**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Camila Cardoso

**Estudo da morfologia de rochas sintéticas através de
imagens por Ressonância Magnética**

São Carlos

2018

Camila Cardoso

**Estudo da morfologia de rochas sintéticas através de
imagens por Ressonância Magnética**

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

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Paiva

Versão original

**São Carlos
2018**

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

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

Cardoso, Camila

Estudo da morfologia de rochas sintéticas através de
imagens por Ressonância Magnética / Camila Cardoso;
orientador Fernando Fernandes Paiva -- São Carlos, 2018.
72 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2018.

1. Imagens por Ressonância Magnética. 2. Meios porosos.
3. Rochas sintéticas. I. Paiva, Fernando Fernandes,
orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Camila Cardoso

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestra em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado(a) em: 07/02/2018

Comissão Julgadora

Dr(a). Fernando Fernandes Paiva

Instituição: (IFSC/USP)

Dr(a). Gabriela Castellano

Instituição: (UNICAMP/Campinas)

Dr(a). Carlos Alberto Fortulan

Instituição: (EESC/USP)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiro ao Prof. Dr. Fernando F. Paiva, por ter me dado essa oportunidade e por ser não apenas um orientador, mas também um grande professor e um amigo.

Ao Dr. Bernd Foerster e ao Dr. Edson L. G. Vidoto por toda a ajuda, paciência e disposição nos trabalhos que desenvolvi durante o mestrado.

Ao Dr. Prof. Carlos A. Fortulan pela orientação na fabricação das rochas sintéticas e por toda a ajuda durante o projeto.

Ao grupo LEAR (Prof. Dr. Tito José Bonagamba, Everton, Mariane, Elton e Arthur), por terem me acolhido desde a iniciação científica e continuarem me dando total suporte, sendo essenciais para que eu pudesse desenvolver e concluir esse trabalho! Além de serem grandes amigos e providenciarem as melhores discussões sobre qualquer tipo de assunto.

Aos amigos do CIERMag: Prof. Dr. Tannús, Dr. Mateus, Pizetta, Mauricio, Heitor, Papoti, Andrea, Tiago, Mariana, Mariele. Muito obrigada pela companhia nesse ano.

Aos meus companheiros de graduação: Camila, Lucas, Ink e Barbie, que estiveram juntos comigo desde o começo.

Aos meus amigos de São Carlos: Let, por ser a melhor roommate e melhor amiga desde que eu vim para São Carlos. Ao Chun, Douglas e Alex por serem essas pessoas sensacionais.

Ao meu pai Marcos, minha mãe Josi, a minha tia Carmem e ao meu irmão Diego, por sempre estarem ao meu lado me dando o suporte necessário.

As agências de fomento CNPq, FAPESP e CAPES, pelo suporte financeiro, que são indispensáveis para a realização da pesquisa.

Por fim, quero agradecer ao Fofurinha por sempre estar do meu lado.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

Charles Chaplin

RESUMO

CARDOSO, C. **Estudo da morfologia de rochas sintéticas através de imagens por Ressonância Magnética**. 2018. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Uma área de aplicação da Ressonância Magnética (RM) que tem crescido recentemente é a de meios porosos, principalmente devido ao interesse da indústria petrolífera. Entretanto, até o presente momento, muito do que foi feito se baseia em medidas de relaxometria, o que impossibilita qualquer tipo de avaliação espacial desses meios. O presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver, implementar e avaliar a aplicabilidade de métodos de imagens por RM para o estudo da morfologia de meios porosos. Esses sistemas apresentam tempos de relaxação bastante curtos, além de diferenças de susceptibilidade entre as paredes da rocha e os poros, o que compromete a qualidade dos dados de RM. Por essa razão, no presente trabalho nos concentramos em avaliar as imagens obtidas por RM, no que se refere à morfologia, usando imagens obtidas por microtomografia como referência. Os resultados revelaram que, apesar da variação na susceptibilidade do meio e dos baixos tempos de relaxação, o comprometimento na avaliação final esteve abaixo da resolução espacial da técnica e, portanto, não se configura como um limitante. Isso sugere que a técnica de imagens por RM pode contribuir para o estudo de meios porosos. Embora a microtomografia já ofereça bons resultados para o estudo de morfologia, imagens por RM devem viabilizar a investigação não invasiva de problemas nos quais a dinâmica de fluidos é relevante, o que ainda representa um desafio na área de estudos de meios porosos.

Palavras-chave: Imagens por Ressonância Magnética. Meios porosos. Rochas sintéticas.

ABSTRACT

CARDOSO, C. **Study of the morphology of synthetic rocks through Magnetic Resonance Imaging**. 2018. 72p. Dissertation (Master in Science). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A recently growing application area of Magnetic Resonance (MR) is that of porous media, mainly due to the interest from the petrol industry. However, until the present moment, however, most of what has been done is based on relaxometry measures, which forbids any kind of special evaluation of these media. The objective of this work was to develop, implement and evaluate the applicability of MR imaging methods for the study of the morphology of porous media. These systems have very short relaxation times and considerable susceptibility differences between the rock walls and the pores, both of which compromise the quality of the data obtained via MR. For this reason, in this current work we focused on evaluating the MR images, with respect to morphology, using images obtained via microtomography as reference. Our results showed that, despite the susceptibility variations on the media and the short relaxation times, the errors in the final evaluation were below the spatial resolution threshold and, therefore, are not considered as a limiting factor. This suggests that MR imaging techniques can indeed contribute to the study of porous media. Although microtomography already offers good results on morphology studies, MR imaging can turn feasible the non-invasive investigation of problems on which the fluid dynamics is relevant, an issue which still represents a challenge in the study of porous media.

Keywords: Magnetic Resonance. Porous media. Synthetic rocks.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Movimento de precessão do momento magnético em torno do campo externo aplicado. Na presença desse campo, o momento magnético precessiona em torno da direção de B_0 com a frequência de Larmor ω . .	28
Figura 2 – Magnetização macroscópica rotacionando em torno de um campo magnético externo.	28
Figura 3 – Evolução temporal de um momento magnético nuclear sob a ação de um campo magnético estático e um campo de RF no sistema do laboratório (esquerda) e no referencial girante (direita) para a) um pulso de 15° . b) um pulso de 90° e c) um pulso de 180°	30
Figura 4 – Geração de um sinal de RM.	31
Figura 5 – Defasagem dos spins no plano transversal após o pulso de RF ser deligado.	31
Figura 6 – FID (sinal característico da RM).	31
Figura 7 – Retorno das magnetizações transversais e longitudinal após a aplicação de um pulso de excitação.	33
Figura 8 – Seleção dos planos conforme o gradiente aplicado.	34
Figura 9 – Diagrama dos campos de gradiente magnético nas direções x,y, (a,b,c) e as bobinas utilizadas para gera-lós.	34
Figura 10 – Três tubos que sofrem a ação do campo estático e de um gradiente na direção x.	36
Figura 11 – FIDs distintos dos três tubos citados acima. Em baixo se encontra o FID composto pelo sinal dos três tubos e sua transformada de Fourier.	36
Figura 12 – Defasagem dos spins após a aplicação de um pulso de 90° e refasagem dos spins após aplicar um pulso de 180°	37
Figura 13 – Aparecimento de um eco após a refasagem dos spins.	37
Figura 14 – Representação de uma sequência Turbo SE.	38
Figura 15 – Representação de uma sequência GRE.	40
Figura 16 – Configuração do microtomógrafo.	41
Figura 17 – Jarro carregado com elemento de moagem, alumina e álcool isopropílico.	44
Figura 18 – Descarregamento do material e começo do processo de moagem.	45
Figura 19 – Peneiras utilizadas tanto para a classificação da granulação do pó quanto do grafite.	45
Figura 20 – Wormhole sintético criado a partir da mistura de grafite com PVB.	45
Figura 21 – Malhas para separação de grãos de grafite e o moedor utilizado.	46
Figura 22 – Molde utilizado para a fabricação das rochas sintéticas.	46
Figura 23 – Rochas sintéticas após a prensagem.	47

Figura 24 – Curva termogravimétrica do PVB retiradas da dissertação de mestrado de Francisco Monaretti	47
Figura 25 – Curva de queima.	48
Figura 26 – Representação da rocha sintética dentro do Kitasato em cima de um suporte, para evitar o contato inicialmente com a água.	49
Figura 27 – Amostra na configuração final antes da aquisição da imagem	49
Figura 28 – Bobina utilizada.	50
Figura 29 – Mascara criada com o Interactive Overlay Threshold para selecionar os poros e wormhole das amostras.	51
Figura 30 – Máscara selecionando somente poros conectados.	51
Figura 31 – Amostra após o registro, o azul representa a imagem de RM e a cor rosa a imagem de CT.	52
Figura 32 – a) Máscara total com todos os poros de uma amostra. b) Máscara selecionando somente poros não conectados c) Máscara selecionando somente poros conectados.	52
Figura 33 – Variação do TR para montagem do protocolo.	55
Figura 34 – Variação da largura de banda para montagem do protocolo.	56
Figura 35 – Variação do ângulo de <i>flip</i> para montagem do protocolo.	57
Figura 36 – Amostra 1. a) Corte longitudinal das imagens de CT (esquada) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).	58
Figura 37 – Máscara utilizada para comparar os "wormhole" das duas imagens. a) Máscara para a imagem de CT. b) Máscara para a imagem de RM.	59
Figura 38 – Registro entre as imagens de RMI e CT da Amostra 1.	59
Figura 39 – Máscara de separação entre os wormhole. a) Imagem de CT. b) Imagem de RM.	60
Figura 40 – Slice para comparação de diâmetro dos "wormholes" da amostra 1, imagem de CT (esquerda) e imagem de RM (direita)	60
Figura 41 – a) Corte longitudinal das imagens de CT (esquada) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).	61
Figura 42 – a) Máscara utilizada para comparar os "wormhole" e os poros das duas imagens (RM e CT). a) Máscara selecionando somente os poros.. b) Máscara selecionando somente os wormholes.	62
Figura 43 – Registro entre as imagens de RMI e CT da Amostra 2.	62
Figura 44 – a) Máscara separando os wormhole da imagem por CT. b) Máscara separando os wormhole para imagem por RM.	62
Figura 45 – Slice para comparação de diâmetro dos "wormholes" e poros da amostra 2, imagem de CT (esquerda) e imagem de RM (direita)	63
Figura 46 – a) Corte longitudinal das imagens de CT (esquada) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).	64

Figura 47 – Máscara utilizada para comparar os "wormholes" das duas imagens. a) Máscara para a imagem de CT. b) Máscara para a imagem de RM. . .	64
Figura 48 – Representação do volume selecionado para o cálculo da porosidade. . .	65
Figura 49 – a) Corte transversal das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).	66
Figura 50 – Máscara utilizada para comparar os poros das duas imagens. a) Máscara para a imagem de CT. b) Máscara para a imagem de RM.	66
Figura 51 – Representação do volume selecionado para o cálculo da porosidade. . .	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do tamanho de poros.	25
Tabela 2 – Algumas características das sequências SE e GRE.	40
Tabela 3 – Característica das Rochas Sintéticas desenvolvidas no projeto.	50
Tabela 4 – Relação SNR para variações de TR.	55
Tabela 5 – Relação SNR para variações da largura de banda.	56
Tabela 6 – Parâmetros SNR para variações do tempo de repetição.	57
Tabela 7 – Parâmetros estabelecidos para o protocolo e imagens por RM.	58
Tabela 8 – Volume dos wormhole para as imagens de CT e RM.	60
Tabela 9 – Diâmetro dos "wormholes" da amostra 1.	61
Tabela 10 – Volumes dos poros e dos “wormholes” obtidos tanto para imagens de RM quanto para imagens de CT.	63
Tabela 11 – Diâmetro dos "wormholes" e poros da amostra 2.	63
Tabela 12 – Volume de poros da imagem de RM e de CT.	65
Tabela 13 – Volume de poros da imagem de RM e de CT.	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1	Meios Porosos	25
2.2	Princípios da Ressonância Magnética Nuclear (RM)	25
2.2.1	Propriedades do núcleo	26
2.2.2	Pulsos de Radiofrequência (RF)	28
2.2.3	O sinal de RM	30
2.2.4	Equação de Bloch	32
2.2.5	Relaxação	32
2.3	Formação de Imagem por Ressonância Magnética	33
2.3.1	Codificação espacial	33
2.3.2	Seleção de planos	34
2.3.3	Codificação da Frequência	35
2.3.4	Formação de um eco	36
2.3.5	Codificação da Fase	37
2.3.6	Sequências	38
2.4	Micro-Tomografia computadorizada	40
3	METODOLOGIA	43
3.1	Rocha Sintética	43
3.1.1	Materiais utilizados	43
3.1.2	Preparo da Rocha Sintética	44
3.2	Experimento de Imagens por Ressonância Magnética (MRI)	48
3.3	Experimento de microtomografia computadorizada	50
3.4	Análise das Imagens	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Protocolo para MRI	55
4.2	Amostra 1	58
4.3	Amostra 2	61
4.4	Amostra 3	64
4.5	Amostra 4	65
5	CONCLUSÃO	69

REFERÊNCIAS	71
-------------------	----

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de Ressonância Magnética (RM) têm aplicações em áreas que vão desde ciência dos materiais até diagnóstico médico. Em específico, uma área de aplicação que vem crescendo é a de meios porosos, principalmente devido ao interesse da indústria petrolífera. Entretanto, até o presente momento, muito do que foi feito se baseia em medidas de relaxometria, uma ferramenta que tornou-se muito importante na caracterização desses materiais. Ela permite, através de medidas de tempo de relaxação longitudinal e transversal e de coeficientes de difusão, determinar várias propriedades dos meios porosos, permitindo correlacionar a distribuição de tempo de relaxação com a distribuição de tamanhos de poros.

Desta maneira, a relaxometria se mostra uma importante técnica para o estudo de rochas petrolíferas. A partir dela é possível estimar a quantidade de óleo, gás e água presente nas mesmas, além de informação sobre a extração de petróleo. (1) Entretanto, ela não garante informações sobre a morfologia e análise de fluxo de água e óleo nessas rochas.

Por essa razão, o projeto em questão tem como proposta o estudo de meios porosos por Imagens de RM. O objetivo principal foi desenvolver, implementar e avaliar a aplicabilidade de métodos de imagens por RM para o estudo da morfologia de meios porosos.

Para a realização desse estudo, foi necessário trabalhar inicialmente com um meio controlado, de forma a garantir tanto a confiabilidade quanto à precisão dos dados obtidos. Esses meios foram desenvolvidos através de cerâmicas, materiais que, além de possuir uma alta resistência mecânica, são ótimos isolantes térmicos, capazes de suportar temperaturas bastante elevadas. Quando se conhece a porosidade e tamanhos dos poros é possível obter informações tanto de sua resistência mecânica quanto de sua permeabilidade.

Para o desenvolvimento desse meio controlado, optou-se pela alumina (Al_2O_3) como matriz desse meio poroso, um produto já é utilizado na fabricação de cerâmicas avançadas. Outro motivo para utilizar-se da alumina é que sua temperatura de sinterização está diretamente relacionada com o tamanho de poros intrínsecos da fabricação. (2)

Para a obtenção de um meio poroso que seja o modelo mais próximo possível de rochas reais, é necessária a introdução de poros maiores do que os intrínsecos da fabricação, além de uma maior permeabilidade. A preparação das amostras com poros maiores tem como princípio a adição de um componente disperso que seja degradável e volátil com a temperatura. Com isso, ao passar pelo processo de queima o agente porogênico é degradado e volatilizado, deixando espaços vazios na cerâmica. Esses espaços vazios são os poros induzidos que serão estudados neste trabalho.

Para realizar o estudo da morfologia por Imagens de RM foram criados cinco tipos

de amostras. Em duas amostras foram introduzidos somente poros, e nas demais, poros e tubulações, que representariam os “wormholes” das rochas reais, onde circula o maior fluxo de líquidos.

Esses sistemas apresentam tempos de relaxação bastante curtos e grandes diferenças de susceptibilidade entre as paredes da rocha e os poros, o que compromete a qualidade dos dados de RM. (2) Por essa razão, essa etapa do trabalho se concentrou em avaliar as imagens obtidas por RM no que se refere à morfologia usando imagens por microtomografia computadorizada (CT) como referência.

Após a conformação das amostras utilizadas para o estudo, foi implementado um protocolo de Imagens por RM. Esse protocolo foi realizado utilizando-se uma sequência FLASH. (3,4) Já as imagens de microtomografia foram adquiridas utilizando um protocolo específico. Os protocolos de processamento das imagens foram implementados de maneira a viabilizar a análise comparativa dos dados obtidos.

Em seguida, foram feitos o registro e análise de volume de poros e “wormholes” entre as imagens por RM e por CT. A análise dos dados mostrou que os valores máximos de desvio representam variação de tipicamente 1 pixel e podem ser influenciados por efeitos de volume parcial. Os resultados revelam que, apesar da variação na susceptibilidade do meio e dos baixos tempos de relaxação, o comprometimento na avaliação final está abaixo da resolução espacial da técnica e, portanto, não deve ser um limitante. Isso sugere que a técnica de imagens por RM pode contribuir para o estudo de meios porosos.

Embora a microtomografia já ofereça bons resultados para o estudo de morfologia, imagens por RM devem viabilizar a investigação não invasiva de problemas nos quais a dinâmica de fluídos é relevante, o que ainda representa um desafio na área de estudos de meios porosos.

O presente trabalho está organizado de maneira que no capítulo 2 é descrita toda a teoria para o compreensão do estudo: a base de meios porosos, as bases físicas necessárias para entender a RM, a formação de imagens por RM (MRI) e o funcionamento da microtomografia computadorizada (CT).

No capítulo 3 é descrita toda a metodologia utilizada no projeto: o processo de preparação das cerâmicas porosas; como foi selecionado o agente porogênico, que é o grafite; como foram determinados os tamanhos de poros; e como se realizou a degradação e eliminação do agente porogênico. Também é discutido como foram realizados os experimentos de Imagens por RM e por CT e seus protocolos e, por fim, como se procedeu a análise dos dados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados de MRI e CT, para então viabilizar a técnica de Imagens por RM para o estudo de meios porosos de um modo não invasivo em problemas que a dinâmica de fluídos é relevante.

Por fim, no capítulo 5 é feita a conclusão sobre o trabalho e comentários sobre perspectivas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Meios Porosos

Um meio poroso é uma matriz sólida contínua que contém muitos espaços vazios, ou poros, em seu interior. Alguns exemplos de meios porosos são esponjas, tecidos, rochas e ossos. Estes meios podem ainda ser subdivididos em duas categorias: meios permeáveis, nos quais os poros são interconectados e assim é possível o escoamento de fluídos entre eles; e meios impermeáveis, cujos poros não são conectados entre si.

Além disso, meios porosos podem conter outras características. Pode haver presença de lacunas, denominadas poros ou cavidades, que são envolvidas por uma matriz sólida. Esses espaços contêm geralmente um fluído como água, ar, óleo ou ainda uma mistura destes fluídos. Os meios porosos normalmente são permeáveis, permitindo que algum fluído penetre e atravesse a matriz sólida. Os materiais porosos também podem ser constituídos por uma matriz sólida, sem poros intrínsecos, ou por uma matriz formada por aglomerados de partículas, apresentando poros intrínsecos. Alguns desses meios formados por aglomeração são compostos por partículas de diferentes tamanhos, em diversas ordens de grandeza, variando então no tamanho desses poros intrínsecos.

As partículas desses meios porosos podem se apresentar de diferentes formas e geometrias: esférica, cúbica, ovalada, fibrosa e filamentosa, entre as mais comuns.

Os poros dos meios porosos consolidados são geralmente formados por agregação de partículas (sedimentação, prensagem etc.) ou por reação ou corrosão da superfície (como um ataque químico).

Uma classificação do tamanho de poros de acordo com sua dimensão média foi proposta por Dubinin em 1960, (5) mas aceita oficialmente em 1972 pela International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC). Essa classificação é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do tamanho de poros.

Clássificação	Tamanho
Microporo	$< 2 \mu m$
Mesoporo	$20 \mu m < \text{diâmetro} < 500 \mu m$
Macroporo	$> 500 \mu m$

Fonte: GREGG; SING.(6)

2.2 Princípios da Ressonância Magnética Nuclear (RM)

A RM é um fenômeno que se baseia nas propriedades magnéticas do núcleo e na sua interação com a radiação eletromagnética. Quando um núcleo é colocado na presença de um alto campo magnético externo, ele pode ser observado pela absorção e emissão de

radiação eletromagnética. Assim, para entender melhor esse fenômeno, neste capítulo será apresentados os conceitos básicos de RM. (7–9)

2.2.1 Propriedades do núcleo

De um modo geral, RM permite determinar propriedades físico-químicas de uma substância. As técnicas de RM podem ser aplicadas a qualquer sistema de núcleos atômicos com *spin* diferente de zero. Como estes núcleos possuem carga elétrica, é produzido um campo magnético na direção do seu eixo de rotação. O comportamento magnético é caracterizado pelo momento magnético $\boldsymbol{\mu}$, que pode assumir determinados valores que são impostos pela quantização do momento angular $\mathbf{J}$, os quais são relacionados entre si pela equação

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} = \gamma \hbar \mathbf{S}, \quad (2.1)$$

sendo γ o fator giromagnético, que apresenta valores diferentes para cada núcleo estudado, $\hbar$ a constante reduzida de Planck, que é dada por $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck, e S o *spin* nuclear.

O núcleo atômico é constituído por prótons e nêutrons. Como ambos possuem *spin* $1/2$, o *spin* resultante é dado pela soma vetorial desses constituintes, que pode assumir valores inteiros, nulos e semi-inteiros, os últimos são os que interessam em RM.

Os núcleos com *spin* $1/2$ apresentam distribuição de carga com simetria esférica. Aplicando um campo magnético externo B_0 na direção z , é possível criar uma interação entre o campo magnético e o momento magnético, o que faz com que ocorra um desdobramento dos níveis de energia do núcleo. A energia de interação com o núcleo é dada por $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$, a qual é descrita pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (2.2)$$

Ao se considerar as relações do momento magnético e tendo que $\mathbf{J} = \hbar S_z$ obtém-se

$$\hat{H} = \gamma \hbar B_0 S_z, \quad (2.3)$$

onde S_z é a componente z do operador de *spin*. As possíveis energias do sistema são dadas pelos autovalores

$$E = -m\gamma\hbar B_0, \quad (2.4)$$

onde $m = S, S - 1, \dots, -S$.

Dessa forma, para esse sistema existem dois possíveis níveis de energia, que correspondem ao *spin* paralelo ou antiparalelo ao campo externo aplicado. Os níveis de energia são dados por

$$E_- = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0, \quad (2.5)$$

$$E_+ = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0. \quad (2.6)$$

Segundo a estatística de Boltzmann, quando o sistema está em equilíbrio térmico há uma parcela maior de spins em mais baixa energia, paralelos ao campo. A razão que demonstra a distribuição de *spins* é dada por:

$$\frac{N_p}{N_a} = e^{\gamma \hbar B_0 / k_b T}, \quad (2.7)$$

sendo N_a e N_p o número de spins alinhados antiparalela e paralelamente ao campo externo aplicado ao sistema, respectivamente, k_b a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema. Para um campo de 2T e uma temperatura de $T = 300K$, o valor dessa diferença de população de *spins* é da ordem de 10^{-6} , isto é, apenas um *spin* entre um milhão será utilizado para a geração das imagens.

Para que haja transição do nível de energia do sistema, é necessária uma energia dada por

$$\delta E = \gamma \hbar B_0. \quad (2.8)$$

Além disso, tem-se

$$\delta E = h\nu = \hbar\omega_0. \quad (2.9)$$

Combinando as equações acima, obtém-se

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.10)$$

Essa é a condição de ressonância para que haja transição dos níveis de energia, chamada de *frequência de Larmor*.

Classicamente, quando um núcleo com *spin* diferente de zero está na presença de um campo magnético na direção z , é produzido um torque que tenta alinhar o *spin* com o campo magnético. (10) Esse torque é dado por

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0. \quad (2.11)$$

Igualando o torque à taxa de variação do momento angular, tem-se

$$\mathbf{T} = \frac{d\mathbf{L}}{dt}. \quad (2.12)$$

e utilizando as duas equações

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{B}_0). \quad (2.13)$$

Devido ao momento angular, o torque produz um movimento de precessão do *spin* em torno do eixo do campo. Esta frequência de precessão é a frequência de Larmor, dada por

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.14)$$

Quando um conjunto (ensemble) de *spins* 1/2 é colocado na presença do campo magnético externo B_0 , são geradas populações, de *spins*, que serão alinhadas paralela

(1/2) ou antiparalelamente ($-1/2$) ao campo, criando uma magnetização resultante na mesma direção do campo B_0 . Essa magnetização é proporcional ao fator de Boltzmann $\exp^{\gamma\hbar B_0/k_b T}$ e é dada por:

$$M_0 = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i, \quad (2.15)$$

em que V é o volume ocupado pelos *spins*. Considerando que o campo magnético é suficientemente homogêneo, todos os *spins* do ensemble precessionam em torno do campo com a mesma frequência, como representado na Fig.(2). Na próxima seção, é demonstrado como obter as informações sobre o material estudado através da magnetização.

Figura 1 – Movimento de precessão do momento magnético em torno do campo externo aplicado. Na presença desse campo, o momento magnético precessiona em torno da direção de B_0 com a frequência de Larmor ω .

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 2 – Magnetização macroscópica rotacionando em torno de um campo magnético externo.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

2.2.2 Pulsos de Radiofrequência (RF)

Para realizar os experimentos de RM e obter a informação do material é preciso extrair a informação contida na magnetização, a qual encontra-se em repouso. Assim, é

necessário aplicar um campo magnético de magnitude constante e orientado perpendicularmente ao campo B_0 , a aplicação desse campo magnético é realizada através de uma onda de radiofrequência o qual é oscilante no tempo com frequência ω . Esse campo representa a soma de dois campos circularmente polarizados: (12)

$$\mathbf{B}_x = 2B_1 \cos(\omega t) \hat{x} = \begin{cases} \mathbf{B}_1^+ = B_1[\hat{x} \cos(\omega t) - \hat{y} \sin(\omega t)] \\ \mathbf{B}_2^+ = B_1[\hat{x} \cos(\omega t) + \hat{y} \sin(\omega t)] \end{cases} \quad (2.16)$$

O campo $\mathbf{B}_1^+$ é o de interesse, pois a seguir a frequência ω será igualada à frequência de Larmor ω_0 e então será ele o responsável pela perturbação no sistema de *spin*, por encontrar-se em ressonância. Já o campo $\mathbf{B}_2^+$ terá frequência $2\omega_0$ e estará fora de ressonância, não causando perturbação ao sistema.

O campo de RF é ligado por um intervalo de tempo t_p ; esse processo é conhecido como *aplicação de um pulso de RF*. Pode-se definir um sistema de coordenadas girantes (9) na frequência de Larmor, no qual o campo estático resultante na direção z não é visto matematicamente pelos *spins* nesse referencial girante e o campo de RF aplicado se torna independente do tempo. A aplicação do pulso de RF perpendicularmente a B_0 tem como resultado a deflexão da magnetização a partir da posição inicial ao longo do eixo z , ocasionando na rotação da magnetização no plano perpendicular a $\mathbf{B}_1^+$. O ângulo θ_p de rotação da magnetização, chamado de ângulo de *flip*, é dado por:

$$\theta_p = \gamma \int_0^{T_p} B_1(t) dt, \quad (2.17)$$

onde T_p é o tempo de duração do pulso de RF. Considerando que o campo $\mathbf{B}_1^+$ permaneça constante durante esse tempo, que em geral é da ordem de milissegundos em experimentos de imagens e microssegundos em espectroscopia, a equação acima pode ser reescrita como

$$\theta_p = \gamma B_1 t_p, \quad (2.18)$$

ou seja, pode-se determinar o ângulo de excitação desejado simplesmente controlando-se a amplitude de $\mathbf{B}_1^+$ e o tempo de duração da aplicação desse campo.

O caso mais comum nos experimentos de RM é quando coloca-se um objeto em um campo principal de direção z e, então, aplica-se um pulso de RF de $\theta_p = \pi/2$ na direção x , levando então a magnetização de z para y . Com isso, direciona-se a magnetização para o plano transversal, sendo esse fenômeno chamado de aplicação de pulso de excitação. Já quando é aplicado um pulso de RF de $\theta_p = \pi$ inverte-se a magnetização em 180° , de z para $-z$, e esse pulso recebe o nome de pulso de inversão. Esses pulsos são representados na Fig.(3).

Nas próximas seções será mostrado como é capturado o sinal de RM através da aplicação dos pulsos de RF.

Figura 3 – Evolução temporal de um momento magnético nuclear sob a ação de um campo magnético estático e um campo de RF no sistema do laboratório (esquerda) e no referencial girante (direita) para a) um pulso de 15° . b) um pulso de 90° e c) um pulso de 180°

Fonte: Adaptada de FOERSTER. (13)

2.2.3 O sinal de RM

Após entender como é a atuação de um pulso de RF em uma amostra que está sujeita a um campo externo, é interessante compreender como o sinal é adquirido. Anteriormente, procedeu-se o estudo do fenômeno de precessão de *spins* isolado para um núcleo, porém o objeto estudado é uma junção de vários desses núcleos. A seguir, o fenômeno será observado através do seu comportamento macroscópico, descrito pelo vetor de magnetização M , que é dado pela soma vetorial dos momentos magnéticos contidos no objeto analisado.

$$M = \frac{1}{V} \sum \mu_n, \quad (2.19)$$

ou seja, quando o objeto de interesse é colocado no interior de uma bobina que gera um campo magnético, na faixa de RF perpendicular a B_0 e no equilíbrio térmico, o vetor de magnetização aponta para B_0 .

Após aplicar um pulso de RF de excitação, toda a magnetização é direcionada para o plano transversal, cuja precessão gera uma variação de fluxo de indução magnética em

uma bobina posicionada no plano transversal, gerando uma força eletro-motriz (f.e.m.) que pode ser observada através do sinal adquirido pela bobina. Isso constitui o sinal de RM. A frequência é determinada pela frequência de Larmor e a magnitude depende da quantidade de magnetização presente no plano transversal. No entanto, a f.e.m. não atua indefinidamente no sistema que ela é gerada, pois interações dos *spins* com suas vizinhanças causam um decaimento da magnetização. Como o campo principal não é uniforme ao longo do objeto, diversos momentos magnéticos aparecerão devido a diferentes campos, assim precessionando em variadas frequências de Larmor. Devido a isso, algumas componentes da magnetização precessionarão mais rápidas que outras, tendo como resultado uma defasagem.

Figura 4 – Geração de um sinal de RM.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

Após um tempo, o pulso de RF é desligado e o vetor de magnetização volta a sentir somente o campo principal. Começa a ocorrer a defasagem dos *spins* no plano transversal (Fig.(5)) e a magnetização começa a voltar para o estado de equilíbrio inicial, liberando a energia que foi fornecida pelo pulso de RF. Esse processo chama-se relaxação e durante o retorno da magnetização é captado um sinal característico na bobina que encontra-se no plano transversal, conhecido como Free Induction Decay (FID) (Fig.(6)).

Figura 5 – Defasagem dos spins no plano transversal após o pulso de RF ser desligado.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

Figura 6 – FID (sinal característico da RM).

Fonte: Elaborada pela autora.

2.2.4 Equação de Bloch

Para descrever a evolução da magnetização resultante deve-se levar em conta a agitação térmica relacionada aos momentos magnéticos nucleares contidos na matéria e também a flutuação do campo magnético local. Esses fatores fazem com que a magnetização total da matéria sofra alterações na dinâmica, além da alteração já causada pelo campo externo. Para a dinâmica da magnetização, Bloch propôs o seguinte modelo: (14)

$$\frac{dM(t)}{dt} = M(t) \times \gamma B(t) - \frac{M_x(t)\hat{x} + M_y\hat{y}}{T_2} + \frac{M_0 - M_z}{T_1}\hat{z}, \quad (2.20)$$

onde M_0 é o módulo da magnetização, $M(t)$ o mesmo mas em estado de equilíbrio com B_0 , M_x , M_y , M_z as componentes x, y e z da magnetização, e T_1 e T_2 os tempos de relaxação longitudinal e transversal.

2.2.5 Relaxação

Após aplicar um pulso de 90° , há o retorno da magnetização à situação de equilíbrio e se vêem presentes dois mecanismos de relaxação, referentes às componentes longitudinal e transversal (Fig.(7)). A relaxação longitudinal (T_1) está relacionada à troca de energia entre os *spins* e a sua vizinhança (rede), que é, por definição, o tempo para que 63% da componente longitudinal da magnetização retorne à condição de equilíbrio. Esse processo ocorre pois, uma vez que a magnetização é trazida para o plano transversal pelo pulso de RF, ela retorna lentamente à condição de equilíbrio térmico, se alinhando ao campo estático B_0 , e ocorrendo devido à dissipação de energia dos núcleos no seu próprio meio atômico e molecular, a rede. Esta é chamada relaxação *spin*-rede ou relaxação longitudinal.

A relaxação transversal está relacionada com a perda de coerência dos spins e é conhecida como relaxação *spin-spin* ou relaxação transversal. Ela ocorre de forma mais rápida: nesse caso, uma vez no plano transversal, os núcleos começam a perder coerência de fase devido às interações com núcleos vizinhos e, então, a magnetização transversal decai rapidamente a zero.

Note que

$$M_t = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (2.21)$$

$$M_z = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right). \quad (2.22)$$

Em geral, devido à inhomogeneidade do campo magnético externo e o movimento de difusão molecular, o decaimento da magnetização transversal medido não é puramente devido à interação entre os **spins**. Portanto, o decaimento observado é caracterizado por uma nova grandeza, denominada T_2^* , que é consideravelmente menor que T_2 . Os valores esperados de T_1 e T_2 dependem da composição do material a ser estudado e, tipicamente, $T_1 > T_2 > T_2^*$.

Figura 7 – Retorno das magnetizações transversais e longitudinal após a aplicação de um pulso de excitação.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.3 Formação de Imagem por Ressonância Magnética

2.3.1 Codificação espacial

Imagens por Ressonância Magnética apresentam grande potencial na análise de materiais, pois fornecem informações anatômicas, imagens em qualquer plano do material estudado, bom contraste e resolução espacial. Assim, nesta seção descreveremos como são formadas as imagens por Ressonância Magnética para, então, aplicarmos em meios porosos.

Para se obter imagens por RM, primeiramente é necessária uma codificação espacial, a qual é feita com o auxílio de gradientes de campos magnéticos. Anteriormente vimos que a frequência de Larmor está associada diretamente com a frequência de precessão do núcleo e o campo magnético. Então, uma variação espacial do campo na amostra estudada resultaria em uma variação da frequência de precessão, que é o necessário para uma codificação espacial.

Para que isso ocorra, o que se faz é adicionar um campo sobreposto ao campo principal, de componentes conhecidas, utilizando-se um conjunto de três bobinas; esses campos sobrepostos são chamados de gradiente. O gradiente z é gerado por uma configuração de bobinas conhecida por Par de Maxwell, enquanto as configurações para gradiente x e y são conhecidas por Bobinas de Golay. (15) Essas bobinas são construídas de tal modo que gerem campos sempre na mesma direção do campo principal em z e cujas amplitudes variem linearmente nas três ortogonais (x,y,z) .

Agora, o campo total resultante passa a ser a superposição do campo principal B_0 com o gradiente G :

$$B(r) = B_0 + \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}. \quad (2.23)$$

Então, a frequência de Larmor varia de acordo com

$$\omega(r) = \gamma(B_0 + \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Figura 8 – Seleção dos planos conforme o gradiente aplicado.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

Essa expressão fornece uma relação fundamental entre a posição do espaço e a frequência. Para codificar qualquer ponto do espaço é necessário que se tenha três coordenadas, sendo então necessária a presença de três gradientes de campo magnético, nas componentes x, y e z . A Fig.(9) representa esquematicamente os três campos e as bobinas que são utilizadas na codificação do espaço para obter as imagens.

Figura 9 – Diagrama dos campos de gradiente magnético nas direções x, y , (a,b,c) e as bobinas utilizadas para gera-los.

Fonte: Adaptada de FOERSTER. (13)

2.3.2 Seleção de planos

Para seleção de um plano utiliza-se de pulsos de RF seletivos em conjunto com um gradiente G_s . Este é chamado de gradiente de seleção e é aplicado perpendicularmente à direção do plano selecionado. Esse pulso seletivo é um pulso de RF modulado de energia em

uma banda limitada. A utilização de um gradiente linear faz a frequência variar linearmente em uma das direções, e a aplicação simultânea de um pulso seletivo fará com que somente os *spins*, cuja frequência de ressonância corresponde às frequências contidas no espectro de potência do pulso de RF, sejam excitados.

Deste modo, a espessura deste plano dependerá tanto da intensidade do gradiente como da largura de banda do pulso seletivo, enquanto o perfil deste plano corresponderá à forma do espectro de frequência utilizado para modulação. A forma do perfil de excitação está diretamente relacionada com a transformada de Fourier da função de modulação e suas imperfeições estão relacionadas, basicamente, aos efeitos da não linearidade de resposta dos spins. (16)

A largura do plano é, por definição, determinada pela largura a meia altura do perfil de excitação. Já a espessura δz do mesmo é dada por

$$\delta z = \frac{\delta \omega}{\gamma G_s}, \quad (2.25)$$

onde $\delta \omega$ é a largura da banda de excitação do pulso de RF. Então, conclui-se que a espessura do plano selecionado é definida pela intensidade do gradiente e pela largura de banda.

2.3.3 Codificação da Frequência

Outra forma de codificar uma das dimensões é através da codificação da frequência, a qual é realizada utilizando um gradiente chamado de *gradiente de leitura* G_R , durante a aquisição do sinal de RM. Durante esse processo, os spins em diferentes posições da amostra precessionam com frequências distintas e, assim, podemos ter sua posição codificada em frequência. A informação a partir dessa posição pode ser obtida através da transformada de Fourier.

O exemplo clássico de codificação de frequência em uma dimensão é o dos três tubos, contendo diferentes porções de água, na presença de um campo magnético externo e submetidos a um gradiente constante, como na Fig.10.

A frequência de Larmor nesses tubos depende da posição, e em x é dada por

$$\omega(x) = \gamma(B_0 + G_x \cdot x). \quad (2.26)$$

Se cada tubo contiver uma quantidade de água diferente, o sinal de RM será composto de três frequências com amplitudes diferentes, como mostrado na Fig.(11), e essas frequências podem ser separadas através da transformada de Fourier (18). O resultado então será três picos, cuja amplitude está relacionada com a quantidade de material e o eixo de frequências com a posição física.

Figura 10 – Três tubos que sofrem a ação do campo estático e de um gradiente na direção x .

Fonte: Adaptada de BROWN et al.(17)

Figura 11 – FIDs distintos dos três tubos citados acima. Em baixo se encontra o FID composto pelo sinal dos três tubos e sua transformada de Fourier.

Fonte: Adaptada de BROWN et al. (17)

2.3.4 Formação de um eco

Ao invés de observar o FID diretamente, podemos aplicar um gradiente de preparação G_{prep} em conjunto com um pulso de inversão. Esse pulso de inversão irá refocalizar os spins, gerando um sinal no plano transversal, como mostrado na Fig.(12). Desta maneira, observa-se um sinal chamado eco de spins, como na Fig.(13).

O pulso de excitação traz a magnetização para o eixo y . Aplicar o gradiente de preparação leva os momentos magnéticos a se espalharem no plano transversal. Quando se aplica o pulso de 180° todos os spins são invertidos, os quais são focalizados durante o gradiente de leitura. Logo após esse pulso, eles voltam a se espalhar de novo e, assim, podemos adquirir em seguida a mesma informação gerada pelo FID.

Uma outra forma de se adquirir um eco é, ao invés de aplicar um pulso de inversão, inverter o gradiente de leitura. Assim, quando invertemos o gradiente de leitura, este faz com que o sentido de precessão para cada spin seja invertido, havendo então uma refocalização na direção inicial.

Figura 12 – Defasagem dos spins após a aplicação de um pulso de 90° e refasagem dos spins após aplicar um pulso de 180° .

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

Figura 13 – Aparecimento de um eco após a refasagem dos spins.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

2.3.5 Codificação da Fase

Para obter uma imagem bidimensional precisamos de mais uma codificação espacial, envolvendo o gradiente de codificação de fase G_{phase} . Se adicionarmos uma informação de fase ao sinal antes de codificarmos em frequência, vamos obter a informação que desejamos. Assim, ao aplicar o gradiente de codificação de fase na direção y com uma duração t_y , temos que a fase acumulada é dada por

$$\Phi(y) = \gamma(B_0 + G_y \cdot t_y). \quad (2.27)$$

Repete-se a aquisição com diferentes valores para o gradiente de codificação de fase. Assim, obtemos um conjunto de sinais codificados em frequência durante a aquisição, e cada aquisição representa um passo de codificação de fase. Com esses dados é montada uma matriz, na qual se aplica a transformada de Fourier. Com isso, recuperamos informações

sobre a densidade de spins tanto na frequência quanto na fase contidas no conjunto de dados obtidos em função do tempo, ou seja, obtemos a imagem do objeto.

2.3.6 Sequências

Para adquirir uma imagem bidimensional, é necessário correlacionar vários eventos, como pulsos de RF e gradientes espaciais, em um mesmo intervalo de tempo dentro do qual queremos detectar o sinal.

Existem vários tipos diferentes de sequência de pulso, porém focamos nas sequências mais convencionais: a *Spin Echo* (SE) e a *Gradient Recalled Echo* (GRE).

A sequência SE consiste em uma excitação seletiva (pulso de 90°) em seguida um pulso de RF de 180° e a coleta de um eco. Os termos característicos dessa técnica são o tempo entre uma excitação e o máximo de eco, chamado de tempo eco (TE), e o tempo entre duas excitações consecutivas, chamado de tempo de repetição (TR). Esses tempos são extremamente importantes para o contraste das imagens quando se utiliza valores incorretos, pode-se resultar na perda das diferenças entre regiões do objeto estudado. (19) A representação da sequência SE segue na Fig.(14).

Figura 14 – Representação de uma sequência Turbo SE.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

Já a sequência GRE é similar a SE, porém ao invés de gerar obter a refasagem dos *spins* através de um pulso de 180° , utiliza-se um gradiente para refasar os *spins*. Desta forma, a área líquida em relação à intensidade dos gradientes é anulada no momento da obtenção do sinal, no tempo ao eco. Isso possibilita o uso de tempos de repetição e tempos ao eco curtos, diminuindo consideravelmente o tempo de aquisição.

Quando um pulso de gradiente de campo magnético é aplicado numa direção, ele induz a defasagem nos *spins*. Porém, se for aplicado um segundo pulso de gradiente de mesma duração e intensidade, irá ocorrer uma reversão da defasagem e produzirá um eco que chamados de Gradiente Eco. Se os valores de TR, TE e ângulo de *Flip* de excitação forem semelhantes aos utilizados em sequências SE, a ponderação na imagem

e o tempo de aquisição serão também semelhantes. Entretanto, a GRE é mais sensível a inomogeneidades de campo magnético e apresenta mais artefatos na imagem devido a diferenças de susceptibilidade magnética.

Uma vez que a defasagem e refasagem dos spins para a produção do eco são agora controladas por um gradiente de campo magnético, é possível reduzir brutalmente o TR e o TE, mas se faz necessária uma redução no ângulo de desvio de forma a obter, entre sucessivos pulsos de excitação, uma quantidade adequada de magnetização longitudinal. Porém, por só utilizar um pulso de RF para a excitação, a sequência GRE obtém tanto as informações do eco gerado quanto do FID para produzir a imagem. Com isso, os efeitos de inomogeneidade de campo e suscetibilidade não podem ser evitados, o que influencia o sinal adquirido. Por isso, o sinal da sequência decresce rapidamente, de forma que é necessária a aplicação de tempos de eco curtos para se ter sinal suficiente no momento da aquisição. (20) A combinação de baixo ângulo de *Flip* e curtos TR e TE é a base para a maioria das chamadas sequências de pulso rápidas de RM.

Quando a sequência GRE atinge a condição em que $TR \gg T_2$, se tem que a sequência tem a saturação da componente longitudinal da magnetização, de forma que ela atinge um estado de equilíbrio após a aplicação de alguns pulsos de RF. Entretanto, como a magnetização longitudinal não foi completamente recuperada de seu valor inicial, após repetições da sequência uma nova magnetização de equilíbrio é gerada: o estado estacionário: (21)

$$M_E = M_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)}{1 - \cos \theta \exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)}, \quad (2.28)$$

onde θ é o ângulo de flip. O sinal pode ser maximizado utilizando-se um dado valor de T_R e T_1 e usando o ângulo de Ernst

$$\theta = \arccos\left(\exp\left(-\frac{T_R}{T_1}\right)\right). \quad (2.29)$$

Algumas características das duas sequências de pulso são descritas na Tabela 2.

A sequência que utilizamos no nosso estudos se chama sequência FLASH, que é uma das sequências da GRE. Como o seu sinal é um eco gradiente gerado por uma inversão do gradiente de leitura, tem-se que o tempo ao eco (TE) deve ser o menor possível, para assim evitar artefatos devidos à inomogeneidade de campo magnético. Assim, é impossível obter um contraste alto por T_2 , mas podemos escolher o tempo de repetição e o ângulo de excitação de melhor maneira para obter o máximo de contraste por T_1 . Como o seu tempo de repetição é consideravelmente mais curto que em uma sequência SE, podemos obter um contraste por T_1 muito melhor, significando também uma diminuição da duração do experimento.

Figura 15 – Representação de uma sequência GRE.

Fonte: Adaptada de WESTBROOK; ROTH; TALBOT. (11)

Tabela 2 – Algumas características das sequências SE e GRE.

Sequência	TR	TE	Ângulo de flip
Spin echo	Longo 1500 + ms	Longo 80 + ms	90°
	Curto 300-500 + ms	Curto 10-80 + ms	90°
Gradiente echo	Longo 100 + ms	Longo 15-25 ms	Pequeno 5° – 20°
	Curto < 50 + ms	Curto < 5 + ms	Médio 30° – 45°
			Grande 70° +

Fonte: Elaborada pela autora.

2.4 Micro-Tomografia computadorizada

A Tomografia Computadorizada (CT) é uma técnica que permite a visualização de seções transversais, utilizando uma reconstrução tipo back-projection para obtenção de imagens bidimensionais ou tridimensionais. O princípio da microtomografia baseia-se nas propriedades dos materiais de absorver essa radiação de forma diferenciada, dependendo principalmente de sua composição química e de sua densidade. (22)

Raios-X podem ser produzidos artificialmente por meio da aceleração de um feixe de elétrons que vai de encontro com um material metálico de alto número atômico. Isso resulta em uma radiação eletromagnética de alta frequência, pequeno comprimento de onda e um elevado poder de penetração.

Assim, o feixe de raios-X é de certa forma um conjunto de fótons que foram gerados

com bombardeamento de elétrons de alta energia cinética sobre o metal. A atenuação está diretamente ligada com a redução da intensidade do feixe incidente conforme ele atravessa a matéria, podendo ocorrer absorção ou dispersão da radiação.

Para entender o funcionamento e os dados extraídos pelo micro-CT, se faz necessário entender como se dá a atenuação das ondas eletromagnéticas ao atravessar um meio. A intensidade da radiação medida pelo detector é proporcional ao número de fótons presentes na radiação do feixe. Ela diminui quando atravessa o material e a intensidade medida pelo detector é determinada por: (23)

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (2.30)$$

onde I_0 representa a intensidade do feixe sem a atenuação, I a intensidade medida após a atenuação, α o coeficiente de atenuação linear e x a espessura do material.

Deste modo, na tomografia computadorizada é feita uma reconstrução matemática dos dados adquiridos das várias projeções de raios-X coletadas da amostra durante o experimento, através da retroprojeção. Assim, a tomografia computadorizada torna possível produzir uma imagem que se aproxime do objeto real. Por apresentar a atenuação média de cada elemento de volume, ela traz a informação adquirida pela atenuação do feixe de raios-X e a transforma em uma informação quantitativa, com uma resolução muito superior à das técnicas convencionais.

A composição de um tomógrafo convencional se baseia em uma fonte de raios-X, um arranjo de detector e um sistema de rotação e filtros atenuadores, como na Fig.(16).

Figura 16 – Configuração do microtomógrafo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Entretanto, essa técnica não é perfeita. Um dos grandes desafios é a presença de artefatos de interferência, e o principal artefato encontrado durante os experimentos é a presença de anéis. Esses anéis são correlacionados ao espalhamento dos raios-X, e o problema surge com a dificuldade do detector de distinguir entre um fóton primário, originado da fonte, e um fóton disperso. Apesar disso, essa técnica é uma referência para o

estudo da morfologia, pois com ela se obtém uma resolução muito superior, como citado acima. Usamos ela para validar e comparar os resultados obtidos pela técnica de Imagens por RM.

3 METODOLOGIA

3.1 Rocha Sintética

O interesse principal do projeto é desenvolver, implementar e avaliar a aplicabilidade de métodos de imagens por RM para o estudo da morfologia de meios porosos. O primeiro passo foi criar um meio poroso controlado, pois os sistemas reais (rochas) apresentam tempos de relaxação bastante curtos e diferenças de susceptibilidade, os quais comprometem a qualidade dos dados de RM. (?)

Esses meios porosos controlados, os quais podem também ser chamados de rochas sintéticas, devem apresentar características de rochas reais, como poros e “wormholes”. Estes últimos são tubulações que conectam a maior parte da matriz da rocha e pelos quais escorre o maior volume de fluxo de fluídos.

De modo a obter as rochas sintéticas, nossa ideia principal foi gerar porosidade em uma cerâmica via adição de um componente degradável conforme a elevação da temperatura. Essa preparação foi proposta pelo Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan (EESC – Escola de Engenharia de São Carlos – USP). Foi utilizado como agente porogênico o grafite com PVB, para criar a porosidade, e a alumina, como a matriz do meio. Como o objetivo deste trabalho é estudar a morfologia por imagens de RM observando os poros e os “wormholes”, é preciso que a matriz não seja visível durante o experimento, através do qual é observada a frequência do núcleo de hidrogênio. Por isso, foi escolhida a alumina como matriz por não apresentar átomos de hidrogênio em sua composição final, o que a torna imperceptível nas imagens.

A cerâmica é sintetizada, pois neste processo há um ganho de resistência mecânica da mesma, através da coalescência dos grãos e, também, ocorre a queima do grafite com PVB. Optou-se pela mistura de grafite com PVB como fator porogênico pelo fato de que com ela é possível uma queima mais rápida e uma melhor manipulação para a formação de “wormholes” que existem em rochas reais, além de oferecer menores riscos na quebra da matriz (o que pode ocorrer com a sacarose).

Os tamanhos dos poros induzidos estão relacionados com o tamanho dos grãos de grafite introduzidos na cerâmica. Assim, como estratégia, foram preparadas diversas amostras com conformações diferentes.

3.1.1 Materiais utilizados

Foi selecionado como material estrutural a alumina (Al_2O_3) calcianada A 1000 SG da empresa ALMATIS Inc., com diâmetro médio equivalente de $0,4\mu m$; Polivinil Butiral (PVB)(Butvar B98), solúvel alcoólico; e Ácido para-aminobenzóico (PABA) como deflucorante do sistema alcoólico. Como material para formação dos poros foi escolhido o

grafite com Poli-Vinil-Butiral (PVB/Butvar B98).

Para adesão superficial dos grânulos no processo de prensagem foi utilizado o PVB. Este ligante orgânico é totalmente solúvel em álcool isopropílico PA (Quemis) com 0,2% de água, e foi escolhido como solvente ligante para a mistura da alumina.

Todas as cerâmicas foram preparadas no laboratório de Tribologia e Compósitos da USP de São Carlos (LTC-USP), pelo qual foram cedidos todos os materiais e equipamentos necessários.

3.1.2 Preparo da Rocha Sintética

A primeira etapa para a manufatura da rocha sintética foi a utilização de um jarro de polietileno com altura de 85mm e volume de 300cm^3 (Fig.(17)), carregado com 40% do volume (500g) de elemento de moagem, o qual por sua vez é composto por esferas de zircônia $3Y\phi 10\text{mm}$ em um volume útil de 100mL . Foi realizada a moagem em meio alcoólico e o jarro foi carregado (Fig.(17)) com 30% de Alumina (120g), 70% de Álcool Isopropílico, 0,05% (do peso da alumina) de PABA (0,06g) e em seguida colocado no moinho por 12 horas. Após esse período, foi adicionado 2% (do peso da alumina) de PVB já diluído em álcool isopropílico e retornado ao moinho por 2 horas.

Figura 17 – Jarro carregado com elemento de moagem, alumina e álcool isopropílico.

Fonte: Elaborada pela autora.

A moagem foi realizada para diminuir o tamanho das partículas, aumentando a superfície de contato e tendo como ganho a diminuição tanto do tempo de sintetização quanto da porosidade final. Também foi adicionado um ligante (PVB), para obter a plastificação e resistência após a conformação.

Na segunda parte da etapa de manufatura, o material contido no jarro foi descarregado e, em seguida, foi efetuada a secagem por meio de um soprador de ar quente a aproximadamente 80°C (Fig.(18)). Na sequência, o pó foi granulado e classificado em malhas (peneiras Fig.(19)) de aço inoxidável de $< 75\ \mu\text{m}$.

A seguir, obteve-se o material que serve tanto para a formação da porosidade da rocha sintética quanto para a formação dos “wormholes”: em um béquer foi diluído 1g de PVB em 5ml de álcool isopropílico e, após 30 horas, foi acrescentado 3,35g de grafite puro e 6 gotas de álcool isopropílico, o que levou a uma consistência pastosa.

Figura 18 – Descarregamento do material e começo do processo de moagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 19 – Peneiras utilizadas tanto para a classificação da granulação do pó quanto do grafite.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 20 – Wormhole sintético criado a partir da mistura de grafite com PVB.

Fonte: Elaborada pela autora.

Com a ajuda de uma seringa foram realizados dois procedimentos para obter os "wormholes", os quais são mostrados na Fig.(20). No primeiro procedimento foram criadas linhas na superfície de um silicone e, no segundo, foi feita a imersão em um balde de

água. O resultado revelou que os "wormholes"feitos por imersão apresentam uma maior resistência (por terem um tempo maior de secagem) e mobilidade.

Para fazer os poros, alguns fios de grafite foram granulados e passados por malhas, separando diferentes tamanhos de grãos, como visto na Fig.(21). Foi utilizado um range de $300\mu m$ a $2mm$.

Figura 21 – Malhas para separação de grãos de grafite e o moedor utilizado.

Fonte: Elaborada pela autora.

Após a preparação de todo o material que seria utilizado para a formação da rocha sintética, foi separado um pouco do pó de alumina. Este foi misturado com alguns grãos de grafite. O pó resultante foi colocado dentro de um molde, junto com os fios de grafite, de modo que atravessassem toda a matriz, como visto na Fig.(22).

Figura 22 – Molde utilizado para a fabricação das rochas sintéticas.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em seguida, foi realizada a prensagem da rocha sintética dentro desse molde. A prensa do pó foi realizada em uma prensa isostática a $150MPa$, a qual foi projetada e construída pelo Laboratório de Tribologia e Compósitos da Escola de Engenharia de São Carlos. A Fig.(23) mostra a rocha sintética obtida após a prensagem.

Figura 23 – Rochas sintéticas após a prensagem.

Fonte: Elaborada pela autora.

O processo de sinterização foi realizado para a consolidação das partículas, redução da porosidade intrínseca, aumento da resistência mecânica e eliminação do grafite e do PVB da rocha sintética. A sinterização foi feita em forno Lindberg/Blue M. Para este procedimento, foi necessário saber antecipadamente como o grafite e o PVB se decompõem com a temperatura, para programar a curva de queima do forno.

Figura 24 – Curva termogravimétrica do PVB retiradas da dissertação de mestrado de Francisco Monaretti .

Fonte: MONARETTI. (24)

É possível observar na Fig.(24) (b) que em aproximadamente 212°C começa a degradação do PVB e em 600°C este já foi volatilizado completamente. Em uma visão geral, o que ocorre é a oxidação do polímero, gerando principalmente butanal, hidrocarbonetos,

CO_2 e água, os quais são eliminados na forma de gás. (25) Este processo pode ser visto na Fig.(24) (a).

O grafite, por outro lado, tem uma temperatura de degradação de $1200^\circ C$. Assim, optou-se em ter uma queima graduada de $150^\circ C$ para $600^\circ C$ em 5h e 30 min, faixa onde há a maior perda da massa do PVB. Depois, aumentou-se a temperatura de $600^\circ C$ para $1200^\circ C$, em 2h, para decompor o grafite e o restante de PVB. Para finalizar, a temperatura foi aumentada para $1500^\circ C$ e mantida nesse patamar durante 1h, para a sinterização. Deste modo, o pó de alumina se fundiu, resultando no aumento de densidade e resistência mecânica e na diminuição da porosidade intrínseca, o que gerou a conformação final da rocha sintética.

Figura 25 – Curva de queima.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 Experimento de Imagens por Ressonância Magnética (MRI)

Para realização dos experimentos de MRI, a rocha sintética foi colocada dentro de um Kitasato com água mili-q (Fig.(26)) para, inicialmente, não entrar em contato com a água. Assim, foi produzido vácuo durante 30 minutos, a aproximadamente -650mmHg, até ocorrer vácuo completo tanto na água quanto na rocha. Ainda no vácuo, a rocha que estava em cima do suporte foi derrubada na água e, mantendo-se vácuo por mais 40 minutos, a amostra foi saturada parcialmente. A despressurização do Kitasato com a rocha ainda na água contribuiu para a saturação completa. Após isso, a rocha foi colocada em um frasco com água.

As imagens por RM foram adquiridas com uma bobina já estabelecida no laboratório, dedicada para o estudo de pequenos animais, e do tipo sela cruzada, instalada sobre um cano PVC, com dimensões do volume útil de 37 mm de diâmetro por 75 mm de comprimento.

Figura 26 – Representação da rocha sintética dentro do Kitasato em cima de um suporte, para evitar o contato inicialmente com a água.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 27 – Amostra na configuração final antes da aquisição da imagem

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fig.(28) tem-se a imagem da bobina, juntamente com o conjunto de blindagem de RF. Essa blindagem se dá para minimizar as interações entre a bobina de RF, as bobinas de gradiente e a bobina de shimming.

Para a obtenção das imagens de RM utilizou-se um magneto supercondutor horizontal com campo de 2T da Oxford Instruments, modelo 8510HR, que opera em conjunto com um espectrômetro Bruker Avance III (Bruker-BioSpin, Inc., Billerica, MA, EUA); um sistema de banda larga de 2 a 400 MHz com dois canais de transmissão, quatro canais de recepção, fontes de gradiente, 12 canais de shimming, gradientes e dois amplificadores de radiofrequência; e para a operação desta instrumentação o software utilizado foi o Paravision 5.1.

A sequência usada para a aquisição das imagens foi a Fast-Low Angle Shot 3D (FLASH-3D), (41). Foi montado um protocolo para a obtenção de todas as imagens. Para

estruturar o protocolo foi alterado alguns parâmetros como: Tempo de Repetição; Largura de Banda; ângulo de Flip e Tempo Eco. Todas as imagens obtidas foram analisadas utilizando o programa ImageJ e escolhida a melhor em cada parâmetro.

Figura 28 – Bobina utilizada.

Fonte: Elaborada pela autora.

Após estabelecido o protocolo foram preparados 4 tipos de rochas sintéticas para o estudo. As características dessas rochas sintéticas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Característica das Rochas Sintéticas desenvolvidas no projeto.

Amostra	Wormhole	Poros
1	Sim	Não
2	Não	$400 < d < 800 \mu m$
3	Sim	$< 600 \mu m$
4	Sim	$> 600 \mu m$

Fonte: Elaborada pela autora.

Após adquirir todas as imagens de RM para as 5 amostras, foi realizado o experimento de imagens por CT para as mesmas.

3.3 Experimento de microtomografia computadorizada

A técnica de microtomografia computadorizada possibilita a formação de imagens com alta resolução e é uma técnica não destrutiva de alta qualidade para o estudo morfológico de rochas. Esta técnica foi utilizada para fazer a comparação com a técnica de imagens por RM e, assim, validá-la para esse estudo.

As imagens de microtomografia computadorizadas foram adquiridas com o auxílio do grupo Lear, utilizando o microtomógrafo SkyScan, modelo 1172. No processo de

aquisição das imagens foram implementados os parâmetros de resolução espacial de $16\mu m$ e 4 médias. Os processos de reconstrução dos cortes tomográficos foram realizados com o software NRecon, da SkyScan. Para análise e comparação das imagens de RM e CT foi utilizado o software PerGeos.

3.4 Análise das Imagens

Para comparação e análise das imagens obtidas, tanto por RM quanto por CT, foi utilizado o software PerGeos.

Figura 29 – Mascara criada com o Interactive Overlay Threshold para selecionar os poros e wormhole das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autora.

O primeiro passo foi mudar a resolução das duas imagens para $50 \times 50 \times 50$, através do algoritmo Lanczos resampling, encontrado no PerGeos. Em seguida, foi criada uma máscara com o Interactive Overlay Threshold, selecionando tanto os poros quanto os “wormholes”. Um exemplo dessa máscara pode ser observado na Fig.(29).

Figura 30 – Máscara selecionando somente poros conectados.

Fonte: Elaborada pela autora.

Porém, como o objetivo era comparar a porosidade e o volume dos “wormholes”, foi preciso separar os poros de “wormholes”. Para conseguir essa separação, foi utilizada uma

máscara que seleciona somente os poros conectados, chamada *Axis Connective* e mostrada na Fig.(30). E para as amostras que continham "wormholes", foi utilizado o algoritmo "Connected Pore Space" do software PerGeos, que diferenciava todos os poros conectados, separando assim os "wormholes" e calculando separadamente o volume de cada um.

Figura 31 – Amostra após o registro, o azul representa a imagem de RM e a cor rosa a imagem de CT.

Fonte: Elaborada pela autora.

Após todos estes procedimentos, obteve-se uma máscara que selecionava somente poros, outra que selecionava apenas os "wormholes" e uma terceira que selecionava os poros e os "wormholes".

Figura 32 – a) Máscara total com todos os poros de uma amostra. b) Máscara selecionando somente poros não conectados c) Máscara selecionando somente poros conectados.

Fonte: Elaborada pela autora.

Porém, não seria correto calcular a porosidade para comparação, sem saber se a região é equivalente entre a imagem de RM e de CT. Para estabelecer um padrão e ter a garantia de estar comparando as mesmas localizações e estruturas, é necessária uma verificação manual da região ou o registro das imagens. Para isso foi utilizado o Register do Software PerGeos, que faz o alinhamento de centro e o alinhamento dos principais conectores para, enfim, realizar o registro. Após o registro, foi possível selecionar as regiões de interesse para calcular a porosidade. A Fig.(31) traz a representação de uma das amostras após o registro.

Após o registro, consegue-se diferenciar a porosidade da amostra inteira, dos poros não conectados e dos poros conectados. No fim, o resultado foi uma configuração de máscaras das regiões de interesse, a qual é mostrada na Fig.(32).

Utilizando o algoritmo Porosity do software, foi calculada a porosidade para cada configuração de máscara, tanto para as de RM quanto para as de CT e, com isso, comparar e validar o estudo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos.

4.1 Protocolo para MRI

O primeiro passo foi criar o protocolo para adquirir as imagens de RM. Para criar esse protocolo é necessário variar alguns parâmetros, sendo esses: tempo de relaxação (TR), tempo de eco (TE), ângulo de *flip* e largura de banda. O primeiro parâmetro a ser ajustado foi o do tempo de repetição, percorrendo valores de 15 ms até 55 ms em intervalos de 5 à 10 ms. É possível observar na Fig.(33) as variações realizadas.

Figura 33 – Variação do TR para montagem do protocolo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores para o parâmetro sinal/ruído (SNR), são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Relação SNR para variações de TR.

TR (ms)	SNR
15	95
20	94
30	94
40	99
55	86

Fonte: Elaborada pela autora.

Ao analisar as imagens, verifica-se que ao aumentar o tempo de repetição ocorre um aumento na intensidade do sinal; porém em 55 ms observa-se que há uma queda na sua intensidade, excluindo esse valor. Desta forma, os valores possíveis de tempo de repetição aceitáveis teriam que ser menores que 55ms. Em seguida, foi comparado o parâmetro SNR da amostra e como encontramos um relção praticamente similar até 40 ms, foi estabelecido continuar com o menor TR possível.

Logo em seguida, variou-se a largura de banda no intervalo entre 25 kHz e 100 kHz em intervalos de 25 kHz, como pode ser observado na Fig.(34). Com o aumento da largura de banda, a relação sinal ruído da amostra diminui significativamente.

Figura 34 – Variação da largura de banda para montagem do protocolo.

Fonte: Elaborada pela autora.

E o parâmetro SRN dessa variação é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Relação SNR para variações da largura de banda.

Largura de banda (kHz)	SNR
25	92
50	82
75	81
100	80

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim, foi estabelecido que deveríamos continuar com 25 kHz. O próximo parâmetro a ser alterado foi o ângulo de *flip*, o qual foi variado entre 5 à 20 graus, o que pode ser observado na Fig.(35). Porém, como já é conhecida a variação do tempo de repetição,

foi possível determinar o valor apropriado observando as imagens obtidas e, também, utilizando a maximização do sinal através do ângulo de Ernst, dado pela Eq.(2.29). Deste modo pudemos encontrar o ângulo de *flip* possível. Porém, o ângulo de *flip* está diretamente relacionado com o contraste, quanto maior o ângulo, menor o contraste. Assim, optou-se por utilizar um ângulo de *flip* menor e compensar a relação SNR com o aumento do número de médias.

Figura 35 – Variação do ângulo de *flip* para montagem do protocolo.

Fonte: Elaborada pela autora.

E o parâmetro SNR dessa variação é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros SNR para variações do tempo de repetição.

Ângulo de <i>flip</i> (°)	SNR
5	98
10	147
12	159
15	152
17	110

Fonte: Elaborada pela autora.

Por fim, foi estabelecido o número de médias a serem realizadas, visando a qualidade das imagens em um tempo apropriado. Os parâmetros finais da obtenção dos protocolos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros estabelecidos para o protocolo e imagens por RM.

T. Eco (ms)	5
T. Repetição (ms)	15
Médias	16
T. Aquisição (min)	262
Ângulo de <i>flip</i> (°)	8
Resolução (μm^3)	200x200x200

Fonte: Elaborada pela autora.

Esse protocolo foi o utilizado para gerar todas as imagens de RM. Ele foi desenvolvido visando a melhor relação sinal/ruído com a melhor resolução espacial.

Em seguida, são apresentadas algumas amostras analisadas no trabalho, a comparação do volume espacial entre RM e CT e a justificativa da diferença entre eles.

4.2 Amostra 1

A primeira amostra a ser apresentada não continha poros induzidos, mas apresentava 4 “wormholes” com espessuras de aproximadamente 1 mm. As imagens de RM e de CT obtidas com os protocolos descritos na seção de métodos são apresentadas na Fig.(36).

Figura 36 – Amostra 1. a) Corte longitudinal das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).

Fonte: Elaborada pela autora.

Observando as imagens obtidas, conseguimos correlacionar um alto grau de compatibilidade entre as informações obtidas nas duas técnicas. Para checar a confiabilidade do resultado, foi seguido o protocolo de análise estabelecido. Primeiramente deixamos as duas imagens com a mesma resolução, para em seguida selecionar uma máscara (Fig.(37)) que garantisse a seleção dos “wormholes” para a comparação.

Após selecionar os objetos de interesse, foi feito o registro, o qual pode ser observado na Fig.(38). Deste modo, conseguimos garantir a igualdade do que comparamos. Neste caso, não foi preciso utilizar o algoritmo “Separate Pore Space”, já que a amostra não

possuía outras informações espaciais, acima da resolução, que interferissem no resultado. Entretanto, para a separação dos “wormhole” entre si, mostrados na Fig.(39), foi utilizado o algoritmo “Connected Pore Space”, que separou todos os objetos que eram conectados.

Figura 37 – Máscara utilizada para comparar os "wormhole" das duas imagens. a) Máscara para a imagem de CT. b) Máscara para a imagem de RM.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 38 – Registro entre as imagens de RMI e CT da Amostra 1.

Fonte: Elaborada pela autora.

Com a separação dos poros, foi utilizado o algoritmo “Porosity” e assim obtivemos o volume espacial de cada “wormhole”, mostrados na Tabela 8.

A primeira comparação que podemos fazer é a análise dos volumes dos "wormholes" entre as duas técnicas. O "wormhole" 1 tem uma diferença de 9,52 %, o segundo de 20,5 %, o terceiro de 6,45% e o quarto com uma diferença de 7,83%. A diferença do volume total dos "wormholes" é de 10,13%. Uma outra análise que podemos realizar é encontrar o mesmo slice entre as duas técnicas e comparar o diâmetro entre os "wormholes", podemos ver essa comparação na Fig.(40).

Figura 39 – Máscara de separação entre os wormhole. a) Imagem de CT. b) Imagem de RM.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 – Volume dos wormhole para as imagens de CT e RM.

Máscara	Volume - CT ($10^{10} \mu m^3$)	Volume - MRI ($10^{10} \mu m^3$)
Wormhole 1	1.47	1.33
Wormhole 2	0.78	0.62
Wormhole 3	1.24	1.16
Wormhole 4	1.15	1.06
Total	4.64	4.17

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 40 – Slice para comparação de diâmetro dos "wormholes" da amostra 1, imagem de CT (esquerda) e imagem de RM (direita)

Fonte: Elaborada pela autora.

A comparação do diâmetro dos poros é mostrada na tabela 9.

Tabela 9 – Diâmetro dos "wormholes" da amostra 1.

Wormhole	Diâmetro - CT (mm)	Diâmetro - MRI (mm)
1	1.04	1.00
2	0.96	0.80
3	0.94	0.80
4	0.86	0.80

Fonte: Elaborada pela autora.

Podemos perceber que a diferença entre o diâmetro dos "wormholes" está dentro da resolução espacial de $200\mu m$, mostrando uma variação tipicamente de no máximo 1 pixel e pode ser influenciado pelos efeitos de volume parcial.

Essas diferenças podem se dar pelo fato de que as bordas das imagens de RM não são bem definidas, pelos efeitos de susceptibilidade, dificuldade a seleção da máscara, porém os resultados mostram uma grande compatibilidade na diferença dos volumes e na análise do diâmetro dos "wormholes" e que isso não comprometeria nosso estudos.

4.3 Amostra 2

A segunda amostra continha 3 "wormholes" e poros induzidos, estes com diâmetros variando de 400 a $800\mu m$. Na Fig.(41) podemos observar as imagens adquiridas de CT e RM.

Figura 41 – a) Corte longitudinal das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).

Fonte: Elaborada pela autora.

Novamente conseguimos observar um grande grau de correlação. Foi seguido o mesmo procedimento da amostra anterior. Porém, como agora temos poros além de "wormholes", foi preciso criar máscaras que separassem os poros dos "wormholes", de modo a facilitar o cálculo da porosidade dos elementos de forma conjunta e separada. Na Fig.(42) podemos observar a máscara criada para diferenciar poros de wormholes.

Em seguida, foi realizado o registro das imagens, como visto na Fig.(43). Novamente, conseguimos observar que o que queremos comparar é equivalente visualmente.

Figura 42 – a) Máscara utilizada para comparar os "wormhole" e os poros das duas imagens (RM e CT). a) Máscara selecionando somente os poros.. b) Máscara selecionando somente os wormholes.

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 43 – Registro entre as imagens de RMI e CT da Amostra 2.

Fonte: Elaborada pela autora.

Após a separação entre os poros e os “wormholes” e a realização do registro, foi utilizado o algoritmo “conectivo” (mostrado na Fig.(44)) para separar os “wormholes” entre si e calcular seus volumes separadamente.

Figura 44 – a) Máscara separando os wormhole da imagem por CT. b) Máscara separando os wormhole para imagem por RM.

Fonte: Elaborada pela autora.

Com todas as máscaras criadas e separadas, foi utilizado o algoritmo “Porosity” e obtido o volume espacial de cada objeto da amostra. Os valores obtidos para os volumes são mostrados na Tabela 10.

Analisando os volumes dos "wormholes" entre as duas técnicas temos que: o "wormhole" 1 tem uma diferença de 10,20 %, o segundo de 7,28 %, o terceiro de 10,85 %. A diferença do volume total dos "wormholes" é de 9,26 %. E a diferença entre o volume de poros da amostra é de 13,39 %. Fazendo agora a análise entre os diâmetros dos "wormholes" e poros em um slice específico, mostrado na Fig.(45).

Tabela 10 – Volumes dos poros e dos “wormholes” obtidos tanto para imagens de RM quanto para imagens de CT.

Máscara	Volume - MRI ($10^{10} \mu m^3$)	Volume - CT ($10^{10} \mu m^3$)
Wormhole 1	0.88	0.98
Wormhole 2	1.40	1.51
Wormhole 3	1.15	1.29
Volume Total Wormhole	3.43	3.78
Volume Total de Poros	$0.89 \cdot 10^5$	$1.03 \cdot 10^5$

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 45 – Slice para comparação de diâmetro dos "wormholes" e poros da amostra 2, imagem de CT (esquerda) e imagem de RM (direita)

Fonte: Elaborada pela autora.

A comparação do diâmetro dos poros é mostrada na tabela 11.

Tabela 11 – Diâmetro dos "wormholes" e poros da amostra 2.

Wormhole / Poro	Diâmetro - CT (mm)	Diâmetro - MRI (mm)
Wormhole 1	0.88	0.80
Wormhole 2	1.07	1.00
Wormhole 3	0.69	0.60
Poros 1	1.47	1.40
Poros 2	1.07	0.80

Fonte: Elaborada pela autora.

Podemos perceber que a diferença entre o diâmetro dos "wormholes" e dos poros está dentro da resolução espacial de $200\mu m$, mostrando uma variação tipicamente de no máximo 1 pixel e pode ser influenciado pelos efeitos de volume parcial.

4.4 Amostra 3

A Amostra 3 foi construída somente com poros induzidos, os quais tinham seu diâmetro variando de 200 a $400\mu m$. Podemos observar na Fig.(46) as imagens adquiridas de CT e RM.

Figura 46 – a) Corte longitudinal das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).

Fonte: Elaborada pela autora.

Na visualização das imagens conseguimos observar uma pequena dificuldade de correlacionar elas. Seguindo o procedimento, deixamos as duas imagens com a mesma resolução para comparação e criamos máscaras (Fig.(47)) que selecionassem somente os poros das duas imagens.

Figura 47 – Máscara utilizada para comparar os "wormholes" das duas imagens. a) Máscara para a imagem de CT. b) Máscara para a imagem de RM.

Fonte: Elaborada pela autora.

Porém, essas amostras apresentavam diferentes informações, por isso, a realização do registro espacial não foi possível. Assim, para ter certeza da comparação do mesmo volume espacial, foi selecionado manualmente o slice que continha as mesmas características

entre as imagens das duas técnicas. Após confirmar que foi encontrado o mesmo poro, e dado que as imagens tinham a mesma resolução, foi selecionado o mesmo range de 1,5cm, mostrado na Fig.(48).

Após a seleção do volume, foi novamente utilizado o algoritmo “Porosity” e calculado o volume total de poros das duas imagens. Esses volumes são apresentados na Tabela 12.

Quando comparamos o volume de poros entre as duas técnicas encontramos uma diferença de 18,80%. Como esperado, poros menores levam a um erro maior no cálculo do volume. Isso ocorre pois muitos poros têm o mesmo tamanho que a menor resolução da imagem (isto é, são visualizados com 1 ou 2 pixels), podendo assim ser confundidos com o ruído de fundo e, portanto, não serem selecionados na máscara. Além disso, o fato da amostra não apresentar wormholes e ter poros pequenos levou a uma grande dificuldade na saturação, e assim não sabemos se todos os poros foram saturados.

Figura 48 – Representação do volume selecionado para o cálculo da porosidade.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 – Volume de poros da imagem de RM e de CT.

Máscara	Volume - MRI ($10^{10} \mu m^3$)	Volume - CT ($10^{10} \mu m^3$)
Poros	1.08	1.33

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 Amostra 4

A Amostra 4 foi construída somente com poros induzidos, os quais tinham um diâmetro maior do que $400 \mu m$. Podemos observar na Fig.(49) as imagens adquiridas por CT e RM.

Em seguida, foram selecionados os poros através de uma máscara. Fig.(50)

Assim como na amostra anterior, devido à grande quantidade de informação, foi necessário encontrar o slice compatível por observação e, então, selecionar o volume que

Figura 49 – a) Corte transversal das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita). b) corte axial das imagens de CT (esquerda) e MRI (direita).

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 50 – Máscara utilizada para comparar os poros das duas imagens. a) Máscara para a imagem de CT. b) Máscara para a imagem de RM.

Fonte: Elaborada pela autora.

seria calculado a porosidade. Na Fig.(51) podemos observar o volume selecionado.

Figura 51 – Representação do volume selecionado para o cálculo da porosidade.

Fonte: Elaborada pela autora.

Após a seleção do volume, foi novamente utilizado o algoritmo “Porosity” e calculado o volume total de poros das duas imagens, os quais são apresentados na Tabela 13.

Ao se comparar os volumes, observamos um desvio de aproximadamente 16,66 % entre as imagens as duas técnicas. Mesmo sendo um desvio menor que da amostra anterior,

Tabela 13 – Volume de poros da imagem de RM e de CT.

Máscara	Volume - MRI ($10^{10} \mu m^3$)	Volume - CT ($10^{10} \mu m^3$)
Porosidade	4.35	5.22

Fonte: Elaborada pela autora.

ele ainda foi maior que das amostras 1 e 2. Isso pode ter ocorrido pelo fato da saturação não ter ocorrido de forma adequada. O que também pode ter ocorrido é o fato de como a amostra apresentar um grande grau de informações, na hora de selecionar os poros com a máscara, ela pode ter selecionado menos informações do que se precisava.

Dessa maneira, concluímos que, para wormholes e poros maiores, a técnica de imagens por RM garante as mesmas correlações para o estudo de meios porosos, além de ser uma excelente técnica para estudar em conjunto o fluxo de fluídos no interior dessas rochas.

5 CONCLUSÃO

O objetivo inicial deste projeto era o estudo de meios porosos por imagens de RM. Para isso foi preciso desenvolver, implementar e avaliar a aplicabilidade desse método para saber se era possível conhecer a morfologia desses meios porosos.

Para confirmar a validade do estudo, foram desenvolvidas rochas sintéticas, as quais serviram como meios controlados. Esses meios controlados são de grande importância para o estudo, uma vez que possibilitam uma análise rigorosa na comparação dos dois métodos de imagens utilizados (RM e CT). As rochas sintéticas apresentaram características de rochas reais, com poros de diferentes tamanhos e "wormholes", e foram de grande relevância para a análise das imagens, já que, com elas, foi possível observar os limitantes da técnica de imagens por RM.

Após a fabricação desses meios porosos, foi desenvolvido um protocolo de imagens por RM, o qual foi viabilizado para uma boa relação sinal/ruído e uma boa resolução isotrópica (que no caso foi de $200\mu m$).

Assim, iniciou-se a fase de obtenção das imagens de RM e CT para o estudo. E com essas imagens já conseguimos observar que as mesmas características estavam presente em ambas. Foi analisado cada amostra separadamente.

A primeira amostra que possuía somente "wormholes"apresentou um pequeno desvio no volume desses, em torno de 10,13 %. E ao se comparar o diâmetro desses "wormholes"encontramos uma diferença abaixo da resolução espacial. Assim, podemos concluir que esse desvio está no limite da resolução da técnica.

A amostra 2 continha tanto os "wormholes"quanto poros, então optou-se pela análise separada. Ao comparar os volumes de cada "wormhole"individualmente, assim como na amostra anterior, o desvio foi de 9,26% entre as duas técnicas. E o desvio do volume de poros desta amostra foi de 13,39%. Já ao se comparar o diâmetro dos "wormholes"e dos poros em um específico slice, podemos observar que esse desvio está abaixo da resolução espacial.

A amostra 3 continha somente poros, eles variavam de 200 à 400 μm . Como a amostra apresentava um grau elevado de informações o que invalidava o registro pelo software PerGeos, foi encontrado o slice que era o mesmo para as duas técnicas após as duas estarem com a mesma resolução e selecionado o mesmo volume a partir deste slice. Foi calculado o volume das regiões selecionadas e o desvio obtido entre às técnicas foi de 18,80%, sendo esse maior que o das amostras anteriores. Porém, como estamos trabalhando com poros de diâmetros comparados com a resolução espacial, é muito complicado diferenciar 1 ou 2 pixels nas imagens de RM, podendo muitas vezes excluir poros por serem confundidos por ruído, além do fato de que essas amostras sem "wormholes"e com poros pequenos tem

uma maior dificuldade na saturação.

A amostra 4 continha somente poros acima de $400\mu m$. Como a amostra apresentava um grau elevado de informações o que invalidava o registro pelo software Pergeos, foi encontrado o slice que era o mesmo para as duas técnicas após as duas estarem com a mesma resolução e selecionado o mesmo volume a partir deste slice, como na amostra anterior. Foi calculado o volume das regiões selecionadas e o desvio obtido entre às técnicas foi de 16,66%, mesmo trabalhando com poros maiores que a amostra anterior, foi encontrado um desvio maior que o da amostra 1 e 2. Isso pode ter ocorrido, pela amostra não ter sido saturada completamente ou por muitos dos poros estarem perto de $400\mu m$ e não serem selecionados devidamente pela máscara.

Assim, os resultados obtidos a partir da execução deste projeto demonstram a aplicabilidade da metodologia proposta para o estudo da morfologia de meios porosos, implicando que a técnica de imagens por RM é viável para esse estudo quando se trata de poros maiores que sua resolução espacial. Ao considerarmos o estudo para rochas reais, o método não teria nenhum ponto negativo para o estudo morfológico, pois estas contêm poros maiores e seus "wormholes" têm diâmetros, geralmente, maiores do que 1mm.

Como perspectivas futuras, podemos incluir a implementação da técnica para rochas reais e o estudo da dinâmica de fluídos em conjunto.

REFERÊNCIAS

- 1 GALLEGOS, D. P. et al. A nmr technique for the analysis of pore structure: Application to materials with well-defined pore structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 119, n. 1, p. 127 – 140, 1987.
- 2 BORGIA, C. G. et al. Ceramic microstructure detected by nmr relaxation and imaging of fluids in the pores. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 14, n. 7-8, p. 899–901, 1996.
- 3 GEORGY, B. A.; HESSELINK, J. R. MR imaging of the spine: recent advances in pulse sequences and special techniques. **American Journal of Roentgenology**, v. 162, n. 4, p. 923–934, 1994.
- 4 WEIH, K. S. et al. Online motion correction for diffusion-weighted segmented-EPI and FLASH imaging. **MAGMA Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine**, v. 16, n. 6, p. 277–283, 2004.
- 5 KOLDITZ, O. et al. (Ed.). **Thermo-hydro-mechanical-chemical processes in fractured porous media: modelling and benchmarking**. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- 6 GREGG, S.; SING, K. **Adsorption, surface area, and porosity**. London: Academic Press, 1991.
- 7 PYKETT, I. L. Nmr imaging in medicine. **Scientific American**, v. 246, n. 5, p. 78–88, 1982.
- 8 BONAGAMBA, T. J. **Curso: instrumentação básica para RMN**. São Carlos: IFSC-USP, 1994.
- 9 FUKUSHIMA, E.; ROEDER, S. B. W. **Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1981.
- 10 ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: Oxford University Press, 1991.
- 11 WESTBROOK, C.; ROTH, C.; TALBOT, J. **MRI in practice**. New York: Wiley, 2011.
- 12 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance: with examples from solid state physics**. New York: Harper and Row, 1963.
- 13 FOERSTER, B. U. **Técnicas de aquisição rápida em tomografia por ressonância magnética nuclear**. 1994. 120 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- 14 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. **Physical Review**, v. 70, n. 7-8, p. 474–485, 1946.
- 15 ROMEO, F.; HOULT, D. I. Magnetic field profiling: analysis and correcting coil design. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 1, n. 1, p. 44, 1984.

- 16 BONAGAMBA, T. J. **Seleção de planos em tomografia por Ressonância Magnética Nuclear**. 1986. 225 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1986.
- 17 BROWN, R. W. et al. (Ed.). **Magnetic resonance imaging: physical principles and sequence design**. 2. ed. Hoboken: John Wiley and Sons Ltd, 2014.
- 18 BRACEWELL, R. N. **The Fourier transform and its applications**. New York: McGraw-Hill, 1965.
- 19 MORRIS, P. G. **Nuclear magnetic resonance imaging in medicine and biology**. Oxford: Clarendon Press, 1986.
- 20 CHEN, Q. et al. Fast magnetic resonance imaging techniques. **European Journal of Radiology**, v. 29, n. 2, p. 90–100, 1999.
- 21 ERNST, R.; BODENHAUSER, G.; WOKAUN, A. **Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions**. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- 22 LASSO, P. R. **Avaliação da utilização de resíduos de construção civil e de demolição reciclados (RCD-R) como corretivos de acidez e condicionadores de solo**. 2011. 122 p. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.
- 23 REIS NETO, J. M. A microtomografia computadorizada de raios x integrada a petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 498–508, 2011.
- 24 MONARETTI, F. H. **Estudo de métodos e técnicas de manufatura de corpos porosos estruturais (escafolds) para engenharia de tecidos**. 2005. 92 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 25 MORAIS, D. **Avaliação de tensão superficial do PVB e da PA-6**. 2008. 98 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.