

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ÉVERTON LUCAS DE OLIVEIRA

Modelagem físico-computacional da RMN em meios porosos -  
aplicações na indústria do petróleo

São Carlos  
2019



ÉVERTON LUCAS DE OLIVEIRA

Modelagem físico-computacional da RMN em meios porosos -  
aplicações na indústria do petróleo

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 Corrigida

(versão Original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2019

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.

Oliveira, Éverton Lucas de  
Modelagem físico-computacional da RMN em meios porosos -  
aplicações na indústria do petróleo / Éverton Lucas de  
Oliveira; orientador Tito José Bonagamba - versão  
corrigida -- São Carlos, 2019.  
134 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física  
Aplicada Computacional) -- Instituto de Física de São  
Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

1. RMN. 2. Relaxatividade superficial. 3. Difusão. 4.  
Rochas digitais. 5. Petróleo. I. Bonagamba, Tito José,  
orient. II. Título.

À minha família e amigos.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba, pelo apoio, orientação e amizade.

Ao Gerente da Petrobras Vinícius de França Machado, pela supervisão deste projeto desenvolvido em parceria com CENPES/Petrobras.

Ao Willian Trevizan e Bernardo Coutinho, que auxiliaram e proporcionaram esta interação entre a indústria e a universidade.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução, que nas frutíferas conversas entre professores, alunos, funcionários e visitantes, foi consolidado o conhecimento.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela oportunidade de realização do doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, por colocar à disposição a área experimental e o laboratório.





"Satisfaço-me em ser. Tu és? Tenho certeza que sim.  
O não sentido das coisas me faz ter um sorriso de complacência.

De certo tudo deve estar sendo o que é."

**Clarice Lispector, "Um sopro de vida"**



## RESUMO

OLIVEIRA, E. L. **Modelagem físico-computacional da RMN em meios porosos** - aplicações na indústria do petróleo. 2019. 134 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Acessar e entender as propriedades morfológicas de materiais porosos é tema de pesquisa e desenvolvimento em diversas áreas do conhecimento. Em especial, para a indústria do petróleo, extrair as propriedades morfológicas tridimensionais das rochas que compõem os reservatórios de óleo e gás possibilita prever a capacidade de produção e rentabilidade dos poços de extração. A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é umas das técnicas aplicadas no estudo da dinâmica molecular dos fluidos em meios porosos, capaz de fornecer informações, tanto sobre as moléculas do fluido, quanto relativamente à morfologia do meio poroso em que elas estão confinadas. Em condições especiais, as moléculas do fluido são capazes de difundirem pelo poro e relaxarem devido à interação fluido-superfície, definida macroscopicamente pela relaxatividade superficial magnética  $\rho$ . Desta forma, o tempo de relaxação superficial  $T_S$  é dada em função de  $\rho$  e da distribuição dos tamanhos dos poros (DTP), assim como pela conectividade destes. Para determinar  $\rho$ , usualmente correlaciona-se  $T_S$  dos fluidos confinados com as DTP's obtidas através de outras técnicas. No entanto, em geral, a distância característica definida pela difusão das moléculas durante a relaxação magnética não é equivalente ao tamanho de poros determinado por outras técnicas experimentais, tal como Lâmina Delgada e Intrusão de Mercúrio. Enquanto a técnica de Lâmina Delgada oferece informações essencialmente bidimensionais, a de Intrusão de Mercúrio mensura o tamanho das constrições entre os poros. Sob o ponto de vista da RMN, a descrição teórica da dinâmica molecular em meios confinados, está restrita a algumas condições específicas de contorno. Para condições mais complexas, em geral, são aplicados métodos físico-computacionais. Neste contexto, este trabalho, a partir de um modelo recentemente proposto por nosso grupo de pesquisa, traz uma nova modelagem que correlaciona os parâmetros computacionais de simulação com os parâmetros físicos de relaxação magnética de fluidos livres e confinados. Desta forma, propõe-se obter a relaxatividade a partir de uma correlação entre os dados de RMN simulados e experimentais, onde, em ambos os casos, o poro será definido pela dinâmica das moléculas e os efeitos de relaxação magnética. Para que os dados possam ser comparados, é necessário que as condições de contorno sejam equivalentes e, portanto, propõe-se a utilização da Rocha Digital obtida por Microtomografia Computadorizada de Raios-X. Assim sendo, espera-se que a Rocha Digital

preserve a DTP e conectividade do meio poroso, respeitando a resolução das imagens obtidas. Adicionalmente, uma vez que o modelo considera um fator referente a orientação das partículas, a implementação de técnicas baseadas na aplicação de gradiente de campo magnético se torna direta. Assim, é possível reproduzir dados resultantes das técnicas de RMN, tanto em condições de perfuração, quanto de laboratório, capazes de medir a difusão das moléculas em meios confinados. Por fim, conclui-se que o modelo físico-computacional proposto é capaz de reproduzir, a partir das Rochas Digitais, os parâmetros de RMN de interesse da indústria do petróleo. Destacando, os tempos de relaxação longitudinal  $T_1$  e transversal  $T_2$ , bem como, o coeficiente de difusão  $D$  e as correlações  $T_1 \times T_2$ ,  $D \times T_2$  e  $T_2 \times T_2$ .

Palavras-chave: RMN. Relaxatividade superficial. Difusão. Rochas digitais. Petróleo.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, E. L. **Computational physics modeling of NMR in porous media** - oil industry applications. 2019. 134 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Extracting and understanding morphological properties of porous media is the focus of many areas of knowledge. In the case of oil industry, extracting the tridimensional morphological features of rock reservoirs allows the evaluation of the well productivity. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is one of the most important techniques applied in the study of reservoir rocks, capable of providing information about both their morphologies and the confined fluids. The most used parameters measured by NMR to study fluids in reservoir rocks are the magnetic relaxation and diffusion coefficients. Fluid molecules diffuse through the pore space and relax due to the fluid-surface interaction, macroscopically defined by the magnetic surface relaxivity  $\rho$ . The magnetic surface relaxation time  $T_S$  is given in terms of three parameters:  $\rho$ , pore size distribution (PSD), and pore connectivity, being  $\rho$  extremely important and difficult to measure. The magnetic surface relaxivity can be determined by correlating  $T_S$  to the PSD obtained from other techniques. However, in general, pore length scale defined by the molecular diffusion during the NMR magnetic relaxation is not equivalent to pore sizes measured, for example, by thin section and mercury intrusion. While the thin section offers essentially two-dimensional information about the pores, the mercury intrusion technique measures the bulk pore-throat size distribution. Due to this reason, a new NMR computational physics approach was proposed to correlate magnetic relaxation experimental data with those simulated using Digital Porous Media obtained by X-ray microcomputed tomography, which offers an alternative method to measure of  $\rho$ . This computational physics method, unlike the others, preserves the porous media morphology, molecular dynamics and NMR properties. Additionally, it is straightforward to implement advanced NMR pulse sequences using the proposed computational model, including those carried out under magnetic field gradients. Thus, it is possible to reproduce data resulting from NMR techniques applied in either laboratory or well-logging conditions. Therefore, the proposed computational physics model is capable of reproducing the NMR parameters of interest to the oil industry, most notably the longitudinal and transverse relaxation times  $T_1$  and  $T_2$ , as well as the diffusion coefficient  $D$  and their correlations  $T_1 \times T_2$ ,  $D \times T_2$ , and  $T_2 \times T_2$ .

Keywords: NMR. Surface relaxivity. Diffusion. Digital rock. Oil industry.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – (a) Representação vetorial do movimento de precessão do valor esperado do momento magnético  $\mu$  em torno do campo  $B_0$ . (b) Representação semi-clássica da magnetização resultante para um *ensemble* de núcleos de spin 1/2 na presença de um campo magnético  $B_0$  e a distribuição aleatória dos spins paralelos e antiparalelos à  $B_0$ . (c) Magnetização total resultante  $M = M_0z$  (equilíbrio)..... 29
- Figura 2** – Representação gráfica da evolução da magnetização devido à influência dos pulsos de rádio frequência  $B_1$ . (a) Se a perturbação for mantida por um tempo  $t_p$  a magnetização sofrerá uma rotação  $\beta$  com relaxação ao eixo principal ( $\hat{z}$ ). Os principais pulsos utilizados em relaxometria são os de (b)  $\pi/2$  e (c)  $\pi$ , que se aplicados na magnetização de equilíbrio rotacionam ela para o plano ou invertem o sentido, respectivamente. (d) representa um caso, onde aplica-se o pulso de inversão na magnetização já inicialmente no plano transversal. .... 32
- Figura 3** – (a) Esquema gráfico para relaxação  $T_1$  (para o caso de saturação da magnetização). A perturbação provoca um desbalanceamento nos níveis de energia, e com o tempo os spins tendem a se reorientar ao campo magnético externo, repopulando os níveis de energia e retornando a condição de equilíbrio; (b) Esquema gráfico para a relaxação  $T_2$ . Inicialmente os spins encontram-se na mesma direção  $\hat{x}$  em  $t = 0$ , no entanto, após um tempo  $t > t_0$  as partículas perdem coerência, levando a perda de intensidade em  $M_0$ ..... 33
- Figura 4** – Resultado apresentado por Mutisya S. *et al.*<sup>31</sup> Simulou-se o confinamento de moléculas de água em uma fenda de calcita, a partir de cálculos de primeiros princípios e dinâmica molecular, permitindo observa a estruturação as moléculas em algumas camadas (*Layers*)..... 37
- Figura 5** – Intensidade esperada para os dois primeiros modos  $T_0$  e  $T_1$ , reproduzindo os resultados encontra-dos por Brownstein e Tarr. Observa-se que para  $\rho_i r/D \ll 1$  (regime de difusão rápida) apenas o modo fundamental tem intensidade maior que zero e, conseqüentemente, um decaimento mono-exponencial. Para  $\rho_i r/D \gg 1$  (regime de difusão lenta), a intensidade do primeiro modo é até 15% da magnetização total, e o modo zero de até 65%, sendo o restante devido a modos normais de ordem superior. A faixa destacada representa o esperado para a Berea..... 39
- Figura 6** – (a) Sequência de pulsos do método experimental Inversão-Recuperação (IR). Dado que a magnetização do sistema está em equilíbrio em  $t_0$ , aplica-se um pulso de inversão ( $\pi$ ) no tempo  $t_1$ , permitindo o sistema evoluir, na direção longitudinal durante o tempo  $\tau_i$ . Após o tempo de evolução  $\tau_i$ , aplica-se um pulso de  $\pi/2$  para detecção da magnetização no plano transversal. (b) Variando o tempo de evolução  $\tau_i$  é possível construir a curva de evolução..... 43
- Figura 7** – Diagrama da evolução da magnetização em um experimento de eco de Hahn, e a sequência de Eco de Hahn e o sinal esperado, em linha cheia o sinal sem considerar a relaxação e em linha pontilhada a atenuação do sinal devido os mecanismos de relaxação. .... 45
- Figura 8** – Sequência de pulsos CPMG. Aplica-se um pulso de  $\pi/2$ , seguido de um trem de pulsos de  $\pi$ , produzindo assim, um conjunto de ecos de Hahn. Possibilitando mapear o decaimento transversal. As fases dos pulsos,  $(\pi/2_x - \pi_y)$ , minimiza os efeitos de imperfeição do pulso, e a escolha de  $\tau_{eco}$  curto minimiza os efeitos de translação em campos não homogêneos. .... 46
- Figura 9** – Sequência de Inversão Recuperação-CPMG para mapear a correlação  $T_1 \times T_2$ . Desta forma, a primeira dimensão deve variar com  $T_1$ , enquanto que a segunda dimensão deve varia com a  $T_2$  ..... 48
- Figura 10** – Sequência de pulsos do experimento de correlação  $D \times T_2$ . Após deslocar a magnetização para o plano transversal, aplica-se um pulso de gradiente de campo linear de intensidade  $g$  e duração  $\delta$  de codificação. Posteriormente aplica-se um pulso de  $\pi$ , seguido de um pulso de gradiente de mesma intensidade e duração que o anterior, seguido da aquisição. Neste caso a

aquisição é efetuada com uma CPMG, possibilitando a correlação com os tempos de relaxação $T_2$ . .....	51
<b>Figura 11</b> – Imagem obtida por microCT (Bruker SkyScan 1272) de um arenito, com resolução de $2,5 \mu\text{m}$ , de uma amostra de aprox. 10 mm de diâmetro. Nota-se a presença de até três materiais da rocha com diferentes coeficientes de atenuação, apresentado em tons de cinza (além do ar em preto). .....	55
<b>Figura 12</b> – Esquema do primeiro estágio de detecção das projeções utilizadas para reconstrução das imagens tomográficas. Composto por: fonte de Raios-X, Amostra e Detector. Através de sucessivos ângulos em torno do eixo de rotação é possível obter as projeções necessárias para determinar o meio poroso digital 3D. ....	56
<b>Figura 13</b> – Representação dos pares de pixels simétricos em um bloco de $3 \times 3$ pixels utilizado no filtro SNN. Os pixels simétricos foram destacados com a mesma tonalidade de cinza. ....	58
<b>Figura 14</b> – Representação gráfica do método de <i>watershed</i> . (a) Região representativa de dois vales, de alturas, $h_1$ e $h_2$ . (b) Processo de inundação dos vales. (c) Inundação completa dos vales e determinação das fronteiras das bacias. ....	60
<b>Figura 15</b> – Representação da forte dependência da segmentação com a escolha das sementes ( <i>markers</i> ) escolhidos. Em que o número de fronteiras ( <i>watershed</i> ), escala com o número de sementes utilizada, podendo ocorrer uma super ou sub segmentação da região. ....	60
<b>Figura 16</b> – Definição da espessura local $\tau(p)$ para uma estrutura $\Omega$ , dada pela maior esfera circunscrita na estrutura. Nota-se que todo ponto $p$ englobado pela esfera, terá espessura $\tau(p)$ caracterizando o volume $V(\tau)$ . ....	61
<b>Figura 17</b> – Distribuição dos comprimentos característicos calculados para um conjunto de cubos e a representação 3D destes em mapa de cores dos comprimentos característicos determinados pelo método <i>structure thickness</i> . Cubos de $200 \mu\text{m}$ e $500 \mu\text{m}$ de largura. Nota-se que para preencher todo o espaço são necessários esferas de diversos raios. ....	62
<b>Figura 18</b> – Representação esquemática de possíveis caminhos em um meio poroso. Para ambos caminhos a molécula se desloca do ponto A para o ponto B, no entanto, a distância percorrida em (1) é maior que a distância em (2) e, portanto, $\tau_1 < \tau_2$ . ....	63
<b>Figura 19</b> – Evolução do deslocamento quadrático médio simulado em função do tempo, considerando o coeficiente de difusão da água à temperatura ambiente ( $D = 2,3 \times 10^3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ). Distribuição das moléculas do fluido para os tempos $\Delta t = [0; 0,2; 0,6; 1,0] \text{ms}$ . Considerando a evolução linear do deslocamento quadrático médio com o tempo, determina-se que $D = 2,3 \times 10^3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ . ....	66
<b>Figura 20</b> – Em um curto intervalo de tempo $\Delta t$ , as partículas se movem em média $\lambda$ na direção normal à superfície. Portanto, em média somente as partículas contidas no volume $V = \lambda S$ se deslocam tal que interagem com a superfície. ....	73
<b>Figura 21</b> – Estimativa do tamanho característico de poros esféricos, não conectados, através dos dados simulados de RMN. Foram aplicados os modelos propostos e comparados com o proposto por Bergman <sup>1</sup> . Os modelos propostos nesta tese, diferem pelo método utilizado para calcular $\lambda'$ , dados pelo deslocamento quadrático médio ( $\langle r^2 \rangle$ ) ou considerando as moléculas que se deslocam na direção normal à superfície $S$ do poro ( $\langle r_n^2 \rangle$ ). ....	77
<b>Figura 22</b> – Análise do primeiro modo normal calculado pela simulação com relaxação aos modos normais previstos pelo formalismo de Brownstein-Tarr <sup>2</sup> , obteve-se neste caso uma regressão linear com $R^2 = 99\%$ . ....	86



- Figura 23** – Distribuição dos tempos de relaxação para poros esféricos variando em um intervalo de 5 a 300  $\mu\text{m}$ . Os resultados simulados apresentam múltiplos tempos de relaxação nas condições de  $\rho_2 r D_0 \gg 1$ , conforme previsto pelo formalismo de Brownstein-Tarr<sup>2</sup>. ..... 86
- Figura 24** – (a) imagem bidimensional obtida via microCT da Cerâmica e (b) a reconstrução 3D do Meio Poroso Digital, apresentando a matriz e os poros. Nota-se que duas escalas de poros são evidentes, sendo a porosidade intrínseca abaixo da resolução de 2,4  $\mu\text{m}$  das imagens. .... 87
- Figura 25** – Distribuições de tempos de relaxação obtidos experimentalmente e por simulação em Rocha Digital (esquerda). Como esperado apenas dois dos tempos de relaxação são representados pela rocha digital, devido a limitações experimentais. Com a relaxatividade usada na simulação calcula-se a distribuição de tamanhos de poros a partir dos tempos de relaxação (direita), e o menor poro via esta análise é da ordem da resolução obtida por  $\mu\text{CT}$ . ..... 88
- Figura 26** – O Meio Poroso Digital preserva os macro poros e a morfologias destes, e usando a razão  $T_1/T_2=1,8$  apresentada no maior poro, para determinar as relaxatividades  $\rho_1 = 6 \mu\text{m/s}$  e  $\rho_{fase} = 11 \mu\text{m/s}$ , os dados simulados apresentaram-se próximos aos experimentais, mantendo também a curvatura para as razões de  $T_1/T_2$  para grandes poros e pequenos poros. .... 89
- Figura 27** – Meio poroso digital da amostra de esferas de vidro sinterizadas. (a) representação tridimensional das esferas de vidro, segmentado as esferas pelo método de *watershed*. (b) representação tridimensional dos poros da amostra e a respectiva segmentação. .... 90
- Figura 28** – Distribuição dos tamanhos de Poros das esferas de vidro sinterizadas. Raio estimado a partir do método de *structure thickness* e *watershed*, com raios médios de 87 e 90  $\mu\text{m}$ , respectivamente. .... 91
- Figura 29** – (a) O sinal simulado apresenta múltiplos tempos de relaxação, em acordo com o observado experimentalmente. (b) Estimada a relaxatividade e distribuição de raios, pode-se inferir que o sistema está em condição de difusão intermediária, uma vez que  $\rho_2 r / D_0 = 1,95$ . E variando a relaxatividade até 10  $\mu\text{m/s}$  e  $\rho_2 r / D_0 = 0,39$ , observa-se que os tempos de menores intensidade desaparecem uma vez que está próxima a condição de difusão rápida. .... 91
- Figura 30** – Distribuição de tempos de relaxação (azul) em função da relaxatividade  $\rho_2$ , variando de 5 a 1000  $\mu\text{m/s}$ . Para cada distribuição de  $T_2$  calcula-se a respectiva distribuição de tamanho de poros (vermelho), a partir da Equações 20 e 21, que independe do regime de difusão. Nota-se que o valor do raio máximo é estável, enquanto que o valor calculado pela média logarítmica (*LogMean*) varia devido a presença dos tempos mais curtos de relaxação. O raio máximo médio é de 73  $\mu\text{m}$ . .... 93
- Figura 31** – Representação Digital das 6 amostras de arenito escolhidas para caracterização por RMN, Simulação e Processamento de Imagem: Bandera Gray (BG), Berea Upper Gray (BUG), Berea, Boise, Briarhill (BrH) e Idaho Gray (IdG). .... 94
- Figura 32** – Imagem original, filtrado e segmentada em poros. Para minimização do ruído aplicou-se o filtro SNN com kernel de 124 vizinhos (5x5x5), e a escolha do limiar que define as regiões de poros e matriz foi feita diretamente pelo usuário a partir da análise visual da segmentação. .... 95
- Figura 33** – Distribuição dos tempos de relaxação transversal obtidos em baixo campo (2 MHz para <sup>1</sup>H). Observa-se uma distribuição entre 0,001 a 0,1 segundos e, portanto, a espera-se uma distribuição de tamanho de poros com até duas ordens de grandeza. .... 98
- Figura 34** – Distribuição de tamanho de poros medidos pelos métodos de *watershed* (azul) e *structure Thickness* (vermelho), para as amostras BG, BUG, Berea, Boise, BrH e IdG. A microCT apresenta tamanhos em uma única ordem de grande ( $\sim\mu\text{m}$ ) e a segmentação dos poros aparece em uma escala linear, diferentemente das medidas por RMN. .... 99

<b>Figura 35</b> – Valores dos raios obtidos por RMN e a simulação do sinal de RMN. Assumindo que o tempo de relaxação mais longo é referente aos maiores poros da amostra e, além disso, estes com melhor representatividade nas imagens de microCT, busca-se a maior correlação entres picos dos dados experimentais e simulados. A resolução as imagens aparecem destacadas nas distribuições, pois é possível observar que os tempos de relaxação para os poros menores, são representados para amostras que apresentam picos acima desta marca.....	100
<b>Figura 36</b> – Imagens de MEV dos seis arenitos selecionados para caracterização. Para cada amostra apresenta-se uma imagem panorâmica dos grãos e macroporos, bem como uma magnificação da superfície do grão para evidenciar a presença de subestruturas na superfície dos grãos e, conseqüentemente, uma microporosidade abaixo da resolução do microCT.....	101
<b>Figura 37</b> – Imagens de MEV da rocha Berea em três diferentes magnificações. Na imagem 1 é possível observar, parcialmente, a estrutura de um macroporo, e uma subestrutura na superfície do poro. Nas imagens (2) e (3) são feitas duas magnificações consecutivas da superfície do poro. Nelas se observam microporosidade até duas ordens de grandezas abaixo do tamanho característico do macroporos. ....	102
<b>Figura 38</b> – Coeficiente de difusão restrita em função do tempo de difusão para a Berea. Valores estimados a partir da simulação de <i>Random Walk</i> em Meios Porosos Digitais. Os dados foram ajustados de acordo com a Eq. 33, e são obtidos os valores de S/V e tortuosidade.....	103
<b>Figura 39</b> – Relaxatividade em função do raio característico dos poros. A relaxatividade e raio foram estimados a partir da simulação de RMN por <i>Random Walk</i> em Rochas Digitais.....	105
<b>Figura 40</b> – Distribuições dos tempos de relaxação, experimentais e simulados, do conjunto de 14 arenitos utilizados para caracterização. Os tempos mais longos de $T_2$ aparecem superpostos, uma vez que estes foram utilizados para determinar a relaxatividade superficial. Além disso, a largura dos picos é igualmente reproduzida pela simulação, apesar de ser diferente o parâmetro de regularização da inversa de Laplace para o caso experimental e simulado. ....	107
<b>Figura 41</b> – Correlação entre o modelo de $K_{SDR}$ e a permeabilidade medida para um conjunto de 14 arenitos. Aplicou-se os valores de $T_{2,LM}$ e $T_{Max}$ para avaliar o modelo, apresentando valores de $R_{LM}^2 = 0,43$ e $R_{Max}^2 = 0,54$ , respectivamente.....	109
<b>Figura 42</b> – Correlação entre o modelo de permeabilidade, considerando a relaxatividade magnética e a permeabilidade a gás. Aplicou-se os valores de $T_{2,LM}$ e $T_{Max}$ para avaliar o modelo, apresentando valores de $R_{LM}^2 = 0,75$ e $R_{Max}^2 = 0,78$ , respectivamente .....	110
<b>Figura 43</b> – Relação entre o tempo de relaxação máximo e a média logarítmica para o conjunto de arenitos selecionados.....	110
<b>Figura 44</b> – Análise da correlação entre o modelo de permeabilidade por RMN e a permeabilidade a gás, para dois grupos, grupo A ( $k < 200$ mD) e grupo B ( $k > 200$ mD). Utilizou-se o valor de $T_{Max}$ para avaliar o modelo, apresentando valores de $R_{LM}^2 = 0,96$ considerando as 14 amostras, e $R^2 = 0,45$ e $R^2 = 0,65$ para os grupos A e B, individualmente.. ....	111
<b>Figura 45</b> – (a) Correlação entre Raio e Permeabilidade a gás. Nota-se que as três amostras com maiores raios não seguem a mesma tendência que as demais. (b) Correlação entre Permeabilidade estimada por RMN e a Permeabilidade a gás para o conjunto de amostras com mesma tendência entre raio e permeabilidade.....	112
<b>Figura 46</b> – Mapa simulado da correlação $D \times T_2$ para o caso de fluido livre. Considerando o caso da água em temperatura ambiente, foram definidos: $D_0 = 2,3 \times 10^{-9} m^2/s$ e $T_2 = 2,6 s$ . Observa-se que a simulação é capaz de reproduzir a correlação $D \times T_2$ para o caso de fluido livre.. ....	115
<b>Figura 47</b> – Mapa de correlação $D \times T_2$ para diferentes tempos de difusão ( $\Delta$ ) e relaxatividade superficial magnética $\rho_2 = 30 \mu m/s$ . Observa-se que a difusão aparente tende a ser menor para maiores tempos de difusão, característica típica da difusão restrita. ....	117

- Figura 48** – Mapa de correlação  $DxT_2$  para diferentes relaxatividades superficiais magnéticas ( $\rho_2$ ) e tempo de difusão de  $\Delta = 40$  ms. Neste caso, observa-se o deslocamento da relaxação  $T_2$  para tempos mais curtos, quanto maior  $\rho_2$ . ..... 117
- Figura 49** – Parâmetro  $\rho_2$  determinado pelo ajuste dos mapas de correlação  $DxT_2$  considerando mapas com diferentes tempos de difusão  $\Delta$ . Observa-se que  $\rho_2$  apresenta um melhor ajuste para tempos curtos de difusão.. ..... 118
- Figura 50** – Parâmetro  $k$  determinado pelo ajuste dos mapas de correlação  $DxT_2$ . Considerando os valores estimados por **Luo et al.**<sup>3</sup>, os valores de  $k$  são apresentados dentro do intervalo  $[0; 10]$ . Desta forma, os casos em que  $k$  diverge não aparecem no gráfico..... 119
- Figura 51** – Parâmetro  $\alpha$  determinado pelo ajuste dos mapas de correlação  $DxT_2$  considerando mapas com diferentes tempos de difusão  $\Delta$ . Observa-se que  $\alpha$  é determinado para tempos longos de difusão, onde o deslocamento das partículas é influenciado pela tortuosidade do meio poros. .... 120
- Figura 52** – Ajuste do coeficiente de difusão restrita em função do tempo de difusão. Escolheu-se três tempos de difusão para ajuste da curva, para ilustrar a dependência da tortuosidade ( $1/\alpha$ ) com relação a amostragem da difusão restrita..... 121



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis de entrada do programa desenvolvido para simulação dos sinais de RMN em meios porosos digitais. ....	84
Tabela 2 – Arquivos de saída da rotina desenvolvida para simulação dos sinais de rmn em meios porosos digitais. ....	84
Tabela 3 – Valores de porosidade de um conjunto de 6 arenitos, estimados pelos métodos de: massa saturada, gás, processamento de imagens tridimensionais de microCT.....	97
Tabela 4 – Valores das relaxatividades magnéticas estimadas para o conjunto de seis arenitos com diferentes porosidades e distribuições de tamanhos de poros. A ordem de grandeza dos raios e relaxatividade mensurados pelos diferentes métodos é mantida, apesar de existir uma dispersão entre os métodos. ....	103
Tabela 5 – Composição química observada por EDS das regiões em que foram extraídas as imagens de MEV. Nota-se que a fração mensurada por MEV/EDS cobre uma região restrita das amostras, sendo mensurada a composição de algumas unidades de grãos.....	104
Tabela 6 – Raio dos poros maiores, e as relaxatividades magnéticas estimadas para o conjunto de arenitos caracterizados pelo método de simulação de RMN por <i>Random Walk</i> em Meios Porosos Digitais. ....	106
Tabela 7 – Valores da permeabilidade a gás $K_{exp}$ , medida para o conjunto de 14 arenitos.....	108



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	27
2.1	PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RELAXAÇÃO .....	28
2.2	RMN EM MEIOS POROSOS.....	33
3	EXPERIMENTOS DE RELAXOMETRIA.....	43
3.1	INVERSÃO-RECUPERAÇÃO (IR).....	43
3.2	CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL (CPMG) .....	44
3.3	EXPERIMENTO DE CORRELAÇÃO $T_1 \times T_2$ .....	47
3.4	DIFUSÃO MOLECULAR EM CAMPOS NÃO-UNIFORMES .....	48
3.4.1	DIFUSÃO .....	48
3.4.2	RMN E COEFICIENTE DE DIFUSÃO .....	51
4	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS-X 3D .....	55
4.1	FILTRO DIGITAL - SNN.....	57
5	SEGMENTAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS .....	59
5.1	WATERSHED .....	59
5.2	STRUCTURE THICKNESS .....	61
5.3	TORTUOSIDADE .....	62
6	RMN E ROCHA DIGITAL .....	65
6.1	MÉTODO DE <i>RANDOM WALK</i> .....	65
6.2	RELAXAÇÃO LONGITUDINAL .....	68
6.3	RELAXAÇÃO TRANSVERSAL.....	70
6.4	COLISÕES E RELAXATIVIDADE SUPERFICIAL.....	72
6.5	GRADIENTES DE CAMPO APLICADOS .....	77
7	MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
8.1	POROS ESFÉRICOS: DIFUSÃO RÁPIDA, INTERMEDIÁRIA E LENTA .....	85

8.2	MEIO POROSO DIGITAL: CERÂMICA .....	87
8.3	MEIO POROSO DIGITAL: ESFERAS DE VIDRO .....	90
8.4	MEIO POROSO DIGITAL: ARENITOS.....	93
8.4.1	ROCHA DIGITA .....	94
8.4.2	RMN.....	95
8.4.3	RELAXAÇÃO TRANSVERSAL E POROSIDADE.....	96
8.4.4	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS .....	98
8.4.5	RELAXATIVIDADE SUPERFICIAL MAGNÉTICA.....	102
8.4.6	MODELO DE PERMEABILIDADE POR RMN .....	107
8.5	DIFUSÃO RESTRITA E TORTUOSIDADE.....	113
9	CONCLUSÕES .....	123
10	PERSPECTIVAS .....	127
	REFERÊNCIAS.....	129



## 1 INTRODUÇÃO

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) está presente em diversos campos da Ciência, trazendo avanços na academia e indústria. O Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN (LEAR) conduz diversas linhas de pesquisa neste âmbito, visando desenvolver aspectos teóricos e experimentais, desde o fenômeno físico, bem como desenvolver metodologias e instrumentos avançados. Entre as linhas de pesquisa exploradas pelo LEAR, destaca-se a análise de rochas reservatório e meios porosos artificiais, elo da colaboração com o Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), unidade de pesquisa da Petrobras.

Este doutorado faz parte de um Projeto Piloto do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo (IFSC/USP), denominado *Doutorado Acadêmico Industrial (DAI)*, proposto pela Comissão de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Científica e Tecnológica (CICT) do IFSC/USP e financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Em acordo com as especificações da proposta, que visa um projeto de cunho acadêmico e industrial, e com a intensa atuação do LEAR na área de ciência de petróleo em parceria com o Cenpes/Petrobras, o mesmo foi idealizado para ser executado em parceria com colaboradores da Gerência de Integração Rocha Perfil Sísmica, localizada no Cenpes e supervisionado pelo Gerente do Setor, Vinicius de França Machado.

A Ciência do Petróleo beneficia-se da RMN no estudo tanto de matérias primas quanto dos seus derivados, principalmente através de técnicas espectroscópicas, empregadas exclusivamente em equipamentos de laboratórios. Outra aplicação de grande importância na Ciência do Petróleo é o estudo da dinâmica de fluidos (água, óleo e gás) que saturam rochas reservatório, através de análises que se baseiam em medidas de tempos de relaxação e coeficientes de difusão translacional destes fluidos. Essas análises permitem obter informações importantes à indústria do petróleo para avaliar, por exemplo, a rentabilidade de um poço de exploração. Atualmente, métodos são aplicados para estimar a quantidade de fluidos presentes nos poços, separando nas quantidades que podem ser extraídas da rocha e as quantidades residuais, considerando a pressão característica do poço.<sup>4-6</sup>

Outro interesse de aplicação das técnicas de RMN é a correlação entre as informações de dinâmica das moléculas que constituem o fluido e a morfologia do meio poroso, crucial para avaliar sua permeabilidade.<sup>7</sup> Como exemplo, pode-se considerar o caso da difusão das moléculas, que sofrem restrições na superfície do meio poroso, ou também, os tempos de relaxação dos fluidos mensurados por RMN, que tendem a ser afetados de acordo com a

afinidade superfície/fluido. Portanto, parâmetros como tamanho de poros, conectividade e tortuosidade estão intimamente ligados à dinâmica das moléculas e, conseqüentemente, aos parâmetros mensuráveis via RMN.<sup>2, 8-9</sup> Para explorar as correlações entre estas propriedades, procedimento inviável na maioria das vezes por soluções analíticas, torna-se necessário recorrer a ferramentas numérico computacionais.

Desde o início da década de 1990, com a evolução no processamento digital e capacidade de armazenamento, diversos métodos computacionais começaram a ser explorados, como, por exemplo, Diferenças Finitas e Monte Carlo.<sup>10-12</sup> Este último método resumia-se a aplicar modelos de *Random Walk* para a dinâmica das partículas, e assim foi possível explorar técnicas de Gradiente Pulsado, atualmente usadas para medir o coeficiente de difusão molecular no fluido. Nas duas décadas seguintes, é possível observar que os principais trabalhos que envolvem o estudo da dinâmica de fluidos por RMN se valeram de simulações para explorar os métodos propostos e muito destes através de métodos de Monte Carlo.

Seguindo a tendência em explorar a relação entre a dinâmica molecular e o sinal de RMN em meios complexos através de ferramentas computacionais, o LEAR, durante o projeto de doutorado de Marcel N. D'Eurydice, propôs-se a desenvolver um simulador.<sup>13</sup> Em 2014, em continuidade às ideias propostas, o estudante Éverton Lucas-Oliveira desenvolveu durante seu mestrado<sup>14</sup> um segundo simulador, explorando técnicas experimentais bidimensionais.<sup>15-16</sup> Este projeto insere-se na continuidade de desenvolvimento desta ferramenta computacional, no entanto, buscando no desenvolvimento do projeto em colaboração com pesquisadores do Cenpes – Petrobras, voltado a aplicações na indústria do Petróleo.

Considerando como base a teoria de Brownstein e Tarr, amplamente utilizada na indústria do Petróleo, é possível representar a interação entre o fluido e a superfície do meio poroso através de uma constante, denominada coeficiente de relaxatividade superficial magnética. Importante para a indústria do petróleo por ser uma constante de proporcionalidade entre os tempos de relaxação e as dimensões do poro. Desta forma, estimar esta propriedade se traduz em conhecer a distribuição de tamanhos de poros, que, por sua vez, reflete diretamente na permeabilidade do meio poroso.<sup>17-18</sup> Além disso, outra informação importante a se explorar através da relaxatividade superficial é a molhabilidade da superfície do poro.<sup>19-20</sup>

Por fim, o enfoque deste trabalho foi aplicar os conceitos de RMN no desenvolvimento de um modelo físico-computacional, baseado em Monte Carlo, capaz de simular os dados de relaxação magnética de fluidos em Meios Porosos, considerando a teoria apresentada por Brownstein-Tarr. Além disso, utilizando o Meio Poroso Digital, obtidos a partir de

Microtomografia computadorizada de Raios-X, somos capazes de preservar a complexidade das características morfológicas dos meios porosos reais.

Como resposta do modelo proposto, obtêm-se um método alternativo para estimar a relaxatividade superficial magnética, uma vez correlacionado os dados simulados em Meios Porosos Digitais e os dados experimentais de RMN. Além disso, uma ferramenta computacional permite o controle das propriedades do meio, tal como a relaxatividades. Desta forma, é possível analisar o comportamento de modelos teóricos em diferentes condições e regimes.



## 2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Ressonância Magnética Nuclear é aplicável a núcleos atômicos que possuem momentos magnético e angular. O fenômeno de RMN foi observado pela primeira vez por Rabi e Cohen, em 1934, e por tal feito, Rabi recebeu o prêmio Nobel de Física de 1944.<sup>21</sup> No entanto, Rabi observou o efeito de RMN em um ambiente considerado “não natural”, utilizando feixes moleculares em regiões de vácuo.

Em 1945, Bloch<sup>22</sup> e Purcell,<sup>23</sup> de forma independente, demonstraram que os efeitos da RMN podiam também ser observados em amostras líquidas e sólidas. Utilizando amostras de água e parafina, ambos observaram como estas substâncias absorviam ondas eletromagnéticas, mais especificamente, no intervalo da frequência de rádio, denominadas, portanto, de radiofrequência (rf). Adicionalmente, propuseram os métodos de rf contínua e pulsada, pelos quais receberam o prêmio Nobel de Física de 1952.

Em 1946, Felix Bloch<sup>22</sup>, propôs um conjunto de equações fenomenológicas que descrevem a evolução temporal da magnetização  $\mathbf{M}$ , originada pelo conjunto de momento magnético dos núcleos de interesse, na presença de um campo magnético externo  $\mathbf{B}$ . Em particular, quando uma substância é inserida em um campo magnético  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$  (constante no tempo e homogêneo no espaço), inicialmente, todos os estados quânticos estão igualmente populados, ou semi-classicamente, pode-se dizer que os spins estão orientados aleatoriamente. No entanto, após um determinado tempo, uma magnetização resultante  $\mathbf{M}$  surge na direção do campo magnético externo, tendendo à condição de equilíbrio  $\mathbf{M} = M_0\hat{z}$  e  $M_x = M_y = 0$ , uma vez a orientação de cada momento magnético que contribui para a magnetização total  $\mathbf{M}$ , mantem-se aleatória nos eixos  $\hat{x}\hat{y}$  e, portanto, a magnetização resultante no plano transversal é nula.

Considerando a variação temporal de  $\mathbf{M}$  a condição de equilíbrio na presença de um campo  $\mathbf{B}$ , tem-se as Equações de Bloch, dadas por:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B} - \frac{(M_0 - M_z)\hat{z}}{T_1} - \frac{M_x\hat{x} + M_y\hat{y}}{T_2}, \quad (1)$$

onde o primeiro termo é referente ao movimento de precessão da magnetização  $\mathbf{M}$  na presença do campo magnético  $\mathbf{B}$ , e  $\times$  denota a operação de produto vetorial, e os termos seguintes referentes a relaxação da magnetização. O tempo característico  $T_1$  está relacionado a

repopulação dos níveis de energia, referente a troca de energia dos núcleos com a rede, denominada assim relaxação spin-rede. O tempo  $T_2$  está relacionado ao decaimento da magnetização no plano transversal, e devido tanto a perda de coerência entre os momentos magnéticos no plano transversal, quanto ao retorno da magnetização para o equilíbrio.<sup>24-25</sup>

A origem dos efeitos de precessão e relaxação (Eq. 1) pode ser descrita por formulações semi-clássicas e quânticas, sendo estes correlacionados a propriedades intrínsecas do núcleo, tal como, spin e momento angular, mas também ao ambiente físico-químico do núcleo. Esta abordagem será feita em termos gerais para permitir ao leitor discernir os termos apresentados por Bloch e, portanto, elucidar a evolução da magnetização na presença de um campo magnético. Obras consagradas da literatura são referenciadas ao decorrer do texto para consulta e um maior aprofundamento.<sup>24,26</sup>

## 2.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RELAXAÇÃO

### a. Sistema de spins e Magnetização

A RMN aplica-se a núcleos com spin  $I$  e momento angular  $J$  diferentes de zero, relacionados por  $J = \hbar I$ . Por sua vez, o momento angular é relacionado ao momento magnético do núcleo,  $\mu = \gamma J$ , em que  $\gamma$  ( $\frac{rad}{sT}$ ) é a constante giromagnética intrínseca ao núcleo de interesse. Quando na presença de um campo magnético  $B$ , demonstra-se<sup>25</sup> que os núcleos ocuparão diferentes estados de energia ( $|m\rangle$ ), de acordo com a interação do momento magnético  $\mu$  com o campo externo, descrito pela Hamiltoniana,  $H = -\mu \cdot B$ . Definindo a orientação do campo magnético externo como,  $B_0 = B_0 \hat{z}$ , e considerando as relações do momento magnético, obtém-se,  $H = -\gamma \hbar B_0 I_z$ . Desta forma, utilizando as propriedades do operador  $I_z$ , tem-se que a energia de cada estado é dada por  $E = -\gamma \hbar B_0 m$ , onde  $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ .

A emissão e/ou absorção de energia do spin na transição entre dois estados quânticos está correlacionada com a diferença de energia dos estados, onde a diferença de energia entre dois estados consecutivos,  $|m\rangle$  e  $|m + 1\rangle$ , é dado por,  $\Delta E = \hbar \gamma B_0$ . A energia entre os estados está associada a uma frequência característica dada por  $\frac{\Delta E}{\hbar} = \omega_0 = \gamma B_0$ , denominada frequência de *Larmor*. Costuma-se, em muitos dos casos, especificar a intensidade do magneto de acordo com à frequência característica do hidrogênio ( $^1H$ ) na presença do campo produzido por este, e não

diretamente pela sua intensidade. Considerando isto, um espectrômetro de RMN que é constituído por um magneto de 0,047 Tesla, por exemplo, é dito ser de  $f = \frac{\omega_0}{2\pi} = 2$  MHz.

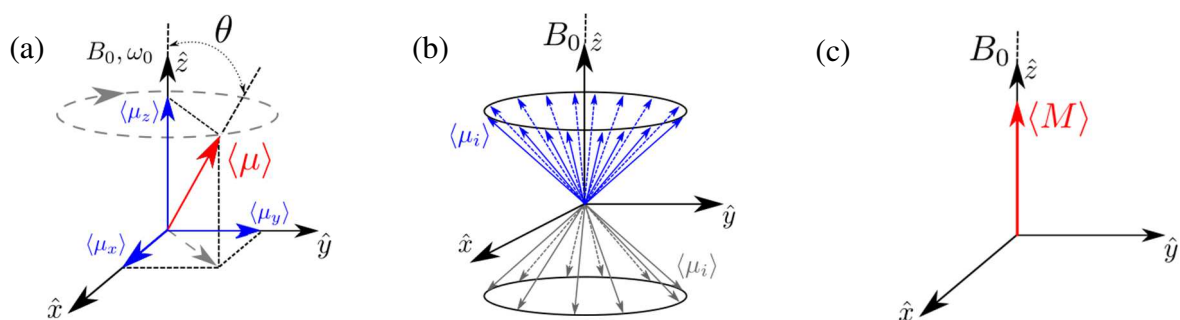
Agora, considerando um sistema formado por um conjunto de núcleos de spin  $I = 1/2$  ( $m = +1/2$  e  $-1/2$ ), demonstra-se<sup>24</sup> que o valor esperado do momento magnético total é descrito por equações análogas ao movimento de precessão em torno do campo  $\mathbf{B}_0$ , **Figura 1**, e com frequência  $\omega_0$ :

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

em que os termos  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  estão relacionadas as probabilidades de o conjunto de spins encontrar-se nos estados excitados ou não, determinados pela descrição quântica de cada estado.<sup>24</sup> Dado que um estado quântico pode ser descrito por:

$$|\Psi\rangle = \sum c_m |m\rangle, \quad (3)$$

onde  $c_m$  são constantes complexas, tal que  $c_m^* c_m$  define a probabilidade de uma partícula ser encontrada em um determinado estado, e usando a notação de Euler é possível representar a variável complexa  $c_m$  por  $a_m e^{i\alpha_m}$ , por exemplo.<sup>24</sup> Dependendo do estado de energia do núcleo, o movimento de precessão de  $\langle \mu \rangle$  ocorrerá paralela ou antiparalelamente ao campo  $\mathbf{B}_0$ .



**Figura 1** – (a) Representação vetorial do movimento de precessão do valor esperado do momento magnético  $\langle \mu \rangle$  em torno do campo  $B_0$ . (b) Representação semi-clássica da magnetização resultante para um *ensemble* de núcleos de spin 1/2 na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}_0$  e a distribuição aleatória dos spins paralelos e antiparalelos à  $\mathbf{B}_0$ . (c) Magnetização total resultante  $\mathbf{M} = M_0 \hat{z}$  (equilíbrio).

Fonte: Adaptada de GIL; GERALDES.<sup>27</sup>

A intensidade da magnetização resultante  $\mathbf{M}$  depende da diferença de população  $N^+$  e  $N^-$  dos níveis de energia do sistema, **Figura 1**. O número de núcleos (spin) ocupando o estado de energia  $E_m$  é definido pela Distribuição de Boltzmann e dado por:

$$N_m = \frac{N_0 e^{-E_m/kT}}{\sum_{m'} e^{-E_{m'}/kT}} = \frac{N_0 e^{\gamma \hbar B_0 m/kT}}{\sum_{m'} e^{\gamma \hbar B_0 m'/kT}}, \quad (4)$$

em que  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema de spins. A razão entre as populações dos estados é dada por:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = e^{\frac{-\gamma \hbar B_0}{kT}}. \quad (5)$$

A partir desta relação, é possível calcular que diferença de população é muito pequena, sendo da ordem de uma parte por milhão (1 ppm), e dependente diretamente do fator  $\gamma$  do núcleo observado, da intensidade do campo magnético externo aplicado e da temperatura.

## b. Pulso de rf e Relaxação Magnética Nuclear

Experimentalmente, para observar a evolução temporal da magnetização  $\mathbf{M}$ , primeiro é necessário preparar o sistema em uma condição de não equilíbrio. Isto é, aplica-se uma ou sucessivas perturbações dependentes do tempo, para então, observar a relaxação do sistema ao estado de equilíbrio. Em especial, em relaxometria por RMN, ao acompanhar a evolução temporal da magnetização, observam-se os tempos de relaxação ao longo do eixo longitudinal e no plano transversal, paralelo e perpendicular ao campo magnético externo aplicado  $\mathbf{B} = B_0 \hat{z}$ , respectivamente.<sup>27</sup>

Para que a perturbação possa provocar transições entre os estados é necessário respeitar a condição de Bohr (ou ressonância), em que deve ser fornecida ao sistema uma energia igual a  $E = \hbar \omega_0$ . Para isso, a frequência de excitação das ondas eletromagnéticas aplicadas deve ser próxima à frequência de Larmor,  $\omega_0 = \gamma B_0$ . Nos experimentos clássicos de relaxometria, são aplicados pulsos de ondas eletromagnéticas, neste caso chamados de pulsos de rf



(radiofrequência), dado que a frequência de precessão ( $\omega_0/2\pi$ ) e, conseqüentemente, perturbação, encontra-se na faixa de unidades a centenas de MHz, para campos magnéticos na faixa de décimos a unidades de Tesla, portanto, na faixa de radiofrequência.

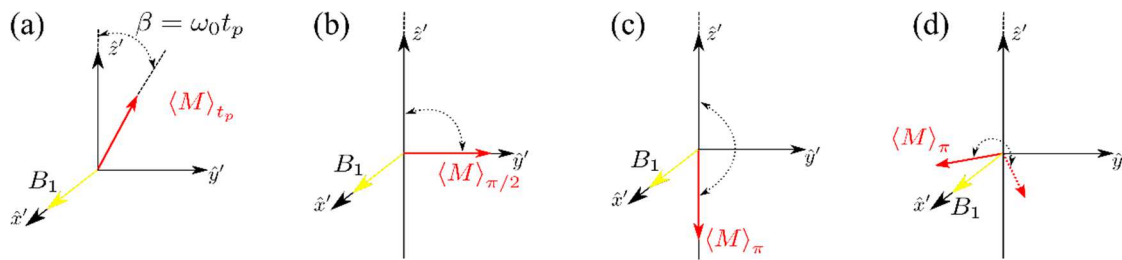
Os pulsos de rf aplicados, caracterizados por um campo magnético oscilante  $B_1(t)$ , em geral, são ordens de grandeza mais fracos que o campo magnético externo aplicado. Para que  $B_1$  seja efetivo este deve ser aplicado em uma direção ortogonal a  $B_0$ .<sup>14,27</sup> Considerando o sistema de coordenadas girante, em que este gira com a mesma frequência  $\omega$  de  $B_1$  em torno do eixo- $\hat{z}$ , demonstra-se que apenas para um campo  $B_1$  oscilante próximo a frequência de Larmor, quando  $\omega \approx \omega_0$ , deverá produzir perturbação ao sistema. Isto torna-se mais evidente se analisado o campo magnético resultante  $B_{eff}$  no sistema de coordenadas girante. Dado que  $B_1$  seja aplicado na direção  $\hat{x}$ , tem-se:

$$B_{eff} = (\omega - \omega_0) \hat{z} - \gamma B_1 \hat{x}, \quad (6)$$

onde, quanto mais próximo  $\omega$  seja da frequência de Larmor, o primeiro termo da equação que é dado em função do campo externo,  $\omega_0 = \gamma B_0$ , será desprezível. Resumindo, aplicado um pulso de rf com frequência próxima a de Larmor, o momento magnético irá executar um movimento de precessão em torno do campo magnético aplicado  $B_1$  no sistema de coordenadas girante, e  $B_1$  será estático neste referencial, Eq. 7.

$$\left( \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} \right)_{rel} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma B_1. \quad (7)$$

Aplicando um ou sucessivos pulsos de rf é possível preparar o sistema em diferentes configurações considerando as intensidades da magnetização nas direções  $M_x$ ,  $M_y$  e  $M_z$ . Classicamente, é possível representar a evolução da magnetização devido ao pulso de rf, pelo ângulo de rotação da magnetização em torno do campo  $B_1$ , e desta forma define-se como pulsos de  $\pi/2$  e  $\pi$  aqueles que conduzem a magnetização ao plano transversal (por exemplo,  $\boldsymbol{M} = M_0 \hat{x}$ , **Figura 2.a**) e sua inversão ( $\boldsymbol{M} = -M_0 \hat{z}$ , **Figura 2.b**), respectivamente.



**Figura 2** – Representação gráfica da evolução da magnetização devido à influência dos pulsos de rádio frequência  $B_1$ . (a) Se a perturbação for mantida por um tempo  $t_p$  a magnetização sofrerá uma rotação  $\beta$  com relaxação ao eixo principal ( $\hat{z}$ ). Os principais pulsos utilizados em relaxometria são os de (b)  $\pi/2$  e (c)  $\pi$ , que se aplicados na magnetização de equilíbrio rotacionam ela para o plano ou invertem o sentido, respectivamente. (d) representa um caso, onde aplica-se o pulso de inversão na magnetização já inicialmente no plano transversal.

Fonte: Adaptada de LUCAS-OLIVEIRA.<sup>14</sup>

Contudo, uma vez cessadas as perturbações, o sistema deverá retornar à condição de equilíbrio. Neste caso, o retorno das componentes longitudinal e transversal ocorre com tempos de relaxação característicos  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente. A relaxação longitudinal está relacionada com a troca de energia entre o sistema de spins e o meio, denominado rede, definindo assim o termo relaxação spin-rede, **Figura 3.a**. A evolução da magnetização na direção longitudinal, após uma perturbação que retira o sistema de seu estado de equilíbrio, é dada por:

$$M_z(t) = M_0 - \exp(-R_1 t)[M_0 - M_z(0)], \quad (8)$$

onde,  $M_0$  é a magnetização de equilíbrio,  $M_z(0)$  a magnetização na direção longitudinal no início da evolução e  $R_1$  a taxa de relaxação longitudinal definida por  $R_1 = 1/T_1$ .

A relaxação transversal é dominada por efeitos de perda de coerência na orientação dos momentos magnéticos dos spins, porém, é afetado também pela relaxação longitudinal, que ocorre concomitantemente. Classicamente, considerando que os momentos magnéticos de spins  $\langle \mu_i \rangle$  estejam alinhados, por exemplo, na direção  $\hat{x}$ , tem-se que inicialmente  $\mathbf{M} = M_0 \hat{x}$ . No entanto, podem existir flutuações temporais do campo magnético local devidas às interações entre os momentos magnéticos dipolares dos núcleos, assim como variações espaciais intrínsecas à geometria do magneto (inogeneidade de campo magnético), gerados pela interação do campo externo e a amostra (gradiente de campo magnético interno) ou ainda aplicado por bobinas especiais (gradiente de campo magnético).

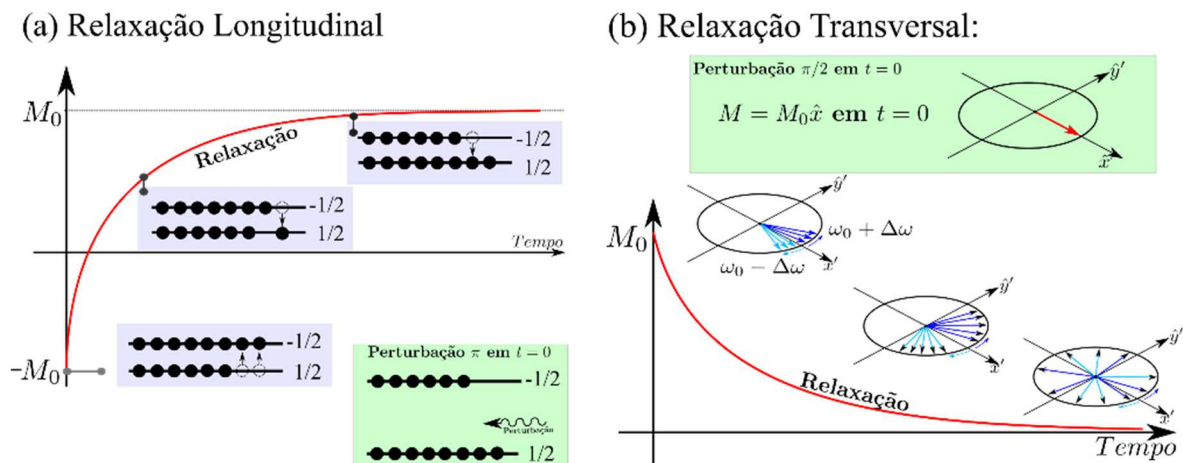
Portanto, dado que o campo magnético local não é espacialmente homogêneo, os spins executam movimentos de precessão com frequências distintas, fazendo com que eles percam coerência e, conseqüentemente, a magnetização total na direção de coerência ( $M_{xy}$ ) diminua de

intensidade com o tempo, neste caso o tempo característico de decaimento da magnetização é dado por  $T_2^*$ .<sup>25,27</sup>

Em Meios Porosos, determinadas técnicas, tal como a spin-eco, permitem minimizar os efeitos da perda de coerência induzidas pela inhomogeneidade de campo. Neste caso, para um fluido homogêneo, isotrópico e não confinado, espera-se um decaimento exponencial da magnetização no plano transversal, e dominado pela interação spin-spin, **Figura 3.b**. Neste caso, o tempo característico do decaimento é denominado  $T_2$ , e sua evolução dada por:

$$M_{xy}(t) = \exp(-R_2 t) M_{xy}(0), \quad (9)$$

onde,  $M_{xy}(0)$  é a magnetização no plano transversal no início da evolução e  $R_2$  a taxa de relaxação transversal definida por  $R_2 = 1/T_2$ .



**Figura 3** – (a) Esquema gráfico para relaxação  $T_1$  (para o caso de saturação da magnetização). A perturbação provoca um desbalanceamento nos níveis de energia, e com o tempo os spins tendem a se reorientar ao campo magnético externo, repopulando os níveis de energia e retornando a condição de equilíbrio; (b) Esquema gráfico para a relaxação  $T_2$ . Inicialmente os spins encontram-se na mesma direção  $\hat{x}$  em  $t = 0$ , no entanto, após um tempo  $t > t_0$  as partículas perdem coerência, levando a perda de intensidade em  $M_0$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.2 RMN EM MEIOS POROSOS

Nesta seção serão discutidos os processos de relaxação longitudinal e transversal considerando os núcleos presentes nas moléculas que constituem os fluidos que saturam meios porosos. Ambas relaxações dependem, de formas distintas, das interações magnéticas entre os

spins, bem como deles com a superfície dos poros, por exemplo, com impurezas magnéticas.<sup>2,27-28</sup> A contribuição dessas interações dependerá da dinâmica das moléculas dos fluidos, assim como do grau de afinidade dos fluidos com a superfície dos poros. É importante ressaltar que a diferença de susceptibilidade entre o fluido e o sólido produz um gradiente de campo magnético no interior dos poros, denominado gradiente interno.<sup>29-30</sup> No entanto, esses efeitos não serão considerados nesta seção por terem seus efeitos minimizados, principalmente em RMN de baixo campo e por especificidades das técnicas aplicadas.

Em 1948, N. Bloembergen, E. M. Purcell e R. V. Pound<sup>31</sup> propuseram um modelo para a relaxação magnética de líquidos isotrópicos, que posteriormente ficou conhecido como modelo BPP. Neste modelo de dinâmica tridimensional, é considerada a existência de um campo dipolar magnético nuclear local flutuante com frequência apropriada, que decorre da agitação térmica das moléculas do fluido que contêm os momentos magnéticos, considerada isotrópica.<sup>27</sup>

O movimento molecular e, conseqüentemente, a perturbação do campo local, é considerada estocástica e caracterizada por um tempo de auto-correlação  $\tau_c$ . Gil e Geraldês, ao descrever a função de auto-correlação, define esta como uma função memória, ou seja, uma função capaz de medir o tempo que uma determinada propriedade do sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico. Ou seja, esta função teria um valor elevado para tempos curtos, mas dever decair à zero rapidamente para tempos longos. Desta forma, o modelo utilizado assume que dada a existência de um tempo de correlação  $\tau_c$  para o movimento molecular, a respectiva função de auto-correlação,  $G(\tau)$ , deverá ser exponencial, e descrita por:

$$G(\tau) = G(0)e^{-\tau/\tau_c}. \quad (10)$$

Uma das implicações em determinar a função de auto-correlação é a possibilidade de definir sua função densidade espectral  $J(\omega)$ . Dada a partir do modelo BPP, como:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)e^{i\omega\tau} d\tau = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (11)$$

Além disso, baseado na teoria de perturbações dependentes do tempo, e calculando as propriedades de transição, é possível descrever os tempos de relaxação em função do potencial perturbativo e da função densidade espectral. Vale ressaltar que o potencial perturbativo é caracterizado pela sua função densidade espectral, diretamente relacionada aos movimentos

brownianos das moléculas, mas também da intensidade de acoplamento entre os spins. Considerando um fluido isotrópico, e o núcleo de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) que possui um spin  $\frac{1}{2}$  e, portanto, não apresenta momento de quadrupolo elétrico, assumindo que a interação dipolar magnética seja o principal mecanismo de interação, pode-se encontrar expressões para os tempos de relaxação, em função da densidade espectral  $J(\omega)$ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{20} \left( \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{r^3 4\pi} \right)^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)], \quad (12)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \left( \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{r^3 4\pi} \right)^2 [3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)], \quad (13)$$

em que  $r$  é a distância entre os dipolos magnéticos considerados, e  $\gamma$  o fator giromagnético dos núcleos, considerando a interação dipolar homo nuclear. Observa-se que o tempo de relaxação transversal depende da função espectral também para frequência nula ( $\omega = 0$ ), sendo este o termo secular da relaxação  $T_2$ . Por outro lado, a relaxação longitudinal depende apenas dos termos de frequência múltiplos não nulos de  $\omega_0$ , condição necessária para que ocorra as transições entre os estados quânticos, regra de ouro de Fermi.

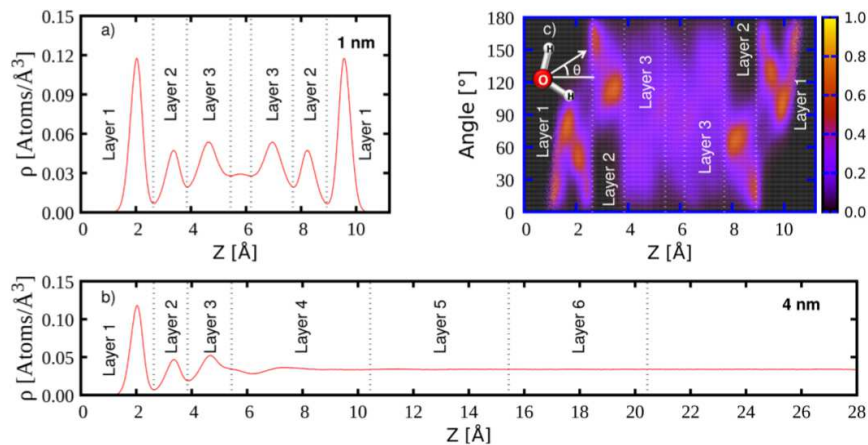
Considerando que a densidade espectral depende do tempo  $\tau_c$  característico do movimento térmico das moléculas do fluido, é sensato pensar que, em um meio poroso onde o movimento molecular sofre restrições, a densidade espectral será diferente e, conseqüentemente, as taxas de relaxação. Além disso, as restrições dos movimentos moleculares devem acontecer principalmente na superfície do poro, onde acontece uma estruturação das moléculas do fluido dependendo das características físico-químicas tanto da superfície quanto do fluido.<sup>4</sup>

Além disso, onde considerou-se a interação homonuclear, a relaxação em um meio poroso é devida principalmente às interações dos momentos magnéticos dos núcleos presentes no fluido e dos momentos magnéticos de núcleos presentes na superfície do poro. E em geral, estas superfícies apresentam impurezas ferro ou paramagnéticas ( $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , por exemplo), que aceleram a relaxação magnética.<sup>28,32</sup> A relaxação pode ser “acelerada” pela mudança da função densidade espectral, uma vez que a dinâmica na superfície deverá ser diferente e relacionada a afinidade fluido/superfície, mas também será fortemente influenciada pela intensidade da interação dos núcleos do fluido e daquelas na superfície, que podem apresentar, por exemplo, um acoplamento dipolar mais intenso.

Desta forma, para simplificar, é possível dividir o poro em duas regiões. A primeira região é caracterizada por ser mais distante da superfície, e com isso, a interação entre os núcleos do fluido e os núcleos da superfície é desprezível. Neste caso, o mecanismo de relaxação pode ser descrito pelo modelo BPP, considerando as interações entre as moléculas do próprio fluido.

A segunda região, configura-se por uma camada  $\varepsilon$  na superfície do poro, com uma espessura da ordem de unidades ou dezenas de moléculas do fluido, que tendem a se estruturar, modificando, portanto, os movimentos translacionais e rotacionais das moléculas. O modelo de Korb *et al.*<sup>28</sup> considera tal aproximação, onde as ligações químicas provocam o confinamento das moléculas nesta superfície, definindo uma dinâmica *quasi-2D*. O movimento na camada superficial é caracterizado por um tempo de permanência  $\tau_s$  e pelo tempo de correlação  $\tau_m$ , diferente do  $\tau_c$  considerado para o fluido livre. Durante o tempo de permanência  $\tau_s$  os núcleos podem se deslocar dentro desta camada de “confinamento” e interagir com diferentes impurezas magnética da superfície do poro, mas tendem a difundirem novamente em direção ao centro do poro. Para o modelo ser válido, considera-se que  $\tau_s \gg \tau_m$ , onde  $\tau_m$  é da ordem de nanosegundos e  $\tau_m/\tau_s$  variando de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$ .

O confinamento das moléculas na superfície pode ser inferido de forma indireta através de experimentos de RMN, no entanto, utilizando uma modelagem de superfície e interfaces via cálculos de primeiros princípios, acoplado com dinâmica molecular, é possível elucidar a ordenação das moléculas de um fluido na superfície de determinados materiais. A **Figura 4**, foi retirada do trabalho apresentado por Mutisya S. *et al.*<sup>33</sup> Neste caso, considera-se a estruturação da molécula de água em uma fenda de calcita. Observou-se que a água se estrutura em diferentes camadas, da ordem de unidades de nanômetro, ou seja, de algumas unidades de moléculas do fluido, tal como discutido por Korb *et al.*<sup>28</sup>



**Figura 4** – Resultado apresentado por Mutisya S. *et al.*<sup>33</sup> Simulou-se o confinamento de moléculas de água em uma fenda de calcita, a partir de cálculos de primeiros princípios e dinâmica molecular, permitindo observa a estruturação as moléculas em algumas camadas (*Layers*).

**Fonte:** MUTISYA. *et al.*<sup>33</sup>

Estes modelos consideram informações a nível molecular, com distâncias da ordem do átomo, assim como eventos na escala de  $10^{-9}$  s. No entanto, é possível conectar tal modelo com propriedades que podem ser consideradas macroscópicas. Song,<sup>4</sup> em 2013, destaca que, independente do mecanismo de relaxação considerado na superfície, determina-se que os tempos de relaxação experimentais são proporcionais a razão superfície e volume (SVR) dos poros. Considerando, tal como Korb *et al.*,<sup>28</sup> que apenas uma camada de espessura  $\varepsilon$  é afetada por tal mecanismo da superfície, ou seja, uma camada de volume  $\varepsilon S$ , onde  $S$  é a superfície do poro. Dado que o volume total do poro é dado por  $V$ , a relaxação pode ser escrita como uma média entre a relaxação superficial e a relaxação do fluido *livre* em regiões mais ao centro do poro:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2}^{Livre}} + \frac{\varepsilon S}{V} \frac{1}{T_{1,2}^S}. \quad (14)$$

Ao discutir a relaxação entre a relaxação superficial e a SVR do poro, é necessário introduzir a discussão apresentada por Brownstein e Tarr (1979).<sup>2</sup> Considerando geometrias simples de confinamento (planos paralelos, cilindro infinito e esfera), eles analisaram as equações de difusão da magnetização, supondo uma perda de magnetização constante na superfície do meio confinante, Eq. 15 a 17.

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{D} \cdot \vec{\nabla} \mathbf{m}) - \left( \frac{1}{T_i} \right) \mathbf{m}, \quad (15)$$

$$(\hat{n} \cdot \vec{D} \cdot \vec{\nabla} \mathbf{m} + \rho_{1,2} \mathbf{m}) \Big|_S = 0, \quad (16)$$

sendo  $\rho_{1,2}$  a relaxatividade superficial da magnetização na superfície  $S$  do poro,  $\vec{D}$  tensor de difusão do fluido livre e  $\mathbf{m}$  a densidade de magnetização. Em um fluido isotrópico o tensor difusão é dado por um escalar, e denominado coeficiente de difusão. A Eq. 16 corresponde à condição imposta na superfície por Brownstein-Tarr, em que a relaxação na superfície é definida tal como se a magnetização fosse parcialmente absorvida pela superfície do poro, e a taxa com esta absorção ocorre, depende da relaxatividade superficial magnética. O principal objetivo era entender os múltiplos tempos de relaxação observados para moléculas de água confinadas em células biológicas.

Para o modelo de Brownstein-Tarr, se a magnetização dos núcleos possuem um determinado tempo de vida, definido pelo tempo de relaxação, e durante este tempo as escalas de translação dos núcleos, presentes nas moléculas que difundem, são comparáveis às escalas dos poros, espera-se que o principal mecanismo de relaxação seja definido pela interação dos núcleos do fluido com os núcleos das impurezas magnéticas da superfície do poro, e traduzido na descrição de Brownstein-Tarr pela relaxatividade superficial magnético ( $\rho$ ).

Brownstein-Tarr definiram também diferentes regimes de difusão, onde o regime de difusão rápida se estabelece para  $\rho_i r / D \ll 1$ , exigindo que a difusão, relaxatividade ou tamanho do poro permitam que a molécula permeie todo o poro antes de relaxar, ou seja, que a taxa de difusão seja muito maior que a taxa de relaxação.<sup>2, 14</sup> Neste caso, determinaram uma relação simples e direta, entre a taxa de relaxação, relaxatividade superficial e a SVR do poro, dado por:

$$\frac{1}{T_{1,2}^S} = \rho_{1,2} \frac{S}{V}, \quad (17)$$

considerado a Eq. 14, pode se definir  $\rho \equiv \varepsilon / T_S$ , tal como apresentado por Song.<sup>4</sup> Destaca-se também que essa proporcionalidade entre a taxa de relaxação superficial e a SVR possui, portanto, uma dependência com a geometria do poro (por exemplo: entre planos, cilíndrico ou esférico).



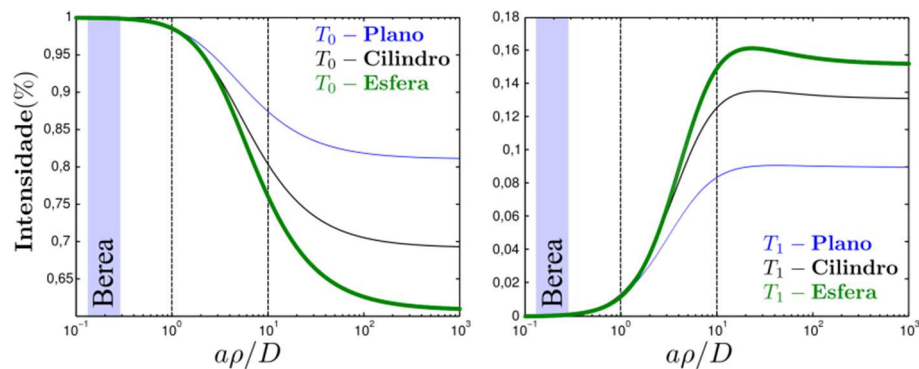
Nos regimes de difusão lenta e intermediária, onde a relação apresentada não é válida, os tempos de relaxação não variam linearmente com o tamanho do poro e um único poro apresenta múltiplos tempos de relaxação, denominados modos normais de relaxação. Para o modelo de poros esféricos, tem-se que o tempo de relaxação é dado por:

$$T_{1,2}^S = \frac{r^2}{Dx^2}, \quad (18)$$

em que  $r$  é o raio característico do poro. O parâmetro  $x$  é determinado pela equação secular do sistema que, resolvido numericamente, deverá determinar um conjunto de tempos de relaxação, para o poro em questão. Para um poro esférico, a equação secular é dada por:

$$1 - x \cot(x) = \rho r / D. \quad (19)$$

No entanto, quanto menor o tempo de relaxação, menor a intensidade de sua contribuição, sendo que, no regime de difusão rápida, por exemplo, espera-se que apenas o termo de ordem zero tenha uma contribuição diferente de zero. A **Figura 5** traz a variação de intensidade dos primeiros dois modos normais principais, em função da relação  $\rho_i r / D$ . Nesta figura, é possível observar, para  $\rho_i r / D \ll 1$ , que poro deverá apresentar um decaimento monoexponencial. No entanto, para  $\rho_i r / D \gg 1$ , o decaimento é composto por múltiplos tempos de relaxação, fato que caracteriza os regimes de difusão rápida e lenta.



**Figura 5** – Intensidade esperada para os dois primeiros modos  $T_0$  e  $T_1$ , reproduzindo os resultados encontrados por Brownstein e Tarr. Observa-se que para  $\rho_i r / D \ll 1$  (regime de difusão rápida) apenas o modo fundamental tem intensidade maior que zero e, conseqüentemente, um decaimento monoexponencial. Para  $\rho_i r / D \gg 1$  (regime de difusão lenta), a intensidade do primeiro modo é até 15% da magnetização total, e o modo zero de até 65%, sendo o restante devido a modos normais de ordem superior. A faixa destacada representa o esperado para a Berea.

Em meios porosos em geral, a relação de  $\rho_i r / D_0$  dificilmente se encontra nos limites de difusão lenta, mas é razoável considerar que alguns sistemas estão no regime de difusão intermediária. Apesar da relação linear ser válida apenas para o caso de difusão rápida, é possível reescrever as Eq. 18 e 19 em função de  $x'$ , para se determinar o raio  $r$ :

$$1 - x' \cot(x') - x' \left( \rho_{1,2} \sqrt{\frac{T_{1,2}}{D}} \right) = 0, \quad (20)$$

$$r = x' \sqrt{T_{1,2} D}. \quad (21)$$

Desta forma, o tamanho característico  $r$  do poro é calculado independente do regime de difusão, uma vez que a relaxatividade e a forma do poro seja previamente determinada, poros esféricos, por exemplo.<sup>34</sup> Ou seja, para conhecer o tamanho dos poros, é necessário conhecer a relaxatividade superficial. Neste trabalho, serão aplicadas as correlações entre os dados experimentais de relaxação  $T_2$  e tamanhos de poros obtidos por diferentes métodos, inclusive pelo método de simulação de RMN em meios porosos usando o modelo proposto, a fim de estimar a relaxatividade magnética superficial  $\rho_2$ .

A relaxatividade superficial longitudinal pode ser conhecida a partir de  $\rho_2$  pela a seguinte relação:

$$\rho_1 = \rho_2 \frac{T_2}{T_1} + \frac{1}{T_1^{Livre}} \frac{V}{S} \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right), \quad (22)$$

onde a razão  $T_1/T_2$  deve ser estimada experimentalmente.<sup>34</sup> Desta forma, através de um experimento de correlação  $T_1 \times T_2$ , e assumindo que para  $T_2$  esteja relacionado a um raio e razão  $T_1/T_2$  específicos, se ambos forem conhecidos é possível determinar também uma distribuição da relaxatividade superficial magnética.

Conhecer ambas relaxatividades superficiais permitirá simular experimentos de RMN unidimensionais, dedicados às medidas de  $T_1$  e  $T_2$ , bem como experimentos bidimensionais de correlação  $T_1 \times T_2$ . Neste trabalho, usaremos a técnica bidimensional para validar o modelo computacional proposto, confrontando os dados simulados e experimentais.

Brownstein-Tarr conclui, portanto, que para um poro isolado, com uma determinada geometria, a taxa de relaxação da magnetização neste poro será proporcional a SVR, ao

coeficiente de difusão translacional intrínseco do fluido e a relaxatividade superficial magnética. No entanto, um meio poroso é composto por poros de diferentes tamanhos e, em geral, conectados. Dentre estas, a condição de estarem conectados pode ser desconsiderada, permitindo uma estimativa da distribuição de tamanhos de poros, mas é importante destacar que em determinados regimes, a conectividade entre os poros pode influenciar diretamente os tempos de relaxação e a relaxatividade superficial estimada.<sup>35-37</sup>

Para um meio poroso, espera-se que o decaimento da magnetização não seja representado pelas Equações 8 e 9, uma vez que a magnetização é dada por:

$$M(t) = \sum_i \sum_j m_j(r_i; t), \quad (23)$$

onde  $m_j$  são as intensidades dos diferentes modos que cada conjunto  $i$  de poros de mesmo raio  $r_i$  podem apresentar no tempo  $t$ . No entanto, assumindo que o sistema se encontra no regime de difusão rápida e que cada conjunto  $i$  de poros apresente uma magnetização inicial que  $m_{0,i}$ . A evolução da magnetização total será dada por:

$$M(t) = \sum_i m_{0,i} e^{-t/T_{1,2}^i}, \quad (24)$$

em que  $T_{1,2}^i$  é o tempo de relaxação do respectivo conjunto de poros, que deverá apresentar um decaimento monoexponencial dado o regime de difusão rápida. Nota-se, que, além de ser desconsiderada a conectividade entre os poros, assume-se que a relaxatividade superficial magnética é homogênea.

Para determinar a distribuição dos tempos de relaxação presentes em um meio poroso, utiliza-se um processo de ajuste, conhecido por Transformada Inversa de Laplace. Este processo consiste em especificar um conjunto  $N$  de possíveis tempos de relaxação  $T_{1,2}^i$ , e minimizar o ajuste da Eq. 24 determinado as amplitudes para cada contribuição  $T_{1,2}^i$ . O programa utilizado para processamento destes dados foi desenvolvido em MATLAB no grupo LEAR, onde esta pesquisa foi desenvolvida.<sup>13</sup> Para análise de dados bidimensionais, onde são correlacionados os tempos de relaxação longitudinal e transversal, assim como relaxação e difusão translacional, utilizou-se o programa desenvolvido e cedido pela Schlumberger.<sup>38</sup>



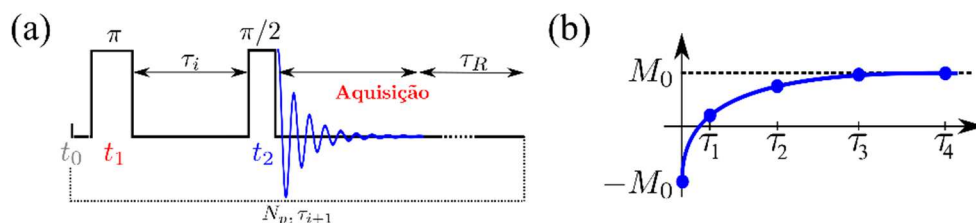
### 3 EXPERIMENTOS DE RELAXOMETRIA

Para estimar os tempos de relaxação longitudinal e transversal é necessário levantar as curvas de evolução da magnetização em ambas as direções, para, tal como discutido anteriormente, aplicar métodos matemáticos computacionais para ajuste das curvas. Em geral, os experimentos de RMN consistem em aplicar uma *sequência* de pulsos de excitação e, posteriormente, a detecção do sinal de RMN. Desta forma, denominaremos por “sequência” os métodos experimentais utilizados. Para medida da relaxação longitudinal, será discutida a sequência de Inversão-Recuperação (IR) e para a determinação da relaxação transversal a sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Ambas serão utilizadas também para medir a correlação  $T_1 \times T_2$ , de forma concatenada.<sup>14, 39-40</sup>

Posteriormente, será abordado o efeito de autodifusão das moléculas do fluido, importante, principalmente, quando os gradientes de campo magnético devem ser considerados. Em especial, para o método em que são aplicados pulsos de gradiente de campo magnético, a fim de estimar os coeficientes de difusão translacional das moléculas.<sup>18, 26</sup>

#### 3.1 INVERSÃO-RECUPERAÇÃO (IR)

A **Figura 6** ilustra a sequência de Inversão-Recuperação (IR). A primeira etapa consiste em aplicar um pulso de inversão ( $\pi$ ) sobre a magnetização de equilíbrio, de tal forma, que a coloque em uma condição de não equilíbrio. Nesta condição, permite-se que a magnetização evolua por um determinado tempo  $\tau_i$  na direção longitudinal, de acordo com tempo característico de relaxação  $T_1$ . O segundo pulso de  $\pi/2$  é utilizado para transferir a magnetização da direção  $\hat{z}$  para o plano transversal, onde se faz a detecção do sinal.<sup>14</sup>



**Figura 6** – (a) Sequência de pulsos do método experimental Inversão-Recuperação (IR). Dado que a magnetização do sistema está em equilíbrio em  $t_0$ , aplica-se um pulso de inversão ( $\pi$ ) no tempo  $t_1$ , permitindo o sistema evoluir, na direção longitudinal durante o tempo  $\tau_i$ . Após o tempo de evolução  $\tau_i$ , aplica-se um pulso de  $\pi/2$  para detecção da magnetização no plano transversal. (b) Variando o tempo de evolução  $\tau_i$  é possível construir a curva de evolução.

Fonte: Adaptada de LUCAS-OLIVEIRA.<sup>14</sup>

Após detectar a intensidade para uma determinada evolução de  $\tau_i$ , é necessário que o sistema retorne ao estado de equilíbrio antes de iniciar a medida seguinte. Considerando a relaxação exponencial do sistema, Eq. 8 ou 9, nota-se que cerca de 99% da magnetização estará na condição de equilíbrio após um tempo de  $5T_1$ .

Desta forma, para obter uma amostragem do decaimento com 30 pontos ( $N_p$ ), seria necessário no mínimo o tempo de  $30 \times 5 \times T_1$ , que, para o caso de água destilada (não confinada), seria em torno de 7,5 minutos. Além disso, buscando uma boa relação sinal-ruído, utiliza-se também o método de Promediação do Sinal. Considerando que a promediação seja feita para  $N_{aq}$  aquisições, o tempo total do experimento resultará em torno de  $5N_p N_{aq} T_1$ . O custo temporal de executar este experimento é, em geral, um limitante em diversas aplicações.

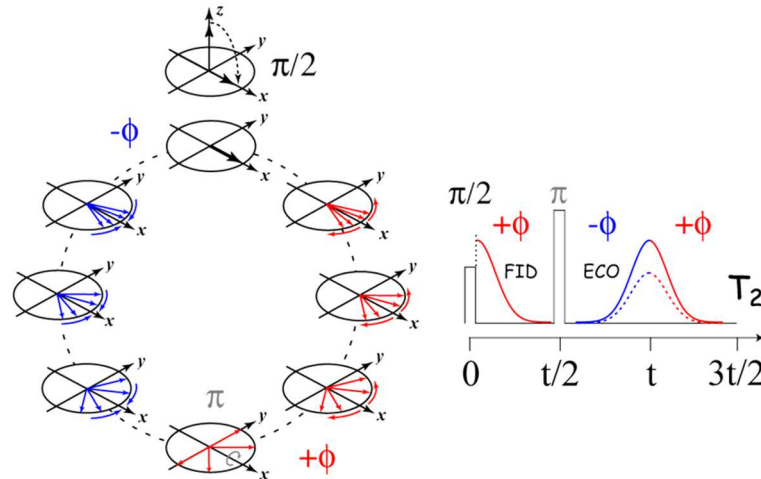
### 3.2 CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL (CPMG)

CPMG é uma das principais sequências em relaxometria, empregada para medir os tempos de relaxação transversal ( $T_2$ ).<sup>39-41</sup> O elemento fundamental da CPMG é o eco de Hahn<sup>42</sup>, em que é possível refocalizar a magnetização, eliminando efeitos da não homogeneidade do campo magnético. Em geral, o fluido em um meio poroso, é influenciado por três diferentes mecanismos de relaxação transversal: (i) interação entre os núcleos do próprio fluido, caracterizado pelo tempo de relaxação  $T_{2,Livre}$ , (ii) interação dos núcleos do fluido com aqueles presentes na superfície do poro – caracterizado pelo tempo de relaxação superficial -  $T_{2,S}$  e, por fim, (iii) dispersão dos campos magnéticos locais, natural do magneto (inogeneidade), induzida por bobinas de gradiente de campo magnético ou gerada pela característica físico-química da amostra e do fluido (diferença de susceptibilidade entre fluido e meio poroso).

A refocalização da magnetização foi observada experimentalmente pela primeira vez por Erwin Hahn<sup>42</sup> (eco de Hahn) possibilitando o grande desenvolvimento na RMN pulsada. A sequência utilizada para gerar o Eco de Hahn é mostrada na **Figura 7**, e resume-se em: aplicar um pulso de  $\pi/2$ , e após um tempo  $\tau$ , aplicar um segundo pulso de  $\pi$  seguido da aquisição da evolução da magnetização.

Considerando o caso de  $\tau \ll T_2$ , ou seja, o sistema não ter relaxado completamente devido aos mecanismos (i) e (ii) destacados anteriormente, espera-se que nos dados adquiridos, aconteça uma refocalização da magnetização, denominada spin-eco ou eco de Hahn, associada aos efeitos do mecanismos (iii). A máxima refocalização deverá ocorrer no tempo  $t$ ,

equivalentemente, há um intervalo de tempo de  $2\tau$  a partir do pulso de  $\pi/2$ . Onde, define-se  $\tau_{eco} = 2\tau$  como o tempo de eco da CPMG.



**Figura 7** – Diagrama da evolução da magnetização em um experimento de eco de Hahn, e a sequência de Eco de Hahn e o sinal esperado, em linha cheia o sinal sem considerar a relaxação e em linha pontilhada a atenuação do sinal devido os mecanismos de relaxação.

Fonte: Elaborada por BONAGAMBA.\*

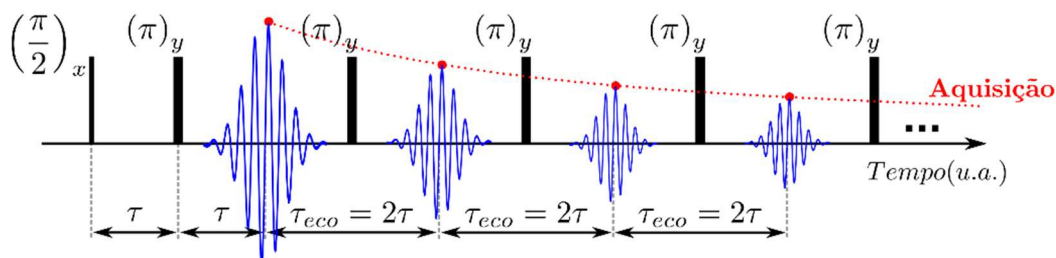
A refocalização e presença do eco não depende unicamente dos mecanismos de relaxação citados, mas também dos efeitos de difusão translacional das moléculas durante o tempo  $\tau_{eco}$ , na presença de um campo magnético disperso. Em  $t = 0$ , logo após o pulso de  $\pi/2$ , os spins estão na mesma direção  $x$ , ou seja, em coerência. Desconsiderando os efeitos de relaxação e apenas os de precessão dos spins, se todos apresentarem a mesma frequência de precessão, este estão sempre em fase, com a mesma direção e sentido. No entanto, devido à dispersão do campo estático, cada spin apresenta uma frequência de precessão ligeiramente diferente da frequência especificada, por exemplo de 2 MHz. Conseqüentemente, uma vez que são levados para o plano transversal existe uma perda de coerência entre eles.

Dado um tempo de evolução  $\tau = t/2$ , cada spin deverá se deslocar de uma fase  $\varphi_i$  com relação ao spin que, por exemplo, esteja na frequência característica de 2 MHz. Representado pela evolução dos vetores em vermelho da **Figura 7**. Se os spins se mantiverem na mesma posição (considerando que o campo seja estático, apesar de não homogêneo espacialmente), o pulso de inversão ( $\pi$ ) na sequência de Hahn inverte a orientação de precessão dos spins. Logo, se o spin ganhou uma fase  $\varphi_i$  durante o tempo  $\tau$ , deverá agora ganhar uma fase de  $-\varphi$  na próxima evolução de  $\tau$ , representado pela evolução dos vetores em azuis da **Figura 7**. Resultando na refocalização dos momentos magnéticos dos núcleos em  $2\tau$ , e no aparecimento

\* Elaborada pelo orientador Prof. Dr. Tito J. Bonagamba.

do eco. Se desconsiderado os efeitos de relaxação, a intensidade da magnetização no tempo de  $2\tau$  deverá ser igual a magnetização inicial, curva cheia do eco na **Figura 7**. Porém, devido à perda de magnetização pelos mecanismos de relaxação (i) e (ii), é esperado que a intensidade seja menor que a inicial, curva tracejada do eco na **Figura 7**. Para tempos curtos da refocalização do eco, onde as partículas não se deslocam devido à difusão translacional, o campo local sentido pelo núcleo durante o tempo de perda de coerência e de refocalização será aproximadamente o mesmo. Contudo, sabe-se que as moléculas do fluido não estão estáticas, e tendem a difundirem pelo fluido. E o deslocamento núcleos para tempos longos de  $\tau_{eco}$  a magnetização terá contribuições associadas à dispersão do campo magnético e à difusão, resultando em uma refocalização menos eficiente, resultante da perda de memória da fase resultante.

A **Figura 8** ilustra a sequência de CPMG. Até a refocalização do primeiro eco, a sequência CPMG é semelhante à proposta por Hahn. A diferença consiste em aplicar um trem de pulsos de  $\pi$  após a aparição do primeiro eco, produzindo assim, um conjunto de ecos de Hahn. Possibilitando mapear o decaimento transversal. As fases dos pulsos,  $(\pi/2_x - \pi_y)$ , devem ser usadas para minimizar os efeitos de imperfeição do pulso, assim como a escolha de  $\tau_{eco}$  curto minimiza os efeitos de translação dos núcleos em campos não homogêneos.



**Figura 8** – Sequência de pulsos CPMG. Aplica-se um pulso de  $\pi/2$ , seguido de um trem de pulsos de  $\pi$ , produzindo assim, um conjunto de ecos de Hahn. Possibilitando mapear o decaimento transversal. As fases dos pulsos,  $(\pi/2_x - \pi_y)$ , minimiza os efeitos de imperfeição do pulso, e a escolha de  $\tau_{eco}$  curto minimiza os efeitos de translação em campos não homogêneos.

Fonte: Adaptada de LUCAS-OLIVEIRA.<sup>14</sup>

O movimento dos núcleos é principalmente devido aos efeitos da difusão translacional, caracterizado pelo coeficiente de difusão  $D(\text{cm}^2/\text{s})$ , e aproximando a não homogeneidade do campo por um gradiente constante  $g$  ( $\text{Gauss}/\text{cm}$ ), pode-se estimar a taxa de relaxação difusiva.<sup>43</sup> De forma geral, a relaxação transversal seria dada, portanto, por:



$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,Livre}} + \frac{1}{T_{2,S}} + \frac{\gamma^2 g^2 D \tau_{eco}^2}{12}. \quad (25)$$

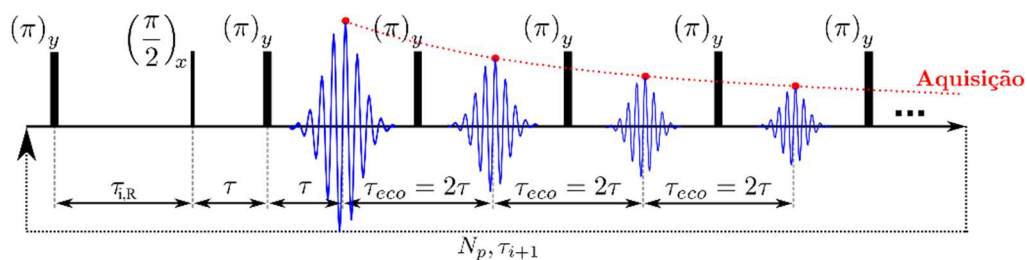
Considerando para o caso da água, onde o  $D = 2,3 \times 10^{-9} m^2/s$ ,  $\gamma = 2\pi \times 42,58 \times 10^6 (rad.s.T)^{-1}$  e  $\tau_{eco} = 200 \times 10^{-6} s$ , para que o termo de relaxação devido ao gradiente de campo seja da ordem de segundos ( $T_{2D} \cong 1s$ ), o gradiente de campo necessário deverá ser da ordem de  $1 T/m$  ou  $100 gauss/cm$ , qual seria muito intenso comparado ao campo magnético de  $470 gauss$  (freq. 2 MHz para o  $^1H$ ).

### 3.3 EXPERIMENTO DE CORRELAÇÃO $T_1 \times T_2$

Os experimentos de IR e CPMG permitem observar as taxas de relaxação longitudinal e transversal. Considerando que o fluido esteja confinado no meio poroso, é plausível esperar que exista uma distribuição de tempos de relaxação, governada principalmente pela distribuição de poros do meio poroso, Eq. 24. Além disso, podemos citar exemplos em que o sistema pode ser composto por mais de um fluido, tal como em perfilagem de poços de petróleo, contendo salmoura, óleo e gás liquefeito.

Neste caso, um fluido de maior viscosidade, onde espera-se um tempo de relaxação transversal mais curto, pode apresentar o mesmo tempo de relaxação de fluidos menos viscosos, mas que estejam em sítios de maior confinamento. Diversos mecanismos de relaxação podem agir diferentemente sobre as relaxações longitudinal e transversal. Deste modo, a utilização do experimento de correlação  $T_1 \times T_2$ , permite a distinção dos fluidos e dos mecanismos presentes.<sup>38, 44</sup>

O experimento de correlação  $T_1 \times T_2$ , resume-se combinar as técnicas CPMG e IR, de acordo com a **Figura 9**. Inicialmente, os spins são inicialmente codificados por  $T_1$ , e, posteriormente, são mapeados os decaimentos devido à relaxação transversal. O método consiste na aplicação de um pulso de inversão  $\pi$  seguido de uma evolução  $\tau_i$ , associada à parte de IR, seguido pela aplicação de uma sequência CPMG, com a detecção dos ecos.



**Figura 9** – Sequência de Inversão Recuperação-CPMG para mapear a correlação  $T_1 \times T_2$ . Desta forma, a primeira dimensão deve variar com  $T_1$ , enquanto que a segunda dimensão deve varia com a  $T_2$ .

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Por fim, obtêm-se um mapa bidimensional de correlação, em que o eixo-y de codificação segue a evolução por  $T_1$ , e o eixo-x de aquisição segue o mapeamento de  $T_2$ . A equação de evolução correlacionada é dada por:

$$M_z(t_1, t_2) = M_0 (1 - 2 \exp(-R_1 t_1)) \exp(-R_1 t_2). \quad (26)$$

### 3.4 DIFUSÃO MOLECULAR EM CAMPOS NÃO-UNIFORMES

Difusão é comumente interpretada como a propagação de um soluto devido à agitação térmica. Por exemplo, para descrever a dispersão de uma gota de café em uma xícara de leite. A propagação pode ocorrer em diferentes configurações, entre meios distintos, denominado difusão mútua, ou em um fluido constituído de uma única espécie molecular, denominado autodifusão.<sup>45-46</sup> Neste caso, sendo as moléculas idênticas, para mensurar o coeficiente de autodifusão muitas vezes é necessária a utilização de traçadores - substância com características físicas e químicas similares à do fluido de interesse, com propriedades físicas que possam ser observadas, por exemplo, cor ou fluorescência. No caso da RMN, é possível determinar o coeficiente de autodifusão para um fluido sem a adição de traçadores, sendo este o tema deste capítulo.<sup>41</sup>

#### 3.4.1 DIFUSÃO

A difusão é descrita, de forma geral, como a migração de moléculas resultante da existência de uma diferença de concentração. Sendo assim, o fluxo ocorre da região de maior para a menor concentração. Um exemplo clássico deste efeito é acrescentar uma gota de café em uma xícara de leite, observando a dispersão do café, gradativamente, por toda a xícara.<sup>46</sup>

Independentemente de onde se coloca a gota de café, após um determinado período, esta deverá estar uniformemente distribuída no copo de leite, até termos a mistura café com leite.

Considerando a concentração  $C$  de moléculas em uma unidade volume, sua evolução temporal e espacial está correlacionada pela segunda Lei de Fick<sup>45</sup>, e dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla C = D \nabla^2 C, \quad (27)$$

em que  $D$  é o coeficiente de difusão, ou autodifusão (ambos serão denominados difusão, mas tendo significados distintos em sistemas distintos, tal como explicado abaixo). De forma geral, o coeficiente de difusão pode ser escrito como um tensor, pois, em meios anisotrópicos, a difusão para cada direção e sentido pode ser diferente. No entanto, em um meio isotrópico a difusão é um escalar (lado direito da Eq. 27).

Um caso particular do fenômeno de difusão está associado a um fluido onde as moléculas são similares ou idênticas. Neste caso, se for possível *diferenciar* algumas destas moléculas, será possível visualizar a evolução da concentração destas moléculas acordo com a Lei de Fick, descrita na Eq. 27, denominado, neste caso, processo de autodifusão.<sup>14,45</sup> Posteriormente, descreveremos como *diferenciar* moléculas idênticas por RMN, bem como mensurar o respectivo coeficiente de difusão (usaremos difusão também para o caso particular de autodifusão descrito acima).

A difusão em líquidos pode ser vista também como o movimento aleatório das moléculas devido principalmente à agitação térmica. Este é um problema clássico de mecânica estatística em que cada partícula (i.e., elétrons, átomos ou moléculas compondo o sistema) pode caminhar aleatoriamente pelo espaço, denominado *Random Walk*.<sup>45</sup>

Apresentaremos agora a solução geral da Eq. 26 para o caso unidimensional, considerando um fluido isotrópico e sem superfície de confinamento ou restrições.<sup>45</sup> Suponha o problema unidimensional em que um conjunto de moléculas é inicialmente localizado na posição  $x_0$  no tempo inicial de  $t = 0$ , tal como o exemplo da gota de café. A cada instante de tempo  $\Delta t$ , as moléculas podem dar um passo de comprimento fixo  $l$  para a direita ou para a esquerda, com uma probabilidade  $p$  e  $(1 - p)$ , respectivamente. Após  $N$  passos, sabe-se que a molécula estará na posição  $x = ml$ , para  $-N \leq m \leq N$ . Em geral, as moléculas terão se deslocado  $n_1$  passos para a direita e  $n_2$  passos para esquerda de tal forma que,  $m = n_1 - n_2$ . Considerando o caso de um fluido isotrópico, em que  $p = q = 1/2$ , determina-

se a probabilidade  $P_N(m)$  de se encontrar a molécula na posição  $m$  após  $N$  passos pela expressão:

$$P_N(m) = \frac{N!}{[(N+m)/2]![(N-m)/2]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N, \quad (28)$$

ou seja, pela distribuição probabilística binomial. A partir disto, considerando o caso de  $N$  grande ou, conseqüentemente, que o tempo de evolução  $t$  seja longo o suficiente, pode-se definir a probabilidade  $P(x)$  de encontrar uma das moléculas na posição  $x$  em um meio isotrópico e sem restrições.<sup>45</sup>

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (29)$$

em que  $\sigma$  é o desvio padrão da distribuição e está relacionado aos parâmetros  $N$ ,  $p$ ,  $q$  e  $l$ . A Eq. 29, também é solução para a Eq. 27, resultando na condição:<sup>13,46</sup>

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle = 2D\Delta t. \quad (30)$$

Neste caso, a variância ( $\sigma^2$ ) é equivalente ao deslocamento quadrático médio das moléculas ( $\langle r^2 \rangle$ ). Através da Eq. 29, é possível dizer que a função de distribuição de moléculas esperada para um conjunto inicialmente em  $x_0$ , com coeficiente de difusão  $D$  e que difundem por um determinado intervalo de tempo  $\Delta t$ , deve ser Gaussiana. De forma geral, considerando o caso isotrópico e tridimensional, as variações em cada direção são consideradas independentes e a solução é dada por,  $P(x, y, z) = P(x)P(y)P(z)$ . Adicionalmente, dado o caso  $n$ -dimensional, a variância da distribuição gaussiana será dada por:

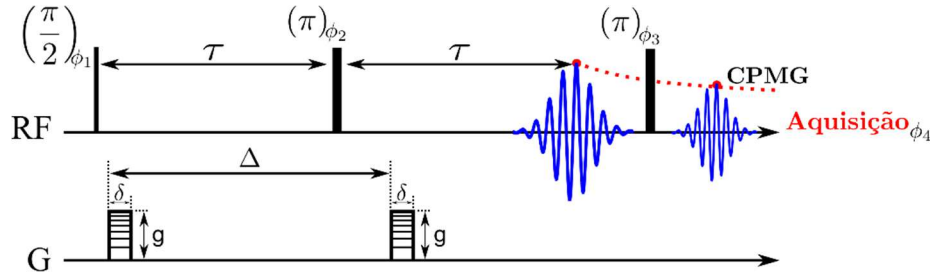
$$\sigma_n^2 = \langle r^2 \rangle = 2nD\Delta t, \quad (31)$$

em que  $n$  pode ser [1,2 ou 3] dependendo da dimensão em que o problema é proposto.<sup>14, 45-46</sup>

### 3.4.2 RMN E COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Os efeitos da relaxação transversal para os momentos magnéticos de núcleos que difundem em um espaço, tal que, exista um gradiente de campo magnético, foi discutido em termos gerais para demonstrar as vantagens no uso da CPMG, minimizando o termo de relaxação difusiva por efeitos da não homogeneidade de campo. No entanto, neste caso em específico, o gradiente de campo presente não é conhecido, ou seja, o usuário desconhece a distribuição espacial ou temporal do gradiente. Por outro lado, fazendo uso desta dependência entre a intensidade do eco e do gradiente aplicado, tem-se a técnica de gradiente de campo dependente do tempo ou, simplesmente, de gradiente pulsado.<sup>47</sup>

Esta sequência consiste em ecos de Hahn<sup>42</sup> (pulso de  $\pi/2$ , evolução de  $\tau$ , e pulso  $\pi$ ), com a geração de gradientes de campo magnético, de intensidade  $g$  e duração controlada  $\delta$ , ao final de um tempo  $t_1$  e novamente ao fim do tempo  $t_1 + \Delta$  (**Figura 10**). Onde  $\Delta$  é definido como o tempo de difusão dos núcleos, e está relacionado pela Eq. 31 à distância com que as partículas se deslocam no meio.<sup>8,41</sup>



**Figura 10** – Sequência de pulsos do experimento de correlação  $D \times T_2$ . Após deslocar a magnetização para o plano transversal, aplica-se um pulso de gradiente de campo linear de intensidade  $g$  e duração  $\delta$  de codificação. Posteriormente aplica-se um pulso de  $\pi$ , seguido de um pulso de gradiente de mesma intensidade e duração que o anterior, seguido da aquisição. Neste caso a aquisição é efetuada com uma CPMG, possibilitando a correlação com os tempos de relaxação  $T_2$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A intensidade do gradiente de campo pulsado,  $g$ , deverá ser superior ao gradiente de campo relacionado à não homogeneidade do campo externo. E no caso de a duração do pulso de gradiente ser muito menor que o tempo de difusão, a amplitude do primeiro eco da CPMG usada para mapear o  $T_2$ , deverá ser dado por:

$$M(\Delta, g) = M_0 \exp\left(\frac{-(\gamma\delta)^2 \Delta D}{12} g^2\right). \quad (32)$$

Nota-se que a intensidade do gradiente de campo  $g$  é colocado em evidência. Isto ocorre porque, comumente, este é o parâmetro utilizado para mapear a curva de difusão, dado um tempo fixo  $\Delta$  de difusão. Desta forma, o coeficiente de difusão é calculado para um determinado tempo  $\Delta$  de difusão.

Em fluidos livres, em que a maior parte dos núcleos não sofrem qualquer restrição de movimento durante o tempo de difusão, o coeficiente de difusão  $D$  estimado deve ser independente de  $\Delta$ . No entanto, para fluidos confinados, os núcleos não podem difundir livremente pelo meio, sofrendo restrições da superfície dos poros.

Sabe-se que para um tempo muito curto de  $\Delta$ , em que os núcleos difundam uma distância  $\Delta r$  muito menor que a escala  $l_{poro}$  do poro, os únicos a sentirem alguma restrição são aqueles próximos à superfície do poro, e a difusão aparente deve ser dada por:<sup>3, 48</sup>

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 \Delta}, \quad (33)$$

onde  $S/V$  é a razão superfície volume do poro. Considerando o regime em que  $\Delta$  tende à zero, o coeficiente de difusão  $D$  deve tender ao coeficiente de difusão não restrito  $D_0$ .

Para tempos de difusão longos o suficiente, onde os núcleos podem mover-se pela amostra e sentir a restrição média do meio ao movimento, a difusão resultante deve convergir de forma assintótica para  $D(\infty) = \alpha D_0$ , onde  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) é o recíproco da tortuosidade, e relacionado a conectividade dos poros.<sup>3, 48</sup> A tortuosidade difusiva está relacionada a dificuldade imposta pelo meio à difusão do fluido e, desta forma, definida por Wong (1987) como a razão do coeficiente de difusão do fluido sem restrição, com relaxação ao coeficiente de difusão em meios restritos (difusão restrita).

Utilizando a aproximação de Padé, é possível obter um modelo conectando os regimes de difusão para tempos curtos e longos de difusão:

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - (1 - \alpha) \frac{\beta L_D (S/V) + (1 - \alpha)(L_D / L_T)^2}{(1 - \alpha) + \beta L_D (S/V) + (1 - \alpha)(L_D / L_T)^2}, \quad (34)$$

onde  $\beta = 4/(9\sqrt{\pi})$ ,  $L_D = \sqrt{D_0 \Delta}$ , e  $L_T$  é a escala característica de transição entre os regimes de tempos curtos e longos de difusão, e deverá ser proporcional ao tamanho do poro,  $L_T = k(V/S)$ .<sup>3, 38, 49</sup> Nota-se que, no caso de o sistema encontrar-se no regime de difusão rápida estabelecido por Brownstein-Tarr<sup>2</sup>, pode ser usada a Eq. 17, e obtêm-se:

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - (1 - \alpha) \frac{\frac{\beta L_D}{\rho_2 T_{2s}} + (1 - \alpha) \left( \frac{L_D}{k \rho_2 T_{2s}} \right)^2}{(1 - \alpha) + \frac{\beta L_D}{\rho_2 T_{2s}} + (1 - \alpha) \left( \frac{L_D}{k \rho_2 T_{2s}} \right)^2}. \quad (35)$$

A Eq. 35 estabelece uma importante correlação entre o coeficiente de difusão e os tempos de relaxação  $T_2$ . Sabe-se que a evolução do primeiro eco da CPMG descrita na sequência da **Figura 10**, tem evolução de acordo com a Eq. 32. No entanto, utilizando esta mesma sequência, em que também é mapeada a relaxação transversal  $T_2$ , é possível determinar mapas de correlação  $D \times T_2$ , onde os coeficientes de difusão são codificados no primeiro estágio da sequência e a distribuição de relaxação transversal adquirida pelo trem de ecos posterior. Os resultados obtidos são dados de seguinte forma:

$$M(\Delta, g, T_2) = M_0 \exp\left(\frac{-(\gamma\delta)^2 \Delta D}{12} g^2\right) \exp\left(\frac{-N_{echo} \tau_{echo}}{T_2}\right). \quad (36)$$

Um método de inversão rápida para os dados bidimensionais foi proposta por Song *et al.*<sup>38</sup> (2002), permitindo analisar mapas bidimensionais.<sup>38</sup> Além disso, recentemente, publicou-se um método para determinar a relaxatividade superficial magnética a partir de múltiplos mapas de correlação  $D \times T_2$ .<sup>3</sup> Neste método, são mapeadas as dependências da difusão restrita e relaxação transversal para diferentes tempos de difusão  $\Delta$ . Definindo-se assim uma difusão média para cada  $T_2$  e  $\Delta$ :

$$\langle D(\Delta, T_2) \rangle = \frac{\sum f(T_2, D_i) * D_i}{\sum f(T_2, D_i)}. \quad (37)$$

Utilizando a Eq. 35 para ajuste ( $D_{fit}$ ), minimiza-se seguinte função erro simultaneamente para as diferentes curvas de  $\langle D(\Delta, T_2) \rangle$ .

$$err = \sum_{\Delta, T_2} w(\Delta, T_2) * [D_{fit}(\Delta, T_2) - \langle D(\Delta, T_2) \rangle]^2, \quad (38)$$

onde  $w(\Delta, T_2) = \sum f_{\Delta}(\Delta, T_2)$  é uma função peso definida pela intensidade de  $T_2$ .

Utilizando este formalismo, em determinados casos é possível determinar os valores de relaxatividade superficial, bem como a tortuosidade do meio. Os resultados apresentados no trabalho citado<sup>3</sup> não correlacionam dados experimentais entre diferentes técnicas devido à dificuldade em determinar a relaxatividade magnética superficial magnética. Nesta tese, tem-se como objetivo simular a técnica de  $D \times T_2$ , em que o parâmetro é previamente definido pelo usuário, e estimar a variabilidade da relaxatividade estimada pelo método de múltiplos mapas de  $D \times T_2$ .

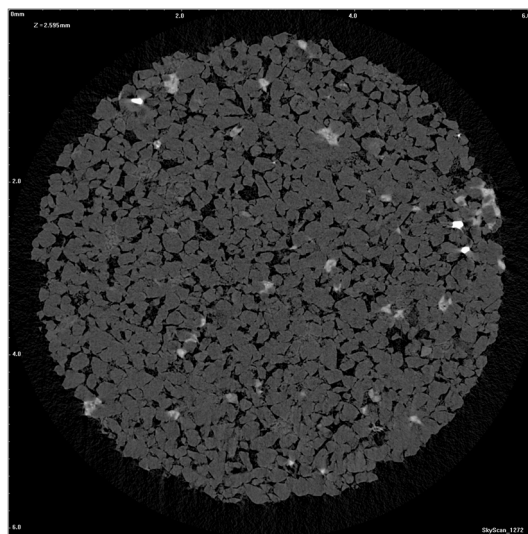


#### 4 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA DE RAIOS-X 3D

A Microtomografia computadorizada de raios-X 3D (microCT) fornece um conjunto de imagens bidimensionais que, reconstruída tridimensionalmente, proporciona uma representação digital dos materiais porosos – Meio Poroso Digital (MPD), preservando a morfologia dos mesmos. Preservar as principais características morfológicas do meio poroso faz-se necessária para aplicações dos métodos físicos-computacionais, e consequente avaliação das propriedades de petrofísica – porosidade, tortuosidade, fator de forma, permeabilidade.<sup>50</sup>

A microCT fundamenta-se em reconstruir imagens em função do coeficiente de atenuação do material, neste caso, para a radiação X.<sup>51</sup> Portanto, a intensidade de cada pixel (representação digital bidimensional do material) ou voxel (representação digital tridimensional) do MPD é proporcional ao coeficiente de atenuação do material (fluido ou sólido).

Na **Figura 11** observa-se uma imagem por microCT obtida de uma rocha arenítica. Neste caso, usa-se uma escala de cinza para representar os coeficientes de atenuação. O ar apresenta o menor fator de atenuação e é definido como atenuação nula, sendo, os espaços vazios do material representados por pixel preto, e sua quantificação relacionada a porosidade do MPD. Diferentes materiais (sólidos ou líquidos), em geral, apresentam diferentes coeficientes de atenuação e conseqüentemente diferentes tonalidades de cinza, podem assim o MPD segmentado em diferentes fases. No exemplo da **Figura 11**, pode-se observar, nitidamente, três diferentes fases.

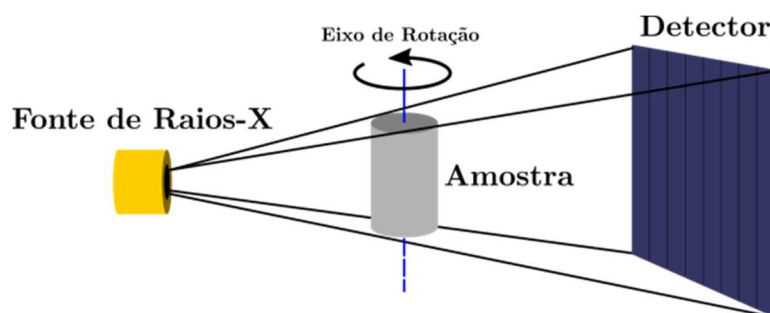


**Figura 11** – Imagem obtida por microCT (Bruker SkyScan 1272) de um arenito, com resolução de 2,5  $\mu\text{m}$ , de uma amostra de aprox. 10 mm de diâmetro. Nota-se a presença de até três materiais da rocha com diferentes coeficientes de atenuação, apresentado em tons de cinza (além do ar em preto).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo de aquisição das imagens via microCT pode ser dividido em dois estágios. O primeiro estágio consiste em escanear o material, e se resume na emissão e interação dos raios-X com a matéria, seguida de sua detecção. O segundo estágio consiste na aplicação de diversos métodos matemáticos de reconstrução e processamento de imagem para obter as imagens tomográficas (tomos).

O primeiro estágio é representado na **Figura 12** e exemplifica a arquitetura do aparato experimental encontrado nos microtomógrafos. Neste caso, tal como no modelo Bruker SkyScan 1272, utilizado para obtenção dos dados desta tese, apresenta-se um modelo de feixes cônicos (*Cone Beam*). A amostra, localizada entre a fonte de raios-X e o detector, é a principal responsável pela atenuação do raio-X, produzindo uma distribuição de atenuação no sensor de detecção, neste caso, bidimensional (projeção).



**Figura 12** – Esquema do primeiro estágio de detecção das projeções utilizadas para reconstrução das imagens tomográficas. Composto por: fonte de Raios-X, Amostra e Detector. Através de sucessivos ângulos em torno do eixo de rotação é possível obter as projeções necessárias para determinar o meio poroso digital 3D.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cada imagem detectada é denominada projeção, e a distribuição contém uma superposição dos coeficientes de atenuação do material. Para a reconstrução dos tomos é necessário, controlando a orientação da amostra com relação ao feixe, obter diversas projeções e, a partir da correlação entre as projeções e o deslocamento angular, aplicar modelos matemáticos de reconstrução, definidos estes como métodos ou algoritmos de retroprojeção.

Em geral, aplica-se diversos filtros para minimizar os ruídos e artefatos presentes nas projeções, para posteriormente executar a reconstrução. Imagens de alta resolução exigem passos angulares menores entre as diferentes projeções, produzindo uma alta quantidade de dados, além de cada projeção apresentar dimensões significativamente maiores. Por exemplo, uma amostra de 10 mm se representada por uma malha de 1024 x 1024 (1 MB), teria uma resolução de aproximadamente 10 micrometros. No entanto, se utilizado uma malha de 4096 x 4096 (16 MB), a resolução seria de aproximadamente 2.5 micrometros, com uma quantidade

de dados 16 vezes maior. Além disso, o processo de reconstrução exige recursos computacionais poderosos para minimizar o tempo de processamento, tais como, o uso de placas de vídeos e processamento paralelo.

Atualmente, o software comercial fornecido pela InstaRecon<sup>®</sup> (versão 2.0.2.6), dotado de um novo algoritmo de reconstrução, permite um ganho significativo na etapa de processamento, quando comparado com outros softwares convencionais baseados em GPU. Este ganho pode ser de até 100 vezes para imagens de 4K x 4K pixel.

Como resultado da reconstrução gera-se um conjunto de imagens 2D, em geral, representadas em uma escala de cinza. Para o caso de uma representação em 8 bits, de inteiros positivos, a intensidade varia de 0 a 255 e para 16 bits de 0 a 65535. Em ambos os casos a intensidade é diretamente proporcional a radiopacidade do material. No caso ideal, duas regiões constituídas do mesmo material apresentam o mesmo valor  $I_0$  como coeficiente de atenuação.

#### 4.1 FILTRO DIGITAL - SNN

Definindo como  $S(x,y)$  a distribuição do sinal adquirido, e considerando que o sinal experimental possui um ruído associado quando detectado, representado por  $n(x,y)$ , de forma geral, a distribuição final do sinal  $S'(x,y)$ , é dada por  $S'(x,y) = S(x,y) + n(x,y)$ . Uma etapa fundamental na interpretação de imagens tomográficas consiste em aplicar filtros digitais, de suavização e/ou remoção de ruído, para minimizar os efeitos da função ruído na imagem final  $S'$ .<sup>52</sup>

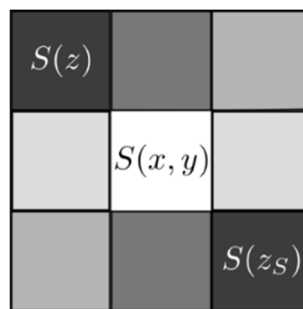
Considerando, portanto, a função ruído,  $n(x,y)$ , dependendo das propriedades de  $n(x,y)$  as diferentes informações na distribuição  $S'$  podem ser misturadas, dificultando assim a segmentação. A etapa de filtragem, por sua vez, consiste em minimizar os efeitos do ruído sobre a distribuição  $S'$  de tal modo que a imagem apresente uma nítida diferenciação de seus diversos materiais. Alguns filtros apresentam um efeito de *blurring* (borramento) da imagem, e em casos de uma alta intensidade de ruído na imagem, a interface entre os poros e a matriz sólida é fortemente comprometida.

O filtro Gaussiano é um dos filtros mais utilizados em processamento de imagem. Responde como um filtro passa baixa, sendo a banda controlada pelo desvio padrão da Gaussiana usada no filtro. Produz uma suavização da imagem, reduzindo efeitos de distorção, ou também, para remoção de detalhes das imagens, propiciando assim uma melhor eficiência no processamento em reconhecimento de padrão. Uma alternativa para o filtro Gaussiano, é o filtro Non-local Means (NLM).<sup>53</sup> Um algoritmo relativamente recente, proposto em 2005 por

Buades, Coll e Morel,<sup>53</sup> em que consideram não apenas a média dos pixels locais (próximos ao pixel alvo, tal como o filtro da Média), mas sua semelhança com a imagem como um todo, tendo como base a média não local de todos os pixels da imagem.

Para processamento das imagens utilizadas nesta tese, aplicou-se o filtro SNN (do inglês: *Symmetric nearest neighbour filter*).<sup>54</sup> A base deste filtro está em ponderar a suavização em função da simetria estrutural do pixel e seus vizinhos dentro de uma janela retangular, ou seja, utilizando informações de níveis de cinza e locais do pixel para filtrar. A principal característica deste filtro está em preservar a borda, ou seja, apesar de suavizar a imagem, espera-se que seja preservada as informações entre a interface sólida e do poro.

De forma mais detalhada, dentro de um bloco de  $(2n + 1) \times (2n + 1)$ , em uma janela centrada no pixel  $(x, y)$  da imagem, são analisados em pares os pixels simétricos com relaxação ao pixel central, ou seja, os pixels  $\{(x + i, y + j); (x - i, y - j)\}$ , onde  $-n \leq i, j \leq +n$ .



**Figura 13** – Representação dos pares de pixels simétricos em um bloco de 3 x 3 pixels utilizado no filtro SNN. Os pixels simétricos foram destacados com a mesma tonalidade de cinza.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Desta forma, serão selecionados metade dos vizinhos de  $(x, y)$ , de acordo com a seguinte relação:

$$I_m(z) = \begin{cases} S(z) & \text{se } |S(x, y) - S(z)| < |S(x) - S(z_s)| \\ S(z_s) & \text{se } |S(x, y) - S(z)| > |S(x) - S(z_s)|, \\ S(z) & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (39)$$

onde  $S(z)$  denota o nível de cinza da imagem para um pixel vizinho, e  $S(z_s)$  o pixel simétrico. Após selecionado o conjunto  $I_m$ , o valor do pixel centro assume o valor médio deste conjunto ( $\langle I_m \rangle$ ). Além do valor médio, algumas implementações deste filtro considera o uso do valor mediano ao invés da média.<sup>54</sup> Nota-se que este filtro pode ser encontrado em diversos softwares de processamento e edição de imagens, tal como no PerGeos, utilizado no processamento dos meios porosos digitais utilizados nesta tese.

## 5 SEGMENTAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

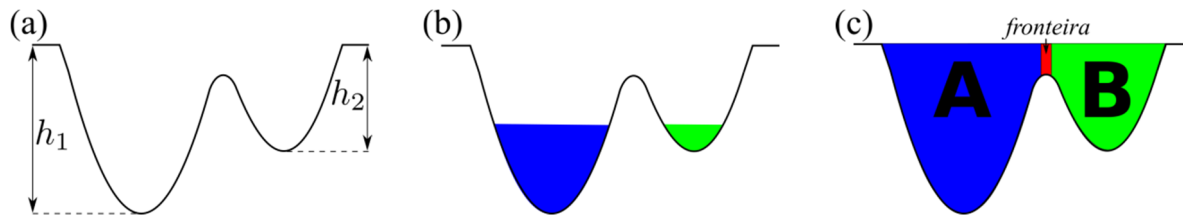
A RMN é uma ferramenta não invasiva que fornece uma informação, principalmente qualitativa, a respeito da distribuição de tamanho dos poros saturados com o fluido de interesse. Com base no método proposto adiante, é possível simular os dados de RMN (relaxometria) e, conseqüentemente, extrair do Meio Poroso Digital (MPD) a distribuição dos tamanhos característicos dos poros. Adicionalmente, aplicando ferramentas computacionais, são extraídas algumas propriedades morfológicas a partir do MPD e, algumas destas propriedades, obtém-se a partir da segmentação do espaço poroso em poros e gargantas.

A propriedade fundamental extraída a partir da segmentação é a distribuição de tamanho de poros, e utilizaremos dois métodos de processamento de imagem: *structure thickness*<sup>55</sup> (trad.: comprimentos característicos estruturais) e *watershed model*<sup>56</sup> (trad.: modelo de bacias). O primeiro pode ser definido como uma segmentação ponto a ponto da imagem, de forma que o resultado final não se resume em poros e gargantas, mas cada pixel ou voxel da imagem armazena a informação de espessura característica da região. O segundo método tem como resultado final um conjunto de elementos, identificados como *poros* neste trabalho, e a conexão destes elementos, definido como *gargantas*. Adicionalmente, conhecendo a distribuição de tamanho dos poros e sua posição espacial, é possível conhecer o valor de tortuosidade geométrica, definida pela conexão destes objetos.

### 5.1 WATERSHED

O método de *watershed*<sup>56-57</sup> é utilizado na segmentação de imagens, seja para estruturas ou para as regiões porosas. A aplicação em imagens topográficas é uma das maneiras intuitivas de entender este processo de segmentação. Os dois principais métodos de *watershed* são conhecidos por método de inundação ou de chuva em uma superfície, considerando uma região topográfica de vales e montanhas.<sup>57</sup>

Para entender a simulação de inundação, imagine uma região formada por montanhas e vales, qual inicia-se um processo de inundação. As regiões com os primeiros pontos de alagamento, são denominadas sementes do processo. Essas regiões tendem a aumentar devido a inundação, até que atingem um mesmo nível (altura) e se encontram. As regiões de intersecção das diferentes áreas de inundação serão, portanto, as fronteiras das bacias (*watershed*), **Figura**

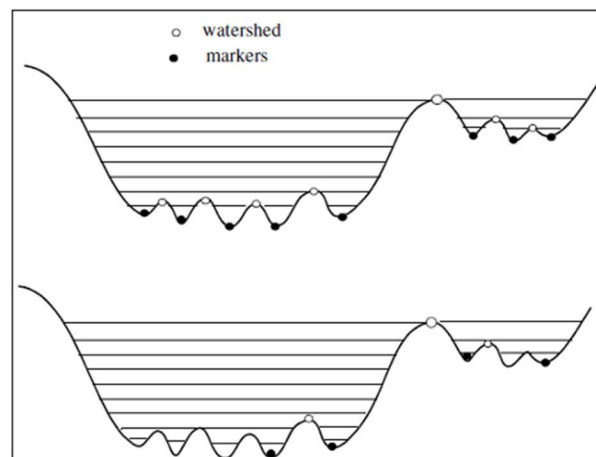


**Figura 14** – Representação gráfica do método de *watershed*. (a) Região representativa de dois vales, de alturas,  $h_1$  e  $h_2$ . (b) Processo de inundação dos vales. (c) Inundação completa dos vales e determinação das fronteiras das bacias.

Fonte: Adaptada de ANDREETA.<sup>57</sup>

A simulação de chuva em uma superfície se baseia no escoamento das gotas, em que estas podem escoar para diferentes mínimos locais da região. Neste caso, as fronteiras das bacias são determinadas por regiões em que a gota poderia escoar para dois ou mais diferentes mínimos locais da região.

O *PerGeos Software* foi projetado para análise rápida de meios porosos digitais, principalmente rochas digitais. O algoritmo de *watershed* apresentado como base para implementação de segmentação, utiliza a simulação de inundação, e um dos pontos destacados em sua descrição é sua dependência da segmentação com o número de sementes (marcadores), podendo este promover uma super ou sub segmentação do meio poroso, **Figura 15**.



**Figura 15** – Representação da forte dependência da segmentação com a escolha das sementes (*markers*) escolhidos. Em que o número de fronteiras (*watershed*), escala com o número de sementes utilizada, podendo ocorrer uma super ou sub segmentação da região.

Fonte: Extraído do manual do *PerGeos Software* (FEI).

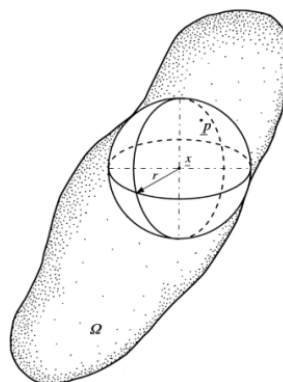
Em geral, é necessário segmentar o meio poroso para diferentes números de sementes, e a partir de uma escolha do usuário, seja ela visual ou definida por algum parâmetro indireto, escolher a melhor segmentação. Desta forma, a segmentação torna-se subjetiva a avaliação do usuário, e muitas vezes custosa.

Após segmentado, cada elemento pode ser identificado como um poro, e as fronteiras entre cada elemento, identificada como as gargantas do meio poroso. Desta forma, como resultado final, tem-se um conjunto de poros, que podem ser classificados primeiramente em duas categorias: conectados e isolados.

## 5.2 STRUCTURE THICKNESS

O método denominado *structure thickness* foi desenvolvido por Hildebrand e Rüegsegger<sup>55</sup> (1995-1997) para estimar os tamanhos característicos da estrutura de um material, a partir de imagens tridimensionais. Para validar o algoritmo foram calculadas as espessuras das trabéculas ósseas, sendo estes, um desafio para os modelos disponíveis na época, dado que apresentam uma variação drástica estrutural – estruturas na forma de placas e estruturas em forma de hastes.

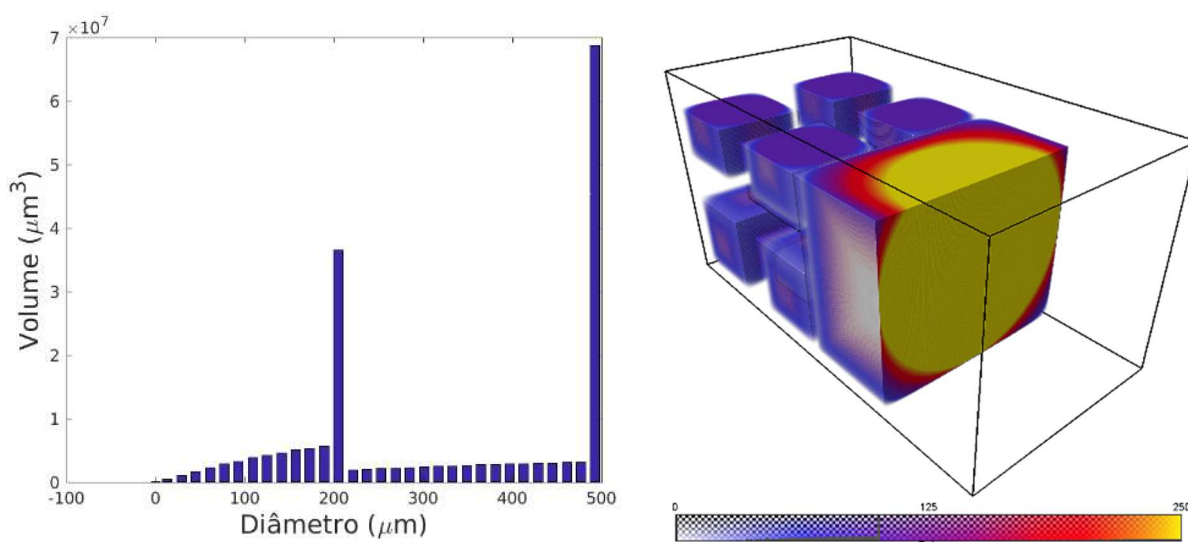
Considerando uma definição geral para a espessura de uma estrutura com geometria simples, tal como, planos paralelos distantes por  $d$ , e cilindros e esferas de diâmetro  $d$ . A condição necessária do método utilizado para segmentação é de apresentar a mesma espessura  $d$  como resultado, independente da geometria. Desta forma, define-se como a espessura local, para um ponto da imagem tridimensional, o diâmetro da maior esfera que preenche duas condições: (I) a esfera envolve o ponto (mas o ponto não é necessariamente o centro da esfera); (II) a esfera é inteiramente limitada dentro das superfícies sólidas, ou seja, não é possível ter um raio maior que  $d$ , **Figura 16**.



**Figura 16** – Definição da espessura local  $\tau(p)$  para uma estrutura  $\Omega$ , dada pela maior esfera circunscrita na estrutura. Nota-se que todo ponto  $p$  englobado pela esfera, terá espessura  $\tau(p)$  caracterizando o volume  $V(\tau)$ .

Fonte: HILDEBRAND; RÜEGSEGGER.<sup>55</sup>

Apesar do parâmetro  $\tau$  ser definido para análise da estrutura do material, pode ser usado como região de interesse a espaço dos poros do MPD, e assim, estender a definição para cálculo da distribuição dos comprimentos característicos de um contínuo de poros. Diferentemente do método de *watershed*, em que o meio poroso digital é segmentado em diferentes regiões, cada comprimento característico (pontual), possui um volume sem correlação direta, *a priori*, com a definição de *poros* e *gargantas*. Para exemplificar, construímos poros isolados cúbicos, com lado de 200  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ . Na **Figura 17**, observa-se que o comprimento característico é devidamente determinado como o mais provável na distribuição, no entanto, adicionalmente diferentes comprimentos relacionados aos cantos do cubo também são representados, apesar de ser um único poro.



**Figura 17** – Distribuição dos comprimentos característicos calculados para um conjunto de cubos e a representação 3D destes em mapa de cores dos comprimentos característicos determinados pelo método *structure thickness*. Cubos de 200  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$  de largura. Nota-se que para preencher todo o espaço são necessários esferas de diversos raios.

Fonte: Elaborada pelo autor.

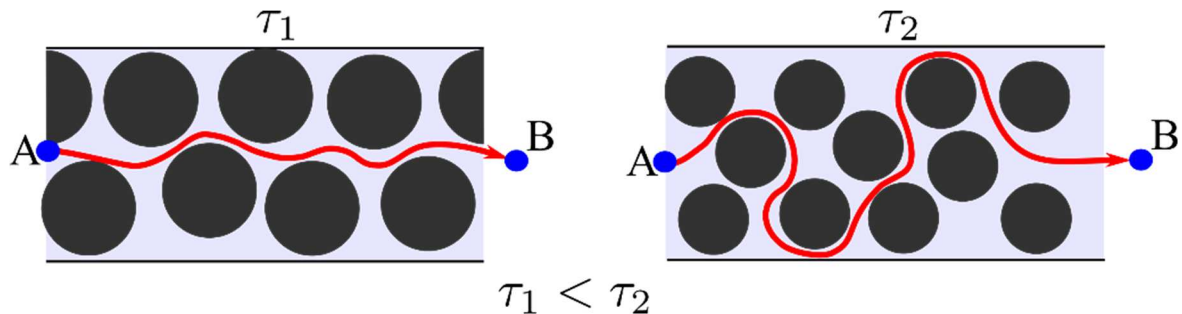
### 5.3 TORTUOSIDADE

Obter informações a respeito da porosidade e distribuição de tamanhos de poros é vital em inúmeras áreas, tal como para a indústria do petróleo, em que as estratégias de perfuração e exploração dos reservatórios estão diretamente ligadas a estas informações. No entanto, em diversos casos, outros parâmetros relacionados a conectividade dos poros são de igual relevância, tal como a tortuosidade.<sup>8,58-61</sup>



A tortuosidade está relacionada às restrições impostas pelo meio para que uma determinada quantidade de moléculas migrem de um ponto *A* para um ponto *B* através do meio.<sup>62</sup> Por exemplo, o caso de uma molécula do fluido, inserido em um meio poroso, migrar de um poro para outro devido a agitação térmica e, conseqüente, difusão translacional.<sup>61</sup>

O meio poroso é, portanto, definido de acordo com sua porosidade e sua ampla distribuição de tamanhos de poros, assim como a conectividade entre estes. E com isto, a tortuosidade, tem sido uma das principais propriedades consideradas essenciais para predição da permeabilidade. No entanto, apesar do conceito de tortuosidade (introduzido por Carman,<sup>63</sup> 1937) ser relativamente simples, na prática esta não possui uma definição consistente.



**Figura 18** – Representação esquemática de possíveis caminhos em um meio poroso. Para ambos caminhos a molécula se desloca do ponto *A* para o ponto *B*, no entanto, a distância percorrida em (1) é menor que a distância em (2) e, portanto,  $\tau_1 < \tau_2$ .

**Fonte:** Elaborada pelo autor.

Em geral, a tortuosidade não pode ser considerada uma propriedade intrínseca ao meio poroso, pois também está relacionada a quantidade física que se desloca no meio, assim como, o mecanismo de transporte. Desta forma, existem diferentes tipos de tortuosidades na literatura, definidos por parâmetros geométricos ou relacionadas a propriedades hidráulicas, elétricas ou difusivas.<sup>61, 64-66</sup>

Destacaremos aqui as definições por parâmetros geométricos e difusão, uma vez que se deseja explorar esta propriedade através das informações obtidas por microCT e RMN. A tortuosidade geométrica,  $\tau_g$ , é definida pela razão, entre comprimento médio de fluxo,  $\langle L_g \rangle$ , dos caminhos de fluxo geométrico através do meio, e o comprimento em linha reta,  $L_s$ , através do meio, dada por:

$$\tau_g = \frac{\langle L_g \rangle}{L_s}, \quad (40)$$

desta forma,  $\tau_g \geq 1$ . Em alguns trabalhos a tortuosidade também é definida pelo inverso da definição na Eq. 40, sendo,  $T_g \leq 1$ .

40

De forma análoga, considerando o deslocamento das moléculas devido a difusão, define-se a tortuosidade difusiva,  $\tau_d$ , dada por:

$$\tau_d = \left( \frac{\langle L_d \rangle}{L_s} \right)^2, \quad (41)$$

onde  $\langle L_d \rangle$  é a distância média de difusão das moléculas em um meio poroso. A tortuosidade difusiva,  $\tau_d$ , é também definida em função do coeficiente de difusão das moléculas no fluido livre,  $D_0$ , relativo ao valor da difusão das moléculas através do meio poroso,  $D_r$ . Dado por:

$$\tau_d = \frac{D_0}{D_r}, \quad (42)$$

neste caso  $\tau_d > 1$ , tal como  $T_g$ , em que quanto maior  $\tau_d$  mais tortuoso é o meio.<sup>67</sup>

## 6 RMN E ROCHA DIGITAL

O modelo proposto por Brownstein-Tarr<sup>2</sup> explicita as principais dependências da taxa de relaxação de um fluido confinado, definida pela constante  $\rho r/D_0$ . Dado um Meio Poroso Digital a perspectiva é que este preserve as dimensões dos poros e, portanto, seja conhecido  $r$ . No entanto, os parâmetros de relaxatividade magnética e difusão são propriedades intrínsecas do fluido e da interação fluido/sólido. Assim sendo, para a simulação digital do sinal de RMN é necessário modelos para descrever as dinâmicas de difusão translacional ( $D_0$ ) e de relaxação magnética, tanto para o fluido livre quanto para a relaxatividade superficial magnética ( $\rho$ ).

### 6.1 MÉTODO DE *RANDOM WALK*

#### a. Fluido não confinado

O fluido é constituído por um número de moléculas da ordem da constante de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ ) e, considerando a geometria complexa de confinamento dada pelo Meio Poroso Digital, são necessários modelos computacionais capazes de simular os fenômenos físicos do fluido, mas sem descrever cada molécula individualmente. Neste trabalho, para modelar computacionalmente o fenômeno de difusão, consideraremos primeiro um fluido não confinado, representado computacionalmente por um conjunto de  $N$  partículas, muito menor que a constante de Avogadro.<sup>46</sup> Cada partícula, neste caso, representa um pacote de spins. O conceito de *pacote de spins* foi apresentado por Bergman<sup>1</sup>, Arns<sup>12,68</sup> e coautores ao descreverem um modelo de RW aplicado para simulador os dados de RMN em um Meio Poroso Digital.

Tal como apresentado na secção 3.4, o modelo de RW baseia-se em definir uma probabilidade da partícula (neste caso, um conjunto de spins) se deslocar para a direita ou esquerda, neste caso, com um passo fixo  $l$ . No entanto, considerado o caso de um fluido livre, em que é conhecida a função probabilidade  $P(x; t, D_0)$  de se encontrar a partícula na posição  $x$ , dado o tempo de difusão  $\Delta t$ , e conhecido o coeficiente de difusão do fluido, o modelo de RW baseia-se em sortear aleatoriamente a nova posição da partícula, dado  $P(x; \Delta t, D_0, x_0)$ .<sup>46</sup>

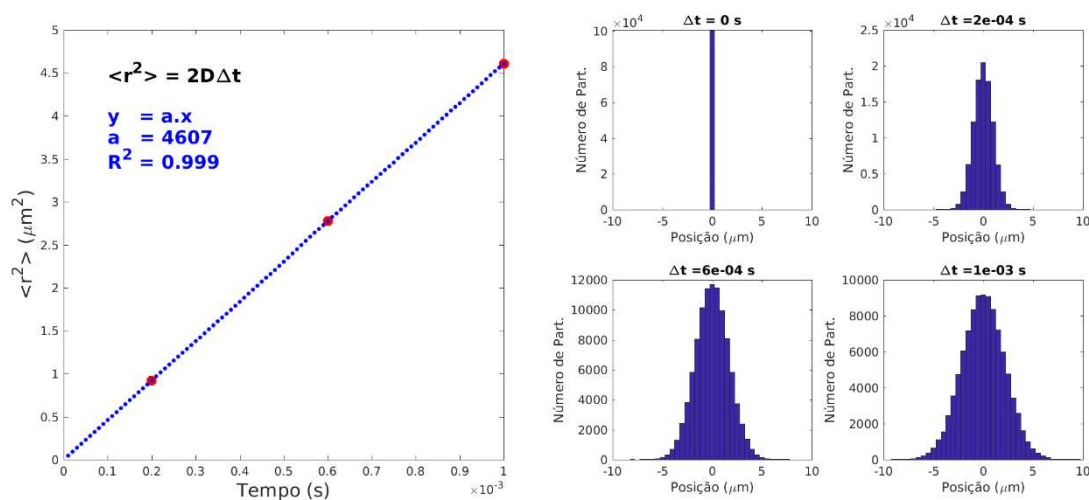
Computacionalmente existem algoritmos para gerar sequência de números, que são aproximadamente independentes um dos outros, e respeitam uma determinada função de probabilidade. Apesar de apresentarem uma forte independência entre eles, os números são

produzidos de forma determinística e, portanto, não são estritamente aleatórios, sendo assim denominados pseudoaleatórios.

Dada a função de probabilidade definida na Eq. 29, e respeitando o vínculo de deslocamento quadrático médio imposto pela Eq. 30, calcula-se o desvio padrão,  $\sigma = \sqrt{2D_0\Delta t}$ , para um determinado tempo de difusão  $\Delta t$  e coeficiente de difusão  $D_0$ . Neste caso, considerando  $\mu = 0$ , usa-se o gerador de números aleatórios de distribuição normal, para gerar o deslocamento  $\Delta x_i$  de cada partícula, com relação a sua posição inicial  $x_{0i}$ . Desta forma a nova posição da partícula, será dada por:

$$x_i = x_{0i} + \Delta x_i, \quad (43)$$

Desta forma, após um passo temporal  $\Delta t$ , a distribuição das partículas no espaço deverá ser normal e de acordo com a Eq. 29. Para um tempo de  $t = n\Delta t$ , a posição da partícula pode ser determinada de forma recursiva, a cada passo de tempo  $\Delta t$ . Na **Figura 19** observa-se variação do deslocamento quadrático médio da molécula simulada com tempo. Considerando a relação  $\langle r^2 \rangle = \sqrt{2D\Delta t}$ , determina-se o coeficiente de difusão, neste caso unidimensional. Representa-se também a distribuição das moléculas que tendem a se espalhar de acordo com a distribuição normal.<sup>14</sup>



**Figura 19** – Evolução do deslocamento quadrático médio simulado em função do tempo, considerando o coeficiente de difusão da água à temperatura ambiente ( $D = 2,3 \times 10^3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ). Distribuição das moléculas do fluido para os tempos  $\Delta t = [0; 0,2; 0,6; 1,0]$  ms. Considerando a evolução linear do deslocamento quadrático médio com o tempo, determina-se que  $D = 2,3 \times 10^3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ , como esperado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O desvio padrão está definido neste caso para um movimento unidimensional, isto porque os movimentos nas direções  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  são independentes e a solução para o caso tridimensional pode ser escrita de acordo com a Eq. 44,

$$P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, t) = P(x_0, x_1, t)P(y_0, y_1, t)P(z_0, z_1, t). \quad (44)$$

Computacionalmente, isto permite que o deslocamento em cada direção seja sorteado independentemente. Além disso, vale ressaltar, que devido as restrições do meio poroso, o coeficiente de difusão das partículas será menor, tal como definido pela Equações 33 e 34. Em geral, define-se que dado um intervalo de tempo  $t_d$  e que as partículas se deslocam  $\langle r^2 \rangle$ , o coeficiente de difusão restrito é dado por:

$$D(t_d) = \frac{\langle r^2 \rangle}{2nt_d}, \quad (45)$$

onde  $n$  é a dimensionalidade do espaço.

## b. Fluido confinado

Em um meio confinado a partícula não pode assumir qualquer posição  $x_i$  do espaço, uma vez que o fluido deve permear apenas as regiões de poros (vazios), e não pode coexistir nas mesmas regiões ocupados por grãos ou outros materiais constituintes da rocha. Neste caso, o Meio Poroso Digital fornece, a partir da intensidade do voxel, qual o constituinte presente na posição  $(x, y, z)$  do meio, sendo poros iguais 0 e matriz rochosa diferente de 0.

Em vista disso, assumindo o caso unidimensional e que a partícula está na posição  $x_1$ , ao gerar um nova posição  $x_2$ , antes de atribuir esta posição à partícula é verificado, a partir do Meio Poroso Digital, qual o constituinte da posição  $x_2$ , ou seja, se é poro ou sólido.

Se em  $\Delta t$  a posição  $x_i$  é proibida, aplica-se uma condição de superfície para a partícula neste instante de tempo. Entre os métodos propostos tem-se: reflexão especular, reflexão difusa e retro-reflexão. A reflexão especular se faz necessária principalmente quando, além do efeito de difusão, exista o fluxo do fluido, necessitando-se respeitar as linhas de fluxo. A reflexão difusa contempla casos em que a nova posição é aleatória a partir do ponto de interação/colisão,

enquanto que na retro-reflexão a partícula volta para o ponto de origem. Neste trabalho, não é considerada a presença de fluxo e a primeira aproximação não se faz necessária. Adicionalmente, vale ressaltar que os métodos difusivo e de retro-reflexão foram inicialmente testados e não houve diferença na evolução dos sinais de RMN simulados para esferas ideais. Desta forma, considerando que, computacionalmente, o método de retro-reflexão é mais eficiente, este foi considerado para desenvolvimento do modelo aqui apresentado.

Sabe-se, que dependendo da estrutura molecular da superfície do poro, as moléculas do fluido quando próximas a uma superfície sofrem restrições nos movimentos rotacional e translacional, devido a ligações químicas e uma estruturação das moléculas. A **Figura 4**, publicada por Mutisya *et al.*<sup>33</sup> (2017), ilustra a concentração esperada de moléculas de água na interface fluido-calcita, quando estas estão confinadas em camadas de 1 a 6 nm. Nota-se que, para uma distância da ordem de 1 nm da superfície, a concentração tende a ser constante e igual a concentração definida para regiões de fluido não confinado, sendo as restrições estabelecidas em camadas de Angstroms a dezenas de Nanômetros com relação a superfície, e em escalas temporais de nanosegundos.<sup>28, 32</sup> A evolução temporal apresentada pelo modelo de *Random Walk* encontra-se, em geral, na escala de micrometros e microssegundos, viabilizando a modelagem computacional da RMN em Meios Porosos, uma vez que a evolução total da magnetização, assim com as possíveis taxas de troca e dinâmica, espera-se estar acontecer da unidade de microssegundos a dezenas de segundos.

## 6.2 RELAXAÇÃO LONGITUDINAL

Uma vez descrito o modelo de *Random Walk* para simular a difusão translacional dos spins, e sabendo que as propriedades da dinâmica translacional estão também correlacionadas a morfologia do meio, tal como a tortuosidade, almeja-se incluir as propriedades de magnetização e relaxação aos pacotes de spins, de tal forma que possamos correlacionar as propriedades dinâmicas com as de RMN.<sup>34</sup>

A relaxação longitudinal é um processo em que os spins transferem e recebem energia do sistema, permitindo uma transição entre seus estados quânticos. Sabe-se que na condição de equilíbrio, existe uma diferença entre os estados de maior e menor energia, de tal forma, que produz uma magnetização resultante  $M_0 \hat{z}$ .<sup>24, 27</sup>

Consideremos um sistema em que cada partícula (pacote de spins) contenha uma magnetização  $\mu$ . Neste caso, é de interesse da simulação modelar apenas as  $N$  partículas que contribuem para a magnetização total ( $M_0$ ), de tal forma que:

$$\mathbf{M}(0) = \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \hat{z} = N\mu\hat{z} = M_0\hat{z}, \quad (46)$$

e que,  $\mathbf{m}_i$  representa a magnetização total do  $i$ -ésimo pacote de spin e, *a priori*, a magnetização total pode estar em qualquer direção do sistema, pois será modelado a evolução da magnetização após uma determinada perturbação. Por exemplo, para modelar a relaxação longitudinal e a evolução da magnetização esperada pelo método de Inversão-Recuperação, a condição inicial do sistema computacional será a partir do pulso de inversão ( $\pi$ ), e portanto,  $\mathbf{M}(0) = -M_0\hat{z}$ , ou ainda,  $\mathbf{m}_i = -\mu\hat{z}$ .

Considerando a magnetização  $\mathbf{M}$  das partículas, neste caso, excitadas, cada uma terá uma taxa de probabilidade  $p_i$  de perder energia para a rede e retornar à condição de menor energia. Portanto, a variação da magnetização  $\mathbf{M}$  descrita por:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \sum_i -p_i \mathbf{m}_i. \quad (46)$$

Além disso, dado que as partículas são indistinguíveis quando presentes em um campo magnético estático uniforme, a taxa de probabilidade de transição é igual para todas elas, ou seja  $p_i = p$ , e assim a Eq. 46 é reescrita como:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -p \sum_i \mathbf{m}_i = -p\mathbf{M}(t). \quad (47)$$

E sua solução:

$$\mathbf{M}(t) = M_0 e^{-pt} = M_0 e^{-t/T_1}, \quad (48)$$

na qual a última parte da equação é a solução esperada pelas equações de Bloch, Eq. 1, e permite correlacionar a taxa de probabilidade de transição com o tempo de relaxação  $T_1$ .

Desta forma, as partículas se mantêm no estado excitado e relaxam com a taxa  $p = 1/T_1$ . Na próxima secção, o mesmo formalismo será aplicado para correlacionar a relaxação devida às interações com a superfície dos poros e os parâmetros computacionais de discretização temporal, difusão e o tamanho característico dos poros.

### 6.3 RELAXAÇÃO TRANSVERSAL

Além da relaxação longitudinal, as interações dipolares entre os núcleos produzem uma variação no campo magnético local de cada spin e induz uma variação na frequência de Larmor, conseqüentemente, resulta na perda de coerência de fase dos spins.<sup>24, 27</sup> Portanto, para simular a perda de coerência é necessário, primeiramente, atribuir uma informação de direção e fase para cada partícula. Neste caso, para modelar a relaxação transversal e o equivalente a um experimento de CPMG, em que a partícula (pacote de spins) encontra-se no plano transversal (perpendicular ao campo magnético externo), a magnetização de cada partícula será representada por  $\mathbf{m}_i = \mu e^{-i\varphi} \hat{x}$ , em que  $\varphi$  é o ângulo com relaxação ao eixo de orientação inicial, definido por  $\hat{x}$ . Dado que inicialmente as partículas estão orientadas quanto a direção  $\hat{x}$ , tem-se que:

$$M(0) = \sum_i \text{Re}[\mathbf{m}_i \cdot \hat{x}] = \mu \sum_i \cos(\varphi_i) \hat{x} = N\mu = M_0 \hat{x}, \quad (49)$$

em que  $\hat{x}$  é o versor,  $(\cdot)$  o produto escalar, utilizado neste caso para aferir a magnetização na direção  $\hat{x}$ , e analisa-se a evolução da parte real do sinal.

Definida as propriedades de magnitude e fase das partículas, é preciso adicionar ao modelo a evolução da fase. As partículas no sistema de RW são independentes uma das outras, facilitando, por exemplo, a paralelização do algoritmo de simulação. A flutuação do campo magnético local, está relacionada principalmente a interação dipolar e a movimentação das moléculas vizinhas, e torna-se plausível considerar que as variações na fase também sejam aleatórias.

Para modelar a variação da fase com o tempo, propõem-se usar o formalismo de *Random Walk* no espaço de fases das partículas, assumindo que o incremento ou decréscimo da fase da interação entre as partículas possa também ser modelada por uma distribuição probabilidade Gaussiana, Eq 50.<sup>13-14</sup>

$$\rho_\varphi(\sigma, \mu = 0, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\varphi^2}} e^{-\frac{(\varphi)^2}{2\sigma_\varphi^2}}. \quad (50)$$



Isto posto, desconsiderando primeiramente a interação com a superfície do poro, para a cada instante de tempo  $\Delta t$ , a molécula  $i$  do fluido deve interagir com as moléculas vizinhas, ganhando um incremento de fase  $\varphi_i$ . Seja a fase  $\varphi_i$  aleatoriamente escolhida por uma função de probabilidade gaussiana, com variância  $\sigma_\varphi^2$ , e média nula, pelo teorema do limite central, se as fases são aleatórias no tempo e independentes, a fase resultante  $\Phi_i = \sum_i^n \varphi_i$  também será uma função de probabilidade gaussiana, com variância  $\sigma_\Phi^2 = n\sigma_\varphi^2$ , e média nula.

Tratando-se agora da magnetização total do sistema, determinada pela somatória da contribuição de cada partícula na direção de observação, tem-se que:

$$M(t) = \sum_j^N \mu e^{-i\Phi_j} = N\mu \frac{\sum e^{-i\Phi_j}}{N} = M_0 \langle e^{-i\Phi_j} \rangle. \quad (51)$$

Nota-se que foram desconsiderados os efeitos da relaxação longitudinal, e  $\langle \ \rangle$  representa a média sobre todas as partículas do sistema. O lado direito da equação trata-se de uma exponencial complexa de variável aleatória e distribuição gaussiana, e a média sobre todas as partículas é dada por:

$$M(t) = M_0 \frac{\int e^{i\Phi} e^{-(\Phi^2)/2\sigma_\Phi^2} d\Phi}{\sqrt{2\pi\sigma_\Phi^2}} = M_0 e^{\left(-\frac{\sigma_\Phi^2}{2}\right)}. \quad (52)$$

Desta forma, a magnetização total de um sistema de partículas que tem a fases variando com incrementos aleatórios, neste caso gaussiano, decai exponencialmente com a variância da fase resultante  $\Phi_i$ . Como dito anteriormente, a fase resultante varia com o número  $n$  de incrementos da fase, dado por,  $\sigma_\Phi^2 = n\sigma_\varphi^2$ . Sendo o tempo de observação dado por  $t = n\Delta t$ , e considerando a solução de Bloch para a relaxação transversal, tem-se que os sistemas evoluem de forma análoga, tal que a relação entre o tempo de relaxação  $T_2$  e a variância da função de probabilidade da fase  $\varphi_i$ , é dada por:

$$M = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} = M_0 e^{-\frac{n\Delta t}{T_2}} \leftrightarrow M_0 e^{-\frac{n\langle\varphi_j^2\rangle}{2}}, \quad (53)$$

$$\sigma_\varphi^2 = \frac{2\Delta t}{T_2}. \quad (54)$$

## 6.4 COLISÕES E RELAXATIVIDADE SUPERFICIAL

Para simular a evolução da magnetização de um conjunto de spins, considerando o decaimento para o fluido não confinado, os parâmetros  $p$  e  $\sigma_\phi^2$  podem ser calculados com base em modelos como o BPP,<sup>31</sup> ou a partir de dados experimentais dos tempos de relaxação  $T_{1,Livre}$  e  $T_{2,Livre}$ . No entanto, busca-se um modelo capaz de simular a evolução da magnetização em meios complexos, tais como as Rochas Digitais, em que a correlação entre a difusão das moléculas, estrutura morfológica e interação fluido/superfície seja preservada. Portanto, para modelar a evolução do sinal de RMN é necessário incluir também os parâmetros de relaxatividade superficial. O modelo de *RW* em meios confinados pode ser dividido em dois principais eventos:

i) a partícula  $i$  se desloca sem interação com a superfície, e neste caso, aplica-se o modelo de fluido não confinado para evolução da magnetização, atribuindo uma fase ou relaxando a partícula devido as interações de fluido livre.

ii) a partícula  $i$  se desloca para uma região da superfície do poro e aplica-se as condições impostas pela superfície, tal como a retro reflexão. Neste caso, assume-se que a evolução da magnetização do pacote de spins  $i$  é governada pela interação das moléculas do fluido com a superfície. No entanto, os fenômenos físicos de interação dipolar e restrição dos movimentos translacionais e rotacionais das moléculas se manifestam macroscopicamente como uma perda de magnetização superficial caracterizada pela relaxatividade superficial ( $\rho$ ). Desta forma, tanto a probabilidade da partícula  $i$  relaxar completamente, quanto a fase atribuída a sua orientação, deverão ser governadas por função de probabilidade distintas do fluido livre.

Assim sendo, a modelagem computacional da relaxação longitudinal superficial consiste em estabelecer uma probabilidade  $q$  das partículas (pacotes de spin) relaxarem a cada interação com a superfície do poro, e para a relaxação transversal consiste em estabelecer a variância  $\sigma_S^2$  da distribuição gaussiana que rege o ganho de fase.<sup>34</sup>

Para tal, o problema se reduzirá em estabelecer para um poro de tamanho característico conhecido ( $S/V$ ), qual o tempo médio  $\tau$  entre as interações da partícula com a superfície. Desta forma, considerando o formalismo aplicado para o fluido livre, em que as partículas relaxam a cada instante  $\Delta t$ , no caso de estar confinado no poro, o sistema equivalente, é em que as partículas relaxam a cada instante  $\tau$  devido aos efeitos de relaxação superficial. Aplicando o mesmo formalismo de taxa de relaxação longitudinal e acúmulo de fase aleatória para a relaxação do fluido livre, são diretas as relações esperadas para a superfície:

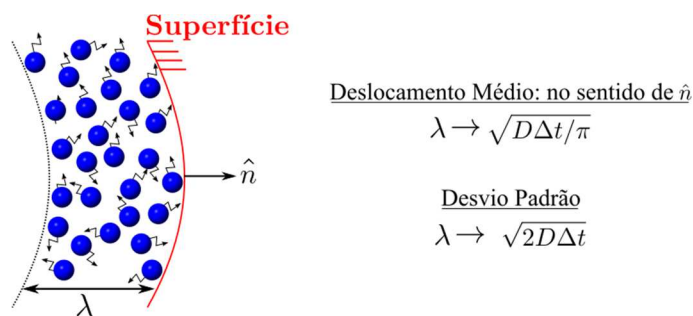
$$q = \frac{\tau}{T_{1,S}}, \quad (55)$$

$$\sigma_{\phi}^2 = \frac{2\tau}{T_{2,S}}. \quad (56)$$

em que o decaimento da magnetização é devido as contribuições superficiais ( $T_{1,2S}$ ).

Para determinar  $\tau$ , considere um conjunto de  $N$  partículas uniformemente distribuídas em um poro. Dado um intervalo de tempo  $\Delta t$ , sabe-se que as partículas se deslocam em média uma distância  $\lambda$  do seu ponto de origem, definido pelo modelo de *RW*. Portanto, as partículas que estão a uma distância  $d_1 > \lambda$ , em média, não devem interagir com a superfície no intervalo de tempo  $\Delta t$ . Adicionalmente, se o deslocamento das partículas for decomposto nas direções paralelas e normal à superfície do poro, apenas as que estiverem à uma distância média  $d_2 < \lambda$  da superfície e se deslocarem no mesmo sentido de  $\hat{n}$ , possuem a probabilidade de interagir com a superfície. Vale ressaltar, que neste caso, por ser considerado o movimento na direção normal da superfície do poro, a distância  $\lambda$  é calculada considerando o movimento unidimensional.<sup>34</sup>

Comumente na literatura usa-se como distância média de deslocamento o desvio padrão  $\sigma = \sqrt{2D_0\Delta t}$ , pois equivale à raiz do deslocamento quadrático médio, Eq. 30. No entanto, o problema será reduzido em calcular a quantidade de partículas que se deslocam na direção normal  $+\hat{n}$ , desconsiderando as que migram em sentido oposto  $-\hat{n}$ , **Figura 20**.



**Figura 20** – Em um curto intervalo de tempo  $\Delta t$ , as partículas se movem em média  $\lambda$  na direção normal à superfície. Portanto, em média somente as partículas contidas no volume  $V = \lambda S$  se deslocam tal que interagem com a superfície.

Fonte: Adaptada de LUCAS-OLIVEIRA.<sup>34</sup>

Utilizando a Eq. 29, calcula-se o deslocamento médio na direção normal à superfície, e é dado por:

$$\lambda_{\hat{n}} = \langle x \rangle \Big|_{0 \rightarrow +\infty} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} x e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{\frac{\sigma^2}{2\pi}} = \sqrt{\frac{D\Delta t}{\pi}}. \quad (57)$$

Desta forma, dado que a densidade de partículas é  $N/V$ , calcula-se o número médio de colisões esperado para uma partícula após um tempo  $t = n\Delta t$ , dado por:

$$g = \left( n \frac{\lambda' S}{V} \right), \quad (58)$$

e conseqüentemente, o tempo médio entre as colisões:

$$\tau = \frac{t}{g}. \quad (59)$$

O fator  $\lambda'$ , em geral, é definido pelo deslocamento quadrático médio, onde  $\lambda_{(r^2)} = \sqrt{2D\Delta t}/2$ , uma vez que em média metade das partículas caminham na direção normal e a outra metade na direção oposta. Para o modelo descrito, a proposta é utilizar a distância  $\lambda_{\hat{n}}$ , calculada pela Eq. 57.<sup>34</sup>

Para encontrar uma relação entre os parâmetros escolhidos para modelar a relaxação superficial ( $q$  e  $s$ ) e a relaxatividade superficial, limitaremos inicialmente o problema para o caso de difusão rápida, em que a difusão das moléculas é rápida o suficiente para manter uma distribuição uniforme de magnetização no poro, e o tempo de relaxação é proporcional a razão superfície e volume do poro, Eq. 17. Conseqüentemente,

$$q = \frac{\tau}{T_{1,s}} = \frac{1}{T_{1,s}} \frac{V}{\lambda' S} \frac{n\Delta t}{n} \Big|_{\frac{1}{T_1} = \rho_1 \frac{S}{V}} = \rho_1 \frac{\Delta t}{\lambda'}, \quad (60)$$

em que, aplicou-se as Equações 58 e 59.

Para a relaxação transversal, tem-se que a fase acumulada ( $\theta_j$ ) devida às interações com a superfície em um tempo  $t$ , deverá ser aleatória e normal, respeitando as propriedades da Eq. 52. No entanto, o acúmulo de fase, neste caso, é devido as  $g$  colisões, e busca-se uma

proporcionalidade com o decaimento devido a relaxação transversal superficial ( $T_{2,S}$ ), e tem-se:

$$\sigma_{\varphi}^2 = \frac{2\tau}{T_{2,S}} = \frac{2}{T_{2,S}} \frac{V}{\lambda'S} \frac{n\Delta t}{n} \Big|_{\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V}} = \rho_2 \frac{2\Delta t}{\lambda'}, \quad (61)$$

A partir das Equações 60 e 61, é possível determinar a variância e a probabilidade em função da relaxatividade do meio em condições de difusão rápida, uma vez que foi aplicada a condição de Brownstein-Tarr. No entanto, o formalismo se estende para as condições de regimes de difusão lenta e intermediária, tal como demonstrado por Lucas-Oliveira<sup>14</sup> et. al ao representar os diferentes modos normais para determinados tamanhos de poros esféricos.

Para simular a relaxação magnética no Meio Poroso é necessário definir a relaxatividade magnética superficial. Neste caso, foram estabelecidos dois diferentes métodos para calcular os parâmetros computacionais relacionados a  $\rho_1$  e  $\rho_2$ . Além do método aqui proposto, sabe-se que Bergman *et. al*<sup>1</sup> propuseram um método computacional baseado no mesmo conceito de *Random Walk*, no entanto, o modelo considera apenas o desaparecimento das partículas, semelhante ao modelo de relaxação longitudinal aqui proposto.

Com este propósito, é definida uma probabilidade  $\nu$  de a molécula morrer ou sobreviver durante o tempo  $\Delta t$  de interação com a superfície. A probabilidade utilizada neste caso está relacionada com a relaxação superficial por:

$$A\nu = \frac{\rho\varepsilon}{D} + O\left(\left(\frac{\rho\varepsilon}{D}\right)^2\right), \quad (62)$$

em que  $A$  é um fator de correção de ordem 1, responsável pelos detalhes da implementação da caminhada aleatória, e calculado por Bergman<sup>1</sup> sendo  $A = 3/2$ .  $\varepsilon$  está relacionado ao deslocamento quadrático médio implemento por *Random Walk*, relacionando a discretização temporal e o coeficiente de difusão livre  $D_0$ , dado por:

$$D_0 = \frac{\varepsilon^2}{6\Delta t}. \quad (63)$$

tal como definido pela Eq. 31 para a modelagem computacional por *Random Walk* para um sistema tridimensional.

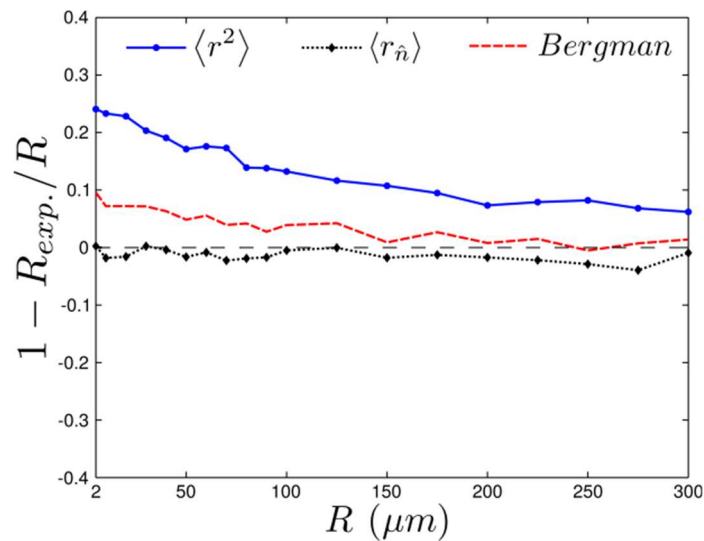
Considerando o modelo proposto por Bergman<sup>1</sup>, e atribuindo a mesma interpretação de  $\nu$  para a taxa  $q$  proposta neste modelo, foram simulados os decaimentos da magnetização confinada em poros esféricos, e utilizando as Equações 20 e 21, calculou-se os raios a partir do  $T_2$  simulado. Portanto, seguindo o modelo de Bergman<sup>1</sup>, considerou-se apenas a relaxação dada a probabilidade de as moléculas morrerem na superfície, e seguindo o modelo proposto neste trabalho, foram calculadas as variâncias pela Eq. 61 e o decaimento simulado devido à perda de fase das moléculas.

No sistema físico real, estas contribuições ocorrem de forma concomitante, tendo as partículas uma perda de coerência de fase, mas também a probabilidade de transição entre os níveis de energia. Nos dados simulados, a relaxatividade usada nos experimentos de CPMG, deve ser considerada como uma relaxatividade efetiva, em que estão inseridos ambos os efeitos e, portanto,  $\rho_{efetivo} = \rho_{fase} + \rho_1$ , e de forma geral,  $\rho_2 = \rho_{efetivo}$ . Representar os dois efeitos, faz com que a simulação de dados bidimensionais de  $T_1 \times T_2$  seja mais prática, aplicando para cada estágio de evolução o respectivo processo de relaxação, longitudinal e transversal.

Na **Figura 21**, são apresentadas o valor de dispersão dos raios estimados para esferas variando de 5 a 300  $\mu\text{m}$ . A função erro é definida por:

$$Desv = 1 - \frac{R_{exp}}{R}, \quad (64)$$

em que  $R$  o raio da esfera e  $R_{exp}$  é o raio estimado a partir do  $T_2$  simulado (experimental). Neste caso, o meio poroso digital não foi obtido a partir de imagens tridimensional e, portanto, as esferas não estão definidas em uma malha discreta, mas sim contínua. Os desvios apresentados pelos métodos de Bergman<sup>1</sup> e de  $\langle r_{\hat{n}} \rangle$  são relativamente baixos, porém, o segundo apresenta um desvio menor sendo, portanto, utilizado adiante como o modelo computacional de relaxação.



**Figura 21** – Estimativa do tamanho característico de poros esféricos, não conectados, através dos dados simulados de RMN. Foram aplicados os modelos propostos e comparados com o proposto por Bergman<sup>1</sup>. Os modelos propostos nesta tese, diferem pelo método utilizado para calcular  $\lambda'$ , dados pelo deslocamento quadrático médio ( $\langle r^2 \rangle$ ) ou considerando as moléculas que se deslocam na direção normal à superfície  $S$  do poro ( $\langle r_{\hat{n}} \rangle$ ).

Fonte: LUCAS-OLIVEIRA.<sup>34</sup>

## 6.5 GRADIENTES DE CAMPO APLICADOS

A modelagem computacional proposta, contempla os mecanismos de relaxação longitudinal e transversal, considerando como eventos probabilísticos o acúmulo de fase e probabilidade de relaxação completa (morte da partícula), tanto associada à superfície, quanto à interação entre as próprias moléculas do fluido. A partir deste modelo, é possível reproduzir os dados referentes a experimentos unidimensionais de  $T_1$  e  $T_2$ , além de suas correlações  $T_1 \times T_2$  e  $T_2 \times T_2$ . Nota-se que imperfeições de pulsos, assim como os mecanismos de relaxação devidos aos gradientes de campo magnético são inicialmente desconsiderados.

Em um meio poroso, os gradientes de campo estão presentes devidos a diferentes fenômenos físicos, tal como a não homogeneidade do campo externo  $B_0$  ou diferença de susceptibilidade entre o fluido e a matriz rochosa. Na secção 3.4, foi apresentado o gradiente de campo magnético pulsado, utilizado em sequência de pulsos, tal como a PFG (*Pulse Field Gradient*), empregada para estimar o coeficiente de difusão translacional. Nesta secção, trataremos uma análise intuitiva da sequência de correlação  $D \times T_2$ , a ser implementada computacionalmente.

A aplicação de um gradiente de campo magnético pulsado, durante um intervalo de tempo  $\delta$ , possibilita codificar os núcleos de acordo com sua posição. Dado que o campo externo é

homogêneo e constante,  $\mathbf{B}_0$ , e simultaneamente seja aplicado um gradiente constante no tempo,  $\mathbf{g}(\mathbf{x}) = g(x)\hat{z}$ , o campo magnético externo total será dado por:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{r} \cdot \mathbf{g} = \mathbf{B}_0 + xg \hat{z}, \quad (65)$$

Desta forma, dada a relação entre a frequência de precessão e o campo magnético externo,  $\boldsymbol{\omega} = \gamma\mathbf{B}$ , pode-se afirmar que as moléculas na posição  $x_1$  se diferenciam das moléculas na posição  $x_2$ , pois apresentam frequências de precessão  $\boldsymbol{\omega}_1$  e  $\boldsymbol{\omega}_2$ . Carr e Purcell<sup>39</sup>, em 1954, utilizaram o formalismo de *Random Walk* para demonstrar a minimização do mecanismo de relaxação difusivo na sequência denominada CP, e a dependência do decaimento com os coeficientes de difusão, intensidade do gradiente e o tempo de difusão.

Durante o intervalo tempo  $\delta$  do pulso de gradiente de campo, dado que a partícula  $i$  (pacote de spin) está localizada em  $x_1$ , desconsiderando os efeitos de relaxação livre e de superfície, e considerando o gradiente de campo aplicado, o ganho de fase da partícula  $i$ , com relação as partículas que mantêm frequência  $\boldsymbol{\omega}_0$ , é dada por:

$$\phi_1 = \gamma g (x_1 - x_0) \delta = \gamma g x_1 \delta, \quad (66)$$

onde define-se  $x_0 = 0$ , e considera-se que a partícula não se desloca durante o tempo  $\delta$ . De forma geral, o ganho de fase durante a cada passo  $\Delta t$ , será dado por  $\phi = \gamma g x_i \Delta t$ .

Ao final do primeiro pulso de gradiente, todas as partículas tendem a ter um deslocamento de fase dependente da posição  $x_i$  e, posteriormente, são habilitadas a difundirem pelo sistema tempo  $\Delta$ , denominado tempo de difusão.

Após o tempo de difusão, aplica-se um segundo pulso de gradiente, mas no sentido contrário,  $\mathbf{g}(\mathbf{x}) = -g(x)\hat{z}$ . Experimentalmente, é mais comum aplicar um pulso de inversão  $\pi$  durante o tempo de difusão, produzindo o efeito equivalente, mas invertendo os spins com relação ao gradiente aplicado. Considerando a inversão do gradiente ou dos spins, tem-se que a fase devido ao segundo pulso de gradiente será dado por:

$$\phi_2 = -\gamma g x_2 \delta, \quad (67)$$

desta vez a partícula localizada em  $x_2$ . De forma geral, considerando o deslocamento devido à difusão durante o tempo  $\Delta$ , o acúmulo de fase final será dado por:



$$\Delta\phi = -\gamma g \Delta x \Delta t. \quad (68)$$

Considerando um sistema em que o coeficiente de difusão seja nulo,  $D_0 = 0$ , a posição da partícula deverá ser igual durante os dois pulsos de gradiente e, conseqüentemente, todas as partículas voltariam a ficar em fase, sendo  $\Delta\phi = 0$ . No entanto, considerando que os spins difundem pelo sistema, a evolução da magnetização deverá respeitar a Eq. 32.

Em geral, espera-se que  $\delta > \Delta t$ , em que  $\Delta t$  é um intervalo de tempo para cada deslocamento da partícula. Dessa forma, considerando também os efeitos de difusão durante o pulso de gradiente, este evento pode ser modelado como  $\delta = n_g \Delta t$ , permitindo que a partícula dê  $n_g$  passos durante este intervalo de tempo. Desta forma, a fase final da partícula  $i$ , após o pulso de gradiente, deve ser dado por:

$$\phi_i = \gamma g \Delta t \sum_j^{n_p} x_j. \quad (69)$$



## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

Nas secções anteriores foram descritas as relações a serem respeitadas no modelo computacional da relaxação dos pacotes de spins. Principalmente para o caso em que a relaxação superficial está definida por um relaxatividade magnética superficial  $\rho_{1,2}$ .

A **Figura 21**, traz uma comparação entre o modelo aqui proposto com o modelo de Bergman *et al*<sup>1</sup>. O sucesso em estimar o tamanho dos poros nos regimes de difusão rápida, lenta e intermediária, demonstra que a relação dos parâmetros computacionais e a relaxatividade magnética do meio também reproduz a teoria apresentada por Brownstein-Tarr. É importante salientar que alguns dos resultados de validação deste modelo foram previamente publicados no *Journal of Magnetic Resonance*.<sup>34</sup>

A validação do método se deu em duas etapas. Na primeira o método foi aplicado a poros esféricos ideais com diferentes relaxatividades, tal como apresentado na **Figura 21**. Nesta etapa os tempos de relaxação são comparados ao esperado pelo formalismo de Brownstein-Tarr.<sup>2</sup> Resultados similares também foram publicados em 2015 por Lucas-Oliveira<sup>14</sup> *et al*, no entanto, a relaxatividade superficial não era diretamente conhecida pelo modelo proposto, sendo necessária uma calibração prévia para determinação da mesma, tal como proposto d'Eurydice *et al*.<sup>13</sup>

Após a validação em poros esféricos ideais, foram produzidos materiais sintéticos onde as distribuições de tamanho de poros foram pré-estabelecidas durante o processo de confecção. Primeiramente, foram produzidas amostras cerâmicas utilizando alumina como matéria prima e, a partir destas, foram obtidos meios porosos no formato de cilindros com 20 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro. O protocolo utilizado para a confecção de amostras cerâmicas como padrão para análise de RMN foi primeiramente proposto e desenvolvido por Montrazi<sup>69</sup>, em parceria com o Grupo de Engenharia Mecânica da EESC-USP. O princípio deste processo, está em utilizar agentes porogênicos de tamanhos controlados (tal como sacarose e grafite), para induzir uma porosidade e distribuição de tamanhos de poros de forma controlada. Uma porosidade intrínseca mantém-se na matriz de alumina, com poros da ordem 1  $\mu\text{m}$ . Devido às limitações de resolução do microtomógrafo de raios-X utilizado para caracterizar essas amostras, a porosidade intrínseca não consta no meio poroso digital obtido, sendo identificada apenas pela técnica de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).<sup>70</sup>

Além das amostras porosas cerâmicas, foram confeccionadas para a validação do método amostras sintéticas compostas pelo empacotamento de esferas de vidro, selecionadas dentro de

um intervalo de 150 – 300  $\mu\text{m}$ . Para a fixação das esferas, foi utilizado o processo de sinterização a uma temperatura de 750°C, obtendo amostras com as mesmas dimensões das cerâmicas.

Além das amostras sintéticas acima descritas, o método foi aplicado em Meios Porosos Digitais obtidos a partir de um conjunto de rochas areníticas de afloramento. Estas rochas foram obtidas da empresa Kocurek (EUA), e oriundas de diferentes formações geológicas, apresentam uma variedade de porosidade e distribuição de tamanhos de poros.

A partir dos Meios Porosos Digitais obtidos, foram calculadas as distribuições de tamanhos de poros pelas técnicas *watershed*<sup>56</sup> e *structure thickness*.<sup>55</sup> Estes dados foram utilizados para determinar a relaxatividade magnética do meio poroso, a partir da Eq. 17. Utilizando o modelo de *Random Walk* para RMN serão calculadas as relaxatividades magnéticas através da correlação entre os dados simulados e experimentais. Posteriormente, são apresentadas as relaxatividades magnéticas obtidas por estes métodos.

Como dito anteriormente, a RMN é uma técnica muito empregada na indústria do petróleo para estimar diversas propriedades da formação rochosa e do fluido saturante. Uma das informações de grande interesse é a permeabilidade do meio poroso que constitui o poço de petróleo, uma vez que se relaciona diretamente a produtividade do mesmo.

A empresa Schlumberger é uma das mais renomadas em análises de poços de petróleo, e possui um método, denominado  $K_{SDR}$ , utilizado para estimar a permeabilidade a partir de dados de RMN. Este modelo correlaciona a permeabilidade com a porosidade e o tempo de relaxação médio, uma vez que essa relaxação é proporcional às dimensões dos poros. No entanto, sabe-se que a dependência entre a relaxação e o tamanho de poro é dada pela relaxatividade magnética do meio. Souza et al.<sup>71</sup> demonstraram que o modelo tem uma significativa melhora ao adicionar este parâmetro. Seguindo a mesma linha de raciocínio, utilizaremos as relaxatividades magnéticas determinadas neste trabalho para obter uma melhor correlação entre a permeabilidade e os parâmetros de RMN.

## **Ressonância Magnética Nuclear**

Para a realização dos experimentos de RMN utilizou-se um espectrômetro TECMAG Redstone e dois magnetos permanentes mantidos a 35°C: um com campo magnético de 0,05 T (freq. equivalente de 2 MHz para o  $^1\text{H}$ ) e outro com campo magnético de 0,5T (freq. equivalente de 20 MHz para o  $^1\text{H}$ ). As sondas de RF foram desenvolvidas pelo grupo LEAR, laboratório de pesquisa em que o doutorando está vinculado, sendo: para o caso de 20MHz uma

sonda de 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, e para 2 MHz uma sonda de 38 mm de comprimento e diâmetro.

Como fluido de análise, escolheu-se saturar as amostras com água deionizada. Para maior eficiência de saturação, as amostras foram mantidas mergulhadas em água, por 60 min, sendo o processo acelerado com o auxílio de uma bomba de vácuo, com pressões de até 90 KPa. Posteriormente, as amostras sintéticas foram analisadas por métodos experimentais de CPMG e  $T_1 \times T_2$  para as primeiras comparações com os resultados simulados, e os arenitos submetidos apenas para análise por CPMG, para estimativa da relaxatividade, porosidade por RMN e distribuição dos tempos de relaxação transversal.

### **Microtomografia Computadorizada de Raios-X**

Os meios porosos digitais reconstruídos a partir de imagens de microCT, foram adquiridos no microtomógrafo de raios-X SkyScan 1272 (Bélgica/Bruker). As amostras utilizadas possuíam 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, e o equipamento ajustado com uma tensão de 90 kV, corrente de 110 microampère e filtro placas de Al (0.5 mm) + Cu (0.038 mm). O detector, definido por uma câmera de CCD de 16 Mp, foi ajustado para a configuração de 4904 x 3280 pixels e resolução de 2,25  $\mu\text{m}$ . Para reconstrução das imagens utilizou-se o software padrão da SkyScan (NRecon integrado ao InstaRecon CBR Server).

Para simular o sinal de RMN dos experimentos citados, desenvolveu-se algumas rotinas em C++ e paralelizado utilizando MPI (*Message Passing Interface*). Utilizou-se um cluster de computadores, com 8 nodos e 64 unidades de processamento. O formato da imagem tridimensional a ser analisada deve ser “. RAW”, seguindo o padrão (X,Y,Z) ou (Z,X,Y) de leitura, definido por uma variável de controle, definida pelo usuário. Seguem abaixo as informações de entrada do programa desenvolvido:

Ao finalizar o processamento são gerados alguns arquivos, que posteriormente podem ser utilizados em outras plataformas de processamento, **Tabela 2**. Neste caso, os dados referentes a experimentos unidimensionais, foram processados em *Matlab*, por rotinas desenvolvidas pelo grupo LEAR. As rotinas de análise dos dados referentes a experimentos bidimensionais foram cedidas pela Schlumberger, e também programadas em *Matlab*.

O modelo de *Random Walk*, tanto para o movimento dos pacotes de spins, quanto para a dinâmica de relaxação, baseia-se em sortear aleatoriamente suas variáveis respeitando a função de probabilidade gaussiana. Como gerador de números pseudoaleatórios, utilizou a biblioteca

Tina's Random Number Generator (TRNG), que possui também uma implementação qual garante a independência entre as variáveis também em algoritmos paralelizados.

**Tabela 1** – Variáveis de entrada do programa desenvolvido para simulação dos sinais de RMN em meios porosos digitais.

$(l_x, l_y, l_z)$	Dimensões do meio poroso digital;
$D_0$	Coefficiente de difusão do fluido livre;
$T_{1,2Livres}$	Tempo de relaxação do fluido livre;
$N$	Número de partículas a serem simuladas;
$t_{exp}$	Tempo experimental a ser simulado;
$\Delta x$	Resolução da imagem tridimensional (imagens isotrópicas);
$\rho_{1,2}$	Relaxatividade superficial magnética;
$name_{in}$	Nome da imagem de entrada com a extensão "raw";
$name_{out}$	Nome base dos arquivos de saída.
$flag$	Variável de controle de leitura. (0 - X,Y,Z) / (1 - Z,X,Y)

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 2** – Arquivos de saída da rotina desenvolvida para simulação dos sinais de rmn em meios porosos digitais.

$Name_{out\_RMN}$	Arquivo com a evolução da magnetização;
$Name_{out\_desloc}$	Arquivo com o deslocamento quadrático médio a cada intervalo de tempo $\Delta t$ ;
$Name_{out\_imag}$	Arquivo "txt" da imagem central do meio poroso;
$Name_{out\_init}$	Arquivo "txt" com as posições iniciais (x,y,z) das partículas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

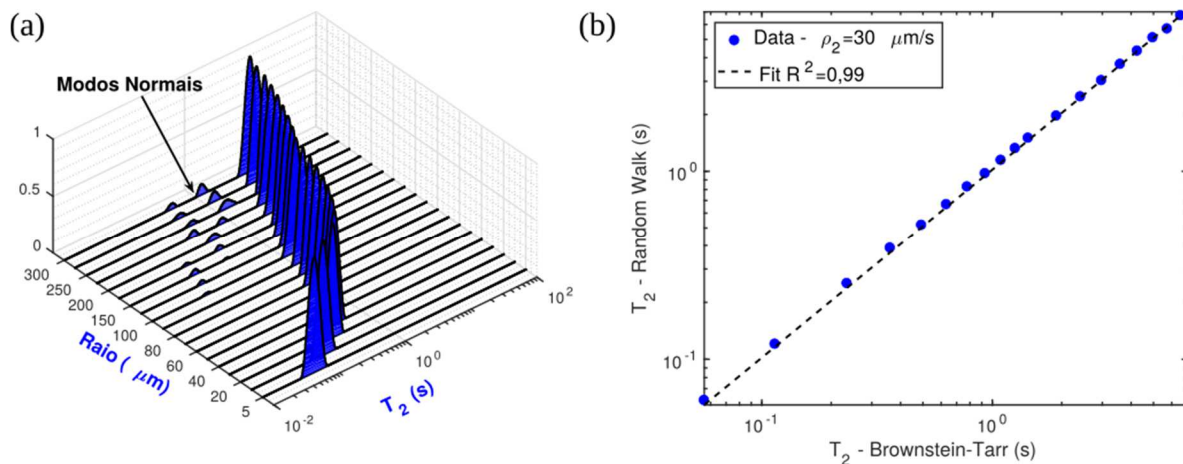
### 8.1 POROS ESFÉRICOS: DIFUSÃO RÁPIDA, INTERMEDIÁRIA E LENTA

Brownstein-Tarr resolveram as equações de difusão da magnetização, considerando que a perda de magnetização na interface fluido/sólido fosse devida a relaxatividade magnética superficial, definida como constante e homogênea. Desta forma, determinaram que, para um poro de raio  $r$ , com relaxatividade superficial  $\rho_{1,2}$  e preenchido por um fluido com coeficiente de difusão  $D_0$ , é possível calcular analiticamente os tempos de relaxação esperados, Equações 18 e 19. Vale ressaltar que o mesmo problema não tem solução analítica para poros com geometria irregular e conectados.

Desta forma, para comparar os resultados do modelo proposto nesta tese com os obtidos por Brownstein-Tarr, escolheu-se poros esféricos ideais saturados com água ( $D_0 = 2300 \mu\text{m}^2/\text{s}$ , à temperatura ambiente).

Inicialmente, foram calculados os tempos teóricos de relaxação para cada esfera. Em seguida, foi simulada a evolução da magnetização transversal de acordo com o modelo proposto. O tempo total de evolução simulado foi de  $5T_2$  (teórico) para garantir que a magnetização tenha uma perda de até 99% para todas as esferas escolhidas, evitando assim um alargamento nas distribuições obtidas via transformada inversa de Laplace. Escolheu-se também raios de 5 a  $300 \mu\text{m}$  para as esferas. O termo de relaxação devido às interações de fluido livre foi desprezado, tanto no cálculo teórico quanto na simulação, visto que para  $\rho_{1,2}r/D_0 \approx 1$  o tempo de relaxação  $T_2$  seria limitado pela relaxação do fluido livre e o interesse é a comparação entre os tempos de relaxação superficial em todos os regimes de difusão: rápida, intermediária e lenta.

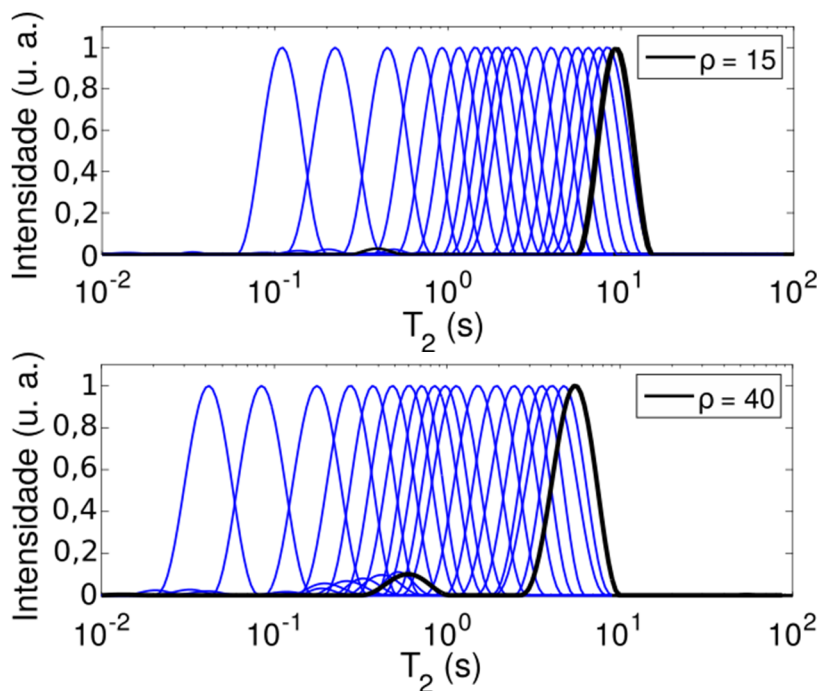
Na **Figura 22** mostra-se a correlação entre os tempos de relaxação de ordem zero previstos pelo formalismo de Brownstein-Tarr e os obtidos a partir da simulação. Através da análise de regressão, obteve-se um grau de confiança  $R^2 = 99\%$ , para relaxatividade  $\rho_2 = 30 \mu\text{m}/\text{s}$ . Nota-se que a partir de raios da ordem de  $100 \mu\text{m}$  surgem algumas contribuições para tempos curtos. A partir deste raio, tem-se  $\rho_2 r/D_0 \approx 1,3$ , estando o sistema fora do regime de difusão rápida. Neste caso, espera-se a presença dos modos normais.



**Figura 22** – Análise do primeiro modo normal calculado pela simulação com relaxação aos modos normais previstos pelo formalismo de Brownstein-Tarr<sup>2</sup>, obteve-se neste caso uma regressão linear com  $R^2 = 99\%$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 23** é possível observar as distribuições de  $T_2$  obtidas para relaxatividades  $\rho_2$  de 15 e 40  $\mu\text{m}/\text{s}$ . No caso de  $\rho_2 = 15 \mu\text{m}/\text{s}$  e esferas com  $r > 150 \mu\text{m}$ , nota-se que os poros apresentam múltiplos tempos de relaxação, resultado típico das condições de relaxação lenta e intermediária ( $\rho_2 r / D_0 \approx 1.0$ ). Para  $\rho_2 = 40 \mu\text{m}/\text{s}$ , os múltiplos tempos de relaxação surgem para  $r > 100 \mu\text{m}$  ( $\rho_2 r / D_0 \approx 1.7$ ).



**Figura 23** – Distribuição dos tempos de relaxação para poros esféricos variando em um intervalo de 5 a 300  $\mu\text{m}$ . Os resultados simulados apresentam múltiplos tempos de relaxação nas condições de  $\rho_2 r / D_0 \gg 1$ , conforme previsto pelo formalismo de Brownstein-Tarr, para ambas as relaxatividades de 15 e 40  $\mu\text{m}/\text{s}$ .<sup>2</sup>

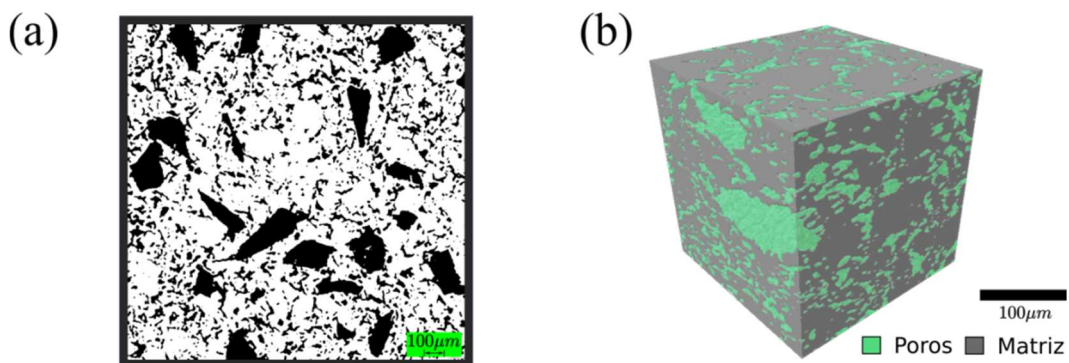
Fonte: Elaborada pelo autor.



## 8.2 MEIO POROSO DIGITAL: CERÂMICA

Amostras sintéticas padrões, tal como cerâmicas de alumina, onde controla-se o tamanho dos poros, assim como a composição físico-química, é essencial para a validação de modelos experimentais, processamento de dados, e simulações computacionais. Para confeccionar amostras cerâmicas de alumina com macroporos controlados, inicialmente é produzida uma mistura de grãos de alumina e sacarose. Selecionando o tamanho dos grãos de sacarose por peneiras, variando estes de  $10\ \mu\text{m}$  a  $1\ \text{mm}$  de diâmetro, é possível controlar o tamanho dos poros a serem gerados no processo de queima. Após compactação desta mistura, durante o processo de sinterização, a sacarose é removida a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  e os grãos de alumina são unidos a uma temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ . Além da macroporosidade induzida, existe uma microporosidade natural da sinterização dos grãos de alumina em escalas sub micrométrica e oriunda do processo de confecção.<sup>34, 69-70</sup>

A amostra escolhida neste trabalho foi produzida com dois conjuntos de grãos de sacarose:  $50\ \mu\text{m}$  e  $150\ \mu\text{m}$ . Na **Figura 24.a** é possível observar uma imagem obtida via microCT, base para construção do meio poroso digital visualizado na **Figura 24.b**. Vale ressaltar que os macroporos produzidos pelos grãos de sacarose são devidamente observados a partir de imagens com resolução de  $2,5\ \mu\text{m}$ . No entanto, a microCT não permite visualizar a microporosidade intrínseca da cerâmica.



**Figura 24** – (a) imagem bidimensional obtida via microCT da Cerâmica e (b) a reconstrução 3D do Meio Poroso Digital, apresentando a matriz e os poros. Nota-se que duas escalas de poros são evidentes, sendo a porosidade intrínseca abaixo da resolução de  $2,4\ \mu\text{m}$  das imagens.

Fonte: Adaptada de LUCAS-OLIVEIRA.<sup>34</sup>

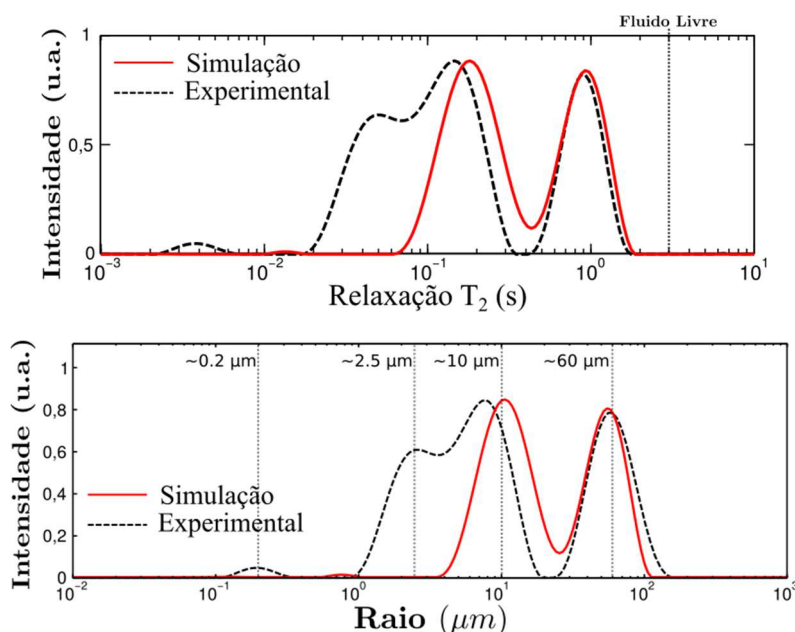
A relaxatividade  $\rho_2$  não é conhecida e, portanto, a primeira etapa é simular o sinal de RMN para uma relaxatividade  $\rho_2$  qualquer. Neste caso, o interesse está em obter a distribuição de tamanho de poros do meio poroso Digital a partir dos dados simulados de RMN, uma vez

que a distribuição de tamanho de poros deve ser independente da relaxatividade. Esta etapa do processo pode ser devidamente interpretada como uma análise digital do meio poroso para obter a distribuição de tamanho de poros, e posteriormente sabendo o tamanho dos poros, determinar a relaxatividade superficial a partir de Eq. 17.

Desta forma, conhecendo o raio médio da macroporosidade (tamanho de poro), é possível correlacioná-lo com o tempo de relaxação mais longo da distribuição de  $T_1$  ou  $T_2$ . Nota-se que em diversos casos a microporosidade pode apresentar maior incerteza ou não ser representada no Meio Poroso Digital.

Neste caso, a relaxatividade obtida é de  $\rho_2 = 17 \mu\text{m}/\text{s}$ . Após a primeira estimativa, diferentes distribuições podem ser obtidas com diferentes relaxatividades, a fim de corrigir pequenas discrepâncias caso o sistema esteja em um regime de difusão intermediária ou lenta.

Na **Figura 25** compara-se os tempos de relaxação experimental, obtidos pela técnica CPMG, e simulados. Nota-se que o resultado experimental possui três tempos característicos de relaxação, sendo estes referentes às diferentes escalas de poros, enquanto que na simulação, em acordo com o que foi evidenciado acima, o decaimento é modulado por dois tempos principais, referentes aos poros observados via microCT, e que foram induzidos pelos grãos de sacarose.

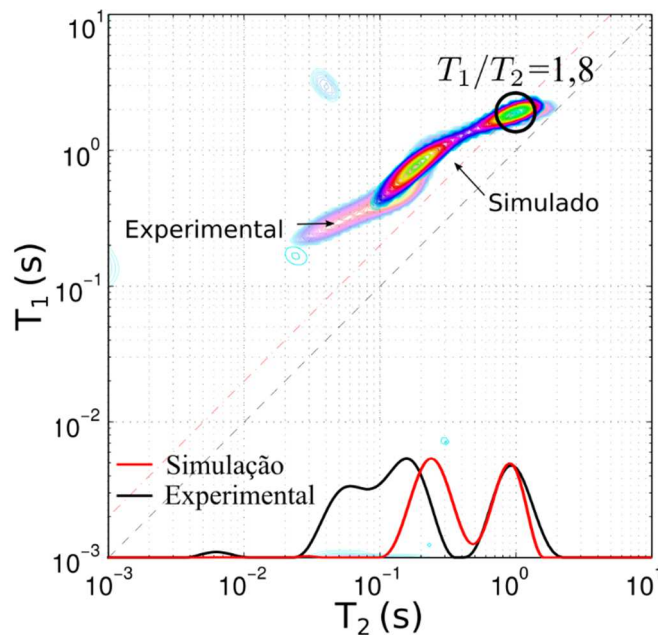


**Figura 25** – Distribuições de tempos de relaxação obtidos experimentalmente e por simulação em Rocha Digital (esquerda). Como esperado apenas dois dos tempos de relaxação são representados pela rocha digital, devido a limitações experimentais. Com a relaxatividade usada na simulação calcula-se a distribuição de tamanhos de poros a partir dos tempos de relaxação (direita), e o menor poro via esta análise é da ordem da resolução obtida por  $\mu\text{CT}$ .

Depois de estimada a relaxatividade superficial  $\rho_2$  é necessário conhecer a razão  $T_1/T_2$  para obter a relaxatividade  $\rho_1$  e  $\rho_{fase}$ , e então, posteriormente, simular os efeitos de relaxação longitudinal e transversal de formas independentes na superfície. Para tal, obteve-se experimentalmente os mapas de correlação  $T_1 \times T_2$ , **Figura 26**.

Assim como para obter a relaxatividade superficial  $\rho_2$ , optou-se por determinar a razão  $T_1/T_2$  para os poros maiores, ou de forma equivalente, os tempos de relaxação maiores. Neste caso, obteve-se  $T_1/T_2 = 1,8$  e, a partir da Eq. 22, determinou-se as relaxatividades  $\rho_1 = 6 \mu\text{m/s}$  e  $\rho_{fase} = 11 \mu\text{m/s}$ .

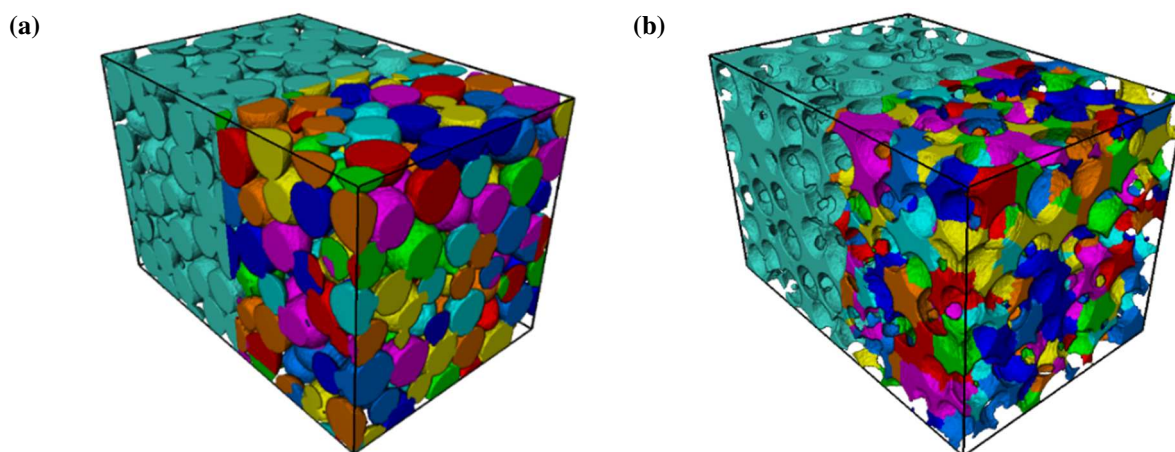
A **Figura 26** apresenta uma sobreposição dos resultados experimentais e simulados do mapa de correlação  $T_1 \times T_2$ . Em geral, a mapa de correlação apresentou o mesmo comportamento dentro do campo de visão representada pelo Meio Poroso Digital. No entanto, os tempos da ordem de  $10^{-1}$  s, apresentaram um pequeno deslocamento entre os dados experimentais e simulados. Uma vez que o material analisado é basicamente Alumina, ou seja, homogêneo, espera-se que a diferença entre a taxa de relaxação simulada e experimental seja principalmente devido a resolução das imagens, uma vez que para poros da ordem de  $20 \mu\text{m}$ , um pixel de  $2 \mu\text{m}$  representa uma variação de 10 % no diâmetro e 20% no raio.



**Figura 26** – O Meio Poroso Digital preserva os macro poros e a morfologias destes, e usando a razão  $T_1/T_2=1,8$  apresentada no maior poro, para determinar as relaxatividades  $\rho_1 = 6 \mu\text{m/s}$  e  $\rho_{fase} = 11 \mu\text{m/s}$ , os dados simulados apresentaram-se próximos aos experimentais, mantendo também a curvatura para as razões de  $T_1/T_2$  para grandes poros e pequenos poros.

### 8.3 MEIO POROSO DIGITAL: ESFERAS DE VIDRO

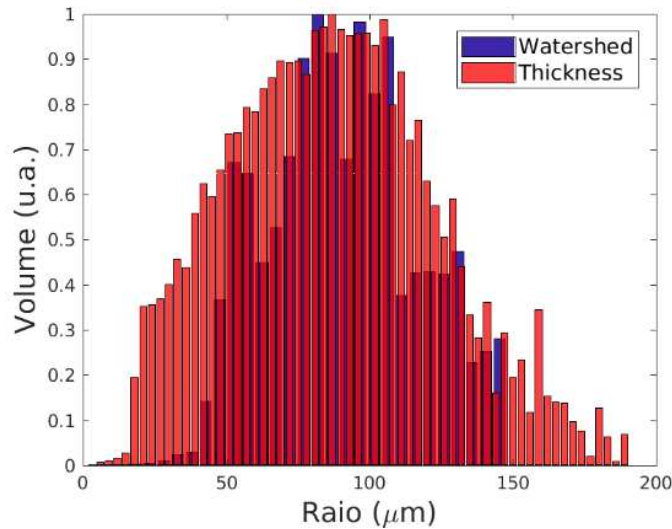
Devido às limitações quanto à resolução das imagens de microCT obtidas das amostras cerâmicas, onde nem toda a microporosidade é representada, optou-se por confeccionar um outro meio poroso a partir do empacotamento e sinterização de esferas de vidro, obtendo uma amostra sólida para análise via RMN e completamente observável por microCT. Neste caso, escolheu-se um conjunto de esferas, tal que seu empacotamento produzisse tamanhos de poros e conexões acima da resolução do microCT. A **Figura 27** mostra a representação digital da amostra e sua respectiva segmentação de poros e matriz.



**Figura 27** – Meio poroso digital da amostra de esferas de vidro sinterizadas. (a) representação tridimensional das esferas de vidro, segmentado as esferas pelo método de *watershed*. (b) representação tridimensional dos poros da amostra e a respectiva segmentação.

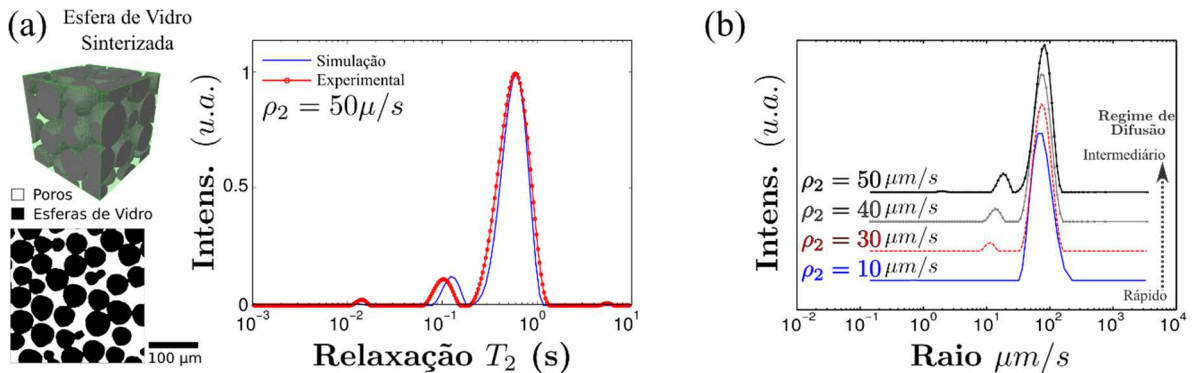
Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez identificada a região de poros, aplicou-se os métodos de *structure thickness* e *watershed* para determinação dos tamanhos de poros via processamento de imagem. Na **Figura 28** são apresentados os raios estimados a partir destes métodos, com raios médios de 87 e 90  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O método de *structure thickness* apresenta uma distribuição ligeiramente mais alargada comparada com o método de *watershed*, no entanto, ambas apresentam praticamente o mesmo raio médio.



**Figura 28** – Distribuição dos tamanhos de Poros das esferas de vidro sinterizadas. Raio estimado a partir do método de *structure thickness* e *watershed*, com raios médios de 87 e 90  $\mu\text{m}$ , respectivamente.  
**Fonte:** Elaborada pelo autor.

A **Figura 29.a** apresenta a comparação entre os dados de RMN simulados e experimentais, onde, para uma relaxatividade superficial de  $50 \mu\text{m}/\text{s}$ , os resultados apresentaram uma melhor correlação entre os picos com  $T_2$  mais longo. Além disso, os dados experimentais e simulados apresentaram dois tempos de relaxação, um em torno de 0,1 s e o outro da ordem de 0,6 s, correspondendo a raios da ordem de 20 e 100  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 29** – (a) O sinal simulado apresenta múltiplos tempos de relaxação, em acordo com o observado experimentalmente. (b) Estimada a relaxatividade e distribuição de raios, pode-se inferir que o sistema está em condição de difusão intermediária, uma vez que  $\rho_2 r / D_0 = 1,95$ . E variando a relaxatividade até  $10 \mu\text{m}/\text{s}$  e  $\rho_2 r / D_0 = 0,39$ , observa-se que os tempos de menores intensidade desaparecem uma vez que está próxima a condição de difusão rápida.

**Fonte:** LUCAS-OLIVEIRA.<sup>34</sup>

São duas as suposições para a existência dos múltiplos tempos de relaxação observados:

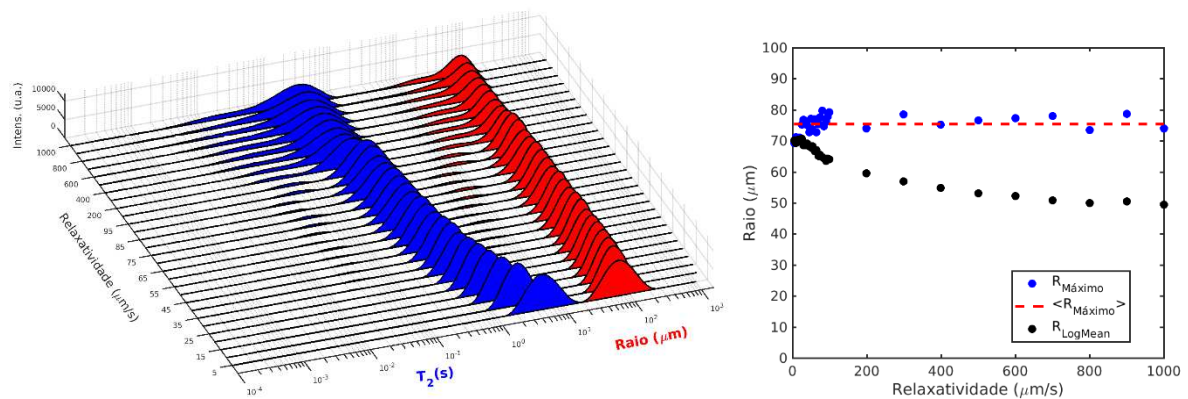
**i) modos normais:** uma suposição é que devido à alta relaxatividade e a ocorrência de poros com raios da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , o sistema esteja em um regime de difusão lenta, uma vez que para uma relaxatividade estimada de  $\sim 50 \mu\text{m}/\text{s}$  e difusão da água de  $2300 \mu\text{m}^2/\text{s}$ , tem-

se que  $\rho_2 r / D_0 \sim 2, 2$ . Para explorar esta dependência, optou-se por variar a relaxatividade de modo a avaliar o sistema em diferentes regimes de difusão, **Figura 29.b**. Nestes casos, é possível observar que para uma condição de difusão rápida  $\rho_2 = 10 \mu m/s$ , e portanto,  $\rho_2 r / D_0 \sim 0,4$ , o sistema apresenta um decaimento monoexponencial. Este comportamento segue o esperado para o caso de múltiplos tempos de relaxação resultantes dos modos normais.

**ii) gargantas:** uma segunda hipótese seria que, considerando que os poros não são regulares e, apresentam regiões que restringem o movimento da partícula, estas relaxariam mais rápido nestas regiões. No caso do empacotamento das esferas, existe um estreitamento do poro próximo das regiões em que as esferas se tocam. Sabe-se que dado dois poros conectados, os tempos de relaxação dependem da taxa de troca entre os poros, assim como da taxa de relaxação. Desta forma, a segunda hipótese, é que para uma relaxatividade de  $\sim 50 \mu m/s$ , seja possível diferenciar as duas regiões citadas, enquanto que para uma relaxatividade de  $\sim 10 \mu m/s$ , a dinâmica de troca seja mais eficiente e desta forma o tempo de relaxação seja promediado.

Na **Figura 30** são apresentadas as distribuições dos tempos de relaxação transversal e tamanhos de poros (raios) para as simulações com relaxatividade magnética variando entre 5 e 1000  $\mu m/s$ . Neste caso, escolheu-se também “desligar” o tempo de relaxação de fluido livre ( $T_{2,Livre}$ ), permitindo uma análise para relaxatividades curtas, indo do regime de difusão rápida à lenta. A partir da distribuição de  $T_2$ , calcula-se a respectiva distribuição de tamanho de poros, empregando as Equações 20 e 21. Neste caso, por ser uma solução geral que não depende do regime de difusão, nota-se que o valor do raio máximo permanece estável. No entanto, de acordo com a discussão anterior, o valor calculado pela média logarítmica (*LogMean*) varia devido à presença dos tempos de relaxação mais curtos. O raio máximo médio é de 73  $\mu m$ , em torno de 10% menor que o valor determinado pelos métodos de *structure thickness* e *watershed*, mas segue a mesma ordem de grandeza. Esse desvio entre os raios deve se estender para as relaxatividades superficiais, quando calculadas pelos diferentes métodos.





**Figura 30** – Distribuição de tempos de relaxação (azul) em função da relaxatividade  $\rho_2$ , variando de 5 a 1000  $\mu\text{m/s}$ . Para cada distribuição de  $T_2$  calcula-se a respectiva distribuição de tamanho de poros (vermelho), a partir da Equações 20 e 21, que independe do regime de difusão. Nota-se que o valor do raio máximo é estável, enquanto que o valor calculado pela média logarítmica (*LogMean*) varia devido a presença dos tempos mais curtos de relaxação. O raio máximo médio é de 73  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 8.4 MEIO POROSO DIGITAL: ARENITOS

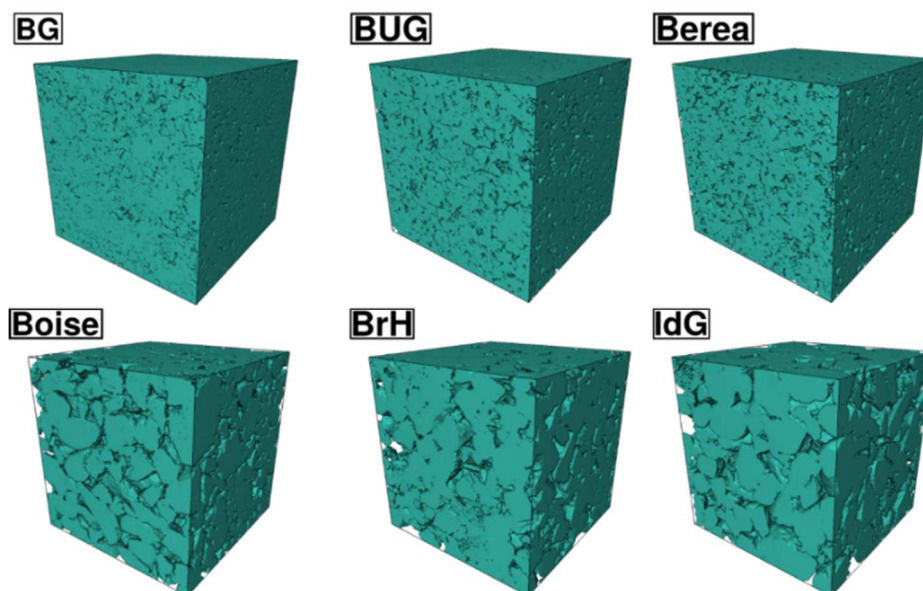
As análises dos meios porosos ideais e amostras sintéticas, apresentaram resultados coerentes com as descrições teóricas e com dados obtidos por diferentes métodos físico-computacionais. Desta forma, a partir de Rochas Digitais adquiridas de amostras padrão é possível obter uma distribuição de tamanho de poros equivalentes aos esperados pela RMN, mediante a algumas considerações a respeito da superfície do poro. A primeira está em considerar uma relaxatividade homogênea para todos os poros, desconsiderando as diferenças geofísico-químicas que os micros e macroporos podem apresentar. Alguns trabalhos têm abordado essa diferença já esperada pelo processo geológico.<sup>72-73</sup> Adicionalmente, deve-se considerar que a microCT apresenta uma limitação dada pela resolução de suas imagens, e informações sobre rugosidade abaixo deste limiar não são observados. Exemplo disto são arenitos que possuem a superfície do poro revestida com argila, minerais estes que afetam diretamente as medidas de RMN.

Dito isto, primeiramente foram escolhidas 6 rochas areníticas: Bandera Gray (BG), Berea Upper Gray (BUG), Berea, Boise, Briarhill (BrH) e Idaho Gray (IdG). A partir deste conjunto, foram feitas as análises das Rochas Digitais obtidas, utilizando os métodos de *Random Walk*, *structure thickness* e *watershed* para determinação da distribuição de tamanho de poros, para, posteriormente, estimar a relaxatividade magnética superficial. Desta forma, será possível avaliar a dispersão da relaxatividade obtida pelos diferentes métodos a partir de Rochas Digitais, com foco principal naquela obtida por *Random Walk*.

Primeiramente foram obtidos cilindros de 10 mm de diâmetro por 20 mm de comprimento para caracterização via microCT, e cilindros de 38 mm de comprimento e diâmetro para experimentos de RMN em baixo campo (0,047 T, equivalente à frequência de 2 MHz para  $^1\text{H}$ ). A escolha do campo de 0,047 T se dá principalmente ser o mais empregado na indústria de petróleo, tanto para caracterização *in situ*, quanto que no laboratório. Tal como já discutido, em campos baixos os gradientes internos gerados pela diferença de susceptibilidade entre a matriz e o fluido é minimizado, sendo mais precisa a correlação entre os tempos de relaxação obtidos por CPMG (com tempo entre ecos curto) e a distribuição de tamanho de poros.

#### 8.4.1 ROCHA DIGITA

Na **Figura 31** é apresentada a representação tridimensional das Rochas Digitais, obtidas a partir de imagens geradas por microCT com resolução de 2,25  $\mu\text{m}$ . São apresentadas, em ordem crescente de tamanho de poros característicos, as seis amostras escolhidas para análise: Bandera Gray (BG), Berea Upper Gray (BUG), Berea, Boise, Briarhill (BrH) e Idaho Gray (IdG).



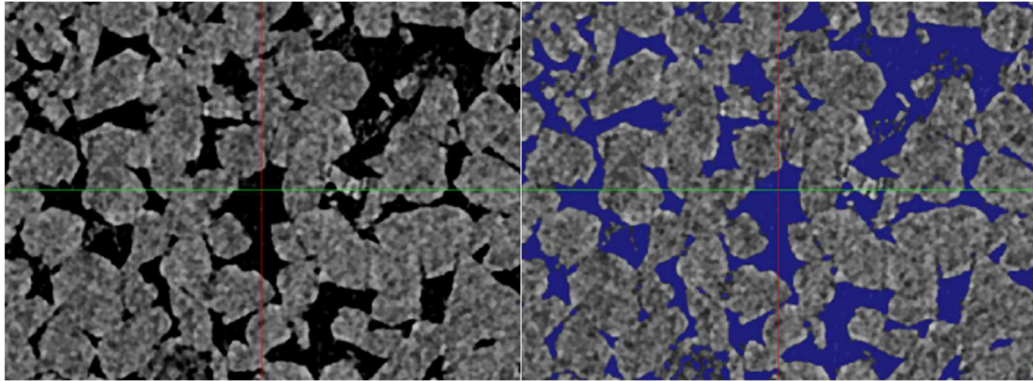
**Figura 31** – Representação Digital das 6 amostras de arenito escolhidas para caracterização por RMN, Simulação e Processamento de Imagem: Bandera Gray (BG), Berea Upper Gray (BUG), Berea, Boise, Briarhill (BrH) e Idaho Gray (IdG).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para obter as rochas digitais aplicou-se primeiramente o filtro SNN<sup>54</sup> (do inglês *Symmetric Nearest Neighbor*) sobre as imagens. Posteriormente, para cada amostra,



determinou-se um limiar no histograma de tonalidades de cinza da imagem, em que, abaixo deste limiar os voxels são definidos como poros e acima como matriz. Neste caso, este limiar foi determinado pelo usuário, a partir de uma análise visual da segmentação.



**Figura 32** – Imagem filtrada (esquerda) e segmentada em poros e matriz (direita). Para minimização do ruído aplicou-se o filtro SNN com kernel de 124 vizinhos (5x5x5), e a escolha do limiar que define as regiões de poros e matriz foi feita diretamente pelo usuário a partir da análise visual da segmentação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 8.4.2 RMN

A caracterização por RMN baseou-se em medir a distribuição dos tempos de relaxação transversal e, posteriormente, correlacionar essas medidas com os dados de RMN simulados e a distribuição de tamanhos de poros obtidas por processamento de imagem da Rocha Digital. A partir destas correlações, são estimadas as relaxatividades magnéticas.

A seguir são descritos três métodos utilizados para determinar a relaxatividade superficial.

**1. Processamento de Imagem:** a partir das imagens de microCT é possível aplicar diferentes métodos de processamento de imagens e determinar a distribuição de tamanho de poros, que correlacionada com a distribuição de tempos de relaxação obtêm-se a relaxatividade superficial. Escolheu-se aplicar a segmentação dos poros via *watershed* e *structure thickness*.

**2. Simulação de  $T_2$ :** ao simular os dados de RMN via Rocha Digital, a fim de obter a melhor correlação entre a distribuição de  $T_2$  simulada e experimental, utiliza-se a relaxatividade magnética como parâmetro a ser ajustado e determinado.

**3. Simulação de Difusão:** O coeficiente de difusão restrita está diretamente correlacionado à razão Superfície/Volume para tempos curtos de difusão, Eq. 33. Assim sendo, usando os dados simulados de Difusão Restrita, obtêm-se primeiramente um valor para  $S/V$  e,

usando a relação de Brownstein-Tarr, obtém-se a relaxatividade superficial para um valor de  $T_2$  conhecido experimentalmente.

### 8.4.3 RELAXAÇÃO TRANSVERSAL E POROSIDADE

Para realização dos experimentos de RMN, é necessário primeiramente saturar os poros com o fluido de interesse (água destilada). O processo de saturação, consiste em submergir as rochas no fluido sobre uma pressão de vácuo (aprox. 90 kP), mantendo nesta condição por aproximadamente 60 min.

Conhecendo a massa seca, massa saturada e volume total da amostra, calculou-se a porosidade da mesma através da seguinte equação:

$$\phi = \frac{V_{Vazios}}{V_{Total}} = \frac{V_{H_2O}}{V_{Total}} \quad (70)$$

onde  $V_{Vazios}$  é o volume de vazios na amostra, preenchidos pelo fluido, e  $V_{Total}$  inclui tanto os poros quanto a matriz. O volume de água pode ser diretamente calculado através da massa de água inserida na rocha ( $m_{H_2O} = m_{Saturada} - m_{Seca}$ ), uma vez que a densidade da água é conhecida 0,997 g/cm<sup>3</sup>.

As porosidades foram também analisadas a partir das Rochas Digitais, em que o volume de cada fase por ser calculado por contagem dos voxels da imagem que o compõem. Neste caso, após segmentação, podem ser selecionados os poros conectados e não-conectados que, *a priori*, não seriam saturados.

Adicionalmente, mediu-se a porosidade e a permeabilidade das rochas utilizando-se um Porosímetro/Permeâmetro a gás inerte (Nitrogênio), em conjunto com os colaboradores do Cenpes/Petrobras. Os resultados estão apresentados na secção 8.4.6 de resultados. As medidas de permeabilidade serão utilizadas adiante para a análise dos resultados de relaxatividade magnética superficial.

Na Tabela 3 são apresentados os valores das porosidades medidas pelos métodos apresentados acima. Observa-se que a Berea apresentou uma maior variação entre as porosidades, com uma diferença de 5% na porosidade obtida através da Rocha Digital, quando comparada com as obtidas pelos métodos de saturação (massa) e a gás. Neste caso, é esperado que o processo de segmentação das imagens obtidas por microCT seja a principal fonte de

discrepância entre as porosidades. Embora diferentes filtros e segmentações tenham sido aplicados, uma porosidade maior era obtida.

No entanto, apesar das variações entre as porosidades medidas, a microCT é uma técnica experimental que permite representar a morfologia tridimensional do meio poroso, mantendo informações a respeito do formato dos poros e da conectividade entre eles e, por essas razões, se destaca como a melhor opção para a obtenção das Rochas Digitais a serem utilizadas nas simulações de RMN.

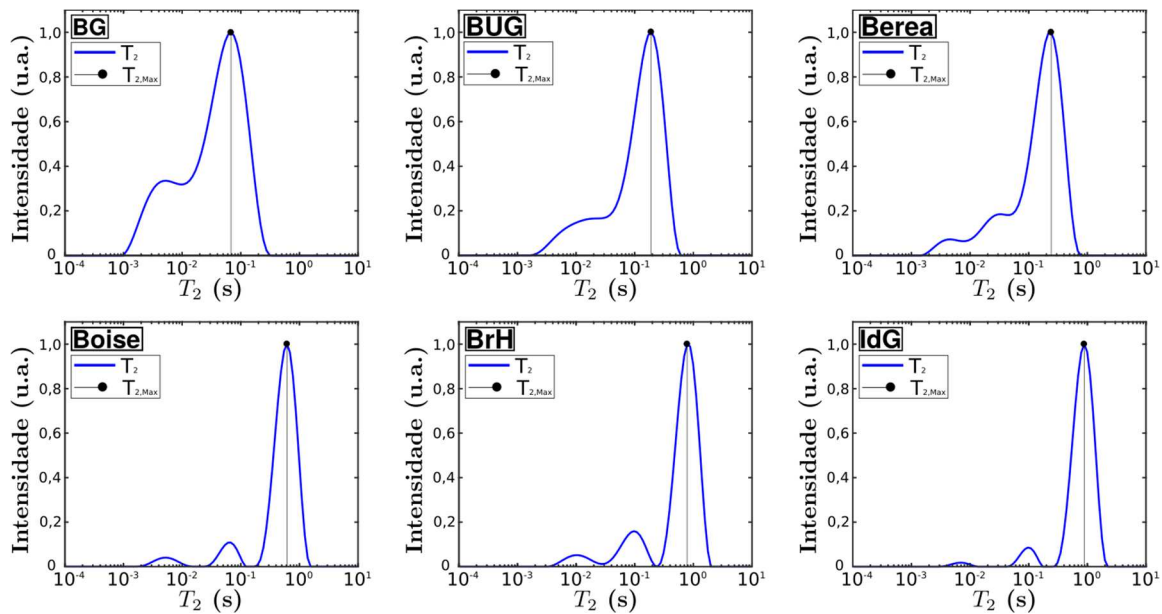
**Tabela 3** – Valores de porosidade de um conjunto de 6 arenitos, estimados pelos métodos de: massa saturada, gás, processamento de imagens tridimensionais de microCT.

Porosidade:	Saturação Mass (%)	RMN CPMG (%)	Gás (%)	MicroCT Todos Poros (%)	MicroCT Poros Conectados (%)
<b>BG</b>	18,2%	17,0%	18,1%	17,8%	17,0%
<b>BUG</b>	18,3%	18,3%	18,6%	19,0%	18,4%
<b>Berea</b>	19,0%	17,9%	19,0%	23,8%	23,0%
<b>Boise</b>	29,7%	29,0%	32,8%	27,8%	27,5%
<b>BrH</b>	23,2%	23,5%	24,7%	24,6%	24,5%
<b>IdG</b>	28,9%	28,7%	30,5%	28,8%	28,7%

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após saturadas as amostras e calculadas suas porosidades, foram medidas as distribuições de tempos de relaxação transversal  $T_2$  em baixo campo (2 MHz para  $^1\text{H}$ ), com tempos entre ecos da sequência CPMG da ordem de 200  $\mu\text{s}$ .

A **Figura 33** apresenta as distribuições de  $T_2$  para os seis arenitos selecionados. Observa-se que os tempos de relaxação variam entre 0,001 a 1 segundos para as diferentes rochas saturadas com água deionizada e, portanto, espera-se a mesma variabilidade em termos de tamanho de poros. Assumindo que a relaxatividade superficial seja homogênea e considerando que o sistema se encontra em regime de difusão rápida, a relaxatividade superficial  $\rho$  pode ser considerada como o fator de escala entre os tempos de relaxação e o tamanho do poro. Analisando as distribuições de  $T_2$  com base na relação de Brownstein-Tarr, Eq. 17, é possível dizer que para uma amostra que apresenta três ordens de grandeza de tempos de relaxação, terá também três ordens de grandeza para os tamanhos de poros. Desta forma, assumindo que, em geral, os macroporos de arenitos possuem tamanhos variando de unidades a dezenas de micrometros, espera-se que parte dos poros não sejam mensuráveis por microCT, por terem tamanhos  $\leq 1 \mu\text{m}$ .



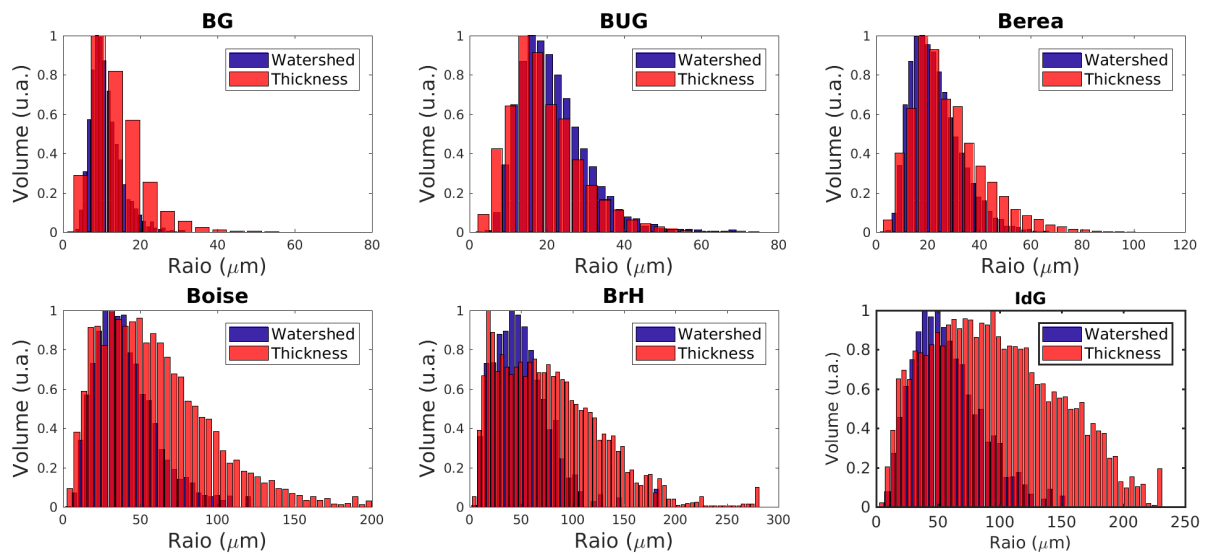
**Figura 33** – Distribuição dos tempos de relaxação transversal obtidos em baixo campo (2 MHz para  $^1\text{H}$ ). Observa-se uma distribuição entre 0,001 a 0,1 segundos e, portanto, a espera-se uma distribuição de tamanho de poros com até duas ordens de grandeza.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 8.4.4 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

Conhecida a distribuição de  $T_2$ , é possível estimar a relaxatividade superficial se for determinada a distribuição do tamanho dos poros, Eq. 17. Dito isto, nesta secção serão apresentadas as distribuições de tamanhos de poros obtidas diretamente das imagens tridimensionais por *watershed*, *structure thickness* e simulação de RMN por *Random Walk*.

Na **Figura 34**, observam-se as distribuições dos tamanhos de poros das seis amostras de arenitos, obtidas a partir das imagens tridimensionais pelos métodos de *watershed* e *structure thickness*. Vale ressaltar que a escala utilizada é linear, diferentemente da escala temporal das destruições de  $T_2$  mensuradas por RMN, em que a escala é definida de forma logarítmica. Isso é relevante ao comparar visualmente as distribuições, uma vez que uma distribuição que aparenta ser bastante espalhada na escala linear, variando de 10 a 100  $\mu\text{m}$ , pode apresentar um único pico de relaxação na escala logarítmica. Escolheu-se definir o raio médio dos poros como a média aritmética dos raios para estas distribuições.

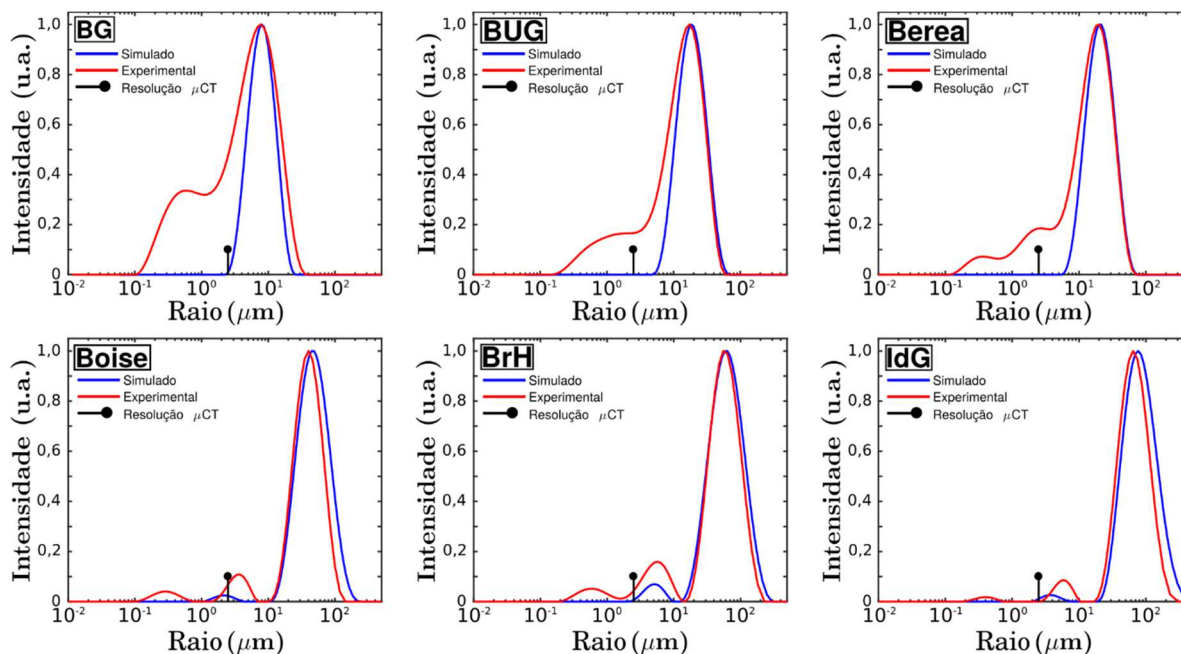


**Figura 34** – Distribuição de tamanho de poros medidos pelos métodos de *watershed* (azul) e *structure thickness* (vermelho), para as amostras BG, BUG, Berea, Boise, BrH e IdG. A microCT apresenta tamanhos em uma única ordem de grande ( $\sim \mu m$ ) e a segmentação dos poros aparece em uma escala linear, diferentemente das medidas por RMN.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para estimar as distribuições de tamanhos de poros a partir do sinal de RMN simulado, a relaxatividade superficial de cada rocha foi fixada em  $\rho_2 = 20 \mu m/s$ , e a partir das distribuições simuladas de  $T_2$ , calculou-se a distribuição de tamanhos de poros, Equações 20 e 21, **Figura 35**. Observa-se que neste caso a relaxatividade de cada amostra não é conhecida, mas usando na simulação uma relaxatividade pré-definida é possível estimar a distribuição dos raios. Na **Figura 35** são apresentados os raios dos poros a partir dos dados simulados e experimentais. Observa-se que os poros maiores estão superpostos, uma vez que estes foram utilizados para determinar a relaxatividade magnética superficial.

Nota-se que, de acordo com a **Figura 35**, todos os meios porosos destacados apresentam poros  $\leq 1 \mu m$ . Desta forma, os picos referentes a esta microporosidade estão aquém da resolução das imagens tridimensionais, e os respectivos picos não são reproduzidos na simulação de RMN. Para as amostras com maiores poros, principalmente a BrH e IdG, dois picos estão presentes, tanto nos dados experimentais quanto nos simulados, notando-se que estes possuem o raio ligeiramente maiores que a resolução das imagens.

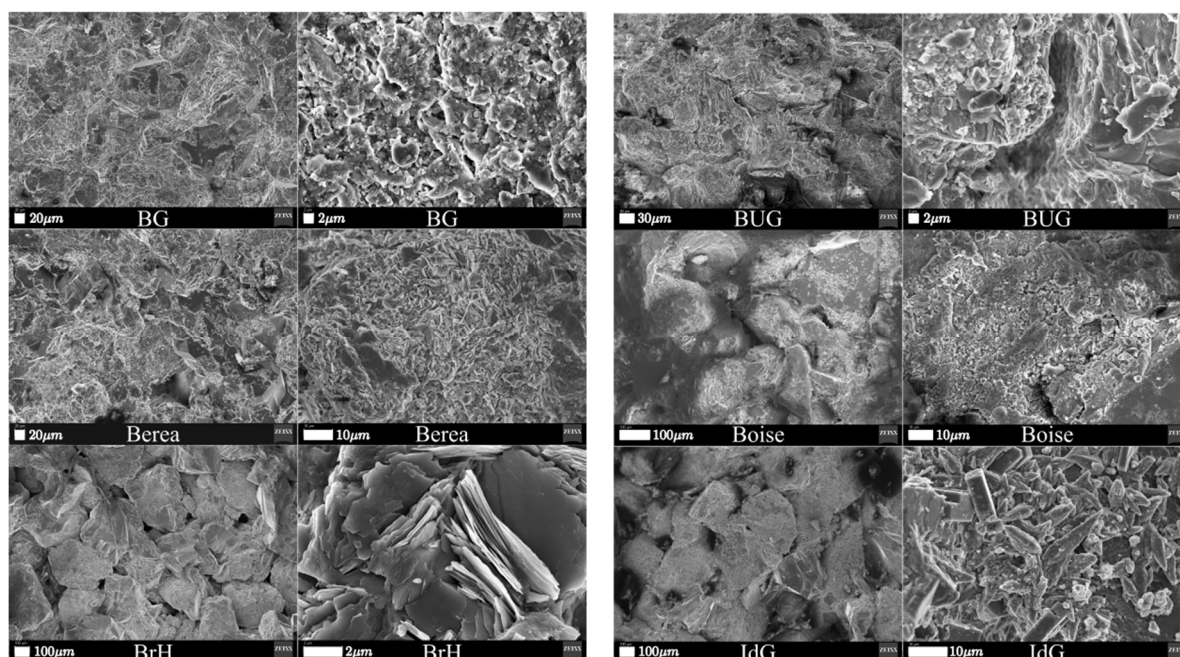


**Figura 35** – Valores dos raios obtidos por RMN e a simulação do sinal de RMN. Assumindo que o tempo de relaxação mais longo é referente aos maiores poros da amostra e, além disso, estes com melhor representatividade nas imagens de microCT, busca-se a maior correlação entres picos dos dados experimentais e simulados. A resolução das imagens de microCT está destacada nas distribuições, pois é possível observar que os tempos de relaxação para os poros menores, são representados para amostras que apresentam picos acima desta marca.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que parte da porosidade não é representada pelo meio poroso digital, obtivemos imagens bidimensionais da superfície da amostra, com resoluções da ordem de nanômetros, a fim de entender a origem e correlação dos tempos de relaxação e a microporosidade. Para a aquisição das imagens utilizamos um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da empresa ZEISS, situado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise – LMEA, pertencente ao Instituto de Física de São Carlos – USP.

Na **Figura 36** são mostradas as imagens de MEV dos seis arenitos selecionados para análise. Foram escolhidas duas imagens por amostra, uma imagem com visão panorâmica dos grãos que compõem a amostra e outra amplificada de uma região da superfície dos grãos. Observa-se que todas as amostras possuem uma segunda estruturação na superfície dos poros, com dimensões  $\leq 1\mu\text{m}$ , de diferentes formatos e compostas de microquartzo ou argila. Esta estrutura é responsável pela microporosidade observada nos experimentos de RMN.



**Figura 36** – Imagens de MEV dos seis arenitos selecionados para caracterização. Para cada amostra apresenta-se uma imagem panorâmica dos grãos e macroporos, bem como uma magnificação da superfície do grão para evidenciar a presença de subestruturas na superfície dos grãos e, conseqüentemente, uma microporosidade abaixo da resolução do microCT.

Fonte: Elaborada pelo autor.

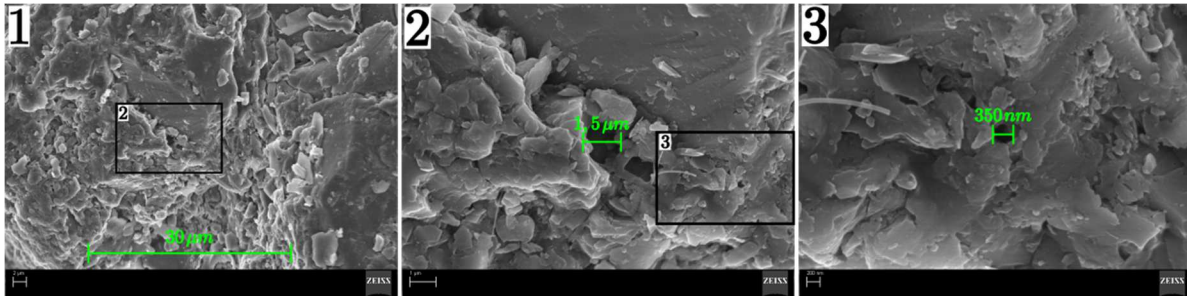
Adicionalmente, é possível observar que para a BG, onde o maior poro é da ordem de  $\mu\text{m}$ , é mais difícil identificar os grãos de forma individual. Já no caso das rochas Boise, BrH e IdG, os grãos são bem definidos nas imagens de MEV.

A presença de argila e cimento é esperada em grande parte dos arenitos proveniente de poços de petróleo e afloramento. Deste modo, a caracterização destes meios por MEV e lâmina delgada é essencial para entendimento do sinal de RMN, uma vez que o este está fortemente correlacionado com a composição da superfície do poro. A diferença de susceptibilidade entre o fluido e a rocha gera gradientes de campo magnético no interior dos poros,<sup>29-30</sup> assim como a presença de impurezas paramagnéticas na superfície dos poros está relacionada a uma maior relaxatividade magnética superficial.<sup>28</sup> Além disso, propriedades morfológicas entre a micro e macroporosidade devem ser igualmente consideradas, tal como o acoplamento difusivo entre os microporos da superfície e o macroporo.<sup>35</sup>

Na **Figura 37** apresentamos imagens da rocha Berea obtidas por MEV com três diferentes magnificações. Para cada magnificação, é possível observar diferentes estruturas de poros, da ordem de  $10^{-1}$ ,  $10^0$  e  $10^1 \mu\text{m}$ . As ordens de grandeza determinadas pelas imagens de MEV são consistentes com os raios observados na distribuição obtida por RMN. Apesar de não ser possível mensurar as proporções destas porosidades na imagem de MEV, vale destacar que, qualitativamente, a porosidade da ordem de  $1 \mu\text{m}$  parece refletir uma porção da porosidade na



escala de 10  $\mu\text{m}$ , assim como a porosidade da ordem de 0,1  $\mu\text{m}$  a uma parcela da porosidade na escala de 1  $\mu\text{m}$ , tal como a relação entre as intensidade de  $T_2$  obtidas por RMN.



**Figura 37** – Imagens de MEV da rocha Berea em três diferentes magnificações. Na imagem 1 é possível observar, parcialmente, a estrutura de um macroporo, e uma subestrutura na superfície do poro. Nas imagens (2) e (3) são feitas duas magnificações consecutivas da superfície do poro. Nelas se observam microporosidade até duas ordens de grandezas abaixo do tamanho característico do macroporos.

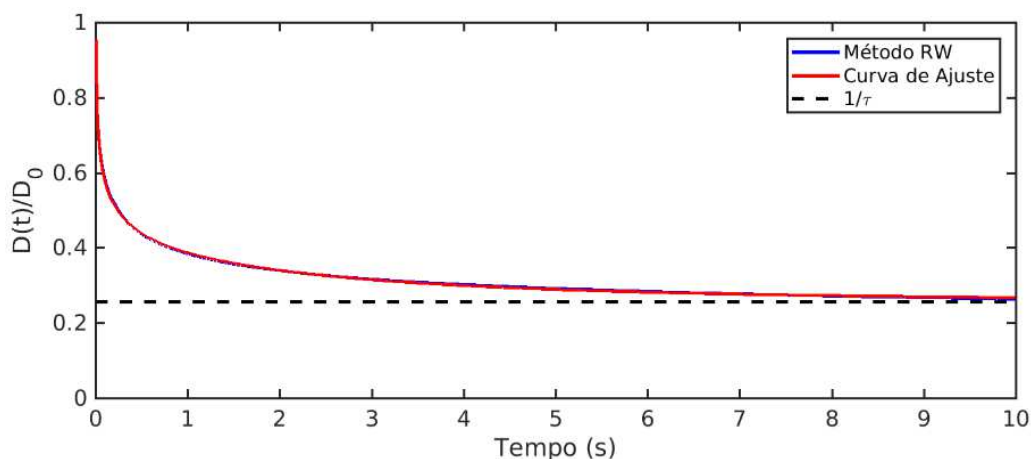
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 8.4.5 RELAXATIVIDADE SUPERFICIAL MAGNÉTICA

Uma vez determinadas as distribuições dos tamanhos de poros, tanto pelo método computacional via RMN, por *Random Walk*, quanto pelos Meios Porosos Digitais, por *structure thickness* e *watershed*, é possível, a partir da Eq. 17, determinar a relaxatividade superficial magnética. Adicionalmente, considerando a relação entre o coeficiente de difusão restrito e a razão  $S/V$  dada pela Eq. 33, é possível determinar diretamente essa razão através da simulação de *Random Walk* em Rochas Digitais, empregando a eq. 17.

A **Figura 38** ilustra a variação do coeficiente de difusão em função do tempo de difusão das partículas (pacotes de spins,) obtidos a partir do método de *Random Walk* em meios porosos digitais. Nota-se que para tempos longos a difusão tende a ser constante, uma vez que em média as partículas tendem a sentir as mesmas restrições impostas pelo meio poroso, definido como o inverso da tortuosidade difusiva do meio, Eq. 41. Além disso, através do ajuste da curva utilizando a Eq. 17, é possível mensurar a razão  $S/V$ , a fim de estimar a relaxatividade magnética média do meio poroso.





**Figura 38** – Coeficiente de difusão restrita em função do tempo de difusão para a Berea. Valores estimados a partir da simulação de *Random Walk* em Meios Porosos Digitais. Os dados foram ajustados de acordo com a Eq. 33, e são obtidos os valores de  $S/V$  e tortuosidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Tabela 4** são apresentados os valores da relaxatividade magnética determinada pelos diferentes métodos citados. Em geral, observa-se uma variação entre as relaxatividades, principalmente para a amostra de menor poro, no entanto, mantendo a mesma ordem de grandeza e tendências para todos os métodos. Esta variação é intrínseca dos métodos utilizados, onde cada um destes estima diferentes distribuições e, conseqüentemente, diferentes valores médios de poros.

**Tabela 4** – Valores das relaxatividades magnéticas estimadas para o conjunto de seis arenitos com diferentes porosidades e distribuições de tamanhos de poros. A ordem de grandeza dos raios e relaxatividade mensurados pelos diferentes métodos é mantida, apesar de existir uma dispersão entre os métodos.

	Raio Simulação ( $\mu\text{m}$ )	$S/V$ Difusão ( $\mu\text{m}$ )	Raio <i>Structr. T.</i> ( $\mu\text{m}$ )	Raio <i>Watershed</i> ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_2$ Simulação ( $\mu\text{m}/\text{s}$ )	$\rho_2$ Difusão ( $\mu\text{m}/\text{s}$ )	$\rho_2$ <i>Structr. T.</i> ( $\mu\text{m}/\text{s}$ )	$\rho_2$ <i>Watershed</i> ( $\mu\text{m}/\text{s}$ )
BG	12	2	14	11	65	33	68	54
BUG	17	5	20	22	27	26	32	35
Berea	20	6	28	23	26	22	34	29
Boise	53	15	59	41	25	18	24	17
BrH	64	18	78	51	21	17	23	15
IdG	77	26	96	58	23	20	24	15

Fonte: Elaborada pelo autor.

O método de *structure thickness* apresentou valores próximos dos obtidos pela simulação na maioria das amostras, assim como o de *watershed*. A relaxatividade estimada a partir da difusão restrita, em alguns casos foi significativamente menor que as previstas pelo dado de RMN simulado, mas esta diferença é esperada, dada a definição do método. Todos os métodos propostos por processamento de imagem estipulam *a priori* um formato para os poros,

determinando assim o raio equivalente, por exemplo a poros esféricos. No caso do modelo de difusão, é estimado diretamente o valor da razão  $S/V$ , independente da geometria do poro. Nota-se que se um poro com formato cilíndrico for modelado como sendo esférico, o raio equivalente será superestimado, uma vez que  $R_{esfera} = (3/2)R_{cilindro}$  e, conseqüentemente, a relaxatividade também será superestimada, ou seja, será maior que a relaxatividade real. Além disso, considerou-se que a microCT é capaz de mensurar apenas os valores dos macroporos, desta forma, associa-se ao raio médio dos poros o tempo de relaxação mais longo.

A partir das relaxatividades mensuradas pela simulação, nota-se, que estas aparentam ter uma tendência de quanto menor o raio, maior a relaxatividade. Desta forma, decidiu-se investigar duas possibilidades. Uma seria devida ao modelo computacional proposto. Outra estaria ligada a uma propriedade geofísica dos meios porosos, em que quanto maior a sedimentação, maior a probabilidade de impurezas paramagnéticas estarem depositadas na superfície dos poros, seja nas argilas ou na cimentação.

Acoplado ao sistema de MEV, existe também o equipamento de EDS (Espectroscopia por energia dispersiva), onde é possível também fazer uma estimativa da composição química do material. No entanto, a intensidade dos elementos investigados por essa técnica depende da energia que é emitida e captada pelo detector. Uma vez que determinadas amostras têm poros com superfícies são mais rugosas e granulares, a energia que é reemitida pelas amostras após serem atingidas pelo feixe de cargas carregadas, deve ser diferente para cada amostra, dependendo da disposição dos grãos que estão recebendo a radiação.

Apesar das adversidades da análise em Meios Porosos, foram levantadas as composições das superfícies observadas por MEV. Na **Tabela 5** são destacados os átomos que apresentaram uma fração maior que 0.5 % da composição, por ser o intervalo de confiança do equipamento.

**Tabela 5** – Composição química observada por EDS das regiões em que foram extraídas as imagens de MEV. Nota-se que a fração mensurada por MEV/EDS cobre uma região restrita das amostras, sendo mensurada a composição de algumas unidades de grãos.

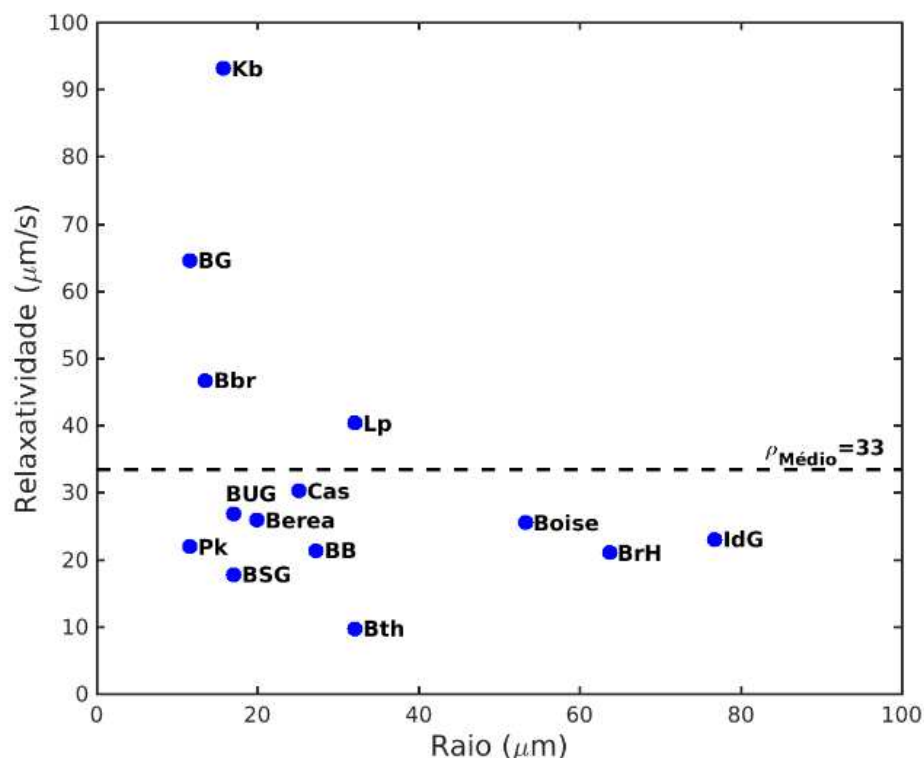
	BG	BUG	Berea	Boise	BrH	IdG
Si (%)	28,6	26,6	39,3	30,9	33,7	35,3
O (%)	56,1	52,3	57,3	57,4	60,0	56,1
Fe (%)	3,6	1,2	0,7	2,7	1,3	1,7
Al (%)	6,5	8,7	1,8	4,9	3,1	3,9
K (%)	1,9	10,9	0,6	1,7	1,9	1,4
[Zn, Mg, Ca, Mn] (%)	3,3	0,3	0,3	2,4	0	1,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como esperado a composição é em maior parte composta por **Si** e **O**, oriundos do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Além disso, todas as amostras apresentaram átomos de **Fe** na composição, assim como

outros átomos paramagnéticos (Al, K). A amostra BG se destaca por apresentar a maior concentração de Fe. Nota-se que a fração mensurada por MEV/EDS é referente a regiões restritas das amostras, apenas algumas unidades de grãos. Para maiores conclusões e correlação entre a composição e, por exemplo, a relaxatividade superficial, seria necessária uma maior varredura e em diferentes escalas. No entanto, as suposições a respeito da composição dos meios porosos em função da sedimentação das mesmas são plausíveis e discutidas por outros autores, assim como uma heterogeneidade da relaxatividade superficial é esperada.<sup>72,74-75</sup>

Para explorar suposição de ser um efeito oriundo do método computacional, optou-se por estimar a relaxatividade para um grupo mais amplo de amostras. Na **Figura 39** são apresentadas as relaxatividades magnéticas em função do raio estimado pelo modelo de *Random Walk*. Este conjunto é composto por 14 amostras que, em ordem crescente com relação ao seus tamanhos característicos de poros, são: Parker (Pk), Bandera Gray (BG), Bandera Brown (Bbr), Kirby (Kb), Berea Upper Gray (BUG), Berea Sister Gray (BSG), Berea, Castlegate (Cas), Buff Berea (BB), Bentheimer (Bth), Leopard (Lp), Boise, BriarHill (BrH) e Idaho Gray (IdG). As relaxatividade magnéticas e os raios característicos foram estimados a partir da simulação da RMN por *Random Walk* e seguindo o mesmo protocolo apresentado anteriormente.



**Figura 39** – Relaxatividade em função do raio característico dos poros. A relaxatividade e raio foram estimados a partir da simulação de RMN por *Random Walk* em Rochas Digitais.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Do conjunto de 14 amostras, a maioria destas (10 amostras) apresentaram uma relaxatividade magnética menor que 30  $\mu\text{m/s}$ , sendo que apenas quatro apresentaram a relaxatividade entre 40 e 100  $\mu\text{m/s}$ . As seis amostras de menores raios (Pk, BG, Bbr, Kb, BUG e BSG), que variam de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , possuem relaxatividades entre 20 e 100  $\mu\text{m/s}$ . A partir destes dados, é possível dizer que os métodos propostos não induzem uma correlação direta entre a relaxatividade magnética estimada e os tamanhos dos poros característicos. Assim como, nota-se que as amostras com maiores relaxatividades são as que possuem os menores poros, desta forma, uma das etapas futuras será a caracterização destas amostras, de modo a analisar a relação entre as propriedades petrofísicas e a relaxatividade das mesmas. Os valores das relaxatividades e raios estimados podem ser encontrados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Raio dos poros maiores, e as relaxatividades magnéticas estimadas para o conjunto de arenitos caracterizados pelo método de simulação de RMN por *Random Walk* em Meios Porosos Digitais.

	Pk	BG	Bbr	Kb	BUG	BSG	Berea	Cas	BB	Bth	Lp	Boise	BrH	IdG
<b>R (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	12	12	14	16	17	17	20	25	27	32	32	53	64	77
<b><math>\rho</math> (<math>\mu\text{m/s}</math>)</b>	22	65	47	93	27	18	26	30	21	10	40	25	21	23

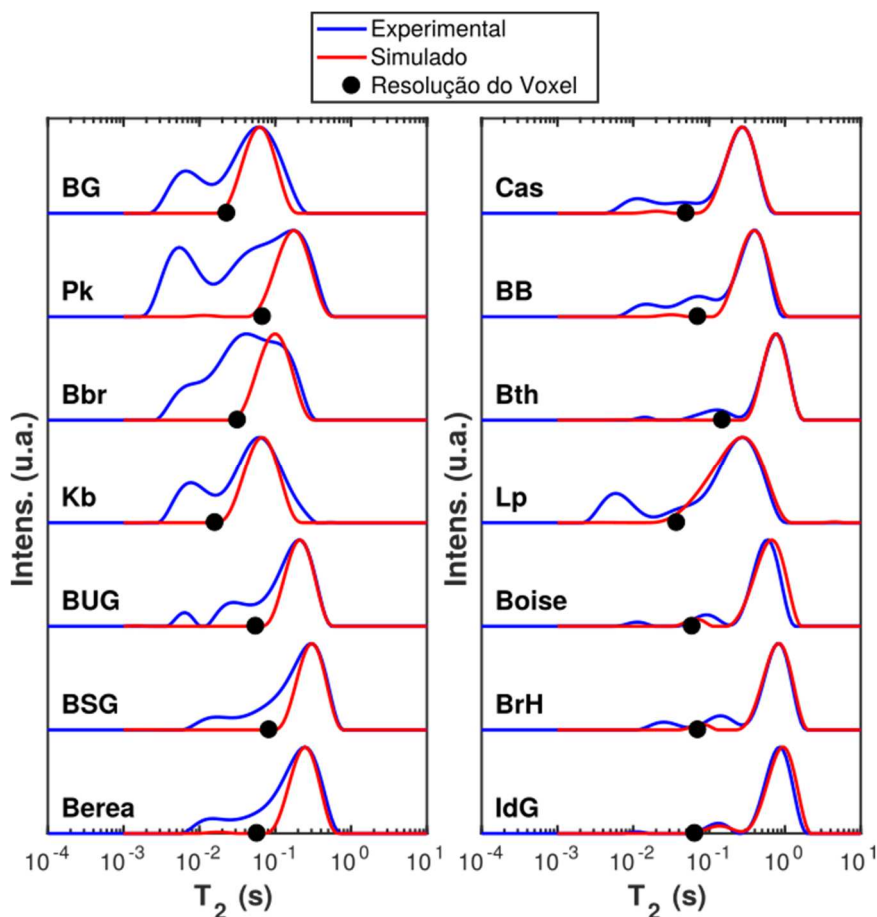
Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez estimada a relaxatividade, foram simuladas novamente as distribuições de tempos de relaxação, uma vez que a presença de determinados tempos está diretamente relacionada a morfologia do meio poroso digital e a relaxatividade superficial imposta. Assim como para as esferas de vidro, para determinar a relaxatividade, é imposta uma relaxatividade fixa (por exemplo, 20  $\mu\text{m/s}$ ) e calcula-se a distribuição de raios. Vale ressaltar que o raio do maior poro possui uma menor variação para diferentes relaxatividades quando estimado a partir das equações 20 e 21. No entanto, picos referentes a modos normais ou determinadas restrições do meio poroso são diretamente influenciados pela relaxatividade, tal como observado para o caso da amostra esferas de vidro sinterizadas, **Figura 30**.

Na **Figura 40** são mostradas as distribuições dos tempos de relaxação transversal, experimentais e simulados, para o conjunto de 14 arenitos caracterizados. Os picos com tempos de relaxação mais longos são bem correlacionados para todas as amostras, uma vez este foi o tempo utilizado para determinar a relaxatividade superficial.

Foram utilizados diferentes parâmetros de regularização na transformada de Laplace para os dados simulados e experimentais, visto que ambos possuem ruídos distintos. No entanto, o parâmetro não foi variado para as diferentes amostras. Vale ressaltar que, ao otimizar a correlação dos tempos mais intensos, a largura das distribuições obtidas também foi semelhante,

com destaque para amostra Idaho Gray, que apresenta três picos na distribuição de  $T_2$  experimental, e os mesmos picos são reproduzidos na distribuição simulada. Neste caso, é possível supor que os menores tempos de relaxação desta distribuição são oriundos de modos normais, uma vez que estes poros estão muito abaixo da resolução do meio poroso digital.



**Figura 40** – Distribuições dos tempos de relaxação, experimentais e simulados, do conjunto de 14 arenitos utilizados para caracterização. Os tempos mais longos de  $T_2$  estão superpostos, uma vez que estes foram utilizados para determinar a relaxatividade superficial. Além disso, a largura dos picos é igualmente reproduzida pela simulação, apesar de ser diferente o parâmetro de regularização da inversa de Laplace para o caso experimental e simulado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 8.4.6 MODELO DE PERMEABILIDADE POR RMN

Sabe-se que os tempos de relaxação são correlacionados diretamente com o tamanho dos poros e, portanto, espera-se que exista também uma correlação com a permeabilidade do meio. Dado isto, **Kenyon et al.**<sup>76</sup> (1988), analisaram um conjunto de 60 rochas, e definiram uma relação entre permeabilidade, porosidade e tempos de relaxação, dado por:

$$K_{SDR} = a\Phi^4 T_1^2, \quad (71)$$

onde  $\phi$  é a porosidade da rocha, e  $a$  é um parâmetro dependente da formação, estipulado ser da ordem de 4 para arenitos e 0,04 para carbonatos.<sup>41, 71</sup>

A relação proposta considera os tempos de relaxação, e não o raio propriamente dito, uma vez é difícil estimar a relaxatividade magnética durante a perfilagem do poço. No entanto, uma vez estimada, esta pode ser adicionada ao modelo, tal como discutido por **Kenyon** et al.<sup>76</sup>

Souza<sup>71</sup> analisou o comportamento do modelo adicionando a relaxatividade magnética. Para a análise foram selecionadas rochas de arenitos e carbonatos, e determinado os valores do coeficiente  $a$  e dos expoentes  $b$  e  $c$ , considerando a seguinte equação:

$$K_\rho = a\Phi^b (\rho_2 T_{2,LM})^c, \quad (72)$$

onde  $T_{2,LM}$  é a média geométrica (ou logarítmica) da distribuição de tempos de relaxação, determinada por:

$$\log(T_{2,LM}) = \frac{\sum \log(T_{2,i}) I_i}{\sum I_i}, \quad (73)$$

onde  $I_i$  é a intensidade para cada  $T_i$  determinado pela Transformada Inversa de Laplace.

Na Tabela 7 são apresentados os valores da permeabilidade a gás, considerada como a medida experimental padrão.

**Tabela 7** – Valores da permeabilidade a gás  $K_{exp}$ , medida para o conjunto de 14 arenitos.

	Pk	BG	Bbr	Kb	BUG	BSG	Berea	Cas	BB	Bth	Lp	Boise	BrH	IdG
<b><math>K_{exp}</math> (mD)</b>	11	10	63	62	85	80	121	269	275	386	327	443	476	424

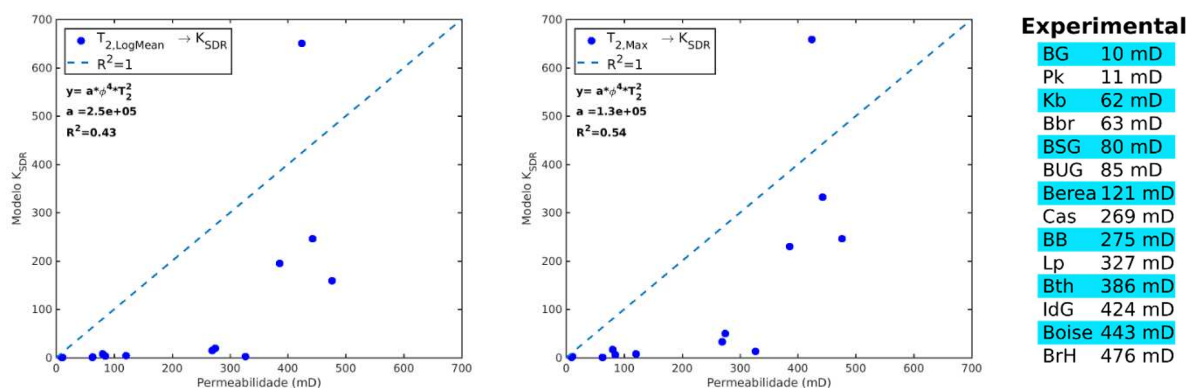
Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 41** traz a correlação entre a permeabilidade a gás e o modelo  $K_{SDR}$ . **Souza**,<sup>71</sup> assim como descrito por **Dunn**,<sup>41</sup> utilizaram o  $T_{2,LM}$  para o ajuste dos modelos, enquanto que **Kenyon**,<sup>76</sup> propôs modelos com diferentes definições do tempo de relaxação aplicado no modelo, sendo um deles, o tempo de relaxação mais longo ( $T_{Max}$ ), referentes aos maiores poros do meio poroso. Desta forma, otimizamos o ajuste considerando ambas abordagens. Foram

obtidos:  $a = 2,5 \times 10^5$  para  $T_{2,LM}$  e  $a = 1,3 \times 10^5$  para  $T_{Max}$ , e os coeficientes de determinação foram  $R_{LM}^2 = 0,43$  e  $R_{Max}^2 = 0,54$ . O coeficiente de determinação é dado pelo quadrado do coeficiente de correlação de Person -  $R^2$ . O fator  $10^5$  do parâmetro  $a$ , deve-se principalmente a definição dos parâmetros de porosidade ( $\phi$ ) e  $T_2$ , definidos neste trabalho por serem de 0 a 1, e definidos em segundos, respectivamente. Outros trabalhos definem estes parâmetros em unidade de porcentagem e milissegundos.

A partir das figuras, observa-se que o modelo  $K_{SDR}$  não apresentou uma boa estimativa da permeabilidade para este conjunto de amostras. A variação observada para a relaxatividade magnética deste conjunto de amostras, variando de  $10 \mu\text{m/s}$  para Bentheimer e  $90 \mu\text{m/s}$  para Kirby, é um dos pontos a serem considerados que podem explicar esta baixa correlação.

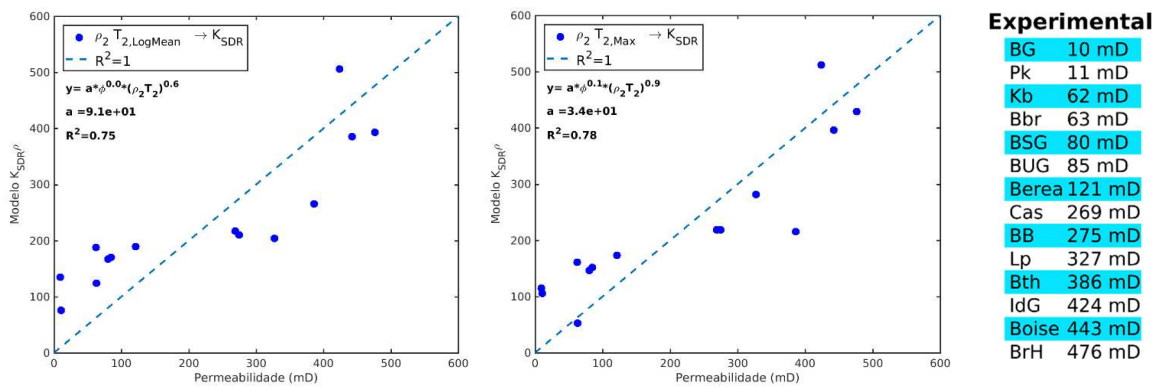
Considerando casos de rochas da mesma formação em que a dispersão da relaxatividade magnética seja baixa, ou seja, aproximadamente constante, têm-se que o  $\rho$  pode ser incorporado no fator  $a$  do modelo. E a variabilidade do tamanho dos poros será definida pela variabilidade do  $T_2$ . Neste caso, para o conjunto de amostras selecionados neste trabalho, espera-se que a relaxatividade seja um fator necessário.



**Figura 41** – Correlação entre o modelo de  $K_{SDR}$  e a permeabilidade medida para um conjunto de 14 arenitos. Aplicou-se os valores de  $T_{2,LM}$  e  $T_{Max}$  para avaliar o modelo, apresentando valores de  $R_{LM}^2 = 0,43$  e  $R_{Max}^2 = 0,54$ , respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

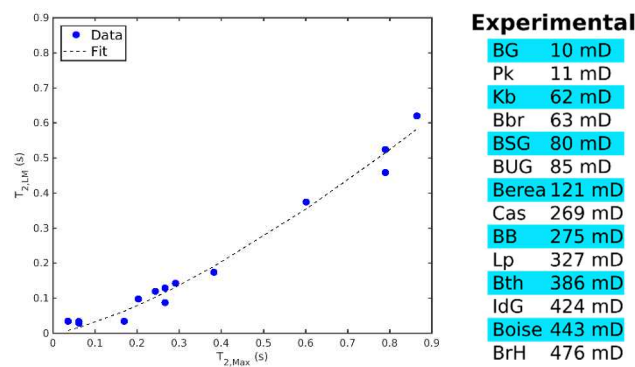
A **Figura 42** traz a correlação entre a permeabilidade a gás e o modelo em que a relaxatividade magnética é incorporada. Neste caso são ajustados o parâmetro de amplitude  $a$ , e os expoentes  $b$  e  $c$ . Considerando o  $T_{2,LM}$ , foram obtidos  $a = 91, b = 0$  e  $c = 0,6$ , com  $R_{LM}^2 = 0,75$ . Para  $T_{Max}$ , foram obtidos  $a = 34, b = 0,1$  e  $c = 0,9$ , com  $R_{LM}^2 = 0,78$ . Em ambos os casos, o expoente ótimo da porosidade é determinado próximo de zero, de tal forma que a permeabilidade apresenta ser fortemente correlacionada ao tamanho dos poros.



**Figura 42** – Correlação entre o modelo de permeabilidade, considerando a relaxatividade magnética e a permeabilidade a gás. Aplicou-se os valores de  $T_{2,LM}$  e  $T_{Max}$  para avaliar o modelo, apresentando valores de  $R_{LM}^2 = 0,75$  e  $R_{Max}^2 = 0,78$ , respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando o termo proporcional ao raio dos poros, as duas aproximações apresentaram expoentes diferentes. Se analisado a variação do  $T_{2,LM}$  em função do  $T_{Max}$  para as diferentes amostras, observa-se que a relação não é linear e, aplicando um ajuste de potência, tem-se:  $T_{2,LM} = 0,71 * T_{2,Max}^{1,37}$ . Desta forma, é esperado que o expoente seja dependente da definição do tempo de relaxação utilizado.



**Figura 43** –  $T_2$  máximo vs  $T_2$  a partir da média logarítmica, para o conjunto de arenitos selecionados.

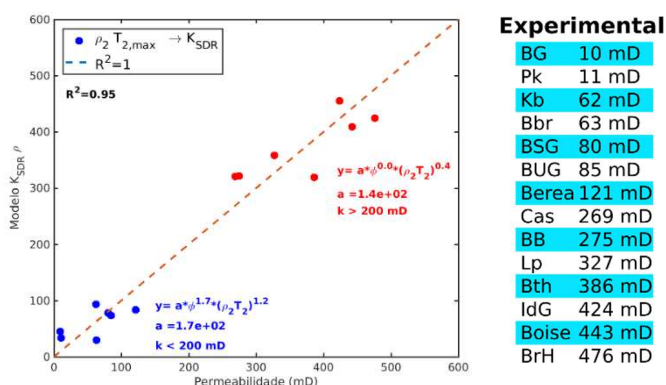
Fonte: Elaborada pelo autor.

Adicionalmente, observou-se a separação das amostras em dois grupos, o grupo A com permeabilidade menor que 200 mD e o grupo B com permeabilidade maior. O grupo A apresentou uma permeabilidade superestimada pelo modelo, enquanto que o grupo B teve sua permeabilidade subestimada. Seguindo este raciocínio, escolheu-se determinar os coeficientes para estes diferentes regimes, dado por:



$$K_{\rho} = a_{1,2} \Phi^{b_{1,2}} (\rho_2 T_2)^{c_{1,2}} \begin{cases} a_1, b_1, c_1 \rightarrow \text{se } K < 200 \text{ mD}; \\ a_2, b_2, c_2 \rightarrow \text{se } K > 200 \text{ mD}; \end{cases} \quad (74)$$

Na **Figura 44** são apresentadas as correlações do modelo para os dois grupos, e o coeficiente de determinação calculado considerando este modelo. Neste caso considerou-se apenas o valor de  $T_{\text{Max}}$ . Para o grupo A, foram obtidos:  $a_1 = 1700, b_1 = 1,7$  e  $c_1 = 1,2$ . Enquanto que para o grupo B,  $a_2 = 1400, b_2 = 0$  e  $c_2 = 0,4$ . O coeficiente de determinação obtido foi de  $R^2 = 0,96$ , no entanto, uma vez que o sistema é segmentado em dois grupos, é esperado que este coeficiente aumente. Para exemplificar, consideremos o caso extremo, em que o conjunto inicial de  $N$  amostras seja particionado em  $N$  grupos. Determinar um ajuste para cada ponto, resultaria em um  $R^2$  final de 1. Desta forma, são apresentados também os coeficientes de correlação para cada grupo, que são de  $R^2 = 0,45$  e  $R^2 = 0,65$  para os grupos A e B, respectivamente.

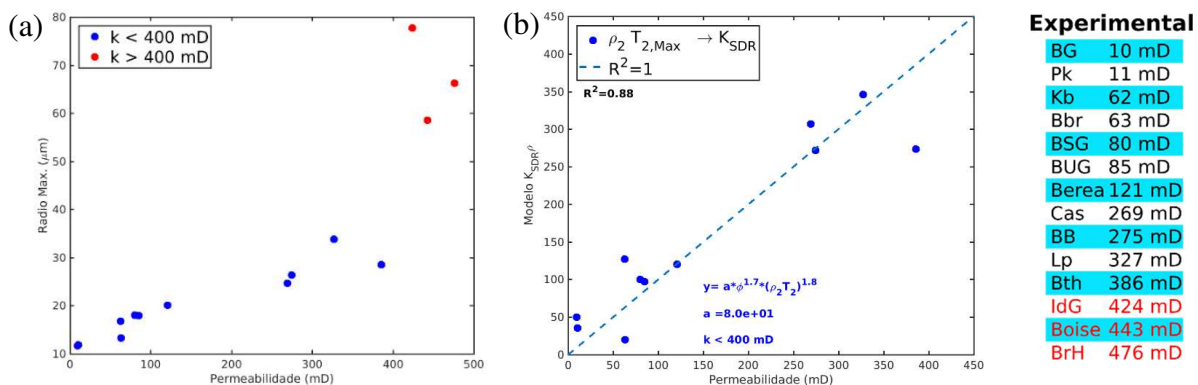


**Figura 44** – Análise da correlação entre o modelo de permeabilidade por RMN e a permeabilidade a gás, para dois grupos, grupo A ( $k < 200$  mD) e grupo B ( $k > 200$  mD). Utilizou-se o valor de  $T_{\text{Max}}$  para avaliar o modelo, apresentando valores de  $R_{LM}^2 = 0,96$  considerando as 14 amostras, e  $R^2 = 0,45$  e  $R^2 = 0,65$  para os grupos A e B, individualmente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o conjunto de amostras selecionadas, em que a relaxatividade magnética superficial tem uma grande variação, demonstra-se que a relaxatividade é um importante parâmetro para se determinar, ao menos, a ordem de grandeza da permeabilidade. Considerando os subgrupos, observou-se que as amostras do grupo A apresentaram uma forte dependência da permeabilidade com a porosidade e tamanho característico de poros, enquanto que o grupo B, apresentou uma dependência direta com o tamanho dos poros e uma tendência a não depender da porosidade.

Considerando a dependência observada entre a permeabilidade e o tamanho dos maiores poros, apresenta-se na **Figura 45.a**, o raio do maior poro *vs.* a permeabilidade a gás. Nota-se que amostras com  $K_{gás} < 400 \text{ mD}$ , apresentaram a tendência de quanto maior o raio, maior a permeabilidade, seguindo uma lei de potência. No entanto, três amostras com  $K_{gás} > 400 \text{ mD}$ , apresentaram a permeabilidade relativamente baixa, se considerada esta tendência. Na **Figura 45.b**, mostra-se a correlação entre a permeabilidade estimada por RMN e a permeabilidade a gás, para o conjunto de amostras com  $K_{gás} < 400 \text{ mD}$ . Foram calculadas as potências para o modelo de permeabilidade e obteve-se:  $a = 80, b = 1,7$  e  $c = 1,8$ , e  $R_{Max}^2 = 0,88$ . Os coeficientes, obtidos quando limitada a análise para as amostras que apresentaram uma tendência entre raio e permeabilidade, se assemelham aos coeficientes obtidos pelo método por Intrusão de Mercúrio, comumente referenciado na indústria do petróleo  $R_{35}$ .



**Figura 45** – (a) Correlação entre Raio e Permeabilidade a gás. Nota-se que as três amostras com maiores raios não seguem a mesma tendência que as demais. (b) Correlação entre Permeabilidade estimada por RMN e a Permeabilidade a gás para o conjunto de amostras com mesma tendência entre raio e permeabilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A porosimetria por Intrusão de Mercúrio permite estimar diversas propriedades do meio poroso, entre elas a distribuição do tamanho de gargantas. Winland (1980)<sup>77</sup> e Pittman (1992),<sup>78</sup> utilizando um conjunto com centenas de amostras, determinaram uma equação denominada *equação de Winland-Pittman* ( $R_{35}$ ),<sup>79</sup> e é descrita por:

$$K_{R_{35}} = 0,3 \left( \Phi^{1,5} \right) \left( R_{35}^{1,7} \right), \quad (75)$$

como o raio do poro é determinado em função da saturação da amostra por mercúrio,  $R_{35}$  é o raio do poro ou garganta em micrômetro para 35% de saturação de mercúrio. Nesta forma de

representação os expoentes estão aproximados com uma única casa decimal, mas, em geral, esta equação é citada em sua forma expandida:

$$\log(R_{35}) = 0,732 + 0,588 \log(K_{gás}) - 0,864 \log(\phi). \quad (76)$$

Para o modelo de *Winland-Pittman*, o coeficiente  $a$  não depende da formação da rocha, no entanto, espera-se que este seja escalonado de acordo com o raio utilizado no modelo, uma vez que a RMN se relaciona o tamanho característico dos poros, e a intrusão de mercúrio o tamanho das gargantas.

Em 2017, Mesquita<sup>80</sup> obteve a relaxatividade através da correlação entre os dados de RMN e de intrusão de mercúrio, e investigou a mesma correlação mencionada acima entre a permeabilidade a gás e o modelo de RMN incluindo a relaxatividade. Neste caso, utilizando o  $T_{2,LM}$ , assim como os termos de porosidade e relaxação em unidades diferentes das utilizadas neste trabalho, foram obtidos  $a \cong 8000$ ,  $b = 1,8$  e  $c = 2$ , com uma significativa melhora na correlação,  $R^2 = 0,94$ , em conjunto de amostras de arenitos e carbonatos.

É importante destacar que foi utilizado um conjunto maior de amostras e, portanto, não é possível comparar os coeficientes de  $R^2$ . No entanto, por ambos apresentarem um alto valor de correlação, é possível presumir que se utilizado o mesmo método para obter a relaxatividade magnética, microCT ou injeção de mercúrio, se ambas apresentarem a mesma tendência, apenas o expoente  $c$  do modelo deverá sofrer alguma variação.

## 8.5 DIFUSÃO RESTRITA E TORTUOSIDADE

Através das últimas considerações, é possível concluir que a permeabilidade está diretamente relacionada à porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros do meio poroso, neste caso, conectados. No entanto, para um meio poroso formado por inúmeros poros, é sensato supor que a conexão destes poros seja igualmente importante. Na literatura existem diferentes formas de extrair e caracterizar a conexão dos poros. Uma destas baseia-se em estimar a tortuosidade. A tortuosidade não depende exclusivamente da morfologia do meio poroso, mas também do mecanismo de transporte e, no caso da RMN, define-se a tortuosidade difusiva,  $\tau_d = D_0/D_r$ .<sup>67</sup>

Através da RMN é possível mensurar o coeficiente de difusão das moléculas no meio poroso e acompanhar sua evolução para diferentes tempos de difusão. Mitra *et. al*<sup>48</sup> mostram

que a evolução da difusão está diretamente relacionada a razão superfície e volume dos poros. Considerando o formalismo apresentado por Brownstein e Tarr<sup>2</sup>, esta relação pode ser reescrita em função da relaxatividade magnética superficial e dos tempos relaxação. Desta forma, conhecendo as curvas de correlação  $D \times T_2$ , é possível determinar a relaxatividade magnética superficial. Na secção 3.4.2, discutimos esta dependência e mencionamos o método proposto por **Luo et al.**<sup>3</sup> para determinar a relaxatividade superficial magnética a partir de múltiplos mapas de correlação  $D \times T_2$ . Em uma tradução literal do título do trabalho, tem-se um método robusto para determinar a relaxatividade superficial a partir dos mapas de  $D \times T_2$ . No entanto, o método baseia-se em determinar quatro parâmetros: a relaxatividade superficial magnética ( $\rho$ ), coeficiente de difusão livre do fluido  $D_0$ , fator de escala ( $k$ ) e o inverso da tortuosidade ( $\alpha$ ).

Utilizando o formalismo apresentado na secção 0 é possível simular os dados de RMN referentes aos experimentos de difusão. Com a possibilidade de definir a relaxatividade magnética superficial do Meio Poroso Digital, propomos analisar a eficiência do método de **Luo et al.**<sup>3</sup> para estimar a relaxatividade magnética dentro de um intervalo de 10 a 100  $\mu\text{m/s}$ . Além disso, é possível extrair diretamente o coeficiente de difusão dos pacotes de spins, uma vez que as posições das partículas são conhecidas. Desta forma, é possível comparar os parâmetros extraídos a partir da dinâmica das moléculas, daqueles determinados através dos dados simulados de RMN.

Experimentalmente, a relaxação longitudinal é um limitante para mensurar o coeficiente de difusão para longos tempos de difusão. Uma vez que a tortuosidade é diretamente relacionada ao coeficiente de difusão para um tempo muito longo, decidiu-se por *desligar* a relaxação longitudinal e, desta forma, avaliar o método diretamente. A análise do impacto da relaxação longitudinal, assim como a influência dos parâmetros definidos durante o processamento do sinal, será realizada em trabalhos futuros.

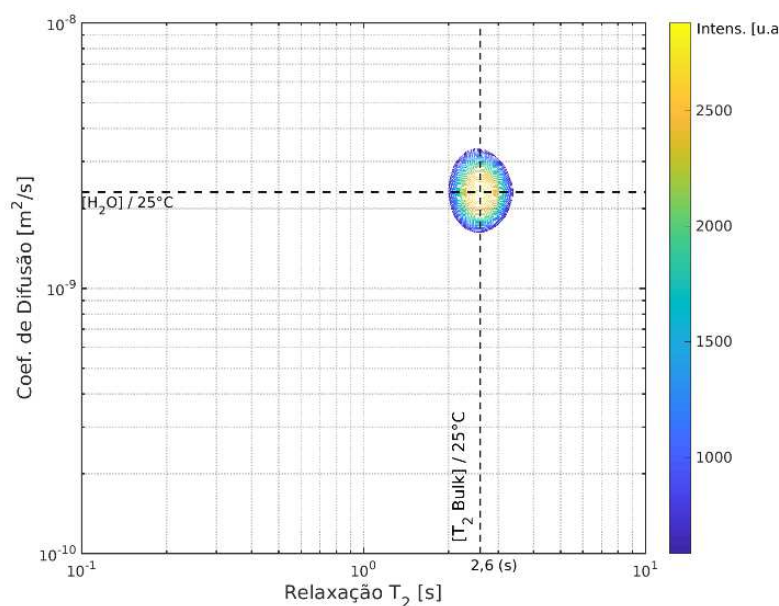
### **Coefficiente de Difusão do Fluido Livre por dados simulados de RMN**

Antes de analisar o coeficiente de difusão em um meio poroso, escolheu-se avaliar o caso onde os pacotes de spins difundem livremente (sem restrições) pelo espaço. Neste caso, será considerada fluido saturante sendo água, à temperatura de 25°C, define-se o coeficiente de difusão livre da água,  $D_0 = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , assim como a relaxação transversal de 2,6 s.

Os parâmetros referentes ao experimento de PFG, foram definidos seguindo valores iguais ou próximos aos utilizados por **Luo et al.**<sup>3</sup> no trabalho seminal do modelo. A intensidade

máxima do gradiente magnético aplicado é de  $50 \text{ Gauss/cm}$ , por um intervalo  $\delta = 4 \text{ ms}$ . De acordo com a sequência PFG utilizada por RMN e ilustrada na **Figura 10**, os pacotes de spins difundem durante o intervalo  $\Delta$  entre os dois pulsos de gradiente aplicado, e definido igual à  $25 \text{ ms}$ , neste caso.

O mapa de correlação  $D \times T_2$  simulado sob estas condições, é apresentado na **Figura 46**. Observa-se que, tanto o tempo de relaxação do fluido livre, quanto seu coeficiente de difusão, são determinados corretamente pela técnica simulada de RMN.



**Figura 46** – Mapa simulado da correlação  $D \times T_2$  para o caso de fluido livre. Considerando o caso da água em temperatura ambiente, foram definidos:  $D_0 = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $T_2 = 2,6 \text{ s}$ . Observa-se que a simulação é capaz de reproduzir a correlação  $D \times T_2$  para o caso de fluido livre.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### Coefficiente de Difusão Restrita por RMN

O principal interesse das primeiras simulações dos mapas de  $D \times T_2$  é verificar a eficiência o método em determinar os parâmetros de relaxatividade magnética superficial, bem como da tortuosidade do meio poroso. Isso por que, muito se discute a respeito das limitações experimentais e impostas pela dinâmica do sistema, que dificultam ou inviabilizam mensurar a tortuosidade.<sup>81</sup>

Em geral, a tortuosidade é definida como um parâmetro médio do meio poroso. No caso difusivo, a tortuosidade é definida pela razão  $D_0/D(\Delta)$ , onde  $\Delta$  é o tempo de difusão, que deve ser suficientemente longo para que os deslocamentos das moléculas do fluido sejam afetados

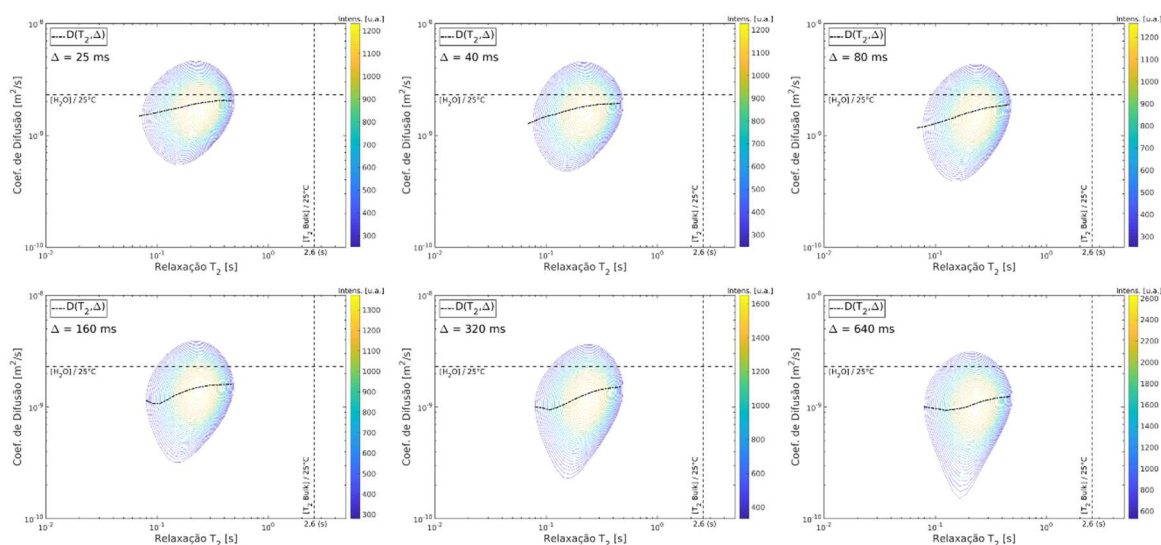
pela tortuosidade do meio. Portanto, dado o objetivo de analisar a eficiência do método proposto por **Luo et al.**,<sup>3</sup> escolheu-se por, primeiramente, definir o sistema sob uma condição ideal.

Experimentalmente, durante o tempo em que os núcleos difundem, simultaneamente ocorre a relaxação longitudinal, sendo esta, uma das limitações para medir longos tempos de difusão. Além disso, para longos tempos de difusão, espera-se que a relação sinal/ruído seja comprometida e, considerando isto durante o processamento dos dados, a minimização do ajuste é ponderada pela intensidade de sinal, Eq. 38.

Dado que na simulação tem-se o controle sobre os efeitos de relaxação, definiu-se por *desligar* a relaxação longitudinal durante a etapa de difusão. Desta forma, busca-se verificar qual é o tempo mínimo de difusão a ser considerado para inferir os parâmetros citados. Nota-se que o coeficiente de difusão do fluido livre não foi tratado como um parâmetro de ajuste, sendo considerado fixo.

A análise foi aplicada para diferentes relaxatividades superficiais magnéticas, de 10 a 100  $\mu\text{m/s}$ , verificando-se assim a eficiência do método quanto à ordem de magnitude da relaxatividade magnética. Os dados foram simulados a partir da morfologia da Berea como condição de contorno, além de manter as condições da água, onde  $D_0 = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $T_2 = 2,6 \text{ s}$ . Os parâmetros *experimentais* da simulação foram mantidos equivalentes aos utilizados para o fluido livre: 50 *Gauss/cm* e  $\delta = 4 \text{ ms}$ . Para os múltiplos mapas de correlação  $D \times T_2$ , escolheu-se os tempos de difusão  $\Delta$  iguais à 25, 40, 80, 160, 320 e 640 ms. Dado que a evolução da magnetização é definida pela Eq. 36, para manter a mesma amostragem do sinal para os diferentes tempos de difusão, o parâmetro  $(g\delta\Delta)^2$  deve ser mantido constante. Desta forma, a intensidade do gradiente aplicado  $g$  varia juntamente com  $\Delta$ .

A **Figura 47** traz os mapas de correlação  $D \times T_2$  para os diferentes tempos de difusão  $\Delta$  e relaxatividade superficial magnética fixa  $\rho_2 = 30 \mu\text{m/s}$ . Para cada tempo  $\Delta$ , calcula-se o coeficiente de difusão médio,  $\langle D(\Delta, T_2) \rangle$ , para cada tempo de relaxação  $T_2$ , definido pela Eq. 37. Observa-se que, quanto maior o tempo  $\Delta$ , maior deve ser a restrição sentida pela molécula durante a difusão e, portanto,  $D(t)$  tende a ser menor.

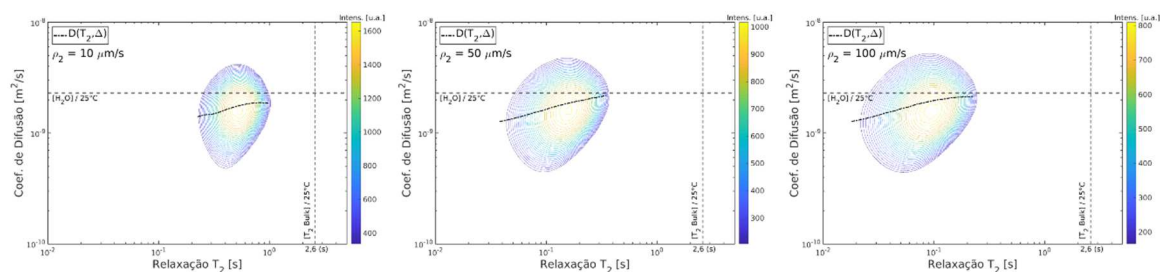


**Figura 47** – Mapa de correlação  $D \times T_2$  para diferentes tempos de difusão ( $\Delta$ ) e relaxatividade superficial magnética  $\rho_2 = 30 \mu\text{m/s}$ . Observa-se que a difusão aparente tende a ser menor para maiores tempos de difusão, característica típica da difusão restrita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como nos casos unidimensionais, a escolha do parâmetro de regularização da Transforma de Laplace não é bem determinado, podendo ser um fator determinante para o processamento dos dados. Neste caso, escolheu-se o parâmetro tal que as curvas  $\langle D(\Delta, T_2) \rangle$  fossem suaves, no entanto, segue como uma das perspectivas futuras deste trabalho definir uma estratégia para determinar o parâmetro de regularização, ou ainda, como determinar as curvas de  $\langle D(\Delta, T_2) \rangle$  independente da regularização imposta pela transformada.

Na **Figura 48** observa-se os mapas de correlação  $D \times T_2$  para um tempo de difusão fixo, e três diferentes relaxatividades, para ilustrar a evolução do mapa  $D \times T_2$  para diferentes relaxatividades. Neste caso, observa-se o deslocamento dos tempos de relaxação para tempos mais curtos, tal como o observado no caso unidimensional.

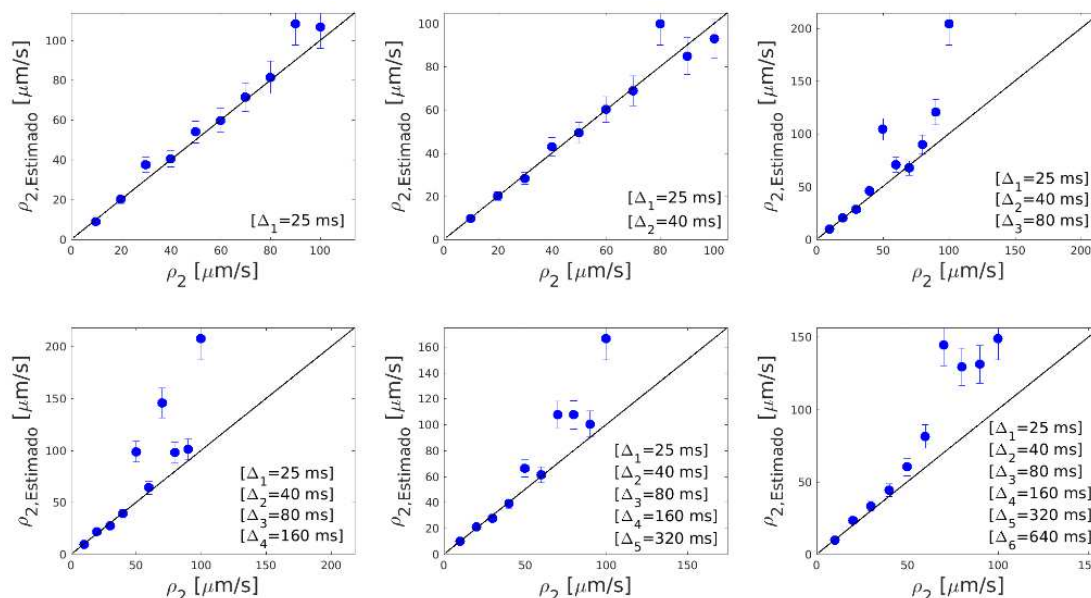


**Figura 48** – Mapa de correlação  $D \times T_2$  para diferentes relaxatividades superficiais magnéticas ( $\rho_2$ ) e tempo de difusão de  $\Delta = 40 \text{ ms}$ . Neste caso, observa-se o deslocamento da relaxação  $T_2$  para tempos mais curtos, quanto maior  $\rho_2$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das curvas de  $\langle D(\Delta, T_2) \rangle$  é possível fazer o ajuste e estimar os parâmetros. A **Figura 49** traz a relaxatividade magnética superficial estimada, considerando a análise de  $n$  múltiplos mapas de correlação  $D \times T_2$ . Considerando um único mapa de correlação, onde  $\Delta = 25 \text{ ms}$ , observa-se que a relaxatividade superficial determinada, em geral, está dentro da barra de 10% de variação. Este comportamento se mantém quando utilizado os mapas com  $\Delta = [25, 40] \text{ ms}$ , no entanto, utilizando um conjunto de mapas de correlação com tempos de difusão mais longos, a relaxatividade estimada tende a divergir para  $\rho_2 > 40 \mu\text{m/s}$ . Nota-se que neste caso não existe a relaxação longitudinal e, portanto, os mapas de correlação para diferentes  $\Delta$  deve ter o mesmo peso no ajuste.

Desta forma, umas das suposições é de que para tempos curtos de  $\Delta$ , onde o coeficiente de difusão é diretamente proporcional a razão  $S/V$ , Eq. 33, a dependência com a relaxatividade seja predominante. Portanto, considerando o regime para tempos curtos de difusão, o ajuste é regido predominantemente pelo termino da relaxatividade magnética. No entanto, é preciso verificar o comportamento dos outros parâmetros neste regime.



**Figura 49** – Parâmetro  $\rho_2$  determinado pelo ajuste dos mapas de correlação  $D \times T_2$  considerando mapas com diferentes tempos de difusão  $\Delta$ . Observa-se que  $\rho_2$  apresenta um melhor ajuste para tempos curtos de difusão.

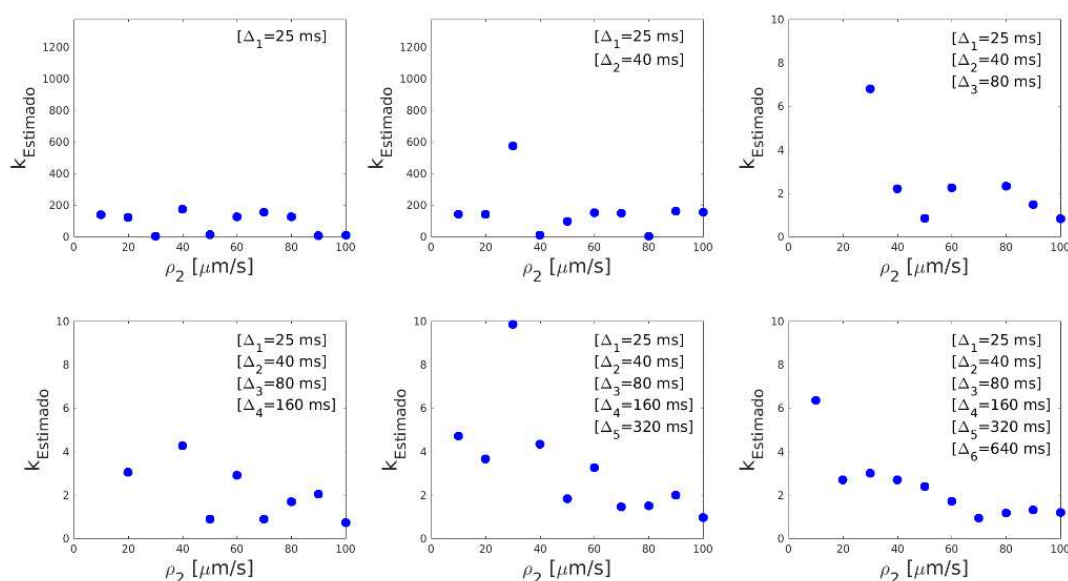
Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 50** observamos primeiramente o fator de escala  $k$ , que, de acordo com **Luo et al.**,<sup>3</sup> está relacionado a escala característica  $L_T$  de transição entre os regimes de tempos curtos e longos de difusão, e o tamanho do poro.  $k$  é um parâmetro a ser determinado e deve



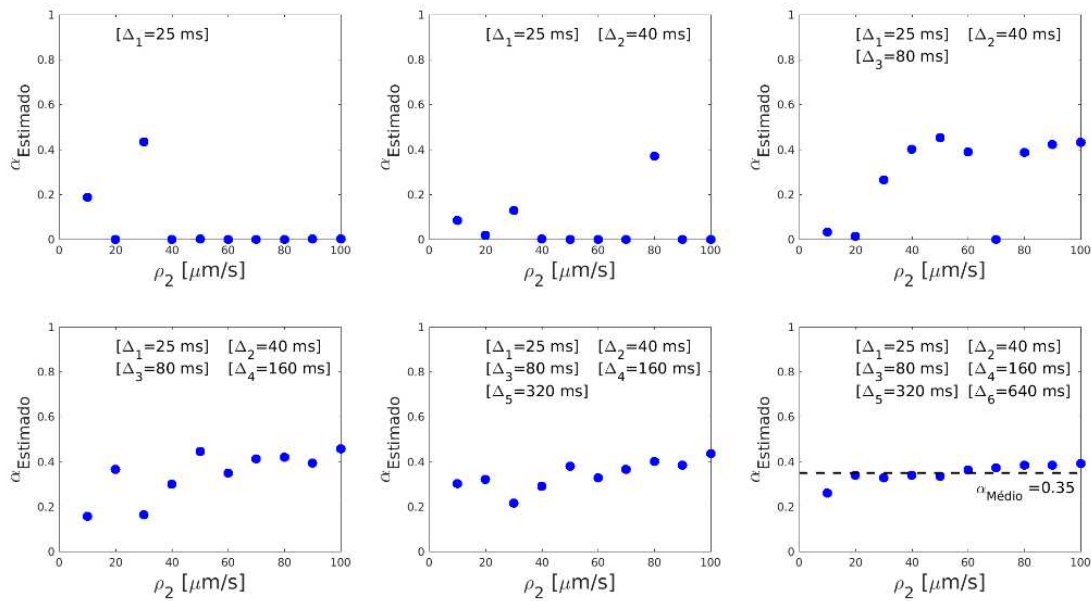
variar para cada morfologia, dependendo do empacotamento dos grãos e a conectividade dos poros. **Luo et al.**,<sup>3</sup> analisaram um conjunto de amostras, onde  $k$  variou entre 1,9 e 2,5. No caso apresentado na **Figura 50**, vemos que, considerando apenas o regime de tempos curtos de difusão, o parâmetro  $k$  tende a divergir, apresentando valor da ordem de  $10^2$  ou até mesmo  $10^3$ . A partir, de um nível *intermediário* dos tempos de difusão,  $\Delta = [25, 40, 80]$  ms, o parâmetro  $k$  é ajustado na ordem de 2 para  $\rho_2 \geq 40 \mu\text{m/s}$ . Ou seja, nos pontos em que  $k$  aparenta ser determinado a relaxatividade magnética tende a divergir. Para observar o regime em que  $k$  aparenta ser determinado, escolheu por apresentar os pontos para  $0 < k < 10$ , desta forma, os casos em que  $k$  diverge não são apresentados no gráfico.

Além da relaxatividade  $\rho_2$  e o fator de escala, é importante analisarmos também a tortuosidade que, por definição, deve ser diretamente relacionada ao tempo de difusão  $\Delta$  utilizado. A **Figura 51** traz a tortuosidade estimada, nas mesmas condições discutidas anteriormente. Observa-se que, novamente, para tempos curtos de difusão, sua determinação está comprometida. No entanto, neste caso, tal comportamento é esperado, uma vez que as partículas não se deslocaram suficientemente para serem influenciadas pela tortuosidade. Neste caso, seria esperado que a tortuosidade tenda a 1, ( $\alpha \rightarrow 1$ ), dado que, se tomada a média do deslocamento das partículas para curto tempo de difusão, a restrição é mínima e a difusão é próxima a de um fluido livre ( $\frac{D_0}{D(t)} = 1$ ). No entanto, pela equação de ajuste, Eq. 35, temos o fator  $(1 - \alpha)$  multiplicando o fator  $(1/k)^2$ , que deve ir mais rápido a zero para  $k$  maiores.



**Figura 50** – Parâmetro  $k$  determinado pelo ajuste dos mapas de correlação  $DxT_2$ . Considerando os valores estimados por **Luo et al.**,<sup>3</sup> os valores de  $k$  são apresentados dentro do intervalo  $[0; 10]$ . Desta forma, os casos em que  $k$  diverge, não aparecem no gráfico.

Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 51** – Parâmetro  $\alpha$  determinado pelo ajuste dos mapas de correlação  $DxT_2$  considerando mapas com diferentes tempos de difusão  $\Delta$ . Observa-se que  $\alpha$  é determinado para tempos longos de difusão, onde o deslocamento das partículas é influenciado pela tortuosidade do meio poros.

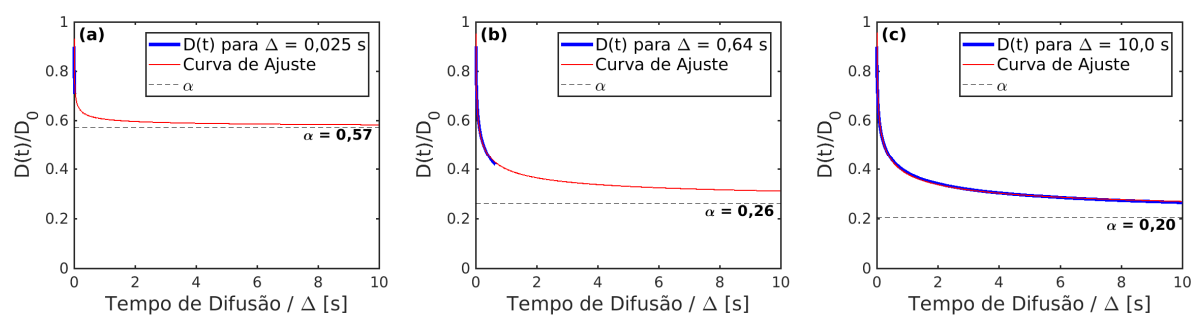
Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que a difusão das partículas é simulada concomitantemente aos mecanismos de relaxação, é possível aplicar o mesmo formalismo, a partir da Eq. 34, e estimar os parâmetros  $k$  e  $\alpha$  diretamente da dinâmica das partículas. Observa-se que, neste caso, não existe dependência com os parâmetros de RMN, uma vez que a Eq. 34 é determinada em função das propriedades morfológicas do meio poroso e da dinâmica de difusão. Portanto, considerando o Meio Poroso Digital, e analisando a evolução da difusão restrita para  $\Delta = 10$  s, determinou-se  $k = 10$  e  $\alpha = 0,2$ . Além destes, estimou-se a razão  $V/S = 6$ , utilizada na secção 8.4.5 para determinar a relaxatividade magnética.

A **Figura 52** traz o ajuste para a curva de difusão restrita simulada na Berea, semelhante ao apresentado na **Figura 38**. No entanto, aqui demonstramos o efeito do ajuste quando a curva de difusão com o tempo é truncada. Neste caso, truncamos a curva para  $\Delta$  igual a 25 e 640 ms. Considerando os dados de RMN, o ajuste da curva é feito para múltiplos mapas de  $DxT_2$  e, quando não incluídos os efeitos da relaxação longitudinal, para a função de ajuste todos os mapas apresentarão pesos  $w(\Delta, T_2)$  equivalentes. Desta forma, é esperado que o valor ótimo de  $\alpha$  para o ajuste proposto, esteja entre os valores 0,26 e 0,57 que foram determinados nos extremos.

Experimentalmente **Luo et al.**<sup>3</sup> determinaram para a Berea uma tortuosidade de 0,56, próxima daquela determinada quando considerado o menor tempo de difusão. Uma das suposições é que para o caso experimental, onde o efeito de  $T_1$  está presente, o ajuste é

ponderado pela intensidade do sinal de cada mapa de  $DxT_2$ , ou seja, privilegiando as curvas dos mapas com tempos de difusão mais curtos. Isso porque a relaxação  $T_1$  durante o tempo difusão age como um filtro do sinal. Desta forma, é plausível esperar que a tortuosidade seja superestimada.



**Figura 52** – Ajuste do coeficiente de difusão restrita em função do tempo de difusão. Escolheu-se três tempos de difusão para ajuste da curva, para ilustrar a dependência da tortuosidade ( $1/\alpha$ ) com a amostragem da difusão restrita.

**Fonte:** Elaborada pelo autor.



## 9 CONCLUSÕES

O trabalho apresentado nesta tese é resultado do projeto desenvolvido dentro do Programa de *Doutorado Acadêmico Industrial*, financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), realizado no âmbito do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo (IFSC/USP), em parceria com o Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes/Petrobras).

Atualmente, o principal tema de pesquisa do grupo LEAR consiste em aplicar a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), técnica não invasiva e aplicada *in situ* durante a perfuração de poços de petróleo, para compreender a interação entre fluidos e o meio de confinamento onde eles se encontram, sendo este um dos elos com o Cenpes/Petrobras. Dentro deste tema, desenvolvemos um modelo físico-computacional capaz de simular os sinais de RMN em Meios Porosos Digitais obtidos por Microtomografia Computadorizada de Raios-X.

A partir do modelo físico-computacional<sup>34</sup> apresentado nesta tese e publicado no *Journal of Magnetic Resonance*, hoje somos capazes de estimar a relaxatividade magnética superficial a partir da correlação entre os dados experimentais obtidos por RMN e os dados simulados a partir de Rochas Digitais. O conhecimento da relaxatividade magnética superficial permite a estimativa da distribuição dos tamanhos de poros do meio poroso, através da distribuição dos tempos de relaxação obtida por RMN.

A dinâmica das moléculas do fluido foi modelada de forma probabilística utilizando o método de *Random walk*, onde cada partícula computacional é interpretada como um pacote de spins e, conseqüentemente, uma quantidade macroscópica de magnetização que difunde através do meio poroso. Os efeitos de relaxação também foram tratados de forma probabilística, na qual as partículas computacionais são independentes umas das outras, e cada evento está relacionado às interações físicas das moléculas. A vantagem de as partículas serem independentes está na implementação das rotinas computacionais, visto que se tornam altamente paralelizáveis. Desta forma, a intenção foi de implementar e documentar as rotinas para serem utilizadas em computadores pessoais, *workstations* e *clusters*.

Para validação do método computacional proposto, foram simulados os tempos de relaxação transversal ( $T_2$ ) para poros esféricos ideais, que apresentaram ser consistentes com os calculados teoricamente por Brownstein-Tarr. Além disso, utilizando a relação de Brownstein-Tarr, calculamos os raios das esferas a partir dos tempos de relaxação simulados, que foram comparados com o modelo computacional proposto por Bergman *et al.*,<sup>1</sup> e amplamente utilizado.<sup>12, 68</sup> Comparando as duas propostas, os resultados do modelo proposto

apresentaram um desvio menor na correlação entre os raios estimados pela simulação e os raios dos poros ideais. No entanto, será necessária uma análise mais detalhada para explorar as vantagens e limitações de cada método.

A partir de meios porosos sintéticos produzidos no grupo, demonstrou-se também a capacidade de simular os mapas de correlação  $T_1 \times T_2$ , permitindo estimar as relaxatividades magnéticas superficiais transversal e longitudinal.

Para o desenvolvimento deste trabalho, optamos por simular os dados de RMN em um conjunto de rochas análogas de reservatório, e comparar os dados obtidos com aqueles determinados por processamento de imagem. Os tamanhos médios dos poros, obtidos pelos métodos *structure thickness* e *watershed*, foram semelhantes aos estimados pela simulação e, conseqüentemente, o mesmo resultado se estende para a relaxatividade. Uma das propostas que estão sendo implementadas, é o reconhecimento local dos tempos de relaxação, buscando identificar e segmentar o meio poroso em regiões ponderadas pelo tempo de relaxação superficial,  $T_S$ . Desta forma, buscamos correlacionar as medidas de tempos de relaxação transversal  $T_2$  diretamente com os poros e gargantas identificados por outras técnicas, parâmetros utilizados em modelos computacionais de previsão da permeabilidade.

Neste contexto, conhecendo as relaxatividades magnéticas superficiais e os tempos de relaxação de fluidos imersos em rochas areníticas análogas de reservatório, foi possível também explorar a correlação entre estes parâmetros e a permeabilidade do meio poroso, tal como o modelo proposto por Kenyon *et al.* que ficou conhecido por  $K_{SDR}$ . Empregando o modelo  $K_{SDR}$ , observamos que a permeabilidade para um conjunto de amostras em que a relaxatividade magnética superficial variou de 10 a 100  $\mu\text{m/s}$ , não foi possível determinar uma boa correlação entre os tempos de relaxação e a permeabilidade. No entanto, quando considerada a relaxatividade magnética superficial, modelo que propomos, a correlação se assemelha àquela esperada pela equação de Winland-Pittman (Método  $R_{35}$ ), que se baseia nas curvas de intrusão de mercúrio e permite boas predições da permeabilidade. Estes resultados, realçam a importância em determinar a relaxatividade magnética superficial dos meios porosos.

Demonstramos também o potencial do método desenvolvido para simular experimentos de RMN na presença de gradientes de campo magnético. Através dos dados simulados em rochas digitais com relaxatividade controlada, demonstramos que é possível analisar métodos experimentais capazes de mensurar propriedades dinâmicas dos fluidos e morfológicas do meio poroso, tal como a relaxatividade magnética superficial e a tortuosidade. A análise consistiu em explorar o método proposto por Luo *et al.* (2016). Em geral, os resultados apresentaram um maior erro associado para  $\rho > 40 \mu\text{m/s}$ , quando utilizados múltiplos mapas de  $D \times T_2$ . No

entanto, ressaltamos a necessidade de explorar o método em diferentes morfologias, além da Berea utilizada nesta tese, e considerar as condições de simulação mais próximas das experimentais. A perspectiva é comparar a relaxatividade magnética superficial obtida por diferentes métodos computacionais e experimentais, assim como a tortuosidade, que pode também ser investigada através da medida de indutância.<sup>67</sup>

Por fim, conhecido o gradiente de campo magnético na localização de estudo do meio poroso, que pode ser produzido por bobinas especiais do equipamento de RMN ou uma propriedade física do material analisado, demonstramos que o modelo computacional proposto é capaz de reproduzir, a partir das Rochas Digitais, os parâmetros de  $T_1$ ,  $T_2$  e  $D$ , assim como, suas correlações  $T_1 \times T_2$ ,  $D \times T_2$ . Desta forma, além de permitir a simulação de experimentos convencionais aplicados em laboratório, é possível simular técnicas utilizadas na perfilagem dos poços de petróleo.





## 10 PERSPECTIVAS

O trabalho realizado nesta tese envolveu, além do desenvolvimento de um método físico-computacional dedicado à simulação de dados de RMN a partir de rochas digitais, a realização e proposição de experimentos avançados de RMN, incluindo o desenvolvimento de instrumentação, e de microCT, abrangendo o processamento dos sinais. Além disso, durante o desenvolvimento da tese, outras técnicas experimentais foram empregadas para enriquecer a qualidade das interpretações da RMN de fluidos em meios porosos, tal como Microscopia Eletrônica de Varredura, Intrusão de Mercúrio, Lâmina Delgada, Permeamtria, Susceptibilidade Magnética.

Com esse olhar aprofundado através das técnicas empregadas, do método desenvolvido, e das rochas analisadas, com atenção especial à dinâmica das moléculas dos fluidos que saturam os meios porosos, hoje temos maior compreensão sobre os estudos que podemos realizar, oferecendo dados de grande valor para a Indústria do Petróleo. Destacando, que dada a versatilidade de aplicação da técnica de RMN, os avanços obtidos devem se estender a outras aplicações em diversas áreas do conhecimento.

O desenvolvimento integrado destas linhas de pesquisa terá continuidade, incluindo agora a realização de experimentos de RMN com magnetos unilaterais, que são similares àqueles realizados em ferramentas de perfilagem de poços de petróleo, tornando nossas atividades de pesquisa muito mais próximas daquelas realizadas em reservatório.

Deste modo, são excelentes as perspectivas na realização de pesquisa de alta qualidade, de interesse tanto da Academia quanto da Indústria do Petróleo. Por essa razão, continuaremos fortalecendo nossa colaboração com parceiros do Cenpes/Petrobras que receberam os devidos agradecimentos no início dessa tese.



## REFERÊNCIAS

- 1 BERGMAN, D. J. et al. Self-diffusion in a periodic porous medium: a comparison of different approaches. **Physical Review. E: statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics**, v. 51, n. 4, p. 3393–3400, 1995.
- 2 BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. **Physical Review A**, v. 19, n. 6, p. 2446–2453, 1979.
- 3 LUO, Z.-X.; PAULSEN, J.; SONG, Y.-Q. Robust determination of surface relaxivity from nuclear magnetic resonance DT2 measurements. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 259, p. 146–152, 2015. doi: 10.1016/j.jmr.2015.08.002.
- 4 SONG, Y.-Q. Magnetic resonance of porous media (MRPM): a perspective. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 229, p. 12–24, 2013. doi: 10.1016/j.jmr.2012.11.010
- 5 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, 2002.
- 6 HÜRLIMANN, M. D.; VENKATARAMANAN, L.; FLAUM, C. The diffusion–spin relaxation time distribution function as an experimental probe to characterize fluid mixtures in porous media. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 22, p. 10223–10232, 2002.
- 7 MAO, Z. et al. Estimation of permeability by integrating nuclear magnetic resonance (NMR) logs with mercury injection capillary pressure (MICP) data in tight gas sands. **Applied Magnetic Resonance**, v. 44, n. 4, p. 449–468, 2013.
- 8 LATOUR, L. L. et al. Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous media. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 112, n. 1, p. 83–91, 1995.
- 9 \_\_\_\_\_. Time-dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 101, n. 3, p. 342–346, 1993.
- 10 GUDBJARTSSON, H.; PATZ, S. NMR diffusion simulation based on conditional random walk. **IEEE Transactions on Medical Imaging**, v. 14, n. 4, p. 636–642, 1995.
- 11 BALINOV, B. et al. The NMR self-diffusion method applied to restricted diffusion. Simulation of echo attenuation from molecules in spheres and between planes. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 104, n. 1, p. 17–25, 1993.
- 12 SHIKHOV, I. et al. An experimental and numerical study of relative permeability estimates using spatially resolved T 1-z NMR. **Transport in Porous Media**, v. 118, n. 2, p. 225–250, 2017.
- 13 D’EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear**. 2011. 172 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

- 14 OLIVEIRA, É. L. DE. **Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem computacional da RMN**. 2015. 143 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 15 DORTCH, R. D.; HORCH, R. A.; DOES, M. D. Development, simulation, and validation of NMR relaxation-based exchange measurements. **Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 16, p. 164502.1-164502.11, 2009.
- 16 VAN LANDEGHEM, M. et al. Analysis of multisite 2D relaxation exchange NMR. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 36A, n. 3, p. 153–169, 2010.
- 17 ARNS, C. H. A comparison of pore size distributions derived by NMR and X-ray-CT techniques. **Physica A: statistical mechanics and its applications**, v. 339, n. 1–2, p. 159–165, 2004.
- 18 HÜRLIMANN, M. D.; LATOUR, L. L.; SOTAK, C. H. Diffusion measurement in sandstone core: NMR determination of surface-to-volume ratio and surface relaxivity. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 12, n. 2, p. 325–327, 1994.
- 19 HOWARD, J. J. Quantitative estimates of porous media wettability from proton NMR measurements. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5–6, p. 529–533, 1998.
- 20 SULUCARNAIN, I. D.; SONDERGELD, C. H.; RAI, C. S. **An NMR study of shale wettability and effective surface relaxivity**. 2012. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-162236-MS?id=conference-paper%2FSPE-162236-MS>>. Acesso em: 18 jul. 2019
- 21 RABI, I. I.; COHEN, V. W. Measurement of nuclear spin by the method of molecular beams the nuclear spin of sodium. **Physical Review**, v. 46, n. 8, p. 707–712, 1934.
- 22 BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 70, n. 7–8, p. 460–474, 1946.
- 23 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, v. 69, n. 1–2, p. 37–38, 1946.
- 24 SLICHTER, C. P. **Principles of magnetic resonance**. Berlin: Springer, 1990.
- 25 LEVITT, M. H. **Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.
- 26 CALLAGHAN, P. T. **Principles of nuclear magnetic resonance microscopy**. Oxford: Clarendon Press, 1991.
- 27 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear : fundamentos, metodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste GulbenKian, 2002.
- 28 KORB, J.-P.; WHALEY-HODGES, M.; BRYANT, R. G. Translational diffusion of liquids at surfaces of microporous materials: theoretical analysis of field-cycling magnetic relaxation measurements. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5–6, p. 575–578, 1998.

- 29 SONG, Y.-Q. Determining pore sizes using an internal magnetic field. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 143, n. 2, p. 397–401, 2000.
- 30 ZHANG, Y.; BLÜMICH, B. Gint2D–T2 correlation NMR of porous media. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 252, p. 176–186, 2015. doi: 10.1016/j.jmr.2015.01.009.
- 31 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.
- 32 MCDONALD, P. J. et al. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study. **Physical Review E**, v. 72, n. 1, p. 011409.1-011409.9, 2005.
- 33 MUTISYA, S. M. et al. Molecular dynamics simulations of water confined in calcite slit pores: an NMR spin relaxation and hydrogen bond analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 12, p. 6674–6684, 2017.
- 34 LUCAS-OLIVEIRA, E. et al. Computational approach to integrate 3D X-ray microtomography and NMR data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 292, p. 16–24, 2018. doi: 10.1016/j.jmr.2018.05.001.
- 35 STRALEY, C. et al. NMR in partially saturated rocks: laboratory insights on free fluid Index and comparison with borehole logs?. **Log Analyst**, v. 36, n. 1, p. 40–56, 1995.
- 36 JÁCOMO, M. H. et al. Nuclear magnetic resonance and pore coupling in clay-coated sandstones with anomalous porosity preservation, Água Grande Formation, Recôncavo Basin, Brazil. **Petrophysics**, v. 59, n. 2, p. 136–152, 2018.
- 37 JÁCOMO, M. H. et al. Nuclear magnetic resonance (NMR) characterization of porosity-preserving microcrystalline quartz coatings in Fontainebleau sandstones. **AAPG Bulletin**, 2019. doi:10.1306/01301918104.
- 38 SONG, Y. et al. T 1-T 2 Correlation spectra obtained using a fast two-dimensional laplace inversion. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 154, n. 2, p. 261–268, 2002.
- 39 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, n. 3, p. 630–638, 1954.
- 40 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.
- 41 DUNN, K.-J.; BERGMAN, D. J.; LATORRACA, G. A. **Nuclear magnetic resonance: petrophysical and logging applications**. Amsterdam: Pergamon, 2002.
- 42 HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical Review**, v. 80, n. 4, p. 580–594, 1950.
- 43 KEATING, K.; KNIGHT, R. A laboratory study of the effect of Fe(II)-bearing minerals on nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation measurements. **Geophysics**, v. 75, n. 3, p. F71–F82, 2010.

- 44 ENGLISH, A. E. et al. Quantitative two-dimensional time correlation relaxometry. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 22, n. 2, p. 425–34, 1991.
- 45 REIF, F. (FREDERICK). **Fundamentals of statistical and thermal physics**. Long Grove: Waveland Press, 2009.
- 46 GIORDANO, N. J.; NAKANISHI, H. **Computational physics**. 2nd ed. Upper Saddle River: Pearson/Prentice Hall, 2006.
- 47 STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. **Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 1, p. 288–292, 1965.
- 48 MITRA, P. P. et al. Diffusion propagator as a probe of the structure of porous media. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 24, p. 3555–3558, 1992.
- 49 HÜRLIMANN, M. D. et al. Diffusion-relaxation distribution functions of sedimentary rocks in different saturation states. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 21, n. 3–4, p. 305–310, 2003.
- 50 FLANNERY, B. P. et al. Three-dimensional X-ray microtomography. **Science**, v. 237, n. 4821, p. 1439–1444, 1987.
- 51 MARTZ, H. E. et al. **X-ray imaging**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2017.
- 52 SOLOMON, C.; BRECKON, T.; SOUZA, J. R. **Fundamentos de processamento digital de imagens: uma abordagem prática com exemplos em Matlab**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- 53 BUADES, A. et al. A non-local algorithm for image denoising. In: IEEE COMPUTER SOCIETY CONFERENCE ON COMPUTER VISION AND PATTERN RECOGNITION (CVPR'05). 2005 Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1467423>>. Acesso em: 16 jan. 2019.
- 54 HARWOOD, D. et al. A new class of edge-preserving smoothing filters. **Pattern Recognition Letters**, v. 6, n. 3, p. 155–162, 1987.
- 55 HILDEBRAND, T.; RÜEGSEGG, P. A new method for the model-independent assessment of thickness in three-dimensional images. **Journal of Microscopy**, v. 185, n. 1, p. 67–75, 1997.
- 56 KORNILOV, A. et al. An overview of watershed algorithm implementations in open source libraries. **Journal of Imaging**, v. 4, n. 10, p. 123, 2018.
- 57 ANDREETA, M. B. **Topological study of reservoir rocks and acidification processes using complex networks methods**. 2018. 117 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- 58 DONALDSON, E. C.; KENDALL, R. F.; MANNING, F. S. **Dispersion and tortuosity in sandstones**. 1976. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-6190-MS?id=conference-paper%2FSPE-6190-MS>>. Acesso em: 30 abr. 2019.

- 59 ABDERRAHMENE, M.; ABDELILLA, B.; FOUAD, G. Electrical prediction of tortuosity in porous media. **Energy Procedia**, v. 139, p. 718–724, 2017. doi: 10.1016/j.egypro.2017.11.277
- 60 BOUDREAU, B. P. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 16, p. 3139–3142, 1996.
- 61 GHANBARIAN, B. et al. Tortuosity in porous media: a critical review. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 5, p. 1461, 2013.
- 62 BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. 2nd ed. New York: Dover, 1988.
- 63 CARMAN, P. C. Fluid flow through granular beds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, p. S32–S48, 1997. doi: 10.1016/S0263-8762(97)80003-2
- 64 SCHEIDEGGER, A. E. **The physics of flow through porous media**. Toronto: University of Toronto Press, 1960.
- 65 CLENNELL, M. BEN. Tortuosity: a guide through the maze. **Developments in Petrophysics, Geological Society Special Publication**, v. 122, p. 299–344, 1997. doi: 10.1144/GSL.SP.1997.122.01.18
- 66 MATYKA, M.; KHALILI, A.; KOZA, Z. Tortuosity-porosity relation in porous media flow. **Physical Review E**, v. 78, n. 2, p. 026306, 2008.
- 67 WONG, P. **Fractal surfaces in porous media**. 1987. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.36383>>. Acesso em: 18 jul. 2019.
- 68 ARNS, C. H.; MELEÁN, Y. **Accurate simulation of NMR responses of mono-mineralic carbonate rocks using Xray-CT images**. 2009. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPWLA-2009-33057>>. Acesso em: 5 mar. 2019
- 69 MONTRAZI, E. T. **Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida de tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear**. 2012. 162 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 70 D'EURYDICE, M. N. et al. T2-filtered T2–T2 exchange NMR. **Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 20, p. 204201, 2016.
- 71 SOUZA, A. A. **Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por ressonância magnética nuclear**. 2012. 236 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 72 BENAVIDES, F. et al. Estimating the surface relaxivity as a function of pore size from NMR T2 distributions and micro-tomographic images. **Computers & Geosciences**, v. 106, p. 200–208, 2017. doi: 10.1016/j.cageo.2017.06.016.

73 ARNS, C. H. et al. **Prediction of permeability from NMR response: surface relaxivity heterogeneity**. 2006. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPWLA-2006-GG?id=conference-paper%2FSPWLA-2006-GG>>. Acesso em: 28 maio 2019

74 KEATING, K.; KNIGHT, R. The effect of spatial variation in surface relaxivity on nuclear magnetic resonance relaxation rates. **Geophysics**, v. 77, n. 5, p. E365–E377, 2012.

75 BOGGS, S. **Petrology of sedimentary rocks**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.

76 KENYON, W. et al. A three-part study of NMR longitudinal relaxation properties of water-saturated sandstones. **SPE Formation Evaluation**, v. 3, n. 3, p. 622–636, 1988.

77 KOLODZIE, S. **Analysis of pore throat size and use of the waxman-smits equation to determine ooip in spindle field**. 1980. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-9382-MS?id=conference-paper%2FSPE-9382-MS>>. Acesso em: 18 jul. 2019

78 PITTMAN, E. D. Relationship of porosity and permeability to various parameters derived from mercury injection-capillary pressure curves for sandstone. **AAPG Bulletin**, v. 76, n. 2, p. 191–198, 1992.

79 DOVETON, J. H. **Principles of mathematical petrophysics**. New York: Oxford University Press, 2014.

80 MESQUITA, P. V. **Melhoria da estimativa de permeabilidade através da integração de dados de RMN e MICP em rochas análogas a reservatórios de hidrocarbonetos**. 2017. 88 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Geofísica) - Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niteroi, 2017.

81 TREVIZAN, W. A. **Nuclear magnetic resonance and digital rock in oil industry: well logging applications**. 2017. 175 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.