UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

MARCEL NOGUEIRA D' EURYDICE

Desenvolvimento de metodologias para o estudo de
meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear

São Carlos
2011

MARCEL NOGUEIRA D' EURYDICE

Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos
por Ressonância Magnética Nuclear

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

Opção:

Física Computacional

Orientador:

Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Original

São Carlos

2011

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

D'Eurydice, Marcel Nogueira

Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear./Marcel Nogueira D'Eurydice; orientador Tito José Bonagamba.-- São Carlos, 2011.
168p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de concentração: Física Aplicada – opção Física Computacional) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

1. RMN. 2. Porosimetria. 3. Transformada inversa de Laplace. 4. Simulação. 5. CPMG. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Marcel Nogueira d'Eurydice

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada

Opção: Física Computacional

Aprovado(a) em: 02.06.2011

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Sonia Maria Cabral de Menezes

Instituição: PETROBRAS

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Jose Daniel Figueroa Villar

Instituição: IME

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Said Rahnamaye Rabbani

Instituição: IF/USP

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Claudio Jose Magon

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof(a). Dr(a). Tito José Bonagamba

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

*“Dedico essa tese aos meus pais,
Leila Aparecida Nogueira Pacetti
e
Orfeu d’ Eurydice Júnior.”*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Tito José Bonagamba pela sua grande amizade e orientação que não se restringe ao local de trabalho. Por acreditar em mim e creditar meu esforço, pelas dicas e conselhos, pelas discussões científicas que culminaram na concretização desta tese. Pelo seu esforço gigantesco para garantir o melhor para o programa de pós graduação do IFSC e, como eu poderia esquecer, pelos churrascos em sua casa.

Ao Sir Paul T. Callaghan pela exemplo de pessoa que é, por nunca ter desistido de lutar pela vida, por ter confiado em mim, me acolhido em seu laboratório e me ensinado grandes lições acadêmicas e principalmente, sobre de vida.

Ao prof. Dr. Petrick Galvosas por nunca ter me entregado as respostas dos meus problemas, mas sempre me mostrado o caminho para resolvê-los.

Ao Edson pela amizade, pela grande pessoa que é, pelo conhecimento compartilhado da maneira mais gratuita que se pode esperar em logas e prazerosas conversas no corredor, pela sapiência em projetar dispositivos eletrônicos e viabilizar a realização dos experimentos.

Ao prof. Dr Eduardo Ribeiro de Azevedo, ao Dr Diogo Soares Pinto, ao André Alves de Souza, ao João C. O. Teles e ao Rodrigo de Oliveira Silva, primeiramente pela amizade e companheirismo e por todas e quaisquer formas de ajuda que sempre tive o prazer de contar.

Aos amigos do laboratório LEAR, primeiramente pela amizade, por fazer do ambiente de trabalho um lugar agradável que pude chamar de minha segunda casa durante o desenvolvimento deste trabalho. Aos amigos que conheci na Nova Zelândia e fizeram parte de um pedaço muito importante da minha vida.

Ao Cido e ao Joãozinho pelos esforços e competência, que são de enorme valia para tornar realidade todas as ideias malucas de novas peças e equipamentos que surgem no dia a dia do laboratório. Ao Manu e ao Alan do *workshop* da *Victoria University* pela ajuda na confecção das peças necessárias para realização dos experimentos no período que estive por lá.

À Nilzelí por me ajudar com a burocracia acadêmica. Às Secretárias e Secretários da pós graduação, em especial ao Vitor e ao Sílvia que me salvaram muitas vezes com os trâmites burocráticos da vida acadêmica. Às Bibliotecárias do IFSC por cuidar do acervo do Instituto com tanto carinho.

Ao Camarão e amigos da Capoeira pela grande amizade, pelos grandes momentos juntos,

por sempre lutar pela consciência étnico-cultural dentro da Universidade de São Paulo em São Carlos, tentando romper as barreiras que muitos insistem em dizer que não existem. Ao Chico e amigos do Maracatú pela grande amizade e pela caminhada dia a dia valorizando e fortalecendo a cultura popular pernambucana na cidade de São Carlos.

À todos os meu amigos, que fizeram parte momentos muito especiais da minha vida me dando força para continuar mesmo nos momentos mais difíceis, sem você a vida seria muito mais sem graça.

Aos meus tios Diná Teixeira S Nogueira e Luiz Flávio Ramos Nogueira pelo carinho de sempre, pelo suporte moral nas horas difíceis e pelo amor que sinto por eles. Aos meus tios Índia e André Gosling pelo carinho e momentos que podemos desfrutar juntos todos os anos.

Aos meus avós Terezinha Ramos Nogueira e Jorge Ramos Nogueira, simplesmente por serem meus avós... amo muito vocês dois.

À minha mãe Leila Aparecida Nogueira Pacetti, que sempre se preocupou em saber se eu estava bem ou se eu havia me alimentado direito. Por todo o carinho, amor incondicional e atenção que sempre recebi em todos os momentos, principalmente quando estive do outro lado do mundo. Mãe, tem coisas que os filhos nunca vão entender... mas eu te amo muito!!!

Ao meu pai Orfeu d' Eurydice Júnior, que sempre me ensinou grandes simples lições e deu seu amor incondicionalmente e todo suporte que um filho poderia esperar.

À Ingrid Elizabeth Kennedy por existir e dar atenção as coisas mais simples da vida e que às vezes me esqueço de notar, por ter saído do outro lado do mundo pra ficar aqui bem pertinho e por toda a paciência comigo nesse final de trabalho. Te amo.

À comunidade de software livre do mundo inteiro por acreditar na democracia do conhecimento e tornar assim o sonho deste projeto de doutorado uma realidade também livre.

Ao Instituto de Física de São Carlos que cresce à passos largos na longa caminhada de formar grandes cientistas nesse país, oferecendo suporte técnico, tecnológico, literário, financeiro e principalmente humano à todos os estudantes e pesquisadores que têm a sorte de nele desenvolver seus estudos.

Às entidades de amparo e fomento à pesquisa deste país, em especial a CAPES que financiou meu projeto e promoveu a colaboração internacional na *Victoria University of Wellington*.

À toda população brasileira que através de seus esforços, muitas vezes sem saber, garantem a existência de agências como CAPES, CNPq, FAPESP e todas as instituições de ensino público deste país, sem as quais sonhos como este não seriam realidade.

*“Às vezes seu moço
Me sinto tão encolhido
Com meu coração sentido
Ô iaiaí
Sem poder me explicar*

*Me dá vontade
De gritar ao mundo inteiro
A vida não é só dinheiro
Não é só discriminação*

*Pois na verdade seu moço
Oi a vida é um colosso
Mais pra mim vale a amizade
Ô iaiaí
Do que dinheiro no bolso
Camardim”*

Pernalonga - Mestre de Capoeira

RESUMO

D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear**. 2011. 168p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

O presente trabalho teve como objetivo a implementação de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o estudo de meios porosos em geral, com potenciais aplicações no estudo de rochas, ossos, polímeros e materiais cerâmicos porosos. Devido à heterogeneidade e à complexidade desses meios, torna-se importante correlacionar variados parâmetros físicos que contenham informações tanto sobre a dinâmica molecular quanto sobre a estrutura físico-química dos poros e dos fluidos que os permeiam. Utilizando técnicas de RMN, é possível investigar esses parâmetros através da medida dos coeficientes de difusão e dos tempos de relaxação longitudinal e transversal dos fluidos presentes nos poros, que apresentam diferentes estados dinâmicos, variando desde um líquido isotrópico até um líquido com alta viscosidade ou organizado devido à sua interação com a superfície dos poros ou com partículas presentes nos fluidos. Para isso, foram empregadas técnicas de RMN baseadas especialmente em medidas de tempos de relaxação transversal que, quando adequadamente combinadas, permitem a construção de mapas bidimensionais que correlacionam propriedades da dinâmica molecular de fluidos saturantes nessas amostras em instantes diferentes do experimento, provendo informações sobre as dimensões e escalas temporais envolvidas na dinâmica dos fluidos saturantes dos meios porosos. Esses mapas foram obtidos a partir de dados experimentais obtidos com rochas petrolíferas saturadas com água via algoritmos de inversão da transformada de Laplace bidimensional. Este trabalho foi realizado utilizando a infraestrutura existente nos laboratórios de RMN do IFSC, sendo grande parte do *hardware* e *software* desenvolvidos durante o projeto de doutorado. Foi desenvolvido um programa para processamento da transformada inversa de Laplace de dados unidimensionais, sendo este utilizado para o estudo de propriedades de adesão de pastilhas de gesso quando submetidas a diferentes pressões. Além disso, foram desenvolvidos modelos computacionais para simular essas propriedades relacionadas aos experimentos utilizados para o estudo dos meios porosos. Parte deste trabalho contou com a realização de estudos na *Victoria University of Wellington* em colaboração com o professor Paul T. Callaghan através do Programa de Doutorado e Estágio no Exterior (PDEE) da CAPES.

Palavras chaves: RMN, porosimetria, transformada inversa de laplace, simulação, CPMG.

ABSTRACT

D'EURYDICE, M. N. **Development of methodologies for the study of porous media by nuclear magnetic resonance.** 2011. 168p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

This study aimed to implement Nuclear Magnetic Resonance (NMR) for the study of porous media in general, with potential applications in the study of rocks, bones, porous polymers and ceramics. Due to the heterogeneity and complexity of these media, it becomes important to correlate various physical parameters that contain information about both the molecular dynamics on the structure and physical chemistry of pore fluid and the permeate. Using NMR techniques, it is possible to investigate these parameters by measuring diffusion coefficients and relaxation times of transverse and longitudinal of the fluids within the pores, which have different dynamical states, ranging from an isotropic liquid to a liquid with high viscosity or organized due to its interaction with the surface of the pores or particles suspended in fluid. For this, we employed NMR techniques based especially on measures of transverse relaxation times, which when properly combined, allow the construction of two-dimensional maps that correlate properties of the molecular dynamics of fluids saturating these samples at different times of the experiment, providing information on dimensions and time scales involved in the dynamics of fluids saturating the porous media. These maps were obtained from experimental data on water-saturated oil rocks via inversion of two-dimensional Laplace transform. This work was performed using the existing infrastructure in the IFSC NMR laboratories and much of the hardware and software was developed during the doctoral project. We developed a program for processing the one-dimensional inverse Laplace transform data, which was used for studying the adhesion properties of gypsum pellets when subjected to different pressures. Additionally, we developed computational models to simulate physical-chemical properties related to the experiments used for the studies of fluids within porous media. Part of this work included studies performed in Victoria University of Wellington in collaboration with Professor Paul T. Callaghan through the *Programa de Doutorado e Estágio no Exterior* (PDEE) from CAPES.

Keywords: NMR, porosimetry, inverse laplace transform, simulation, CPMG.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Precessão do spin nuclear sujeito ao campo magnético B_z	33
Figura 2.2 – Rotação da magnetização devido a aplicação de um campo de radio-frequência B_1 no plano perpendicular ao campo B_0	35
Figura 2.3 – Descrição de um movimento ao acaso de um dipolo magnético em relação ao outro, com B_0 aplicado na direção $\vec{z}$	37
Figura 2.4 – Diagrama de um sistema de dois níveis E_α e E_β sujeito a uma perturbação $V(t)$	39
Figura 2.5 – Sequência de pulso único para um sistema homonuclear num campo não homogêneo.	41
Figura 2.6 – Devido a interação com <i>spin-spin</i> , somado a não homogeneidade de campo, os spins precessionam com velocidades diferentes causando uma perda de coerência no plano transversal ao campo B_0	42
Figura 2.7 – Diagrama ilustrativo do fenômeno de spin-eco. Após um pulso de 90° a deixa-se o sistema relaxar por um período τ_2 . Aplica-se então um pulso de 180° invertendo a direção dos spins, porém preservando suas velocidades angulares, gerando assim a refocalização dos mesmos após um novo período τ_2	43
Figura 2.8 – Sequência de spin-eco.	44
Figura 2.9 – Sequência proposta por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), permite medir o tempo de relaxação transversal evitando os efeitos da não homogeneidade do campo principal B_0	44
Figura 2.10 – Sequência de inversão-recuperação, utilizada para medir o tempo de relaxação longitudinal.	45
Figura 2.11 – Sequência de saturação-recuperação, utilizada para medir o tempo de relaxação longitudinal.	46

Figura 2.12 – Sequência de eco estimulado com gradientes bipolares (BPP-STE) em que gradientes de fundo estáticos são refocalizados pelos pulsos de 180°	47
Figura 2.13 – Núcleo magnético H em movimento Browniano dentro de um poro sujeito às interações com os possíveis mecanismos encontrados nos poros. O núcleo pode tanto interagir com o líquido, físico-quimicamente ativo, quanto com a superfície das paredes, devido à presença de possíveis impurezas de natureza ferro e paramagnéticas.	50
Figura 2.14 – Relação do decaimento dos sinais de RMN com o tamanho dos poros: a) Quanto menor o tamanho do poro mais curto é o tempo de relaxação; b) Devido a variação do tamanho dos poros ao longo da amostra, o sinal de RMN tem um formato multi-exponencial.	51
Figura 3.1 – Alargamento da distribuição dos tempos de relaxação em função do parâmetro de regularização α	60
Figura 3.2 – Erro quadrático médio em função do parâmetro de regularização.	60
Figura 3.3 – Interface gráfica do programa de inversão de Laplace.	61
Figura 3.4 – Ilustração do magneto resistivo construído no laboratório.	63
Figura 3.5 – Multi exponenciais com tempos de relaxação bem definidos, dados com 2, 4 e 6 componentes.	64
Figura 3.6 – Soma de distribuições gaussiano-logarítmicas simuladas para o teste do método desenvolvido. (a) Dados numéricos utilizados nas simulações das multi exponenciais. (b) Resultados do processamento dos dados.	65
Figura 3.7 – Espectros de T_2 de soluções aquosas de CuSO_4 a diferentes concentrações medidas separadamente, e posteriormente em um único experimento.	66
Figura 3.8 – Espectros de T_2 de meios porosos artificiais: (a) medidas simultaneamente sem misturá-las, mostrando também que a soma dos resultados individuais se aproxima muito da medida simultânea; e, (b) experimento com mistura das micro esferas.	67
Figura 3.9 – Espectros dos tempos de relaxação de pastilhas de Alumina, material cerâmico utilizado para ultrafiltração. Medidas realizadas com pastilhas separadas e em conjunto.	68

Figura 3.10 – Corpo de prova de rocha retirada de uma jazida de petróleo, com evidência para a imagem de raio-X tridimensional.	68
Figura 3.11 – Espectros de tempos de relaxação transversal de rochas petrolíferas. .	69
Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de uma pastilha de gesso produzida com razão $m_G/m_{H_2O} = 20\%$ e comprimida à uma pressão de 50 Kg/cm^2 . As espessuras dos <i>wiskers</i> medem em média $2\text{ }\mu\text{m}$	72
Figura 4.2 – Representação de dois <i>wiskers</i> de gesso fixados entre si em duas condições: a) Pastilha encharcada - (A camada fina de água, B água confinada e C água “livre”). b) Pastilha seca. - (A camada fina de água, B água confinada e D ar).	73
Figura 4.3 – Método utilizado para a produção das pastilhas de Gesso. O hemi-hidrato em pó, já umedecido, é introduzido no pastilhador e prensado à uma pressão conhecida, a qual é mantida por um minuto aproximadamente. Então retira-se a base do pastilhador e empurra-se o pistão até que a pastilha saia completamente na parte inferior do pastilhador.	74
Figura 4.4 – Evolução das distribuições dos tempos de relaxação T_2 ao longo da evolução microestrutural do gesso, comprimido a 70 Kg/cm^2 no período de 212 min	76
Figura 4.5 – Distribuições dos tempos de relaxação T_2 ao longo da evolução microestrutural do gesso. a) Transformada inversa de Laplace dos decaimentos medidos via CPMG. b) ajuste de cada uma das curvas com duas funções log-gaussianas dos picos relativos à estrutura do material.	78
Figura 4.6 – Evolução dos tempos de relaxação médios de cada um dos picos, para cada amostra submetida a diferentes pressões.	79
Figura 4.7 – Comparação das evoluções de T_2 para amostras submetidas à diferentes pressões.	80
Figura 4.8 – Evolução das larguras a meia altura de cada um dos picos, para cada amostra submetida a diferentes pressões.	81
Figura 4.9 – Comparação das evoluções dos parâmetros de largura a meia altura (σ) para amostras submetidas à diferentes pressões.	82

Figura 4.10 – Evolução das integrais relativas de cada um dos picos, para cada amostra submetida a diferentes pressões. Os valores que aparecem nos centros dos gráficos são os tempos característicos da reação, obtidos por ajuste exponencial do decaimento do sinal total durante o experimento.	83
Figura 4.11 – Tendência de aceleração da reação em relação ao aumento da pressão aplicada na confecção das pastilhas de gesso.	85
Figura 4.12 – Espectro de 1H típicos para um sistema de moléculas com orientações aleatórias (policristalino) com diferentes tipos de movimento molecular. τ_c indica o tempo de correlação do referido movimento.	88
Figura 4.13 – Espectros da água durante o processo de formação dos cristais de gesso.	89
Figura 4.14 – Dinâmica do espectro de RMN da água durante o processo de formação dos cristais de di-hidrato a partir do hemi-hidrato. a) líquida. b) sólida.	90
Figura 4.15 – Migração das moléculas de água no estado líquido para a estrutura dos cristais de gesso. Os valores dos tempos característicos dos ajustes exponenciais são indicados no gráfico.	90
Figura 5.1 – Diagrama de blocos da simulação da relaxação transversal em um líquido.	96
Figura 5.2 – Dependência do número de iterações para que a soma das fases na simulação seja atenuado por um fator e^1 em função da variância do passo no espaço de fases $\langle d\phi^2 \rangle$	97
Figura 5.3 – Diagrama de blocos da simulação de um líquido contido num espaço definido por condições de contorno tridimensionais.	101
Figura 5.4 – Representação de esferas <i>voxilizadas</i> em uma matriz com diferentes diâmetros.	102
Figura 5.5 – Determinação do período temporal entre cada passo da simulação para que o resultado do decaimento numa esfera com diâmetro de $20 \mu m$ seja mono-exponencial.	103
Figura 5.6 – Distribuição dos tempos de relaxação para esferas de diferentes diâmetros.	104

Figura 5.7 – Relação entre o tempo de relaxação transversal T_2 e o diâmetro das esferas. a) Escala de T_2 apresentada numa distribuição linear. b) Escala de T_2 apresentada numa distribuição logarítmica.	105
Figura 5.8 – Procedimento de construção da representação de uma região do meio poroso numa matriz 3D do computador.	107
Figura 5.9 – Distribuição dos tempos de relaxação transversal T_2 de uma <i>sandstone</i> obtida através da simulação comparada a resultados experimentais de 3 amostras do mesmo tipo de rocha.	108
Figura 5.10 – Ilustração bidimensional do procedimento de seleção de região do meio poroso.	110
Figura 5.11 – Procedimento de seleção de região do meio poroso.	111
Figura 5.12 – Região selecionada da rocha <i>sandstone</i> indicando uma região de canais bem separados e outra mais volumosa.	112
Figura 5.13 – Região selecionada da rocha <i>sandstone</i> indicando uma região rica em canais intercomunicantes e outra mais volumosa.	113
Figura 5.14 – Diferentes regiões da amostra <i>sandstone</i> caracterizadas através do modelo proposto para a simulação.	114
Figura 5.15 – Diferentes regiões da amostra <i>sandstone</i> caracterizadas através do modelo proposto para a simulação.	115
Figura 5.16 – Mapa tridimensional das posições iniciais das partículas relacionadas ao número de colisões sofridas.	116
Figura 5.17 – Mapa tridimensional das posições iniciais das partículas relacionadas ao número de colisões sofridas.	117
Figura 5.18 – Relação entre o diâmetro da esfera e as propriedades: Número de colisões e Tempo de relaxação. a) Número de colisões em função do diâmetro da esfera. b) Correlação entre o inverso do número de colisões e o tempo de relaxação transversal, ambos em função do diâmetro da esfera.	118
Figura 5.19 – Mapa tridimensional de tamanhos médios de seção transversal, baseado nas posições iniciais das partículas relacionadas ao número de colisões sofridas.	119

- Figura 5.20** – Mapa de correlação do número de colisões e deslocamento de uma região selecionada da rocha *sandstone*. Este mapa apresenta canais bem separados e outra região mais volumosa. 120
- Figura 5.21** – Mapa de correlação do número de colisões e deslocamento de uma região selecionada da rocha *sandstone* indicando uma região rica em canais intercomunicantes e outra mais volumosa. 121
- Figura 5.22** – Mapas de correlação do número de colisões e deslocamento das partículas para diferentes regiões da amostra *sandstone* caracterizadas através do modelo proposto para a simulação. As regiões apresentadas, de (a) a (f), obedecem a mesma ordem alfabética mostrada na figura 5.14. 122
- Figura 5.23** – Mapas de correlação de número de colisões e deslocamento das partículas para diferentes regiões da amostra *sandstone* caracterizadas através do modelo proposto para a simulação. As regiões apresentadas, de (a) a (f), obedecem a mesma ordem alfabética mostrada na figura 5.15. 123
- Figura 6.1** – Alternativas de migração entre dois poros vizinhos conectados, nas quais as partículas são rotuladas: **A-A** e **B-B** - partículas permaneceram no mesmo poro. **A-B** e **B-A** - partículas que se deslocaram do poro **A** para **B** e de **B** para **A**, respectivamente. 125
- Figura 6.2** – Sequência de pulsos do experimento de $T_2 \times T_2$ exchange. 126
- Figura 6.3** – Padrão de decaimento bidimensional observado pelo experimento de troca $T_2 \times T_2$ 129
- Figura 6.4** – Mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura inicial, $\Delta = 1\ ms$, e o último mapa não distorcido, neste caso $\Delta = 150\ ms$ para a rocha Berea. Das regiões demarcadas em branco foram calculadas as somatórias das distribuições circundadas por elas. 133
- Figura 6.5** – Evolução dos mapa de troca $T_2 \times T_2$ para diferentes valores de tempo de mistura para a rocha Berea. Os valores de Δ são indicados no canto superior esquerdo de cada um dos mapas. 134

Figura 6.6	– Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para rocha Berea.	135
Figura 6.7	– Mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura inicial, $\Delta = 1\ ms$, e o último mapa não distorcido, $\Delta = 100\ ms$ para a rocha Donny Brook. Das regiões demarcadas em branco foram calculadas as somatórias das distribuições selecionadas.	136
Figura 6.8	– Evolução dos mapa de $T_2 \times T_2\ exchange$ para diferentes valores de tempo de mistura para a rocha Donny Brook. Os valores de Δ são indicados no canto superior esquerdo de cada um dos mapas.	137
Figura 6.9	– Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para a rocha Donny Brook.	138
Figura 6.10	– Mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura inicial, $\Delta = 1\ ms$, e o último mapa não distorcido, neste caso $\Delta = 500\ ms$ para a rocha Savonniere Limestone. Das regiões demarcadas em branco foram calculadas as somatórias das distribuições circundadas por elas.	139
Figura 6.11	– Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para a rocha Savonniere Limestone.	140
Figura 6.12	– Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para a rocha Savonniere Limestone.	141
Figura 7.1	– Sequência de pulsos do experimento de troca <i>pure $T_2 \times T_2\ exchange$</i> .	148
Figura 7.2	– Filtragem dos mapas de troca no experimento <i>pure $T_2 \times T_2\ exchange$</i>	150
Figura 7.3	– Filtragem dos mapas de troca no experimento <i>pure $T_2 \times T_2\ exchange$</i>	151
Figura 7.4	– Comparação entre os mapas de correlação S , da sequência <i>pure $T_2 \times T_2\ exchange$</i> , e mapas do experimento de $T_2 \times T_2\ exchange$ convencional. Os valores escritos em branco são os tempos de mistura utilizados. .	153
Figura 7.5	– Procedimento de filtragem aplicado aos mapas de correlação dos tempos de relaxação transversal da rocha Berea. Os valores escritos em branco representam os tempos de mistura de cada mapa. . . .	154

Figura 7.6 – Dinâmica dos mapas S do experimento <i>pure $T_2 \times T_2$ exchange</i> devido às variações dos tempos de mistura.	155
Figura 7.7 – Dinâmica dos mapas S' do experimento <i>pure $T_2 \times T_2$ exchange</i> devido às variações dos tempos de mistura.	156
Figura 7.8 – Evolução das somatórias das amplitudes das distribuições de troca do experimento <i>pure $T_2 \times T_2$ exchange</i> em função do tempo de mistura.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados no experimento CPMG para determinação das distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras de gesso submetidas à diferentes pressões.	76
Tabela 5.1 – Coeficientes de difusão obtidos da literatura, utilizados para a escolha dos parâmetros para execução das simulações. Valores em unidades de $10^{-9} m^2/s$	99
Tabela 5.2 – Parâmetros da lei de potência de Speedy-Angell ⁷⁷	99
Tabela 5.3 – Parâmetros utilizados para a determinação da relação T_2 e S/V de esferas com raios diferentes.	104
Tabela 5.4 – Parâmetros utilizados na execução da simulação em uma rocha petrolífera <i>sandstone</i> para determinação da distribuição de T_2	107
Tabela 5.5 – Parâmetros utilizados na execução da simulação em uma rocha petrolífera <i>sandstone</i> para determinação da distribuição de T_2	110
Tabela 5.6 – Tamanhos médios da seção transversal e número de colisões associados.	117
Tabela 5.7 – Tamanhos médios da seção transversal e número de colisões associados.	118
Tabela 5.8 – Parâmetros de regressão linear para as curvas da figura 5.18.	118
Tabela 6.1 – Rochas utilizadas nos experimentos de troca $T_2 \times T_2$, suas respectivas porosidades aproximadas e as constantes de relaxatividade superficial associado à relaxação transversal.	131
Tabela 6.2 – Parâmetros utilizados para execução do experimento de troca $T_2 \times T_2$. São apresentados o tempo ao eco (t_{eco}), o número de ecos do segundo trem de pulsos CPMG (N_{ecos}) e a lista de tempos de mistura (Δ 's (ms))	131

Tabela 6.3 – Tempos característicos dos processos de $T_2 \times T_2$ <i>exchange</i> , obtidos do comportamento exponencial das somatórias das distribuições dos mapas de troca apresentados nas figuras 6.6, 6.9 e 6.12	142
Tabela 6.4 – Valores aproximados dos tempos de relaxação transversal das posições de troca identificados nas regiões A e B	143
Tabela 6.5 – Estimativa da escala dos processos de troca das moléculas de água comparados aos tamanhos dos poros envolvidos nas dinâmicas observadas nos experimentos de $T_2 \times T_2$ <i>exchange</i>	143
Tabela 7.1 – Estimativa da escala dos processos de troca das moléculas de água comparados aos tamanhos dos poros envolvidos nas dinâmicas observadas nos experimentos de <i>pure</i> $T_2 \times T_2$ <i>exchange</i>	157

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA	33
2.1	DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO - EQUAÇÃO DE BLOCH	35
2.2	TEORIA DA RELAXAÇÃO EM LÍQUIDOS	36
2.2.1	O MODELO BPP - MODELO DE DOIS NÍVEIS	38
2.3	MEDIDAS DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO	41
2.3.1	TEMPO DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL T_2	42
2.3.2	TEMPO DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAL T_1	44
2.3.3	SEQUÊNCIAS PARA MEDIDAS DE DIFUSÃO	46
2.4	TEORIA DA RELAXAÇÃO DE LÍQUIDOS EM MATERIAIS POROSOS	48
3	TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE	53
3.1	DECOMPOSIÇÃO POR VALORES SINGULARES - DVS	54
3.2	DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO	56
3.2.1	MINIMIZAÇÃO DO ERRO QUADRADO MÉDIO	57
3.2.2	ESCOLHA DO PARÂMETRO DE REGULARIZAÇÃO (α)	59
3.3	PROGRAMA E INTERFACE GRÁFICA	61
3.4	TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE 2D	62
3.5	MEDIDAS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO	63
3.5.1	MULTI EXPONENCIAIS	63
3.5.2	ÁGUA E SULFATO DE COBRE	65
3.5.3	MICRO ESFERAS DE VIDRO	66
3.5.4	CERÂMICA DE ULTRAFILTRAÇÃO	67
3.5.5	ROCHAS PETROLÍFERAS	68

3.6	CONCLUSÕES	69
4	DINÂMICA DE ADESÃO DE PASTILHAS DE GESSO	71
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.2	ANÁLISE POR RELAXOMETRIA	75
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ALTO CAMPO - 400MHz	86
4.4	CONCLUSÕES	91
5	RELAXAÇÃO TRANSVERSAL - SIMULAÇÃO	93
5.1	O MODELO	93
5.2	SIMULAÇÃO DA RELAXAÇÃO TRANSVERSAL DE UM LÍQUIDO	96
5.2.1	COEFICIENTE DE DIFUSÃO E MOVIMENTO BROWNIANO ESPACIAL	98
5.3	RAZÃO SUPERFÍCIE/VOLUME (S/V) e T_2	102
5.4	IMAGENS DE MEIOS POROSOS OBTIDOS POR RAIO-X 3D	106
5.4.1	SEGMENTAÇÃO 3D DOS POROS	109
5.4.2	CORRELAÇÃO $T_2 \times$ DESLOCAMENTO TOTAL	120
5.5	CONCLUSÕES	123
6	$T_2 \times T_2$ EXCHANGE	125
6.1	SEQUÊNCIA DE PULSOS	126
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	130
6.3	RESULTADOS	133
6.3.1	BEREA	133
6.3.2	DONNY BROOK	136
6.3.3	SAVONNIERE LIMESTONE	139
6.3.4	COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS	142
6.4	CONCLUSÕES	144
7	PURE $T_2 \times T_2$ EXCHANGE	147
7.1	SEQUÊNCIA DE PULSOS - $T_2 \times T_2$ PUREX	148
7.2	MATERIAIS E MÉTODOS	151
7.3	RESULTADOS	152

7.3.1	COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS COM $T_2 \times T_2$ EXCHANGE E $T_2 \times T_2$ MODIFICADA	152
7.3.2	ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS COM O PROCEDIMENTO DE FILTRAGEM DOS DADOS	154
7.4	CONCLUSÕES	158
8	CONCLUSÕES	159
	REFERÊNCIAS	161

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma ferramenta importante no processo de análise físico-química de fluidos confinados em meios porosos¹⁻³. Através da RMN é possível quantificar os valores de grandezas como os tempos de relaxação nuclear, T_1 e T_2 , e os coeficientes de difusão, $\mathcal{D}$, dos compostos constituintes dos fluidos e relacioná-los com os valores de suas viscosidades⁴⁻¹⁴. Estabelecer tais relações em fluidos livres e homogêneos não representa grandes desafios tecnológicos e metodológicos. No entanto, o mesmo não pode ser dito com relação aos materiais porosos em geral, por exemplo rochas, ossos¹⁵, materiais poliméricos e cerâmicos. Tais materiais constituem-se de meios heterogêneos que modificam significativamente as propriedades dinâmicas e estruturais dos fluidos que os permeiam. Como a RMN é uma técnica poderosa para o estudo da dinâmica e estrutura molecular, a mesma se estabelece como um importante método de caracterização dos meios porosos. Em especial, os fenômenos de relaxação e difusão em meios porosos são de grande interesse científico e muitas propostas de técnicas de RMN têm sido apresentadas, não somente para extrair valores confiáveis de tempos de relaxação e coeficientes de difusão nesses meios, mas também, a partir desses valores, obter informações geométricas e estruturais sobre a distribuição dos poros¹⁶⁻²².

Este projeto de Doutorado consistiu no desenvolvimento de três frentes de metodologias para caracterização de meios porosos via Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Uma dessas frentes foi o desenvolvimento de um *software* para processamento de dados provenientes de experimentos de RMN através da Transformada Inversa de Laplace (TIL) unidimensional baseada na solução numérica de equações integrais de Fredholm, cujos resultados são distribuições de componentes associados à diversas propriedades dos materiais, tais como: tamanho dos poros, morfologia dos poros, gradientes internos devidos à susceptibilidade magnética dos materiais, interações moleculares dos fluidos saturantes com as paredes dos poros, difusibilidade,

permeabilidade, molhabilidade, entre outras. Além disso, *softwares* como este são em geral de grande interesse científico e industrial, sendo largamente utilizado para a caracterização de alimentos²³, sementes, borracha, cerâmicas, obras de arte^{24–26}, reservatórios de petróleo, solos²⁷ e etc, nos quais a análise dos tempos de relaxação transversal dos núcleos de 1H ajudam na classificação e quantificação destes insumos.

Outra frente desse trabalho foi o desenvolvimento de um modelo computacional capaz de simular propriedades das moléculas de um fluido dentro do ambiente de materiais porosos, as quais estão ligadas aos resultados obtidos através de experimentos de RMN, tais como tempos de relaxação e coeficientes de difusão dos fluidos. Esse modelo foi desenvolvido com base no método de Monte Carlo para a implementação de um sistema de partículas em movimento browniano, incluindo as interações dessas partículas com as condições de contorno definidas por características reais de rochas, que foram obtidas de microimagens tridimensionais obtidas por tomografia de raio-X. Utilizando essas imagens como condições de contorno para a simulações, foi realizado de um conjunto de análises de tempos de relaxação transversal, taxas de colisões e deslocamentos médios das partículas em regiões micrométricas desse materiais porosos, tendo grande potencial para contribuir para a melhor compreensão de análises de amostras de materiais porosos com dimensões macroscópicas.

Finalmente, uma última frente, entretanto a que deu propósito às outras duas, foi o desenvolvimento de técnicas de caracterização de meios porosos via Ressonância Magnética Nuclear. Através de experimentos de CPMG realizados em diversos materiais, o programa de transformada inversa de Laplace foi exaustivamente testado e comparado com outras implementações deste método. Com isso, foram estudadas propriedades de adesão de amostras de gesso com propriedades mecânico estruturais de altíssimo potencial na utilização em construção civil, podendo mudar o papel deste material na construção de casas e prédios.

Ao longo do desenvolvimento deste projeto, através do Programa de Doutorado e Estágio no Exterior (PDEE) da CAPES, foi estabelecida a colaboração com o laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do professor Paul Terence Callaghan na *Victoria University of Wellington* na Nova Zelândia, onde foi desenvolvido o experimento de $T_2 \times T_2$ exchange²⁸ em baixo campo utilizando toda a infraestrutura oferecida pelas dependências da Universidade e da empresa Magritek. De volta ao Brasil, este experimento foi aprimorado com a possibilidade de filtrar as informações redundantes dos mapas de distribuição de tempos de relaxação transversal, criando a técnica que foi denominada *Pure $T_2 \times T_2$ Exchange* ou $T_2 \times T_2$ PureX.

Esta tese de Doutorado está organizada em seis capítulos, que estão apresentados brevemente nos próximos parágrafos.

O Capítulo 2 discute os aspectos básicos de Ressonância Magnética Nuclear, discutindo a teoria da relaxação dos líquidos e de como estes interagem físico-quimicamente com as paredes dos meios porosos e como essas interações modificam os decaimentos dos sinais mensuráveis através de técnicas de RMN. Complementando, são apresentadas as técnicas unidimensionais que servem de base para o estudos desses materiais e para o desenvolvimento de novas técnicas como as multidimensionais.

O Capítulo 3 discute os conceitos matemáticos básicos sobre o processamento dos dados de RMN via transformada de inversa de Laplace, que serve de alicerce para o *software* implementado, que atualmente passa pelo processo de Registro junto ao Instituto nacional da Propriedade Industrial (INPI) e serve de ferramenta fundamental para o desenvolvimento de outros projetos no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR).

O Capítulo 4 apresenta os resultados da análise do processo de adesão do Sulfato de Cálcio, mais conhecido como gesso, através das técnicas de relaxometria unidimensional e espectroscopia de alto campo do núcleo de 1H . Através dos tempos de relaxação transversais, é mostrada a dinâmica das moléculas de água no processo de formação dos cristais e adesão entres eles. Complementando a técnica de espectroscopia de alto campo mostra a migração de moléculas em estado líquido para sua estrutura rígida da composição dos cristais.

O Capítulo 5 apresenta a proposta de um modelo browniano, baseado no método de Monte Carlo, que simula a dinâmica das moléculas de um fluido num ambiente definido pelas complexidade de um meio poroso real, cuja imagem tridimensional foi obtida através de microtomografia de raio-X. Com essas simulações são mostrados aspectos microscópicos desses meios comparados aos parâmetros mensuráveis através de técnicas de relaxometria por RMN, além de extrair informações sobre tamanhos médios dos poros e proporcionar mapas de correlação entre propriedades tais como taxas de colisões e deslocamentos médios das partículas.

O Capítulo 6 discute os aspectos envolvidos na técnica $T_2 \times T_2$ *exchange* realizada num magneto de $12MHz$, sendo parte da colaboração estabelecida com laboratório na Nova Zelândia. Os resultados obtidos são discutidos mostrando a importância da técnica para a caracterização dos processo de migração das moléculas de água entre sítios da amostra que apresentam tempos de relaxação distintos, sendo de grande potencial na quantificação de

propriedades como permeabilidade e molhabilidade.

O Capítulo 7 apresenta a proposta da nova sequência de pulsos, denominada *Pure $T_2 \times T_2$ Exchange* ou $T_2 \times T_2$ PureX, que tem como objetivo corrigir alguns aspectos que dificultam a análise dos resultados obtidos via experimento de $T_2 \times T_2$ exchange. Esta sequência, inspirada no trabalho *Pure-exchange solid-state NMR*²⁹, se mostrou muito eficiente em filtrar as distribuições redundantes nos mapas de correlação dos tempos de relaxação.

Todos os desenvolvimentos realizados nesse trabalho estão se incorporando à rotina das atividades de pesquisa do LEAR, tanto no estudo de materiais porosos quanto no aprimoramento dessa técnicas para torná-las mais confiáveis.

CAPÍTULO 2

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

Para qualquer núcleo portador de momento magnético μ e momento angular $\mathbf{J}$ tem-se a seguinte relação:

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

sendo γ a razão giromagnética, que é uma propriedade intrínseca de cada núcleo. Quando um núcleo magnético está sujeito a um campo magnético externo, este sofre um torque em seu momento magnético dado por $\mu \times \mathbf{B}_0$, porém, devido ao momento angular, este torque induz um movimento de precessão cujo eixo encontra-se ao longo da direção do campo aplicado, como ilustrado na figura 2.1.

Figura 2.1 - Precessão do spin nuclear sujeito ao campo magnético B_z .

A equação do movimento de precessão é encontrada equacionando o torque com a taxa

de variação do momento angular $\mathbf{J}$

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0, \quad (2.2)$$

e combinando as equações (2.1) e (2.2) obtém-se:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \mathbf{B}_0). \quad (2.3)$$

Como pode ser observado na figura 2.1, a taxa de variação angular devido a precessão é dada por:

$$d\phi = \gamma B_0 dt, \quad (2.4)$$

a quantidade γB_0 é a frequência natural ω_0 de precessão do spin quando submetido ao campo B_0 , conhecida também como frequência de Larmor.

Considerando um sistema contendo N núcleos idênticos e supondo que a interação entre eles é desprezível comparada ao campo B_0 aplicado na direção z , cada momento magnético tem níveis quantizados de energia dados por:

$$E_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 m, \quad (2.5)$$

sendo $\hbar$ a constante de Plank e $\mathbf{I}$ o operador de momento angular. Tomando como exemplo um núcleo de spin $1/2$, cada núcleo tem então duas energias possíveis para os valores $m = \pm 1/2$.

No equilíbrio térmico, o sistema pode ser descrito pela estatística de Boltzmann e assim existem N_m núcleos ocupando o nível de energia E_m dado pela equação:

$$N_m = \frac{N e^{\gamma \hbar B_0 m / kT}}{\sum_{m'} e^{\gamma \hbar B_0 m' / kT}}. \quad (2.6)$$

Dessa maneira a magnetização total de um sistema exposto a um campo magnético B_0 é dada pela seguinte razão:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{-\gamma \hbar B_0 / kT}, \quad (2.7)$$

onde $-1/2$ é o estado anti-paralelo e $+1/2$ é o estado paralelo ao campo aplicado. Da equação (2.7) pode-se observar que o nível de energia mais baixo $E_{+1/2}$ é ligeiramente mais populoso. Por exemplo, este sistema sujeito a um campo de 470 Gaus, referente a 2MHz da frequência de precessão do próton, em temperatura ambiente tem a razão das populações

dada por $\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = 1 - 3,3 \times 10^{-7}$.

Em sistemas de dois níveis, a magnetização total é definida pela razão das populações que ocupam cada um dos níveis de energia

$$\vec{M} = \mu \left(N \cdot \frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} \right). \quad (2.8)$$

2.1 DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO - EQUAÇÃO DE BLOCH

A magnetização total pode variar devido à presença de campos eletromagnéticos coerentes e aos processos de relaxação intrínsecos do sistema. Na presença de um pulso de radiofrequência induzido denominado $\vec{B}_1$, a magnetização pode variar tanto em amplitude quanto em orientação, tirando o sistema do equilíbrio. Neste caso, o pulso de radiofrequência pode ser decomposto em duas ondas eletromagnéticas circularmente polarizadas com frequências ω_0 e $-\omega_0$, cujo campo magnético se encontra no plano perpendicular à $\vec{B}_0$. Desta maneira, uma dessas frequências se encontra em ressonância com os *spins* e a outra não. Escolhendo um referencial girante com velocidade angular ω_0 , observa-se a situação ilustrada na figura 2.2, onde o campo de radiofrequência encontra-se em estado estacionário em relação a este referencial proposto.

Figura 2.2 - Rotação da magnetização devido a aplicação de um campo de radiofrequência $\vec{B}_1$ no plano perpendicular ao campo $\vec{B}_0$.

Nesta situação, a aplicação do pulso de radiofrequência provoca um torque na magne-

tização do sistema rotacionando-a de um ângulo θ , que está relacionado com a duração do pulso da forma que segue:

$$\theta = \gamma B_1 \Delta t \quad (2.9)$$

Os efeitos dos campos aplicados e dos fenômenos de relaxação, que serão discutidos posteriormente, sobre a magnetização do sistema, são descritos pela equação de Bloch que foi estabelecida fenomenologicamente em 1946^{30–32}.

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{B} \times \vec{M} - \frac{(M_0 - M_z) \hat{z}}{T_1} - \frac{M_x \hat{x} + M_y \hat{y}}{T_2} + D \nabla^2 \vec{M}, \quad (2.10)$$

onde o primeiro termo, à direita, refere-se à ação do campo magnético sobre a magnetização, o segundo aos processos de relaxação longitudinal, cujo tempo característico é dado por T_1 , o terceiro aos processos de relaxação transversal, cujo tempo característico é dado por T_2 , e o último descreve os processos de difusão.

2.2 TEORIA DA RELAXAÇÃO EM LÍQUIDOS

Antes de discutir os processos de relaxação em meios complexos tais como aqueles que se encontram no interior de meios porosos, é necessário discutir um modelo de relaxação básico que ocorre em meios líquidos isotrópicos, levando-se em conta apenas a interação homonuclear, conhecido como modelo BPP, devido aos seus propositores N. Bloembergen, E. M. Purcell e R. V. Pound³³.

A relaxação de spin nuclear em líquidos deve-se à interação de um núcleo magnético com campos magnéticos ou gradientes de campo elétrico produzidos por entidades magnéticas (núcleos magnéticos, elétrons desemparelhados e impurezas paramagnéticas) ou ainda íons localizados em sua vizinhança, cujas amplitudes efetivas na direção do campo magnético, e frequências de oscilação no plano transversal, dependem da dinâmica molecular. A dinâmica desses núcleos pode ser descrita, em primeira aproximação, considerando seus movimentos seguindo o modelo Browniano rotacional. O processo de relaxação será descrito apenas para o caso da interação dipolar homonuclear. A figura 2.3 ilustra este modelo baseado em simetria esférica.

Segundo a teoria do movimento Browniano de Debye, uma molécula de água líquida, por exemplo, tem a direção do movimento continuamente alterado por colisões aleatórias. Dessa

Figura 2.3 - Descrição de um movimento ao acaso de um dipolo magnético em relação ao outro, com $\mathbf{B}_0$ aplicado na direção $\hat{z}$.

maneira o movimento de um núcleo com relação a outro, fixo no centro de uma esfera, é um percurso ao acaso na superfície dessa esfera entre os pontos A e B, ver figura 2.3. A probabilidade de um núcleo estar em B no instante t após ter partido de A, é governada pela equação de difusão:

$$\frac{1}{\mathcal{D}} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla^2 \rho, \quad (2.11)$$

onde $\mathcal{D}$ é o coeficiente de difusão esférica ou rotacional.

A solução da equação (2.11) é dada por uma expansão em harmônicos esféricos como segue:

$$\rho(\theta, \phi, t) = \sum_{l,m} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-\mathcal{D}l(l+1)t}. \quad (2.12)$$

A relaxação do sistema é dependente do tempo em que os núcleos, em média, sentem a ação do campo produzido pelos núcleos vizinhos, este tempo é denominado tempo de correlação. Para determinar o tempo de correlação médio de um sistema de spins nucleares, deve-se levar em conta a interação dipolar entre o momento magnético μ_1 e o campo magnético devido ao movimento do dipolo μ_2 cujo o Hamiltoniano truncado é dado por:

$$\mathcal{H}_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi^2 r^3} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \equiv \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2}{4\pi^2 r^3} Y_{20}, \quad (2.13)$$

sendo $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, considerando um sistema homonuclear. Note que a interação entre dipolos

envolve o esférico harmônico de segunda ordem ($l = 2$).

Utilizando a expressão (2.12) e tomando-se a média estatística de $\mathcal{H}_{DD}$, é possível mostrar que:

$$\overline{\mathcal{H}_{DD}(t)} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4\pi^2 r^3} e^{-t/\tau_c}, \quad (2.14)$$

onde $l(l+1) = 6$ e $\tau_c = (6\mathcal{D})^{-1}$.

Levando em conta o modelo de difusão de Einstein, o tempo de correlação τ_c depende da viscosidade e da temperatura segundo a equação que segue:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}. \quad (2.15)$$

onde a é o raio do núcleo, supostamente esférico, e η é a viscosidade do meio onde ele se move.

2.2.1 O MODELO BPP - MODELO DE DOIS NÍVEIS

O modelo **BBP** é baseado na teoria das perturbações dependentes do tempo, que são provocadas pela movimentação dos núcleos em uma dada vizinhança do sistema, para calcular as probabilidades de transição de estados.

O Hamiltoniano correspondente ao efeito Zeeman para um núcleo de spin $1/2$ é dado por:

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (2.16)$$

Na presença do campo local $V(t)$, gerado pela movimentação dos spins vizinhos, o Hamiltoniano perturbado é dado por:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(t). \quad (2.17)$$

Supondo um sistema de dois níveis, onde ψ_α e ψ_β são os estados de spin dos núcleos magnéticos, com energias E_α e E_β perturbadas pelo potencial $V(t)$, a matriz de perturbação é dada como segue:

$$V(t) = \begin{bmatrix} V_{\alpha\alpha}(t) & V_{\alpha\beta}(t) \\ V_{\beta\alpha}(t) & V_{\beta\beta}(t) \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Os elementos diagonais da matriz $V_{ij} = \int \psi_i^\dagger V \psi_j d\tau$ produzem flutuações dependentes

do tempo nas energias E_α e E_β , enquanto os elementos fora da diagonal induzem transições entre eles, como mostrado no diagrama de níveis de energia da figura 2.4.

Figura 2.4 - Diagrama de um sistema de dois níveis E_α e E_β sujeito a uma perturbação $V(t)$.

A partir da equação de Schrödinger dependente do tempo, mostra-se que a probabilidade de um sistema no estado fundamental ψ_α no instante $t = 0$ transitar para o estado excitado ψ_β num tempo $t > 0$ é dada por:

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{\alpha\beta}|^2 \int_0^t dt' \int_{-t}^{t-t'} f(t+\tau) f(t') e^{i\omega_0\tau} d\tau, \quad (2.19)$$

onde $f(t)$ mede a variação temporal de $V(t)$, tem média nula e média r.m.s. unitária.

Como $f(t)$ é uma função aleatória de média nula, a média estatística em relação a t' tem um valor definido dado por:

$$G(\tau) = f(t+\tau)f(t'), \quad (2.20)$$

denominada função de autocorrelação, que para tempo longos, é independente do tempo.

Dessa maneira é possível definir a densidade espectral quando $t \rightarrow \infty$ a partir da transformada de Fourier da função de autocorrelação $G(\tau)$,

$$J(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega_0\tau} d\tau, \quad (2.21)$$

e com isso a taxa de probabilidade de transição do estado $\alpha \rightarrow \beta$ que se resume a:

$$\frac{d}{dt} P_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{\alpha\beta}|^2 J(\omega_0), \quad (2.22)$$

A função de autocorrelação é considerada uma função memória, pois mede quanto tempo uma propriedade de um sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas. Esta função tem valor elevado para tempos curtos e decai para zero a medida que τ aumenta, sendo possível definir um tempo de correlação τ_c para o movimento molecular em que $G(\tau)$ decai exponencialmente para zero. Assim, a densidade espectral tem a forma de uma Lorentziana e a equação (2.22) assume a seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}P_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{\alpha\beta}|^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2}. \quad (2.23)$$

Os tempos de relaxação estão relacionados com a matriz de perturbação (2.18) e, utilizando teoria das perturbações e a equação de Bloch (2.10), é possível mostrar que:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} |\overline{V_{\alpha\beta}}|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2}, \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{2\pi^2}{\hbar^2} |\overline{V_{\alpha\alpha} - V_{\beta\beta}}|^2 2\tau_c, \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \quad (2.26)$$

Em prática as perturbações dos níveis de energia resultante dos campos magnéticos locais fracos $\mathbf{h}(t)$ provenientes do movimento Browniano. Dessa maneira é possível escrever o potencial perturbativo $V(t)$ em termos deste campo local que atua sobre o dipolo $\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I}$:

$$V(t) = -\gamma\hbar \sum_{q=x,y,z} I_q h_q(t). \quad (2.27)$$

Uma vez que o movimento Browniano é isotrópico obtém-se as seguintes expressões para os tempos de relaxação:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{3} \gamma^2 \overline{h^2} \left[\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} \right], \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{3} \gamma^2 \overline{h^2} \left[\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} \right], \quad (2.29)$$

para um modelo de dois níveis.

Comparando as equações (2.28) e (2.29), nota-se que $T_1 = T_2$ quando τ_c for suficientemente curto de modo que $\omega_0\tau_c \ll 1$ o que acontece em fluidos de baixa viscosidade.

A relaxação é um fenômeno que depende principalmente do acoplamento com a rede e além

da interação dipolar descrita até aqui. Contudo, existem outras interações que contribuem para a geração de campos locais que permitem a troca de energia entre os núcleos. Estes processos são: interação magnética dipolar, deslocamento químico, acoplamento escalar, spin-rotação e quadrupolo elétrico, dos quais em líquidos constituídos apenas por spins $1/2$ as interações dipolares homo e/ou heteronuclear são as mais importantes.

2.3 MEDIDAS DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO

Os fenômenos de relaxação da magnetização dos spins nucleares nos experimentos de RMN, são descritos fenomenologicamente pela equação de Bloch (2.10) e, como foi visto, os mecanismos de relaxação são dependentes da interação do núcleos magnéticos com os campos locais flutuantes na amostra.

O experimento mais simples possível em RMN é baseado numa sequência de pulso único, com duração suficiente para rotacionar a magnetização de 90° , seguido da aquisição do sinal de radiofrequência produzido pela precessão da magnetização durante o processo de relaxação, também conhecido como *Free Induction Decay* (FID). A magnitude do FID decai exponencialmente como ilustrado na figura 2.5, que descreve a sequência de pulso único.

Figura 2.5 - Sequência de pulso único para um sistema homonuclear num campo não homogêneo.

O decaimento do FID está relacionado ao tempo de relaxação transversal T_2 , porém, além da interação dos núcleos com os campos locais, seu decaimento é acelerado devido ao campo B_0 não ser perfeitamente homogêneo. Este efeito faz com que o tempo de decaimento da magnetização dependa de uma componente adicional, que está relacionada com a não homogeneidade do campo. Desta maneira, o tempo de relaxação do FID, denominado T_2^* ,

relaciona-se com T_2 de acordo com a expressão que segue:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2}, \quad (2.30)$$

onde ΔB_0 é o desvio de B_0 devido ao campo heterogêneo.

A equação (2.30) mostra que o tempo de relaxação do FID não depende apenas de propriedades intrínsecas da amostra, fazendo com que os spins tenham frequências de precessão ligeiramente diferentes ao longo da amostra. Esta é uma particularidade técnica do magneto difícil de corrigir plenamente, o que torna o FID ineficiente para determinação dos tempos de relaxação.

2.3.1 TEMPO DE RELAXAÇÃO TRANSVERSAL T_2

O fenômeno de relaxação transversal está relacionado a perda de coerência da magnetização no plano transversal, devido à presença de campos locais, somado à interações dipolares homonucleares, que induzem flutuações na interação Zeeman dos núcleos observados. A partir da equação de Bloch (2.10) o decaimento da magnetização transversal é descrito pela seguinte expressão:

$$M_{\perp}(\tau_2) = M_0 \left(e^{-\tau_2/T_2^*} \right), \quad (2.31)$$

sendo M_0 a magnetização inicial da amostra. Os efeitos da relaxação transversal são ilustrados na figura 2.6. Porém, esta propriedade não pode ser mensurada através do FID que, além da influência das flutuações de campo local na amostra, sofre uma aceleração do decaimento devido o campo B_0 não homogêneo como indicado na equação (2.30).

Figura 2.6 - Devido a interação com *spin-spin*, somado a não homogeneidade de campo, os spins precessionam com velocidades diferentes causando uma perda de coerência no plano transversal ao campo B_0 .

Em 1950, Erwin Hahn³⁴ propôs um experimento capaz de medir o tempo de relaxação transversal T_2 evitando os efeitos do campo magnético não homogêneo, o qual ficou conhecido como spin-eco. Originalmente, o experimento de spin-eco proposto por Hahn foi concebido a partir de dois pulsos de 90° separados por um intervalo $\tau_2 < T_2$. Posteriormente, em 1954, os pesquisadores H. Y. Carr e E. M. Purcell³⁵, baseado na proposta de Hahn para a medida de T_2 , propuseram uma modificação que consiste na substituição do segundo pulso de 90° por um pulso de 180° , obtendo assim, uma maior intensidade do eco, como indicado na figura 2.7.

Figura 2.7 - Diagrama ilustrativo do fenômeno de spin-eco. Após um pulso de 90° a deixa-se o sistema relaxar por um período τ_2 . Aplica-se então um pulso de 180° invertendo a direção dos spins, porém preservando suas velocidades angulares, gerando assim a refocalização dos mesmos após um novo período τ_2 .

O primeiro pulso rotaciona a magnetização de 90° . Esta por sua vez sofre os efeitos de relaxação devido à interação com os campos dipolares locais e da não-homogeneidade do campo B_0 , perdendo coerência no plano transversal. Após um tempo τ_2 , aplica-se um segundo pulso que gira a magnetização de um ângulo de 180° com relação ao eixo de aplicação do pulso. Isso faz com que os spins mudem suas fases, porém suas velocidades são mantidas, fazendo com que eles se reencontrem após um intervalo τ_2 caracterizando a refocalização. Neste ponto, os efeitos da não-homogeneidade do campo B_0 são cancelados. Contudo, a magnetização no instante da refocalização não tem a mesma intensidade observada após o pulso de 90° , pois o sistema sofreu os efeitos dos campos dipolares locais. O resultado deste experimento é ilustrado na figura 2.8.

Além da substituição do segundo pulso de 90° por um de 180° , Carr e Purcell propuseram que a medida de T_2 fosse realizada com a aplicação de um trem de pulsos de 180° , separados por um intervalo de $2 \times \tau_2$. Exatamente no centro destes intervalos ocorre o máximo da refocalização, que é então adquirido (vide figura 2.9).

Dessa maneira, é possível medir T_2 em um único experimento. Além disso, em líquidos,

Figura 2.8 - Sequência de spin-eco.

Figura 2.9 - Sequência proposta por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), permite medir o tempo de relaxação transversal evitando os efeitos da não homogeneidade do campo principal B_0 .

os efeitos da difusão molecular na intensidade do eco são minimizados, pois a defasagem e a recuperação de fase ocorrem em intensidades do campo B_0 com diferença tão menores quanto mais curto o valor do tempo ao eco. Posteriormente, S. Meiboom e D. Gill³⁶, contribuíram com o trabalho de Carr e Purcell introduzindo o conceito de que os pulsos de 90° e 180° deveriam estar defasados de 90° , eliminando os efeitos de imperfeições nos pulsos de 180° . Desde então, esta sequência de pulsos ficou conhecida como CPMG.

2.3.2 TEMPO DE RELAXAÇÃO LONGITUDINAL T_1

O processo de recuperação da magnetização ao longo do campo B_0 é denominado relaxação longitudinal. Este processo envolve a transferência do excesso de energia magnética, recebida do pulso de radiofrequência, do estado excitado para a rede.

Devido à configuração da sonda em um experimento de RMN, a medida da magnetização longitudinal é feita de maneira indireta. Tal procedimento é realizado através de sequências de pulsos que retiram a magnetização do equilíbrio, zerando-a ou invertendo-a, após um

período de relaxação do sistema $\tau_1 \leq 5 \times T_1$, mede-se a evolução do sistema transferindo a magnetização ao longo do campo B_0 para o plano de detecção, aplicando-se um pulso de 90° .

Uma das formas de se medir o tempo de relaxação longitudinal é a partir do experimento denominado inversão-recuperação (IR). Tal experimento consiste num pulso inicial de 180° e, após um intervalo τ_1 , um pulso de 90° para a detecção da magnetização, como esquematizado na figura 2.10.

Figura 2.10 - Sequência de inversão-recuperação, utilizada para medir o tempo de relaxação longitudinal.

O perfil de inversão de fase de magnetização ao longo do eixo z é obtido através da repetição do experimento N vezes com diferentes tempos de separação entre os pulsos τ_1 . Com a intensidade do primeiro ponto do sinal, obtido em fase, constrói-se o perfil de recuperação do sinal associando este valor ao tempo τ_1 . Neste experimento, a expressão que descreve a recuperação da magnetização é dada por:

$$M_{\parallel}(\tau_1) = M_0 (1 - 2e^{-\tau_1/T_1}), \quad (2.32)$$

sendo M_0 a magnetização inicial da amostra.

Outro experimento utilizado para medir T_1 é o denominado saturação-recuperação (SR), que consiste na substituição do pulso de inversão no experimento anterior por um trem de pulsos, com o objetivo de saturar a magnetização, tornando-a nula na direção z . Com o sistema saturado, após um tempo de recuperação τ_1 , aplica-se um pulso de 90° projetando a magnetização no plano de detecção. A sequência é ilustrada na figura 2.11.

Assim como no experimento de inversão-recuperação, repete-se o experimento N vezes variando o tempo de recuperação τ_1 e, com os sinais adquiridos em fase, associa-se o valor inicial da magnetização de cada repetição com o tempo τ_1 . Dessa maneira, a expressão que

Figura 2.11 - Sequência de saturação-recuperação, utilizada para medir o tempo de relaxação longitudinal.

descreve a recuperação da magnetização neste experimento é dada por:

$$M_{\parallel}(\tau_1) = M_0 (1 - e^{-\tau_1/T_1}). \quad (2.33)$$

2.3.3 SEQUÊNCIAS PARA MEDIDAS DE DIFUSÃO

As primeiras propostas de observação de efeitos de difusão em experimentos de RMN remontam aos trabalhos pioneiros de Hahn sobre ecos de spin³⁴. Nesses trabalhos, a aplicação de gradientes de campo magnético constantes no tempo já mostravam a viabilidade de medidas de difusão em RMN. No entanto, a consolidação da RMN nessa área só ocorreu após a proposta de Stejskal e Tanner do uso de gradientes pulsados³⁷.

Nas sequências de difusão, as variáveis de controle são o tempo de pulso do gradiente δ e o intervalo de difusão Δ entre os pulsos de gradiente de desfocalização e refocalização (vide figura 2.12). Devido a restrições instrumentais, a área dos gradientes é limitada a um valor máximo e o valor de Δ é limitado por T_2 . Estes dois fatores prejudicam a sensibilidade da medida do coeficiente de difusão $\mathcal{D}$ impondo um limite mínimo para esse parâmetro ($\mathcal{D}_{min}$)³⁸. O fato do coeficiente $\mathcal{D}_{min}$ ser limitado por T_2 na sequência de Stejskal-Tanner, pode fazer com que a mesma se torne inviável na caracterização dos líquidos muito viscosos e materiais heterogêneos tratados neste estudo, nos quais a relaxação transversal pode ser da ordem de poucos milissegundos. Uma alternativa a esse problema é o uso da sequência de eco estimulado³⁹, ou “*Pulsed Field Gradient Stimulated Echo (PFG-STE)*”, em que, durante o tempo de difusão, a magnetização é “armazenada” ao longo da direção z , fazendo com que a mesma decaia preponderantemente com o tempo T_1 . A perda de 50% da amplitude, comparada à sequência de Stejskal-Tanner, é típica do sinal de eco estimulado. Entretanto,

2.4 TEORIA DA RELAXAÇÃO DE LÍQUIDOS EM MATERIAIS POROSOS

A dinâmica molecular dos líquidos faz com que as moléculas percorram razoáveis distâncias durante um experimento de **RMN**, permitindo que as mesmas interajam com a superfície dos poros, ou mesmo migrem para outros poros. Estas superfícies, por sua vez, são responsáveis pela modificação das propriedades de relaxação dos líquidos, alterando assim com os valores de T_1 e T_2 , porém, não da mesma forma.

Os processos de relaxação atuam em paralelo e assim, o tempo de relaxação T_1 é o resultado da soma do inverso de suas contribuições. Neste caso, a interação com os campos locais devido a dinâmica do líquido e a interação com a superfície do poro resulta em um T_1 total dado por:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{superfície}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{bulk}} \quad (2.35)$$

Em contrapartida, além das interações com a superfície do poro e devido à dinâmica molecular do líquido, o tempo de relaxação T_2 depende da interação com os gradientes de campo magnético estático presentes no sistema, proveniente do contraste de susceptibilidade magnética entre a fase sólida e líquida da amostra. Para líquidos no *bulk* esta contribuição é dada por³⁵:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{difusão}} = \frac{\mathcal{D}(\gamma GT_E)^2}{12}, \quad (2.36)$$

sendo $\mathcal{D}$ o coeficiente de difusão, γ a razão giromagnética do núcleo e G o gradiente de campo magnético.

Devido à contribuição da difusão na presença de um gradiente, o tempo de relaxação transversal é constituído de três mecanismos que operam em paralelo, obtendo assim a seguinte expressão para T_2 :

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{superfície}} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{bulk}} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{difusão}} \quad (2.37)$$

Em geral, os processos de relaxação *bulk* de líquidos e gases, quando confinados em um meio poroso, são desprezíveis comparado com as interações fluido-sólido, sendo estas interações determinantes para a relaxação de líquidos em materiais porosos^{43,44}.

Estes mecanismos de relaxação fluido-sólido podem se encontrar em dois regimes distintos:⁴⁵⁻⁴⁸

difusão rápida: quando o decaimento da magnetização macroscópica é controlado pela relaxação dos núcleos com a superfície, ou seja, o processo de relaxação superficial é mais lento que o processo de difusão do fluido.

difusão lenta: quando o decaimento da magnetização macroscópica é controlada pelo transporte de spins até a superfície, em geral cada núcleo relaxa em seu primeiro contato com a superfície.

No regime de difusão rápida, o decaimento da magnetização em um único poro é regido por uma função mono-exponencial e depende apenas da razão superfície/volume, não levando em conta a morfologia do mesmo. Na ausência de outros mecanismos as contribuições dos tempos de relaxação devido às interações com as paredes em um único poro é dado por:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{superfície}} = \rho_1 \left(\frac{S}{V}\right)_{\text{poro}} \quad (2.38)$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{superfície}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)_{\text{poro}} \quad (2.39)$$

onde $\rho_{1|2}$ é uma constante denominada relaxatividade superficial ($\mu\text{m}/s$) do material poroso.

Já no regime de difusão lenta, existe uma distribuição espacial não-uniforme da magnetização dentro do poro, resultado num decaimento multi-exponencial relativo à um único poro, o qual depende de sua morfologia⁴⁵.

Os regimes podem ser distinguidos experimentalmente através de medidas realizadas em diferentes temperaturas, pois o regime de difusão lenta tem forte dependência com a temperatura⁴⁹.

Além dos mecanismos da seção 2.2, um líquido confinado em um poro apresenta outros possíveis mecanismos de interação dos núcleos em fluido que agora podem interagir com a superfície do poro, e assim, contribuir significativamente com os valores dos tempos de relaxação T_1 e T_2 .

A figura 2.13 ilustra algumas das possíveis interações que um núcleo magnético, em movimento tipicamente Browniano, pode encontrar ao percorrer todo o espaço livre do poro,

interagindo com a superfície e com outros núcleos que podem estar presentes no líquido em questão.

Figura 2.13 - Núcleo magnético **H** em movimento Browniano dentro de um poro sujeito às interações com os possíveis mecanismos encontrados nos poros. O núcleo pode tanto interagir com o líquido, físico-quimicamente ativo, quanto com a superfície das paredes, devido à presença de possíveis impurezas de natureza ferro e paramagnéticas.

Acoplamento dipolar homonuclear: Este é o principal mecanismo de relaxação em fluidos como a água, sendo regido pela movimentação dos núcleos na amostra. A presença de uma superfície sólida aumenta a taxa de relaxação pois reduz a frequência do movimento molecular^{50,51}.

Relaxação cruzada com outros spins nucleares: Spins nucleares residentes em moléculas que estão fixadas numa superfície têm tempos de relaxação curtos. Os spins fixos então podem relaxar com eficiência os spins das moléculas itinerantes. Todo spin nuclear pode relaxar através deste mecanismo, mas as interações próton-próton são as mais fortes⁵².

Íons paramagnéticos e ferromagnéticos: A interação com os momentos magnéticos dos spins eletrônicos são aproximadamente três ordens de grandeza maiores do que as interações com os spins nucleares, dominando assim a relaxação nuclear mesmo que em baixas concentrações.⁵³ Porém, estas impurezas paramagnéticas devem estar nas superfícies dos poros para as interações se tornarem efetivas.

Elétrons livres: A relaxação paramagnética não necessita da presença de um íon paramagnético. Defeitos na formação cristalina do material poroso pode ser populado por spins eletrônicos desemparelhados, os quais podem com eficiência relaxar os spins nucleares.⁵⁴

RELAXAÇÃO E TAMANHO DOS POROS

Considerando um fluido em regime de difusão rápida contido num material poroso, de acordo com a equação (2.39), este terá tempos de relaxação tão curtos quanto menores as dimensões dos poros, fato ilustrado na figura 2.14(a). O método de caracterização dos meios porosos neste trabalho considera que uma amostra porosa seja constituída por um conjunto de poros desconectados e que o regime de relaxação seja limitado à superfície, em que o decaimento da magnetização de cada um dos poros é mono-exponencial e dependente apenas da razão superfície/volume. Um material poroso, salvo aqueles concebidos artificialmente, tem uma distribuição bem larga de tamanho de poros e, de acordo com a relação tempo de relaxação/tamanho do poro, o decaimento da magnetização é dado pela soma de exponenciais com tempos de relaxação diferentes, assim como ilustrado na figura 2.14(b).

Figura 2.14 - Relação do decaimento dos sinais de RMN com o tamanho dos poros:
a) Quanto menor o tamanho do poro mais curto é o tempo de relaxação;
b) Devido a variação do tamanho dos poros ao longo da amostra, o sinal de RMN tem um formato multi-exponencial.

Este fato implica que a evolução da magnetização nos experimentos de IR, SR e CPMG seja descrito de forma mais geral pelas equações:

Inversão e recuperação

$$M_{\parallel} = \int_{T_{min}}^{T_{max}} g(T_1) (1 - 2e^{-t/T_1}) dT_1 \quad (2.40)$$

Saturação e recuperação

$$M_{\parallel} = \int_{T_{min}}^{T_{max}} g(T_1) (1 - e^{-t/T_1}) dT_1 \quad (2.41)$$

CPMG

$$M_{\perp} = \int_{T_{min}}^{T_{max}} g(T_2) (e^{-t/T_2}) dT_2, \quad (2.42)$$

sendo $g(T_i)$ a distribuição dos tempos de relaxação.

Analisando as equações (2.40), (2.41) e (2.42), é possível fazer uma analogia com a transformada de Laplace e, dessa maneira, a determinação da distribuição dos tempos de relaxação é realizada a partir de métodos numéricos da transformada desse tipo.

CAPÍTULO 3

TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE

O fenômeno de relaxação descreve decaimentos, ou recuperações, da magnetização para os fenômenos observados em experimentos de RMN. No caso de sistemas com mais de uma componente desses tempos, tais como materiais porosos descritos na Seção 2.4, o resultado é a soma de um conjunto de decaimentos/recuperações com tempos de relaxação característicos distintos, conhecidos na literatura como decaimentos multi-exponenciais, no caso da relaxação transversal T_2 .

Esta característica multi-exponencial do decaimento da magnetização pode ser descrita através de uma transformada de Laplace, cuja definição é dada pela equação:

$$F(t) = \mathcal{L}[g(s)](t) = \int_0^{\infty} g(s)e^{-ts}ds, \quad (3.1)$$

onde, $F(t)$ é conhecido e está associado ao sinal da magnetização e $g(s)$ relaciona-se com a distribuição dos tempos de relaxação que deve ser determinada. De maneira geral, a solução de (3.1) é um caso particular da classe de equações integrais de Fredholm do primeiro tipo, dada por:

$$F(t) = \mathcal{L}[g(s)](t) = \int_0^{\infty} g(s)k(t, s)ds, \quad (3.2)$$

onde $k(t, s)$ é denominado o núcleo da integral, e é uma função conhecida.

A obtenção da distribuição dos tempos de relaxação é realizada a partir da versão discreta

da equação de Fredholm (3.2)

$$F(t_i) = \mathcal{L}[f(s)](t_i) = \sum_{j=0}^N g(s_j)k(t_i, s_j), \quad (3.3)$$

uma vez que o conjunto de dados de RMN são discretos, ou seja, deve ser considerado uma outra abordagem no tratamento do problema.

De maneira geral, o conjunto de dados da magnetização adquirido num experimento de RMN pode ser representado pela equação (3.3) associada a um ruído branco ε_i , como na expressão que segue:

$$M(t_i) = \sum_{j=0}^N g(s_j)k(t_i, s_j) + \varepsilon_i \quad (3.4)$$

e dessa maneira, o procedimento de inversão deste conjunto de dados consiste na minimização da equação dos mínimos quadrados, cuja definição é dada por:

$$\chi^2 = \|M(t) - F(t)\|^2, \quad (3.5)$$

onde $M(t)$ é o vetor de magnetização da equação (3.4).

A solução deste problema não é trivial e pertence à classe dos problemas mal-postos, pois admite infinitas soluções de $g(s)$ que minimizam (3.5) e, desta forma, é necessário a imposição de penalidades e um vínculo de não negatividade $\{g(s) > 0, \forall s\}$, atribuindo à $g(s)$ a característica de distribuição⁵⁵.

3.1 DECOMPOSIÇÃO POR VALORES SINGULARES - DVS

Qualquer matriz $\mathbf{A}_{M \times N}$, onde o número de linhas M é maior ou igual ao seu número de colunas N pode ser escrita como o produto de uma matriz de colunas ortogonais $\mathbf{U}_{M \times N}$, uma matriz diagonal $\mathbf{W}_{N \times N}$ com elementos não negativos e uma matriz transposta de uma matriz ortogonal $\mathbf{V}_{N \times N}$

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T, \quad (3.6)$$

onde as matrizes $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}$ são ortogonais no sentido de que suas colunas são ortonormais:

$$\sum_{i=1}^M U_{ik} U_{in} = \delta_{kn}, \quad (3.7)$$

$$\sum_{n=1}^N U_{jk} V_{jn} = \delta_{kn}, \quad (3.8)$$

ou seja:

$$\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{V}^T \mathbf{V} = \mathbf{1}. \quad (3.9)$$

Dessa maneira é fácil calcular a inversa da matriz $\mathbf{A}$, pois como $\mathbf{U}$ e $\mathbf{V}$ são ortogonais, ou seja, suas inversas são iguais a suas transpostas, e a matriz $\mathbf{W}$ é diagonal, cujo a inversa é outra matriz diagonal contendo o recíproco dos elementos ω_{ii} . Dessa maneira a inversa da matriz $\mathbf{A}$ é dada por:

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{V} \mathbf{W}^{-1} \mathbf{U}^T. \quad (3.10)$$

O único problema que pode ser encontrado aqui é quando um ou mais elementos ω_{ii} forem iguais a **zero**, resultando no aparecimento de singularidades na inversão de $\mathbf{W}$.

Uma maneira de caracterizar o problema de inversão da matriz $\mathbf{A}$ é através da razão entre maior número de ω_{ii} 's e o menor número desse conjunto. A matriz $\mathbf{A}$ é dita singular quando esse valor é infinito, e mal-condicionada quando esse valor é maior do que a precisão do computador.

Para matrizes singulares, os conceitos de espaço nulo e alcance são importantes. Considere o sistema linear de equações dado abaixo:

$$\mathbf{A} \vec{x} = \vec{b}, \quad (3.11)$$

cujas soluções são dadas por:

$$\vec{x} = \mathbf{A}^{-1} \vec{b}. \quad (3.12)$$

Se $\mathbf{A}$ for singular, existe um subespaço de $\vec{x}$, chamado espaço nulo, que é mapeado em **zero** e a dimensão desse espaço é chamada de nulidade de $\mathbf{A}$. Além da nulidade, também existe um outro subespaço de $\vec{b}$ que pode ser alcançado por $\mathbf{A}$, no sentido que alguns elementos de $\vec{x}$ que podem ser mapeados em $\vec{b}$. Este subespaço é chamado de alcance de $\mathbf{A}$ e sua dimensão é denominada posto de $\mathbf{A}$. Neste caso, vale ressaltar que para $\mathbf{A}$ não-singular o posto de $\mathbf{A}$

é dado por N . Sendo assim, na solução da equação (3.11) quando $\mathbf{A}$ é singular substitui-se $1/\omega_{ii}$ por zero quando $\omega_{ii} = 0$.

$$\vec{x} = \mathbf{V} [\text{diag}(1/\omega_{ii})] \mathbf{U}^T \vec{b}. \quad (3.13)$$

Certamente $\vec{x}$ não é solução exata de (3.11), mas entre todas as possíveis soluções para $\vec{x}$, esta será a melhor solução quando calculado a equação dos mínimos quadrados dada pela expressão que segue:

$$r \equiv \chi = \|\mathbf{A}\vec{x} - \vec{b}\|, \quad (3.14)$$

sendo r o resíduo da solução e $\|\cdot\|$ é a norma de Frobenius.

3.2 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO

Como foi dito anteriormente, para estimar a função de distribuição dos tempos de relaxação dos experimentos de CPMG, IR e SR é necessário processar os sinais através da solução de equações que pertencem à classe das equações integrais de Fredholm (3.2), nestes casos, com a substituição de $k(t, s)$ por funções de comportamento exponenciais.

Para tanto, é necessário definir a equação (3.4) com base nas componentes de relaxação para cada um dos experimentos. Sendo assim o sinal obtido pelo trem de pulsos do CPMG é representado pela seguinte somatória:

$$m(t_i) = \sum_{j=1}^N g(T_{2j}) e^{-t_i/T_{2j}} + \varepsilon_i, \quad (3.15)$$

da mesma maneira, o sinal obtido pelo experimento de inversão e recuperação é representado por:

$$m(t_i) = \sum_{j=1}^N g(T_{1j}) \left(1 - 2e^{-t_i/T_{1j}}\right) + \varepsilon_i, \quad (3.16)$$

Ambas as equações (3.15) e (3.16) e podem ser representadas por uma forma matricial dada pela seguinte equação:

$$\vec{m} = \mathbf{K}\vec{g} + \vec{\epsilon}. \quad (3.17)$$

onde $\vec{m}$, $\vec{g}$ e $\vec{\epsilon}$ são os vetores de magnetização, distribuição dos tempos de relaxação e ruído, respectivamente e $\mathbf{K}$ é a matriz $M \times N$ de um dos núcleos que aparecem nas equações (3.15) ou (3.16) e está organizada da seguinte forma:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k(t_1, T_1) & k(t_1, T_2) & \cdots & k(t_1, T_N) \\ k(t_2, T_1) & k(t_2, T_2) & \cdots & k(t_2, T_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k(t_M, T_1) & k(t_M, T_2) & \cdots & k(t_M, T_N) \end{pmatrix}; \quad (3.18)$$

onde os núcleos $k(t_i, T_j)$ são específicos para cada experimento:

$$k(t_i, T_j) = \begin{cases} e^{-t_i/T_{2j}} & \text{para CPMG} \\ (1 - 2e^{-t_i/T_{1j}}) & \text{para IR} \end{cases} \quad (3.19)$$

3.2.1 MINIMIZAÇÃO DO ERRO QUADRADO MÉDIO

Todo o problema se resume na minimização do erro quadrático que é definido pela seguinte expressão:

$$\chi^2 = \|\vec{m} - \mathbf{K}\vec{g}\|^2. \quad (3.20)$$

Este problema não tem solução exata e, além disso, pertence à classe dos problemas mal-postos que admitem infinitas soluções e portanto é necessário a imposição de vínculos para obter-se a informação desejada. Para tanto, é utilizado o método da regularização desenvolvida por pelo matemático russo A.N. Tikhonov⁵⁶, que inclui uma penalização à equação (3.20) no intuito de evitar os detalhes excessivos provenientes do ruído⁵⁵. Assim a equação que deve ser minimizada tem a seguinte forma:

$$\min \{ \|\vec{m} - \mathbf{K}\vec{g}\|^2 - \alpha \|\vec{g}\|^2 \}, \quad (3.21)$$

onde α é o parâmetro de regularização. Penalizações comumente utilizadas são: quadrado das amplitudes, inclinação (primeira diferença) e curvatura (segunda diferença). Entretanto, na solução do problema de determinação dos tempos de relaxação, é utilizado apenas o termo referente a suavização de curvatura⁵⁵, onde posteriormente, é aplicado em conjunto com o

vínculo de não negatividade da solução e com a imposição de valor nulo nas bordas do intervalo de integração. Dessa maneira, resta apenas o termo que segue e deve-se resolver a seguinte equação:

$$\min \left\{ \|\vec{m} - \mathbf{K}\vec{g}\|^2 - \alpha \sum_{i=2}^{M-1} (g_{i-1} - 2g_i + g_{i+1})^2 \right\}. \quad (3.22)$$

Expandido o primeiro termo na equação (3.22), definido pela norma de Frobenius, obtém-se a seguinte expressão:

$$\vec{m}^2 - 2\vec{m}^\dagger \mathbf{K}\vec{g} + \vec{g}^\dagger \mathbf{K}^\dagger \mathbf{K}\vec{g}, \quad (3.23)$$

escrevendo o segundo termo, referente a regularização, em na forma matricial:

$$\alpha \sum_{i=2}^{N-1} \vec{g}^\dagger (\mathbf{V}^{(i)\dagger} \mathbf{V}^{(i)}) \vec{g}, \quad (3.24)$$

onde a matriz $\mathbf{V}^{(i)\dagger} \mathbf{V}^{(i)}$ é dada pela matriz preenchida com zeros e com a submatriz

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 \\ -2 & 4 & -2 \\ 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

centrada na posição (i, i) , como mostrado a seguir:

$$\mathbf{V}^{(i)\dagger} \mathbf{V}^{(i)} = \left(\begin{array}{cc|ccc|cc} 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hline 0 & \dots & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & -2 & 4 & -2 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ \hline \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{array} \right). \quad (3.26)$$

Definindo $\mathbf{K}^\dagger \mathbf{K} = \Omega$ e $\left(\alpha \sum_{i=2}^{N-1} \mathbf{V}^{(i)\dagger} \mathbf{V}^{(i)} \right) = \Lambda$, a equação (3.22) é resumida a seguinte

forma:

$$\min \{ \vec{m}^2 - 2\vec{m}^\dagger \mathbf{K} \vec{g} + \vec{g}^\dagger \mathbf{\Omega} \vec{g} + \vec{g}^\dagger \mathbf{\Lambda} \vec{g} \}. \quad (3.27)$$

Para minimizar a equação (3.27) toma-se o gradiente com relação a $\vec{g}$ e o iguala à zero, obtendo à seguinte expressão:

$$\mathbf{\Omega} \vec{g} + \mathbf{\Lambda} \vec{g} = \vec{y}, \quad (3.28)$$

de tal maneira que

$$\vec{g} = (\mathbf{\Omega} + \mathbf{\Lambda})^{-1} \vec{y}. \quad (3.29)$$

Entretanto, a matriz $(\mathbf{\Omega} + \mathbf{\Lambda})$ é singular e, dessa maneira, sua inversão é realizada através do método de DVS, afim de determinar a melhor solução possível da equação (3.29), segundo a equação dos mínimos quadrados.

A imposição da não-negatividade da solução é realizada de maneira iterativa. Uma vez obtida a solução de $\vec{g}$ procura-se as componentes (i) , tais que $g(s_i) < 0$, e adiciona-se um número positivo elevado aos elementos (i, i) da matriz $\mathbf{\Lambda}$. Repete-se a operação até que a solução $\vec{g}$ se estabilize, contendo apenas valores positivos. Em geral esse procedimento converge entre 10 e 15 iterações. Da mesma maneira, somam-se valores positivos elevados aos elementos $(1, 1)$ e (N, N) de $\mathbf{\Lambda}$ para se impor valores nulos as bordas do intervalo de integração.

É imprescindível ressaltar que este procedimento não garante a não-negatividade de todos os termos de $\vec{g}$, porém, os valores negativos restantes são tão pequenos que podem ser desprezados.

3.2.2 ESCOLHA DO PARÂMETRO DE REGULARIZAÇÃO (α)

O procedimento descrito para a solução da equação (3.22) é realizado com α arbitrário, porém é necessário determinar o melhor parâmetro de suavização. A escolha de α é feita a partir de um conjunto pré-determinado de valores deste parâmetro, por exemplo valores entre $0 - 10^5$ com passos de potência de 10. Após calculadas as distribuições para cada um deles, calcula-se o mínimo quadrado médio (vide equação (3.5)). O resultado das distribuições pode ser observado na figura 3.1, onde pode ser observado o alargamento de $g(T)$ a medida que α

cresce.

Figura 3.1 - Alargamento da distribuição dos tempos de relaxação em função do parâmetro de regularização α .

Na escolha de α é levado em consideração uma certa subjetividade. Obtidos os resultados da equação (3.5) para cada um dos α 's, deve-se compará-los e escolher o maior erro entre os melhores resultados, procedimento conhecido como princípio da parcimônia^{57,58}. O resultado da variação do erro quadrático médio em relação aos valores de α , resultante da figura 3.1, é mostrado na figura 3.2.

Figura 3.2 - Erro quadrático médio em função do parâmetro de regularização.

O erro quadrático (χ^2) de um conjunto de dados processados varia dependendo sua relação sinal ruído (S/N) em conjunto com os componentes presentes no sinal e, portanto, podem ocorrer flutuações para α 's pequenos, uma vez que o ajuste se torna mais sensível. Dessa

maneira, a a escala do erro a ser avaliada é dependente da curva apresentada na figura 3.2, na qual tais flutuações seja da ordem de de 1% dos valores de χ^2 para o maior α escolhido.

3.3 PROGRAMA E INTERFACE GRÁFICA

Para utilização destes conceitos aqui discutidos, todos os cálculos e interface gráfica foram implementados em linguagem Python* em conjunto com a biblioteca Qt-4.6 da Nokia™, e matplotlib para criar a estrutura com os botões, menus, tabela, área de comentários e área de apresentação dos gráficos que ajudam o usuário na manipulação dos dados a serem processados, assim como os resultados do processamento. A interface de gráfica do programa é mostrada na figura 3.3

Figura 3.3 - Interface gráfica do programa de inversão de Laplace.

Essa ferramenta já faz parte da rotina de outros projetos desenvolvidos no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) e o programa se encontra em no último estágio do processo de registro de software junto ao Instituto nacional da Propriedade Industrial (INPI), com o total apoio da agência USP Inovação.

3.4 TRANSFORMADA INVERSA DE LAPLACE 2D

Da mesma maneira que no tratamento dos dados unidimensionais, a obtenção da distribuição dos tempos de relaxação $g(T_1, T_2)$ é realizada através da minimização da equação do erro quadrático médio, que na forma matricial é dado pela seguinte expressão:

$$\chi^2 = \|\vec{m} - \mathbf{K}_0 \vec{g}\| \quad (3.30)$$

cujos dados da magnetização são lexicograficamente reorganizados no vetor $\vec{m}$ de acordo com $\mathbf{K}_0$, que é definido pelo produto tensorial $\mathbf{K}_1 \otimes \mathbf{K}_2$ das matrizes referentes aos núcleos dos experimentos **IR** e **CPMG**. O vetor $\vec{g}$ é a distribuição dos tempos de relaxação bidimensional, o qual deve ser determinado, e também está organizado de acordo com a ordem estabelecida por $\mathbf{K}_0$.

Entretanto, a minimização da equação (3.30) através do método discutido na Seção 3.2 é um procedimento relativamente custoso em paradigmas sequenciais de programação, já que este agora envolve matrizes $\mathbf{K}_0$ tipicamente da ordem $[200000 \times 10000]$, que ocupa aproximadamente 16,0 GBytes de memória para sua alocação.

O problema do custo computacional foi resolvido de maneira elegante em 2002, na colaboração entre os pesquisadores Lalitha Venkataramanan, Yi-Qiao Song e Martin D. Hürlimann⁵⁹. Neste trabalho, foi utilizado o método de **DVS** para extrair os componentes principais dos núcleos $\mathbf{K}_1$ e $\mathbf{K}_2$ e, a partir destes, o conjunto de dados da magnetização pode ser compactado, aliviando a carga do processamento dos dados.

3.5 MEDIDAS DO TEMPO DE RELAXAÇÃO

Os resultados aqui apresentados visam mostrar a eficiência do programa de determinação da distribuição dos tempos de relaxação em alguns dados simulados e em dados experimentais de materiais porosos distintos. Todos os dados experimentais foram obtidos com o espectrômetro DISCOVERY[®] produzido pela empresa TECMAG[™], em conjunto com o magneto de 2 MHz mostrado na figura 3.4.

Figura 3.4 - Ilustração do magneto resistivo construído no laboratório.

3.5.1 MULTI EXPONENCIAIS

Os primeiros testes do método de determinação dos tempos de relaxação foram realizados utilizando funções multi exponenciais simuladas, sem adição de ruído e com componentes bem determinadas. Como pode ser visto na figura 3.5, os resultados obtidos em funções de até quatro componentes são muito bons, recuperando os valores dos tempos de relaxação que compunham as funções.

Figura 3.5 - Multi exponenciais com tempos de relaxação bem definidos, dados com 2, 4 e 6 componentes.

Entretanto, o processamento do conjunto de dados de seis componentes apresenta um alargamento na determinação dos tempos de relaxação, deixando de ser bem determinados. Porém, somadas as amplitudes que os compõem, o valor se aproxima de 1, que foi escolhido para cada componente. Esta é uma característica do método de regularização. A determinação de componentes bem definidas também está limitada pela resolução do espaço dos tempos de relaxação, o qual é formado por valores escolhidos previamente.

Por outro lado, o método se mostra muito eficiente na determinação de distribuições de tempos de relaxação. Esta característica pode ser observada na figura 3.6 que mostra o processamento dados simulados compostos por distribuições gaussiano-logarítmicas descritas pela seguinte expressão:

$$f(T) = A e^{-(\log(T/T_c) \cdot \sigma)^2} \quad (3.31)$$

sendo A a amplitude, T_c o centro da distribuição e σ a largura à meia altura.

Figura 3.6 - Soma de distribuições gaussiano-logarítmicas simuladas para o teste do método desenvolvido. (a) Dados numéricos utilizados nas simulações das multi exponenciais. (b) Resultados do processamento dos dados.

Como pode ser observado na figura 3.6, os resultados obtidos do processamento das multi exponenciais simuladas são excelentes, tanto o valor dos tempos de relaxação quanto a amplitude das distribuição praticamente idênticas. Estes testes mostram a eficiência do método implementado na determinação de distribuições de tempos de relaxação. A mesma eficiência foi observada na determinação de distribuições de tempos de relaxação longitudinal T_1 .

3.5.2 ÁGUA E SULFATO DE COBRE

Realizou-se medidas dos tempos de relaxação transversal T_2 , utilizando a sequência **CPMG** (vide figura 2.9), de soluções aquosas de sulfato de cobre (CuSO_4) que é um agente relaxante, diminuindo T_2 com o aumento da concentração. Foram preparadas três amostras de concentrações diferentes dadas por: 5 mM, 10 mM e 20 mM, as quais foram inicialmente medidas separadamente obtendo assim os valores de T_2 para cada uma delas. Posteriormente mediu-se as mesmas três soluções em um mesmo experimento, porém sem misturá-las, com o objetivo de identificar os valores de T_2 de cada uma das três soluções.

O resultado apresentado na figura 3.7 mostra que o *software* desenvolvido é capaz de determinar os tempos de relaxação do decaimento da magnetização de cada uma das medidas, mesmo com um pequeno deslocamento no resultado da solução de 5 mM, porém sem afetar a identificação de cada uma das amostras.

Figura 3.7 - Espectros de T_2 de soluções aquosas de CuSO₄ a diferentes concentrações medidas separadamente, e posteriormente em um único experimento.

3.5.3 MICRO ESFERAS DE VIDRO

Em outro experimento, foram realizados testes com um meio poroso artificial que consiste em um conjunto de micro esferas de vidro de diâmetro conhecido. Estas estavam encerradas num porta amostra construído de forma a compactá-las, garantindo o contato entre as esferas. Foram utilizados dois grupos de micro esferas, um com diâmetros entre $0,3 - 0,4 \mu m$ e outro com $0,8 - 1,0 \mu m$, realizando-se 4 medidas com estas amostras: cada tipo separadamente, ambos simultaneamente sem misturá-los e ambos os tipos misturados. Os resultados estão mostrados na figura 3.8.

Os resultados mostram que a soma das componentes separadas (figura 3.8(a)) é uma ótima

Figura 3.8 - Espectros de T_2 de meios porosos artificiais: (a) medidas simultaneamente sem misturá-las, mostrando também que a soma dos resultados individuais se aproxima muito da medida simultânea; e, (b) experimento com mistura das micro esferas.

aproximação da medida simultânea sem mistura, indicando que os espectros são quantitativos. A figura 3.8(b) mostra que a mistura das esferas de diâmetros diferentes ocasiona num espectro intermediário, fato que está de acordo com o esperado teoricamente. Os meios porosos artificiais serão muito importantes para os testes futuros de novas sequências de pulsos, tal como medidas de difusão.

3.5.4 CERÂMICA DE ULTRAFILTRAÇÃO

Outro material analisado foi a Alumina (Al_2O_3), cerâmica utilizada para ultrafiltração obtida via colaboração com o Prof. Dr. Sérgio R. Fontes, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). As amostras foram fornecidas em forma de pastilhas com granulometrias entre $0,037 - 75 \mu\text{m}$ e $75 - 300 \mu\text{m}$, e foram medidas separadamente e simultaneamente tal como no experimento anterior. Os resultados desses experimentos são mostrados na figura 3.9.

A distribuição dos tempos de relaxação da pastilha com granularidade $75 - 300 \mu\text{m}$ mostra um comportamento bimodal[†], indicando a existência de dois grupos de tamanhos de poros no material, diferente da amostra de granularidade menor que apresenta uma distribuição monomodal. Este fato, provavelmente, deve-se aos diferentes processos de sinterização utilizados

[†] Duas distribuições.

Figura 3.9 - Espectros dos tempos de relaxação de pastilhas de Alumina, material cerâmico utilizado para ultrafiltração. Medidas realizadas com pastilhas separadas e em conjunto.

na confecção das pastilhas. Mais uma vez o resultado da medida simultânea das amostras se mostrou quantitativo, uma vez que a soma dos resultados independentes é equivalente à este resultado.

3.5.5 ROCHAS PETROLÍFERAS

As rochas extraídas de jazidas de petróleo são materiais porosos de grande interesse, uma vez sua caracterização é de fundamental importância na estimativa de viabilidade econômica da jazida. Estas rochas foram obtidas através da colaboração com a Petrobrás. A figura 3.10 mostra uma foto de um destes corpos de prova e uma imagem tridimensional obtida via raio-X, num micro tomografo da marca SkyScan pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Figura 3.10 - Corpo de prova de rocha retirada de uma jazida de petróleo, com evidência para a imagem de raio-X tridimensional.

Os resultados das distribuições dos tempos de relaxação transversal destas rochas, que foram saturadas à vácuo com água destilada desaerada, são mostradas na figura 3.11.

Figura 3.11 - Espectros de tempos de relaxação transversal de rochas petrolíferas.

Os espectros mostram comportamento bimodal (característico deste tipo rocha), que pode ser atribuído à presença de água ligada a diferentes estruturas minerais que compõem a rocha. Em geral, a moda de menor intensidade (tempos de relaxação mais curtos) é associada à existência de poros muito pequenos e à interação com regiões lamelares da rocha devido à presença de grandes quantidades de argila. Já a moda de maior intensidade (tempos de relaxação mais longos), associada aos poros maiores, é considerada a região produtível do espectro (em termos de extração de fluido do material)⁶⁰.

3.6 CONCLUSÕES

As distribuições de tempos de relaxação transversal obtidas com a versão implementada da transformada inversa de Laplace mostraram-se consistentes, tanto para os dados experimentais quanto para os simulados, comprovando a confiabilidade do procedimento de ajuste implementado, baseado na minimização da equação do erro quadrático (3.5).

Com sua extensa utilização em outros projetos desenvolvidos no LEAR, o programa está sendo continuamente aprimorado, sendo agregadas melhorias na interface gráfica e correções de erros do programa, tornando-o cada vez mais estável e confiável. À medida que vão surgindo outras necessidades, tais como tratamento de dados dependentes de outros núcleos $k(t, T)$, o programa está se tornando cada vez mais abrangente e útil na rotina de tratamento dos dados

obtidos via RMN.

Para garantir os direitos de propriedade intelectual, o programa foi recentemente submetido ao processo de registro de *software* junto a INPI. Este procedimento tem como proposta estender sua utilidade a outros grupos de pesquisa que venham necessitar do mesmo, assegurando a autoria do programa.

CAPÍTULO 4

DINÂMICA DE ADESÃO DE PASTILHAS DE GESSO

O gesso ($CaSO_4 : 2H_2O$), material abundante na natureza, e o reboco de gesso ($CaSO_4 : \frac{1}{2}H_2O$) são substâncias já conhecidas por antigas civilizações Sírias e Gregas. A reação de hidratação do reboco diluído em água para formação de gesso foi primeiramente entendida em 1765 por Lavoisier A. L.⁶¹, tido como o primeiro artigo sobre o assunto na história. No último século, os primeiros artigos surgem a partir de 1960 com os pesquisadores Ridge M. J. e Beretka J.^{62,63} que aparecem como referência no estudo desses materiais e, até hoje, o gesso é um material de grande interesse comercial, de maneira geral na construção civil, devido às suas propriedades mecânico-estruturais.

O hemi-hidrato de sulfato de Cálcio ($CaSO_4 : \frac{1}{2}H_2O$) é obtido a partir da desidratação do di-hidrato de sulfato de Cálcio ($CaSO_4 : 2H_2O$), comumente conhecido como gesso. Existem dois tipos de hemi-hidrato⁶⁴, α e β , que se diferenciam quanto ao método utilizado para sua obtenção, sendo caracterizados como métodos úmido e seco, respectivamente.

O processo de formação de di-hidrato a partir da hidratação do hemi-hidrato pode ser descrito da seguinte maneira⁶⁵. Primeiramente, a dissolução do hemi-hidrato leva a formação de íons de Cálcio e Sulfato. Quando o sistema fica super saturado, inicia-se a cristalização do gesso. Dessa maneira, duas reações químicas ocorrem simultaneamente, como indicado nas equações (4.1) e (4.2)⁶⁴.

As reações químicas, descritas pelas equações (4.1) e (4.2), levam ao seguinte resultado:

Normalmente na indústria e em estudos sobre esse material^{64,66}, a dissolução do hemi-hidrato é realizada com razões massa de hemi-hidrato/água (m_G/m_{H_2O}) superiores à 40%, muito maiores do que a razão estequiométrica de 18,6% necessária para hidratar completamente uma certa porção de hemi-hidrato. Este excesso de água contribui para que o produto final de gesso seja constituído de pequenos cristais em formato de agulha, que se mostram mecanicamente frágeis.

O trabalho em desenvolvimento⁶⁷ pelo Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza do Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, ainda não publicado, mostra que a resistência mecânica pode ser aumentada uma vez que a razão m_G/m_{H_2O} é reduzida à valores entre 18% e 22%, produzindo um pó de hemi-hidrato úmido, ao invés de uma suspensão, que necessita ser comprimido para as reações indicadas pelas equações (4.1), (4.2) e (4.3) ocorrerem. Essa redução de m_G/m_{H_2O} , associada à compressão, faz com que cristais maiores e mais resistentes, em forma de *wiskers*, cresçam em direções aleatórias, constituindo um emaranhado de cristais, como mostrado na figura 4.1.

Figura 4.1 - Microscopia eletrônica de uma pastilha de gesso produzida com razão $m_G/m_{H_2O} = 20\%$ e comprimida à uma pressão de 50 Kg/cm^2 . As espessuras dos *wiskers* medem em média $2 \mu\text{m}$.

Composto por um conjunto de cristais de hemi-hidrato e di-hidrato, acredita-se que este emaranhado de *wiskers* obtido por este procedimento seja fortemente agregado através de finas camadas de moléculas d'água confinadas no espaço formado pelo ângulo entre as superfícies destes cristais em formato de bastões. Devido à natureza hidrofílica dos cristais de gesso⁶⁸⁻⁷⁰, o confinamento desta porção de água faz com que o tempo de residência das ligações de hidrogênio aumentem cerca de 2 ordens de grandeza, tornando a fixação entre dois um mais *wiskers* muito mais fortes.

Através de ensaios mecânicos e dos conceitos apresentados aqui, foi proposto um modelo de como estas finas camadas de água estão distribuídas entre os cristais de pastilhas de gesso confeccionadas com razão m_G/m_{H_2O} mínima e ativadas sob pressão, quando a pastilha ainda está úmida, o modelo sugere a existência de três regiões de contenção da água entre os cristais de gesso (**A**: camadas ultrafinas de água, **B**: água confinada, com mobilidade restrita e **C**: de água "livre" em poros maiores). Após o término da reação química no processo de formação de cristais maiores, com a pastilha já seca, as regiões **A** e **B** se mantêm presentes, com possível aumento de seus volumes, sendo que a região **C** deve desaparecer, devido ao consumo de H_2O durante a reação e por evaporação. Este modelo é ilustrado na figura 4.2.

Figura 4.2 - Representação de dois *wiskers* de gesso fixados entre si em duas condições: **a)** Pastilha encharcada - (**A** camada fina de água, **B** água confinada e **C** água "livre"). **b)** Pastilha seca. - (**A** camada fina de água, **B** água confinada e **D** ar).

Com o objetivo de investigar a existência e caracterizar o comportamento desses diferentes "tipos" de água produzidas pelo procedimento descrito, foi proposta a caracterização desses materiais via RMN, através de distribuições de tempos de relaxação transversal T_2 e espectroscopia em alto campo observando os núcleos de 1H .

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

O Sulfato de Cálcio utilizado nos experimentos é proveniente da região mineradora da serra da Ararapina, localizado no Pólo Gesso de Pernambuco. Oriundas de grandes cristais, denominados alabastros, o Sulfato de Cálcio obtido dessas jazidas tem uma pureza natural superior à 98%. Inicialmente, este material é obtido em forma de di-hidrato e a conversão em hemi-hidrato é realizada através de desidratação, expondo o di-hidrato triturado à temperaturas superiores à 130°C .

Para o processo de hidratação do hemi-hidrato na produção das pastilhas de cristais de di-hidrato, um montante de 20% do peso de hemi-hidrato em água foi aspergido lentamente, misturando ambos com uma espátula numa placa de petri. O cuidado ao aspergir a água tem como objetivo evitar a ativação dos processo químicos descritos pelas equações (4.1), (4.2) e (4.3). Após misturado o Sulfato de Cálcio com água, um pastilhador de latão foi preenchido e, com um pistão próprio, o emplastro de hemi-hidrato foi pressionado, por cerca de 1 *min*, para modelar a pastilha e ativar os processos químicos. O processo de produção das pastilhas é ilustrado na figura 4.3.

Figura 4.3 - Método utilizado para a produção das pastilhas de Gesso. O hemi-hidrato em pó, já umedecido, é introduzido no pastilhador e prensado à uma pressão conhecida, a qual é mantida por um minuto aproximadamente. Então retira-se a base do pastilhador e empurra-se o pistão até que a pastilha saia completamente na parte inferior do pastilhador.

As pastilhas cilíndricas produzidas têm dimensões de 6 *mm* de diâmetro e aproximadamente

10 mm de comprimento. Logo após a preparação, foram colocadas nos porta amostras para a realização dos experimentos de RMN e acompanhar a dinâmica da água via as técnicas de relaxometria e espectroscopia. O período entre a transferência da pastilha do pastilhador e o início do experimento foi, em média, de aproximadamente 4 min, que confere um grau de incerteza do momento de ativação da reação química.

4.2 ANÁLISE POR RELAXOMETRIA

Seguindo o procedimento de produção das pastilhas, tão logo quando preparadas, estas foram encaminhadas para a sonda de RMN em um magneto de 2 T, onde foi executada uma sequência de experimentos CPMG, ilustrada na figura 2.9. Como o objetivo foi observar a dinâmica das moléculas de água durante a formação de di-hidrato a partir de hemi-hidrato, as medidas de CPMG foram realizadas em aquisições compostas de apenas uma única média e repetidas a cada 1 min. Além da dinâmica da água na formação dos cristais, a existência de componentes muito curtos de T_2 requer o uso de tempo ao eco bem curto, fato determinante na escolha do equipamento escolhido para as medidas, uma vez que o tempo morto da sonda se torna importante neste caso. Apesar dos efeitos de gradiente de fundo⁷¹, devidos à difusão, serem intensificados em campos mais altos, foi utilizado o magneto de 2 T com o objetivo de obter a relação sinal/ruído necessária para execução do experimento com uma única aquisição. Por outro lado, estes efeitos foram minimizados com a utilização de tempos ao eco tão curtos quanto permitidos pelo equipamento ($t_{eco} = 35 \mu s$).

O espectrômetro utilizado foi um Discovery[®] produzido pela empresa TECMAG[™] em conjunto com um amplificador de radiofrequência AMT[™] de 400 W e uma sonda DOTY[™], sintonizada para uma frequência de 85 MHz.

O experimento CPMG foi executado com uma única média e repetido, a cada 1 min, 300 vezes em 5 amostras de hemi-hidrato preparadas pelo procedimento descrito anteriormente, entretanto, submetidas à diferentes pressões. Uma última amostra, sem ser comprimida, foi medida 700 vezes já que a velocidade da reação se mostrou mais lenta.

Os parâmetros de execução do experimento, assim como as pressões aplicadas nas amostras, estão apresentados na tabela (4.1).

Após a execução do experimento e processados os dados advindos dos decaimentos devidos ao processo de relaxação transversal, foram obtidas as distribuições dos tempos de relaxação

Tabela 4.1 - Parâmetros utilizados no experimento CPMG para determinação das distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras de gesso submetidas à diferentes pressões.

Pressão (Kg/cm^2)	Tempo ao eco (μs)	N_{ecos}	Tempo de repetição (min)	$N_{repetições}$
0 ± 2	35	6000	1	700
30 ± 2	35	6000	1	300
70 ± 2	35	6000	1	300
95 ± 2	35	6000	1	300
160 ± 2	35	6000	1	300
255 ± 2	35	6000	1	300

transversais T_2 nos sucessivos instantes, permitindo o acompanhamento das mudanças na distribuição dos tempos de relaxação da água em função do tempo da reação, associadas à formação dos cristais de gesso. As distribuições de T_2 são mostradas na figura 4.4.

Figura 4.4 - Evolução das distribuições dos tempos de relaxação T_2 ao longo da evolução microestrutural do gesso, comprimido a 70 Kg/cm^2 no período de 212 min .

O que se observa é a existência de três picos iniciais, um de maior intensidade à direita (associado à água mais livre na pastilha - região **C** da figura 4.2(a)) e outro de menor intensidade separado à esquerda (associado à água confinada - região **B** da figura 4.2(a)). É de se esperar que a água da região **A**, mostrada na figura 4.2(a) não seja observada num experimento de CPMG, pois a forte restrição dinâmica e a consequente interação dipolar homonuclear entre os hidrogênios das moléculas de água não permitem o aparecimento de ecos. Isso se deve ao fato desta interação provocar uma relaxação mais rápida que a induzida pela inhomogeneidade

de campo observada pelas mesmas moléculas de água. Além disso, mesmo que fosse possível gerar ecos em função da inomogeneidade de campo, a relaxação devida à interação dipolar homonuclear não permitiria a observação dos mesmos, já que espectrômetro utilizado não é capaz de observar ecos modulados por tempos de relaxação menores do que $100 \mu s$.

Além dos dois picos citados, a distribuição à direita aumenta progressivamente sua intensidade durante o processo de crescimento dos cristais. Esta distribuição está relacionada à perda de água da amostra por evaporação, devido à característica exotérmica da reação somado ao aquecimento da amostra devido à aplicação do trem de pulsos de rf da sequência CPMG, acumulando nas paredes do porta amostra e contribuindo com componentes mais longos de T_2 . Isso pode ser visualizado a olho nú, sendo observado o surgimento de gotículas de água na superfície da amostra.

Logo no início do processo de cura do gesso, primeiros 50 min , o pico mais intenso perde intensidade, sem mudança aparente no valor médio de T_2 , além de apresentar um alargamento. Por outro lado, o pico à esquerda aumenta sua intensidade com pequena variação do valor médio de T_2 e, também, com aparente alargamento. Após este período, os dois picos, já unidos devido ao alargamento das distribuições, começam a deslocar para tempos de relaxação mais curtos, até se estabilizarem. Nesta condição, a distribuição de tempos mais curtos se torna mais intensa no espectro de tempos de relaxação transversal.

Outra característica observada é o desbalanço entre a magnetização inicial e final dos decaimentos, proporcionais à quantidade de água líquida na amostra, indicando o desaparecimento de porções líquidas de água. De acordo com as reações descritas nas equações (4.1), (4.2) e (4.3), ocorre uma agregação de moléculas de água na reação de formação de cristais de di-hidrato a partir do pó de hemi-hidrato que, uma vez solidificadas, não podem ser medidas por CPMG. Outra quantidade de água pode vir a desaparecer através da evaporação, se deslocando para fora do sistema de detecção.

Para monitorar a dinâmica dos picos durante a reação de formação de di-hidrato, foi utilizado o método dos mínimos quadrados* para calcular o ajuste das duas principais distribuições que aparecem na evolução dos tempos de relaxação transversal, mostrada na figura 4.4. Para tanto, foi escolhida uma função composta de duas log-gaussianas, descritas na equação (4.4)

$$f(A_B, A_C; T_{cB}, T_{cC}; \sigma_B, \sigma_C) = A_B e^{-\left(\log\left(\frac{T}{T_{cB}}\right)/(\sigma_B)\right)^2/2} + A_C e^{-\left(\log\left(\frac{T}{T_{cC}}\right)/(\sigma_C)\right)^2/2}, \quad (4.4)$$

*Automatizado através de um *script* implementado em Python.

sendo (A_B, A_C) as amplitudes das distribuições, (T_{cB}, T_{cC}) os centros de cada uma das distribuições e (σ_B, σ_C) a largura a meia altura das distribuições, dadas em décadas. Os índices B e C se referem as regiões **B** e **C** indicadas nas figuras 4.2 e 4.4.

Definida a função de ajuste, este procedimento foi executado para as distribuições de T_2 obtidas para cada uma das amostras preparadas sob diferentes pressões, de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 4.1, cujo resultados são apresentados na figura 4.5.

Figura 4.5 - Distribuições dos tempos de relaxação T_2 ao longo da evolução microestrutural do gesso. **a)** Transformada inversa de Laplace dos decaimentos medidos via CPMG. **b)** ajuste de cada uma das curvas com duas funções log-gaussianas dos picos relativos à estrutura do material.

Da comparação das distribuições obtidas dos parâmetros de ajuste com os resultados experimentais, figura 4.5, é possível afirmar que a função bi-log-gaussiana foi uma boa escolha determinar os parâmetros que descrevem a dinâmica de cada uma das distribuições durante a reação de formação dos cristais. A presença da distribuição de tempos de relaxação mais longos foi completamente eliminado no ajuste, fato desejável, uma vez que os 6000 ecos, em conjunto com o tempo ao eco de $35 \mu s$, resultam num tempo de aquisição de $210 ms$, muito curto para determinar T_2 da água livre de aproximadamente $4 s$.

Com os parâmetros obtidos pelo ajuste, é possível analisar a dinâmica da água na amostra

através da variação dos tempos de relaxação T_2 , das larguras a meia altura e das integrais dos dois principais picos das distribuições obtidas em cada uma das medidas.

A figura 4.6 mostra a evolução dos tempos de relaxação médios de cada um dos picos, para cada uma das pressões as quais as amostras foram submetidas.

Figura 4.6 - Evolução dos tempos de relaxação médios de cada um dos picos, para cada amostra submetida a diferentes pressões.

No gráfico da figura 4.6, é possível verificar que a permanência dos picos nas posições iniciais nos primeiros 50 *min* ocorrem para todas as pressões aplicadas, com exceção da amostra não prensada, que permaneceu cerca de 100 *min* nessa condição. Após este período,

nas amostras submetidas à pressão, os picos sofreram um deslocamento para tempos de relaxação mais curtos e, após aproximadamente 100 *min*, tendem lentamente à um ponto de estabilização dos valores centrais de T_2 . Esta dinâmica de T_2 revela a competição por espaço entre os cristais de di-hidrato que, ao se estruturarem, concorrem pelos espaços livres da amostra e confinam as moléculas de água entre suas paredes com a diminuição dos tamanhos dos poros e, conseqüentemente, tornando os tempos de relaxação T_2 cada vez mais curtos.

Além da reação ser mais lenta, o comportamento dos picos de T_2 da amostra não pressionada, o pico com T_2 mais longo se torna instável logo após o deslocamento de seus centros e convergindo para um valor que será discutido posteriormente, é importante ressaltar o fato de que, em todas as amostras, os picos de T_2 mais longos sofrem uma redução de suas amplitudes.

Esse deslocamentos dos picos para tempos mais curtos estão relacionados com a diminuição da porosidade da pastilha, à medida que os *wiskers* crescem dentro da amostra, reduzindo os espaços internos do meio poroso. Em complemento, o aumento do confinamento das moléculas de água na região **B** intensifica as interações do fluido com a superfície dos cristais.

Para melhor comparar os resultados, as curvas da figura 4.6 foram suavizadas, através de uma convolução com uma gaussiana, e mostradas num mesmo gráfico apresentado na figura 4.7.

Figura 4.7 - Comparação das evoluções de T_2 para amostras submetidas à diferentes pressões.

Comparando as dinâmicas das curvas de T_2 centrais dos picos, nota-se que, com o aumento da pressão até 160 Kg/cm^2 , o instante em que os deslocamentos para tempos mais curtos

ocorrem se tornam mais curtos. Ultrapassado esse valor de pressão, as curvas de T_2 se tornam mais longas por causa de uma deformação da formação dos cristais, por consequência da alta pressão aplicada para a confecção das pastilhas.

Além das posições dos picos na escala de tempos de relaxação transversal, o comportamento das larguras a meia altura dos picos revelam outras características da dinâmica da reação, como podem ser observadas nos gráficos apresentados na figura 4.8.

Figura 4.8 - Evolução das larguras a meia altura de cada um dos picos, para cada amostra submetida a diferentes pressões.

No início do processo de crescimento dos cristais, o comportamento dos parâmetros de largura a meia altura mostram um alargamento das distribuições para ambos os picos, até

que a largura a meia altura da água confinada, σ_B , atinge um máximo e começa se estreitar. Neste instante, σ_C sofre uma aceleração em seu alargamento, configurando uma concorrência entre os dois estados de mobilidade que, até então, apresentavam certa independência.

O fato das duas porções de água, de diferentes mobilidades na amostra, concorrerem por espaço entre os poros, inclusive misturando seus componentes de T_2 , indica a possível existência de um gradiente de mobilidade, começando de um líquido quase estruturado, passando pela água confinada e se tornando um líquido mais fluido restringido pelas paredes do meio poroso. Após a aceleração do alargamento do pico com tempos mais longos, este atinge um ápice e passa à uma dinâmica de estreitamento e tendem lentamente a se estabilizar assintoticamente.

Essa discussão é válida para todas as amostras submetidas à uma certa pressão, exceto para a amostra não submetida à pressão. Ela apresenta um comportamento inicial similar às outras, porém, após o ápice de alargamento, o parâmetro σ_C perde consistência, de determinação instável, e decai para um valor próximo à 0,2 décadas.

Para comparar as curvas de evolução dos coeficientes de largura a meia altura, foi utilizado o procedimento de suavização por convolução com uma gaussiana mais uma vez, sendo apresentada na figura 4.9.

Figura 4.9 - Comparação das evoluções dos parâmetros de largura a meia altura (σ) para amostras submetidas à diferentes pressões.

A comparação das dinâmicas dos parâmetros σ se mostra coerente com os resultados obtidos para os valores de T_2 , uma vez que a duração dos eventos de alargamento e estreitamento

das distribuições seguem a mesma ordem em relação às pressões aplicadas nas amostras.

Da combinação dos três parâmetros de ajuste para ambas distribuições, é possível calcular suas integrais relativas, ao valor da magnetização total da primeira medida, representando a quantidade proporcional de água em cada uma das duas regiões. Dessa forma, se torna possível acompanhar o percentual de água em cada uma das regiões no decorrer do processo de formação dos cristais. A evolução das integrais relativas está mostrado na figura 4.10.

Figura 4.10 - Evolução das integrais relativas de cada um dos picos, para cada amostra submetida a diferentes pressões. Os valores que aparecem nos centros dos gráficos são os tempos característicos da reação, obtidos por ajuste exponencial do decaimento do sinal total durante o experimento.

Acompanhando o percentual de água em cada uma das regiões, é possível identificar a migração de moléculas d'água entre os diferentes regimes e, a partir de uma subtração das integrais dos picos da magnetização total, a quantidade de água que saiu da amostra por evaporação.

Os decaimentos exponenciais da quantidade total de água em cada uma das amostras, mostradas na figura 4.10, indicam a existência de um sumidouro de água em estado líquido. Este efeito é causado pela migração das moléculas de água, em estado líquido, para a estrutura de formação dos cristais de di-hidrato, equações (4.2) e (4.3), que, quando agregadas ao cristal em estado sólido, deixam de produzir ecos, tornando-se invisíveis no experimento CPMG. É de se esperar que uma certa porção d'água tenha escapado do porta amostras, ou se acumulado em uma região de baixa sensibilidade, gerando uma incerteza na quantidade fora da amostra água livre e, conseqüentemente, na quantidade total de água no sistema.

Quando comparadas as dinâmicas dos picos das regiões de água confinada e nos poros, contida na patilha de gesso, observa-se que, após o período de decaimento da distribuição com tempos de relaxação mais longos e ascensão da distribuição com tempos de relaxação mais curtos, surge uma “repulsão” entre os dois regimes, com forte dependência da pressão aplicada no procedimento de produção da pastilha.

À medida que se aumenta a pressão nas amostras, o efeito de “repulsão” entre os valores das integrais é aumentado proporcionalmente até o aparecimento de uma quebra deste comportamento. Assim, como observado nos gráficos de T_2 centrais e σ , quando submetido à pressão superior à 160 kg/cm^2 , ocorre uma quebra em seu comportamento. Esta quebra se deve à uma deformação na estrutura de formação dos cristais devida à alta pressão aplicada na amostra, ao invés de formação de *wiskers*, é possível que outras estruturas de micro-cristais tenham se formado sob essas condições, porém, este fato não foi confirmado até o término deste trabalho.

A causa relacionada ao efeito de “repulsão” das integrais, que também podem ser identificados nos gráficos de evolução das larguras a meia altura das distribuições e caracterizados pelos ápices de σ_B , pode estar relacionada ao surgimento interfaces de transição entre as regiões de diferentes mobilidades, devido à modificação na organização do crescimento dos cristais que devem depender fortemente da compactação inicial da amostra.

Por outro lado, o comportamento das integrais dos picos da amostra não comprimida, após o instante em que esta transição ocorre, a distribuição de água nos poros continua decaindo

até que sua contribuição com o volume água na amostra tende à zero, indicando apenas a existência de água confinada. Uma vez que a pastilha formada se mostrou extremamente frágil, acredita-se que tais regiões sejam formadas de pequenas porções de agregados de cristais sem forte estruturação por emaranhamento dos cristais.

O tempo característico de reação foi medido através de um ajuste mono-exponencial dos decaimentos das integrais da quantidade total de água nas amostras, seus respectivos valores estão impressos nos gráficos da figura 4.10. Organizando esses valores em relação às pressões aplicadas na produção das pastilhas, evidencia-se a aceleração do tempo reação com o aumento da pressão, até o limite de 160 kg/cm^2 , como mostrado na figura 4.11.

Figura 4.11 - Tendência de aceleração da reação em relação ao aumento da pressão aplicada na confecção das pastilhas de gesso.

A linha tracejada na figura 4.11, apenas indica a tendência de diminuição do tempo de reação da amostra em relação a pressão aplicada, sem sugerir um função modelo para o decaimento desses valores.

Estes resultados mostram a possibilidade de existência das regiões **B**, **C** e **D** sugeridas⁶⁷ na figura 4.2, porém nada pode ser dito sobre a região **A**. Devido ao provável grau de estruturação da água nesta região, se comportando quase como um sólido, as interações dipolares seriam fortes, provocando uma diminuição drástica nos valores de T_2 e implicando na não formação dos ecos de Hanh, necessários na medida de CPMG.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ALTO CAMPO - 400MHz

Existe uma importante parcela das moléculas de água que não podem ser observadas pela técnica de relaxometria, mas que são de fundamental importância para completar este estudo: as moléculas de água associadas à estrutura do gesso ($CaSO_4 : 2H_2O$). Estas moléculas, que possuem uma dinâmica muito restrita, apresentam o clássico espectro de RMN definido pelo dubleto de Pake⁷², abundantemente estudado e discutido na literatura, envolvendo a elevada e bem definida interação dipolar homonuclear dos prótons destas moléculas.

Experimentos de espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear são altamente sensíveis à diferenças de mobilidade molecular. Isso acontece, basicamente, devido a presença das chamadas interações anisotrópicas, que fazem com que as frequências de RMN se tornem dependentes das orientações moleculares com respeito ao campo magnético B_0 . Em amostras policristalinas ou amorfas sólidas, a distribuição de orientações moleculares acarreta em uma distribuição de frequências de ressonância, fazendo com que os espectros de RMN correspondentes a segmentos rígidos ou com baixa mobilidade sejam muito alargados. No entanto, se os segmentos moleculares ganham mobilidade, essas interações anisotrópicas são promediadas, o que acarreta em uma diminuição drástica das larguras de linha correspondentes. Em se tratando particularmente de espectros de RMN proveniente de núcleos de 1H localizados em segmentos moleculares com baixa mobilidade e distribuídos aleatoriamente, os padrões espectrais característicos tem larguras usuais da ordem de dezenas de kHz, sendo definidos sobretudo pela interação magnética entre os momentos de dipolos nucleares (a denominada interação dipolar magnética)⁷³. Considerando o caso especial de dois spins nucleares idênticos em um campo magnético B_0 e acoplados via interação dipolar magnética é possível prever pictoricamente o efeito da interação dipolar na frequência de RMN de cada spin. Para um dado spin nuclear (spin A) é igualmente provável que o spin acoplado (spin B) esteja com a componente z do momento magnético orientado paralelamente ou antiparalelamente ao campo magnético B_0 . No caso de estar orientado paralelamente, o campo magnético dipolar gerado pelo spin B na posição do spin A estará no sentido contrário ao campo B_0 , logo produzindo uma diminuição na frequência de RMN do spin A por uma quantidade que depende da magnitude do campo dipolar. No caso da orientação da componente z do spin B ser antiparalela a B_0 então o campo dipolar tem mesmo sentido que B_0 e há um aumento na frequência do spin A pela mesma quantidade. Como os núcleos são idênticos, o efeito

global é que o sinal de ressonância é dividido em dois, com a separação em frequências sendo proporcional a magnitude do acoplamento dipolar entre os spins. Isso pode ser formalmente obtido calculando-se as auto energias do sistema, considerando a interação dipolar como uma perturbação no Hamiltoniano Zeeman⁷³. Efetuando esses cálculos é possível mostrar que as frequências de RMN são dadas por:

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{\mu_0 \gamma^2}{12\pi r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (4.5)$$

onde r é a separação entre os dois núcleos e θ é a orientação entre o vetor internuclear e o campo magnético B_0 .

Nota-se, portanto, que a separação entre as frequências das duas linhas (sinal $\pm$ na equação acima) é inversamente proporcional a distância entre os dois núcleos e depende da orientação do vetor internuclear em relação a B_0 . No entanto, em uma amostra policristalina (como é o caso do gesso), os vetores internucleares podem estar orientados aleatoriamente e com isso o espectro não será constituído por somente duas linhas, mas por um padrão contínuo de frequências denominado padrão de Pake. Para obter o padrão de Pake, basta calcular a probabilidade de se encontrar o vetor internuclear orientado com certo ângulo θ na superfície de uma esfera, sendo que essa probabilidade representa a intensidade do padrão para a frequência correspondente aquele valor de θ . Como a maior probabilidade acontece quando o vetor orientado está no meridiano da esfera, decrescendo quando θ diminui até o mínimo quando $\theta = 0^\circ$, o padrão possui máximos bem definidos correspondentes a situação em que $\theta = 90^\circ$. As frequências ω_1 e ω_2 correspondentes são dadas pelas equações (4.6) e (4.7):

$$\omega_1 = \omega_0 + \frac{\mu_0 \gamma^2}{12\pi r^3} \quad (4.6)$$

$$\omega_2 = \omega_0 - \frac{\mu_0 \gamma^2}{12\pi r^3}, \quad (4.7)$$

e a separação entre elas dada pela equação (4.8)

$$6\Omega = \frac{\mu_0 \gamma^2}{\pi r^3}. \quad (4.8)$$

Logo, a separação entre os máximos do padrão de Pake depende inversamente da distância entre os núcleos. Na figura 4.12(a) está ilustrado um padrão de Pake típico de um conjunto de pares de spins em uma amostra policristalina.

Figura 4.12 - Espectro de ^1H típicos para um sistema de moléculas com orientações aleatórias (policristalino) com diferentes tipos de movimento molecular. τ_c indica o tempo de correlação do referido movimento.

Um aspecto importante a se comentar, é que o padrão de Pake só será observado se a interação dipolar for exclusivamente entre os dois spins do par, ou seja, o sistema puder efetivamente ser tratado como dois spins acoplados aleatoriamente orientados. Se considerarmos mais spins no sistema, a forma do padrão espectral vai depender do grau de interação entre os mesmos. Por exemplo, se o sistema for constituído por pares de spins fortemente acoplados via interação dipolar, mas com uma fraca interação dipolar entre spins pertencentes a pares distintos, o padrão de Pake ainda poderá ser observado, mas será alargado e a distância entre os máximos também aumentará.

Em muitos casos, as moléculas, mesmo sem apresentar movimentos translacionais, podem executar rotações locais em torno de seu eixo de simetria, o que reduz, mas não anula, o acoplamento dipolar entre os núcleos de ^1H . Neste caso observa-se um estreitamento do espectro, sendo que a largura depende da magnitude do acoplamento dipolar promediado pelo movimento molecular. No entanto, se o movimento das moléculas é isotrópico e rápido (ocorre com taxas maiores que a magnitude em frequência do acoplamento dipolar), os espectros obtidos são usualmente linhas com formato Gaussiano ou Lorentziano com larguras menores que 1 kHz . Isso torna possível distinguir facilmente a presença de moléculas de água rígidas (padrões espectrais com largura da ordem de centenas de kHz e com formato característico) de moléculas de água com alta mobilidade isotrópica (padrões espectrais lorentzianos com larguras da ordem de 1 kHz) ou com mobilidade intermediária e não isotrópica (padrões espectrais lorentzianos com larguras da ordem de alguns kHz).

Com base nesses conceitos é possível monitorar a migração de moléculas de água no estado líquido para compor a estrutura do cristal de di-hidrato, como descrito nas equações (4.2) e (4.3). Para realizar este estudo foi feito um conjunto de medidas de espectroscopia de alto

campo do núcleo 1H , num magneto de 9,4 T, para identificar as parcelas de água líquida e sólida durante o processo de formação dos *wiskers*. Assim, as moléculas de água líquida apresentam como um pico estreito no espectro, enquanto as moléculas em estado rígido, um padrão do dubleto Pake⁷², típico de cristais hidratados, caracterizado pelas interações dipolares no sólido. Note que a observação do parâmetro de Pake mostra que o sistema de spins pode ser tratado como um conjunto de pares de spins (núcleos de 1H pertencentes a mesma molécula de água), onde quase não há interação dipolar entre spins localizados em moléculas diferentes.

Como essa medida permite distinguir, com precisão, apenas as porções de água sólida ou líquida, somente uma das pressões aplicadas na produção das pastilhas é mostrado nesse trabalho, pois apenas os tempos de reação variam nesses resultados e se mostraram coerentes com os resultados obtidos na caracterização de relaxometria, assim como mostrado na figura 4.10.

Os espectros foram obtidos realizando apenas uma aquisição por medida, repetindo 250 vezes o experimento em passos de 1 min para acompanhar a dinâmica de migração das moléculas de água durante a reação.

As medidas foram realizadas num espectrômetro de alta resolução VARIANTM, munido de um magneto de 9,4 T. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.1 e, como anteriormente, tão logo a pastilha pronta foi iniciado o experimento. Uma seleção, dentre os 250 espectros obtidos é mostrada na figura 4.13.

Figura 4.13 - Espectros da água durante o processo de formação dos cristais de gesso.

Ampliando as escalas de frequência e amplitude para os intervalos definidos pelas janelas destacadas na figura 4.13, observa-se a diminuição da amplitude do espectro de líquido em contraste ao crescimento do espectro do padrão de Pake, como mostrado na figura 4.14.

Figura 4.14 - Dinâmica do espectro de RMN da água durante o processo de formação dos cristais de di-hidrato a partir do hemi-hidrato. **a)** líquida. **b)** sólida.

Além do crescimento da amplitude do dubleto de Pake, observa-se o alargamento progressivo do dubleto. Isso sugere que, à medida que a reação acontece mais moléculas de água são incorporadas na estrutura, a interação dipolar entre núcleos de hidrogênio pertencentes as moléculas aumenta. Isto está de acordo com a reação de transformação de himi-hidrato para di-hidrato onde o número de hidrogênios por célula unitária aumenta quatro vezes.

A diminuição da amplitude do espectro de água líquida, figura 4.14(a), mostra a migração de moléculas de água para compor a estrutura dos cristais de di-hidrato, aumentando a amplitude do padrão de Pake, figura 4.14(b). Através de um ajuste gaussiano para cada um dos espectros obtidos, o espectro de líquido foi separado do padrão de Pake e calculadas as integrais de cada uma das contribuições dos espectros, que são mostradas na figura 4.15.

Figura 4.15 - Migração das moléculas de água no estado líquido para a estrutura dos cristais de gesso. Os valores dos tempos característicos dos ajustes exponenciais são indicados no gráfico.

O comportamento do gráfico ilustrado na figura 4.15 permite observar que, além da transformação de água no estado líquido, há perda de água no sistema, tal como também observado nos experimentos de relaxometria. Além disso, os tempos característicos dos decaimentos, ou crescimentos, das curvas da figura 4.15 e estão em pleno acordo com os tempos característicos comportamentos apresentados pelas porções de água confinada e “livre” nos poros, determinados pelas distribuições de tempos de relaxação transversais.

4.4 CONCLUSÕES

Com o crescimento dos cristais e a acomodação das moléculas de água entre os *wiskers*, durante reação química, observou-se a transição de moléculas com maior mobilidade para estados de mais baixa mobilidade, na qual o processo se dividiu em dois: transformação dessa porção móvel de água em água confinada e agregação das moléculas de água na estrutura dos cristais de gesso durante o processo de crescimento. Valendo-se do procedimento de ajuste log-gaussiano proposto, pôde-se acompanhar as mudanças na valores médios dos tempo de relaxação e a forma das distribuições de cada uma das porções de água. Os resultados mostraram uma forte dependência da pressão aplicada durante o processo de compactação, indicando uma possível mudança na estrutura de agregação dos *wiskers*.

Além disso, a dinâmica de crescimento dos cristais regida pela reação química (4.3), transformando moléculas de água líquida em moléculas que contribuem para o crescimento dos cristais de gesso, foi monitorada através da espectroscopia realizada em alto campo. O aumento progressivo do padrão de Pake observado é uma assinatura deste processo de transformação de hemi-hidrato em di-hidrato, que, em conjunto dos dados obtidos por relaxometria, evidencia a participação das porções de água confinada na adesão dos cristais de gesso, quando produzidos com razão mínima de água e ativados sob pressão.

Essas pastilhas apresentam propriedades mecânico-estruturais de altíssima resistência e podem ser melhoradas com adição controlada de ácido cítrico⁶⁶ porção de água de ativação. A compreensão dos processos físico-químicos, que atribuem à estes materiais tais propriedades, são de extrema importância para melhorar ainda mais as características mecânicas do gesso.

CAPÍTULO 5

RELAXAÇÃO TRANSVERSAL - SIMULAÇÃO

5.1 O MODELO

A derivação da dependência temporal dada pelo decaimento exponencial da relaxação transversal T_2 pode ser obtida através de um modelo simples e propriedades adicionais da evolução do sistema de *spins* podem ser também compreendidas a partir do mesmo modelo. Nesta simulação apenas considerações de um modelo semi-clássico* serão levadas em conta, porém sob a ótica do formalismo quântico esse modelo é bem consistente.

Considerando o modelo BPP discutido no capítulo 2.2, a relaxação transversal intrínseca de um líquido é dada pelas flutuações do campo magnético local devidas à movimentação das moléculas em sua vizinhança, resultando na variação da intensidade das interações locais. Por consequência os *spins*, individualmente, incrementam ou decrementam sua fase⁷⁴ com relação ao referencial girante de maneira aleatória causando uma perda de coerência da fase total do sistema de *spins* levando ao decaimento da magnetização total do sistema.

Como consequência da natureza browniana do movimento das moléculas, a flutuação do campo local é um reflexo da variação temporal do movimento das partículas influenciando a evolução no espaço de fases dos *spins* numa dinâmica também browniana. Além disso é importante enfatizar que essas variações ocorrem numa taxa muito mais rápida do que a frequência de Larmor, sendo assim, o modelo pode ser aplicado tanto no referencial girante quanto no referencial do laboratório.

*Uma vez que o conceito de *spin* é proveniente da mecânica quântica.

Baseado numa análise estatística, o teorema do limite central⁷⁵ pode ser aplicado para calcular a distribuição da fase acumulada em cada passo da simulação. Suponha que cada um dos N passos o acúmulo da fase ϕ_i do i -ésimo momento magnético (representando aqui o spin) é independente e aleatório para todos os núcleos, embora ditados pela mesma distribuição de probabilidade. Do teorema central, a fase é normalmente distribuída em torno de um valor médio. Uma vez que o valor médio de cada passo é nulo para todos os núcleos, a probabilidade de encontrar momentos magnéticos com fase ϕ é uma gaussiana centrada em zero.

$$P(\phi) = \frac{e^{-\phi^2/(2\langle\phi_i^2\rangle)}}{\sqrt{2\pi\langle\phi_i^2\rangle}} \quad (5.1)$$

Dessa maneira, a média sob um ensemble de núcleos que geram a magnetização total representada por números complexos é dada por:

$$M_+ = \frac{M_0}{\sqrt{2\pi\langle\phi_i^2\rangle}} \int_{-\infty}^{\infty} d\phi e^{i\phi} e^{-\phi^2/(2\langle\phi_i^2\rangle)} \quad (5.2)$$

A integral (5.2) pode ser feita completando-se os quadrados no expoente e notando que, por construção, a normalização é escolhida de acordo com a equação (5.1) de tal maneira que a integral sob $P(\phi)$ tem de ser unitária. Desse modo, o resultado é dado por.

$$M_+ = M_0 e^{-\langle\phi_i^2\rangle/2} \quad (5.3)$$

É importante notar que a média aleatória do fator de fase imaginário levou a uma exponencial real com um expoente negativo, de acordo com o comportamento do decaimento exponencial devido à relaxação transversal dos experimentos de RMN.

Desconsiderando a inomogeneidade do campo B_0 , os spins estão perdendo a coerência de fase apenas pela influência da variação do campo local, resultante da movimentação das partículas. Supondo que cada spin muda sua fase em passos discretos num dado tempo τ_2 , onde cada spin i interage com um campo local $\vec{B}_i$, consequência da movimentação das partículas, e sua frequência de precessão ao redor da direção $\hat{z}$ é dada por $\gamma B_{i,z}$. Dessa maneira, a fase acumulada após N passos sob diferentes campos locais $\vec{B}_{i,j}$ é dada por:

$$\phi_i(N\tau_2) = - \sum_{j=1}^N \gamma B_{i,z,j} \tau_2 \quad (5.4)$$

sendo que a componente intrínseca do campo na j -ésima posição foi denotada como $B_{i,z,j}$ e seu valor médio, em que o núcleo é influenciado quando sob um mesmo campo externo, é igual a zero, ou seja, $\langle B_{i,z,j} \rangle = 0$. Isso implica um valor nulo para a média de ϕ , $\langle \phi_i \rangle = 0$, e o anulamento do termo cruzado de ϕ_i^2 resultando na equação (5.5):

$$\langle \phi_i^2(N\tau_2) \rangle = \gamma^2 \tau_2^2 \sum_{j=1}^N \langle B_{i,z,j}^2 \rangle \quad (5.5)$$

Supondo um espaço isotrópico, os valores quadráticos médios dos componentes de variação do campo local têm de ser iguais em quaisquer direções, de tal maneira que se torna igual a um terço do quadrado de suas magnitudes, como indicado a seguir:

$$\langle B_{i,x}^2 \rangle = \langle B_{i,y}^2 \rangle = \langle B_{i,z}^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle B^2 \rangle, \quad (5.6)$$

em termos de um campo magnético nuclear generalizado B . Substituindo esse resultado em (5.5) o resultado obtido é dado por:

$$\langle \phi_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \gamma^2 \tau_2^2 N \langle B^2 \rangle. \quad (5.7)$$

Uma vez que $M\tau_2 = t$, ao substituir esse valor na equação (5.3) obtém-se a dependência temporal do decaimento proveniente dessas variações do campo local próximo a vizinhança do i -ésimo núcleo do sistema, e que pode ser escrito como:

$$M_+ = M_0 e^{-\gamma^2 \tau_2^2 \langle B^2 \rangle t / 6} \quad (5.8)$$

Consequentemente, o tempo de relaxação intrínseco desse sistema é dado pela seguinte expressão:

$$T_2 = \frac{6}{\gamma^2 \tau_2^2 \langle B^2 \rangle} \quad (5.9)$$

Esse resultado mostra analiticamente como as variações dos campos locais nas proximidades de cada uma das partículas levam a um decaimento exponencial da magnetização total do sistema, sendo este o princípio básico da simulação descrita a seguir.

5.2 SIMULAÇÃO DA RELAXAÇÃO TRANSVERSAL DE UM LÍQUIDO

Considerando N partículas às quais estão associadas uma variável complexa individual $e^{i\phi_j}$, inicia-se a simulação escolhendo o valor e^{i0} para todas as fases do sistema e dá-se início a um laço de L iterações em que cada uma das fases associadas às partículas é incrementada em passos aleatórios que obedecem uma distribuição normal centrada em zero, da qual o segundo momento (σ), sendo igual para todas as partículas, é escolhido para tornar o decaimento mais rápido ou mais lento. A função densidade de probabilidade dos passos no espaço de fases é dada por:

$$f(d\phi; \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-d\phi^2/(2\sigma^2)}, d\phi \in \mathbb{R} \quad (5.10)$$

Depois de cada iteração de incremento das fases, soma-se as fases complexas obtendo um valor complexo da magnetização total do sistema, que é guardado subsequentemente num vetor de tamanho L . A descrição do algoritmo é dada pelo diagrama de blocos da figura 5.1.

Figura 5.1 - Diagrama de blocos da simulação da relaxação transversal em um líquido.

O resultado adquirido deste algoritmo relaciona o decaimento da magnetização total em função do número de iterações do laço que, por sua vez, se relaciona com o tempo, uma vez escolhida a duração do passo no tempo associado a cada iteração ($t = N_{iter}\tau_2$). Entretanto, é importante ser muito cuidadoso com a escolha deste passo que afeta tanto o valor de σ na equação (5.10), uma vez que o valor de T_2 está associado a função dependente de τ_2 e σ ,

quanto o movimento browniano no espaço, quando as partículas deverão migrar num espaço delimitado, como será discutido adiante.

Foi mostrado analiticamente, equação (5.8), que o decaimento da magnetização é exponencial devido à variação temporal média do campo local e, como consequência, o tempo de relaxação transversal T_2 está relacionado com a variância deste campo médio de acordo com a equação (5.9). Consequentemente, é possível relacionar T_2 com o segundo momento do ganho total de fase devido às flutuações sentidas por cada partícula após N iterações, já que esta se relaciona com $\langle B^2 \rangle$ através do número de iterações N . Porém, é necessário determinar o efeito sob o decaimento da magnetização após cada incremento aleatório $d\phi$, que obedece a equação (5.10).

Contudo, a determinação da dependência da magnetização M relativamente aos incrementos aleatórios de ϕ_i , denominados $d\phi_i$, é feita numericamente. Para isso, o algoritmo apresentado na figura 5.1 foi executado com 10000 partículas para diferentes os valores de $\langle d\phi^2 \rangle$, associado à variável aleatória $d\phi$, até que o valor real da soma das fases complexas fosse atenuado por um fator e^1 , que caracteriza o decaimento da magnetização no instante $t = T_2$. Esses resultados foram apresentados no diagrama $N_{\text{iterações}} \times \langle d\phi^2 \rangle$ mostrado na figura 5.2.

Figura 5.2 - Dependência do número de iterações para que a soma das fases na simulação seja atenuado por um fator e^1 em função da variância do passo no espaço de fases $\langle d\phi^2 \rangle$.

Esse resultado mostra um comportamento abrupto quando $\langle d\phi^2 \rangle$ aproxima-se de zero

pela direita, indicando a tendência do número de iterações ir ao infinito quando $\langle d\phi^2 \rangle \rightarrow 0$, pois, neste caso, as partículas não mudariam suas respectivas fases. Com o intuito de servir de entrada para a simulação, é importante obter uma função que descreva esse comportamento de maneira que, uma vez escolhido um valor para o passo no tempo τ_2 , seja possível determinar $\langle d\phi^2 \rangle$ para um dado T_2 desejado. Portanto, uma série de ajustes de curvas diferentes foi realizado e, dentre este conjunto, a função mais adequada é descrita pela equação (5.11)

$$N_{iter} = A \left(e^{a/\langle d\phi^2 \rangle^2} - 1 \right), \quad (5.11)$$

na qual A descreve o quão rápido N_{iter} vai a infinito e a é a excentricidade do ponto de inflexão da curva mostrada na figura 5.2. Os valores dos parâmetros A e a obtidos no ajuste da curva foram $1,25 \times 10^{+12}$ e $1,6 \times 10^{-12}$ respectivamente.

Levando em consideração os valores obtidos dos parâmetros de ajuste, uma vez escolhido os valores de T_2 para o fluido e o passo τ_2 na simulação, o valor de $\langle d\phi^2 \rangle$ pode ser determinado pela equação (5.12).

$$\langle d\phi^2 \rangle = \sqrt{\frac{a}{\ln \left(\frac{T_2}{\tau_2 A} + 1 \right)}} \quad (5.12)$$

Dessa forma, é possível escolher o tempo de relação transversal intrínseco do líquido a ser simulado e ser usado como parâmetro de entrada para o programa.

5.2.1 COEFICIENTE DE DIFUSÃO E MOVIMENTO BROWNIANO ESPACIAL

Os resultados consistentes obtidos com a simulação dos tempos de relaxação em líquidos, permite que outros tipos de interações, tais como as que um líquido é submetido quando inserido num meio poroso, sejam introduzidas no modelo onde poderão agir em paralelo, porém, como consequência aos efeitos do movimento browniano das partículas.

Para tanto, é necessário introduzir no modelo o movimento das partículas no espaço para que possam interagir com as superfícies das paredes do meio e visitar diferentes ambientes definidos por sua estrutura morfológica. Nesse sentido, é importante introduzir devidamente as propriedades de difusão das partículas nas bases de uma trajetória aleatória no espaço e então definir as devidas condições de contorno que descrevem o meio poroso em si.

Muitos trabalhos já foram realizados para a determinação de coeficientes de difusão de fluidos, em diferentes temperaturas, através de técnicas diversas, tais como o método de *tracking*⁷⁶ ou por diferentes métodos em RMN^{37,39,77}. Nesta simulação, tais resultados servem de base para a escolha do coeficiente de difusão da água em diferentes temperaturas, dos quais uma seleção é apresentada na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Coeficientes de difusão obtidos da literatura, utilizados para a escolha dos parâmetros para execução das simulações. Valores em unidades de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

T(°C)	Holz ⁷⁷	Mills ⁷⁶	Easteal ⁷⁸	T(°C)	Holz ⁷⁷	Mills ⁷⁶	Easteal ⁷⁸
0			1,129	40	3,222		3,240
1		1,149		45	3,601	3,575	
4		1,276		50	3,983		3,968
5		1,313		56	4,444		
10			1,536	60			4,772
15	1,766	1,777		70			5,646
20	2,025		2,022	80			6,585
25	2,299	2,299	2,296	90			7,578
30	2,597		2,590	100			8,623
35	2,895	2,919					

Estes resultados são utilizados para encontrar os parâmetros da lei de potência de Speedy-Angell⁷⁷, que descreve a dependência do coeficiente de difusão da água em relação à temperatura, dada pela seguinte expressão.

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 \left(\frac{T}{T_S} - 1 \right)^\gamma \quad (5.13)$$

Os parâmetros da equação (5.13) foram obtidos por um ajuste calculado de acordo com os dados da tabela 5.1 e são mostrados na tabela 5.2, possibilitando a escolha de valores intermediários aos valores determinados experimentalmente.

Tabela 5.2 - Parâmetros da lei de potência de Speedy-Angell⁷⁷.

$D_0 \text{ (m}^2/\text{s)}$	$T_S \text{ (K)}$	γ
$(1,635 \pm 0,002) \times 10^{-8}$	215 ± 1	$2,06 \pm 0,05$

A trajetória aleatória no espaço é dada por um conjunto de 3 variáveis aleatórias (dx , dy e dz), que também obedecem uma distribuição normal, que representam a variação $d\vec{r}$ num espaço cartesiano tridimensional. Em posse dos valores dos coeficientes de difusão da água, o passo aleatório no espaço, em quaisquer direções devido à isotropia do meio, é determinado pela equação (5.14), sendo que o intervalo no tempo τ_2 de cada iteração da simulação é levado em consideração.

$$\langle dr^2 \rangle = \sqrt{D \times \tau_2} \quad (5.14)$$

Escolhido o coeficiente de difusão, a simulação é realizada a partir da distribuição de N partículas num espaço delimitado por condições de contorno. Estas partículas, que ganham fase em uma trajetória aleatória no espaço de fases, como discutido anteriormente, agora podem caminhar livremente pelo espaço regidas por suas variáveis aleatórias de posição (dx , dy e dz), cujos segundos momentos são determinados a partir da escolha de um coeficiente de difusão, de acordo com a equação (5.14).

As condições de contorno do problema são descritas por uma matriz tridimensional, na qual cada elemento da matriz representa uma unidade de volume denominada *voxel* e cada conjunto de índices (i, j e k) uma determinada posição (x, y e z). Dessa maneira, as partículas caminham aleatoriamente, em passos $d\vec{r}$ num intervalo τ_2 , dentro da região “vazia” dessa matriz definida com o valor 0 e sofrem uma colisão uma vez que um desses passos levam uma delas para uma região proibida definida com valor 1. Nesse caso, as partículas que colidiram com as paredes do poro sofrem uma penalização em sua fase, um incremento aleatório (mais uma vez obedecendo uma distribuição normal) que acelera sua defasagem em relação às outras, e outra em sua posição, sendo posta de volta à posição de onde partiu. Essa abordagem faz dessa simulação um novo modelo de simulação de líquidos em meios porosos^{79,80}.

Tal penalização na fase das partículas representa a interação das mesmas com o material constituinte das paredes dos poros. Essas interações podem ser provenientes de quaisquer naturezas, e.g. uma das interações descritas na seção (2.4), ou mesmo descrever duas ou mais interações agindo em conjunto devido à heterogeneidade do material. Porém, esse estudo mais detalhado não foi realizado nesse trabalho e todas as interações são consideradas como um comportamento médio das interações e, dessa maneira, o valor da variância da variável aleatória associada à penalização na fase é considerada a mesma em qualquer ponto da superfície das paredes que as partículas possam colidir.

O laço de iterações para a obtenção do decaimento da magnetização da simulação é

realizado de maneira muito similar ao que foi discutido anteriormente na simulação de líquidos. Inicialmente escolhe-se um número N de partículas e define-se as condições de contorno, representados por uma matriz 3D. Distribui-se uniformemente as partículas dentro do espaço vazio, definido pelo valor zero, de onde as mesmas partirão para uma caminhada aleatória visitando as vizinhanças do meio, de acordo com sua conectividade[†]. Começa-se então um laço de M iterações onde: a) varia-se aleatoriamente as fases das partículas, b) varia-se aleatoriamente suas posições, c) detecta-se quais partículas colidiram com as paredes do meio, d) penaliza-se as partículas que sofreram colisão, e) soma-se as fases complexas, f) guarda-se o valor complexo da magnetização sequencialmente na memória e g) volta-se para o início do laço repetindo M vezes os eventos descritos a partir do item a). Esse procedimento é descrito pelo diagrama de blocos da figura 5.3.

Figura 5.3 - Diagrama de blocos da simulação de um líquido contido num espaço definido por condições de contorno tridimensionais.

Após a execução da simulação e obtenção do decaimento da magnetização, os dados podem ser processados normalmente através da transformada inversa de Laplace ou mesmo

[†]número de conexões entre canais vizinhos

por um ajuste mono ou multi-exponencial, dependendo da natureza do decaimento.

5.3 RAZÃO SUPERFÍCIE/VOLUME (S/V) e T_2

Um dos parâmetros mais importantes nos experimentos de CPMG para determinação de distribuições de T_2 em materiais porosos é a relação entre T_2 e a razão superfície/volume, descrita pela equação (2.37), no caso de um sistema em regime de difusão rápida. É importante observar que neste sistema não foi incluída nenhuma variação espacial do campo B_0 , de tal maneira que a simulação está num ambiente de homogeneidade perfeita, de modo que os efeitos devidos à difusão translacional não afetam a simulação.

Esta propriedade pode ser verificada nesse sistema proposto. Para tanto, foi escolhido um conjunto de esferas de diferentes diâmetros desenhadas numa matriz 3D, como apresentado na figura 5.4, e a simulação foi executada dentro dessas condições de contorno.

Figura 5.4 - Representação de esferas *voxilizadas* em uma matriz com diferentes diâmetros.

Entretanto, é importante tomar um certo cuidado quanto à escolha dos parâmetros da simulação, pois existe um compromisso entre o tamanho do passo de cada iteração e o tamanho do sistema que está sendo calculado. O passo não pode ser tão grande a ponto de pular *voxels* vizinhos, o que possibilitaria o tunelamento das partículas entre regiões de sistemas mais complexos. Por outro lado, o passo não pode ser tão curto de maneira que a resolução escolhida no sistema se torne muito importante, devido à "rugosidade" imposta pela *voxilização*.

Levando-se em conta essas preocupações, executou-se a simulação, para diferentes passos no tempo τ_2 , em uma esfera de diâmetro igual $20 \mu m$, numa matriz 3D, em que cada *voxel* representa um cubo de $1 \mu m^3$, na qual a penalização por colisão nas fases das partículas foi

escolhida como $\langle d\phi_\rho^2 \rangle = 0,5 \text{ rad}^2$. Processando os decaimentos, devidos à defasagem, através da transformada inversa de Laplace, é possível observar que para passos no tempo τ_2 menores do que $125 \mu\text{s}$ surgem componentes de T_2 mais curtos do que a distribuição principal. Os resultados das distribuições de tempos de relaxação em relação a τ_2 é mostrada na figura 5.5.

Figura 5.5 - Determinação do período temporal entre cada passo da simulação para que o resultado do decaimento numa esfera com diâmetro de $20 \mu\text{m}$ seja mono-exponencial.

A variação do valor de T_2 em relação ao valor de τ_2 , mostrado na figura 5.5, é consequência da diminuição do número de colisões das partículas por unidade de tempo a medida que o valor de τ_2 aumenta, revelando um vínculo entre as duas propriedades. Esse resultado mostra a existência de uma dependência da relaxatividade ρ associada à $\langle d\phi_\rho^2 \rangle$ e o valor de τ_2 . Contudo, até o momento não existe um modelo que conecte tais propriedades e, desta maneira, o programa se baseia nos resultados obtidos na calibração das simulações.

Os componentes mais curtos estão associadas ao limite de resolução de $1 \text{ voxel}/\mu\text{m}^3$ e portanto, para a determinação da relação T_2 e S/V foi escolhido o valor $125 \mu\text{s}$ que, apesar de ainda conter componentes curtos, a variância do passo aleatório no espaço, para um coeficiente de difusão da água à temperatura ambiente $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, não se torna maior do que a representação de um voxel, sendo $\langle dr^2 \rangle = 0.5 \mu\text{m}$.

Com os parâmetros da simulação definidos, um conjunto de esferas de diferentes raios foram escolhidos para que, a partir da determinação dos valores de T_2 , a relação $S/V = 3/r$ pudesse ser verificada. Os valores dos parâmetros utilizados nestas simulações são mostrados na tabela 5.3

Tabela 5.3 - Parâmetros utilizados para a determinação da relação T_2 e S/V de esferas com raios diferentes.

$N_{\text{partículas}}$	$T_{2\text{bulk}}$	τ_2	D	$\langle d\phi_\rho^2 \rangle$	$M_{\text{iterações}}$
100×10^3	4 s	125 μs	$2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	0,5 rad^2	200×10^3

Os diâmetros das esferas utilizados foram variados de 2 μm a 594 μm em passos de 2 μm e seus decaimentos processados pela transformada inversa de Laplace desenvolvida neste trabalho. O tamanho máximo do diâmetro ficou restrito ao valor de 594 μm devido ao consumo elevado de memória por parte do algoritmo de construção da esfera, este deve ser revisto em trabalhos futuros.

Os resultados das distribuições de T_2 são mostrados na figura 5.6, na qual os dados formam divididos em 3 grupos de processamento, pois estes requeriam diferentes parâmetros de regularização α na análise do erro quadrático médio.

Figura 5.6 - Distribuição dos tempos de relaxação para esferas de diferentes diâmetros.

Como pode ser verificado na figura 5.6 há uma variação de amplitude entre as distribuições de T_2 dos dados tratados com diferentes α 's. Devido aos diferentes valores de α para cada um dos grupos, as distribuições sofrem diferentes tipos de suavização que alargam as distribuições dos picos. Como consequência, os ajustes das distribuições podem se rearranjar fazendo com que a posição central dos picos mais intensos sofram uma flutuação sutil na transição dos diferentes parâmetros de regularização.

O monitoramento do comportamento dessas distribuições foi realizado através de um ajuste

bi-log-gaussiano e o resultado dos valores centrais de cada uma dessas distribuições, em relação ao diâmetro de cada esfera, é mostrado na figura 5.7. É importante ressaltar que para esfera com diâmetros maiores de $400 \mu m$ uma terceira contribuição de tempos mais curtos começa a surgir, porém estas não foram levadas em consideração no monitoramento.

Figura 5.7 - Relação entre o tempo de relaxação transversal T_2 e o diâmetro das esferas. **a)** Escala de T_2 apresentada numa distribuição linear. **b)** Escala de T_2 apresentada numa distribuição logarítmica.

A figura 5.7 é mostrada em duas versões diferentes para discutir dois aspectos do comportamento desta simulação. Primeiramente, quando considerando uma geometria esférica para a forma dos poros, a equação (2.37) pode ser escrita da seguinte forma

$$T_2 = \frac{1}{\rho} \frac{r}{3}, \quad (5.15)$$

que mostra a dependência linear de T_2 com relação ao raio da esfera. Entretanto, o resultado da figura 5.7(a) mostra que para diâmetros até a ordem de $120 \mu m$ existe uma não linearidade no comportamento e que para esferas muito pequenas, as interações com as paredes do meio se tornam muito importantes devido à alta taxa de colisão. Por outro lado, para esferas de diâmetro maiores que $300 \mu m$ já ocorreu uma troca de concavidade da curva mudando a tendência para um comportamento assintótico para o valor de $T_{2_{bulk}}$ escolhido para o líquido na simulação, neste caso de $4 s$, o que fica bem evidente na figura 5.7(b).

Quando colocado numa distribuição logarítmica, T_2 mostra os efeitos de rearranjo devido a mudança de α de 10 para 100. Contudo, esse efeito se mostra apenas importante para o distribuição à esquerda de menor amplitude e mais susceptível a essa mudança, como mostra a figura 5.7. Além disso, é possível observar o comportamento mono-exponencial do decaimento para esferas de diâmetro $34 \mu m$, pois o ajuste com dua log-gaussianas resultaram em 2 valores

idênticos de T_2 . À medida que o diâmetro cresce, surge um componente cerca de uma década mais curto, indicando uma transição de comportamento mono para bi-exponencial.

Considerando um ajuste linear para os valores centrais ($d = 100 \rightarrow 300 \mu m$) dos dados da figura 5.7 o valor do parâmetro de relaxatividade ρ determinado para esse conjunto de parâmetros da simulação é dado por $31.1 \pm 0.1 \mu m/s$. Esse valor é relativamente alto considerando rochas petrolíferas, nas quais os valores de ρ variam aproximadamente entre 0.1 a $15.0 \mu m/s$, porém pode ser encontrado em cerâmicas especiais. Este valor elevado de ρ está associado a escolha do parâmetro de penalidade $\langle d\phi_\rho^2 \rangle$ em combinação com o passo τ_2 que determina a taxa de colisões do sistema, como mostrado na figura 5.5, porém um modelo que relacione tais parâmetros ainda não foi determinado. A determinação numérica dessa relação, como feita na figura 5.2, aqui não foi viável devido ao custo computacional para obter um conjunto de dados que cobrisse todo o espectro de ρ e τ_2 , mas é um dos objetivos a serem alcançados nas próximas fases de continuação deste trabalho.

5.4 IMAGENS DE MEIOS POROSOS OBTIDOS POR RAIO-X 3D

Para simular os meios reais, a representação do espaço que descreve a distribuição dos poros é dado por uma descrição tridimensional baseada em *voxels* na qual ambos modelos reais e virtuais podem ser utilizados como entrada para as condições de contorno do sistema. Os modelos mais realísticos foram reproduzidos por um conjunto de imagens obtidas através de microtomografia de raio-X (*micro-CT scanning*), utilizado na Embrapa, que fornece um conjunto de imagens que representam fatias da amostra.

Para a construção dos meios porosos a partir dessas imagens, elas passam por um processo de binarização que é composto de uma seleção de uma região da imagem, seguido de uma suavização gaussiana e finalizado com uma seleção de um limiar no histograma de tons de cinza para segmentar as imagens em espaços cheios e vazios torando-as binárias. Estas fatias binarizadas são então empilhadas e montadas numa matriz 3D, que será usada como condições de contorno pela simulação. O procedimento de construção das condições de contorno na matriz binária 3D é ilustrado na figura 5.8.

O material poroso mostrado na figura 5.8 é um arenito com dimensões $6 mm$ e $15 mm$ de

Figura 5.8 - Procedimento de construção da representação de uma região do meio poroso numa matriz 3D do computador.

altura e a resolução das imagens 3D são de $(1.57 \mu m)^3$ por *voxel*. Porém, devido à restrições com tamanho da memória, a região utilizada para o processamento compreende é de uma matriz $1600 \times 1600 \times 1020$ *voxels*, resultando num espaço de dimensões $2512 \times 2512 \times 1601 \mu m^3$.

Para execução da simulação neste espaço obtido por raios-X, distribuiu-se um conjunto de 40×10^6 partículas no espaço definido pela construção computacional do meio poroso descrito acima e foram utilizados os parâmetros descritos na tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados na execução da simulação em uma rocha petrolífera *sandstone* para determinação da distribuição de T_2 .

$N_{\text{partículas}}$	$T_{2\text{bulk}}$	τ_2	D	$\langle d\phi_\rho^2 \rangle$	$M_{\text{iterações}}$
40×10^6	4 s	50 μs	$2 \times 10^{-9} m^2/s$	0,5 rad^2	50×10^3

Uma das características interessantes dessa simulação é que, uma vez que as partículas não sabem da presença uma das outras, o sistema se torna altamente paralelizável. Dessa maneira, repetiu-se 400 vezes a execução do programa com um número restrito de $0,1 \times 10^6$ partículas em dois computadores diferentes, onde cada execução dura cerca de 1 hora, sendo os resultados parciais que gravados em arquivos diferentes. Assim, em caso de desligamento do computador por queda de energia os dados não seriam perdidos durante os cálculos numéricos. Após 8 dias e meio de execução do programa nesse sistema, os decaimentos de cada um dos arquivos gravados foram somados e processados através da transformada inversa de Laplace desenvolvida.

A figura 5.9 mostra a distribuição dos tempos de relaxação transversal simulada por este modelo em contraste com distribuições de tempos de relaxação transversal de amostras do mesmo tipo rocha, obtidos através de um experimento CPMG, com tempo ao eco de $200 \mu s$ num magneto de $20 MHz$.

Figura 5.9 - Distribuição dos tempos de relaxação transversal T_2 de uma *sandstone* obtida através da simulação comparada a resultados experimentais de 3 amostras do mesmo tipo de rocha.

A comparação das distribuições de T_2 apresentadas na figura 5.9 mostra que a simulação, apesar de cobrir uma pequena porção da amostra e estar baseada em um modelo relativamente simples, pode ser útil para cooperação na interpretação dos resultados experimentais via CPMG, apesar de não evidenciar a característica bi-modal bem clara nos resultados experimentais. O fato destes ainda serem resultados preliminares desse modelo, o qual algumas relações necessitam de uma melhor formalização, de que o mesmo não leva em conta interações do meio e as partículas que modifiquem propriedades de difusão ou mesmo gradientes internos que não estão sendo levados em consideração, mostram um grande potencial para exploração deste tipo de análise para uma melhor interpretação dos resultados de distribuições de tempos de relaxação T_2 obtidos via RMN.

5.4.1 SEGMENTAÇÃO 3D DOS POROS

Um dos grandes atributos deste método é a possibilidade de determinar distribuições dos tempos de relaxação em regiões microscópicas dos meios porosos de interesse e compreender os processos de interação das partículas de um líquido com o meio poroso. Obviamente, muitas particularidades físico-químicas envolvidas num sistema como esses devem ser introduzidas no modelo aqui implementado, mas com os resultado já obtidos muitos avanços podem ser alcançados através de tal tratamento.

Uma vez em posse do dados tridimensionais que descrevem computacionalmente o meio poroso em si, é possível, ao invés de selecionar uma grande região, escolher uma região específica relacionada por sua conectividade. Para tanto, foi desenvolvido um algoritmo capaz de selecionar uma região interconectada e guardar em uma matriz 3D menor.

Antes de entender este método, é importante ter em mente a representação do espaço na matriz 3D indicada na figura 5.8, onde as condições de contorno do meio são definidas por 1 representando o material e 0 os espaços vazios. Este procedimento é realizado em camadas, que se superpõe a cada iteração, rotuladas com um valor de acordo com a ordem de superposição durante o processo de preenchimento da região. O algoritmo de seleção das regiões interconectadas do material poroso foi implementado da seguinte forma, sendo operado numa matriz como mostrada na figura 5.8, definida aqui como $\mathbf{M}$:

1. Escolhe-se um elemento (i,j,k) igual a 0 qualquer da matriz $\mathbf{M}$, preenchendo-o com o valor 2,
2. Seus vizinhos ortogonais mais próximos, iguais à 0, são então preenchidos com valor 3,
3. Para todo elemento de $\mathbf{M}$ preenchido com valor 3, seus vizinhos ortogonais mais próximos, iguais à 0, são preenchidos com valor 4,
4. Prosseguindo dessa forma, para todo elemento de $\mathbf{M}$ preenchido com valor l , seus vizinhos ortogonais mais próximos, iguais à 0, são preenchidos com valor $l + 1$,
5. Tal procedimento continua até l atingir um nível L , definido previamente pelo usuário.
6. Copia-se então os elementos de $\mathbf{M}$ com valores maiores que 1 numa matriz menor $\mathbf{M}'$, de acordo com suas posições (i',j',k') relativas ao elemento escolhido inicialmente, (i,j,k) .

Como demonstração deste método, a figura 5.10 ilustra bidimensionalmente o procedimento descrito.

Figura 5.10 - Ilustração bidimensional do procedimento de seleção de região do meio poroso.

A aplicação desse método num conjunto de dados 3D de uma rocha, provenientes da técnica de raio-X, é mostrado na figura 5.11. Neste caso, o procedimento é demonstrado em passos de 10 níveis, para cada figura exibida, até um valor limite de 200.

A vantagem de guardar os valores de cada nível de preenchimento é tornar possível construir um mapa de conectividade de uma determinada região da amostra, porém, não foi utilizada para nenhum tipo de análise neste trabalho. Por outro lado, tem um grande potencial para desenvolvimentos de trabalhos futuros, nos quais entender a complexidade de conexão de um ponto a outro da mostra venha a ser importante.

Esse algoritmo de seleção foi utilizado em várias regiões diferentes da amostra *sandstone* mostrada na figura 5.8, totalizando um conjunto de 400 regiões segmentadas. Para cada uma dessas regiões a simulação de T_2 foi executada utilizando os parâmetros da tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros utilizados na execução da simulação em uma rocha petrolífera *sandstone* para determinação da distribuição de T_2 .

$N_{\text{partículas}}$	$T_{2\text{bulk}}$	τ_2	D	$\langle d\phi_\rho^2 \rangle$	$M_{\text{iterações}}$
100×10^3	4 s	50 μs	$2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	0,5 rad^2	50×10^3

Para complemento da simulação, as posições iniciais e finais das partículas foram gravadas e uma nova variável, de contagem do número de colisões, foi incluída para cada partícula. Construindo um histograma da variável de contagem de colisões de cada partícula, com 100 divisões num intervalo de 0 a 4000 colisões, foi possível separar duas ou mais sub-regiões de

Figura 5.11 - Procedimento de seleção de região do meio poroso.

acordo com a taxa de colisões relativas e a posição de cada uma das partículas. Tomado como referência a divisão dos intervalos de colisões com maior contribuição do número de partículas, selecionou-se dois sub-grupos para classificar regiões com diferentes regimes:

Baixo número de colisões: Partículas com número de colisões menor do que a divisão de referência e com dois terços de partículas contribuindo para a mesma.

Alto número de colisões: Partículas com número de colisões maior do que a divisão de referência e com um terço de partículas contribuindo para a mesma.

Utilizando estas considerações e posicionando pequenas esferas num espaço tridimensional é possível construir um mapa onde os dois sub-grupos, descritos acima, revelam pertencer à duas regiões espaciais distintas, como o exemplo da figura 5.12 e suas similares que são

mostradas adiante. O outro grupo de partículas, entre estes dois regimes, revelou a existência de partículas sem distinção entre uma região e outra.

As figuras a seguir mostram um conjunto de 15 poros selecionados de acordo com suas diferentes características de forma e distribuições de tempos de relaxação, sendo apresentadas da seguinte forma. O volume da região selecionada, a distribuição espacial das sub-regiões de baixa e alta taxa de colisões, distribuição dos tempos de relaxação transversal T_2 e o histograma do número de colisões das partículas na região em análise.

A figura 5.12 mostra uma região com um conjunto de canais ligados a outra região mais volumosa, as quais estão visualmente localizadas em posições distintas, sendo de fácil identificação.

Figura 5.12 - Região selecionada da rocha *sandstone* indicando uma região de canais bem separados e outra mais volumosa.

No resultado da figura 5.12 é possível identificar a correlação entre o histograma de número de colisões e a distribuição dos tempos de relaxação T_2 , na qual a simetria de ambas distribuições se assemelham quando uma delas é invertida. Dessa maneira, é inevitável fazer a conexão entre as altas taxas de colisões com os tempos T_2 mais curtos e vice-versa. Quando observado o volume da região selecionada, a região mais canalizada sugere uma forte contribuição com os componentes de tempos T_2 mais curtos de acordo com a relação dada pela equação (2.37). Valendo-se da abordagem aqui descrita, tal resultado fica evidente e, ao distribuir as partículas (de acordo com suas posições iniciais) agrupadas em **alto e baixo número de colisões** com cores vermelha e azul, respectivamente, se torna possível visualizar as regiões relacionadas aos T_2 's curtos e longos.

Para o caso da figura 5.12, a região mais canalizada se mostra completamente preenchida com esferas vermelhas e a região mais volumosa com esferas azuis, sugerindo a contribuição com tempos T_2 's mais curtos e mais longos respectivamente de acordo com a simetria do histograma e a distribuição de T_2 .

Por outro lado, é importante comentar o aparecimento esparsos de esferas vermelhas em meio a região preenchida com esferas azuis que está relacionado a alguns fatores importantes da dinâmica da simulação dos quais alguns são citados aqui: a rugosidade da representação em *voxels*, ao seguir sua trajetória aleatória esta sai de sua posição inicial e entra em algum dos canais e existe uma probabilidade diferente de zero na qual uma ou outra partícula tenda para uma certa direção colidindo repetitivamente com uma certa região das paredes.

Outra região da amostra com características interessantes é mostrada na figura 5.13, em que um bloco esconde uma região altamente interconectada e outra com um volume maior.

Figura 5.13 - Região selecionada da rocha *sandstone* indicando uma região rica em canais intercomunicantes e outra mais volumosa.

O topo do volume apresentado na figura 5.12 revela uma região altamente interconectada que, aplicando a seleção dos sub-grupos de partículas com alta e baixa taxa de colisões, revela-se grande contribuinte para os tempos de relaxação mais curtos. Mais uma vez a semelhança entre as simetrias do histograma de número de colisões e a distribuição dos tempos de relaxação T_2 mostram a correlação entre as duas propriedades na dinâmica da simulação.

Tais características de simetria e distinção de região de acordo com as definições dos grupos de baixa e alta taxa de colisões são obtidas em todo o conjunto de regiões selecionadas pelo método de preenchimento descrito nas figuras 5.10 e (5.11), permitindo a caracterização das regiões nas quais fluidos saturantes possam ser extraídos com facilidade ou fiquem aprisionados

devido à conectividade dessas regiões. Como discutido anteriormente, este modelo não leva em consideração as interações físico-químicas associadas às partículas e ao meio poroso, cujas interações regem diferentes propriedades da amostra tais como: hidrofilia ou hidrofobia das paredes, possíveis ligações químicas, gradientes de campo devido a diferença de susceptibilidade magnética, etc. Essas interações são de vital importância quanto ao estudo de permeabilidade do meio utilizando técnicas de ressonância magnética.

Para mostrar a reprodutibilidade dessa técnica, a figura 5.14 mostra os resultados obtidos a partir da utilização do mesmo modelo e outras 6 diferentes regiões da amostra *sandstone* micro-tomografada via raio-X.

Figura 5.14 - Diferentes regiões da amostra *sandstone* caracterizadas através do modelo proposto para a simulação.

A figura 5.15 mostra um outro conjunto de regiões selecionadas para caracterização via o

modelo proposto.

Figura 5.15 - Diferentes regiões da amostra *sandstone* caracterizadas através do modelo proposto para a simulação.

A consistência dos resultados mostra a eficiência do método no sentido de caracterizar regiões da amostra relacionada a diferentes intervalos de tempos de relaxação transversal. Um dos grandes problemas do mapeamento tridimensional está associado as ferramentas de visualização e interpretação dos resultados e a maneira aqui proposta mostra-se muito eficiente na identificação das diferente regiões da amostra.

Além dos mapas apresentados nas figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 que mostram grupos de partículas em regimes de colisões distintos, é possível mapear as taxas de colisões ao longo de todo o espaço tridimensional, indicando as regiões de transição de um regime para outro.

O procedimento de mapeamento das taxas de colisão é realizado através dos seguintes passos, realizados sobre duas matrizes 3D (**B**) e (**C**) definidas com zeros e uns respectivamente:

- para cada partícula da simulação toma-se sua posição inicial (x_0, y_0, z_0) e soma-se ao seu respectivo índice (i, j, k) , e vizinhos próximos, da matriz **B** o número de colisões sofridas pela partícula;
- incrementa-se o valor dos elementos (i, j, k) , e vizinhos próximos, da matriz **C**, que funciona como um contador;
- Após operar sobre todas as partículas normaliza-se a matriz **B** através da operação $\mathbf{B} = \mathbf{B}/\mathbf{C}$;
- Para todos os índices onde a matriz que define as condições de contorno do meio iguais à 1, atribui-se $\mathbf{B} = 0$.

O resultado do procedimento descrito é mostrado na figura 5.16.

Figura 5.16 - Mapa tridimensional das posições iniciais das partículas relacionadas ao número de colisões sofridas.

Através de um aplicativo denominado *Mayavi2*, programa de código aberto sob a licença BSD, é possível movimentar os planos para selecionar e visualizar diferentes planos do mapa tridimensional. Analisando o mapa de colisões é possível estimar as seções transversais médias associadas ao número de colisões, sendo que alguns destes valores são apresentados na tabela 5.6. Em função da dificuldade para se determinar uma seção transversal média, seja devido ao formato dos poros que conectam a outras regiões ou ao fato de se alongarem em direções distintas, os resultados mostraram-se bem consistentes ao longo de toda região.

Tabela 5.6 - Tamanhos médios da seção transversal e número de colisões associados.

Seção transversal média (μm)	Número de colisões
11	3700
16	2800
31	1900
55	1000

Este mapa de colisões pode vir a se tornar muito útil no objetivo de caracterizar a relação entre a distribuição de T_2 e outros parâmetros importantes no estudo de meios porosos, tais como: tamanho dos poros, conectividade e permeabilidade. Mesmo sendo uma nova proposta de análise computacional, os resultados vêm se mostrando promissores no objetivo de revelar características microscópicas dos meios porosos associadas aos resultados experimentais obtidos via RMN. Outro exemplo de mapa de colisões é mostrado na figura 5.17.

Figura 5.17 - Mapa tridimensional das posições iniciais das partículas relacionadas ao número de colisões sofridas.

Da mesma maneira que a figura 5.17 é possível identificar os tamanhos médios das seções transversais e associar com o número de colisões, os quais estão ordenados na tabela 5.7. É importante observar que algumas flutuações apresentadas nessa análise podem estar relacionada às variações de forma dos poros selecionados dentro da região. Alguns mais arredondados, outros mais alongados e regiões repletas de conexões influenciam nesses resultados, porém é difícil definir tais propriedades associadas à cada pequena região em questão. Dessa maneira,

Tabela 5.7 - Tamanhos médios da seção transversal e número de colisões associados.

Seção transversal média (μm)	Número de colisões
13	3000
19	2600
31	1600
47	1200

a intensa visitação dessas partículas de um lado a outro do espaço se mostra uma ferramenta bem eficaz de mensurar as dimensões médias de tais regiões.

Para estimar os tamanhos médios das seções transversais e o número de colisões é possível realizar uma calibração da simulação num conjunto de esferas, cujo o resultado mostra uma relação linear entre o inverso do número de colisões e o diâmetro da esfera, uma vez considerado a razão superfície/volume, como mostrado na figura 5.18 que também relaciona essa propriedade com o valor de T_2 obtido.

Figura 5.18 - Relação entre o diâmetro da esfera e as propriedades: Número de colisões e Tempo de relaxação. **a)** Número de colisões em função do diâmetro da esfera. **b)** Correlação entre o inverso do número de colisões e o tempo de relaxação transversal, ambos em função do diâmetro da esfera.

Fazendo uma regressão linear de ambas as curvas foram obtidos os parâmetros mostrados na tabela 5.8, considerando a equação (5.16).

$$y = ax + b \tag{5.16}$$

Tabela 5.8 - Parâmetros de regressão linear para as curvas da figura 5.18.

número de colisões	Tempos de relaxação T_2
$a = (2,37 \pm 0,07) \times 10^{-5} \mu m^{-1}$ $b = 0$	$a = (3,50 \pm 0,09) \times 10^{-3} s \cdot \mu m^{-1}$ $b = -0,087 s$

Baseado nos parâmetros obtidos pelo ajuste linear os resultados obtidos para os mapas de colisões, tais como as figuras 5.16 e 5.17, podem ser transformados para uma mapa de tamanhos de seção médios que representam uma boa descrição do volume associado à cada ponto do material poroso. Um exemplo deste mapa é apresentado na figura 5.19, valendo-se da região selecionada que aparece na figura 5.13.

Figura 5.19 - Mapa tridimensional de tamanhos médios de seção transversal, baseado nas posições iniciais das partículas relacionadas ao número de colisões sofridas.

Um detalhe muito importante é essencial para a interpretação deste resultado é que, devido ao número pequeno de iterações e tempo curto de simulação, 50000 e 2,5 s respectivamente, a região com seção transversal média maior do que 100 μm passa a ser crítica no sentido que algumas partículas não sofreram colisão com nenhuma região das paredes. Para solucionar esse problema foi imposto um limiar de máximo de 150 μm para o tamanho da seção transversal, associada à grande região branca e amarela da figura 5.19 e a caracterização feita medindo-se aproximadamente os tamanhos de seção em regiões de volume reduzidos revelaram-se extremamente confiáveis.

A construção de mapas como este, em especial à possibilidade de correlacionar com os tempo de relaxação obtidos via RMN, é um estudo de elevado potencial para a melhor compreensão das propriedades obtidas através de técnicas como o CPMG. As informações aqui apresentadas oferecem detalhes sobre regiões de transição que podem ajudar a entender melhor resultados que envolvem difusão das partículas dentro da estrutura desses materiais.

5.4.2 CORRELAÇÃO $T_2 \times$ DESLOCAMENTO TOTAL

Outra propriedade muito importante que pode ser extraída deste modelo é o análogo ao experimento bidimensional que correlaciona as distribuições dos coeficientes de difusão e dos tempos de relaxação transversal^{81–85}, experimento muito importante para obtenção de parâmetros tais como permeabilidade, coeficiente de relaxatividade, entre outros. A analogia a ser feita está diretamente ligada às propriedades mostradas até aqui, a forte correlação entre a taxa de colisões e o tempo de relaxação transversal e o deslocamento total de cada uma das partículas que pode ser associado a distribuição de coeficientes de difusão.

Obviamente, tal correlação não é tão trivial, uma vez que os resultados de difusão obtidos através de experimentos de RMN estão submetidos aos gradientes internos da amostra, à inhomogeneidade de campo B_0 , além dos gradientes aplicados para realização do experimento. Outra característica é que em experimentos de difusão o movimento das partículas é monitorado em direções específicas e aqui é tomado o valor absoluto da posição final e inicial das partículas, não deixando claro os efeitos de restrição em direções específicas.

Para construir o mapa de correlação do número de colisões o deslocamento das partículas não foram feitas grandes modificações na simulação apresentada até aqui, de fato, a estratégia adotada foi apenas gravar a posição inicial e final das partículas. Em posse destes dados associados às partículas, foi construído um histograma bidimensional levando em consideração os valores do número de colisões e deslocamento para cada uma delas ao longo do período de 2.5 s simulados, no qual ocorreram 50000 iterações, como apresentado na figura 5.20.

Figura 5.20 - Mapa de correlação do número de colisões e deslocamento de uma região selecionada da rocha *sandstone*. Este mapa apresenta canais bem separados e outra região mais volumosa.

Este mapa de correlação, figura 5.20, mostra características da dinâmica das partículas em cada uma das regiões de baixa e alta taxas de colisão, indicados em azul e vermelho, respectivamente, na figura à esquerda. A região que apresenta canais não muito conectados, é responsável pelas maiores taxas de colisões mostradas nesse sistema e, devido à sua baixa conectividade, não permite que as partículas se desloquem tão facilmente, deixando-as restritas à deslocamentos máximos em torno de $40 \mu m$. Por outro lado, a região mais volumosa apresenta uma certa restrição na dinâmica, uma vez que o número de colisões está próximo de 1000 e o deslocamento das partículas não ultrapassam $80 \mu m$ nesse período de simulação.

Em contraste a este resultado, a região mostrada na figura 5.21 apresenta duas regiões com dinâmicas distintas, uma extremamente canalizada com aparente alta conectividade e outra com um volume maior.

Figura 5.21 - Mapa de correlação do número de colisões e deslocamento de uma região selecionada da rocha *sandstone* indicando uma região rica em canais intercomunicantes e outra mais volumosa.

Na figura 5.21, a região mais volumosa, com seção transversal média de aproximadamente $125 \mu m$, tem o número de colisões abaixo de 500 e o deslocamento ultrapassando os $80 \mu m$ para um pequeno grupo dessas partículas. Por outro lado, a região com maior conectividade, apesar de uma taxa de colisões relativamente alta, não impede que as partículas desloquem grandes distâncias, pois existem muitas alternativas de canais para continuarem suas trajetórias aleatórias.

Estes resultados mostram a relação entre conectividade, deslocamento e confinamento dentro de estruturas complexas, tais como este material. Porém, a falta da presença de certas interações na implementação do modelo, responsáveis por mudanças na dinâmica das

moléculas e defasagem dos spins, não garantem o resultado mais próximo a realidade. Além disso, é muito importante determinar um vínculo apropriado entre estes resultados com os experimentos de RMN, tal como $T_2 \times \mathcal{D}$, para que tais informações se tornem úteis no auxílio aos estudos dos meios porosos através de distribuições de tempos de relaxação e coeficientes de difusão, assim como a correlação entre ambas propriedades.

A figura 5.22 mostra o mapa de correlação do número de colisões e deslocamento para as regiões mostradas da figura 5.14, que mostra a relação entre a distribuições do número de colisões e distribuições de tempos de relaxação transversal simulados.

Figura 5.22 - Mapas de correlação do número de colisões e deslocamento das partículas para diferentes regiões da amostra *sandstone* caracterizadas através do modelo proposto para a simulação. As regiões apresentadas, de (a) a (f), obedecem a mesma ordem alfabética mostrada na figura 5.14.

Estes mapas de correlação, em conjunto com as outras análises aqui propostas, têm grande potencial no objetivo de extrair informações sobre mobilidade das partículas devido a morfologia associada às particularidades de micro regiões do meio poroso, indicando possibilidades na determinação de regiões com probabilidade de aprisionamento de porções de fluido.

Para complementar a apresentação dos resultados dos mapa de correlação de número de colisões com o deslocamento absoluto das partículas, obtidos nas simulações, a figura 5.23 apresenta mais alguns destes mapas obtidos para as regiões apresentadas anteriormente na

figura 5.15, que mostram a relação entre a distribuições do número de colisões e distribuições de tempos de relaxação transversal simulados.

Figura 5.23 - Mapas de correlação de número de colisões e deslocamento das partículas para diferentes regiões da amostra *sandstone* caracterizadas através do modelo proposto para a simulação. As regiões apresentadas, de (a) a (f), obedecem a mesma ordem alfabética mostrada na figura 5.15.

A possibilidade de estudar meios porosos de uma maneira tão detalhada se mostra uma oportunidade ímpar, pois, tomando pequenas regiões que caracterizam padrões que se repetem em toda a estrutura do meio, é possível entender características microscópicas importantes dos materiais, dificilmente identificáveis em resultados obtidos com amostras de tamanhos reais.

5.5 CONCLUSÕES

Apesar de se encontrarem em estágio ainda inicial, a simulação implementada se mostra muito consistentes quanto ao estudo da influência das propriedades morfológicas dos meios porosos na dinâmica das partículas de um fluido saturante, com propriedades semelhantes às moléculas de água. Foi possível verificar que os efeitos de restrição dinâmica impostos pelo meio não dependem apenas do tamanho dos poros, mas também da conectividade entre os mesmos, influenciando fortemente o deslocamento das partículas de um fluido no meio poroso.

Além disso, a simulação implementada é uma excelente ferramenta para a medida dos tamanhos médios dos poros, com a qual se construiu mapas de seção transversal média para regiões microscópicas da amostra, que podem ser diretamente correlacionados com propriedades mensuráveis através de técnicas de RMN. A simulação permite também a segmentação de regiões que contribuem com tempos de relaxação curtos e longos que, no caso de rochas petrolíferas, podem classificar regiões com maior potencial de produtividade em contraste àquelas que não permitiriam a extração dos fluidos.

Muitos esforços ainda devem ser realizados para tornar a simulação cada vez mais confiável e próxima da realidade. A inclusão no modelo de outras propriedades, tais como a presença de impurezas para e ferromagnética, $\text{spin } \frac{1}{2}$, a influência dos gradientes internos devidos às diferenças de susceptibilidade magnética dos componentes do meio poroso, inhomogeneidade de campo externo, estruturação das moléculas do fluido próximas às paredes dos poros, viscosidade, entre outras, vão contribuir consideravelmente para que esta simulação se torne uma forte aliada nos estudos de relaxometria por RMN de várias classes de meios porosos.

Outra área a ser explorada com a utilização da simulação é a construção e análise de mapas bidimensionais, que podem ser obtidos através propriedades de cada uma das partículas em cada passo da simulação. Isso permitiria o monitoramento da dinâmica dos processos de migração das partículas com grande riqueza de detalhes, mais uma vez podendo colaborar para o melhor entendimento das medidas macroscópicas via RMN.

CAPÍTULO 6

$T_2 \times T_2$ EXCHANGE

RMN multidimensional⁸⁶ se tornou uma ferramenta muito importante para investigar a dinâmica de fluidos imersos em meios porosos⁸⁷⁻⁹⁰, tal como em amostras de rochas oriundas de reservatórios de petróleo. O experimento de troca ou *exchange*, proposto por Jing-Huei Lee (1993)²⁸, envolve uma combinação de dois trens de pulsos do tipo CPMG, separados por um tempo de mistura. Este experimento permite o estudo da migração de moléculas entre regiões dos meios porosos que apresentam características físico-químicas distintas que alteram os tempos de relaxação transversal dos núcleos atômicos observados (1H no caso da água). Sendo assim, o experimento de $T_2 \times T_2$ *exchange* é uma ferramenta potencialmente útil para a determinação da permeabilidade do meio. Sendo utilizado para o estudos de meios porosos (migração entre poros de diferentes tamanhos, como ilustrado na figura 6.1), em biologia (troca de metabólitos entre o interior e o exterior das células) ou mesmo em materiais moles (e.g. troca entre domínios de cristais líquidos), sua habilidade ao quantificar detalhes entre subpopulações específicas é de grande utilidade.

Figura 6.1 - Alternativas de migração entre dois poros vizinhos conectados, nas quais as partículas são rotuladas: **A-A** e **B-B** - partículas permaneceram no mesmo poro. **A-B** e **B-A** - partículas que se deslocaram do poro **A** para **B** e de **B** para **A**, respectivamente.

6.1 SEQUÊNCIA DE PULSOS

A sequência de pulsos utilizada para o experimento de $T_2 \times T_2$ exchange^{28,87}, ilustrada na figura 6.2, é iniciada com um pulso de 90° que leva a magnetização de equilíbrio para o plano transversal seguida, por um trem de m pulsos de 180° , o qual codifica a amplitude do sinal segundo a dependência de T_2 das diferentes subpopulações da amostra. No instante em que ocorre o m -ésimo eco aplica-se um pulso de 90° , para então armazenar a magnetização ao longo da direção paralela ao campo B_0 , deixando-a evoluir pelo período Δ . Finalmente, um terceiro pulso de 90° traz novamente a magnetização para o plano transversal seguido por um novo trem de N pulsos de 180° , dos quais os ecos resultantes são adquiridos sequencialmente e alocados na memória do computador. O experimento é iniciado com apenas um pulso de 180° na parte inicial, figura 6.2-1. Em seguida, incrementa-se o número de pulsos de 180° iniciais para 2, figura 6.2-2, e reexecuta-se o experimento. Posteriormente, ele é reexecutado L vezes, figura 6.2-L, nas quais, a cada passo até L , o número de pulsos de 180° iniciais é incrementado de maneira exponencial, até atingir o limite de pulsos de 180° utilizados da segunda parte do experimento, que é mantido fixo em todo o experimento. Este, por sua vez, é determinado pelo número de pulsos necessários para a completa atenuação do sinal de um experimento convencional de CPMG executado com o mesmo tempo ao eco.

Figura 6.2 - Sequência de pulsos do experimento de $T_2 \times T_2$ exchange.

É importante notar que durante o período de mistura as populações de spins estarão relaxando longitudinalmente⁸⁷, sendo esses processos mais evidentes para longos Δ 's. Devido ao processo de relaxação longitudinal durante este intervalo, as populações de spin com tempos de relaxação curtos estarão totalmente relaxadas, encontrando-se de volta à situação de equilíbrio, equivalente ao início do experimento. Dessa maneira, a aplicação do pulso de retorno da magnetização ao plano transversal atua de duas maneiras distintas. Uma delas dá continuidade a evolução do experimento, de acordo com o período de preparação inicial da sequência, capturando a magnetização com as ações conjugadas dos decaimentos por T_2 e T_1 . A outra dá início a um novo experimento, trazendo a magnetização das populações já relaxadas, portanto sem memória do período preparatório da sequência de pulsos, para o plano transversal, dando início a um novo processo de decaimento por T_2 , independente da parte inicial do experimento, descaracterizando o experimento de $T_2 \times T_2$ exchange.

Este problema é contornado através da aplicação de um filtro de T_1 , caracterizado pela inversão da direção de armazenagem da magnetização, ao longo do eixo paralelo ao campo B_0 , entre duas medidas consecutivas. Esta operação está representada na sequência de pulsos pelo sinal $\pm$ na fase do segundo pulso de 90° da figura 6.2. Isso faz com a fase deste pulso de 90° seja necessariamente alternada, impondo que a execução de cada etapa de incremento dos pulsos de 180° seja executada no mínimo duas vezes. O resultado desse procedimento pode ser compreendido considerando a solução da componente longitudinal das equações de Bloch dada pelas equações (6.1) à (6.4):

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (6.1)$$

$$\frac{dM_z}{M_0 - M_z} = \frac{dt}{T_1} \quad (6.2)$$

$$M_0 - M_z = Ce^{-t/T_1} \quad (6.3)$$

$$M_z(t) = M_0 - Ce^{-t/T_1} \quad (6.4)$$

Para o problema em estudo, as duas diferentes situações são descritas a partir de duas diferentes condições iniciais, uma na qual o segundo pulso de 90° leva a magnetização para $+\hat{z}$:

$$\mathbf{1} - \mathbf{CI} : M_z(0) = M_i \quad (6.5)$$

$$M_i = M_0 - C \quad (6.6)$$

$$C = M_0 - M_i, \quad (6.7)$$

e outra que leva a magnetização para $-\hat{z}$:

$$2 - \mathbf{CI} : M_z(0) = -M_i \quad (6.8)$$

$$C = M_0 + M_i \quad (6.9)$$

Substituindo equações obtidas de cada uma das condições iniciais (6.7) e (6.9) na equação (6.4) e subtraindo os decaimentos decorrentes ao período de mistura do experimento, Δ , as contribuições das subpopulações que ainda se encontram sob ação da preparação inicial do experimento se compensam de tal maneira que a dependência da magnetização remanescente com relação a Δ é um decaimento exponencial, como descrito nas equações (6.10) à (6.13).

$$M_{z+}(t) = M_0 - (M_0 - M_i)e^{-\Delta/T_1} \quad (6.10)$$

$$M_{z+}(t) = M_0 - (M_0 + M_i)e^{-\Delta/T_1} \quad (6.11)$$

$$M_{\Delta} = M_{z+} - M_{z-} \quad (6.12)$$

$$M_{\Delta} = 2M_i e^{-\Delta/T_1} \quad (6.13)$$

Por outro lado, as subpopulações com tempos relaxação curtos o suficiente para voltarem ao equilíbrio durante o tempo de mistura, independentemente da fase do segundo pulso de 90° , se encontram sempre completamente relaxadas ao longo da direção $+\hat{z}$, de tal maneira que a subtração dos sinais obtidos das 2 fases do experimento cancelam as contribuições destes grupos, garantindo o monitoramento apenas dos spins que ainda estão sob a ação do período preparatório do experimento.

Ao fim das L etapas da sequência de pulsos, ilustradas na figura 6.2, os decaimentos das magnetizações adquiridos representam um decaimento temporal bidimensional. Este, por sua vez, contém as contribuições dos decaimentos da primeira fase da sequência de pulsos, antes do período de mistura, e da segunda, no qual as moléculas do líquido tiveram tempo de migrar para regiões nas vizinhanças de onde elas se encontravam, porém, mantendo a memória do tempo de relaxação anterior. A descrição deste decaimento bidimensional é dada pela somatória de cada uma dessas contribuições em cada uma das fases aqui discutidas e pode ser expressado pela equação (6.14) a seguir:

$$M(t_1, t_2) = \iint s(T_2^1, T_2^2) e^{-t_1/T_2^1} e^{-t_2/T_2^2} dT_2^1 dT_2^2 + \varepsilon(t_1, t_2) \quad (6.14)$$

No entanto, a equação (6.14) não leva em consideração a contribuição do decaimento por T_1 , cuja contribuição é uma atenuação ponderada de acordo com a distribuição dos tempos de relaxação longitudinal, que também é dependente do tamanho dos poros na amostra. Como consequência deste fato, ao invés da observação de picos correlacionados simétricos, devido ao balanceamento das porções que estão trocando, é inevitável que a relaxação por T_1 durante o intervalo de mistura faça com que as intensidades dos picos não sejam as mesmas⁸⁷, introduzindo uma assimetria no resultado da distribuição bidimensional que correlaciona tempos de relaxação transversal antes e após o tempo de mistura dado por Δ .

O mapa de decaimento da magnetização descrito pela equação (6.14) é mostrado na figura 6.3, que representa os decaimentos multi-exponenciais observadas em cada um dos estágios da sequência de pulsos.

Figura 6.3 - Padrão de decaimento bidimensional observado pelo experimento de troca $T_2 \times T_2$.

A representação da escala temporal referente ao primeiro estágio é dada pelo número de ecos produzidos pelo trem de pulsos de 180° utilizados em cada uma das L iterações. Já a escala temporal do segundo estágio sofre uma redução que simetriza ambas as direções do mapa de decaimento, ou seja, apenas os pontos equivalentes ao primeiro estágio são utilizados, tornando os resultados pós-processamento da transformada inversa de Laplace bidimensional mais consistentes. A simetrização dos dados é realizada devido à detalhes de implementação

associados programa de inversão de Laplace utilizado.

O processamento dos dados bidimensionais foi efetuado com o programa de inversão de Laplace desenvolvido pelo grupo do professor Callaghan⁸⁷ na *Victoria University of Wellington*, que concedeu a permissão de utilização da versão implementada em Matlab.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos foram utilizadas três tipos diferentes de rochas cedidas pelo professor P. Callaghan em colaboração com professor Christoph Arns, da *School of Petroleum Engineering - The University of New SouthWales*. Estas amostras são classificadas de acordo com a região de onde elas foram extraídas e uma breve descrição sobre elas é apresentada a seguir:

Berea - Espécie de arenito encontrado em meio a formação geológica do estado de Ohio nos Estados Unidos da América. De origem sedimentar, é caracterizada por sua composição de fragmentos de quartzo e feldspato e sua textura granular⁹¹.

Donny Brook - Espécie de arenito encontrado em meio a formação geológica da região de Donny Brook, oeste da Austrália. De origem sedimentar, é caracterizada por sua composição de fragmentos de quartzo e feldspato e sua textura granular⁹¹.

Savonniere Limestone - Espécie de calcário encontrado em meio a formação geológica da França. De origem sedimentar, é composta principalmente de carbonato de cálcio com ou sem magnésio⁹¹.

As dimensões de cada uma das amostras são: 2,5 cm de diâmetro e 3,75 cm de comprimento. suas respectivas porosidades, obtidas via razão (massas de água de saturação)/(massa do volume equivalente da rocha em água) ($m_S/m_{0_{\text{agua}}}$) e constantes de relaxatividade superficial, ρ_2 , são apresentados na tabela (6.1). Como a relaxatividade superficial das rochas podem variar muito entre amostras obtidas em diferentes locais de uma mesma região, os valores utilizados para a constante ρ_2 são valores médios encontrados na literatura para arenitos e carbonatos⁹²⁻⁹⁵.

Tabela 6.1 - Rochas utilizadas nos experimentos de troca $T_2 \times T_2$, suas respectivas porosidades aproximadas e as constantes de relaxatividade superficial associadas à relaxação transversal.

Rocha	Porosidade	Relaxatividade Superficial (ρ_2)
Berea	25%	15 s/ μm
Donny Brook	23%	15 s/ μm
Savonniere Limestone	35%	5 s/ μm

Com o objetivo de observar a dinâmica de fluidos dentro de rochas saturadas com água baseando-se nos tempos de relaxação transversal, o experimento de troca $T_2 \times T_2$ foi implementado utilizando o espectrômetro Kea²® da Magritek, em sua plataforma de controle denominada Prospa®, com um magneto permanente de 12 MHz, cuja construção é baseada na estrutura de um Halbach Array⁹⁶ com controle de temperatura, produzido pela mesma empresa.

O experimento foi executado para cada uma das amostras apresentadas na tabela (6.1), sendo repetido diversas vezes para diferentes tempos de mistura (Δ), de tal maneira que o processo de troca das moléculas, entre regiões com diferentes valores de T_2 , seja observada em tomos. Dessa forma, é possível estimar as distâncias percorridas pelas sub-populações de moléculas migratórias, com base nos coeficientes de difusão da água na temperatura ambiente. Na tabela (6.2) estão apresentados os parâmetros utilizados para execução do experimento de troca para cada uma das amostras.

Tabela 6.2 - Parâmetros utilizados para execução do experimento de troca $T_2 \times T_2$. São apresentados o tempo ao eco (t_{eco}), o número de ecos do segundo trem de pulsos CPMG (N_{ecos}) e a lista de tempos de mistura (Δ 's (ms))

Rocha	t_{eco} (μs)	N_{ecos}	Δ 's (ms)
Berea	400	3000	[1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 250]
Donny Brook	400	1250	[1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150]
Savonn. Limestone	400	6000	[1, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500]

O número total de incrementos na segunda dimensão L utilizado para todas as amostras foi 50, vide figura (6.2), no qual os incrementos dos pulsos de 180° foram definidos exponencialmente no primeiro estágio ao número total de ecos definidos no segundo estágio de trem de pulsos N_{ecos} , apresentados na tabela (6.2).

Antes de processar os dados originalmente adquiridos, eles foram simetrizados de tal maneira que ambas as dimensões do mapa de decaimento contivessem medidas do decaimento

das magnetizações realizadas em instantes equivalentes*. O valor de α foi determinado apenas para o último valor de tempo de mistura, e reutilizado para todos os outros para garantir o mesmo padrão suavização das distribuições em todo o experimento, tornando os mapas mais compatíveis. Devido à restrições no programa de inversão utilizado, o mapa de distribuição foi escolhido com 40 pontos em cada uma das dimensões. Como o programa não permite a utilização de um número de pontos superior aos contidos nos dados de entrada e, além disso, existe a necessidade de cortes de alguns pontos iniciais do início dos decaimentos, a escolha de 40 pontos, para cada dimensão, se mostrou suficiente para o tratamento de todos os dados. Além disso, alguns trabalhos na literatura utilizam esta representação como padrão^{87,90}.

Como o efeito do decaimento provocado pela relaxação transversal durante o tempo de mistura não é levado em conta no processamento dos dados, a comparação dos mapas entre diferentes Δ 's foi realizado com os mapas normalizados pela somatória das amplitudes em todo o mapa⁸⁷. Esse procedimento não leva em consideração a ponderação imposta pela distribuição de T_1 , com dependência da região em que as moléculas se encontram, uma vez que os valores de T_1 do fluido também dependem dos tamanhos de poros. Entretanto, essa normalização se mostra como um critério razoável para monitorar a dinâmica de troca das porções de fluido na amostra.

Com o objetivo de monitorar as porções de que participam e não participam do processo de troca na escala tempo determinada por Δ , foram selecionadas e rotuladas regiões de distribuições que representam as subpopulações que moléculas que permaneceram em regiões de T_2 equivalente e aquelas que migraram para regiões com diferentes T_2 . Como a somatória das amplitudes dessas distribuições é proporcional ao montante de água que apresentam tais propriedades, para cada uma das regiões selecionadas, somou-se as amplitudes de cada uma delas e construiu-se os gráficos desses valores em função de seus respectivos valores de tempo de mistura.

*Procedimento padrão do programa de inversão utilizado.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 BERE A

A figura 6.4 mostra os mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 da rocha Berea. Uma vez que as medidas de $T_2 \times T_2$ exchange se tornam muito ponderadas pela relaxação longitudinal para tempos de mistura muito longos, os mapas se tornaram muito distorcidos para tempos maiores do que 150 ms. Assim, $\Delta = 150$ ms foi escolhido como referência na figura 6.4.

Figura 6.4 - Mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura inicial, $\Delta = 1$ ms, e o último mapa não distorcido, neste caso $\Delta = 150$ ms para a rocha Berea. Das regiões demarcadas em branco foram calculadas as somatórias das distribuições circundadas por elas.

Do mapa obtido com tempo de mistura de 150 ms, indicado na figura 6.4, foi possível determinar apenas quatro regiões para o monitoramento da soma das amplitudes, apesar da sugestão de uma separação na parte inferior da distribuição com tempos mais longos. A determinação das regiões que representam as subpopulações que migraram entre regiões com diferentes T_2 e daqueles que permaneceram em regiões com valores de T_2 semelhantes, nem sempre é uma tarefa fácil, uma vez que as distribuições, fora e ao longo da diagonal principal, se misturam dificultando a determinação das amplitudes de cada uma delas. Por esta razão, as regiões foram determinadas com base nas comparações dos dois mapas mostrados na figura 6.4 e escolhidas de maneira visual, desenhando os laços indicados com o mouse

do computador. As bordas dos mapas foram evitadas devido ao aparecimento de possíveis artefatos do processamento dos dados. Toda a evolução do processo de troca em função do tempo de mistura (1 ms a 150 ms) está mostrada na figura 6.5.

Figura 6.5 - Evolução dos mapa de troca $T_2 \times T_2$ para diferentes valores de tempo de mistura para a rocha Berea. Os valores de Δ são indicados no canto superior esquerdo de cada um dos mapas.

Nota-se no início do experimento, $\Delta = 1\text{ ms}$, que o mapa é formado por uma única distribuição que se estende ao longo de toda a diagonal principal e apresenta uma pequena curvatura para tempos de relaxação mais curtos. Essa curvatura se deve à uma assimetria entre as direções do mapa de decaimento, causada por processos de perda de magnetização durante o período de armazenamento da magnetização na direção paralela ao campo. À medida em que se aumenta o valor de Δ , a partir de 20 ms , duas distribuições fora da

diagonal principal começam a surgir e para tempos maiores estas se tornam cada vez mais intensas. O desbalanço entre as intensidades entre essas distribuições é atribuído à perda de magnetização por relaxação longitudinal descrita pela equação (6.13) e é amenizado pela normalização de cada um dos mapas individualmente.

Para acompanhar a dinâmica de migração das moléculas de água entre cada uma das regiões, as somatórias das amplitudes de cada uma das regiões indicadas na figura 6.4 em cada um dos mapas em função do tempo de mistura são mostradas na figura 6.6.

Figura 6.6 - Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para rocha Berea.

O comportamento das curvas mostradas na figura 6.6 mostra o aumento das intensidades das regiões **A**, **AB** e **BA** em detrimento da região **B**. Contudo, este aparente desbalanço, entre as regiões **A** e **B**, é consequência da filtragem sofrida pelas subpopulações com tempos de relaxação longitudinal mais curtos devido ao aumento do valor de Δ , causando assim, uma atenuação mais rápida das amplitudes da região **B**, em contraste ao aumento progressivo da somatória das amplitudes da região **A**. Por outro lado, as moléculas que migraram de **A** para **B** e vice-versa sofrem menos com o efeito da filtragem, uma vez que participam de processos de relaxação entre as duas regiões com tempos de relaxação diferentes. Como consequência, observa-se o aumento progressivo das amplitudes nestas regiões representadas pelos rótulos **AB** e **BA**, tendendo à um regime estacionário de troca. Estes resultados serão discutidos

posteriormente neste mesmo capítulo, em conjunto com os resultados obtidos com as outras rochas estudadas. Estes resultados serão discutidos posteriormente neste mesmo capítulo, em conjunto com os resultados obtidos com as outras rochas estudadas.

6.3.2 DONNY BROOK

Os mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura, inicial e o último mapa não distorcido, são mostrados na figura 6.7. Com base nesses dois mapas foram definidas as regiões para as somatória das amplitudes para o monitoramento da dinâmica de troca.

Figura 6.7 - Mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura inicial, $\Delta = 1 \text{ ms}$, e o último mapa não distorcido, $\Delta = 100 \text{ ms}$ para a rocha Donny Brook. Das regiões demarcadas em branco foram calculadas as somatórias das distribuições selecionadas.

Diferentemente do mapas obtidos para a Berea, as distribuições que surgem fora da diagonal no tempo de mistura de 100 ms aparecem muito próximas à diagonal principal, como pode ser observado na figura 6.7. Mesmo assim, como anteriormente, foi possível determinar apenas quatro regiões para o monitoramento da somatória das amplitudes, porém, com maior dificuldade em definir regiões que evitassem as superposições durante a evolução da dinâmica de troca, devido à proximidade dos picos com a diagonal principal. Para evitar essas superposições, as regiões foram determinadas com base nas comparações dos dois mapas mostrados na figura 6.7, escolhendo visualmente as distribuições no mapa de $\Delta = 100 \text{ ms}$ e retocando os laços quando observados no mapa com $\Delta = 1 \text{ ms}$. Toda a evolução do processo de troca ao longo dos 100 ms é mostrado figura 6.8.

Figura 6.8 - Evolução dos mapa de $T_2 \times T_2$ exchange para diferentes valores de tempo de mistura para a rocha Donny Brook. Os valores de Δ são indicados no canto superior esquerdo de cada um dos mapas.

O mapa de distribuição $T_2 \times T_2$ para o tempo de mistura $\Delta = 1 \text{ ms}$ é formado por uma única distribuição que se estende ao longo de toda a diagonal principal, de 3 ms a 300 ms , apresentando leve curvatura para tempos de relaxação mais curtos. Comparado com o resultado obtido para a Berea, o desaparecimento das amplitudes da região com tempos T_2 ocorre numa taxa muito mais rápida, com o estreitamento da distribuição ao longo da diagonal, tendo início em 20 ms quando o tempo de mistura igual a 20 ms . A partir desse valor para o tempo de mistura, começa a surgir uma distribuição na diagonal superior que fica evidente com o aparecimento de seu par em 40 ms e passam a aumentar suas intensidades relativas a medida que Δ se torna maior. Nessa amostra o desbalanço entre as intensidades das

distribuições com tempos T_2 mais curtos e mais logos que se encontram na diagonal principal é muito mais intenso devido ao rápida perda de intensidade pela filtragem que ocorre durante o período do tempo de mistura.

Para acompanhar a dinâmica de migração das moléculas de água entre cada uma das regiões, as somatórias das amplitudes de cada uma das regiões indicadas na figura 6.7 em cada um dos mapas em função do tempo de mistura são mostradas na figura 6.6.

Figura 6.9 - Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para a rocha Donny Brook.

O comportamento das curvas mostradas na figura 6.9 mostra o aumento das intensidades das regiões **A**, **AB** e **BA** em detrimento da região **B**. Como a distribuição na região **B** é bem larga inicialmente, a somatória de suas amplitudes é comparável à somatória da região **A**, mas logo começa a decair devido à filtragem durante de tempos de relaxação longitudinal no período de mistura, à medida em que os valores de Δ se tornam maiores. Por outro lado, a somatória das amplitudes da região **A** perde intensidade mais lentamente e, devido as normalizações de cada uma dos mapas, tem seu comportamento crescente na figura 6.9. Além disso, as moléculas que migraram de **A** para **B** e vice-versa sofrem menos com o efeito de filtragem, uma vez que participam de processos de relaxação entre as duas regiões com tempos de relaxação diferentes. Como consequência, observa-se o aumento progressivo das amplitudes nesta regiões representadas pelos rótulos **AB** e **BA**.

6.3.3 SAVONNIERE LIMESTONE

Como distribuição de tempos de relaxação da rocha Savonniere Limestone abrange tempos que vão de 10 *ms* a quase dois segundos, a dinâmica de observação dos processos de $T_2 \times T_2$ exchange mostraram-se mais duradouros mantendo mapas consistentes até tempos de mistura da ordem de 500 *ms*. Por consequência deste fato, o mapa escolhido para a seleção das regiões de somatória das amplitudes para monitoramento da dinâmica de troca foi associado ao $\Delta = 500$ *ms*, sendo novamente comparado com o mapa inicial obtido com o tempo de mistura 1 *ms*, como mostrado na figura 6.10.

Figura 6.10 - Mapas de correlação dos tempos de relaxação T_2 antes e depois dos tempos de mistura inicial, $\Delta = 1$ *ms*, e o último mapa não distorcido, neste caso $\Delta = 500$ *ms* para a rocha Savonniere Limestone. Das regiões demarcadas em branco foram calculadas as somatórias das distribuições circundadas por elas.

No caso da Savonniere Limestone, os mapas com tempos de mistura intermediários, aos apresentados na figura 6.10, e indicam a presença de um terceiro pico ao longo da diagonal principal, que começa a se destacar em $\Delta = 50$ *ms*. Dessa maneira, foram selecionadas 5 regiões para o monitoramento da dinâmica de troca desta amostra e, como pode ser observado na figura 6.10, as regiões selecionadas circundam, com boa definição, as distribuições fora e sobre a diagonal principal em ambos os mapas escolhidos. Os problemas com superposição das distribuições ocorrem mais nos mapas com tempos de mistura intermediários, uma vez que as distribuições fora da diagonal começam a aparecer suavemente próximos a diagonal principal e se afastam progressivamente, à medida em que os valores de Δ se tornam maiores. Toda a evolução do processo de troca ao longo dos 500 *ms* é mostrado figura 6.11.

Figura 6.11 - Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para a rocha Savonniere Limestone.

O mapa inicial, $\Delta = 1 \text{ ms}$, é formado por uma única distribuição que se estende ao longo da diagonal principal, começando em torno de 30 ms até tempos de relaxação próximos à 2 s . Os problemas com a curvatura para tempos de relaxação mais curtos, apresentados nas amostras Berea e Donny Brook, se mostram mais amenos, indicando que esse é um efeito tão mais intenso quanto menores os valores de T_2 . Para a Savonniere Limestone a taxa de queda da intensidade dos tempos de relaxação curtos ocorre mais lentamente que nas outras duas amostras, sendo consequência da distribuição abranger tempos de relaxação a partir de dezenas de milissegundos, mais longos que os arenitos, fazendo com que os efeitos da filtragem por T_1 ocorra mais lentamente.

As distribuições de troca surgem de maneira sutil a partir de $\Delta = 30 \text{ ms}$ e se torna bem definido quando os tempos de mistura se aproximam de 100 ms , indicando que a dinâmica de troca neste Carbonato é um processo mais longo do que os apresentados pelos arenitos. Além disso resultados nos mapas de $T_2 \times T_2$ exchange permanecem estáveis por um tempo mais prolongado, pois a perda de sinal pro relaxação longitudinal também ocorre numa taxa mais lenta. Para acompanhar a dinâmica de migração das moléculas de água entre cada uma das regiões, as somatórias das amplitudes de cada uma das regiões indicadas na figura 6.10 em cada um dos mapas em função do tempo de mistura são mostradas na figura 6.12.

Figura 6.12 - Evolução das somatórias das amplitudes das regiões indicadas na figura 6.4 em função do tempo de mistura para a rocha Savonniere Limestone.

Da mesma maneira que nos arenitos, o comportamento das curvas mostradas na figura 6.12 mostra o aumento das intensidades das regiões **C**, **AB** e **BA** em detrimento da região **B**. Por outro lado, a região **A** inicia um aumento de intensidade até atingir um ápice em $\Delta = 30 \text{ ms}$ e passa a um comportamento descendente, mais lento do que as outras curvas, após este valor de tempo de mistura. Este efeito é também consequência do decaimento imprimido pela relaxação longitudinal durante o tempo de mistura em atuando em conjunto com a normalização dos mapas. Finalmente, como nas amostras anteriores, as moléculas que migraram das regiões **B** para **C** e vice-versa sofrem menos o efeito da filtragem, uma vez que participam de processos de relaxação entre as duas regiões com tempos de relaxação diferentes. Como consequência, observa-se o aumento progressivo das amplitudes nestas regiões **AB** e **BA**.

6.3.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS

Para estimar os deslocamentos médios das moléculas de água nas amostras, foram determinados os tempos característicos da evolução das amplitudes das distribuições de cada uma das amostras. Com base no comportamento exponencial das somatórias das distribuições em relação ao tempo de mistura, as curvas dos gráficos apresentados nas figuras 6.6, 6.9 e 6.12 foram ajustadas funções exponenciais, as quais os tempos característicos dos decaimentos, ou crescimentos, das curvas são apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Tempos característicos dos processos de $T_2 \times T_2$ exchange, obtidos do comportamento exponencial das somatórias das distribuições dos mapas de troca apresentados nas figuras 6.6, 6.9 e 6.12

Região	Berea	Donny Brook	Savonniere
A	25 ms	37 ms	498 ms
B	36 ms	33 ms	123 ms
C	-	-	220 ms
AB	30 ms	16 ms	116 ms
BA	18 ms	71 ms	182 ms

Como os processos de troca devem ocorrer de maneira síncrona, as flutuações nos valores dos tempos característicos de cada uma das curvas, apresentados na tabela 6.3, se devem à dificuldade de separar os picos de cada uma das regiões em conjunto com o desbalanço causado pela relaxação longitudinal no período de mistura do experimento. Apesar dessas flutuações, os tempos característicos dos processos de troca estimados se encontram em uma mesma ordem de grandeza.

O objetivo dessa estimativa é comparar, de maneira aproximada, a escala em que ocorrem os processos de troca e o tamanho do poros em cada uma das rochas. Assim, desprezando os efeitos de restrição do meio e considerando que o valor médio do coeficiente de difusão da água não varia muito dentro da rocha, o deslocamento médio, $\langle \Delta \rangle$, pode ser estimado a partir da equação (6.15).

$$\langle \delta_r \rangle = \sqrt{\mathcal{D} \langle \Delta \rangle} \quad (6.15)$$

Levando em consideração que o fluido se encontra em regime de difusão rápida, os tempos de relaxação dependem da razão superfície/volume dado pela equação (2.37) e, considerando um modelo aproximado esférico para a morfologia dos poros, a relação dos diâmetros médios,

$\langle d \rangle$, dos poros em relação ao tempo de relaxação transversal é dada pela equação (6.16).

$$\langle d \rangle = 6\rho_2 T_2 \quad (6.16)$$

Para estimar os tamanhos dos poros envolvidos no processo de migração das moléculas de água, foram identificados os valores aproximados dos tempos de relaxação transversal em que ocorrem troca nas regiões **A** e **B**, T_{2A} e T_{2B} respectivamente, nos mapas das figuras 6.5, 6.8 e 6.11, sendo apresentados na tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Valores aproximados dos tempos de relaxação transversal das posições de troca identificados nas regiões **A** e **B**.

Rocha	T_{2A} (ms)	T_{2B} (ms)
Berea	150	20
Donny Brook	80	30
Savonniere Limestone	400	80

As dinâmicas associadas às distribuições que se encontram ao longo da diagonal principal estão muito mais suscetíveis aos efeitos da relaxação por T_1 no período de mistura comparadas às distribuições fora da diagonal e, por este motivo, foi considerada apenas a média entre os tempos característicos das regiões **AB** e **BA**, $\langle \tau_{troca} \rangle$, para estimar os deslocamentos das moléculas de água nas amostras. À temperatura ambiente, $25^\circ C$, o valor do coeficiente de difusão da água, segundo a tabela 5.1, é dado por $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Substituindo esses valores na equação 6.15 foram estimados os deslocamentos médios, $\langle \delta_r \rangle$ (μm), das moléculas de água. Com os valores dos tempos de relaxação apresentados na tabela 6.4, em conjunto com os valores das relaxatividade superficial das amostras, vide tabela 6.1, estimou-se os tamanhos médios dos poros que participaram da dinâmica observada nos experimentos de troca, $\langle d_A \rangle$ e $\langle d_B \rangle$, associados às regiões **A** e **B** respectivamente. Esses parâmetros estimados estão apresentados na tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Estimativa da escala dos processos de troca das moléculas de água comparados aos tamanhos dos poros envolvidos nas dinâmicas observadas nos experimentos de $T_2 \times T_2$ exchange.

Rocha	$\langle \tau_{troca} \rangle$ (ms)	$\langle \delta_r \rangle$ (μm)	$\langle d_A \rangle$ (μm)	$\langle d_B \rangle$ (μm)
Berea	24	8	9	2
Donny Brook	43	10	9	3
Savonniere Limestone	149	18	15	2

A concordância entre as escalas dos deslocamentos médios da moléculas, comparadas aos tamanhos estimados dos poros envolvidos no processo migratório, mostra o potencial dessa técnica como ferramenta para caracterizar parâmetros de permeabilidade, conectividade e tamanho médio de um conjunto de poros. Porém, apesar da suposição de que o coeficiente de difusão da água não mude muito dentro do material poroso ser bem razoável e mostrada em muitos trabalhos, desprezar a restrição do meio poroso às moléculas é um argumento não muito convincente. Como discutido na seção 5.4.2, para tempos longos de evolução das partículas numa região com baixa conectividade, os deslocamentos médios ficam muito restritos, devido à alta taxa de colisões com as paredes. Logo, é preciso ser bem cuidadoso com essas escalas de tempo associadas migração das moléculas em meio a materiais porosos tais como as rochas.

6.4 CONCLUSÕES

Este capítulo demonstra a grande capacidade de análise da permeabilidade dos meios porosos que a técnica de RMN $T_2 \times T_2$ *exchange* possui. Apesar das dificuldades encontradas com a relaxação longitudinal dos spins durante o tempo de mistura, que afetam a precisão da informação obtida e a qualidade dos mapas bidimensionais observados, estes problemas foram discutidos e contornados de forma precisa, dando maior grau de confiabilidade aos parâmetros obtidos.

Para a realização de um estudo mais aprimorado destes meios porosos, seria necessária a obtenção prévia de microimagens tridimensionais com raios-x, com resolução adequada, as quais seriam analisadas com grande precisão com a utilização do programa de visualização e simulação de tempos de relaxação desenvolvido neste trabalho de doutorado e discutido no capítulo 5, oferecendo dados importantes para a melhor interpretação dos dados obtidos com $T_2 \times T_2$ *exchange*.

Outro aspecto importante desta técnica está associado ao fato de que a contribuição das moléculas que não estão migrando, ou seja que não têm seus tempos de relaxação transversal alterados, acabam dando uma contribuição muito intensa para a diagonal principal do mapa bidimensional, dificultando a visualização dos picos de correlação, normalmente muito menores que a diagonal principal, principalmente para aqueles muito próximos da mesmas, que às vezes acabam não sendo observados, ou pelas baixas intensidades e/ou porque sofrem a sobreposição

da diagonal principal. Para resolver este problema, propusemos uma variação da técnica de *exchange* discutida neste capítulo, que procura eliminar a diagonal principal, de modo a permitir a melhor visualização de todos os picos de correlação, permitindo um estudo mais detalhado dos meios porosos, com destaque para as moléculas que estão migrando entre sítios onde os tempos de relaxação sofrem pequenas alterações. Esta nova sequência de pulsos será discutida no próximo capítulo.

CAPÍTULO 7

PURE $T_2 \times T_2$ EXCHANGE

Como já discutido no Capítulo anterior, os experimentos de troca $T_2 \times T_2$ são muito úteis para a identificação de spins que estão migrando em um meio que possui sítios com diferentes ambientes físico-químicos, levando-os a apresentar diferentes tempos de relaxação transversal durante o processo migratório. Os padrões bidimensionais observados para os experimentos realizados em campos magnéticos homogêneos ou com amostras com sítios muito bem definidos, com spins que apresentam distribuições de tempos de relaxação bem separadas tempo, são relativamente fáceis de interpretar, sendo rápida a identificação dos picos fora da diagonal. No entanto, quando os experimentos são realizados sob campos magnéticos inhomogêneos, com a apresentação de distribuições de tempos de relaxação muito largas e sobrepostas⁹⁷, os padrões bidimensionais são mais difíceis de se interpretar. Essa dificuldade é maior ainda nos casos em que há uma grande população de spins que não migram, resultando em uma linha diagonal muito mais intensa que aquelas dos picos fora da diagonal. Essa dificuldade é ainda maior quando os picos pouco intensos localizados fora da diagonal estão muito próximos à diagonal. Um outro problema associado à presença de uma diagonal muito intensa é a dificuldade para a transformada inversa de Laplace em obter a posição mais correta para os picos menores fora da diagonal.

Para tentar solucionar os problemas associados com a intensa linha diagonal acima discutidos, propusemos uma nova versão para a sequência $T_2 \times T_2$ *exchange*, que foi intitulada *pure $T_2 \times T_2$ exchange* ou $T_2 \times T_2$ Purex. Este método de troca é composto por dois experimentos individuais, que, quando apropriadamente combinados, resulta na supressão da diagonal principal. Esta nova sequência de pulsos será apresentada e discutida em detalhes a seguir.

7.1 SEQUÊNCIA DE PULSOS - $T_2 \times T_2$ PUREX

Uma das grandes dificuldades para acompanhar a dinâmica das moléculas com o experimento de $T_2 \times T_2$ exchange, descrito no capítulo 6, é a determinação das distribuições de troca desde o início da variação dos tempos de mistura, Δ . Com o objetivo de contornar essa dificuldade, neste trabalho, é proposta uma nova sequência de pulsos baseada na comparação de decaimentos obtidos em dois experimentos semelhantes ao $T_2 \times T_2$ exchange, com um vínculo entre seus parâmetros de tempos de mistura, mantendo a mesma relaxação longitudinal para ambas as sequências. O primeiro consiste da introdução de uma preparação inicial seguida de um tempo de mistura muito curto (δ), muito mais curto do que os tempos típicos de migração das moléculas de água entre regiões com diferentes T_2 , no início da sequência de pulsos bidimensional de $T_2 \times T_2$ exchange, como ilustrado na figura 7.1(a). O segundo experimento é realizado utilizando os mesmos parâmetros de configuração do primeiro, entretanto, os tempos de mistura, curto (δ) e longo (Δ), são comutados, como ilustrado na figura 7.1(b).

Figura 7.1 - Sequência de pulsos do experimento de troca pura $T_2 \times T_2$ exchange.

A preparação inicial, comum a ambos os experimentos, é constituída por um par de pulsos, um de 90° seguido de outro de 180° de fase ortogonal ao primeiro, gerando um eco de Hanh que, com um pulso de 90° , tem sua magnetização armazenada na direção paralela ao campo B_0 no instante em que ocorre sua refocalização.

Como resultado do primeiro experimento, figura 7.1(a), é obtido um padrão de decaimento 2D similar ao da figura 6.3, aqui denominado como M , com as mesmas características dos

obtidos no experimento de $T_2 \times T_2$ exchange padrão. Por outro lado, o decaimento resultante do segundo experimento, denominado M_0 , não carrega a informação de troca entre regiões com diferentes T_2 , uma vez que o tempo de mistura é mais curto que o necessário para que a moléculas de água migrem entre sítios com diferentes tempos de relaxação transversal. Para Δ 's da ordem dos tempos característicos de migração, os dados dados do primeiro experimento, após processados por inversão de Laplace bidimensional, resulta num mapa de correlação dos tempos de relaxação transversal com distribuições ao longo e fora da diagonal principal, como os mapas típicos dos experimento de $T_2 \times T_2$ exchange, denominado S . Por outro lado, após processados, os dados de decaimento do segundo experimento, M_0 , resultam numa distribuição que abrange somente a diagonal principal, denominada S_0 , e contém os componentes de tempo de relaxação transversal do meio poroso sem informações de troca, porém, com a atenuação T_1 da magnetização sofrida no período Δ após os pulsos de preparação. Dessa maneira, S_0 é tido como referência para extração dos componentes que não contêm informações de troca.

Para tornar evidentes os picos de troca, não é suficiente apenas subtrair S_0 de S , pois, uma vez que a somatória de ambas são iguais, o rearranjo das distribuições faz com que algumas regiões de S , ao longo da diagonal principal, se tornem menores do que os valores de S_0 . Assim, uma subtração direta “mutilaria” a distribuição S em regiões podem conter informações de troca. Além disso, as distribuições de troca são, em geral, mais sutis do que as distribuições referentes às moléculas que mantiveram seus tempos de relaxação transversal. Isso faz com que o procedimento de ajuste da inversão de Laplace privilegie esse tipo de informação em detrimento dos processos de migração das moléculas entre sítios com diferentes T_2 . Este fato sugere um procedimento de filtragem que permita a transformada de Laplace processar os dados cujas informações de troca sejam mais importantes e, para tanto, é proposto procedimento a seguir.

Tomando as amplitudes da distribuição S que são circundadas pela região do mapa de referência $S_0 \neq 0$, é obtida uma nova distribuição, $S_\cap$, que contém a informação das populações, no mapa S , que não migraram entre sítios com diferentes T_2 durante o período Δ . Com base no núcleos $k(t, T)$ utilizados para o cálculo da transformada inversa de Laplace e valendo-se das informações contidas em $S_\cap$, é então calculado um novo decaimento bidimensional, $M_\cap$, a partir da equação (7.1):

$$M_\cap(t_l^{(1)}, t_m^{(2)}) = \sum_i^{N^{(1)}} \sum_j^{N^{(2)}} S_\cap(T_{2i}^{(1)}, T_{2j}^{(2)}) e^{-t_l^{(1)}/T_{2i}^{(1)}} e^{-t_m^{(2)}/T_{2j}^{(2)}}, \quad (7.1)$$

onde os índices (1) e (2) representam as dimensões do primeiro e segundo estágios dos experimentos (a) e (b), ilustrados na figura 7.1; L e M as dimensões no espaço direto e, finalmente, $N^{(1)}$ e $N^{(2)}$ as dimensões do espaço dos mapas de distribuições de tempos de relaxação. Uma vez calculado o decaimento $M_{\cap}$, a subtração deste pelo sinal bidimensional obtido no primeiro experimento, M , resulta num decaimento M' no qual a informação referente à diagonal principal de S foi, em grande parte, filtrada, sobrando apenas informações dos componentes de troca do experimento da figura 7.1(a). Essa filtragem está expressada pela equação (7.2).

$$M' = M - M_{\cap} \quad (7.2)$$

Dessa forma, M' pode ser processado através da transformada de Laplace com os mesmos parâmetros utilizados para M e M_0 . O resultado desse processamento é um mapa S' contendo, em sua maior parte, informações dos processo de migração das molécula entre sítios com diferentes T_2 , caso existam. O procedimento descrito de filtragem está representado pelo símbolo $\odot$ e, assim, S' é obtido através da equação (7.3),

$$S' = S_0 \odot S, \quad (7.3)$$

e está ilustrado na figura 7.2.

Figura 7.2 - Filtragem dos mapas de troca no experimento *pure $T_2 \times T_2$ exchange*

Para ilustrar a sensibilidade da transformada inversa de Laplace bidimensional, a partir da equação (7.2), foram calculados os decaimentos M e M_0 , sem adição de ruído, com base nas distribuições simuladas S e S_0 da figura 7.2. Escolhendo um valor do parâmetro de regularização intermediário, M e M_0 foram processados pela transformada de Laplace bidimensional e, posteriormente, método proposto foi aplicado para determinar S' . Estes resultados são mostrados na figura 7.3.

Figura 7.3 - Filtragem dos mapas de troca no experimento *pure $T_2 \times T_2$ exchange*

Nota-se que as distribuições fora da diagonal sofrem uma deformação, deslocando-as para tempos de relaxação mais curtos, além de se superporem com a distribuição ao longo da diagonal principal. Após aplicar o método filtragem proposto, as distribuições são ligeiramente corrigidas e se tornam muito mais evidentes. Uma vez que estes dados não têm ruído, esse efeito se torna menos intenso para valores de α menores e os mapas resultantes se aproximam daqueles mostrados na figura 7.2, entretanto as correções do método de filtragem ainda corrigem e cooperam com a identificação das distribuições fora da diagonal principal.

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de testar o método proposto, o experimento *pure $T_2 \times T_2$ exchange* foi implementado na plataforma NTNMR[®] utilizando o espectrômetro Discovery[®], ambos desenvolvidos pela TECMAG[™]. Os experimentos foram realizados em um magneto permanente de 23 MHz com controle de temperatura, produzido pela empresa MARAN[™].

A amostra utilizada foi a rocha Berea que, por suas características bem homogêneas, é largamente utilizada como padrão em desenvolvimentos de técnicas de caracterização de meios porosos. Esta foi saturada à vácuo com água destilada e inserida uma cápsula de teflon com fechamento hermético, a qual continha um excesso de água para conter a evaporação de água durante a execução do experimento. Essa quantidade extra de água resultou em uma distribuição ao longo da diagonal principal isolada em torno de 4 s e foi extraída matematicamente em um procedimento similar à filtragem aqui proposta.

Foi utilizado 400 μs de tempo ao eco, curto o suficiente para não observar efeitos de difusão no decaimento do sinal de CPMG, e 200 μs para o valor de δ , para evitar efeitos espúrios devidos aos pulsos de RF que provocavam problemas na fase do sinal adquirido. Para

observar a dinâmica de migração das moléculas de água entre sítios com diferentes tempos de relaxação, foram utilizados os seguintes valores para o tempo de mistura, Δ : 1 ms, 10 ms, 20 ms, 30 ms, 40 ms, 50 ms, 75 ms, 100 ms, 125 ms, 150 ms, 175 ms, 250 ms, 300 ms.

Antes de processar os dados originalmente adquiridos, eles foram simetrizados de tal maneira que ambas as dimensões do mapa de decaimento contivessem medidas da evolução temporal das magnetizações realizadas em instantes equivalentes nos dois estágios da medida*. O valor de α foi determinado apenas para o último valor de tempo de mistura, e reutilizado para todos os outros para garantir o mesmo padrão suavização das distribuições em todo o experimento, tornando os mapas mais compatíveis. Devido à restrições no programa de inversão utilizado, o mapa de distribuição foi escolhido com 40 pontos em cada uma das dimensões. Como o programa não permite a utilização de um número de pontos superior aos contidos nos dados de entrada e, além disso, existe a necessidade de cortes de alguns pontos iniciais do início dos decaimentos, a escolha de 40 pontos, para cada dimensão, se mostrou suficiente para o tratamento de todos os dados. Além disso, muitos trabalhos na literatura utilizam esta representação como padrão.

Como o efeito do decaimento provocado pela relaxação transversal durante o tempo de mistura não é levado em conta no processamento dos dados, a comparação dos mapas entre diferentes Δ 's foi realizado com os mapas normalizados pela somatória das amplitudes em todo o mapa, dessa maneira, as amplitudes dos dados são apresentadas em porcentagens relativas à maior somatória obtida entre os mapas normalizados.

7.3 RESULTADOS

7.3.1 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS COM $T_2 \times T_2$ EXCHANGE E $T_2 \times T_2$ MODIFICADA

Com o objetivo de observar os efeitos causados pelos pulsos de preparação da sequência de pulsos do *pure $T_2 \times T_2$ exchange*, além de validar a técnica, os resultados dos mapas, S , obtidos com o primeiro experimento da técnica proposta, figura 7.1(a), foram comparados com os resultados dos mapas obtidos através do experimento de *$T_2 \times T_2$ exchange* convencional.

*utilizado, tal como já discutido no capítulo 6.

Para isso, os mesmos valores de tempo o eco e tempo de mistura foram utilizados em ambos experimentos e os resultados são mostrados na figura 7.4.

Figura 7.4 - Comparação entre os mapas de correlação S , da sequência $pure T_2 \times T_2$ *exchange*, e mapas do experimento de $T_2 \times T_2$ *exchange* convencional. Os valores escritos em branco são os tempos de mistura utilizados.

Os resultados dos mapas de correlação de tempos de relaxação transversal de ambos os experimentos, colocados lado à lado na figura 7.1, são absolutamente equivalentes. Isso mostra que os pulsos de preparação dos experimentos não afetam destrutivamente as informações de troca nos decaimentos bidimensionais obtido com o novo método.

7.3.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS COM O PROCEDIMENTO DE FILTRAGEM DOS DADOS

Os dois experimentos descritos na seção 7.1 foram realizados com 13 tempos de mistura, Δ , previamente escolhidos. Dessa maneira, para cada tempo de mistura foi obtido um par de decaimentos bidimensionais, $M(\Delta)$ e $M_0(\Delta)$, que foram processados pelo procedimento de filtragem proposto, descrito pela equação (7.2), resultando em 13 conjuntos de mapas de correlação dos tempos de relaxação transversal dados por S , S_0 e S' , dos quais três são apresentados na figura 7.5.

Figura 7.5 - Procedimento de filtragem aplicado aos mapas de correlação dos tempos de relaxação transversal da rocha Berea. Os valores escritos em branco representam os tempos de mistura de cada mapa.

Para o tempo de mistura igual a 1 ms os mapas S e S_0 são praticamente os mesmos, de tal

maneira que o resultado do procedimento de filtragem, S' , é uma distribuição 2D praticamente nula. À medida que Δ se torna maior, o processos de migração das moléculas de água para regiões com diferentes valores de T_2 resultam em distribuições que começam a se afastar da diagonal principal do mapa S . Contudo, para $\Delta = 50 \text{ ms}$, devido à assimetria do conjunto de dados, apenas a distribuição da região inferior no mapa S se torna evidente, enquanto seu par aparece escondido em meio a distribuição ao longo da diagonal principal. Efetuada a operação da equação (7.2), S' revela a presença do par de troca. Porém, as distribuições aparecem deslocadas do eixo da diagonal principal, que é um efeito causado pela assimetria dos dados. Finalmente, para $\Delta = 100 \text{ ms}$ os pares de troca já são mais facilmente identificáveis, mas o procedimento de filtragem da diagonal retira a pequena superposição entre a distribuição que se encontra próxima à diagonal principal. A figura 7.6 mostra a evolução da dinâmica de migração das moléculas, para diferentes valores de Δ que variam de 1 ms a 175 ms .

Figura 7.6 - Dinâmica dos mapas S do experimento *pure $T_2 \times T_2$ exchange* devido às variações dos tempos de mistura.

Acompanhar a evolução das distribuições de troca mostradas na figura 7.6, é um procedimento sem garantias de que apenas amplitudes dos processos de trocas estão sendo monitorados. Uma vez que as distribuições próximas a diagonal principal se superpõem, é impossível selecionar apenas o pico de interesse. Com base nos mapas S_0 , é possível extrair a informação indesejada privilegiando apenas as distribuições resultante dos processos migratórios das moléculas para sítios com valores diferentes de T_2 . A figura 7.6 mostra a evolução da dinâmica de migração das moléculas nos mapas de distribuições S' , obtidos através do procedimento descrito pela equação (7.2), para diferentes valores de Δ que variam de 1 ms a 175 ms.

Figura 7.7 - Dinâmica dos mapas S' do experimento $pure T_2 \times T_2$ exchange devido às variações dos tempos de mistura.

Olhando para um único mapa e devido à ausência da distribuição ao longo da diagonal principal, perde-se a referência na identificação de quais processos cada uma das distribuições

participa. Entretanto, ao comparar os mapas de diferentes valores de tempos de mistura, é possível identificar tais contribuições. Procedendo dessa forma, os picos de troca entre a parte superior da diagonal principal, **A**, e a parte inferior, **B**, foram rotulados nos mapas da figura 7.7, de **A** para **B** (**AB**) e vice versa (**BA**). Somando suas amplitudes, em cada um dos mapas obtidos, construiu-se o gráfico da figura 7.8, que relaciona a soma das amplitudes das distribuições **AB** e **BA** em função do tempo de mistura.

Figura 7.8 - Evolução das somatórias das amplitudes das distribuições de troca do experimento *pure $T_2 \times T_2$ exchange* em função do tempo de mistura.

Como as distribuições ao longo da diagonal sofrem muito os efeitos da filtragem por relaxação longitudinal, essas distribuições não foram levadas em consideração na estimativa da escala em que os processos de migração das moléculas de água na amostra. Com um ajuste exponencial, os tempos característicos das curvas **AB** e **BA** da figura 7.8 foram determinados e são apresentados na tabela 7.1 e, da mesma maneira que a tabela 6.5, a estimativa dos deslocamentos médios, $\langle \delta_r \rangle$ foram estimados, levando em consideração as mesmas suposições.

Tabela 7.1 - Estimativa da escala dos processos de troca das moléculas de água comparados aos tamanhos dos poros envolvidos nas dinâmicas observadas nos experimentos de *pure $T_2 \times T_2$ exchange*.

Distribuição	$\langle \tau_{\text{troca}} \rangle$ (ms)	$\langle \delta_r \rangle$ (μm)
AB	121	17
BA	150	19
(AB + BA)/2	135	18

Da mesma maneira que nas estimativas feitas para o experimento de $T_2 \times T_2$ *exchange*, os tamanhos dos poros envolvidos no processo de troca estão estimados entre $2\ \mu m$ a $9\ \mu$, que são duas vezes menores do que os valores quando comparados às estimativas dos deslocamentos da tabela 7.1. Entretanto, nessas estimativas não foram consideradas as restrições impostas às moléculas de água pela complexidade do meio poroso, neste caso a rocha Berea, levando em consideração apenas o livre caminho médio das moléculas em um líquido. Contudo, não é possível afirmar que a sequência de pulsos *pure* $T_2 \times T_2$ *exchange*, com sua capacidade de tornar mais evidentes as distribuições de troca, resolve estas questões em relação ao experimento de $T_2 \times T_2$ *exchange*, discutido no último capítulo. Esta nova sequência de pulsos, proposta neste trabalho, deve ser testada e comparada com resultados de experimentos unidimensionais de difusão, bidimensionais de correlacionam coeficientes de difusão e tempos de relaxação ($D \times T_2$) e outras simulações que permitam fazer o paralelo entre tais propriedades e características morfológicas e físico-químicas do meio poroso em estudo, porém, os resultados aqui apresentados se mostram promissores.

7.4 CONCLUSÕES

Este capítulo e o anterior demonstram claramente a importância dos dados obtidos com a técnica $T_2 \times T_2$ *exchange*, e como eles são melhor observados com a técnica *pure* $T_2 \times T_2$ *exchange*, permitindo a realização de estudos mais detalhados sobre o processo de migração das moléculas no interior de um meio poroso.

Com a consolidação desta nova versão da técnica $T_2 \times T_2$ *exchange*, a *pure* $T_2 \times T_2$ *exchange*, uma nova frente de estudos se abre para estudos de permeabilidade em rochas petrolíferas e outros meios porosos também importantes.

Deste modo, pode-se afirmar que esta nova técnica, em conjunto com os programas de simulação e de transformada inversa de Laplace elaborados no escopo desta tese, permitiram que fosse alcançado um novo patamar de atuação dentro da área de estudo de meios porosos via RMN, que será continuamente aprimorado com os novos estudos que estaremos iniciando dentro de outros trabalhos de mestrado e doutorado do grupo, que já estão em andamento.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Este trabalho abrange vários conceitos envolvidos no estudo de materiais porosos via Ressonância magnética, desde a implementação de ferramentas para o processamento dos dados oriundos dos experimentos de relaxação, passando pela classificação e quantificação dos efeitos dinâmicos de processos físico-químicos nos tempos de relaxação transversal do gesso, simulando as propriedades relacionadas às interações das moléculas de um líquido com as paredes dos poros de uma rocha e, finalmente, foram desenvolvidas sequências de pulsos capazes de estimar as dimensões internas do materiais porosos.

O programa de transformada inversa de Laplace não só se mostrou eficiente para várias aplicações. Com destaque, ele foi utilizado no tratamento dos dados de relaxometria associados à dinâmica de formação de cristais de gesso e transição de mobilidade das porções de água responsáveis pela adesão dos cristais microscópicos, denominados *wiskers*. Além disso, foi utilizado para a extração de características físicas resultantes da simulação e das propriedades da relaxação transversal dos líquidos inseridos em estruturas de materiais porosos, com o qual foram mostradas as relações dos valores de T_2 e a razão superfície/volume. Deste modo, foram observados maiores detalhes da relação descrita pela equação (2.37), além das semelhanças dessas distribuições com os histogramas de taxa de colisão.

A utilização dos conceitos básicos de relaxometria foram de extrema utilidade no estudo da dinâmica de adesão dos cristais de gesso, em conjunto com a abordagem de monitoramento das distribuições de tempos de relaxação transversal através do procedimento de ajuste log-gaussiano. Esse procedimento permitiu a identificação dos comportamentos das dinâmicas da mobilidade da água dentro dos poros formados pelos *wiskers*, em pleno processo de crescimento. A complementação da análise via espectroscopia de alto campo revelou a diminuição de intensidade do espectro de água líquida em benefício do aumento da intensidade do espectro

associado à água rígida, medida pelo padrão de Pake observado, em função do incorporamento das mesmas na estrutura cristalina do di-hidrato.

Com os resultados das simulações, foi possível identificar regiões com maior restrição dinâmica devida à morfologia do meio, contribuindo com a construção de mapas tridimensionais, destacando tais propriedades. Como resultados dessas propriedades, também foram obtidos mapas de tamanhos médios associados a cada *voxel* das representações de micro regiões da amostra. Consequentemente, as propriedades extraídas das simulações em regiões microscópicas contribuem para melhor compreender resultados obtidos via RMN em amostras de tamanhos da escala do laboratório, podendo ser de grande utilidade em aplicações dessas técnicas em amostras porosas não tão bem conhecidas. Como contribuições futuras à simulação, já está em fase de implementação o cálculo dos gradientes internos⁹⁸ com base nas imagens tridimensionais de materiais porosos, sendo possível calcular a influência destes nas fases associadas às partículas. Da mesma forma, é possível introduzir a inomogeneidade de campo e aplicação de gradientes para simular experimentos de difusão translacional, assim como correlacionar cada uma dessas propriedades envolvidas nos experimentos de RMN. Esse trabalhos estão em desenvolvimento e fazem parte de um projeto de pós-doutoramento a ser desenvolvido no LEAR.

Finalmente, a partir dos conceitos envolvidos no experimento de $T_2 \times T_2$ *exchange* que foi implementado durante o tempo de desenvolvimento do projeto de pesquisa no exterior, com resultados satisfatórios, foi proposta uma nova sequência de pulsos, denominada *Pure $T_2 \times T_2$ Exchange*, que se propões a eliminar alguns problemas associados tanto a diagonal principal quanto ao monitoramento das distribuições fora da diagonal, relativas aos processos de migração das moléculas de água entre sítios com diferentes tempos de relaxação transversal.

Este trabalho é resultante de um grande esforço para a consolidação de um laboratório dedicado ao estudo de materiais porosos via RMN na Universidade de São Paulo, campus de São Carlos. Muitos desses projetos aqui apresentados se encontram em contínuo desenvolvimento, e culminam num potencial projeto de pós-doutoramento a ser desenvolvido no LEAR.

REFERÊNCIAS

- 1 WOESSNER, D. E. The early days of nmr in the southwest. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 13, n. 6, p. 77–102, 2001.
- 2 KLEINBERG, R. L.; JACKSON, J. A. An introduction to the history of nmr well logging. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 13, n. 6, p. 340–342, 2001.
- 3 KLEINBERG, R. L. Well logging overview. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 13, n. 6, p. 342–343, 2001.
- 4 PAL, R. Techniques for measuring the composition (oil and water-content) of emulsions – a state-of-the-art review. *Colloids And Surfaces A-physicochemical And Engineering Aspects*, v. 84, p. 141–193, 1994.
- 5 ADHVARYU, A.; PEREZ, J. M.; DUDA, L. Quantitative nmr spectroscopy for the prediction of base oil properties. *Tribology Transactions*, v. 43, p. 245–250, 2000.
- 6 KASHAEV, R. S. A pulse nuclear magnetic resonance study of the structure of resinous-asphaltenic components of crude oils. *Petroleum Chemistry*, v. 40, p. 236–240, 2000.
- 7 AKHMETOV, B. R.; EVDOKIMOV, I. N.; ELISEEV, N. Y. Some features of the supramolecular structures in petroleum media. *Chemistry And Technology of Fuels And Oils*, v. 38, p. 266–270, 2002.
- 8 HIRASAKI, G. J.; LO, S. W.; ZHANG, Y. Nmr properties of petroleum reservoir fluids. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 21, p. 269–277, 2003.
- 9 PENG, S. L.; YE, C. H.; LIU, M. L. Quantitative estimation of property parameters of crude oil using two-dimensional c-13-h-1 j-resolved nuclear magnetic resonance spectroscopy (het-jres). *Applied Spectroscopy*, v. 57, p. 1190–1195, 2003.
- 10 DZHAFAROV, I. S.; KHAFAZOV, S. F.; SYNGAEVSKY, P. E. Petroleum viscosity test in reservoir conditions by direct modeling of nmr signal. *Neftyanoe Khozyaistvo*, n. 6, p. 28–31, 2003.

- 11 SUN, B.; DUNN, K.-J. A global inversion method for multi-dimensional nmr logging. *Journal of magnetic resonance*, v. 172, n. 1, p. 152–60, jan. 2005. ISSN 1090-7807.
 - 12 WEN, Y.; BRYAN, J.; KANTZAS, A. Properties using low field nmr evaluation of bitumen-solvent. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 44, p. 22–28, 2005.
 - 13 DIAZ, M. C. et al. Determination of the effect of different additives in coking blends using a combination of in situ high-temperature ^1H nmr and rheometry. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 2423–2431, 2005.
 - 14 EVDOKIMOV, I. N.; ELISEEV, N. Y.; AKHMETOV, B. R. Asphaltene dispersions in dilute oil solutions. *Fuel*, v. 85, p. 1465–1472, 2006.
 - 15 SIGMUND, E. E. et al. Diffusion-based mr methods for bone structure and evolution. *Magnetic resonance in medicine : official journal of the Society of Magnetic Resonance in Medicine / Society of Magnetic Resonance in Medicine*, v. 59, n. 1, p. 28–39, jan. 2008. ISSN 0740-3194.
 - 16 FLEURY, M. Characterizing porous structures using nmr relaxation measurements. *Revue De L'institut Francais Du Petrole*, v. 53, p. 489–493, 1998.
 - 17 FLEURY, M.; DEFLANDRE, F.; GODEFROY, S. Validity of permeability prediction from nmr measurements. *Comptes Rendus De L'academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-chimie*, v. 4, p. 869–872, 2001.
 - 18 CHEN, Q. et al. Variations of permeability and pore size distribution of porous media with pressure. *Journal of Environmental Quality*, v. 31, p. 500–505, 2002.
 - 19 HIDAJAT, I. et al. Permeability of porous media from simulated nmr response. *Transport in porous media*, Springer, v. 48, n. 2, p. 225–247, 2002. ISSN 0169-3913.
 - 20 GUAN, H. et al. Wettability effects in a sandstone reservoir and outcrop cores from nmr relaxation time distributions. *Journal of Petroleum Science And Engineering*, v. 34, p. 33–52, 2002.
 - 21 HIDAJAT, I.; SINGH, M.; MOHANTY, K. K. Nmr response of porous media by random walk algorithm: A parallel implementation. *Chemical Engineering Communications*, v. 190, p. 1661–1680, 2003.
 - 22 AL-MAHROOQI, S. H. et al. Pore-scale modelling of nmr relaxation for the characterization of wettability. *Journal of Petroleum Science And Engineering*, v. 52, p. 172–186, 2006.
 - 23 MAO, R.; TANG, J.; SWANSON, B. Relaxation time spectrum of hydrogels by continuous analysis. *Journal of Food Science*, v. 65, n. 3, p. 374–381, abr. 2000. ISSN 0022-1147.
-

- 24** PRESCIUTTI, F. et al. Noninvasive nuclear magnetic resonance profiling of painting layers. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 3, p. 033505, 2008. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v93/i3/p033505/s1&Agg=doi>>.
- 25** BLÜMICH, B. et al. Noninvasive depth profiling of walls by portable nuclear magnetic resonance. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 397, n. 7, p. 3117–25, ago. 2010. ISSN 1618-2650. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20559628>>.
- 26** PROIETTI, N. et al. Unilateral nmr study of a xvi century wall painted. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, v. 186, n. 2, p. 311–8, jun. 2007. ISSN 1090-7807.
- 27** BAYER, J. V.; JAEGER, F.; SCHAUMANN, G. E. Proton nuclear magnetic resonance (nmr) relaxometry in soil scienceapplications. *Applications and New Developments of Magnetic Resonance Techniquesin Soil Science*, v. 3, p. 15–26, 2010.
- 28** LEE, J. H. et al. Two-dimensional inverse laplace transform nmr: altered relaxationtimes allow detection of exchange correlation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 17, p. 7761–7764, ago. 1993. ISSN 0002-7863.
- 29** DEAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Pure-exchange solid-state nmr. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, v. 142, n. 1, p. 86–96, jan. 2000. ISSN 1090-7807.
- 30** BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. *Physical Review*, v. 69, n. 3-4, p. 127–127, 1946.
- 31** BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 474–485, 1946.
- 32** BLOCH, F. Nuclear induction. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 460–474, 1946.
- 33** BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, v. 73, n. 7, p. 679–712, 1948.
- 34** HAHN, E. L. Spin echoes. *Phys. Rev.*, v. 80, n. 4, p. 580–594, Nov 1950.
- 35** CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonanceexperiments. *Physical Review*, v. 94, n. 3, p. 630–638, 1954. ISSN 0031-899X.
- 36** 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.
- 37** STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependentfield gradient. *Journal of Chemical Physics*, v. 42, n. 1, p. 288, 1965.
-

- 38** KARGER, J.; PFEIFER, H.; HEINIK, W. Principles and application of self-diffusion measurements by nuclearmagnetic resonance. *Advances in Magnetic Resonance*, Academic Press: New York, v. 12, p. 1–89, 1988.
- 39** TANNER, J. E. Use of the stimulated echo in nmr diffusion studies. *Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 5, p. 2523, 1970.
- 40** KARLICEK, R. A modified pulsed gradient technique for measuring diffusion in thepresence of large background gradients*1. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, v. 37, n. 1, p. 75–91, jan. 1980. ISSN 00222364.
- 41** WU, D. H.; CHEN, A. D.; JOHNSON, C. S. An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporatingbipolar-gradient pulses. *Journal of Magnetic Resonance Series A*, v. 115, n. 2, p. 260–264, AUG 1995.
- 42** JOHNSON, C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principlesand applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 34, n. 3–4, p. 203–256, MAY 20 1999.
- 43** BLOCH, F. Nuclear relaxation in gases by surface catalysis. *Physical Review*, v. 83, n. 5, p. 1062–1063, 1951.
- 44** BROWN, R. J. S.; FATT, I. Measurements of fractional wettability of oilfield rocks by the nuclearmagnetic relaxation method. *Transactions Of The American Institute Of Mining And MetallurgicalEngineers*, v. 207, n. 11, p. 262–264, 1956.
- 45** BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Importance of classical diffusion in nmr-studies of water in biologicalcells. *Physical Review A*, v. 19, n. 6, p. 2446–2453, 1979.
- 46** COHEN, M. H.; MENDELSON, K. S. Nuclear magnetic-relaxation and the internal geometry of sedimentary-rocks. *Journal Of Applied Physics*, v. 53, n. 2, p. 1127–1135, 1982.
- 47** KORRINGA, J.; SEEVERS, D. O.; TORREY, H. C. Theory of spin pumping and relaxation in systems with a low concentrationof electron spin resonance centers. *Physical Review*, v. 127, n. 4, p. 1143–&, 1962.
- 48** WILKINSON, D. J.; JOHNSON, D. L.; SCHWARTZ, L. M. Nuclear magnetic-relaxation in porous-media - the role of the meanlifetime $\tau(\rho, d)$. *Physical Review B*, v. 44, n. 10, p. 4960–4971, 1991.
- 49** TYRRELL, H. J. V. *Diffusion and Heat Flow in Liquids*. [S.l.]: Butterworths, London, 1961.
- 50** WOESSNER, D. E. An nmr investigation into the range of the surface effect on the rotation of water-molecules. *Journal Of Magnetic Resonance*, v. 39, n. 2, p. 297–308, 1980.
-

- 51** DORAZIO, F. et al. Molecular-diffusion and nmr relaxation of water in unsaturated poroussilica glass. *Physical Review B*, v. 42, n. 16, p. 9810–9818, 1990.
- 52** FUNG, B. M.; MCGAUGHY, T. W. Magnetic-relaxation in heterogeneous systems. *Journal Of Magnetic Resonance*, v. 43, n. 2, p. 316–323, 1981.
- 53** BERTINI, I.; LUCHINAT, C. *Nmr of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*. [S.l.]: Benjamin-Cummings Pub Co, 1986.
- 54** FOLEY, I.; FAROOQUI, S. A.; KLEINBERG, R. L. Effect of paramagnetic ions on nmr relaxation of fluids at solidsurfaces. *Journal Of Magnetic Resonance Series A*, v. 123, n. 1, p. 95–104, 1996.
- 55** BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. *Journal Of Magnetic Resonance*, v. 132, n. 1, p. 65–77, 1998.
- 56** TIKHONOV. *Soviet Math. Dokl*, v. 4, p. 1624, 1963.
- 57** PROVENCHER, S. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, v. 27, n. 3, p. 213–227, set. 1982. ISSN 00104655.
- 58** PROVENCHER, S. Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*, v. 27, n. 3, p. 229–242, set. 1982. ISSN 00104655.
- 59** SONG, Y.-Q. et al. T(1)–t(2) correlation spectra obtained using a fast two-dimensionallaplace inversion. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, v. 154, n. 2, p. 261–8, fev. 2002. ISSN 1090-7807.
- 60** COATES, G. R.; XIAO, L.; PRAMMER, M. G. *NRM Logging: Principles & Applications*. [S.l.]: Halliburton Energy Services Publication, 1999.
- 61** LAVOISIER, A. L. The analysis of gypsum. *Presented do the French Academy of Science*, v. 27, FEB 1765.
- 62** RIDGE, M.; BERETKA, J. Calcium suphate hemihydrate and its hydration. *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, v. 10, p. 243, 1960.
- 63** RIDGE, M.; BERETKA, J. Calcium suphate hemihydrate and its hydration. *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, v. 19, p. 1, 1969.
- 64** JAFFEL, H. et al. Probing microstructure evolution during the hardening of gypsum by proton nmr relaxometry. *The journal of physical chemistry. B*, v. 110, n. 14, p. 7385–91, abr. 2006. ISSN 1520-6106.
-

- 65** CHAPPUIS, J. A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 156, n. 1-3, p. 223–241, out. 1999. ISSN 09277757.
- 66** SONG, K. M. et al. Simultaneous monitoring of hydration kinetics, microstructural evolution, and surface interactions in hydrating gypsum plaster in the presence of additives. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 19, p. 5282–5290, maio 2010. ISSN 0022-2461.
- 67** SOUZA, M. F. de; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, J. de. Adhesion between gypsum whiskers promoted by nano and subnano layers of water. Não Publicado. 2011.
- 68** FEIBELMAN, P. et al. Interpretation of high-resolution images of the best-bound wetting layers on pt(111). *The Journal of chemical physics*, v. 133, n. 15, p. 154703, out. 2010. ISSN 1089-7690.
- 69** FEIBELMAN, P. J. The first wetting layer on a solid feature. *Physics Today*, v. 63, n. February, p. 34–39, 2010.
- 70** MIRANDA, P. et al. Ice-like water monolayer adsorbed on mica at room temperature. *Physical review letters*, APS, v. 81, n. 26, p. 5876–5879, dez. 1998. ISSN 1079-7114.
- 71** 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 (San Diego, Calif. : 1997)*, v. 194, n. 1, p. 33–40, set. 2008. ISSN 1096-0856.
- 72** PAKE, G. E. Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: Fine structure of the proton line. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 4, p. 327, 1948. ISSN 0021-9606.
- 73** SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. [S.l.]: Academic Press Limited, 1999.
- 74** OLIVIERI, A. Illustrating transverse (t_2) nmr relaxation with a microcomputer. *Concepts in Magnetic Resonance*, Wiley Online Library, v. 9, n. 5, p. 337–346, 1997. ISSN 1099-0534.
- 75** HAACKE, M. E. et al. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. 1st. ed. Wiley-Liss, 1999. Hardcover. ISBN 0471351288. Disponível em: <<http://www.worldcat.org/isbn/0471351288>>.
- 76** MILLS, R. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1–45. deg. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 77, n. 5, p. 685–688, 1973. ISSN 0022-3654.
- 77** HOLZ, M.; HEIL, S. R.; SACCO, A. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1h nmr pfg measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, n. 20, p. 4740–4742, 2000. ISSN 14639076.
-

- 78** EASTEAL, A. J.; PRICE, W. E.; WOOLF, L. a. Diaphragm cell for high-temperature diffusion measurements. tracerdiffusion coefficients for water to 363 k. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, v. 85, n. 5, p. 1091, 1989. ISSN 0300-9589.
- 79** JIN, G.; TORRES-VERDIN, C.; TOUMELIN, E. Comparison of nmr simulations of porous media derived from analytical and voxelized representations. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, Elsevier Inc., v. 200, n. 2, p. 313–20, out. 2009. ISSN 1096-0856.
- 80** BERGMAN, D. et al. Self-diffusion in a periodic porous medium: a comparison of different approaches. *Physical Review E, APS*, v. 51, n. 4, p. 3393, 1995. Disponível em: <http://pre.aps.org/abstract/PRE/v51/i4/p3393_1>.
- 81** TONNING, E. et al. A novel improved method for analysis of 2d diffusion-relaxation data—2dparafac-laplace decomposition. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, v. 188, n. 1, p. 10–23, set. 2007. ISSN 1090-7807.
- 82** HÜRLIMANN, M.; VENKATARAMANAN, L. Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 157, n. 1, p. 31–42, jul. 2002. ISSN 10907807.
- 83** CALLAGHAN, P.; GODEFROY, S.; RYLAND, B. Diffusion-relaxation correlation in simple pore structures. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 162, n. 2, p. 320–327, jun. 2003. ISSN 10907807.
- 84** ARNS, C. H.; ALGHAMDI, T.; ARNS, J.-Y. Numerical analysis of nuclear magnetic resonance relaxation-diffusion responses of sedimentary rock. *New Journal of Physics*, v. 13, n. 1, p. 015004, jan. 2011. ISSN 1367-2630.
- 85** GODEFROY, S. 2d relaxation/diffusion correlations in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 21, n. 3-4, p. 381–383, maio 2003. ISSN 0730725X.
- 86** CALLAGHAN, P. T. et al. Recent fourier and laplace perspectives for multidimensional nmr in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 25, n. 4, p. 441–444, MAY 2007. 8th International Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media, Bologna, ITALY, SEP 10, 2006.
- 87** WASHBURN, K.; CALLAGHAN, P. Tracking pore to pore exchange using relaxation exchange spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 17, p. 25–28, out. 2006. ISSN 0031-9007.
- 88** SCHOENFELDER, W. et al. Two-dimensional nmr relaxometry study of pore space characteristics of carbonate rocks from a permian aquifer. *Journal of Applied Geophysics*, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 21–29, 2008. ISSN 0926-9851.
-

- 89** KHRAPITCHEV a.; STAPF, S.; CALLAGHAN, P. Nmr visualization of displacement correlations for flow in porousmedia. *Physical Review E*, v. 66, n. 5, p. 1–16, nov. 2002. ISSN 1063-651X.
- 90** MONTEILHET, L. et al. Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional t_2 - t_2 nuclear magnetic resonance relaxometry. *Physical Review E*, v. 74, n. 6, p. 1–9, dez. 2006. ISSN 1539-3755.
- 91** EAST, M. 2005 minerals yearbook. *US Geological Survey*, v. 72, n. January, p. 1–13, 2007.
- 92** ROBERTS, S.; MACDONALD, P.; TRITCHARD, T. A bulk and spatially resolved nmr relaxation study of sandstone rockplugs. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, v. 116, n. 2, p. 189–195, out. 1995. ISSN 10641858.
- 93** HALPERIN, W. et al. *Magnetic resonance relaxation in porous media*. [S.l.]: Wiley Interscience Publications, New York, 1989. 311–350 p.
- 94** BORGIA, G.; BROWN, R.; FANTAZZINI, P. Nuclear magnetic resonance relaxivity and surface-to-volume ratio in porous media with a wide distribution of pore sizes. *Journal of applied physics*, AIP, v. 79, n. 7, p. 3656–3664, 1996. ISSN 0021-8979.
- 95** SEN, P. N. et al. Surface-to-volume ratio, charge density, nuclear magnetic relaxation, and permeability in clay-bearing sandstones. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, v. 27, n. 4, p. 199–199, ago. 1990. ISSN 01489062.
- 96** HALBACH, K. Design of permanent multipole magnets with oriented rare earth cobalt material. *Nuclear Instruments and Methods*, v. 169, n. 1, p. 1–10, fev. 1980. ISSN 0029554X.
- 97** MITCHELL, J. et al. Nuclear magnetic resonance relaxation and diffusion in the presence of internal gradients: The effect of magnetic field strength. *Physical Review E*, v. 81, n. 2, p. 1–19, fev. 2010. ISSN 1539-3755.
- 98** RYU, S. Effect of inhomogeneous surface relaxivity, pore geometry and internal field gradient on nmr logging: exact and perturbative theories and numerical investigations. *Arxiv preprint arXiv:0906.5327*, v. 1, p. 1–16, 2009.
-