicos. As paredes podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas, desta maneira, as moléculas de líquido próximas à parede podem ter maior ou menor mobilidade, além disso, o líquido pode ser diamagnético (como a água), enquanto que a matriz porosa pode ser paramagnética, gerando gradientes de campo magnético, na interface líquido/sólido. Além disso, pode haver centros magnéticos nas paredes do poro ou dentro do espaço poroso, causando também gradientes de campo magnético.

Figura 24 - Representação do movimento molecular no interior de um poro. Durante o movimento de difusão as moléculas de um líquido podem interagir com diferentes ambientes físico-químicos dentro de um poro, tais como, paredes, centros paramagnéticos e moléculas do próprio líquido com diferentes mobilidades.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Agora pode-se considerar a presença de todos estes fatores durante um experimento de RMN. Os experimentos de RMN são realizados na presença de campos magnéticos. Tanto as moléculas do líquido quanto a matriz porosa estão sujeitas a este campo magnético. O contraste entre as susceptibilidades magnéticas presentes neste sistema pode provocar um gradiente de campo intenso, principalmente na interface líquido/sólido, fazendo com que a relaxação seja intensificada nesta região.

A mobilidade das moléculas também interfere na taxa de relaxação, quanto mais móvel menor a taxa de relaxação, quanto mais imóvel maior a taxa de relaxação transversal da magnetização.

Os centros paramagnéticos presentes nas paredes ou dispersos no líquido, provocam gradientes de campo magnético, levando a uma relaxação mais eficaz.

Considerando que dentro de um meio poroso pode haver estes três fatores contribuindo para a relaxação, verifica-se que a relaxação de um líquido, por exemplo, a água dentro de um meio poroso se comporta diferentemente da relaxação da água livre. Brownstein e Tarr fizeram uma análise qualitativa do efeito da difusão das moléculas na relaxação transversal em três geometrias diferentes de poros, planos paralelos, cilíndricos e esféricos, para demonstrar que a taxa de decaimento é multi-exponencial.³¹ Demonstraram que a difusão pode estar em diferentes regimes, difusão rápida, intermediária e lenta, dependendo das dimensões dos poros, taxa de difusão e valor da relaxatividade superficial.

4.10.1 Relaxação superficial

Dentro de um meio poroso os regimes de relaxação são determinados pela relaxação superficial ρ , pelo seu tamanho característico a , e pelo coeficiente de difusão do líquido no seu interior D (a é definido de acordo com a geometria dos poros, se for plano paralela, este parâmetro é a distancia entre os planos, se for cilíndrica ou esférica, a é o raio).³¹

Supondo que a amostra com volume V possua uma quantidade de momentos magnéticos por unidade de volume $m(\mathbf{r}, t)$. A magnetização nesta amostra é dada pela soma dos momentos magnéticos em todo o volume:

$$M(t) = \int_V m(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (58)$$

Esta magnetização pode relaxar devido a interações dentro do volume do poro ou na sua superfície. Os agentes causadores da relaxação podem ser, por exemplo, impurezas paramagnéticas, água ligada à parede, etc.

Independentemente da geometria dos poros, ou do mecanismo de relaxação a difusão dos spins pode ser representada por uma equação de autovalores, com condições de contorno que representem a relaxação da magnetização na superfície.^{5,31} Este decaimento da magnetização respeitando as condições de contorno tem a forma de soma de exponenciais:^{5,31}

$$M(t) = M(0) \sum_{n=0}^{\infty} f_n e^{-\lambda_n t} = M(0) \sum_{n=0}^{\infty} f_n e^{-t/T_n}, \quad (59)$$

onde f_n são as amplitudes de cada decaimento exponencial, λ_n ($1/T_n$) são autovalores. Portanto, a natureza da relaxação da magnetização é caracterizada por uma soma de exponenciais (natureza multiexponencial).

De acordo com a taxa de difusão do líquido, D , da relaxatividade ρ , e do tamanho característico do poro, a , o regime de difusão é considerada rápida se $\rho a/D \ll 1$, neste regime o tempo de relaxação é equalizado dentro do poro, o que significa que todo o líquido dentro do poro relaxará com a mesma taxa. No caso em que $1 < \rho a/D < 10$, o líquido relaxa

com aproximadamente a mesma taxa dentro do poro, deste modo, observa-se o alargamento na distribuição de tempos de relaxação. Quando $\rho a/D \gg 10$, temos o regime de difusão lenta, diferentes partes do fluido relaxarão com diferentes tempos de relaxação, assim, observa-se mais de um tempo característico de relaxação dentro de um mesmo poro, Figura 25.³¹

Figura 25 - Regimes de difusão rápida e lenta. No regime de difusão rápida, o tempo de relaxação T_2 é uniforme dentro do poro, enquanto que no regime de difusão lenta, o tempo de relaxação varia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No regime de difusão rápida, o sistema de spins possui o autovalor mais baixo, que pode ser escrito como:^{5,31}

$$\frac{1}{T_0} \cong \rho \frac{S}{V} \equiv \frac{\rho}{a}. \quad (60)$$

S/V é a razão da área superficial pelo volume do poro, que possui unidade de distância, uma característica intrínseca do dimensionamento dos poros. Portanto, $\rho a/D \ll 1$ significa que os spins difundem dentro do poro e chegam à interface sólido/líquido, mais rápido do que o tempo necessário para ocorrer a relaxação.^{5,31}

Supondo que para uma amostra a relaxatividade superficial deva ser a mesma em todo o seu volume, devido à invariabilidade da sua composição, e que ela esteja no regime de difusão rápida, de acordo com a equação (60), poros com diferentes dimensões devem possuir taxas de relaxação diferentes, desta maneira, poros maiores têm tempos maiores que poros menores. Para obter a distribuição de tempos de relaxação do decaimento multiexponencial, comumente se utiliza um ajuste matemático conhecido como transformada inversa de Laplace (TIL)⁵, de onde se obtêm distribuições de tempos de relaxação. Neste processo de ajuste por exponenciais, como há uma distribuição contínua de

tempos de relaxação, o ajuste é efetuado se escolhendo uma grande quantidade de tempos de relaxação (as transformadas dos experimentos CPMG e inversão recuperação, deste trabalho foram efetuadas com 100 valores).

A Figura 26a apresenta a representação de decaimentos exponenciais com diferentes taxas referentes a poros com diferentes tamanhos e na Figura 26b suas respectivas transformadas de Laplace.^{3,5,48,67-69}

Figura 26 - a) Representação do decaimento exponencial de poros com diferentes tamanhos, sua soma e b) respectivas TIL's.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.11 Porosidade e tamanho de poros

A partir dos resultados dos experimentos de RMN (por exemplo, da CPMG), é possível obter a porosidade e distribuição de tamanhos de poros. Enquanto que a porosidade é quase que diretamente obtida pela intensidade do sinal de RMN, no caso da distribuição de tamanhos de poros é necessário efetuar mais de um tipo de experimento.

Para os experimentos de FID e CPMG, por exemplo, a intensidade do sinal de RMN é proporcional à magnetização dos núcleos medidos, portanto, uma medida quantitativa, deste modo, quanto maior a quantidade de momentos magnéticos, mais intenso será o sinal observado.

A porosidade é a razão da soma dos volumes dos vazios da rocha pelo seu volume total. Para realizar um experimento de RMN é necessário preencher os vazios da rocha com

salmoura, por exemplo. Uma vez que a amostra está totalmente saturada, a porosidade pode ser calculada pela intensidade do sinal de RMN, do líquido que foi inserido na amostra. Para isto, basta comparar a intensidade deste sinal, com a intensidade do sinal de um volume de água conhecido (por exemplo, a intensidade do sinal de 10 ml de água), e dividir pelo volume da amostra.

$$\phi_{rmn} = \frac{I_r V_a}{I_a V_r}, \quad (61)$$

V_a é o volume de água utilizado como padrão para comparação, cuja intensidade de sinal é I_a , I_r é a intensidade do sinal de RMN da rocha e V_r seu volume.

Através do sinal de RMN obtido pelo experimento CPMG são obtidas as distribuições de tempos de relaxação da magnetização, que de acordo com a equação (60) podem ser relacionados com o tamanho dos poros (considerando o regime de difusão rápida), se o coeficiente de relaxatividade superficial, ρ , for conhecido.

O método comumente utilizado para obtenção de ρ convolvei as distribuições de tempos de relaxação transversais com as distribuições de diâmetro de garganta de poros do experimento de intrusão de mercúrio, conhecido como método de correlação cruzada². Estes dois experimentos são sobrepostos e se verifica qual o valor da constante multiplicativa, ρ , necessária para que esta sobreposição seja máxima.^{2,5,70}

Embora os resultados de relaxação por RMN e injeção de mercúrio sejam resultantes de diferentes propriedades do sistema poroso, o primeiro remete ao tamanho característico dos poros e o segundo se refere à garganta de poros, estas duas medidas apresentam similaridades.^{14,71} O tamanho das gargantas de poros, para os experimentos de intrusão de mercúrio, é calculado tomando como base a simetria cilíndrica dos poros, desta maneira, para efetuar a transformação do eixo de tempos, da distribuição de tempos de relaxação, esta simetria também deve ser adotada. Assim, de acordo com a equação (60):

$$\frac{1}{T_2} \cong \rho_2 \frac{S}{V} = \rho_2 \frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} = \rho_2 \frac{2}{r} \Rightarrow r = 2\rho_2 T_2, \quad (62)$$

onde r é o raio e l o comprimento do poro e ρ_2 é o coeficiente de relaxatividade superficial da componente da magnetização transversal. Desta maneira, a intensidade da correlação cruzada, I_{cc} , é dada por:

$$I_{cc}(\rho_{2i}) = \sum_i I_{Hg}(r_i) \cdot I_{RMN}(r_i = 2\rho_{2i}T_2) \quad (63)$$

$I_{Hg}(r_i)$ e $I_{RMN}(r=2\rho_{2i}T_2)$ são as intensidades da distribuição obtida pela intrusão de mercúrio e distribuição de tempos de relaxação transversais. Através da correlação cruzada entre mercúrio e distribuição de T_2 é calculado o valor da relaxatividade superficial ρ_2 .

Um exemplo desta correlação pode ser observado na Figura 27. Primeiramente os dados a sobreposição entre os resultados não é satisfatória, deste modo, a distribuição de T_2 é deslocada para a direita, o gráfico de correlação calculado de acordo com a equação (63) passa por um máximo de correlação, o valor da relaxatividade será igual ao ponto onde se observa o máximo de correlação, portanto, o máximo de sobreposição dos resultados de RMN e mercúrio.

Figura 27 - Correlação cruzada entre os resultados de intrusão de mercúrio e distribuição de T_2 . a) correlação inicial entre os dados, b) efetuando o deslocamento da distribuição de T_2 para a direita, a área sobreposta passa por um máximo, que determina o valor da relaxatividade, c) correlação final, corrigida pelo valor da relaxatividade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.12 Permeabilidade

A permeabilidade é a propriedade que reflete a facilidade com que o fluido se movimenta dentro do meio poroso. Trata-se de uma propriedade essencial na busca da caracterização de um reservatório. As medidas a gás realizadas em laboratório e seus resultados são precisos. Contudo, nem sempre há disponibilidade de se realizar medidas utilizando gás, neste caso a permeabilidade pode ser estimada pela RMN, através da porosidade e da distribuição de tempos de relaxação.

No modelo de Kenyon (baseado no modelo de Seevers²² dentre outros), K é relacionada com a porosidade através do tempo de relaxação longitudinal, pela seguinte relação:^{14,30}

$$K = aT_{1LM}^b \phi^c, \quad (64)$$

onde a , b e c são constantes que devem ser determinadas para cada formação (em relação à permeabilidade medida a gás, por exemplo), T_{1LM} é o valor médio das distribuições de tempos de relaxação longitudinal e ϕ é a porosidade.⁵ Foi encontrado que os melhores valores de b e c deveriam ser 2 e 4.^{5,14,30}

O modelo SDR é uma extensão do modelo de Kenyon adotando o tempo de relaxação transversal^{23,24}, T_{2LM} ao invés de T_{1LM} :

$$K_{SDR} = a\phi^b T_{2LM}^c. \quad (65)$$

Analogamente ao caso para T_{1LM} as constantes a , b e c devem ser ajustadas para cada formação analisada.

No modelo SDR clássico, as constantes b e c são iguais a 2 e 4, respectivamente, assim como para o modelo de Kenyon, portanto, a constante a deve ser calculada para melhor ajuste do modelo aos resultados de permeabilidade. No caso mais geral, as constantes b e c podem ser calculadas também utilizando métodos de regressão linear (regressão linear de múltiplas variáveis, MLR).

Uma modificação do modelo SDR foi proposta incorporando uma correção através da relaxatividade:

$$K_{SDR(\rho)} = a\phi^b T_{2LM}^c \rho^d. \quad (66)$$

Foi observada a melhora dos resultados de permeabilidade em relação ao modelo clássico, realizando a MLR, contudo, não houve melhora significativa com a correção através da relaxatividade.

Desta maneira, há a proposta neste trabalho de um novo método para correção dos resultados de permeabilidade, utilizando a susceptibilidade magnética da amostra, $\Delta\chi$, ao invés da relaxatividade:

$$K_{SDR(\Delta\chi)} = a\phi^b T_{2LM}^c \Delta\chi^d. \quad (67)$$

Note que com a correção através de $\Delta\chi$, que pode ser obtida através da RMN, a permeabilidade é estimada exclusivamente por experimentos de RMN.

No próximo capítulo passa-se à descrição dos materiais e métodos utilizados neste trabalho, para caracterização das amostras tanto através da RMN quanto outros procedimentos experimentais e no capítulo posterior aos resultados e discussões.

5 Materiais e Métodos

As amostras utilizadas neste trabalho são amostras de arenitos retiradas de afloramentos próximos aos municípios de Caçapava do Sul e Pinheiro Machado - RS e Rio Claro - SP. A seguir temos a descrição de como foram realizadas algumas destas análises.

As amostras APT's e MD's pertencem ao Grupo Guaritas, cujos afloramentos estão próximos aos municípios de Caçapava do Sul e Pinheiro Machado - RS, (na Bacia do Camaquã) foram coletadas por geólogos orientados pelo Prof. Dr. Renato Paes de Almeida, em projetos anteriores, cujos locais de extração estão indicados na Figura 28.

Figura 28 - Locais do afloramento do Grupo Guaritas de onde foram retiradas as amostras, MD's Formação Pedra pintada e APT's Formação Pedra das Torrinhas.

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

As rochas estudadas da Formação Pirambóia foram coletadas para este trabalho em conjunto com os professores Dr. Ricardo Ivan Ferreira da Trindade (IAG - USP), Dr. Renato Paes de Almeida (IGc - USP) e a pesquisadora Dr. Liliane Janikian (IAG - USP). Estas amostras compreendem cerca de 30 plugues de quatro afloramentos da região de Rio Claro. Na Figura 29 a seguir estão as fotografias de três afloramentos, nos quais as amostras foram retiradas.

Figura 29 - Locais do afloramento Pirambóia de onde foram retiradas as amostras, nomeadas pelo prefixo PRB, e numeradas de 1 a 6.

Fonte: Adaptada pelo autor.*

As fotografias dos plugues das amostras utilizados nas medidas de RMN estão dispostas da Figura 30 até a Figura 35.

* Fotografias cedidas pelo Prof. Dr. Renato Paes de Almeida.

Figura 30 - Fotografias das amostras APT04B, 04E, 04F e 04G.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 31 - Fotografias das amostras APT08B, 08E, 08F e 08G.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32 - Fotografias das amostras APT08H, 17A, 19A e 22A.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 33 - Fotografias das amostras MD123, 141, 142 e 145.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 34 - Fotografias das amostras PRB1, 2, 3 e 4.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35 - Fotografias das amostras PRB5 e 6.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além das medidas de RMN, foi utilizada a medida de susceptibilidade magnética para obtenção da resposta magnética das amostras, em relação a aplicação de um campo externo e, também, as lâminas petrográficas das amostras foram inspecionadas através de analisador óptico, para o reconhecimento dos tipos de minerais presentes nas amostras analisados.

A caracterização petrográfica foi realizada com lâminas delgadas e lâminas polidas, através de um microscópio petrográfico Carl-Zeis Axioplan 2, acoplado a câmera compacta digital (CCD) Sony 3CCD, do laboratório de petrografia sedimentar do IGc-USP. Esta caracterização em lâminas delgadas envolveu o reconhecimento dos tipos de porosidade (primária ou secundária) e sua quantificação, bem como a presença de argila e cimento; em lâminas polidas, a análise petrográfica envolveu o reconhecimento da mineralogia magnética (óxidos de ferro) presente nas amostras. Estas características serão posteriormente comparadas com as fácies sedimentares dos afloramentos estudados.

Para estas análises as amostras foram previamente impregnadas com uma resina de cor azul para se obter o contraste entre a matriz porosa (arcabouço e cimento, que possuem cores variadas, exceto azul) e os poros que aparecem na cor da resina, ou seja, azuis.

Análises preliminares em microscópio eletrônico de varredura também foram realizadas, com o objetivo de se verificar as películas (*coating*) que envolvem os grãos do arcabouço das amostras.

As análises foram realizadas no programa Leica Qwin 550, no laboratório de petrografia sedimentar do IGc-USP. Para cada lâmina foi obtida a porosidade através da média aritmética das calculadas a partir de fotografias. A porosidade neste caso é calculada pela razão entre a área correspondente aos poros (em azul) e a área total da fotografia (Figura 37), verificando que o valor médio converge para um bom valor após a análise de várias fotografias (Figura 36).³⁶

Figura 36 -Exemplo da convergência do valor médio da porosidade em função do número de fotografias analisadas para a amostra MD123.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a análise das lâminas foram utilizadas lentes com o aumento necessário para observação das principais características das amostras, tais como, distribuições bimodais de tamanhos de grãos (cujos tamanhos variam de areia fina a areia grossa) e observação dos poros e superfície dos grãos.

A determinação da porosidade por este método é importante para a comparação com os resultados obtidos por RMN, não com o intuito de ressaltar as vantagens de uma técnica ou da outra, mas sim enfatizar a sua utilização como ferramentas complementares.

Figura 37 -a) Exemplo de lâmina delgada utilizada para análise petrográfica. b) Imagem obtida com o microscópio petrográfico, onde se observam a porosidade em tons de azul e a matriz porosa no restante. c) Imagem binária da lâmina mostrada em b, utilizada para a determinação de porosidade.

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

A análise de composição de óxidos foi realizada com um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva EDX-720, Shimadzu, do Departamento de Engenharia Mecânica - EESC - USP. As amostras foram medidas em atmosfera evacuada com exposição padrão de 100 s ao feixe de luz. A análise de EDX fornece a quantidade relativa de alguns óxidos presentes nas amostras. As medidas foram realizadas com os plugues das amostras, sem nenhum prévio tratamento.

As medidas de susceptibilidade *bulk*, as curvas de magnetização em função da temperatura e as curvas de histerese magnética e magnetização isotérmica remanescente foram realizadas no Departamento de Geofísica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo.

As medidas de susceptibilidade *bulk* foram efetuadas utilizando um susceptômetro Kappabridge MFK1 da empresa Agico. Cada valor de susceptibilidade foi medido de maneira padrão.

Para os experimentos de RMN as amostras foram saturadas com salmoura com concentração de 30g/l de KCl. As amostras APT's e MD's, por serem consolidadas, foram saturadas em salmoura utilizando uma bomba de vácuo em estufa a vácuo. As amostras PRB's, por serem friáveis, foram saturadas com salmoura apenas por submersão, permanecendo por no mínimo 10 dias submersas, antes de começarem os experimentos.

Os experimentos de RMN foram realizados utilizando um espectrômetro LapNMR da empresa TECMAG e um magneto permanente de aproximadamente 620 G, o que equivale a uma frequência de ^1H de 2,6 MHz, fabricado pela empresa Aster *Incorporation*. O magneto

assim como a sonda e amostras são mantidos a 35°C para se obter a melhor homogeneidade de campo possível. As sondas utilizadas tanto para amostras com 25 mm, quanto 380 mm de diâmetro foram fabricadas pelo próprio grupo, cada uma com suas respectivas bobinas de gradiente.

Os pulsos de 90° para as sondas de 25 e 38 mm foram de 10 e 18 µs, respectivamente, determinados através da inversão do espectro do sinal do FID em função da duração do pulso de rf. Nos experimentos de calibração o tempo de espera entre cada média foi de 15 s. O amplificador de potências utilizado foi BT00500-AlphaS da empresa Tomco e o pré-amplificador AU-1263, Miteq.

Após a calibração dos pulsos de rf foram realizadas as medidas do tempo de relaxação longitudinal, T_1 através do experimento de inversão recuperação. Os tempos de recuperação foram variados logaritmicamente de 100 µs a 15 s. Foram utilizados 30 valores de recuperação. O valor de T_1 é determinado através do ajuste dos pontos obtidos por uma função exponencial crescente com uma ou múltiplas taxas de crescimento, de acordo com a equação (49) (pode-se utilizar também inversão de Laplace). Uma vez determinado o valor máximo de T_1 , o tempo de espera entre cada média nos experimentos ficou determinada em cinco vezes este valor, e, de acordo com a equação (49), este tempo é suficiente para recuperar mais de 98% da magnetização.

Os FID's foram medidos utilizando a sequência com um único pulso de 90°, seção 4.5, e os espectros, obtidos através da transformada de Fourier, foram ajustados por uma função lorentziana para obtenção da largura de linha espectral a meia altura, ou simplesmente largura de linha espectral. A função lorentziana utilizada nos ajustes tem a seguinte equação:

$$f(x) = a \frac{c}{(x-b)^2 + (c/2)^2}, \quad (68)$$

onde a é a intensidade, b é a posição e c a largura de linha espectral (LW).⁷³

Com o resultado da largura de linha é possível calcular a susceptibilidade magnética. A partir da relação (48) observamos que a susceptibilidade magnética calculada via RMN, $\Delta\chi_{ap}$, é proporcional à largura de linha, portanto, a comparação com a susceptibilidade magnética *bulk*, $\Delta\chi_{eff}$, deve fornecer a constante de proporcionalidade entre as duas.

Através da susceptibilidade magnética, é possível estimar o gradiente interno máximo de campo presente na amostra, através da seguinte relação:⁷⁴

$$g_{\max} \approx \left(\frac{\gamma}{D_0} \right)^{1/2} (\Delta\chi B_0)^{3/2}, \quad (69)$$

onde γ é o fator giromagnético, D_0 o coeficiente de autodifusão da água na temperatura na qual o experimento foi realizado, $\Delta\chi$ é a susceptibilidade magnética e B_0 o campo magnético.

Antes da saturação das amostras com salmoura foram feitos experimentos de controle para observar se havia sinal de RMN. Todos os resultados foram negativos, ou seja, sem saturação não foi observado sinal de RMN.

Os decaimentos obtidos com os experimentos de CPMG foram invertidos para fornecerem as distribuições de tempos de relaxação, através da transformada inversa de Laplace.^{5,31,75}

Os resultados das TIL's das CPMG's realizadas com 250 μ s de tempo ao eco foram utilizados para cálculo das porosidades das amostras através da relação (61). É comum que V_a e V_r sejam iguais, simplificando a equação (61), mas no caso em que as amostras possuem volumes variados e que não são cilindros perfeitos, pode-se fixar um volume padrão, por exemplo, $V_a = 10$ ml, obtendo, desta maneira, sua intensidade I_a e substituir estes valores juntamente com o volume e intensidade do sinal da rocha na equação (61) para obter o valor da porosidade.

Outro método adotado para cálculo da porosidade foi pela medida da sua massa antes de depois de saturada com salmoura, solução em água de KCl, da marca Synth, com concentração de 30 g/l. Antes de saturar com salmoura, todas as amostras foram colocadas em uma estufa e mantidas a 60°C por um período de 24 horas. Sua massa seca foi medida através de uma balança analítica AUY220, Shimadzu, e, após as amostras serem saturadas com salmoura, sua massa foi novamente medida. Desta maneira, a diferença entre as massas deve estar relacionada à porosidade efetiva, levando em conta que todos os poros conectados foram preenchidos por água, a porosidade é obtida por:

$$\phi_m = \frac{m_{sat} - m_{seca}}{d_{sal} V_r}, \quad (70)$$

onde m_{sat} e m_{seca} são as massas da amostra saturada pela salmoura e seca, respectivamente, $d_{sal} = 1,015$ g/ml é a densidade da salmoura com a concentração de 30 g/l e V_r é o volume da rocha, calculado pelo diâmetro e comprimento medidos por um paquímetro Mitutoyo.

O experimento $T_1 \times T_2$ consiste de um experimento para medir T_1 com a medida sendo realizada por uma CPMG. Foram utilizados 30 tempos de recuperação em cada experimento, e o resultado foi analisado através da transformada de Laplace bidimensional.⁴⁸

Os experimentos de difusão e $D \times T_2$ foram realizados utilizando as sondas para amostras 25 mm, com bobinas geradoras de gradiente e utilizando um amplificador de potência LVC5050, AE Techtron. O conjunto de bobinas de gradiente é capaz de produzir um gradiente linear de aproximadamente 1,7 G/cmA. Para as medidas de difusão e $D \times T_2$ foram utilizadas no máximo correntes de ~30 A, gerando um campo de no máximo ~50 G/cm. No experimento de difusão os gradientes de campo foram aumentados de maneira discreta, com incrementos de 4%. Com o aumento da intensidade do gradiente de campo magnético, a relaxação se torna mais efetiva devido à difusão molecular. No experimento $D \times T_2$ o experimento de difusão é medido através do experimento de CPMG, assim, há uma correlação entre os coeficientes de difusão e os tempos de relaxação transversais.

Os experimentos DDIF foram realizados em um magneto supercondutor de 2 T da empresa Oxford, com uma sonda fabricada pelo próprio grupo de pesquisa para esta finalidade. Para cada amostra foram realizadas as medidas com diferentes tempos de codificação: 0,1, 0,5, 1,0 e 3,0 ms.

Após a aquisição do sinal dos sinais do DDIF e de referência, Figura 23, calcula-se o parâmetro a_0 , que é o *offset* entre as partes lineares dos dois sinais, os experimentos são subtraídos um do outro de acordo com a equação (57), e através da TIL do sinal resultante se obtém a distribuição de tamanhos de poros através da relação (54).

O experimento de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado com o equipamento PoreSizer 9320 da empresa Micromeritics, no IFSC-USP. Com os resultados é possível obter, diretamente dos dados das medidas, um gráfico da distribuição dos raios das gargantas de poros. Além do tamanho de poros, a medida fornece a porosidade da amostra,

ϕ_{Hg} , e é possível estimar a permeabilidade das amostras através de um modelo que relaciona a porosidade com o raio a 35% do volume máximo injetado (método de Winland^{27,28}, r_{35}):

$$\log r_{35} = 0,732 + 0,588 \log K_{R35} + 0,864 \log \phi, \quad (71)$$

onde r_{35} é o valor do raio a 35% do volume de saturação da medida de porosimetria por intrusão de mercúrio, K_{R35} é o valor da permeabilidade e ϕ é a porosidade (foram utilizadas as porosidades estimadas por RMN nos cálculos das permeabilidades).

Outro método que utiliza o resultado da intrusão de Hg para estimar a permeabilidade é o método de Swanson:^{*16,26}

$$K_{Sw} = a \left(\frac{S_{Hg}}{P_c} \right)_{\max}^b, \quad (72)$$

em que S_{Hg}/P_c é conhecido como parâmetro de Swanson, S_{Hg} é a saturação de mercúrio e P_c é a sua pressão capilar correspondente. Os parâmetros a e b são otimizados para cada conjunto de dados.

A permeabilidade foi calculada através dos resultados de RMN, pelo modelo SDR que relaciona a porosidade com seu tempo de relaxação^{23,24}, pela equação (65).

Este modelo recebeu uma correção, contribuição deste trabalho, através da incorporação da susceptibilidade magnética:

$$K_{SDR} = a \phi^b T_{2LM}^c \Delta \chi^d \quad (73)$$

Esta correção se deve ao fato de o coeficiente de relaxatividade superficial possuir uma relação com a susceptibilidade magnética:⁷⁶

$$\rho^2 \propto \gamma \Delta \chi B_0 D_0^{1/2}, \quad (74)$$

onde γ , é o fator giromagnético, B_0 é o campo magnético e D_0 é o coeficiente de difusão.

* SWANSON, B. F. A Simple Correlation between Permeabilities and Mercury Capillary Pressures. *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 12, p. 2498-2504, 1981. doi 10.2118/8234-PA

Os valores das permeabilidades estimadas pelos métodos de Swanson e r_{35} foram comparados com os valores obtidos pelo método SDR de vários modos diferentes.

No primeiro obteve-se o resultado do método SDR para os valores clássicos, ou seja, $b = 4$, $c = 2$ e $d = 0$. A constante a é calculada por regressão linear.

O segundo modo foi mantido $d = 0$ e as constantes a , b e c foram calculadas por múltiplas regressões lineares.

No terceiro, a múltipla regressão linear foi realizada com todos os parâmetros (a , b , c e d), utilizando susceptibilidades magnéticas calculadas por RMN e medidas pelo susceptômetro.

6 Resultados

Devido às amostras apresentarem susceptibilidade magnética considerável, os resultados são apresentados em ordem crescente de susceptibilidade magnética, exceto a descrição das lâminas delgadas que estão dispostas em relação às localizações dos afloramentos e diferentes fácies. Primeiramente, apresentamos as fotografias das lâminas petrográficas, juntamente com as descrições representativas de cada fácies. A partir das fotografias é possível observar a escala dos tamanhos dos poros das amostras, tipo de porosidade e arcabouço, cuja prévia análise deve ajudar na justificativa dos resultados subsequentes.

A composição de óxidos foi medida através da espectroscopia dispersiva de fluorescência de raios-X (EDX), cujos resultados foram comparados com a susceptibilidade magnética, observando as tendências entre alguns elementos da composição e a intensidade da susceptibilidade magnética.

As distribuições de tamanhos de poros, medidas tanto pela intrusão de mercúrio quanto pela técnica DDIF.⁶ Para uma comparação com o observado das fotografias das lâminas delgadas, de onde se podem estimar os tamanhos dos poros.

A técnica de intrusão de mercúrio fornece um valor de porosidade, que em conjunto com a saturação de volume de Hg inserida no material se calculada uma estimativa de permeabilidade através dos modelos r_{35} (método de Winland)^{27,28} e Swanson.^{*,16}

A maioria dos experimentos de RMN foi medida em baixo campo magnético (cerca de 620 G ou 62 mT, com exceção dos experimentos DDIF que foram realizados num campo de 20000 G ou 2000 mT) com um magneto que possui uma boa homogeneidade (aproximadamente 30 Hz de largura de linha para a água). Os resultados de largura de linha, dos espectros medidos através dos FID's, foram comparados com os resultados da susceptibilidade magnética demonstrando sua correlação.

Os experimentos CPMG foram realizados em diferentes intensidades de campo magnético (0,5, 620, 5400 G) de onde se nota a influência dos gradientes internos de campo

* SWANSON, B. F. A Simple Correlation between Permeabilities and Mercury Capillary Pressures. *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 12, p. 2498-2504, 1981. doi 10.2118/8234-PA

nos resultados obtidos. Calculou-se a porosidade através das distribuições de T_2 , os valores foram comparados com os resultados obtidos por intrusão de Hg e pela lâmina delgada.

As distribuições de tamanho de poros obtidos pela intrusão de mercúrio juntamente com as distribuições de tempos de relaxação transversais foram utilizadas para os cálculos dos coeficientes de relaxatividade superficiais da magnetização transversal, ρ_2 , das amostras. E estes parâmetros foram utilizados como correção para o cálculo da permeabilidade do método SDR clássico, juntamente com o valor médio das distribuições de tempos de relaxação longitudinal e transversal, T_{1LM} e T_{2LM} , e porosidades obtidas pela distribuição de tempos de relaxação transversais.

Devido à baixa determinação da correlação entre as permeabilidades estimadas pelos métodos SDR e por mercúrio, mesmo quando corrigidos pelo parâmetro ρ_2 , foi proposto um novo método de correção utilizando a susceptibilidade magnética.

Através dos resultados de $T_1 \times T_2$ observa-se a uniformidade da relaxação, mesmo tendo altas contribuições de gradientes de campo magnéticos.

Da análise dos experimentos $D \times T_2$, observa-se a correlação entre a difusão e os tempos de relaxação transversal, com a restrição de mobilidade dos líquidos em poros relativamente menores.

6.1 Lâminas petrográficas

Para auxiliar na compreensão dos resultados de porosidade e permeabilidade calculados, bem como interpretar os resultados de relaxometria via RMN, foi realizada a análise de lâmina delgada com o auxílio da Dra. Liliane Janikian.

6.1.1 Análise petrográfica da Formação Pirambóia

Antes da coleta das amostras houve a análise dos afloramentos da Formação Pirambóia, no intuito de pré classificar as amostras de acordo com as fácies:

- Amostras PRB1 e 6 - são de fácies com laminações geradas por lentes (de espessuras milimétricas) de escorregamento (*grainflow*) na frente da duna eólica e por lentes de

"chuva de grãos" (*grainfall*), ambas deformadas, possivelmente pela interação com o lençol freático;

- Amostra PRB2 - correspondente a laminação fácies transladante, em duna eólica. Esta laminação cruzada apresenta segregação de grãos mais grossos no topo da crista provocando marcas onduladas, e confere uma falsa impressão de laminação plano-paralela na rocha.
- Amostras PRB3 e 5 - são pertencentes à fácies de *grainflow* e *grainfall*, em dunas eólicas, sem deformação.
- Amostra PRB4 - fácies fluvial de rio efêmero, formado esporadicamente entre as dunas, durante períodos de chuva.

As seções seguintes contêm a descrição das lâminas delgadas organizadas em função das diferentes fácies.

6.1.1.1 Amostras PRB1 e PRB6 - Fácies de *grainflow* e *grainfall*, em pé de duna deformada

As amostras PRB1 e 6 correspondem às fácies de pés de duna eólicas, que sofreram deformações macroscópicas das camadas, possivelmente causadas pela elevação do lençol freático durante a sedimentação do depósito. A laminação plano-paralela que o depósito sedimentar apresenta no afloramento é formada pela intercalação de níveis com tamanhos de grãos diferentes, apresentando espessuras milimétricas, Figura 38a. As camadas correspondentes a granulometrias finas são identificadas como níveis de deposição *grainfall* e níveis de grãos com granulometrias mais grossas *grainflow*.

Na granulação mais fina, os grãos são menores e sub-angulosos, compostos por predomínio de grãos de quartzo, feldspato, além de grande concentração de minerais opacos (hematita e magnetita na forma de grãos detríticos). Em geral, o contato entre os grãos dá-se de forma pontual a plano-paralela (baixa compactação durante a deposição), o que sugere que houve uma cimentação precoce antes da litificação do sedimento.

Os níveis de granulação mais grossa apresentam grãos maiores sub-arredondados e um empacotamento mais aberto, onde o contato entre os grãos dá-se de forma

predominantemente pontual. Aqui a porosidade varia de meso a macro (considerando microporosidade 1 a 5 μm (lamelar, formada entre o contorno dos grãos e a capa de argila presente), mesoporosidade 5 a 50 μm e macroporosidade $>50 \mu\text{m}$), gerada pela dissolução tanto do cimento intergranular, quanto dos grãos (porosidade móldica).

A concentração de minerais opacos detríticos (neste caso, composto principalmente por magnetita parcialmente martitizada, magnetita parcialmente substituída por hematita) é maior nos níveis de granulação mais fina, onde se observa maior preservação da cimentação original (cimento de sílica) do que a porção mais grossa, o que lhe confere um volume de porosidade inferior à porção mais grossa (também pode diminuir a permeabilidade, principalmente na direção transversal aos planos de deposição). Desta forma, os níveis de granulação mais fina tendem a apresentar maior predomínio de microporosidade, enquanto que os níveis mais grossos apresentam meso a macro-porosidades.

Na Figura 38a podemos observar uma imagem com menor ampliação de uma das lâminas, demonstrando a deposição em camadas, e mostrando os grãos detríticos (grãos pretos) mais presentes nas camadas mais finas, comparando com a camada mais grossa. Na Figura 38b, pertence à área de granulação mais grossa, observamos a porosidade devida à dissolução parcial e total dos grãos e do cimento.

Figura 38 -Detalhes das lâminas delgadas das amostras PRB1 e 6. a) é observada a intercalação de lentes com diferentes granulometrias, onde a porção de granulação mais fina (na parte central da imagem) apresenta concentração maior de grãos opacos. b) ampliação do nível de granulação mais grossa, mostrando porosidade móldica (pela dissolução total dos grãos) e lamelar (ao redor do grão, por contração da película de argila ou dissolução da borda do grão) (escalas 1 mm e 200 μm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os detalhes da lâmina petrográfica, das amostras PRB1 e 6, são as mesmas, com exceção da porosidade. Desta maneira, a descrição a seguir pode ser considerada para ambas as amostras.

A Figura 39 apresenta as seções de lâmina delgada com granulometria mais fina em a) e mais grossa em b). A porosidade média calculada para a amostra PRB1 foi de 14,1%, enquanto que para a amostra PRB6 foi de 8,7%, mas essa porosidade é variável em uma mesma lâmina, devido à diferença de granulometria e dissolução do cimento e grãos. A porosidade observada foi destacada em amarelo para facilitar a visualização.

Na Figura 39a observamos o predomínio de meso a macro porosidades intergranulares e menor quantidade de porosidade intragranular (microporosidade). A porosidade local nestes níveis mais finos varia de 3,05% a 11,71% (obtido com o analisador imagem).

Na Figura 39b observamos que há o predomínio de macro porosidade intergranular e móldica e menor quantidade de porosidade intragranular (meso e microporosidade). A porosidade local nestes níveis varia de 8,25% a 24,28% (obtido com o analisador imagem).

Figura 39 - Regiões com diferentes granulometrias. a) a região com menor granulação apresenta menor dissolução da cimentação e grãos, e menor porosidade que na região de maior granulação, mostrada em b) (escalas 200 μm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.1.2 Amostra PRB2 - Fácies de laminação transladante

A amostra PRB2 foi retirada de uma fácies de duna eólica, com laminação transladante, ou seja, onde houve a geração de pequenas laminações cruzadas com a ação do vento e consequente predominância de grãos maiores na parte de cima das cristas destas marcas onduladas, dando uma aparência de laminação plano-paralela nos depósitos.

Na análise petrográfica observou-se lentes (de espessuras milimétricas) de grãos de granulação mais grossa, intercalados a grãos de granulação mais fina.

As lentes de granulação mais grossa apresentam características semelhantes às amostras PRB1 e 6, com empacotamento aberto e contato pontual (localmente planar) entre grãos. Predomina a meso e macroporosidades, ocorrendo também porosidade lamelar ao redor do grão, gerada pela contração da película de argila que recobria o grão. Comumente, na granulação mais grossa, foi possível observar a ocorrência de grãos parcialmente dissolvidos (gerando meso a microporosidades) ou grãos totalmente dissolvidos (gerando macroporosidades). Grãos opacos, incluindo os de óxido de ferro, ocorrem de forma disseminada nestes níveis.

Assim como nas amostras PRB1 e 6, as lentes de granulação fina também apresentam-se mais cimentadas, com empacotamento mais fechado e maior concentração de minerais opacos, onde há o predomínio de mesoporosidade (intergrãos) ou, mais raro, macroporosidade por dissolução total de grãos; microporosidades possivelmente ocorram, mas são difíceis de serem observadas como nos níveis mais grossos.

A análise em lâmina polida possibilitou o reconhecimento de grãos detríticos de magnetita e grãos de magnetita martitizada.

A porosidade média observada para as lâminas da PRB2 foi de 24,1%. Na Figura 40 podemos observar a fotografia da lâmina desta amostra, em que a porosidade foi destacada em amarelo.

Na Figura 40a podemos observar níveis de granulação fina na parte central da imagem e níveis grossos na parte esquerda inferior. Há o predomínio de meso-porosidade no nível mais fino (intergranular e intragranular em menor quantidade), a porosidade local varia de 6,51% a 15,82% (aferida pelo analisador de imagens).

Figura 40 -Regiões com diferentes granulometrias. a) região granulação mista, na parte central há uma região com menor granulação e abaixo à esquerda granulação maior, e b) região com maior granulação e macroporosidade (escalas 200 μm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 40b apresenta a granulação mais grossa, onde se observa a predominância de macroporosidade intergranular. A análise da lâmina revelou que a porosidade varia de 11,67 a 33,63% nesta região.

Na Figura 41a observamos a intercalação dos níveis grossos com níveis finos (estes contendo alta concentração de minerais opacos e de óxidos de ferro) e na Figura 41b observamos em detalhe a porosidade lamelar, entre os grãos e a camada de argila que recobre os grãos (a coloração azul corresponde à resina infiltrada nos poros, para servir de contraste para a análise das lâminas).

Figura 41 - a) intercalações de camadas com granulometrias diferentes, e b) detalhe da porosidade lamelar, entre os grãos e a argila autigênica (escalas 1mm e 200 μm)

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.1.3 Amostras PRB3 e 5 - fácies de *grainflow* e *grainfall*, em duna eólica não deformada

De forma semelhante às amostras PRB1 e 6, as amostras PRB3 e 5 apresentam em afloramento laminação plano-paralela, formada pela intercalação de níveis de granulometrias finas (níveis de *grainfall*) e níveis de grãos com granulometrias mais grossas (*grainflow*).

Os níveis de granulação mais fina são semelhantes às amostras PRB1, 2 e 6, com grãos de quartzo, feldspato, além de grande concentração de minerais opacos, cimentação presente e predomínio de mesoporosidade.

Os níveis de granulação mais grossa, com mesmas características de empacotamento e compactação das demais amostras, apresentam bimodalidade no tamanho de grãos, além de grãos opacos esparsos (incluindo grãos detríticos de óxidos de Fe).

A porosidade varia de meso a macro, gerada pela dissolução do cimento (intergrãos) e pela dissolução de grãos (porosidade móldica). No entanto, a dimensão dos poros nas amostras PRB3 e 5 parecem apresentar dimensões menores do que na amostra PRB2.

A porosidade média medida em analisador de imagem, para as amostras PRB3 e PRB5 foram de 14,4% e 16,8%, respectivamente. Análises em lâmina polida possibilitaram o reconhecimento de grãos detríticos de hematita e alguns grãos de magnetita parcialmente martitizada.

A lâmina mostrada na Figura 42 apresenta uma região com má seleção de grãos (que se apresentam de maneira bimodal na amostra como um todo, formando camadas), porosidade móldica (gerada pela dissolução de grão) e preservação da película de argila (molde) e distribuição aleatória de grãos de dimensões bimodais.

Figura 42 - Distribuição de tamanho de grãos (observa-se a má seleção de grãos nesta imagem), e porosidade móldica devido à dissolução total do grão, restando apenas a película de argila (molde), porosidade intragranular devido à dissolução parcial de grãos e intergranular devido à dissolução do cimento (escala 300 μm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.1.4 Amostra PRB4 - fácies de arenito de sistema fluvial

A presença de interduna em um ambiente desértico pode se desenvolver através do aumento episódico do lençol freático, originando pequenos lagos, ou pela geração de rios efêmeros durante período de chuva, possibilitando assim a deposição de argila detrítica.

A análise petrográfica das lâminas desta fácies revelou uma má seleção granulométrica (em função da presença de argila detrítica), com grãos que variam de granulação grossa à fração argilosa, dispostos na rocha de forma homogênea, sem a organização de níveis de granulometrias distintas, como ocorrem nas demais amostras pesquisadas da Formação Pirambóia.

A porosidade varia de meso a macro, gerada pela dissolução parcial do cimento (intergrãos) e pela dissolução total de grãos (porosidade móldica) ou contração da película de argila que recobre os grãos detríticos (porosidade lamelar). A microporosidade é evidenciada pela dissolução parcial de cimento ou grãos. No entanto, a presença de argila detrítica entre os grãos privilegia o predomínio da mesoporosidade.

A porosidade média medida em analisador de imagem, para a amostra PRB4 foi de 15,2%. A Figura 43 apresenta a seção delgada desta amostra, mostrando a má seleção granulométrica, e presença de argila detrítica representativa das fácies de arenitos de

depósitos fluviais. Na imagem observam-se porosidades intergranular (dissolução parcial da argila), móldica, lamelar e intragranular (dissolução parcial do grão).

Figura 43 - A amostra PRB4 apresenta má seleção de grãos com ocorrência de argila detrítica. Podem-se identificar diferentes tipos de porosidade, intergranular, intragranular, móldica e lamelar (escala 200 μm).

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.2 Análise petrográfica do Grupo Guaritas

O conjunto de amostras de depósitos eólicos do Grupo Guaritas corresponde aos depósitos eólicos da Formação Pedra Pintada (amostras MD e algumas APT) e aos depósitos de leques aluviais e fluviais, respectivamente formações Pedra das Torrinhas e Serra do Apertado (demais amostras APT)⁷².

Estas análises tiveram como objetivo principal, a comparação dos resultados das amostras de depósitos de dunas eólicas (APT) com as amostras coletadas na Formação Pirambóia (PRB) e, de forma secundária, a comparação de propriedades petrofísicas entre os demais depósitos do Grupo Guaritas, que foram expostos a condições de diagênese semelhantes entre si.

As amostras são divididas da seguinte maneira:

- Amostras APT04E, 08B - correspondem a depósitos conglomeráticos, gerados em sistema de leque aluvial;

- Amostras APT04F, 04G, 08E, 08H e 17A - correspondem a depósitos de arenito de dunas eólicas;
- Amostras MD123, 141, 142, 145 - correspondem a depósitos de arenitos de dunas eólicas, de outras localidades da bacia;
- Amostras APT04B, 08F e 22A - correspondem a depósitos de arenitos de interdunas, em sistema deposicional eólico (associados à fácies de dunas eólicas);
- Amostra APT08G - corresponde ao depósito de arenito gerado em depósito de rio fluvial entrelaçado.

Nas seções seguintes temos a descrição das lâminas correspondentes a diferentes fácies.

6.1.2.1 Depósitos de dunas eólicas: amostras APT04F, 04G, 08E, 08H e 17A e MD123, 141, 142 e 145

As análises petrográficas realizadas nas amostras MD's e APT's⁷², demonstram que estes arenitos, pertencentes a depósitos de dunas eólicas, apresentam granulação média, moderada seleção granulométrica e grãos sub-arredondados a arredondados, com evidências de forte compactação mecânica pelos contatos entre grãos se apresentarem planos a côncavo-convexo. Os grãos apresentam recobrimento de películas de óxido de ferro ou de argilas caoliníticas (com exceção da amostras MD145). É comum a porosidade apresentar-se parcialmente preenchida por outros cimentos (carbonático e quartzoso).

Na Figura 44 apresentamos lâminas delgadas da amostra APT08E. Em a) podemos observar a porosidade intergranular gerada por dissolução parcial ou total de cimento, e porosidade intragranular, gerada por dissolução parcial de grãos. Em b) observamos a porosidade intragranular gerada por fratura em grão de feldspato (canto inferior esquerdo).

O tipo de porosidade mais frequente neste depósito ocorre de forma intergranular, com porosidades meso- e macroscópicas, por vezes apresentando-se aumentado devido à dissolução posterior da borda de alguns grãos, ou na forma lamelar (poros estreitos que recobrem os grãos). A porosidade intragranular também foi observada, na forma de fraturas

em grãos de feldspatos e fragmentos líticos, além de dissolução parcial dos grãos considerando-as como poros em escala nano- e micro.

Figura 44 - Fotografias de lâminas delgadas da amostra APT08E mostrando diferentes porosidades. a) porosidade intergranular e intragranular, por dissolução parcial e total de cimento e grão e b) porosidade intragranular causada por fratura (escalas 200 μm).

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

Outro tipo de porosidade pode ser observada na Figura 45a, amostra MD145, está presente ao redor do grão de mica (estrutura alongada, que se estende da parte central à inferior direita) ou quartzo. Na Figura 45b, amostra MD141, podemos observar a porosidade intergranular devida à dissolução parcial ou total de cimento e grãos e intragranular devida à dissolução parcial de grãos. Também, é possível observar a película argilosa ao redor dos grãos.

Figura 45 - Porosidades pertencentes a esta fácies. a) MD145 - porosidade em torno de grãos de mica e de quartzo e b) MD141 - intra e intergranular devido à dissolução parcial de grãos e cimento e película de argila em torno dos grãos (escalas 100 μm e 200 μm).

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

O cimento encontrado com maior frequência nesta formação é o carbonático⁷², geralmente em forma cristalina, e com menor frequência em forma microcristalina, preenchendo tanto os poros primários quanto secundários (originados da dissolução parcial de grãos). Também, observou-se a presença de argilominerais, que podem obstruir de maneira parcial ou completa os poros, cimento de quartzo cristalino e, menos frequente, películas ao redor de grãos, descritas como hematita microcristalina intercrescida a películas de argilas de illita e esmectita.

As porosidades destas amostras obtidas com o analisador de imagens são: i) 7,9% para a APT04F; ii) 9,1% para a APT04G; iii) 10,7% para a APT08E; iv) 7,3% para a APT08H; v) 6,8% para a APT17A.⁷²

Nas análises de imagens realizadas neste trabalho observamos que as médias das porosidades para as amostras MD123 e 141 são respectivamente 3,2 e 4,2%. A média da porosidade para as amostras MD142 não pôde ser obtida, pois a coloração do azul utilizada na resina infiltrada na amostra era muito clara, sendo de difícil distinção dos demais componentes da amostra, no analisador de imagens e na amostra MD145 foi estimada em 0,6%.

6.1.2.2 Depósitos de Interdunas: APT04B, 08F e 22A

A granulação das partículas varia de fina a média, com seleção moderada a mal selecionada, com forte compactação, onde é observado contatos planares a côncavo-convexo entre grãos, exceto para a amostra APT08F, onde o predomínio do contato entre grãos é pontual em função da alta taxa de cimentação.

De maneira semelhante às amostras de dunas eólicas, os grãos apresentam recobrimento de películas de óxido de ferro ou de argilas caoliníticas e a porosidade é parcialmente preenchida por outros cimentos (carbonático e/ou quartzoso).

A porosidade destas amostras é variável, sendo em geral menor do que a encontrada em depósitos de dunas eólicas, e muitas vezes nula, como é o caso das amostras APT08F, Figura 46, e 22A. Aparentemente não possuem porosidade, devido à alta taxa de cimentação de quartzo (amostra 08F) ou à grande quantidade de silte (amostra 22A), o que prejudicou muito a permeabilidade da amostra.

Figura 46 - Fotografia de lâmina delgada da amostra APT08F, mostrando a alta taxa de cimentação quartzosa (escalas 200 μm).

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

A porosidade observada ocorre na forma de poros intergranulares, aumentados por efeitos de dissolução parcial dos grãos, formando poros alongados e grãos flutuantes, além de porosidade intragranular, devido a dissolução parcial de grãos de feldspato e fragmentos líticos, Figura 47. Localmente, também é possível observar poros lamelares, que podem ser resultado da contração de películas de oxi-hidróxidos de ferro quando transformadas em

hematita durante a diagênese⁴³, ou de simples descolamento da película do grão por descompressão do depósito.

Figura 47 - Amostra APT04B, porosidade inter e intragranular devido à dissolução da cimentação e de grãos (escalas 200 μm).

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

Estas amostras não apresentam argila, porém na lâmina APT04B há intraclastos de argila e cimentação de óxido de ferro formando uma película em torno dos grãos de todas as amostras de interdunas. A amostra APT04B apresenta cimentação de ferro nos poros intraclastos.

Além da cimentação quartzosa, cimentação carbonática ocorre em todas as amostras menos na APT04B. O valor das porosidades destas amostras, medidas pelo analisador de imagem, foram 11,2% para a APT04B e 0% tanto para a APT08F, quanto para a APT22A.

6.1.2.3 Depósitos de Leques Aluviais: APT04E, 08B

Para fins de comparação da fábrica sedimentar entre diferentes ambientes sedimentares, foi selecionado um pequeno conjunto de amostras de depósitos fluviais e de leques aluviais, de maneira a se avaliar sua variabilidade em relação aos resultados de RMN.

As amostras APT's foram descritas como pertencentes a arenitos com partículas com granulação média a grossa, seleção granulométrica pobre a muito pobre, e alto grau de compactação (contatos planos a côncavo-convexo entre grãos).⁷²

Foram observados grãos opacos (possíveis óxidos de ferro) e de biotita. A porosidade é principalmente intergranular, em escala meso- e macroporos, com algum efeito de dissolução secundária, apresentando poros alongados e grãos flutuantes. A Porosidade secundária é menos importante nestes depósitos, ocorrendo na forma de poros nano- e microscópicos em vazios de dissolução em grãos de feldspato e fragmentos líticos, e também como poros lamelares.

Foi identificada cimentação de ferro em forma de película em volta dos grãos, cimentação carbonática e quartzosa intergrãos e, localmente, cimentação de ferro intragrãos.⁷² As porosidades medidas no analisador de imagem foram de 10,86% para a APT04E e 13,14% para a APT08B.

Figura 48 - Amostras de leques aluviais a) APT04E e b) APT08B. Porosidades inter e intragranular devido à dissolução da cimentação e de grãos (escalas 200 μm).

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

6.1.2.4 Depósitos Fluviais: APT08G e 19A

As amostras APT08G e 19A são representantes do sistema deposicional fluvial. Ambas amostras apresentam má seleção granulométrica, com contato pontual entre grãos e porosidade presente inferior a 1% para a APT08G⁷², considerada como porosidade secundária (intraclastos), gerada pela dissolução parcial dos grãos. Ainda, esta amostra apresenta cimentação de ferro como película em volta dos grãos e cimentação carbonática predominante em toda a lâmina, também se observa grãos opacos de biotita. A amostra

APT19A apresenta porosidade de 6,1%⁷², devida à dissolução parcial do cimento e dos grãos (inter e intraclastos) e grãos opacos de argila.

Figura 49 - Ambas as amostras apresentam má seleção de grãos a) APT08G cimentação preservada, b) APT19A porosidade inter e intragranular devido à dissolução da cimentação e de grãos (escalas 300 μm e 200 μm).

Fonte: Adaptada de MARCONATO.⁷²

6.2 Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética é um parâmetro importante, pois é a resposta magnética da amostra perante a aplicação de um campo magnético externo. Os valores das susceptibilidades magnéticas estão na Tabela 4 em ordem crescente.

Tabela 4 - Susceptibilidades magnéticas (*bulk*).

Amostra	$\Delta\chi_{eff}$ (SI, 1/m ³) (10 ⁻⁶)
PRB4	45,09
PRB3	63,60
PRB5	73,20
APT08E	79,17
APT04G	80,67
PRB2	83,28
APT17A	83,77
MD141	95,85
APT04B	108,92
APT08G	113,66
APT19A	124,66
APT08B	127,32
PRB6	136,02
APT04F	168,91
APT04E	178,99
APT22A	179,57
MD142	188,90
APT08H	205,28
MD123	208,85
APT08F	213,22
PRB1	291,16
MD145	327,46

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observamos que os menores valores de susceptibilidade são das amostras PRB4, 3 e 5, e os maiores valores são das amostras APT08F, PRB1 e MD145. Os valores de susceptibilidade magnética estão associados à composição das amostras, enquanto os resultados de RMN, além da composição devem ser dependentes do ambiente físico-químico dos núcleos medidos (porosidade e tamanhos de poros e composição da amostra, se refletindo no ambiente magnético).

Como a medida da susceptibilidade é realizada com todo o volume da amostra, ela é uma resposta média à aplicação de um campo magnético externo, a qual deve ter alguma relação com a composição de cada rocha.

Das análises das lâminas pudemos obter imagens que remetem à mineralogia magnética, com a identificação de grãos de hematita, magnetita martitizada e argilas, que podem conter íons de ferro na sua estrutura.

Alguns experimentos, como o experimento de Magnetização Isotérmica Remanescente (MIR), são capazes de fornecer indicativos da mineralogia magnética, que geralmente são de óxidos de ferro, tais como, a hematita (Fe_2O_3), magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) e a goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$, oxi-hidróxido de ferro). Os resultados deste experimento estão no Anexo 2, pudemos verificar que em todas as amostras há pelo menos duas componentes magnéticas, uma de alta coercividade, relacionada com a hematita, e outra de baixa coercividade, referente à magnetita e goetita.

Além disso, a composição de óxidos destas amostras foi obtida através do EDX e estes resultados são utilizados em comparação com os resultados de susceptibilidade magnética. Os resultados do EDX estão na próxima seção.

6.3 Fluorescência de Raios X - EDX

Na Tabela 5 a seguir estão os valores de composição de óxidos, presentes nas amostras, em ordem crescente de susceptibilidade.

Tabela 5 - Resultados da espectroscopia de fluorescência de raios-X, em ordem crescente de susceptibilidade magnética.

PRB4		PRB3		PRB5		APT08E	
SiO ₂	81,525%	SiO ₂	79,302%	SiO ₂	78,552%	SiO ₂	62,778%
Al ₂ O ₃	15,466%	Al ₂ O ₃	16,776%	Al ₂ O ₃	19,062%	Al ₂ O ₃	23,218%
K ₂ O	1,061%	K ₂ O	1,784%	K ₂ O	1,206%	CaO	6,235%
Fe ₂ O ₃	0,903%	MgO	0,874%	Fe ₂ O ₃	0,686%	K ₂ O	4,761%
MgO	0,590%	Fe ₂ O ₃	0,606%	SO ₃	0,158%	Fe ₂ O ₃	1,499%
SO ₃	0,177%	CaO	0,245%	TiO ₂	0,116%	MgO	1,006%
TiO ₂	0,090%	SO ₃	0,184%	Cs ₂ O	0,106%	TiO ₂	0,205%
Cs ₂ O	0,083%	TiO ₂	0,150%	Sm ₂ O ₃	0,059%	SO ₃	0,116%
Sm ₂ O ₃	0,057%	ZrO ₂	0,021%	MnO	0,025%	V ₂ O ₅	0,045%
V ₂ O ₅	0,011%	MnO	0,017%	CuO	0,008%	Ag ₂ O	0,037%
GeO ₂	0,007%	SrO	0,010%	V ₂ O ₅	0,008%	MnO	0,028%
ZrO ₂	0,006%	V ₂ O ₅	0,009%	ZnO	0,007%	Rb ₂ O	0,028%
CuO	0,006%	CuO	0,008%	SrO	0,004%	SrO	0,022%
SrO	0,005%	ZnO	0,007%	Rb ₂ O	0,003%	ZrO ₂	0,015%
ZnO	0,005%	Rb ₂ O	0,005%			Y ₂ O ₃	0,004%
Y ₂ O ₃	0,004%	Y ₂ O ₃	0,001%				
Rb ₂ O	0,003%						

APT04G		PRB2		APT17A		MD141	
SiO ₂	59,211%	SiO ₂	74,645%	SiO ₂	60,339%	SiO ₂	66,215%
Al ₂ O ₃	23,117%	Al ₂ O ₃	20,389%	Al ₂ O ₃	29,785%	Al ₂ O ₃	26,218%
CaO	10,592%	K ₂ O	1,948%	K ₂ O	6,003%	K ₂ O	3,599%
K ₂ O	4,713%	MgO	1,153%	MgO	1,181%	Fe ₂ O ₃	1,297%
MgO	0,987%	Fe ₂ O ₃	0,971%	Fe ₂ O ₃	1,114%	CaO	1,205%
Fe ₂ O ₃	0,905%	CaO	0,310%	CaO	0,743%	MgO	0,828%
TiO ₂	0,137%	SO ₃	0,162%	SO ₃	0,303%	TiO ₂	0,408%
SO ₃	0,129%	TiO ₂	0,162%	BaO	0,208%	SO ₃	0,136%
MnO	0,067%	BaO	0,143%	TiO ₂	0,135%	PdO	0,024%
Ag ₂ O	0,049%	Sm ₂ O ₃	0,028%	MnO	0,100%	Rb ₂ O	0,018%
Rb ₂ O	0,029%	ZrO ₂	0,027%	Rb ₂ O	0,030%	SrO	0,015%
SrO	0,029%	MnO	0,026%	SrO	0,024%	MnO	0,010%
ZrO ₂	0,017%	SrO	0,009%	ZrO ₂	0,019%	CuO	0,010%
CuO	0,013%	CuO	0,007%	CuO	0,013%	ZrO ₂	0,007%
Y ₂ O ₃	0,005%	Rb ₂ O	0,005%	Y ₂ O ₃	0,004%	ZnO	0,006%
		ZnO	0,005%			Y ₂ O ₃	0,002%
		Au ₂ O	0,005%				
		GeO ₂	0,004%				
		Y ₂ O ₃	0,002%				

Continua

continuação

APT04B		APT08G		APT19A		APT08B	
SiO ₂	60,066%	SiO ₂	66,144%	SiO ₂	61,893%	SiO ₂	57,869%
Al ₂ O ₃	26,151%	Al ₂ O ₃	25,334%	Al ₂ O ₃	27,138%	Al ₂ O ₃	22,966%
CaO	5,931%	K ₂ O	5,455%	K ₂ O	4,356%	CaO	9,358%
K ₂ O	5,074%	Fe ₂ O ₃	1,209%	CaO	3,293%	K ₂ O	4,154%
Fe ₂ O ₃	1,213%	MgO	0,781%	Fe ₂ O ₃	1,477%	Fe ₂ O ₃	2,931%
MgO	1,073%	CaO	0,389%	MgO	1,223%	MgO	1,973%
TiO ₂	0,134%	SO ₃	0,204%	TiO ₂	0,238%	TiO ₂	0,456%
BaO	0,110%	BaO	0,194%	SO ₃	0,227%	SO ₃	0,170%
SO ₃	0,099%	MnO	0,148%	MnO	0,032%	Rb ₂ O	0,030%
MnO	0,034%	TiO ₂	0,065%	Rb ₂ O	0,030%	MnO	0,026%
Ag ₂ O	0,031%	Rb ₂ O	0,035%	SrO	0,022%	SrO	0,026%
Rb ₂ O	0,030%	SrO	0,022%	ZrO ₂	0,020%	ZrO ₂	0,024%
ZrO ₂	0,025%	ZrO ₂	0,015%	CuO	0,019%	CuO	0,011%
SrO	0,024%	Y ₂ O ₃	0,006%	Ag ₂ O	0,016%	Y ₂ O ₃	0,003%
Y ₂ O ₃	0,005%			ZnO	0,013%		
				Y ₂ O ₃	0,004%		

PRB6		APT04F		APT04E		APT22A	
SiO ₂	69,327%	SiO ₂	59,490%	SiO ₂	61,617%	SiO ₂	61,204%
Al ₂ O ₃	26,095%	Al ₂ O ₃	24,052%	Al ₂ O ₃	23,773%	Al ₂ O ₃	22,777%
K ₂ O	1,493%	CaO	6,787%	CaO	6,264%	CaO	7,562%
Fe ₂ O ₃	1,492%	K ₂ O	6,589%	K ₂ O	4,817%	K ₂ O	4,392%
MgO	0,958%	Fe ₂ O ₃	1,353%	Fe ₂ O ₃	1,702%	Fe ₂ O ₃	2,344%
TiO ₂	0,370%	MgO	0,791%	MgO	1,257%	MgO	1,296%
SO ₃	0,097%	SO ₃	0,252%	TiO ₂	0,275%	TiO ₂	0,300%
ZrO ₂	0,054%	TiO ₂	0,238%	SO ₃	0,142%	MnO	0,037%
MnO	0,048%	BaO	0,216%	MnO	0,031%	Rb ₂ O	0,027%
Sm ₂ O ₃	0,030%	MnO	0,057%	Rb ₂ O	0,027%	SrO	0,020%
V ₂ O ₅	0,012%	SrO	0,050%	ZrO ₂	0,025%	ZrO ₂	0,020%
CuO	0,009%	Ag ₂ O	0,038%	Ag ₂ O	0,024%	CuO	0,016%
SrO	0,007%	ZrO ₂	0,034%	SrO	0,018%	Y ₂ O ₃	0,004%
Rb ₂ O	0,005%	Rb ₂ O	0,029%	V ₂ O ₅	0,013%		
Y ₂ O ₃	0,003%	CuO	0,018%	CuO	0,011%		
		Y ₂ O ₃	0,004%	Y ₂ O ₃	0,005%		

Continua

continuação

MD142		APT08H		MD123		APT08F	
SiO ₂	62,728%	SiO ₂	62,527%	SiO ₂	62,671%	SiO ₂	68,117%
Al ₂ O ₃	29,566%	Al ₂ O ₃	26,306%	Al ₂ O ₃	29,241%	Al ₂ O ₃	20,998%
K ₂ O	4,156%	K ₂ O	5,499%	K ₂ O	4,186%	K ₂ O	4,964%
Fe ₂ O ₃	1,491%	CaO	2,658%	Fe ₂ O ₃	2,291%	Fe ₂ O ₃	2,858%
MgO	1,143%	Fe ₂ O ₃	1,510%	TiO ₂	0,525%	CaO	1,758%
CaO	0,346%	MgO	0,970%	CaO	0,511%	MgO	0,707%
TiO ₂	0,219%	TiO ₂	0,256%	P ₂ O ₅	0,269%	TiO ₂	0,270%
SO ₃	0,117%	SO ₃	0,142%	SO ₃	0,137%	SO ₃	0,191%
Cs ₂ O	0,088%	Ag ₂ O	0,032%	MnO	0,046%	Ag ₂ O	0,028%
Sm ₂ O ₃	0,070%	Rb ₂ O	0,029%	SrO	0,045%	ZrO ₂	0,025%
V ₂ O ₅	0,022%	SrO	0,025%	ZrO ₂	0,032%	Rb ₂ O	0,024%
Rb ₂ O	0,020%	MnO	0,024%	PdO	0,014%	SrO	0,019%
ZrO ₂	0,015%	ZrO ₂	0,018%	Ag ₂ O	0,012%	V ₂ O ₅	0,019%
SrO	0,015%	Y ₂ O ₃	0,002%	Rb ₂ O	0,012%		
CuO	0,008%			ZnO	0,006%		
ZnO	0,005%			Y ₂ O ₃	0,003%		
Y ₂ O ₃	0,001%						

PRB1		MD145	
SiO ₂	69,973%	SiO ₂	58,949%
Al ₂ O ₃	23,391%	Al ₂ O ₃	26,094%
K ₂ O	2,204%	CaO	5,788%
MgO	1,591%	K ₂ O	3,243%
Fe ₂ O ₃	1,478%	MgO	2,950%
CaO	0,574%	Fe ₂ O ₃	2,411%
TiO ₂	0,470%	TiO ₂	0,318%
SO ₃	0,144%	SO ₃	0,095%
Sm ₂ O ₃	0,042%	MnO	0,037%
MnO	0,037%	ZrO ₂	0,027%
ZrO ₂	0,034%	Rb ₂ O	0,018%
V ₂ O ₅	0,017%	V ₂ O ₅	0,016%
SrO	0,013%	Ag ₂ O	0,013%
Au ₂ O	0,009%	CuO	0,013%
CuO	0,008%	SrO	0,012%
ZnO	0,007%	PdO	0,010%
Rb ₂ O	0,007%	ZnO	0,007%
Y ₂ O ₃	0,003%	Y ₂ O ₃	0,001%

Fonte:Elaborada pelo autor.

As tendências dos valores de susceptibilidade magnética em relação à composição podem ser comparadas através dos gráficos dos óxidos de silício, alumínio e ferro em função da susceptibilidade magnética, Figura 50 a Figura 52. Estas três componentes foram escolhidas por serem mais representativas dentro da composição das amostras e no caso do Fe_2O_3 por ser uma componente que dificulta as medidas de RMN.

Figura 50 - Quantidade Al_2O_3 em função da susceptibilidade magnética.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 51 - Quantidade Fe_2O_3 em função da susceptibilidade magnética.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 52 - Quantidade SiO_2 em função da susceptibilidade magnética.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com os resultados apresentados da Figura 50 até a Figura 52 observamos as tendências dos resultados. As amostras que possuem menor teor de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e maior quantidade de SiO_2 , possuem menor susceptibilidade magnética, que as amostras que contém, mais Al_2O_3 , Fe_2O_3 e menor quantidade de SiO_2 . O óxido de alumínio está relacionado com a quantidade de argila, presente nas amostras, o óxido de ferro identificado é a hematita e o óxido de silício está relacionado ao quartzo. Portanto, quanto maior a quantidade de argila e hematita e menor a quantidade de quartzo, maior é o valor da susceptibilidade magnética.

Como visto anteriormente na seção 4.5, a largura de linha espectral, obtida através do experimento de FID, é proporcional à susceptibilidade magnética (equação (48)), assim, na próxima seção apresentamos os resultados de susceptibilidade obtidos através das medidas dos FID's.

6.4 FIDs

Os FIDs foram medidos com o experimento descrito na seção 4.5 aplicando um pulso de rf apenas, e seus espectros obtidos através da transformada de Fourier dos FID's. A seguir na Figura 53 e Figura 54, temos os espectros das amostras.

Figura 53 - Espectros medidos na frequência de 2,6MHz, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, partindo da amostra PBR4 até a amostra APT08B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 - Espectros medidos na frequência de 2,6MHz, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, partindo da amostra PBR6 até a amostra MD145.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dos espectros, foram calculadas as larguras de linha espectrais a meia altura, cujos valores estão na segunda coluna da Tabela 6. De acordo com a equação (48) a susceptibilidade magnética é proporcional à largura de linha espectral (LW), desta maneira, a partir da divisão dos valores da largura de linha, pelos valores das susceptibilidades magnéticas da Tabela 4 (reapresentados na quinta coluna da Tabela 6), obtivemos os parâmetros de proporcionalidade individuais que estão na terceira coluna desta tabela. Destes resultados foi calculada a média para obter um parâmetro de proporcionalidade médio.

A constante de proporcionalidade calculada é igual a $(2,1 \pm 0,6) \times 10^6$ Hz. Dividindo LW por este valor médio o resultado é a susceptibilidade magnética calculada através da RMN ou $\Delta\chi_{\text{RMN}}$, quarta coluna da Tabela 6.

Tabela 6 - Largura de linha espectral, parâmetro de proporcionalidade, susceptibilidade magnética calculada utilizando os valores das larguras de linha espectrais obtidos pela RMN $\Delta\chi_{\text{ap}}$ (medidas na frequência de 2,6 MHz) e susceptibilidade efetiva $\Delta\chi_{\text{eff}} = \Delta\chi_{\text{bulk}}$ (dados copiados da Tabela 4).

Amostra	LW (Hz)	Divisão de LW por $\Delta\chi_{\text{eff}}$ (10^6 Hz)	$\Delta\chi_{\text{ap}}$ (10^{-6})	$\Delta\chi_{\text{eff}}$ (10^{-6})
PRB4	90,4	2,00	43,29	45,09
PRB3	133,2	2,09	63,82	63,60
PRB5	166,9	2,28	79,95	73,20
APT08E	136,7	1,73	65,50	79,17
APT04G	150,8	1,87	72,22	80,67
PRB2	157,4	1,89	75,37	83,28
APT17A	119,5	1,43	57,26	83,77
MD141	376,2	3,92	180,19	95,85
APT04B	223,9	2,06	107,24	108,92
APT08G	226,7	1,99	108,60	113,66
APT19A	211,1	1,69	101,11	124,66
APT08B	277,6	2,18	132,97	127,32
PRB6	300,4	2,21	143,91	136,02
APT04F	279,2	1,65	133,72	168,91
APT04E	416,9	2,33	199,68	178,99
APT22A	388,2	2,16	185,96	179,57
MD142	407,6	2,16	195,21	188,90
APT08H	325,5	1,59	155,92	205,28
MD123	517,8	2,48	248,02	208,85
APT08F	411,3	1,93	197,02	213,22
PRB1	360,0	1,24	172,42	291,16
MD145	998,1	3,05	478,08	327,46

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 55 apresenta o gráfico da susceptibilidade calculada via RMN e da susceptibilidade bulk demonstram a aplicabilidade da medida de RMN para obtenção da susceptibilidade magnética.

Figura 55 - Observação entre a relação linear entre a susceptibilidade magnética e a largura de linha espectral.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi utilizado um modelo linear para ajuste dos dados:

$$f(x) = ax, \quad (75)$$

onde a é a constante de proporcionalidade, determinada graficamente igual a $1,0 \pm 0,1$. Com este modelo, uma nova medida de susceptibilidade através da LW possui 72% de chance de estar na faixa entre as linhas pontilhadas da Figura 55, e o desvio padrão foi de 49,47.

Este modelo foi aplicado para medidas realizadas em um magneto que possui aproximadamente 10 ppm (~ 30 Hz) de LW para a água, portanto, com uma ótima homogeneidade de campo magnético. Além disso, para cada magneto diferente esta relação deve ser recalculada.

A susceptibilidade magnética *bulk* depende exclusivamente da composição da amostra medida, especialmente da mineralogia magnética, enquanto que a RMN, depende também da porosidade e tamanhos de poros, ou seja, da distribuição destes minerais na amostra.

Como observado pelas lâminas, os materiais magnéticos estão distribuídos de várias formas dentro das amostras, como materiais detríticos, compondo o cimento e podendo estar presentes na argila, ou seja, podendo estar dentro dos minerais que compõem o

arcabouço, como uma película em sua superfície ou preenchendo os poros, desta maneira, se justifica o desvio encontrado entre as medidas. Entretanto, nota-se a boa concordância dos resultados, levando à conclusão de que a RMN, na condição de medida em campo homogêneo, pode ser utilizada para estimar a susceptibilidade magnética, contudo, a os resultados aqui apresentados são pertinentes apenas ao magneto utilizado nestas medidas.

Em seguida, na próxima seção, temos a descrição das lâminas delgadas das amostras, divididas primeiramente pela formação, posteriormente pelas fácies e por último para cada amostra individualmente. As fotografias das lâminas foram escolhidas de maneira a realçar as principais características de cada formação/fácies/amostra.

6.5 Porosidade

A porosidade das amostras foi medida por diversos métodos: 1) pelas massas das amostras medidas antes e depois de serem saturadas e seus volumes totais; 2) através da intensidade do sinal de RMN, via distribuição de tempos de relaxação transversal; 3) estatisticamente pelas lâminas petrográficas; 4) pressão capilar da intrusão de mercúrio. Os valores das porosidades estão na Tabela 7.

As porosidades obtidas pela RMN e massa utilizaram as relações (61) e (70), da maneira descrita no Capítulo 4, assim como as porosidades obtidas nas medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio e pela lâmina petrográfica.

Tabela 7 - Porosidades das amostras medidas pela massa, RMN, lâmina e mercúrio.

Amostra	ϕ_{massa} (%)	ϕ_{RMN} (%)	ϕ_{lam} (%)	ϕ_{Hg} (%)
PRB4	27,4	29,1	15,2	32,6
PRB3	30,4	31,6	14,4	20,4
PRB5	32,6	29,0	16,8	24,5
APT08E	10,3	10,4	10,7	14,4
APT04G	9,8	9,5	9,1	11,4
PRB2	33,2	33,1	24,1	23,8
APT17A	11,7	11,8	6,8	12,2
MD141	9,3	10,3	4,2	7,8
APT04B	7,5	12,8	11,2	15,0
APT08G	3,5	4,4	0,0	13,0
APT19A	11,4	11,4	6,1	11,2
APT08B	12,8	13,6	13,1	13,3
PRB6	29,9	28,7	8,7	15,0
APT04F	8,9	6,9	7,9	10,9
APT04E	6,9	8,7	10,9	10,0
APT22A	5,5	7,3	0,0	8,9
MD142	8,9	11,3	N	8,9
APT08H	6,4	7,6	7,3	8,9
MD123	14,8	13,8	3,2	10,4
APT08F	4,7	5,3	0,0	8,1
PRB1	25,5	25,7	14,1	19,32
MD145	7,0	10,7	0,6	7,42

N = não medida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para comparação entre os métodos, foram feitos gráficos de correlação entre as porosidades, Figura 56.

Os valores dos desvios padrões destas correlações são: 1,77, 4,12, 3,66 e 4,21, respectivamente, para a, b, c e d e os valores de R^2 são 0,97, 0,56, 0,68 e 0,59 (estes valores correspondem às regiões entre as linhas pontilhadas das figuras indicando a previsão para uma nova medida).

Figura 56 - Correlações entre os métodos de medida de porosidade: a) porosidade medida por RMN vs. massa, b) porosidade medida por RMN vs. lâmina, c) porosidade medida por RMN vs. Hg e c) porosidade medida pela lâmina vs. Hg.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizamos amostras de várias fácies, que podem primeiramente serem divididas em fácies eólicas e fluviais. Dentre as amostras de fácies eólicas estão as PRB's 1, 2, 3, 5 e 6, APT's 04B, 04F, 04G, 08E, 08F, 08H, 17A e 22A, MD's 123, 141, 142 e 145. As amostras de fácies fluviais são as APT's 04E, 08B, 08G, 19A e PRB4. Através da Tabela 7 notamos que há grande variabilidade da porosidade dentro de uma mesma fácies. A porosidade da fácies eólica varia de 4,7 a 33,2%, enquanto que a variabilidade da fácies fluvial é de 3,5 a 27,4%.

Dentre as amostras de fácies fluviais temos a PRB4 proveniente de rios efêmeros, APT08G e 19A de rios entrelaçados e duas amostras de leques aluviais APT08B e 04E. Destas, a PRB4 apresenta a maior porosidade (porosidade medida via RMN), cerca de 27,4%, enquanto a APT08G e 19A possuem 3,5 e 11,4% e as amostras referentes aos leques aluviais possuem 6,9% e 12,8%, respectivamente para a amostra APT04E e 08B.

As amostras de fácies de dunas não-deformadas são as PRB's 2, 3 e 5, com 33,2, 30,4 e 32,6% de porosidades. As amostras APT04F, 04G, 08E, 08H e 17A, possuem 9,8, 8,9, 10,3, 6,4 e 11,7% de porosidade, respectivamente, e as amostras MD123, 141, 142 e 145 possuem 14,8, 9,3, 8,9 e 7,0%.

À fácies de dunas deformadas correspondem às amostras PRB1 e 6. Trata-se de amostras de dunas que foram deformadas pelo contato com o lençol freático. Suas porosidades são 25,5 e 29,9%, respectivamente.

Com estes resultados verifica-se que há uma alta variabilidade em termos da porosidade, entre as amostras de uma mesma fácies, demonstrando que para estas amostras os resultados devem ser dependentes de outros fatores além da deposição e sedimentação.

A análise apenas da fácies correspondente a dunas (que é um conjunto que possui maior número de amostras), tanto da Formação Pirambóia e Grupo Guaritas, mostra que nestas amostras a seleção de grãos são ambas moderadas, contudo, a maioria das PRB's apresenta bimodalidade na seleção de grãos, definindo camadas de deposição. Ambas apresentam grãos sub-arredondados a arredondados e observa-se que os poros são intergranulares e intragranulares (nas amostras do Grupo Guaritas se observam também uma porosidade lamelar). Entretanto, o contato entre os grãos se dá de maneira pontual (em grande parte da amostra) nas PRB's e planar a côncavo-convexo nas amostras do Grupo Guaritas. Isto leva à conclusão que de alguma maneira as amostras PRB's sofreram baixa compactação de grãos, enquanto, que nas amostras APT's e MD's a compactação foi alta.

A diferença entre as compactações pode estar relacionada a uma cimentação precoce na Formação Pirambóia, inibindo a compactação dos grãos, enquanto, que para as amostras do Grupo Guaritas, a cimentação ocorreu mais tardiamente, após a compactação. Deste modo, a dissolução de grãos e cimento, que ocorre em ambos locais, leva a uma maior porosidade das PRB's em comparação com as APT's e MD's.

Entretanto, ao analisarmos o conjunto de amostras APT's e MD's, observamos que amostras referentes a dunas eólicas apresentam maior porosidade em média que as amostras da região interdunas, sendo inconclusivas para leques aluviais e fluviais entrelaçados, desta maneira, sendo necessária maior amostragem de amostras destas fácies para efeito de comparação.

Desta maneira, podemos concluir que não foi possível diferenciar as fácies através das porosidades, devido à ampla distribuição de porosidade observada. Contudo, observa-se a diferença de porosidade entre amostras do Grupo Guaritas e Formação Pirambóia, levando à conclusão de que os eventos diagenéticos têm grande importância para os resultados de porosidade. Ainda, dentro de uma mesma formação, onde os fatores diagenéticos são semelhantes, é possível diferenciar diferentes fácies através de sua porosidade, contudo, mais análises são necessárias para certificar estes resultados.

6.6 Tamanhos de poros

As distribuições de tamanhos de poros foram obtidas através da porosimetria por intrusão de mercúrio (lembrando que este tipo de experimento reflete os tamanhos das gargantas de poros) e por RMN através do experimento DDIF⁶.

Além destes dois experimentos, é possível estimar a distribuição de tamanhos de poros, através das distribuições dos tempos de relaxação longitudinais e transversais, T_1 e T_2 , pois no regime de difusão rápida, estas distribuições são proporcionais aos tamanhos de poros⁵:

$$\frac{1}{T_{1,2}} \cong \rho_{1,2} \frac{S}{V}, \quad (76)$$

onde $\rho_{1,2}$ são os coeficientes de relaxatividade longitudinal e transversal e S/V é a relação superfície pelo volume dos poros. Desta maneira, pode-se dizer que as taxas de relaxação são proporcionais à relação superfície pelo volume, ou seja, os tempos de relaxação são proporcionais ao tamanho dos poros (considerando a componente referente à difusão desprezível na relaxação transversal).

6.6.1 Intrusão de mercúrio e DDIF

Os resultados da intrusão de mercúrio e DDIF estão dispostos em relação à susceptibilidade magnética. Ambos os experimentos estão relacionados com as dimensões dos poros.

Figura 57 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras PRB4, 3 e 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 58 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT08E, 04G e PRB2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 59 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT17A, MD141 e APT04B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT04G, 19A e 08B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 61 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras PRB6, 04F e 04E.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras APT22A, MD142, APT08H.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 63 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para as amostras MD123, APT08F e PRB1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 64 - Resultados de distribuição de tamanho de poros medida através da intrusão de Hg (à esquerda) e através do experimento de RMN DDIF para diferentes tempos de codificação t_e (à direita), para a amostra MD145.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar destes resultados que a distribuição de tamanhos de poros está compreendida desde algumas dezenas de nm a centenas de μm . Os resultados de intrusão de mercúrio são mais amplos retornando os valores de tamanhos de poros e gargantas de poros. Os experimentos DDIF, por outro lado, referem-se apenas aos espaços intraporosos.

Todas as amostras apresentam dissolução tanto de grãos quanto de cimento, o que justifica a parte da distribuição de tamanhos que está situada de dezenas a centenas de ηm . Analisando as fotografias das lâminas, podemos observar consistência entre resultados, por exemplo, para a amostra PRB4, numa estimativa a partir da fotografia da lâmina, observamos que os poros variam de 1 a 200 μm , Figura 43. Não observamos muitos grãos, e cimento dissolvidos, e a porosidade aparentemente está aberta, o que justifica a distribuição de tamanhos maiores observadas na Figura 57a obtidas pelo experimento de intrusão de mercúrio. No experimento DDIF, é observado pelas distribuições bimodais, tamanhos de poros se estendendo de 2 a 100 μm .

Pela análise da fotografia da lâmina da amostra APT08E (Figura 44) e pelo DDIF, observamos que a porosidade varia de 1 a 100 μm , enquanto que a distribuição de tamanhos de poros do mercúrio se estende até dezenas de nm, Figura 58d. Isto se deve pela dissolução de cimento e grãos presentes na amostra, que aumentam a região com porosidade mais baixa.

A amostra MD145, Figura 45a, possui poros da ordem de 1 a 5 μm , assim como os experimentos DDIF e intrusão de mercúrio demonstram esta tendência, Figura 64v.

Esta análise é estendida a todas as amostras, possuindo resultados consistentes, exceto a amostra APT08G, Figura 49a, que não deveria possuir porosidade nem tamanho de poros grandes, de acordo com a imagem de sua lâmina.

Concluindo, a análise da fotografia das lâminas petrográficas sem o analisador de imagens pode fornecer a escala de tamanhos de poros. Com os resultados da intrusão de mercúrio, é possível medir toda a distribuição de tamanhos de poros, incluindo a porosidade que não é observada pelo microscópio e o experimento DDIF fornece a distribuição de poros.

Na próxima seção temos os resultados das distribuições de T_2 medidas em intensidades de campos magnéticos diferentes, para enaltecer a necessidade de trabalhar em baixo campo magnético.

6.7 Distribuições de T_2 em função do campo magnético

Os experimentos CPMG foram realizados em três campos magnéticos distintos, com o objetivo de exemplificar os efeitos da susceptibilidade magnética nas amostras, devido aos gradientes internos de campo. Sabe-se que o gradiente máximo interno de campo é estimado pela equação (69)⁷⁴, repetida a seguir:

$$g_{\max} \approx \left(\frac{\gamma}{D_0} \right)^{1/2} (\Delta\chi B_0)^{3/2}. \quad (69)$$

Desta maneira, destacamos a dependência direta do gradiente interno de campo magnético com o campo externo aplicado. Quanto maior o campo magnético, maior deve ser o efeito do gradiente de campo.

Nas Figura 65 a Figura 68 temos as sobreposições das distribuições de tempos de relaxação medidos em 120, 620 e 5400 G (correspondendo às frequências de 0,5, 2,6 e 23 MHz, para o núcleo de ^1H).

Figura 65 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras PRB4, 3, 5, APT08E, 04G e PRB2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 66 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras APT17A, MD141, APT04B, 08G, 19A e 08B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 67 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras PRB6, APT04F, 04E, 22A, MD142 e APT08H.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 68 - Sobreposição das distribuições de T_2 obtidas pelo experimento CPMG em diferentes valores de campo magnético, para as amostras MD123, APT08F, PRB1 e MD145.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com estes resultados, em geral, verificamos que pode haver um deslocamento das distribuições ou parte delas para a região de menores tempos de relaxação quando o campo magnético é aumentado. Deste modo, os resultados confirmam o aumento da taxa de relaxação transversal devido aos gradientes internos de campo magnéticos.

A vantagem de se trabalhar em campos mais elevados é o aumento da sensibilidade e, por conseguinte aumento da relação sinal ruído, contudo, existe o viés da intensidade dos gradientes de campo. Por outro lado, em 2 MHz, a sensibilidade não é de todo ruim e os efeitos da susceptibilidade magnética são enormemente diminuídos. Quando se diminui ainda mais, como é o caso de 0,5 MHz, os efeitos da susceptibilidade são praticamente anulados, contudo, há um sacrifício muito grande da relação sinal ruído.

Os experimentos realizados em 0,5 MHz, além de terem sido realizados para demonstrar os efeitos de $\Delta\chi$, foram efetuados como previsão de um novo experimento para

aplicação nos nossos laboratórios que empregará o aumento da polarização nuclear através da DNP, presentes nos meios porosos, deste modo, recuperando a sensibilidade.

Através da variação do campo magnético pudemos observar os efeitos da intensidade dos gradientes de campo magnéticos internos nas distribuições de T_2 . Para verificação da uniformidade da relaxação nos experimentos realizados em 2,6 MHz, realizamos o experimento bidimensional $T_1 \times T_2$, que é apresentado na seção seguinte.

6.8 Distribuições bidimensionais $T_1 \times T_2$

Da Figura 69 a Figura 72 estão dispostos os mapas bidimensionais $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética.

Figura 69 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6 MHz, para as amostras PRB4, 3, 5, APT08E, 04G e PRB2. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 70 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6 MHz, para as amostras APT17A, MD141, APT04B, 08G, 19A e 08B. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 71 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6 MHz, para as amostras PRB6, APT04F, 04E, 22A, MD142 e APT08H. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 72 - Resultados de $T_1 \times T_2$, em ordem crescente de susceptibilidade magnética, medidos na frequência de 2,6MHz, para as amostras MD123, APT08F, PRB1 e MD145. As linhas tracejadas são $T_1 = T_2$ (preta) e $T_1 = 2T_2$ (vermelha).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Notemos que os mapas bidimensionais se apresentam paralelos à diagonal (paralelos às linhas tracejadas), onde o valor de T_1 é igual ao de T_2 . Deste modo, podemos supor que temos uma equalização da relaxação dentro dos poros, porém não é possível afirmar que a amostra se encontra no regime de difusão rápida, apenas com este experimento. Lembrando que se a amostra não estiver no regime de difusão rápida, um mesmo tamanho de poro pode estar associado a mais de um tempo de relaxação.

6.9 Distribuições de T_1 e T_2

Através dos experimentos inversão recuperação e CPMG, foram obtidas as distribuições de tempos de relaxação longitudinais (T_1) e transversais (T_2) nas figuras a seguir.

Figura 73 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras PRB4, 3 e 5. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 74 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT08E, 04G e PRB2. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 75 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT17A, MD141 e APT04B. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 76 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT08G, APT19A e APT08B. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 77 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras PRB6, APT04F e APT04E. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 78 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras APT22A, MD142 e APT08H. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 79 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para as amostras MD123, APT08F e PRB1. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 80 - Distribuições de T_1 e T_2 obtidas através da TIL para a amostra MD145. As linhas tracejadas representam os valores médios das distribuições.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As distribuições de tempos de relaxação transversais e longitudinais apresentam consistência entre si, uma vez que possuem a mesma forma. Isto seria um indício de que as amostras continuam no regime de difusão rápida, contudo, devido à intensidade do gradiente de campo é difícil dizer com certeza que isto seja verdadeiro.

Supondo que as amostras estejam no regime de difusão rápida, de acordo com a equação (76) é possível relacionar os tempos de difusão com os tamanhos de poros através do coeficiente de relaxatividade superficial, ρ . Como visto através dos experimentos de intrusão de mercúrio e DDIF, em todas as amostras é observada uma distribuição ampla de tamanhos de poros, desta maneira espera-se que as distribuições de tempo de relaxação transversal também sejam amplas.

Todas as amostras analisadas por lâmina, apresentam poros pequenos, da ordem de $1\ \mu\text{m}$, devido à dissolução parcial de grãos e cimento. Portanto se espera que elas tenham parte da distribuição em tempos curtos. Observa-se, em geral, nos resultados que as distribuições de T_2 começam em tempos da ordem de $1\ \text{ms}$ e se estendem até centenas de mili-segundos, na maioria das amostras chega a segundos, o que reflete justamente a ampla distribuição de tamanhos de poros.

Através das distribuições de tempo de relaxação foram calculados os tempos de relaxação log-gaussianos médios T_{1LM} e T_{2LM} , Tabela 8, que foram utilizados para calcular a razão T_{1LM}/T_{2LM} , e também foram utilizados para estimar a permeabilidade, cujos resultados serão apresentados mais adiante.

Tabela 8 - Valores de T_{1LM} e T_{2LM} , T_{1LM}/T_{2LM} calculados pela razão dos valores médios das distribuições de tempos de relaxação e permeabilidade, calculada através da equação (65).

Amostra	T_{1LM} (ms)	T_{2LM} (ms)	T_{1LM}/T_{2LM}
PRB4	16,5	10,9	1,5
PRB3	10,0	7,3	1,4
PRB5	16,5	11,0	1,5
APT08E	28,5	11,3	2,5
APT04G	22,9	11,6	2,0
PRB2	28,0	16,5	1,7
APT17A	30,6	12,7	2,4
MD141	61,5	15,1	4,1
APT04B	27,0	9,0	3,0
APT08G	10,9	2,6	4,2
APT19A	16,1	6,8	2,4
APT08B	12,2	3,6	3,4
PRB6	4,0	2,5	1,6
APT04F	22,7	13,3	1,7
APT04E	6,1	1,7	3,6
APT22A	3,3	1,0	3,3
MD142	36,5	7,3	5,0
APT08H	6,6	2,4	2,8
MD123	36,1	10,3	3,5
APT08F	6,1	1,7	3,6
PRB1	7,4	4,4	1,7
MD145	12,4	1,8	6,8

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na próxima seção temos os cálculos da relaxatividade superficial, estes resultados são importantes para cálculo da permeabilidade e tamanhos de poros. Para o cálculo desta constante foi utilizada a correlação cruzada entre as distribuições de diâmetro de poros obtidos pela intrusão de mercúrio.

6.10 Cálculo da relaxatividade superficial ρ

Os cálculos da relaxatividade superficial, através da correlação cruzada entre resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio e RMN, foram efetuados de acordo com o explicado na seção 4.11. As relaxatividades superficiais calculadas por este método estão na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de relaxatividade superficiais calculados através da sobreposição entre as distribuições de tempos de relaxação transversais e diâmetros de poro medidos por intrusão de mercúrio.

Amostra	ρ ($\mu\text{m/s}$)
PRB4	240
PRB3	28
PRB5	105
APT08E	280
APT04G	12
PRB2	22
APT17A	220
MD141	9
APT04B	10
APT08G	1290
APT19A	21
APT08B	22
PRB6	240
APT04F	9
APT04E	530
APT22A	700
MD142	340
APT08H	18
MD123	12
APT08F	34
PRB1	17
MD145	91

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes resultados de relaxatividade serão utilizados posteriormente para cálculos da estimativa de permeabilidade, através do modelo SDR.

Em seguida são colocados os mapas bidimensionais DxT_2 , de onde podemos observar a relação entre os tempos de relaxação transversais com os coeficientes de difusão.

6.11 Distribuições bidimensionais DxT_2

Os resultados dos experimentos de difusão estão nas figuras 81 a 84. Através dos mapas bidimensionais DxT_2 é possível observar a correlação entre os coeficientes e os tempos de relaxação transversais.

Figura 81 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras PRB4, 3, 5, APT08E, 04G e PRB2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 82 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras APT17A, MD141, APT04B, 08G, 19A e 08B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 83 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras PRB6, APT04F, 04E, 22A, MD142 e APT08H.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 84 - Resultados dos experimentos $D \times T_2$, para as amostras MD123, APT08F, PRB1 e MD145.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A realização destes experimentos teve dificuldades técnicas. Devido aos tempos de relaxação transversais estarem localizados predominantemente em tempos mais curtos, abaixo de 100 ms, devido ao tempo de difusão de cerca de 40 ms, não é possível observar a maior parte do sinal, o que resulta na impossibilidade de melhorar os resultados isto fica evidente principalmente para amostra MD145.

Estes experimentos foram realizados, demonstrando que para os tempos mais longos, que correspondem aos poros maiores, o coeficiente de difusão se aproxima ao da água livre, representado pela linha horizontal dos mapas (o tempo de relaxação da água livre é representado pela linha vertical dos mapas).

Podemos observar que os mapas apresentam um estreitamento que tende para valores de difusão menores. Este comportamento do mapa indica a restrição da difusão do líquido. Esta informação pode ser importante, quando se busca informações sobre a

permeabilidade e produtividade de um reservatório, quanto mais prolongado para tempos curtos, maior é a distribuição de tamanhos de poros que possuem restrição. Quanto mais alongado na direção do coeficiente de difusão, mais eficaz é a restrição.

Na próxima seção são apresentados os resultados de permeabilidade calculados através do modelo SDR. A correção efetuada no modelo SDR, através da relaxatividade superficial, não resultou em uma boa correlação com a permeabilidade estimada pela intrusão e de Hg, deste modo propomos uma correção utilizando $\Delta\chi$ para melhora do modelo⁷⁶.

6.11 Permeabilidade

Com a técnica de intrusão de mercúrio é possível obter, além da distribuição de tamanhos de poros, a porosidade da amostra, ϕ_{Hg} , que é calculada através da quantidade de Hg que penetrou na amostra este resultado está na Tabela 7. Também, é possível estimar a permeabilidade utilizando a porosidade da amostra (utilizamos a porosidade medida por RMN por ser mais confiável que a porosidade medida por mercúrio) e a curva de saturação de Hg (volume de mercúrio acumulado na amostra durante a intrusão) através dos modelos r_{35} (método de Winland)^{27,28} e Swanson^{16,26}, equações (71) e (72).

Temos o objetivo de utilizar a estimativa da permeabilidade obtida pelo experimento de intrusão de mercúrio como padrão para comparação com a medida SDR, desta maneira, antes de aplicarmos o SDR para calcular as permeabilidades, temos que verificar a confiabilidade dos modelos que utilizaremos como padrão para permeabilidade (r_{35} e Swanson). Para isso foram utilizados os resultados obtidos para carbonatos e arenitos retirados do trabalho de doutorado do Dr. André Alves de Souza (com a sua prévia permissão²), e calculadas as permeabilidades K_{R35} e K_{Sw} (Swanson) através das equações (71) e (72). A Tabela 10 a seguir apresenta estes resultados juntamente com os resultados K_{SDR} e K_{He} (medida a gás) da tese acima citada.

Tabela 10 - Permeabilidades K_{R35} , obtida através relação (71), pela pressão capilar de injeção de mercúrio e a gás He, de amostras padrões de arenitos e carbonatos.

Amostra	K_{R35} (mD)	K_{SW} (mD)	K_{SDR} (mD)	K_{He} (mD)
Portland Red	2,29	2,40	0,69	0,77
Berea 100	142,00	226,00	667,00	238,00
Red Massilon	1084,00	1754,00	852,00	2642,00
Fontainebleau	252,00	627,00	445,00	677,00
Silurian	447,00	588,00	165,00	324,40
Texas	31,00	36,00	13,60	20,70
Cotswold	59,00	74,00	139,00	22,40
Indiana	137,00	150,00	50,00	157,10
Broadcroft	1,55	5,60	1,20	0,68
Cordova Limestone	4,55	6,50	9,60	14,80
Coombfield	173,00	134,00	24,30	47,30

Fonte: Adaptada de SOUZA.²

Os gráficos das permeabilidades K_{R35} vs. K_{He} e K_{SW} vs. K_{He} estão na Figura 85a e b, a partir dos quais se observa boa correlação entre as medidas (os valores de desvio padrão e r^2 estão nas figuras).

Figura 85 - Gráficos das correlações entre as permeabilidades estimadas através dos resultados de intrusão de Hg, K_{R35} e K_{SW} , e a permeabilidade a gás K_{He} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Também, é observada a consistência entre estes modelos de estimativa de permeabilidade através do resultado de porosimetria por intrusão de mercúrio, Figura 86.

Figura 86 - Gráfico da correlação entre as permeabilidades estimadas pelo resultado da técnica de intrusão de Hg, K_{35} e K_{Sw} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Deste modo, podemos afirmar que as permeabilidades estimadas através da intrusão de Hg resultam em valores confiáveis, em relação às permeabilidades medidas a gás, portanto, as estimativas por Hg podem ser utilizadas como padrões para comparação das permeabilidades estimadas pelo modelo SDR. Na Tabela 11 temos os valores das porosidades, r_{35} (raio a 35% do volume de saturação da medida de porosimetria de mercúrio), e permeabilidades calculadas pelos modelos r_{35} e Sw.

Tabela 11 - Porosidade obtida pela RMN, valor de r_{35} e permeabilidades K_{R35} e K_{Sw} .

Amostra	$\phi_{RMN}(\%)$	$r_{35}(\mu m)$	$K_{R35}(mD)$	$K_{Sw}(mD)$
PRB4	29,1	13,60	807	1340
PRB3	31,6	4,05	52	71
PRB5	29,0	4,25	73	108
APT08E	10,4	6,05	61	60
APT04G	9,5	3,00	13,1	13,2
PRB2	33,1	4,4	120	98
APT17A	11,8	4,35	27	29
MD141	10,3	0,35	0,20	0,17
APT04B	12,8	3,00	20	25
APT08G	4,4	8,78	100	38
APT19A	11,4	0,75	1,21	9,55
APT08B	13,6	0,30	0,33	0,45
PRB6	28,7	0,75	1,87	7,93
APT04F	6,9	0,51	0,60	0,67
APT04E	8,7	0,51	0,52	0,49
APT22A	7,3	0,60	0,49	0,42
MD142	11,3	0,61	0,60	0,59
APT08H	7,6	0,23	0,11	0,12
MD123	13,8	0,61	0,76	8,56
APT08F	5,3	0,18	0,07	0,13
PRB1	25,7	3,00	29	37
MD145	10,7	0,23	0,09	0,12

Fonte: Elaborada pelo autor.

O modelo SDR foi utilizado para estimar a permeabilidade, a partir dos resultados de RMN. Este modelo foi aplicado utilizando tanto T_{1LM} quanto T_{2LM} :

$$K_{SDR} = a\phi^b T_{1,2LM}^c \quad (77)$$

onde ϕ é a porosidade estimada pelo experimentos de RMN (Tabela 7) e $T_{1,2LM}$, são os valores médios das distribuições log-gaussianas de T_1 e T_2 (Tabela 8).

Primeiramente o modelo SDR foi aplicado de maneira clássica, ou seja, com os valores das constantes $b = 4$, $c = 2$ e calculando o fator a por regressão linear.

Nota-se pelos resultados dos gráficos da Figura 87 que há baixa correlação entre as estimativas da porosimetria por intrusão de mercúrio e SDR clássico, com valor de r^2 próximo a 10 e 20% e desvio padrão acima de 10.

Figura 87 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR clássico e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} vs. T_{1LM} , b) r_{35} vs. T_{2LM} , c) Sw vs. T_{1LM} e d) Sw vs. T_{2LM} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Deste modo, ao invés de manter b e c fixos, fizemos a regressão linear também destes parâmetros, os resultados ficaram um pouco melhores com esta modificação, como observado na Figura 88.

Figura 88 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR com regressão de todos os parâmetros (a , b , e c) e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} para T_{1LM} , b) r_{35} para T_{2LM} , c) S_w para T_{1LM} e d) S_w para T_{2LM} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com este método já é observado um ganho considerável na correlação, passando a ter um r^2 entre 38 e 50%, e o desvio padrão abaixo de 10.

É conhecido o método de correção da permeabilidade utilizando o valor da relaxatividade, de acordo com a equação:^{2,16,23}

$$K_{SDR} = a\phi^b T_{1,2LM}^c \rho^d. \quad (78)$$

Entretanto, a aplicação deste método não surtiu efeito algum, a constante d ficou próxima a zero, demonstrando que este parâmetro não representa correção nenhuma ao modelo. Deste modo, propusemos uma modificação do parâmetro de correção, utilizando os valores de $\Delta\chi_{eff}$ e $\Delta\chi_{ap}$ (susceptibilidade *bulk* e RMN, respectivamente).⁷⁶ Os resultados para $\Delta\chi_{eff}$ estão na figura a seguir e Figura 90, os resultados para $\Delta\chi_{ap}$.

Figura 89 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR inserindo uma correção do modelo utilizando $\Delta\chi_{\text{eff}}$ com regressão de todos os parâmetros (*a*, *b*, *c* e *d*) e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} para T_{1LM} , b) r_{35} para T_{2LM} , c) S_w para T_{1LM} e d) S_w para T_{2LM} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 90 - Correlação entre as permeabilidades estimadas pelo modelo SDR inserindo uma correção do modelo utilizando $\Delta\chi_{ap}$ com regressão de todos os parâmetros (a , b , c e d) e pelos modelos de intrusão de mercúrio: a) r_{35} para T_{1LM} , b) r_{35} para T_{2LM} , c) Sw para T_{1LM} e d) Sw para T_{2LM} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resumo dos parâmetros a , b , c e d e erros das correlações apresentados nas figuras anteriores está na Tabela 12 e Tabela 13, para os valores de T_{1LM} e T_{2LM} , respectivamente.

Tabela 12 - Parâmetros a , b , c e d do modelo SDR e suas variações, erros padrões σ_k e r^2 , calculados para T_{1LM} .

Modelo		a	b	c	d	σ_k	r^2
Swanson	SDR classico	88,1	4,0	2,0	0	12,6	0,10
	SDR + MLR	248,9	2,63	0,57	0	8,2	0,38
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{eff}$	$10^{8,6}$	1,66	-0,07	-3,0	5,4	0,61
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{app}$	$10^{5,8}$	1,61	0,10	-3,13	4,0	0,73
R35	SDR classico	60,7	4,0	2,0	0	11,0	0,21
	SDR + MLR	330,4	2,93	0,56	0	7,4	0,45
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{eff}$	$10^{8,7}$	1,96	-0,08	-3,0	4,7	0,67
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{app}$	$10^{8,5}$	1,95	-0,1	-3,0	4,1	0,72

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 - Parâmetros a , b , c , e d do modelo SDR e suas variações, erros padrões σ_k e r^2 , calculados para T_{2LM} .

	Modelo	a	b	c	d	σ_k	r^2
Swanson	SDR classico	608,0	4,0	2,0	0	12,5	0,11
	SDR + MLR	48,8	2,04	1,14	0	7,1	0,46
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{\text{eff}}$	$10^{7,6}$	1,59	0,28	-2,69	5,3	0,61
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{\text{app}}$	$10^{5,8}$	1,59	0,07	-3,11	4,0	0,73
R35	SDR classico	419,1	4,0	2,0	0	10,9	0,22
	SDR + MLR	85,1	2,41	1,03	0	6,6	0,51
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{\text{eff}}$	$10^{8,1}$	1,94	0,14	-2,81	4,7	0,67
	SDR + MLR + $\Delta\chi_{\text{app}}$	$10^{8,7}$	1,96	-0,02	-3,05	3,7	0,77

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados apresentados, verificamos que o modelo SDR clássico, não resultou em uma boa correlação com as permeabilidades estimadas por Hg, foi feita a regressão linear de todos os parâmetros, e esta correlação melhorou significativamente.

Para melhorar ainda mais os resultados recorremos à correção pelos valores da relaxatividade superficial, contudo, estes resultados não resultaram em uma boa correlação e, portanto, não foram inseridos no texto. Foi proposta nova correção desta vez utilizando as susceptibilidades magnéticas $\Delta\chi_{\text{eff}}$ e $\Delta\chi_{\text{ap}}$ (pois a relaxatividade superficial possui correlação com a susceptibilidade magnética, relação (74)⁷⁶), que melhoraram ainda mais os resultados, com destaque para $\Delta\chi_{\text{ap}}$.

A partir dos resultados das permeabilidades corrigidas, tanto por ρ quanto por $\Delta\chi$, chegamos à conclusão que os valores de relaxatividade obtidos pela correlação cruzada entre porosimetria por intrusão de mercúrio e T_2 não estão corretos. Pode ser que os elementos constituintes do sistema poroso interfiram muito nas medidas de RMN para estas amostras.

A Figura 91 obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a amostra PRB1 auxilia a chegar nesta hipótese. Nas marcações da figura temos as seguintes composições identificadas por EDS:

1. Parte da capa de argila que recobre os grãos do arcabouço, contendo óxidos de ferro
2. Óxido de Fe
3. Óxido de Fe
4. Argila que comumente possui Fe

5. Grão do arcabouço parcialmente recoberto pela capa de argila

Outro elemento presente na amostra é o feldspato, que não está nesta imagem.

Portanto, há uma grande complexidade nas rochas estudadas que pode levar, por exemplo, a um mesmo poro com as mesmas dimensões terem relaxatividades diferentes.

Figura 91 - MEV da amostra PRB1. Grãos de quartzo envoltos por minerais argilosos e óxidos de ferro (1. Parte da capa de argila que recobre os grãos do arcabouço, contendo óxidos de ferro; 2. Óxido de Fe; 3. Óxido de Fe; 4. Argila que comumente possui Fe; 5. Grão do arcabouço parcialmente recoberto pela capa de argila) (Escala 500 μm).

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Tabela 14 temos os resultados das permeabilidades calculadas com o modelo SDR, corrigidos com $\Delta\chi_{ap}$ tanto para T_{1LM} quanto para T_{2LM} .

Tabela 14 - Valores de permeabilidade calculados pelo modelo SDR com as constantes do modelo corrigido por $\Delta\chi_{ap}$, correlacionadas tanto com os modelos r_{35} e Sw e para T_{1LM} e T_{2LM} .

Amostras	$r_{35} - T_{1LM}$	$r_{35} - T_{2LM}$	Sw - T_{1LM}	Sw - T_{2LM}	K_{R35} (mD)	K_{Sw} (mD)
PRB4	215,41	391,16	476,34	470,87	807	1340
PRB3	99,55	170,30	178,39	181,03	52	71
PRB5	40,76	71,83	80,71	80,68	73	108
APT08E	8,78	16,32	28,59	27,59	61	60
APT04G	5,61	10,14	17,81	17,66	13,1	13,2
PRB2	66,91	123,91	139,10	135,00	120	98
APT17A	16,69	31,42	53,76	51,65	27	29
MD141	0,49	0,93	1,57	1,46	0,20	0,17
APT04B	3,01	5,47	8,49	8,15	20	25
APT08G	0,40	0,67	1,34	1,32	100	38
APT19A	3,02	5,25	8,04	7,98	1,21	9,55
APT08B	1,93	3,26	4,41	4,31	0,33	0,45
PRB6	7,05	10,77	9,97	10,48	1,87	7,93
APT04F	0,47	0,83	1,55	1,58	0,60	0,67
APT04E	0,26	0,40	0,56	0,57	0,52	0,49
APT22A	0,24	0,36	0,50	0,52	0,49	0,42
MD142	0,35	0,65	1,04	0,97	0,60	0,59
APT08H	0,41	0,65	0,99	1,01	0,11	0,12
MD123	0,26	0,46	0,68	0,65	0,76	8,56
APT08F	0,10	0,16	0,26	0,27	0,07	0,13
PRB1	2,90	4,62	4,77	4,94	29	37
MD145	0,03	0,05	0,07	0,06	0,09	0,12

Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalizando, os resultados de permeabilidade resultaram em uma boa correlação entre os modelos SDR, r_{35} e Sw. Além disso, foi proposto um novo método para correção dos resultados, utilizando a susceptibilidade magnética, através exclusivamente da RMN. Os valores encontrados para esta correção são todos aproximadamente iguais a -3, portanto, podemos propor uma correção proporcional a $\Delta\chi^{-3}$ para este modelo.

7 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudadas amostras de rochas de diferentes afloramentos brasileiros, localizados nos Estados de São Paulo e Rio Grande do Sul.

Através da análise das lâminas petrográficas foram observadas as diferenças entre porosidades e empacotamento das amostras destas duas regiões, ressaltando sua similaridade quanto à composição. Observamos que todas as amostras possuem componentes magnéticas parecidas, tais como, a argila, que pode ter íons de ferro em sua composição, cimentação com óxidos de ferro e materiais magnéticos detríticos, tais como, hematita e magnetita martitizada.

Todas estas componentes podem influenciar em medidas de RMN, pois, geram gradientes de campo internos, quando na presença do campo magnético externo e, deste modo, aumentam a taxa de relaxação. A medida da susceptibilidade magnética *bulk*, a partir da qual se calculou a variação de susceptibilidade magnética $\Delta\chi_{eff}$ em relação à água, foi importante, pois quantificou a resposta magnética das amostras perante a presença do campo magnético externo.

Foi demonstrado que a largura de linha espectral, obtida da transformada de Fourier do FID, é proporcional à susceptibilidade magnética, deste modo, as medidas dos espectros podem ser utilizadas como método para estimar a diferença de susceptibilidade magnética, $\Delta\chi_{ap}$, com a ressalva de que o campo magnético deva ser homogêneo.

As medidas de EDX efetuadas forneceram a composição de óxidos presentes nas amostras e as suas respectivas quantidades. Os percentuais de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 foram comparados com os valores de $\Delta\chi_{eff}$. Os teores Fe_2O_3 (hematita) e Al_2O_3 (aluminossilicatos, argilas) demonstraram a tendência de serem proporcionais à susceptibilidade, enquanto que o SiO_2 (quartzo) tende a ser inversamente proporcional. Portanto, quanto maiores os teores de argila e hematita, maior a susceptibilidade magnética, confirmando que a argila possui íons de ferro na sua composição. Por outro lado, quanto maior a quantidade de quartzo, menor a quantidade de outros componentes que possam contribuir para a susceptibilidade magnética, além de ser um componente diamagnético, diminuindo $\Delta\chi$.

A porosidade foi medida por diferentes métodos e todos os resultados apresentaram correlação. Com base nos resultados da porosidade medida por experimentos de RMN como

observamos grande variabilidade da porosidade dentre as amostras de uma mesma fácies, portanto, a porosidade não está relacionada somente com o sistema deposicional do sedimento, mas também pode estar relacionada a fatores diagenéticos.

Esta suposição é corroborada pela análise dos elementos diagenéticos da Formação Pirambóia e Grupo Guaritas. No primeiro, houve cimentação precoce, o que inibiu a compactação dos grãos, preservando a porosidade primária. No Grupo Guaritas houve compactação dos grãos diminuindo a porosidade primária. Com a diagênese grãos e cimentos são dissolvidos, restando uma porosidade maior na Formação Pirambóia do que no Grupo Guaritas.

A análise das amostras APT's e MD's demonstrou que amostras de dunas eólicas possuem maior porosidade que amostras de regiões interdunas, sendo inconclusivas quando comparadas a amostras de leques aluviais e fluviais entrelaçados. Deste modo, dentro de um conjunto de amostras pertencentes à mesma unidade, a porosidade pode trazer a informação do seu sistema deposicional. Estas tendências deverão ser confirmadas com medidas de mais amostras numa etapa posterior.

As lâminas foram utilizadas para comparar os tamanhos de poros com os experimentos de intrusão de mercúrio e DDIF. Com uma análise das lâminas observou-se grande variação nos tamanhos de poros, de 1 μm a centenas de μm em sua maioria, em outras esta variação foi de 1 μm a dezenas de μm , e em algumas não havia porosidade aparente. Os experimentos de porosimetria por intrusão de Hg confirmaram a ampla distribuição de diâmetros de poros, desde dezenas de nm a centenas de μm , acrescentando informação da porosidade na escala sub-micrométrica, que é difícil de ser observada através das lâminas. O experimento DDIF resulta em tamanhos de poros na escala de 1 a 100 μm . Todos estes resultados são consistentes.

Realizando experimentos com intensidades distintas de campo magnético foram observados os efeitos da susceptibilidade magnética sobre as distribuições de tempos de relaxação. Estes efeitos são minimizados com a diminuição de campo, porém, esta vantagem compete com a perda da sensibilidade na detecção do sinal. Através da transferência de polarização eletrônica para os núcleos é possível aumentar a sensibilidade de medida, sendo uma perspectiva de aplicação da RMN.

Os mapas bidimensionais $T_1 \times T_2$ são paralelos à diagonal. Isto evidencia a uniformidade dos mecanismos que levam à relaxação.

As distribuições de tempos de relaxação T_1 e T_2 são parecidas. Os resultados observados com as lâminas, distribuições de diâmetros de poros da intrusão de mercúrio e DDIF mostram que em todas as amostras há uma vasta distribuição de tamanhos de poros. Isto se confirma com a observação da ampla distribuição de tempos de relaxação.

Utilizando as distribuições de diâmetro de poros (obtidos através da porosimetria de mercúrio) e as distribuições de tempos de relaxação transversal, foram calculadas as relaxatividades superficiais das amostras. As estimativas de permeabilidade utilizando este parâmetro como correção demonstraram que os valores calculados não estão de acordo com o esperado.

Foram realizados os experimentos $D \times T_2$, porém os resultados apresentaram baixa relação sinal/ruído devido à alta relaxatividade das amostras. Apesar disso, os mapas bidimensionais apresentaram consistência no sentido de que, para tempos de relaxação maiores, os coeficientes de difusão se aproximam ao da água livre, e ao contrário, para tempos menores, menores são os valores de difusão. Observamos também, que há indicativos de restrição de difusão em praticamente todas as amostras, o que diminui a permeabilidade. Pretendemos melhorar estes resultados com a aplicação de gradientes de campos mais intensos, ou de outras técnicas de medida de difusão tais como *diffusion-editing*.⁷⁷

Para estimar a permeabilidade utilizamos o modelo SDR comparando-o com modelos que prevêem a permeabilidade utilizando a intrusão de mercúrio, modelo r_{35} e Swanson. Utilizando o modelo SDR clássico, observamos baixa determinação dos resultados, aumentando consideravelmente quando permitida a regressão linear de todos os parâmetros de controle. Utilizamos o método tradicional de correção usando a relaxatividade superficial, porém, esta correção não foi eficaz, uma vez que o expoente deste termo ficou próximo a zero. Ao modelo inicial propusemos uma nova correção através da susceptibilidade magnética, o que levou a uma considerável melhora, com destaque para a susceptibilidade magnética estimada pela RMN. Como a relaxatividade não corrigiu satisfatoriamente o modelo SDR ao contrário da susceptibilidade que corrigiu bem, e estes dois elementos se relacionam, conclui-se que os valores de relaxatividade não foram bem estimados.

Os resultados obtidos pela RMN estão de acordo com os aspectos geofísicos das amostras, contudo, é necessário estender estas análises a um número maior de amostras,

para consolidar os métodos utilizados. Temos a pretensão de continuar os estudos em rochas, realizando medidas de permeabilidade e porosidade a gás, com o intuito de melhorar os resultados. Também, a dificuldade em realizar alguns experimentos, como o de difusão nos motiva a buscar aplicação e desenvolvimento de outros métodos de medida por RMN. Outra perspectiva inclui a utilização da microtomografia de raios-X aliada a simulações computacionais, possibilitando obter informações mais detalhadas sobre as propriedades físico-químicas das rochas.

Referências

- 1 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 Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 2 SOUZA, A. A. D. *Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear*. 2012. 236p. Tese (Doutorado Ciência e Engenharia dos Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 3 D'EURYDICE, M. N. *Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear*. 2011. 172p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 4 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 Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 5 DUNN, K.-J.; BERGMAN, D. J.; LATORRACA, G. A. *Nuclear magnetic resonance: petrophysical and logging applications*. Amsterdam: Pergamon, 2002. (Handbook of Geophysical Exploration: seismic exploration, v. 32)
- 6 SONG, Y.-Q. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 18A, p. 97-110, 2003. doi: 10.1002/cmr.a.10072
- 7 SUN, B.; DUNN, K.-J. Probing the internal field gradients of porous media. *Physical Review E*, v. 65, p. 051309, 2002. doi: 10.1103/PhysRevE.65.051309
- 8 SONG, Y. Q.; RYU, S. G.; SEN, P. N. Determining multiple length scales in rocks. *Nature*, v. 406, n. 6792, p. 178-181, 2000. doi: 10.1038/35018057
- 9 TREIBER, L. E.; OWENS, W. W. A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 12, p. 531-540, 1972. doi: 10.2118/3526-PA
- 10 ALLEN, D.; FLAUM, C.; RAMAKRISHNAN, T. S.; BEDFORD, J.; CASTELIJNS, K.; FAIRHURST, D.; GUBELIN, G.; HEATON, N.; MINH, C. C.; NORVILLE, M. A.; SEIM, M. R.; PRITCHARD, T.; RAMAMOORTHY, R. Trends in NMR logging. *Oilfield Review*, p. 2-19, 2000.
- 11 COATES, G.; XIAO, L.; PRAMMER, M. *NMR logging: principles and applications*. Houston: Halliburton Energy Services Publication, 1999.
- 12 FREEDMAN, R. Advances in NMR logging. *Journal of Petroleum Technology*, v. 58, n. 1, p. 60-66, 2006. doi: 10.2118/89177-MS
- 13 HÜRLIMANN, M. D. *Well Logging*. In: HARRIS, R. K. W., R. E. (Ed.) *Encyclopedia of magnetic resonance*. Chichester: John Wiley, 2012. v. 1, p. 223-232. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm0593.pub2

- 14 KENYON, W. Petrophysical principles of applications of NMR logging. *Log Analyst*, v. 38, n. 2, p. 21-43, 1997.
- 15 KLEINBERG, R. NMR well logging at Schlumberger. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 13, p. 396-403, 2001.
- 16 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. F49-F60, 2006. doi: 10.1190/1.2216930
- 17 SCHÖN, J. H. *Physical properties of rocks: a workbook*. Oxford: Elsevier, 2011. (Handbook of Petroleum Exploration and Production)
- 18 TIAB, D.; DONALDSON, E. C. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. Oxford: Elsevier, 2004.
- 19 AL-MAHROOQI, S. H.; GRATTONI, C. A.; MOSS, A. K.; JING, X. D. An investigation of the effect of wettability on NMR characteristics of sandstone rock and fluid systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 39, n. 3-4, p. 389-398, 2003. doi: 10.1016/S0920-4105(03)00077-9
- 20 HOWARD, J. J. Wettability and fluid saturations determined from NMR T_1 distributions. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 12, n. 2, p. 197-200, 1994. doi: 10.1016/0730-725x(94)91514-8
- 21 HOWARD, J. J. Quantitative estimates of porous media wettability from proton NMR measurements. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 16, n. 5-6, p. 529-533, 1998. doi: 10.1016/S0730-725x(98)00060-5
- 22 SEEVERS, D. O. A nuclear magnetic method for determining the permeability of sandstones. In: ANNUAL LOGGING SYMPOSIUM, SPWLA, 7, 1966, Tulsa, Oklahoma. *Proceedings...* Oklahoma: Society of Petrophysical and Well-Log Analysts, 1966.
- 23 HIDAJAT, I.; SINGH, M.; COOPER, J.; MOHANTY, K. K. Permeability of porous media from simulated NMR response. *Transport in Porous Media*, v. 48, n. 2, p. 225-247, 2002. doi: 10.1023/A:1015682602625
- 24 HIDAJAT, I.; MOHANTY, K. K.; FLAUM, M.; HIRASAKI, G. Study of vuggy carbonates using NMR and X-ray CT scanning. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 7, n. 5, p. 365-377, 2004. doi: 10.2118/88995-PA
- 25 COATES, G. R.; PEVERARO, C. A.; HARDWICK, A.; ROBERTS, D. The magnetic resonance imaging log characterized by comparison with petrophysical properties and laboratory core data. In: ANNUAL THECHINICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, SPE, 66, 1991, Dallas, Texas. *Proceedings...* Dallas: Society of Petroleum Engineers, 1991. doi: 10.2118/22723-MS
- 26 XIAO, L.; LIU, X. P.; ZOU, C. C.; HU, X. X.; MAO, Z. Q.; SHI, Y. J.; GUO, H. P.; LI, G. R. Comparative study of models for predicting permeability from nuclear magnetic resonance (NMR) logs in two chinese tight sandstone reservoirs. *Acta Geophysica*, v. 62, n. 1, p. 116-141, 2014. doi: 10.2478/s11600-013-0165-6
- 27 KOLODZIE, S. Analysis of pore throat size and use of the Waxman-Smiths equation to determine OOIP in Spindle Field, Colorado. In: ANNUAL THECHINICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, SPE, 55, 1980, Dallas, Texas. *Proceedings...* Dallas: Society of Petroleum Engineers, 1980. doi: 10.2118/9382-MS

- 28 SPEARING, M.; ALLEN, T.; MCAULAY, G. Review of the Winland R35 method for net pay definition and its application in low permeability sands. *Special Core Analysis (SCA)*, n. 63, p. 1-5, 2001.
- 29 SOARES, A. P.; SOARES, P. C.; HOLZ, M. Heterogeneidades hidroestratigráficas no sistema Aquífero Guarani. *Brazilian Journal of Geology*, v. 38, n. 4, p. 598-617, 2008.
- 30 KENYON, W. E.; DAY, P. I.; STRALEY, C.; WILLEMSSEN, J. F. A three-part study of NMR longitudinal relaxation properties of water-saturated sandstones. *SPE Formation Evaluation*, v. 3, p. 622-636, 1988. doi: 10.2118/15643-PA
- 31 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. doi: 10.1103/PhysRevA.19.2446
- 32 HESLOP, D.; DEKKERS, M. J.; KRUIVER, P. P.; VAN OORSCHOT, I. H. M. Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophysical Journal International*, v. 148, n. 1, p. 58-64, 2002. doi: 10.1046/j.0956-540x.2001.01558.x
- 33 KRUIVER, P. P.; DEKKERS, M. J.; HESLOP, D. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 189, n. 3-4, p. 269-276, 2001. doi: 10.1016/S0012-821x(01)00367-3
- 34 ROBERTSON, D. J.; FRANCE, D. E. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetization acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 82, n. 3-4, p. 223-234, 1994. doi: 10.1016/0031-9201(94)90074-4
- 35 CAETANO-CHANG, M. R. A composição faciológica das formações Pirambóia e Botucatu no centro-leste paulista e a delimitação do contato entre as unidades. In: SIMOPÓSIO SOBRE CORNOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1, 1993, Rio Claro, São Paulo. *Boletim de Resumos Rio Claro: Universidade Estadual Paulista*, 1993.
- 36 GESICKI, A. L. D. *Evolução diagenética das Formações Pirambóia e Botucatu (sistema Aquífero Guarani) no Estado de São Paulo*. 2007. 175p. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 37 CAETANO-CHANG, M.; WU, F. Diagênese de arenitos da Formação Pirambóia no centro-leste paulista. *Geociências*, v. 22, n. Especial, p. 33-39, 2003.
- 38 WU, F.-T.; CAETANO-CHANG, M. R. Estudo mineralógico dos arenitos das Formações Pirambóia e Botucatu no Centro-Leste do Estado de São Paulo. *Revista do Instituto Geológico*, v. 13, n. 1, p. 58-68, 1992. doi: 10.5935/0100-929X.19920004
- 39 FRAGOSO-CESAR, A. R. S.; ALMEIDA, R. P.; FAMBRINI, G. L.; PELOSI, A. P. M. R.; JANIKIAN, L. A. Bacia Camaquã: um sistema intracontinental anorogênico de rifts do Neoproterozóico. III. Eopaleozóico no Rio Grande do Sul. In: I ENCONTRO SOBRE A ESTRATIGRAFIA DO RIO GRANDE DO SUL, 2003, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. *Boletim de Resumos Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia*, 2003.
- 40 ALMEIDA, R. P.; JANIKIAN, L.; FRAGOSO-CESAR, A. R. S.; MARCONATO, A. Evolution of a rift basin dominated by subaerial deposits: The Guaritas Rift, Early Cambrian, Southern Brazil. *Sedimentary Geology*, v. 217, p. 30-51, 2009. doi: 10.1016/j.sedgeo.2009.01.010

- 41 MARCONATO, A.; ALMEIDA, R. P.; SANTOS, M. G. M.; NÓBREGA, J. E. S.; SOUZA, R. B. Alluvial-eolian interaction in a Cambrian rift margin: the Pedra das Torrinhas and Pedra Pintada formations (Guaritas Group, RS). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 81, p. 819-836, 2009. doi: 10.1590/S0001-37652009000400018
- 42 ALMEIDA, R. P.; JANIKIAN, L.; FRAGOSO-CESAR, A. R. S.; FAMBRINI, G. L. The Ediacaran to Cambrian Rift system of Southeastern South America: tectonic implications. *Journal of Geology*, v. 118, n. 2, p. 145-161, 2010. doi: 10.1086/649817
- 43 DEROS, L. F.; MORAD, S.; PALM, P. S. G. The role of detrital composition and climate on the diagenetic evolution of continental molasses - evidence from the Cambro-Ordovician Guaritas Sequence, Southern Brazil. *Sedimentary Geology*, v. 92, n. 3-4, p. 197-228, 1994. doi: 10.1016/0037-0738(94)90106-6
- 44 REITZ, J. R.; MILFORD, F. J. *Foundations of electromagnetic theory*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2008.
- 45 GUIMARÃES, A. P. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- 46 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. *Introdução à física do estado sólido*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- 47 SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. Burlington: Elsevier Science, 1994.
- 48 SONG, Y. Q.; VENKATARAMANAN, L.; HURLIMANN, M. D.; FLAUM, M.; FRULLA, P.; STRALEY, C. T1-T2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 154, n. 2, p. 261-268, 2002. doi: 10.1006/jmre.2001.2474
- 49 KORB, J. P. Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media. *New Journal of Physics*, v. 13, 2011. doi: 10.1088/1367-2630/13/3/035016
- 50 WASHBURN, K. E.; ECCLES, C. D.; CALLAGHAN, P. T. The dependence on magnetic field strength of correlated internal gradient relaxation time distributions in heterogeneous materials. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 194, n. 1, p. 33-40, 2008. doi: 10.1016/j.jmr.2008.05.025
- 51 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Boston: McGraw-Hill, Inc, 1965.
- 52 PRICE, W. S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I. basic theory. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 9, n. 5, p. 299-336, 1997. doi: 10.1002/(Sici)1099-0534(1997)9:5<299::Aid-Cmr2>3.3.Co;2-2
- 53 PRICE, W. S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. experimental aspects. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 10, n. 4, p. 197-237, 1998. doi: 10.1002/(Sici)1099-0534(1998)10:4<197::Aid-Cmr1>3.0.Co;2-S
- 54 STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *Journal of Chemical Physics*, v. 42, n. 1, p. 288-292, 1965. doi: 10.1063/1.1695690

- 55 TANNER, J. E. Pulsed field gradients for NMR spin-echo diffusion measurements. *Review of Scientific Instruments*, v. 36, n. 8, p. 1086-1087, 1965. doi: 10.1063/1.1719808
- 56 TANNER, J. E. Use of stimulated echo in NMR diffusion studies. *Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 5, p. 2523-2526, 1970. doi: 10.1063/1.1673336
- 57 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. *Physical Review*, v. 69, n. 3-4, p. 127-127, 1946. doi: 10.1103/Physrev.69.127
- 58 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, v. 69, n. 1-2, p. 37-38, 1946. doi: 10.1103/Physrev.69.37
- 59 BLOCH, F. Nuclear induction. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 460-474, 1946. doi: 10.1103/Physrev.70.460
- 60 SLICHTER, C. P. *Principles of magnetic resonance*. Berlin: Springer-Verlag, 1990. (Springer Series in Solid-State Sciences)
- 61 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. doi: 10.1103/Physrev.94.630
- 62 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. doi: 10.1063/1.1716296
- 63 HAHN, E. L. Spin echoes. *Physical Review*, v. 77, n. 5, p. 746-746, 1950.
- 64 HAHN, E. L. Spin echoes. *Physical Review*, v. 80, n. 4, p. 580-594, 1950. doi: 10.1103/Physrev.80.580
- 65 TORREY, H. C. Bloch equations with diffusion terms. *Physical Review*, v. 104, n. 3, p. 563-565, 1956. doi: 10.1103/PhysRev.104.563
- 66 WOESSNER, D. E. Effects of diffusion in nuclear magnetic resonance spin-echo experiments. *Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 6, p. 2057-2061, 1961. doi: 10.1063/1.1731821
- 67 CALLAGHAN, P. T.; ARNS, C. H.; GALVOSAS, P.; HUNTER, M. W.; QIAO, Y.; WASHBURN, K. E. Recent Fourier and Laplace perspectives for multidimensional NMR in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 25, n. 4, p. 441-444, 2007. doi: 10.1016/j.mri.2007.01.114
- 68 GALVOSAS, P.; CALLAGHAN, P. T. Multi-dimensional inverse Laplace spectroscopy in the NMR of porous media. *Comptes Rendus Physique*, v. 11, n. 2, p. 172-180, 2010. doi: 10.1016/j.crhy.2010.06.014
- 69 VENKATARAMANAN, L.; SONG, Y. Q.; HURLIMANN, 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. doi: 10.1109/78.995059
- 70 HOWARD, J. J.; KENYON, W. E. Determination of pore-size distribution in sedimentary-rocks by proton nuclear-magnetic-resonance. *Marine and Petroleum Geology*, v. 9, n. 2, p. 139-145, 1992. doi: 10.1016/0264-8172(92)90086-T

71 KENYON, W. E. Nuclear-magnetic-resonance as a petrophysical measurement. *Nuclear Geophysics*, v. 6, n. 2, p. 153-171, 1992.

72 MARCONATO, A. *Interações entre paleossistemas deposicionais aluviais e eólicos da Formação Pedra das Torrinhas (Grupo Guaritas Cambriano - RS): arquitetura deposicional e modelamento análogo de reservatórios de água e hidrocarbonetos*. 2007. 65p. Trabalho de Formatura (Bacharelado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

73 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

74 HURLIMANN, M. D. Effective gradients in porous media due to susceptibility differences. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 131, n. 2, p. 232-240, 1998. doi: 10.1006/jmre.1998.1364

75 WATSON, A. T.; CHANG, C. T. P. Characterizing porous media with NMR methods. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 31, p. 343-386, 1997. doi: 10.1016/S0079-6565(97)00053-8

76 RYU, S. Effect of inhomogeneous surface relaxivity, pore geometry and internal magnetic field gradient on NMR logging: exact and perturbative theories and numerical investigations. In: ANNUAL LOGGING SYMPOSIUM, SPWLA, 55, 2009, The Woodlands, Texas. *Proceedings...* The Woodlands: Society of Petrophysical and Well-Log Analysts, 2009.

77 HURLIMANN, A. F.; VENKATARAMANAN, L.; FLAUM, C.; SPEIER, P.; KARMONIK, C.; FREEDMAN, R.; HEATON, N. Diffusion-editing: new NMR measurement of saturation and pore geometry. In: ANNUAL LOGGING SYMPOSIUM, SPWLA, 43, 2002, Houston, Texas. *Proceedings...* Houston: Society of Petrophysical and Well-Log Analysts, 2002.

78 WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, v. 30, n. 5, p. 377-392, 1922.

79 KRUMBEIN, W. C. Sediments and exponential curves. *Journal of Geology*, v. 45, n. 6, p. 577-601, 1937. doi: 10.1086/624583

80 ROBERTS, A. P.; CUI, Y. L.; VEROSUB, K. L. Wasp-waisted hysteresis loops - mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 100, n. B9, p. 17909-17924, 1995. doi: 10.1029/95jb00672

Anexo 1

Escala de Classificação de tamanhos de grãos

Chester K. Wentworth em 1922 propôs a classificação do tamanho de grãos de acordo com a Tabela 15.⁷⁸

Tabela 15 - Classificação de tamanhos de grãos de acordo com o trabalho de Chester K. Wentworth publicado em 1922.⁷⁸

Escala Diâmetro (mm)	Classificação	ϕ_k
	Matacão	>8
256	Seixos	6 a 8
64	Cascalho muito grosso	5 a 6
32	Cascalho grosso	4 a 5
16	Cascalho médio	3 a 4
8	Cascalho fino	2 a 3
4	Cascalho muito fino	1 a 2
2	Areia muito grossa	0 a 1
1	Areia grossa	-1 a 0
1/2	Areia média	-2 a -1
1/4	Areia fina	-3 a -2
1/8	Areia muito fina	-4 a -3
1/16	Silte muito grosso	-5 a -4
1/32	Silte grosso	-6 a -5
1/64	Silte médio	-7 a -6
1/128	Silte fino	-8 a -7
1/256	Silte muito fino	-9 a -8
1/512	Argila	<-9

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma extensão desta classificação foi introduzida por Willian Christian Krumbein em 1937, na qual ele classifica o tamanho dos grãos de acordo com a seguinte fórmula:⁷⁹

$$\phi_k = -\log_2 \frac{E}{E_0} . \quad (79)$$

onde E é o diâmetro médio das partículas e E_0 é um tamanho de referência, neste caso, 1 mm. A utilização deste modo de classificação pode ser observada na terceira coluna da Tabela 15.

Portanto, de acordo com esta classificação, arenitos são rochas sedimentares cujos tamanhos de grãos estão entre 2 e 1/16 mm. Entenda-se aqui que tamanho de grão se refere ao seu diâmetro médio.

Anexo 2

Curvas de Histerese

As curvas de histerese magnéticas, como a esquematizada na Figura 92, são medidas com o Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM, do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*) fornecem características das magnetizações remanentes próprias de cada mineral magnético presente na amostra, como a magnetização e a coercividade. Os materiais magnéticos podem ser constituídos de domínios magnéticos circundados pelas suas paredes, conhecidas como paredes do domínio magnético. Paredes e domínios magnéticos respondem diferentemente à aplicação do campo magnético.

Figura 92 - Curva idealizada de histerese magnética mostrando seus elementos essenciais. A magnetização de saturação da magnetização, M_{sat} , magnetização remanescente, M_{rem} , e o campo magnético de coercividade, H_c e campo magnético de saturação, H_{sat} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

No início com a amostra desmagnetizada, a magnetização medida é exatamente nula. Com o aumento da intensidade do campo magnético, a magnetização aumenta até atingir a saturação (curva em vermelho, Figura 92). Identifica, portanto, um dos valores importantes destas medidas, o valor da magnetização de saturação (M_{sat}). O campo começa então ser diminuído, mas devida a efeitos de cooperação magnética, quando o campo é nulo, ainda resta uma magnetização devido às paredes dos domínios magnéticos, conhecida

como magnetização remanescente (M_{rem}). O campo de coercividade (H_c) é o campo necessário para anular a contribuição magnética das paredes dos domínios magnéticos. Numa mesma amostra é possível encontrar mais de um tipo de material magnético, com diferentes valores de coercividade.

Magnetização Isotérmica Remanescente

Curvas de magnetização isotérmicas remanescentes (MIR) são utilizadas para obter informações sobre propriedades magnéticas de minerais magnéticos no interior de amostras de solo e rochas.^{32-34,80} Obtêm-se com os dados de IRM a magnetização de saturação e a coercividade característica de cada portador magnético constituinte da amostra. Robertson e France (1994) mostraram que as curvas de MIR possuem uma forma log-gaussiana cumulativa, de acordo com a equação (80), onde diferentes proporções entre hematita e magnetita foram utilizadas nos experimentos de MIR resultando em curvas com pontos de inflexões e patamares de medida diferentes.

Dentre as características que podem ser determinadas estão (i) o valor da MIR de saturação (intensidade da log-gaussiana) (ii) o valor de campo médio $B_{1/2}$, conhecido como campo de coercividade (posição da log-gaussiana) e (iii) P_c parâmetro de dispersão (largura da log-gaussiana)³⁴. Em 2001, Kruiver e seus colaboradores criaram um novo método para analisar essas curvas baseadas no modelo de Robertson e France (1994). O método foi baseado no ajuste das curvas de aquisição da MIR em função do logaritmo do campo aplicado.³³

Os minerais magnéticos contendo ferro podem ter composição variada, por exemplo, a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e goetita ($\alpha-FeOOH$), com diferentes coercividades. Amostras com portadores magnéticos de baixa coercividade como a magnetita saturam totalmente com um campo aplicado de no máximo 300 mT. Enquanto que portadores magnéticos de alta coercividade como a hematita e goetita necessitam de campos muito mais altos (hematita acima de 2,5 T). A mistura de componentes com diferentes coercividades, suas quantidades relativas e quantidade de domínios magnéticos têm reflexo direto nos resultados de medidas das curvas de histerese e MIR. Dessa forma, esse método

apresenta algumas limitações para diferenciar componentes de coercividades semelhantes, como é o caso da magnetita/maghemita e hematita/goetita.

Na Figura 93, podemos observar um exemplo de curva de MIR com seu respectivo ajuste, de acordo com os parâmetros da Tabela 16. Os círculos azuis representam o resultado experimental. Para realizar o ajuste do resultado experimental, foram utilizadas duas componentes magnéticas, representadas pelas linhas pretas e verdes.

Figura 93 - Exemplo de resultados obtidos de MIR obtidos com a amostra APT04E. Na figura a) temos o gráfico de MIR em b) a derivada ou gradiente da curva de MIR e em c) função distribuição cumulativa inversa normal em função $\log_{10} B$ (valor do campo magnético B em mT). Os círculos azuis correspondem aos dados, as linhas verdes e pretas, correspondem aos ajustes dos dados e a linha vermelha a sua soma. Os valores de M_s , $B_{1/2}$ e P_c dos gráficos de ajuste podem ser encontrados na Tabela 16. Este modelo é baseado em Kruiver et al. (2001).³³

Fonte: Elaborada pela autor.

Na Figura 93a) temos os dados de MIR, que pode ser descrita pela soma de funções log-gaussiana cumulativas, como segue:

$$I_{\text{MIR}}(B) = \sum_{n=1}^N \frac{M_{sn}}{2\pi P_{cn}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-\log_{10} B - \log_{10} B_{1/2n}}{2P_{cn}^2}} d \log_{10} B, \quad (80)$$

em que N é o número de componentes magnéticas utilizadas para descrever a curva de MIR (neste caso $N = 2$), M_{si} , P_{ci} e $B_{1/2i}$ são os valores da MIRS, da largura a meia altura e da posição em termos de $\log_{10} B$ da distribuição gaussiana correspondente à componente i .

Na Figura 93b) temos a derivada dos dados de MIR (ou gradiente da curva de MIR), que pode ser descrita pela soma de log-gaussianas:

$$G_{\text{MIR}}(B) = \sum_{n=1}^N \frac{M_{sn}}{\sqrt{2\pi}P_{cn}} e^{\frac{-\log_{10} B - \log_{10} B_{1/2n}}{2P_{cn}^2}}. \quad (81)$$

A Figura 93c) apresenta a função distribuição cumulativa normal da curva de MIR. Que representa a probabilidade dos dados de MIR serem maiores que zero no intervalo de campo considerado na medida. Esta probabilidade pode ser encontrada de acordo com a integral de MIR em todo o espaço de possibilidades de valores de campo magnético, ou seja:

$$D_{\text{MIR}}(B) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{MIR}} d \log_{10} B, \quad (82)$$

Tabela 16 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR do exemplo da Figura 93.

	$M_s \text{ (Am}^2\text{)}$	$B_{1/2} \text{ (log}_{10} B[\text{mT}])$	$P_c \text{ (Am}^2\text{)}$
Componente 1	0,605	1,985	0,495
Componente 2	0,552	2,420	0,900

Fonte: Elaborada pelo autor.

MIR de saturação (MIRS) é a medida da concentração do mineral magnético, enquanto $B_{1/2}$ e P_c descrevem a distribuição de campos de transição no conjunto de grãos. Os valores das magnetizações em temperatura ambiente são diferentes, para a magnetita, hematita e goetita estes valores são 90-92, 0,2-0,4 e 0,001-0,1 Am²/kg, respectivamente. Desta maneira, como a magnetita possui sinal bem mais intenso que a hematita e goetita, mesmo em pequenas quantidades seu sinal é intenso, e quase sempre é o sinal dominante na curva de MIR.

Hematita e goetita possuem diferentes coercividades ou distribuições de campos de transição, entretanto, dentro de um mineral magnético, a variação de suas coercividades pode ser grande ao ponto de ocorrer sobreposição dos sinais. Quando a magnetita não está presente na amostra, ou quando as contribuições relativas de outros minerais magnéticos, como a hematita e goetita, são suficientemente grandes, é possível observar cada componente individualmente, no caso em que a mineralogia magnética é mista.

Da Figura 94 à Figura 98 temos as curvas de MIR, de todas as amostras, juntamente com suas curvas de ajustes, de onde se calculou o número de componentes magnéticas e suas coercividades. Estes resultados estão colocados nas Tabela 17 aTabela 21.

Figura 94 - Ajuste das curvas de MIR das amostras PRB1, 3, 4, 5 e 6.

Fonte: Elaborada pela autor.

Tabela 17 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras PRB1, 3, 4, 5, e 6.

Amostra	componente	Contribuição (%)	MIRS	$\log(B_{1/2})$	DP	$B_{1/2}$ (mT)
PRB1	1	41	0,440	1,660	0,320	45,7
	2	59	0,630	2,630	0,650	426,6
PRB3	1	30	0,340	1,760	0,230	57,5
	2	51	0,590	2,290	1,500	195,0
	3	19	0,220	2,490	0,220	309,0
PRB4	1	6	0,060	2,830	0,750	676,1
	2	94	1,030	2,995	0,275	988,6
PRB5	1	28	0,290	1,620	0,400	41,7
	2	62	0,640	2,720	0,250	524,8
	3	10	0,100	3,270	0,200	1862,1
PRB6	1	23	0,260	1,480	0,290	30,2
	2	8	0,090	2,450	0,950	281,8
	3	68	0,760	2,890	0,290	776,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 95 - Ajuste das curvas de MIR das amostras MD123, 141, 142 e 145.

Fonte: Elaborada pela autor.

Tabela 18 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras MD123, 141, 142 e 145.

Amostra	componente	Contribuição (%)	MIRS	$\log(B_{1/2})$	DP	$B_{1/2}$ (mT)
MD123	1	28	0,300	1,800	0,420	63,1
	2	54	0,590	2,550	0,420	354,8
	3	18	0,200	1,440	0,700	28,2
MD141	1	30	0,380	1,680	0,380	47,9
	2	70	0,880	2,820	0,380	660,7
MD142	1	24	0,280	1,680	0,320	47,9
	2	67	0,770	2,650	0,390	446,7
	3	9	0,100	1,300	0,700	20,0
MD145	1	32	0,350	1,880	0,300	75,9
	2	55	0,610	2,560	0,490	363,1
	3	14	0,150	1,100	0,500	12,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 96 - Ajuste das curvas de MIR das amostras APT04B, 04E, 04F e 04G.

Fonte: Elaborada pela autor.

Tabela 19 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras APT04B, 04E, 04F e 04G

Amostra	componente	Contribuição (%)	MIRS	$\log(B_{1/2})$	DP	$B_{1/2}$ (mT)
APT04B	1	86	0,990	2,190	0,620	154,9
	2	14	0,160	2,500	1,200	316,2
APT04E	1	52	0,605	1,985	0,495	263,0
	2	48	0,552	2,420	0,900	96,6
APT04F	1	38	0,440	1,800	0,460	63,1
	2	50	0,580	2,600	0,550	398,1
	3	12	0,130	1,700	0,900	50,1
APT04G	1	15	0,170	1,290	0,280	19,5
	2	72	0,810	2,500	0,500	316,2
	3	13	0,150	1,830	0,250	67,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 97 - Ajuste das curvas de MIR das amostras APT08B, 08E, 08F e 08G.

Fonte: Elaborada pela autor.

Tabela 20 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras APT08B, 08E, 08F e 08G.

Amostra	componente	Contribuição (%)	MIRS	$\log(B_{1/2})$	DP	$B_{1/2}$ (mT)
APT08B	1	25	0,290	1,750	0,440	56,2
	2	56	0,650	2,500	0,560	380,2
	3	19	0,220	1,600	0,900	39,8
APT08E	1	20	0,230	1,400	0,800	25,1
	2	44	0,510	1,970	0,430	93,3
	3	36	0,420	2,900	0,280	794,3
APT08F	1	19	0,230	1,400	0,800	25,1
	2	43	0,510	2,020	0,410	104,7
	3	37	0,440	2,900	0,320	794,3
APT08G	1	54	0,600	1,820	0,480	66,1
	2	25	0,280	2,400	0,360	251,2
	3	21	0,230	2,950	0,280	891,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 98 - Ajuste das curvas de MIR das amostras APT08H, 17A, 19A e 22A.

Fonte: Elaborada pela autor.

Tabela 21 - Parâmetros utilizados para ajuste dos dados de MIR das amostras APT08H, 17A, 19A e 22A.

Amostra	componente	Contribuição (%)	MIRS	$\log(B_{1/2})$	DP	$B_{1/2}$ (mT)
APT08H	1	86	0,930	1,950	0,580	89,1
	2	14	0,150	2,800	0,500	631,0
APT017A	1	66	0,780	2,000	0,580	100,0
	2	34	0,410	2,800	0,530	631,0
APT19A	1	42	0,490	1,850	0,360	70,8
	2	45	0,530	2,700	0,570	501,2
	3	13	0,150	1,600	0,800	39,8
APT22A	1	38	0,410	1,850	0,330	70,8
	2	42	0,455	2,700	0,330	501,2
	3	20	0,220	1,350	0,800	22,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar que todas as amostras apresentam componentes com alta e baixa coercividades, relativamente umas às outras (valor de $B_{1/2}$), com porcentagem de contribuições variadas.

As componentes de alta coercividade são associadas à hematita (Fe_2O_3), enquanto que as componentes de mais baixa coercividades, são associadas à goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4).

Dentre as amostras, há o predomínio da componente de maior coercividade (maior ou igual a 50% da contribuição) na PRB1, 4, 5 e 6, MD123, 141, 142, 145, APT04F, 04G e 08B.

A mineralogia magnética medida através da curva de MIR se refere apenas aos óxidos de Fe, demonstrando a complexidade de materiais magnéticos que estão presentes e influenciam nas medidas de RMN.