

Processo para produção e caracterização de rochas sintéticas com porosidade controlada para aplicações em Petrofísica por RMN de alto e baixo campo.

Process for production and characterization of synthetic rocks with controlled porosity for applications in Petrophysics by high and low field NMR.

Bruno Chencarek*

*Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas,
Rua Dr. Xavier Sigaud 150 Ed. Cesar Lattes, Urca, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22290-180*

Maury D. Correia†

*Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES /PETROBRAS,
Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ - 21941-915, Brasil*

Moacyr do Nascimento,‡ Alexandre M. Souza,§ e Ivan S. Oliveira¶

*Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas,
Rua Dr. Xavier Sigaud 150 Ed. Cesar Lattes, Urca, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22290-180*

Submetido em 11/08/2017 Aceito em 29/01/2018

Resumo: Neste trabalho apresentamos uma metodologia para a produção de amostras de rochas sintéticas, a partir da sinterização de microesferas de vidro tipo soda-cal, para a realização de um estudo sistemático dos tempos de relaxação em RMN de alto e baixo campo, e aplicações em Petrofísica. Através do controle do intervalo de tamanhos das microesferas, e da calibração do protocolo de tratamento térmico, quatro tipos de amostras de rocha sintética, de mesma mineralogia, foram produzidos com diferentes valores de permeabilidade, em dois padrões de tamanhos utilizados na indústria. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e microtomografia computadorizada foram utilizadas para caracterização do nível de sinterização dos grãos e da distribuição do espaço poroso em cada uma das amostras. A caracterização química das amostras foi realizada através da técnica de EDS, para o controle mineralógico. Experimentos de relaxação longitudinal (T_1) em RMN de alto campo, e relaxação transversal (T_2) em RMN de alto e baixo campo, realizados nas amostras saturadas, mostram correlações entre os valores dos tempos de relaxação (T_1 e T_2) e o intervalo de tamanhos do espaço poroso das amostras. Os dados obtidos nas medidas de relaxação de RMN foram ajustados segundo os modelos de relaxação correntes na petrofísica de meios porosos.

Palavras chave: RMN, rochas sintéticas, Petrofísica, meios porosos.

Abstract: In this paper we present a method for production of synthetic rock samples, by sintering of soda-cal glass microspheres, to perform a systematic study of NMR relaxation times in high and low field, and Petrophysics application. By controlling the size range of the microspheres, and calibration of the thermal treatment protocol, four types of synthetic rock samples, with the same mineralogy, were produced with different values of permeability, in two standard sizes used in industry. Scanning electron microscopy and micro computed tomography images were used to characterize the grain sintering level and the porous space distribution on each sample. The chemical characterization of the samples was performed by EDS technique for mineralogy control. Longitudinal relaxation experiments (T_1) in high field NMR, and transverse relaxation (T_2)

in high and low field NMR, performed in saturated samples, shows correlations between relaxation time values (T_1 and T_2) and the size range of the samples porous space. NMR relaxation data were adjusted in accord to current relaxation models of porous media Petrophysics.

Keywords: NMR, synthetic rocks, Petrophysics, porous media.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ressonância Magnética Nuclear

Após a sua descoberta em meados de 1946, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) rapidamente se tornaria popular entre físicos, químicos e biólogos como uma poderosa ferramenta de caracterização. Isso aconteceu graças ao seu potencial para fornecer informações de diferentes tipos de amostras (sólidas ou líquidas) em nível molecular, e principalmente, de forma não invasiva [1, 2]. O fenômeno por trás da técnica advém de uma propriedade que todo núcleo atômico com spin nuclear diferente de zero possui. Cada um desses núcleos pode ser tratado como um pequeno ímã de momento magnético μ , e carrega consigo uma propriedade intrínseca conhecida como fator giromagnético, denotado por γ . Ao ser colocado sob a ação de um campo magnético externo B_0 , o fator giromagnético de cada núcleo define para ele uma frequência de precessão característica ω_L , conhecida como frequência de Larmor, onde:

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (1)$$

O valor dessa frequência, também conhecida como frequência de ressonância, varia para cada espécie nuclear, e depende, não só do valor do campo magnético B_0 aplicado, como também pode sofrer alterações em função da vizinhança química, ou das diferentes ligações ao redor do núcleo que está sendo observado. Graças a essa peculiaridade, a RMN se tornou uma importante técnica de espectroscopia, com vasta utilização na identificação de elementos, grupos químicos, ligações químicas e moléculas. Com o aprimoramento das técnicas de manipulação do spin nuclear através de sequências de pulsos de radiofrequência, e do estudo dos fenômenos de relaxação (estes tópicos serão abordados com mais detalhes na seção 1.2), uma das principais aplicações da RMN surgiu na área médica, como uma ferramenta de imageamento (MRI). Os mecanismos associados aos tempos de relaxação dos spins nucleares

também são influenciados pela vizinhança química desses núcleos, como por exemplo, o spin do núcleo de hidrogênio (^1H), abundante em mais de 90% dos tecidos do corpo humano. Com a aplicação em três dimensões de pulsos de gradiente de campo magnético é possível, por exemplo, mapear diferentes tecidos do corpo humano, através da diferença entre os tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio presentes em cada um desses tecidos.

A aplicação da técnica para o estudo e caracterização de meios porosos [10–12] fez com que a RMN também ganhasse espaço dentro da Petrofísica. A análise de medidas de relaxação de RMN de fluidos em rochas saturadas possibilita a obtenção indireta de parâmetros químicos e geométricos do espaço poroso, que por sua vez influenciam as propriedades petrofísicas dessas rochas que são relevantes nos processos de exploração de óleo e gás. Nas seções seguintes discutiremos com mais detalhes as medidas de relaxação de RMN (Seção 1.2) e a utilização da técnica no contexto da Petrofísica (Seção 1.3).

1.2. Magnetização Nuclear e os Tempos de Relaxação

Se considerarmos um sistema formado por um conjunto de núcleos de spin $1/2$, por exemplo, ^1H , cada um desses núcleos possui dois estados possíveis de spin, $m_s = \pm 1/2$. Na ausência de um campo magnético externo estes dois estados possuem a mesma energia, de modo que, em equilíbrio térmico, as populações de núcleos em cada um dos dois estados é aproximadamente a mesma [1, 3]. Após a aplicação de um campo magnético externo B_0 , a interação entre os momentos magnéticos dos núcleos e o campo aplicado faz com que o sistema passe a ter um estado de mais alta e outro de mais baixa energia (figura 1). A energia de interação entre o momento magnético do núcleo e um campo magnético estático aplicado na direção z pode ser escrita como:

$$E = -\mu \cdot B \quad (2)$$

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma m_s \hbar B_0 \quad (3)$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (4)$$

Nesta condição o sistema possui uma população no estado de menor energia ($m_s = +1/2$) ligeiramente maior que a população no estado de maior energia ($m_s = -1/2$), e o sistema então adquire uma magnetização total M_0 diferente

*Electronic address: bruno.chencarek@gmail.com

†Electronic address: maury.duarte@petrobras.com.br

‡Electronic address: moacynascimento@petrobras.com.br

§Electronic address: amsouza@cbpf.br

¶Electronic address: ivan@cbpf.br

de zero [1, 3].

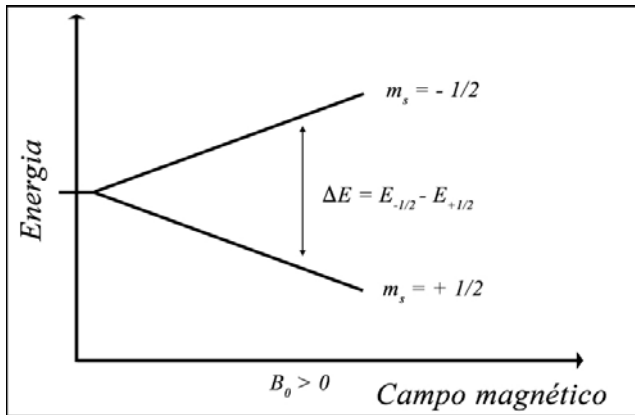


Figura 1: Efeito da aplicação de um campo magnético estático B_0 nos níveis de energia de um sistema de núcleos com spin $1/2$.

Existem dois tipos de interações muito importantes que regem o comportamento dos spins sob a ação de um campo magnético estático. A primeira delas é a interação dos spins com sua vizinhança química, ou seja, as moléculas ao seu redor, conhecida como interação spin-rede. A agitação térmica intrínseca da rede atômica, onde estão imersos todos os núcleos, cria pequenas flutuações de campos elétricos e magnéticos, de modo que, as interações entre os momentos magnéticos dos núcleos e essas flutuações induzem transições entre os níveis de energia do sistema, através da absorção ou emissão de energia para rede [1, 2]. Este processo é conhecido como relaxação spin-rede ou relaxação longitudinal. O comportamento das componentes do vetor de magnetização nuclear $\mathbf{M}(t)$, considerando a interação com um campo magnético $\mathbf{B}(t)$, incluindo os termos de relaxação, foi descrito por Bloch [4] em 1946, através das relações:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (5)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (6)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (7)$$

Se olharmos para a componente longitudinal da magnetização $M_z(t)$ na presença de um campo magnético estático B_0 na direção z , sob a ótica de um referencial girante na frequência de Larmor [3], podemos reescrever a equação (7) na forma:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (8)$$

e a solução da equação é dada por:

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)]e^{-t/T_1} \quad (9)$$

onde M_z é a magnetização total do sistema na direção z do campo aplicado, também conhecida como magnetização longitudinal, M_0 é a magnetização de equilíbrio do sistema após a aplicação do campo magnético B_0 , e T_1 é o tempo de relaxação longitudinal (figura 2).

Como vimos na seção anterior, cada um desses núcleos sob ação do campo externo B_0 possui uma frequência de ressonância ω_L . Se aplicarmos sob esses núcleos um segundo campo magnético B_1 , na forma de um pulso de radiofrequência com frequência ω_L , em uma direção ortogonal à direção do campo B_0 , podemos alterar a direção dos momentos magnéticos dos núcleos, e por sua vez a direção do vetor da magnetização total M_T .

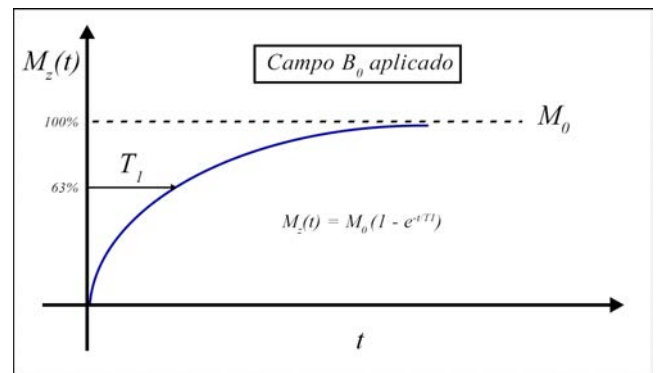


Figura 2: Recuperação da magnetização longitudinal M_z em função do tempo. O valor de T_1 corresponde ao tempo onde a magnetização já atingiu 63% do seu valor de equilíbrio M_0 .

Dessa forma, utilizando seqüências específicas com combinações de pulsos de diferentes durações, é possível manipular a direção do vetor de magnetização, e monitorar o comportamento do sistema no processo de retorno à condição de equilíbrio, quando se encontra novamente apenas sob a ação do campo B_0 . Por sua vez, o ajuste dessas curvas de magnetização, obtidas através de medidas com uma determinada seqüência de pulsos, permite a obtenção dos tempos de relaxação característicos do sistema, como por exemplo, o tempo de relaxação longitudinal T_1 , mostrado na figura 2.

O segundo tipo de interação, importante na descrição do comportamento dos spins sob a ação de um campo magnético externo, é a interação spin-spin. Sob a ação do campo magnético estático B_0 , aplicado na direção z , após o sistema atingir a condição de equilíbrio, os spins do sistema se encontram alinhados com a direção do campo aplicado. Se aplicarmos agora sobre o sistema um pulso de radiofrequência B_1 , de 90° (p_{w90}), ou seja, um pulso de duração tal que a direção do vetor magnetização sofra uma rotação de 90° , toda a magnetização de equilíbrio (M_0) do sistema, após a aplicação desse pulso, se encontrará no plano xy , e o sistema adquire então uma componente transversal de magnetização M_{xy} .

A partir do momento em que esse pulso de

radiofrequência é desligado, os spins voltam a estar apenas sob a ação do campo estático B_0 , e passam a precessar em torno da direção do campo estático em z . Entretanto, devido à interação spin-spin e à existência de inomogeneidades no campo B_0 , os spins perdem gradativamente a sua coerência de fase, passando a rotacionar com frequências ligeiramente diferentes, de modo que a componente transversal da magnetização M_{xy} , que é a soma dos momentos de cada um dos spins no plano xy , vai desaparecendo. Este processo de perda da componente M_{xy} da magnetização é conhecido como relaxação transversal.

A componente transversal da magnetização $M_{xy}(t)$ pode ser escrita como uma combinação das componentes M_x e M_y :

$$M_{xy} = M_x + iM_y \quad (10)$$

E as equações (5) e (6) podem então ser reescritas na forma:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -i\gamma[M_{xy}(t)B_z(t) - M_z(t)B_{xy}(t)] - \frac{M_{xy}}{T_2} \quad (11)$$

Novamente, se olharmos sob a ótica de um referencial girante na frequência de Larmor, na ausência do campo de radiofrequência, podemos reescrever a equação (11) na forma:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \quad (12)$$

e a solução da equação é dada por:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2} \quad (13)$$

onde M_{xy} é a componente transversal da magnetização, $M_{xy}(0)$ é a magnetização transversal logo após o desligamento do pulso de 90° , e T_2 é o tempo de relaxação transversal (figura 3).

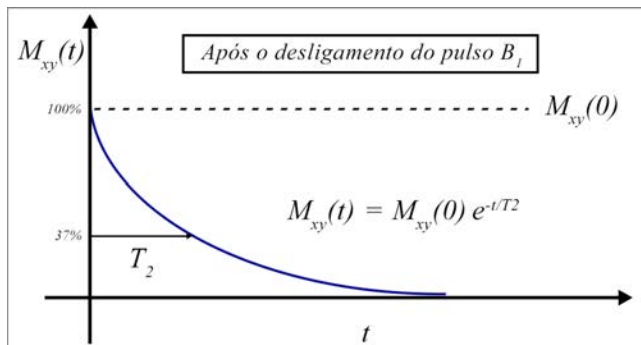


Figura 3: Decaimento da componente transversal da magnetização M_{xy} em função do tempo. O valor de T_2 equivale ao tempo onde a magnetização já perdeu 63% do seu módulo.

Assim como o tempo de relaxação longitudinal T_1 , o tempo de relaxação transversal T_2 também é obtido através

do ajuste dos dados de decaimento, obtidos em experimentos com sequências de pulsos de radiofrequência, que medem o valor da magnetização ao longo do processo de evolução do sistema para a condição de equilíbrio. Veremos com mais detalhes exemplos de sequências de pulsos para medidas de T_1 e T_2 na seção 2.3.

1.3. RMN na Petrofísica

O termo Petrofísica surgiu em meados de 1940, período em que G. E. Archie realizava medidas de resistividade em rochas saturadas como método de caracterização desses meios porosos. Com o passar dos anos, o aumento do interesse comercial no setor de exploração de óleo e gás impulsionou o desenvolvimento de outras técnicas de caracterização. A solidificação da Petrofísica acompanhou o nascimento de novas empresas, com interesse no estudo de meios porosos, para que com base na análise de conjuntos de dados de caracterização, fosse possível estabelecer, em bases científicas robustas, critérios de viabilidade, ou o potencial de exploração, de reservas de petróleo e gás [7].

A utilização da RMN como ferramenta de caracterização no contexto da Petrofísica data de meados de 1950, onde os primeiros equipamentos, ainda muito limitados, utilizavam o próprio campo magnético da terra como campo estático B_0 . A técnica ganhou espaço na Petrofísica após o desenvolvimento da RMN pulsada, já na década de 90 (figura 4), com o surgimento de ferramentas mais sofisticadas [7].

O interesse petrofísico no uso da técnica de RMN, além da aplicação como ferramenta espectroscópica, vem do fato de que os tempos de relaxação (T_1 e T_2) dos spins dos núcleos de hidrogênio (água, óleo, etc.), presentes como fluidos saturantes nas rochas, também sofrem influência dos fatores relativos ao confinamento desses fluidos. Do ponto de vista químico, por exemplo, a concentração de íons paramagnéticos, de acordo com a composição química das paredes dos poros, exerce altíssima influência nos processos de relaxação [13], tal qual as propriedades de molhabilidade dos minerais que constituem essas paredes [15]. Do ponto de vista geométrico, características do confinamento, como distribuições de tamanhos de poros, existência ou não de conectividade entre os poros, porosidade e permeabilidade do meio poroso, também tem relação direta com os processos de relaxação [14].

Deste modo através da análise dos dados obtidos com medidas de relaxação de RMN em rochas saturadas, a Petrofísica tem por interesse obter, em conjunto com outras ferramentas de caracterização, informações sobre o confinamento dos fluidos saturantes, que possibilitem estimativas de propriedades físicas da rocha que são relevantes ao processo de exploração de óleo e gás.

Entretanto, o fato de que os processos de relaxação são, neste caso, afetados por diversos fatores, de forma geral relativos à complexidade químico-geométrica desses meios porosos, tem uma consequência direta na modelagem física do fenômeno. Dados de relaxação, obtidos em rochas através de medidas de magnetização, não mais podem ser explicados pelos modelos fundamentais das equações (9) e (13), por

exemplo, haja vista que estas equações não contemplam as condições de contorno impostas pela superfície dos poros.

Destá forma o desenvolvimento e aplicação de novos modelos físicos, que englobem ou descrevam os mecanismos e dinâmicas referentes aos processos de relaxação, se faz necessário. Desde o surgimento dos primeiros modelos, como por exemplo, o modelo de Torrey [8] em 1956, com a inclusão dos termos de difusão às equações Bloch [4], passando por modelos posteriores, como o proposto por Brownstein e Tarr [9] em 1978, até abordagens mais recentes como o modelo estatístico-analítico recém-proposto por Correia [10] em 2014, muito esforço tem sido dedicado a uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos que regem os processos de relaxação de fluidos em meios porosos, e a sua relação com as propriedades petrofísicas desses meios.

Entretanto, para o caso da Petrofísica, não só o desenvolvimento, mas também a aplicação destes modelos na descrição dos processos de relaxação em meios porosos não é algo trivial. Isso se dá, em grande parte, por conta da alta heterogeneidade dos diferentes tipos de rocha conformados pelo processo geológico natural, assim como pela multiplicidade de fluidos presentes em fases distintas dentro dos poros.

Visando contornar este problema, meios porosos sintéticos passaram a ser adotados como uma ótima alternativa para o estudo dos processos de relaxação, que agora passam a ser realizados em sistemas controlados e de complexidade reduzida. Os exemplos mais comuns são os empilhamentos de grãos, com porosidade intrínseca conhecida [10, 14]. Através do controle do tamanho dos grãos é possível produzir, através de um empacotamento aleatório simples, sistemas porosos bi-modais, com distribuições de tamanhos de poro predeterminadas. Por outro lado, o principal problema neste tipo de abordagem é justamente a aleatoriedade do empacotamento. Um empacotamento aleatório de grãos, ainda que de granulometria controlada, jamais pode ser recriado exatamente da mesma forma, o que muitas vezes inviabiliza não só a reprodutibilidade das amostras, mas principalmente a realização de mais de um tipo análise ou caracterização para uma mesma amostra. A fabricação de meios porosos sintéticos consolidados com propriedades petrofísicas conhecidas, aos quais nos referiremos como rochas sintéticas, surge como uma poderosa ferramenta para o desenvolvimento da petrofísica de meios porosos.

1.4. Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento

No início do ano de 2016 o laboratório de RMN do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas assinou com a Petrobrás (CENPES/PDGP/CMR) um acordo de colaboração científica sob forma de um Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D). O projeto, intitulado "Petrofísica por Ressonância Magnética Nuclear de alto campo: modelos e experimentos", tem por objetivo aprimorar o entendimento sobre propriedades petrofísicas através de uso de técnicas experimentais de RMN de alto campo, modelagens numéricas, simulações computacionais, e aplicação de

modelos de relaxação. O laboratório de RMN do CBPF conta atualmente com um espectrômetro de alto campo (VARIAN 500MHz).

Os resultados apresentados neste trabalho são frutos de uma das pesquisas desenvolvidas dentro do contexto deste projeto, e tem por objetivo propor uma metodologia consistente para a produção e caracterização de meios porosos sintéticos, com propriedades petrofísicas controladas, de mesma composição e diferentes características de porosidade. A produção controlada de diferentes amostras de rochas sintéticas porosas cria um laboratório ideal, que visa viabilizar não só a realização de um estudo sistemático de medidas de relaxação em RMN de alto e baixo campo, como também a análise dos dados e subsequente aplicação de modelos de relaxação de RMN recém-propostos.

Nas próximas seções apresentaremos a metodologia de produção dessas rochas sintéticas, os processos utilizados para caracterização desses meios porosos e os resultados obtidos em um estudo sistemático de relaxações de RMN, realizado nessas amostras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produção de Rochas Sintéticas

O método adotado para a produção de amostras de rocha sintética, com diferentes características de porosidade, foi a sinterização controlada de microesferas de vidro tipo soda-cal, com diferentes intervalos de tamanho. A escolha dessas microesferas para a produção das amostras se deu principalmente por duas razões: primeiro pelo caráter mineralógico, haja vista a abundante presença da sílica em rochas conformadas pelo processo geológico natural, e em segundo pelo fácil acesso a microesferas utilizadas em atividades de jateamento, obtidas a baixo custo pelo processo de reciclagem de vidro. Inicialmente foram adquiridas microesferas de vidro tipo soda-cal da empresa Mulitesferas, com diâmetros de 40 a 600 μm . Todas as microesferas foram então separadas, utilizando-se peneiras granulométricas, em 4 intervalos de tamanho/diâmetros (figura 5), sendo eles: intervalo A (53-106 μm); intervalo B (150-212 μm); intervalo C (250-300 μm) e intervalo D (350-500 μm). Moldes cilíndricos foram confeccionados em alta alumina (Al_2O_3 99.8%), em dois tamanhos: $\varnothing 8 \times 50\text{mm}$ e $\varnothing 38 \times 100\text{mm}$ (figura 6). Os modelos cilíndricos e os diâmetros dos moldes foram escolhidos adotando-se como referência respectivamente os padrões de forma e tamanho de amostra utilizados em RMN de alto e baixo campo.

A cerâmica à base de alumina, por sua vez, apresenta altíssima estabilidade mecânica e química, quando submetida a altas temperaturas, sendo amplamente aplicada na fabricação de cadinhos para utilização em fornos de altas temperaturas. Para a calibração da curva de sinterização microesferas dos quatros intervalos de tamanho foram colocadas nos moldes cilíndricos e submetidas a sucessivos testes com diferentes protocolos de tratamento térmico, em um forno tipo câmara (Carbolite CWF 1200),

buscando obter uma curva que, não apenas promovesse a sinterização parcial¹ dos grãos, mas também que minimizasse a ocorrência de defeitos na geometria cilíndrica das amostras. Nenhum tipo de tratamento químico foi realizado nas microesferas antes dos testes de sinterização.

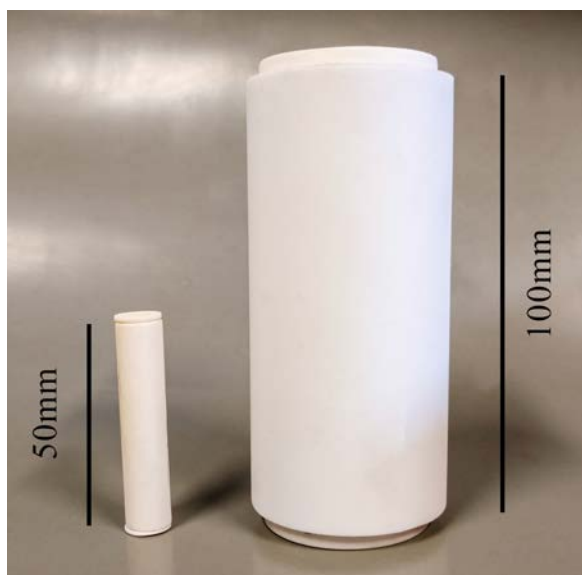


Figura 6: Moldes cilíndricos confeccionados em alta alumina (Al_2O_3 99.8%) pela fabricante JOMON.

Após sucessivos testes, foi obtida a seguinte curva de tratamento térmico (figura 7): da temperatura ambiente para $560^\circ C$ a uma taxa de $140^\circ C/min$, com um patamar de 20 minutos; de $560^\circ C$ para $700^\circ C$ a uma taxa de $20^\circ C/min$, com um patamar de 1 hora; de $700^\circ C$ para $490^\circ C$ a uma taxa de $14^\circ C/min$, de $490^\circ C$ para $440^\circ C$ a uma taxa de $28^\circ C/min$, e por fim resfriado até a temperatura ambiente.

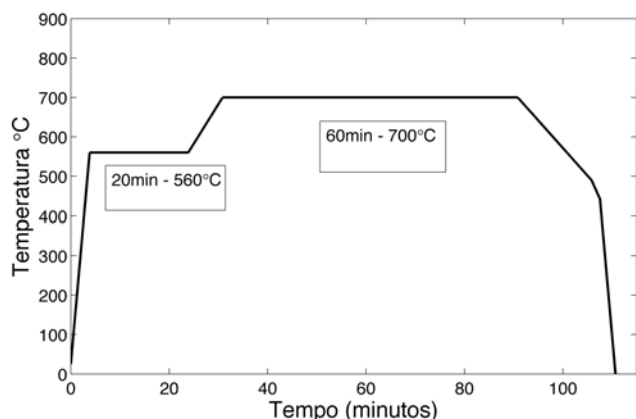


Figura 7: Curva de tratamento térmico obtida para a sinterização das amostras sintéticas em forno tipo câmara de alta temperatura.

Todas as amostras sintéticas produzidas, com os dois tamanhos de moldes, tiveram suas dimensões reduzidas² (figura 8) para: $\varnothing 8 \times 40mm$ e $\varnothing 38 \times 28mm$, respectivamente para utilização em medidas de RMN de alto e baixo campo.



Figura 8: Amostras de rocha sintética produzidas com microesferas do intervalo D, nos tamanhos utilizados em RMN de alto campo (esquerda) e baixo campo (direita).

2.2. Caracterização das Amostras

Inicialmente, para observarmos o efeito do tratamento térmico na sinterização dos grãos em cada uma das quatro amostras produzidas, imagens das superfícies das amostras (figura 9) foram obtidas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-6490 LabNANO - CBPF). Para avaliação do resultado da sinterização na conformação do espaço poroso, imagens de microtomografia computadorizada (V-TOME-X L300 - GE) foram produzidas em parceria com os laboratórios de pesquisa do CENPES - PETROBRÁS (figura 10)). As imagens de MEV apontam um efeito similar na sinterização parcial dos grãos, para os diferentes intervalos de tamanho das microesferas, submetidos ao mesmo tratamento térmico, onde é possível observar que uma grande parte da porosidade intrínseca do empacotamento dos grãos ainda é preservada (figura 9).

Análises mais detalhadas utilizando sucessivos cortes nas imagens de microCT, realizadas nos laboratórios do CENPES, mostraram a ocorrência de inhomogeneidades na distribuição de tamanhos de poro, em determinadas regiões, ao longo de cada uma das amostras. Acredita-se que essas inhomogeneidades possam surgir provavelmente por dois motivos principais. O primeiro deles se encontra no processo de empacotamento dos grãos quando estes são inseridos nos moldes para sinterização. Como este processo não é mecanizado, é muito provável que haja algum grau de

¹ O termo parcial se refere, neste contexto, ao fato de que a curva buscada visa apenas unir os grãos e não fundi-los por completo, preservando um determinado grau de porosidade na amostra sólida.

² A altura das amostras foi ajustada de acordo com o padrão de sonda dos equipamentos de RMN de alto e baixo campo, que foram utilizados neste trabalho. O diâmetro das amostras por sua vez foi reduzido para possibilitar a utilização de um filme de teflon, para vedação após o processo de saturação (Seção 2.3).

inomogeneidade no próprio empacotamento, o que reforça a necessidade de refinamento na técnica de deposição. O segundo motivo pode estar relacionado à viscosidade do vidro sob alta temperatura. Durante o tratamento térmico, ao passo em que as microesferas se fundem, o sistema como um todo perde volume, e as esferas tendem a ocupar o fundo do molde, por conta da força gravitacional. Entretanto parte das esferas, localizadas na casca cilíndrica, se encontra em contato com a parede do molde cerâmico, enquanto que as esferas mais internas se tocam apenas umas nas outras. Essa diferença por sua vez poderia induzir problemas de conformação geométrica dentro do espaço poroso.

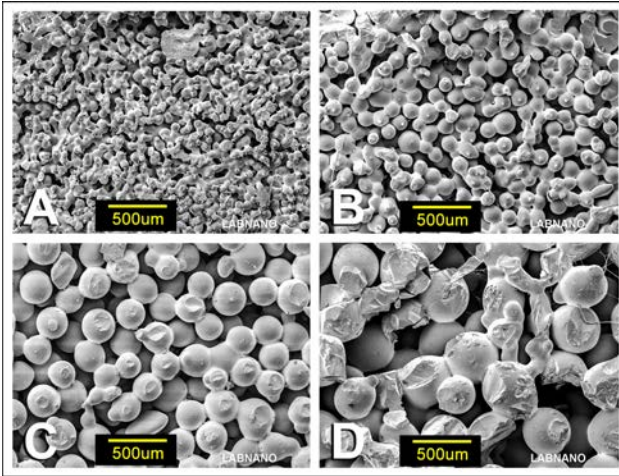


Figura 9: Imagens em mesma escala das superfícies das amostras, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. O processo de sinterização é o mesmo para todas as amostras (Figura 7), mudando apenas os intervalos de tamanho dos grãos.

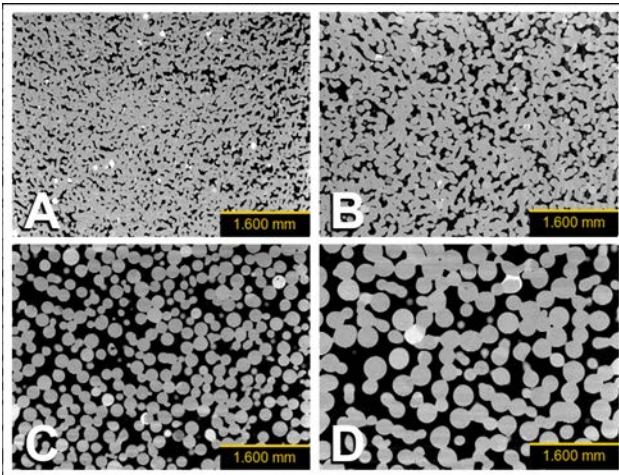


Figura 10: Corte transversal (slice) de imagens de microCT das amostras para cada intervalo de tamanho. As regiões escuras são os espaços vazios, e as regiões claras são os grãos.

Medidas de porosidade efetiva e permeabilidade absoluta foram realizadas nas amostras maiores ($\varnothing 38 \times 28mm$), também em parceria com os laboratórios do CENPES-PETROBRÁS. As medidas de porosidade efetiva (figura 11) foram realizadas em um porosímetro a gás (hélio)

de fabricação própria da PETROBRÁS, através da técnica de expansão livre [18]. As medidas de permeabilidade (figura 12) foram realizadas em um permeâmetro a gás (nitrogênio) através da técnica de estado estacionário [19], sob uma pressão de confinamento de 500psi. A porosidade efetiva pode ser definida como a razão entre o volume de poros interconectados³ e o volume total da amostra [16]

$$\Phi_e = \frac{\text{volume de poros interconectados}}{\text{volume total da amostra}} \quad (14)$$

A definição de permeabilidade, tal como é adotada dentro do contexto da Petrofísica, surgiu a partir de uma equação para o fluxo de fluidos, proposta por Henry Darcy em 1856 [17], dada por:

$$Q = -\frac{\kappa A}{\mu} \frac{dP}{dL} \quad (15)$$

onde, Q é a taxa de fluxo volumétrico (cm^3/s), κ é uma constante de proporcionalidade, A é a área da secção transversal (cm^2), μ é a viscosidade do fluido ($mPa.s$), e dP/dL é a queda de pressão por unidade de comprimento (atm/cm). A razão Q/A não só tem dimensão de velocidade, como também expressa a velocidade aparente do fluido no fluxo (v), de modo que a equação (15) pode ser reescrita como:

$$v = -\frac{\kappa}{\mu} \frac{dP}{dL} \quad (16)$$

onde κ representa a permeabilidade do espaço poroso [19]. Em homenagem ao criador da equação, a unidade adotada para medidas de permeabilidade é o Darcy (D). Um determinado meio tem 1 Darcy de permeabilidade se uma diferença de pressão de $1atm$ produzir um fluxo volumétrico de $1cm^3/s$ em um fluido de viscosidade igual a $1mPa.s$, por entre um cubo de aresta $1cm$. As figuras 11 e 12 mostram os valores de porosidade e permeabilidade obtidos nas medidas feitas com as amostras sintéticas de baixo campo. Os valores de porosidade efetiva também foram estimados mecanicamente (figura 11), através do processo de saturação com água destilada e pesagem com balança de precisão.

Para a saturação com água destilada as amostras foram colocadas individualmente por sobre um recipiente com água destilada, e ambos foram inseridos dentro de um dessecador, conectado a uma bomba de vácuo. Apenas após o estabelecimento de uma condição de baixo vácuo dentro do dessecador as amostras foram então "derrubadas" no recipiente contendo o fluido, e seguiram sob a condição de vácuo por cerca de 30 minutos. Este método remove parte do ar de dentro da amostra, e minimiza a formação de bolhas de ar que podem ficar presas dentro do espaço poroso

³ Aqui considera-se apenas o volume de poros interconectados, pois estes são os poros que de fato contém fluidos após o processo de saturação do meio poroso. Já a porosidade absoluta utiliza o volume total de poros para o cálculo, que pode ser estimado por técnicas de imageamento.

durante o processo de saturação com o fluido.

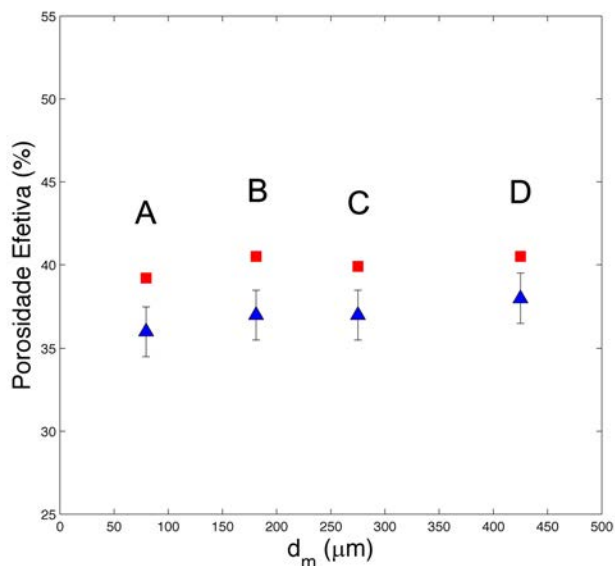


Figura 11: Valores de porosidade efetiva para as amostras sintéticas, em função do diâmetro médio dos grãos para cada intervalo de tamanho. Os pontos vermelhos representam os valores obtidos via porosímetro e os pontos azuis representam os valores estimados mecanicamente. Para os valores obtidos via porosímetro o erro da medida é menor que a dimensão do ponto utilizado no gráfico.

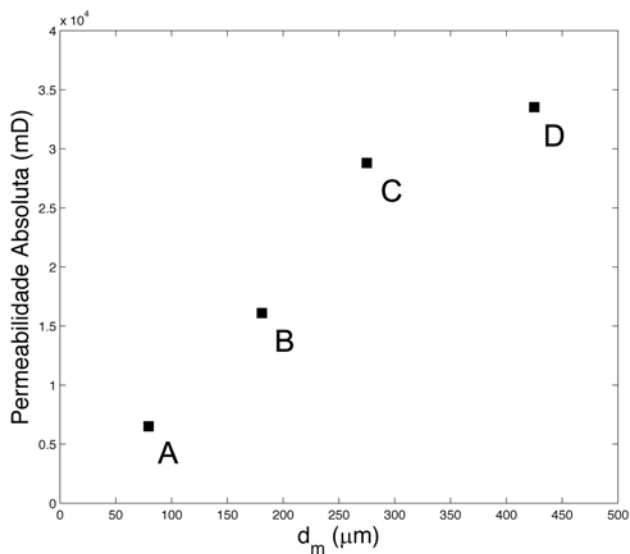


Figura 12: Valores de permeabilidade absoluta para as amostras sintéticas, em função do diâmetro médio dos grãos para cada intervalo de tamanho, obtidos em medidas com permeâmetro. O erro associado à medida é menor que o tamanho do ponto utilizado no gráfico.

Os resultados apresentados na figura 11 mostram que, os valores de porosidade efetiva obtidos via porosímetro são sistematicamente maiores que os valores obtidos por estimativa mecânica, o que sugere uma maior eficiência no processo de saturação do primeiro caso. Por outro lado ambos os métodos apontam que a porosidade efetiva

apresentou pouca variação entre as amostras, o que intuitivamente já era esperado.

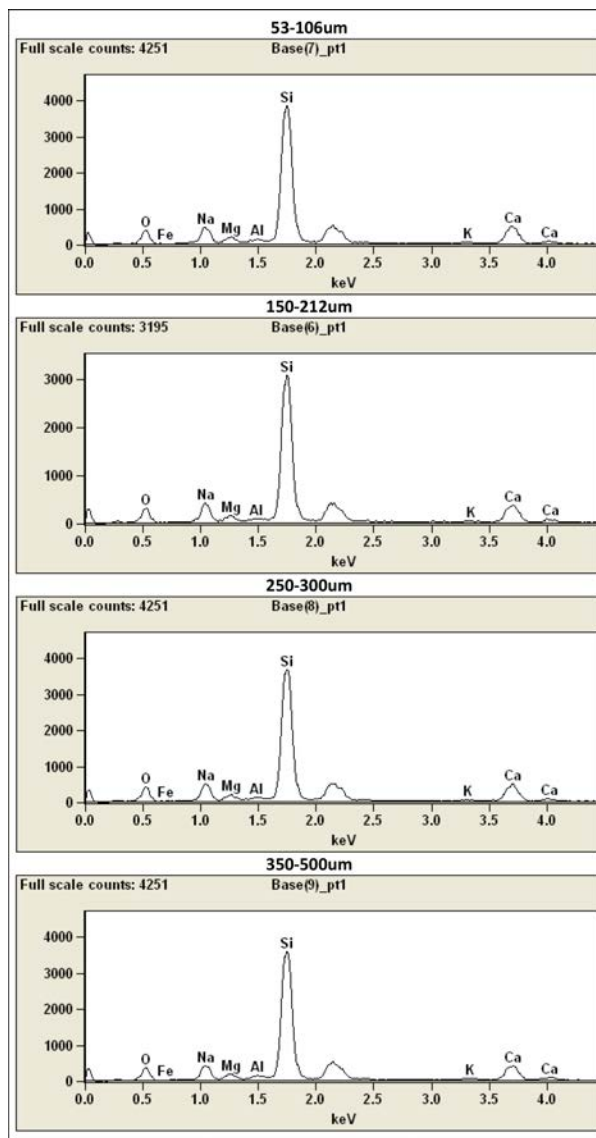


Figura 13: Espectros de raios-X obtidos via EDS em MEV para os quatro tipos de amostras. O eixo vertical apresenta a contagem dos detectores, e o eixo horizontal apresenta os valores de energia dos raios X característicos detectados.

Se considerarmos que, um empacotamento de esferas de raio médio r configura o cenário inicial de produção de todas as amostras, a simetria do problema para diferentes valores de r é preservada. Assumindo um tratamento térmico rápido, com o objetivo de apenas unir os grãos, a porosidade nos 4 cenários produzidos não deve apresentar grandes variações.

Os valores de permeabilidade (figura 12), por outro lado, apresentaram forte dependência com o diâmetro médio do intervalo de tamanho das microesferas, indicando que apesar do volume total do espaço poroso apresentar pouca variação entre as amostras, a geometria do confinamento do fluido sofreu fortes alterações, de modo que este mesmo volume total de poros se encontra distribuído em poros cada vez menores, à medida em que se diminui o diâmetro das microesferas. Este conjunto de amostras, por si só,

já configura um cenário ótimo para ensaios de RMN, que tenham como intuito investigar a influência da geometria do confinamento nos processos de relaxação. O volume de água confinada é mantido constante ao passo em que a geometria do confinamento sofre alterações de escala.

Conforme informações do fabricante, as microesferas utilizadas na fabricação das amostras são obtidas através da reciclagem de vidro tipo soda-cal. Para caracterização química, análises de EDS foram realizadas nas quatro

amostras, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6490 LabNANO - CBPF). A figura 13 e a Tabela I mostram os resultados das análises de EDS nos quatro tipos de amostras. Apesar da utilização do processo de reciclagem na produção das microesferas, não foi possível observar, pelas análises de EDS, diferenças significativas de composição química entre os vidros utilizados na produção das amostras, podendo-se afirmar que elas possuem praticamente a mesma mineralogia.

Tabela I: Análise química das amostras dos quatro intervalos, obtida pelo processamento das curvas de EDS. A parte superior da tabela apresenta o percentual em massa para cada um dos elementos encontrados, e a parte inferior apresenta o percentual atômico.

Weight %								
	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Fe-K
53-106um	35.31	10.49	2.20	1.01	41.74	0.50	8.38	0.37
150-212um	35.44	11.44	2.04	0.93	40.96	0.46	8.73	0
250-300um	36.11	11.74	2.08	0.87	40.24	0.45	8.33	0.19
350-500um	35.15	10.27	2.07	1.19	42.09	0.72	8.13	0.39
Atom %								
	O-K	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Fe-K
53-106um	48.98	10.12	2.01	0.83	32.98	0.28	4.64	0.15
150-212um	49.01	11.01	1.86	0.76	32.27	0.26	4.82	0
250-300um	49.71	11.25	1.88	0.71	31.55	0.26	4.58	0.07
350-500um	48.82	9.93	1.90	0.98	33.31	0.41	4.51	0.15

Para realização das medidas de RMN, todas amostras (alto e baixo campo) foram saturadas com 100% de água destilada pelo mesmo método utilizado para saturação para estimativa de porosidade efetiva (seção 2.2). Por conta dos altos valores de permeabilidade das amostras, e visando minimizar o processo de dessaturação ao longo das medidas de RMN, todas as amostras foram revestidas com um filme de teflon imediatamente após a saturação, e medidas logo em seguida.

Espectros de RMN foram adquiridos em espectrômetro de alto campo (VARIAN 500MHz) utilizando-se uma sequência de excitação simples contendo um delay de relaxação e único pulso de 90° (figura 16). Medidas de relaxação T_2 foram realizadas a 25°C em um espectrômetro de baixo campo (SpecFit 15MHz, São Carlos - SP), em colaboração com a EMBRAPA SOLOS - RJ, utilizando-se sequência de pulsos CPMG (figura 15).

Medidas de relaxação T_1 e T_2 foram realizadas a 25°C em um espectrômetro de alto campo (Varian 500MHz) utilizando-se respectivamente sequências de pulsos inversão-recuperação (figura 14) e CPMG. Para as medidas de relaxação T_2 em baixo campo (15MHz) e em alto campo (500MHz) a distância entre ecos utilizada na sequência de pulsos foi de 2ms, com 4 repetições em cada aquisição para ciclagem de fase.

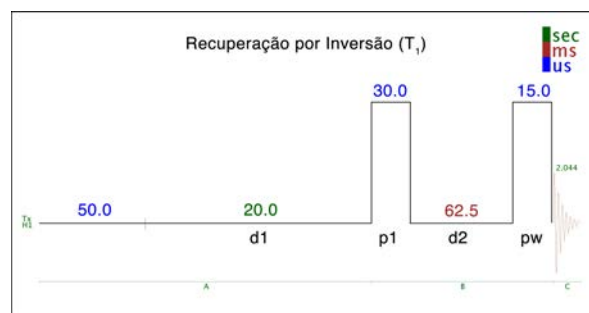


Figura 14: Sequência de pulsos inversão-recuperação utilizada em espectrômetro de alto campo (VARIAN 500MHz).

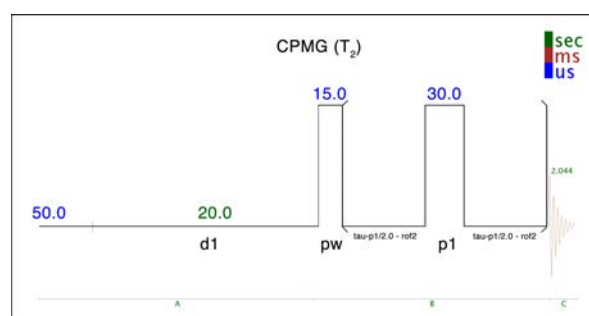


Figura 15: Sequência de pulsos CPMG utilizada em espectrômetro de alto campo (VARIAN 500MHz).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Dados de relaxação de RMN

A figura 16 mostra um comparativo entre os espectros obtidos em RMN de alto campo para as amostras de rocha sintética.

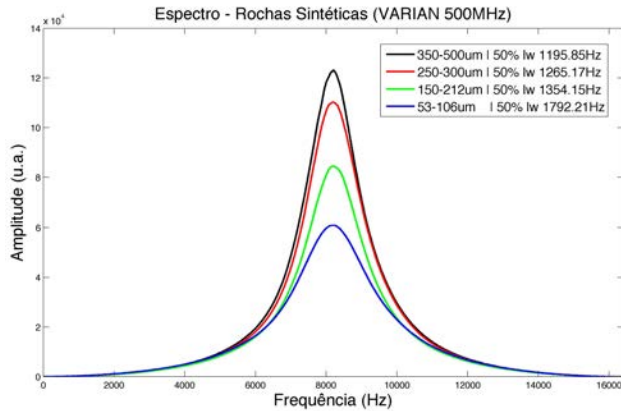


Figura 16: Comparativo entre os espectros obtidos em RMN de alto campo para as amostras sintéticas de $\varnothing 8 \times 40mm$. A legenda apresenta para cada uma das amostras o valor da largura do espectro à meia altura.

O valor da largura à meia altura dos espectros, que é inversamente proporcional ao valor do tempo de relaxação transversal efetivo (T_2^*) [3], aumenta à medida em que se diminui o intervalo de tamanhos das microesferas. Isso pode ser entendido, em parte, devido ao aumento da contribuição do termo de relaxação superficial no processo de relaxação efetiva, resultado da redistribuição do volume poroso total da amostra em uma quantidade maior de poros⁴ menores, quando se diminui o diâmetro das microesferas. Por outro lado os efeitos de inhomogeneidades de campo, resultantes do contraste de suscetibilidade magnética entre as paredes e o interior dos poros das amostras, também contribuem com o tempo de relaxação efetiva [5]. Da mesma forma, acredita-se que este efeito aumente ao passo em que se diminui o tamanho médio do espaço poroso.

A seguir apresentaremos os dados obtidos para as curvas de magnetização longitudinal em alto campo, e magnetização transversal, em alto e baixo campo. As medidas de T_1 e T_2 obtidas para as amostras do intervalo D (350 – 500 μm), apresentaram inconsistência frente à repetição dos procedimentos experimentais para validação dos dados. Foi possível verificar que, ao fim das medidas com seqüências de pulsos, as amostras desse intervalo sofreram uma perda considerável de água ao longo das

aquisições (> 10%), o que inviabiliza, neste caso, uma sistemática para o estudo de relaxações de RMN, em rochas saturadas. Para as amostras dos intervalos A, B e C a perda de água foi menor que 2%. Nessas amostras, não houve inconsistência nos dados obtidos ao longo da repetição do procedimento experimental.

Apesar do procedimento experimental adotado na preparação das amostras, utilizando-se revestimento com filme de teflon para realização das medidas, não foi possível, nas amostras do intervalo D, impedir que o processo de dessaturação influenciasse as medidas de relaxação. Acredita-se, por fim, que este processo esteja diretamente correlacionado ao alto valor de permeabilidade que as amostras tipo D apresentam (figura 12). Em virtude deste fato, os resultados mostrados a seguir, sobre os estudos de relaxação de RMN, contêm apenas os dados obtidos com seqüências de pulsos para as amostras A, B e C. Os ajustes das curvas normalizadas de T_1 (figura 17), obtidas pelo método de inversão-recuperação, foram realizados utilizando-se um modelo bi-exponencial na forma:

$$M_z(t) = 1 - 2[A_1 \cdot e^{-t/T_1^{(1)}} + A_2 \cdot e^{-t/T_1^{(2)}}] \quad (17)$$

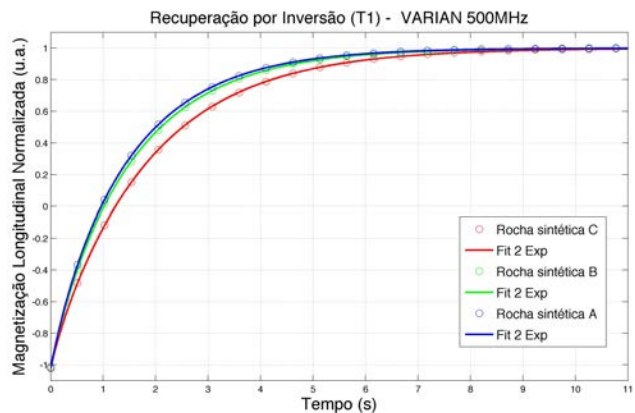


Figura 17: Comparativo entre as curvas de magnetização longitudinal (T_1) obtidas em RMN de alto campo para as amostras sintéticas de $\varnothing 8 \times 40mm$, utilizando-se seqüência de pulsos inversão-recuperação. As linhas correspondem aos ajustes realizados com o modelo bi-exponencial da equação (17).

A tabela II apresenta os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes das curvas de T_1 . Considerando os erros associados às estimativas dos tempos de relaxação longitudinal ($T_1^{(1)}$ e $T_1^{(2)}$), e aos pesos correspondentes à cada um desses tempos ($A^{(1)}$ e $A^{(2)}$), é possível notar, pela análise dos dados da tabela II, que o valor do modo de relaxação mais rápida ($T_1^{(1)}$), é praticamente o mesmo para todas as amostras, e que apenas seu peso (sua contribuição para a curva de relaxação) diminui ao passo em que se aumenta o tamanho médio dos poros. Por outro lado, o tempo associado ao modo de relaxação mais lenta ($T_1^{(2)}$) aumenta quando se aumenta o tamanho médio dos poros, assim como os pesos associados à esses modos mais lentos. Uma análise rápida deste comportamento poderia

⁴ A definição do conceito de poro, sob a ótica geométrica do problema, ainda é amplamente discutida dentro da petrofísica. Sobretudo, o autor, aqui, se vale da noção intuitiva de que, a quantidade de poros nas amostras aumenta, assim como o volume desses poros diminui, quando se diminui o diâmetro das microesferas (figura 10).

sugerir uma dependência direta do processo de relaxação longitudinal com a razão entre a área superficial e o volume do espaço poroso, ou razão S/V .

As populações de spins do fluido, que se encontram nas camadas de água adsorvidas na superfície dos poros, relaxam sempre com taxas muito próximas, assumindo que, para estas populações de spins, o processo de relaxação é dominado apenas pelas características da superfície do espaço poroso. Características estas que, por sua vez, sob a ótica mineralógica, são similares para as três amostras (figura 13 e tabela I). Por outro lado, os tempos referentes aos modos de relaxação mais lenta ($T_1^{(2)}$), que podem ser, nesta interpretação, associados aos spins mais afastados das paredes dos poros, sofrem diretamente a influência do aumento do tamanho médio do espaço poroso. Da mesma forma, os pesos associados a esses modos mais lentos ($A^{(2)}$) também aumentam, conforme se aumenta o tamanho médio do espaço poroso, ou seja, com a diminuição da razão S/V .

Vale ressaltar que, sob o ponto de vista físico, apesar de intuitiva, esta interpretação dos resultados ainda precisa ser investigada com maiores detalhes, tal como amparada por um modelo teórico robusto. Da mesma forma, sob o ponto de vista matemático, o processo de ajuste de dados de relaxação não é algo trivial, e uma série de fatores associados à aquisição dos dados, assim como às abordagens matemáticas do problema, podem induzir a erros na interpretação dos parâmetros obtidos nos ajustes [20]. Essa mesma ressalva há de ser feita também para a interpretação dos dados de relaxação transversal (T_2) que serão apresentados a seguir.

Os ajustes dos dados normalizados de T_2 (figura 18), obtidos via sequência de pulsos CPMG em RMN de alto e baixo campo, foram realizados utilizando-se, em uma primeira abordagem, um modelo bi-exponencial, expresso na forma:

$$M_{xy}(t) = A_1 \cdot e^{-t/T_2^{(1)}} + A_2 \cdot e^{-t/T_2^{(2)}} \quad (18)$$

Os valores dos parâmetros de ajuste dos dados de T_2 , para as medidas em RMN de alto e baixo campo, estão mostrados nas tabelas III e IV.

Assim como nos dados de T_1 , é possível notar também nos dados de T_2 uma sistemática clara entre os tempos de relaxação obtidos (e seus respectivos pesos) com o tamanho médio do espaço poroso, vinculado ao intervalo de tamanhos

das microesferas. Em uma segunda abordagem, os ajustes dos dados normalizados de T_2 , obtidos via sequência de pulsos CPMG em RMN de alto campo, foram realizados utilizando-se um modelo com duas q-exponenciais [10], expresso na forma:

$$M_{xy}(t) = \sum_{i=1}^2 A_i \cdot \left[1 - \frac{(1-q_i) \cdot t}{T_2^{(i)}} \right]^{\frac{1}{1-q_i}} \quad (19)$$

Os valores dos parâmetros de ajuste dos dados de T_2 , para as medidas de alto campo, obtidos com o modelo q-exponencial, estão mostrados na tabela V. Apesar da ligeira diferença entre os valores dos tempos de relaxação (e seus respectivos pesos) obtidos pelos modelos bi-exponencial e q-exponencial (tabelas III e V), ambos apontam novamente uma sistemática entre os tempos de relaxação encontrados e os intervalos de tamanhos escolhidos para cada uma das amostras.

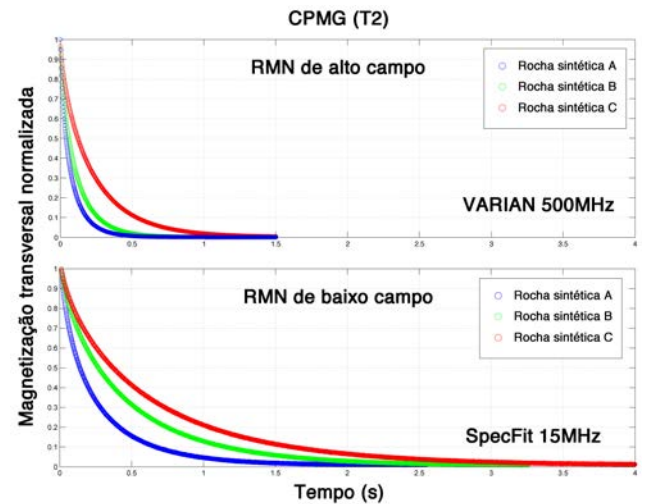


Figura 18: Comparativo entre as curvas de magnetização transversal (T_2) obtidas via sequência de pulsos CPMG, em RMN de alto campo (gráfico superior) para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$, e em RMN de baixo campo (gráfico inferior) para as amostras de $\varnothing 38 \times 28mm$.

Tabela II: Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_1 (figura 17), utilizando-se o modelo da equação (17).

Amostras	Tempos de relaxação (s)		Pesos (%)		Parâmetros de ajuste	
	$T_1^{(1)}$	$T_1^{(2)}$	$A^{(1)}$	$A^{(2)}$	SSE ($\cdot 10^{-4}$)	R-square
Amostra A	0.34 (± 0.03)	1.51 (± 0.11)	7.3 (± 0.4)	93.6 (± 0.4)	0.120	1
Amostra B	0.41 (± 0.15)	1.59 (± 0.02)	6.5 (± 2.2)	93.8 (± 2.1)	2.889	1
Amostra C	0.17 (± 0.12)	1.84 (± 0.01)	3.5 (± 0.6)	97.6 (± 0.5)	1.208	1

Tabela III: Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_2 , em RMN de alto campo, pelo modelo bi-exponencial.

Amostras	Tempos de relaxação (ms)		Pesos (%)		Parâmetros de ajuste	
	$T_2^{(1)}$	$T_2^{(2)}$	$A^{(1)}$	$A^{(2)}$	SSE ($\cdot 10^{-3}$)	R-square
Amostra A	24.7 (± 0.6)	102.3 (± 0.7)	36.1 (± 0.7)	65.7 (± 0.7)	3.256	0.9998
Amostra B	30.7 (± 0.8)	135.3 (± 0.6)	26.1 (± 0.5)	74.6 (± 0.5)	2.321	0.9999
Amostra C	51.1 (± 1.4)	262.8 (± 0.8)	20.1 (± 0.4)	78.6 (± 0.4)	3.828	0.9999

Tabela IV: Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_2 , em RMN de baixo campo, pelo modelo bi-exponencial.

Amostras	Tempos de relaxação (ms)		Pesos (%)		Parâmetros de ajuste	
	$T_2^{(1)}$	$T_2^{(2)}$	$A^{(1)}$	$A^{(2)}$	SSE ($\cdot 10^{-3}$)	R-square
Amostra A	71.4 (± 1.1)	333.7 (± 1.5)	37.8 (± 0.4)	65.7 (± 0.4)	5.717	0.9998
Amostra B	111.8 (± 1.7)	540.9 (± 1.5)	24.4 (± 0.3)	76.5 (± 0.3)	4.940	0.9999
Amostra C	148.9 (± 2.2)	750.8 (± 2.1)	22.7 (± 0.3)	76.7 (± 0.3)	7.476	0.9999

Tabela V: Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_2 , em RMN de alto campo, pelo modelo q-exponencial.

Amostras	Tempos de relaxação (ms)		Valores de q		Pesos (%)		Parâmetros de ajuste	
	$T_2^{(1)}$	$T_2^{(2)}$	$q^{(1)}$	$q^{(2)}$	$A^{(1)}$	$A^{(2)}$	SSE ($\cdot 10^{-4}$)	R-square
Amostra A	14.9 (± 0.2)	83.8 (± 0.5)	1.58 (± 0.01)	1.08 (± 0.01)	33.2 (± 0.5)	72.1 (± 0.6)	1.087	1
Amostra B	18.4 (± 0.6)	119.5 (± 0.7)	1.46 (± 0.04)	1.06 (± 0.01)	23.4 (± 0.8)	79.7 (± 0.9)	1.675	1
Amostra C	27.8 (± 1.3)	239.9 (± 1.7)	1.56 (± 0.09)	1.05 (± 0.01)	19.4 (± 1.2)	81.8 (± 1.1)	3.203	1

Haja vista que o escopo deste trabalho tem como foco a produção de rochas sintéticas com propriedades petrofísicas controladas, e sua utilização em ensaios petrofísicos, uma análise mais detalhada sobre a interpretação dos dados obtidos, assim como um paralelo mais amplo entre os diferentes modelos que tratam dos processos de relaxação em meios porosos, e os pontos relevantes sobre as abordagens matemáticas deste problema, serão publicados na forma de

um artigo científico, já em fase de conclusão, em conjunto com outros pesquisadores do grupo de RMN do CBPF.

3.2. Inversão dos dados de relaxação

Assim como podemos tomar a transformada de Fourier de um sinal $f(t)$, que possua amplitude representada dentro de um intervalo de tempo qualquer, para obtermos o espectro de frequências deste mesmo sinal sob a forma de uma nova função $g(\omega)$ [21], podemos utilizar, de forma análoga, a transformada de Laplace inversa do sinal de $M_{xy}(t)$ para obter uma distribuição dos tempos de relaxação transversal que compõe aquele sinal [25, 26]. A inversão dos dados de decaimento oferece uma nova abordagem matemática para o problema da relaxação em meios porosos, diferente do ajuste direto das curvas de decaimento (*fitting*).

A sua importância, dentro do contexto da Petrofísica, se deve, entre outras coisas, à possibilidade de se estabelecer, mediante um determinado conjunto de aproximações, uma relação entre a distribuição de tempos de relaxação (obtido via inversão dos dados de decaimento) e a distribuição de tamanhos de poros dentro de um meio poroso.

A primeira, e talvez a mais a mais importante dessas aproximações, é a de que o meio poroso como um todo possa ser tratado como um grande conjunto de poros isolados. Para isso basta considerarmos que os spins do fluido, dentro dos poros, se encontram em um regime de difusão rápida [22], ou seja, o spin, em processo de difusão, relaxa completamente antes de conseguir visitar a região de um novo poro. Desta forma podemos tratar isoladamente a relaxação dos spins dentro de um único poro. Para o caso específico da magnetização transversal⁵, sob essas condições, podemos expressar a taxa de relaxação dos spins dentro de um determinado poro, como uma soma da taxa de relaxação do fluido sem efeito de confinamento (*bulk*), a um termo de contribuição da superfície (produto de um parâmetro de relaxação da superfície pela razão S/V do poro), incluindo ao fim um termo que leve em consideração possíveis gradientes de campo magnético dentro do poro, segundo a forma [14]

$$T_2^{-1} = T_{2B}^{-1} + \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) + \frac{D}{12} (\gamma G t_E)^2 \quad (20)$$

onde T_2^{-1} é a taxa de relaxação transversal dos spins dentro do poro, T_{2B}^{-1} é a taxa de relaxação transversal do fluido sem confinamento, ρ_2 é uma propriedade da superfície conhecida como relaxatividade superficial transversal [9], D é o coeficiente de auto-difusão da água, γ é o fator giromagnético, G leva em conta os possíveis gradientes de campo magnético, e t_E é o tempo entre ecos, um parâmetro da aquisição dos dados.

Se considerarmos materiais geológicos com suscetibilidade magnética desprezível, que possuam grandes concentrações de íons paramagnéticos (altos valores de ρ) [14], a taxa de relaxação dos spins nesses materiais

será dominada pelo termo de relaxação superficial, de modo que a equação (20) pode ser simplificada para a forma:

$$T_2^{-1} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) \quad (21)$$

Neste caso, o sinal da magnetização transversal, resultado da contribuição do conjunto de spins do fluido que se encontram dentro deste poro, pode ser expresso por um decaimento exponencial na forma:

$$M_{xy}(t) = A e^{-t/T_2} \quad (22)$$

Por fim, para um meio poroso heterogêneo⁶ que possua uma determinada distribuição de poros, o sinal da magnetização total pode ser expresso como a soma da contribuição do sinal de cada um dos poros:

$$M_{xy}(t) = \sum_i A_i e^{-t/T_{2i}} \quad (23)$$

Ao passo em que cada um dos tempos de relaxação T_{2i} está diretamente relacionado à razão S/V do seu respectivo poro, a transformada de Laplace (inversão) dos dados de decaimento da magnetização, que produz um espectro dos tempos de relaxação, pode então ser associada à uma distribuição de tamanhos de poro.

Dois considerações importantes devem ser feitas à respeito das aproximações tomadas até aqui. A primeira delas é a de que, apesar de não se tratar de um conjunto pequeno de aproximações, o modelo de poros isolados é válido nos regimes em que o caminho médio percorrido pelo spin no processo de difusão é menor que a distância que separa dois poros que possuem valores muito distintos de T_2 . Essas condições são satisfeitas, por exemplo, para rochas areníticas, que possuam gargantas estreitas entre os poros e formato de poro relativamente uniforme [23, 24].

A segunda consideração é a de que, obviamente, existem casos onde essas aproximações, e por consequência, o modelo de poros isolados, falham. Para isso, basta que o meio poroso possua uma distribuição heterogênea de poros bem conectados, e uma relaxatividade superficial não tão alta, de modo que, o spin em processo de difusão consiga visitar mais de um poro antes de relaxar completamente. Este efeito é conhecido como acoplamento entre poros [14], e impossibilita a correlação direta entre a distribuição de tempos de relaxação e a distribuição de tamanhos de poro, haja vista que, nesse caso, ao longo do seu processo de relaxação, o spin carrega consigo a informação geométrica de mais de um poro.

As figuras 19 e 20 mostram, respectivamente, a transformada de Laplace inversa 1D, e as funções χ^2

⁵ Por conta da dificuldade em se realizar medidas de magnetização longitudinal (T_1) em locais de perfuração, as medidas de magnetização transversal (T_2) se tornaram rapidamente mais populares dentro da Petrofísica.

⁶ A noção de heterogeneidade, aqui, se refere ao caráter geométrico dos poros apenas, considerando conjunto de poros com diferentes razões S/V , entretanto considerando o parâmetro de relaxatividade superficial ρ_2 como uniforme ao longo de todo o meio poroso.

associadas à transformada inversa das q-exponenciais, ambas obtidas para os dados de T_2 das amostras de rocha sintética, medidos em RMN de alto campo. Todas as soluções obtidas para as inversões de Laplace 1D foram regularizadas pelo método de Tikhonov [25]. A escolha do regularizador, por sua vez, influencia diretamente o perfil da inversão (número de modos na distribuição, a dispersão de cada modo, etc.), de forma que é preciso adotar um critério para a escolha do valor do regularizador, com base nas características do problema estudado e na abordagem matemática escolhida. Para o gráfico da figura 19 o valor do regularizador, para cada uma das soluções, foi obtido a partir do princípio da discrepância [25], escolhendo-se o menor valor de regularização que satisfaça a condição de que o resíduo da solução regularizada nunca seja menor que a norma do ruído do dado. Dessa forma se garante que a informação a ser retirada do dado de decaimento não seja superestimada.

Os resultados da figura 19 mostram que o número de modos, assim como os valores de T_2 associados aos picos dos modos, obtidos pela inversão dos dados, estão em acordo com o conjunto de parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas de decaimento. É importante ressaltar que, sob o ponto de vista matemático, o ajuste das curvas de decaimento e a inversão dos dados por transformada de Laplace, são duas abordagens distintas, que neste caso, produziram resultados muito semelhantes. Este fato sugere, independentemente da modelagem teórica adotada, que a existência de dois modos de relaxação distintos e bem definidos, tal como a aparente proporção entre os pesos de cada um dos modos, é uma característica física das amostras, diretamente correlacionada às características geométricas do espaço poroso.

Como já mencionado anteriormente, as possíveis interpretações destes resultados, e uma discussão mais ampla dos mesmos sob a ótica dos modelos de relaxação correntes na Petrofísica de meios porosos, está sendo finalizada sob a forma de uma artigo científico, para publicação no segundo semestre de 2017.

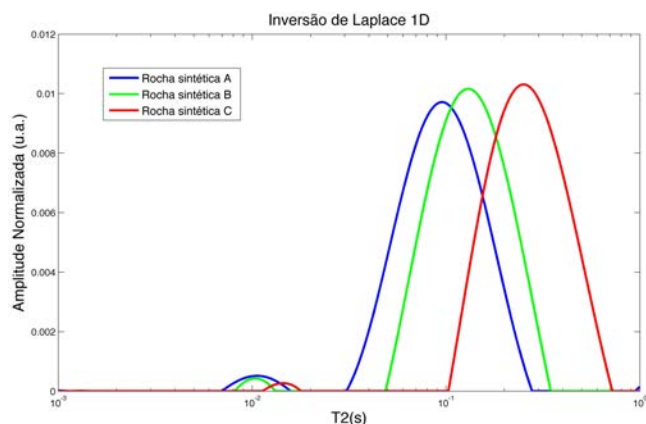


Figura 19: Transformada de Laplace inversa 1D dos dados de decaimento da magnetização transversal (T_2), medidos em RMN de alto campo, para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$.

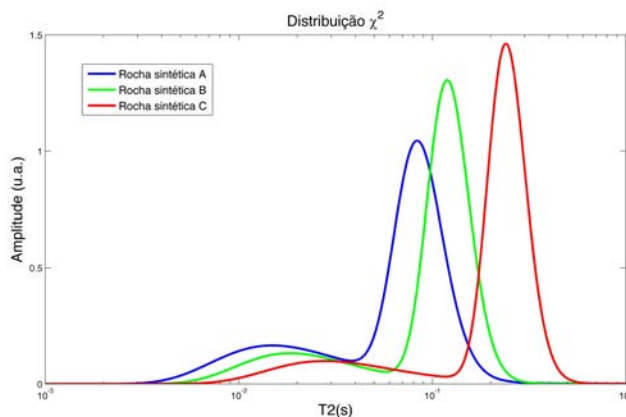


Figura 20: Distribuição das χ^2 , associadas às q-exponenciais utilizadas nos ajustes dos dados de T_2 (tabela V), medidos em RMN de alto campo, para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$.

3.3. Rochas Sintéticas X Indiana Limestone

Para fins de comparação dos resultados de caracterização, e ensaios de RMN, obtivemos, junto aos laboratórios de pesquisas do CENPES-PETROBRÁS, uma amostra de Indiana Limestone, um tipo de carbonato conformado pelo processo geológico natural. Essas rochas, compostas em sua grande maioria por carbonato de cálcio ($CaCO_3$), são conhecidas por sua relativa homogeneidade, e muito utilizadas em estudos de técnicas de caracterização estrutural de meios porosos [27, 28].

A tabela VI mostra os valores de porosidade e permeabilidade obtidos para as rochas sintéticas, e os valores obtidos por Churcher et al. (1991) [28], para medidas realizadas em três diferentes amostras de Indiana Limestone. As figuras 21 e 22 mostram respectivamente a comparação entre os dados de decaimento da magnetização transversal (T_2) obtidos em RMN de alto campo, e a transformada de Laplace inversa 1D desses dados, para as rochas sintéticas e para a amostra de Indiana Limestone.

Os resultados das medidas de relaxação transversal em RMN de alto campo, mostram de um modo geral, um decaimento da magnetização transversal bem mais acentuado na rocha do tipo Indiana Limestone, quando comparado aos resultados obtidos para as rochas sintéticas. Se combinarmos a isso a diferença entre os valores de permeabilidade e porosidade mostrados na tabela VI, uma análise preliminar dos dados sugere, entre outras coisas, que a amostra de Indiana Limestone possui, em média, tamanhos de poros relativamente menores⁷ que as amostras sintéticas. Entretanto isso só poderia ser confirmado através da análise de dados de microCT, para visualização do espaço

Tabela VI: Valores de porosidade efetiva e permeabilidade absoluta para rochas sintéticas e três amostras de rochas do tipo Indiana Limestone, obtidos por Churcher et al. (1991) [28].

Amostras	Porosidade Efetiva (%)	Permeabilidade Absoluta (mD)
	(± 0.05)	(± 1)
Indiana Limestone 1	12.1	4
Indiana Limestone 2	21.1	26
Indiana Limestone 3	15.2	57
Rocha sintética A	39.2	6506
Rocha sintética B	40.5	16102
Rocha sintética C	39.9	28806

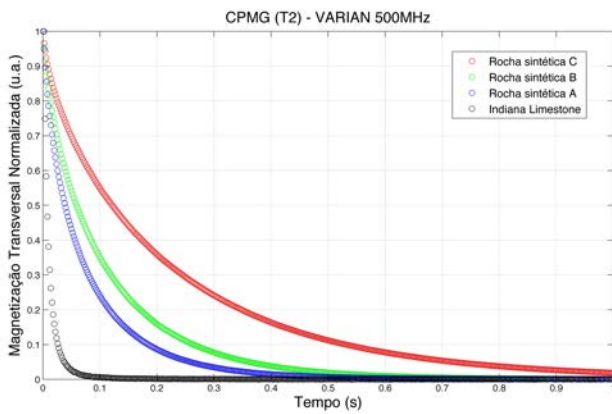


Figura 21: Dados de relaxação T_2 , medidos em RMN de alto campo, para as amostras de rocha sintética ($\varnothing 8 \times 40mm$) e para a amostra de Indiana Limestone.

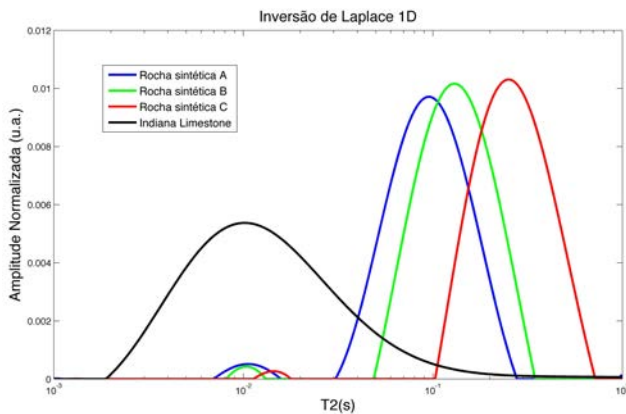


Figura 22: Transformada de Laplace inversa dos dados de relaxação T_2 , medidos em RMN de alto campo, para as amostras de rocha sintética, e para a amostra de Indiana Limestone.

poroso na amostra de Indiana Limestone. Até o momento da publicação deste trabalho não foi possível realizar junto aos laboratórios do CENPES-PETROBRÁS uma análise de microCT da amostra fornecida, como a que foi realizada nas amostras de rocha sintética.

4. CONCLUSÕES

4.1. Considerações Finais

Ao final do processo de produção, os resultados dos testes de caracterização das amostras mostram que foi possível estabelecer uma metodologia robusta para a construção de meios porosos sintéticos, a partir da sinterização controlada de microesferas de vidro tipo soda-cal, variando-se características do espaço poroso com a finalidade de produzir amostras com diferentes propriedades petrofísicas, em diferentes padrões de tamanhos de amostra utilizados na indústria. Além do relativo baixo custo de produção deste tipo de amostra, a construção de amostras sintéticas por sinterização controlada de grãos oferece uma vasta gama de possibilidades experimentais a serem exploradas, com a utilização de novos protocolos de sinterização, combinados a diferentes tamanhos de microesferas, com diferentes mineralogias. O controle desses parâmetros no processo de produção permite construir, antes de outras coisas, um conjunto de amostras que possibilite a investigação isolada da influência de uma determinada característica do meio poroso nos resultados de ensaios petrofísicos. Haja vista que, para a indústria de exploração de petróleo, algumas dessas características têm grande importância no processo decisório sobre a viabilidade da exploração, a produção de conjuntos de amostras sintéticas, com propriedades petrofísicas controladas, pode vir a se tornar uma das principais ferramentas para o estudo e modelagem de propriedades petrofísicas em meios porosos.

Particularmente, o conjunto de amostras resultante do processo de produção apresentado neste trabalho possibilitou a realização de um estudo sistemático de medidas de relaxação de RMN, em alto e baixo campo, onde foi possível analisar de forma isolada a influência do perfil geométrico do meio poroso nos processos de relaxação de RMN.

Inomogeneidades na distribuição de tamanhos de poros, apontadas em algumas das rochas sintéticas por análises de microCT, revelaram a necessidade de refinamento na metodologia de preparação das amostras, afim de se obter um empacotamento mais uniforme dos grãos, e consequentemente, distribuições de tamanhos de poro mais homogêneas. Sob a mesma ótica, um possível refinamento nos intervalos de tamanhos das microesferas, assim como no protocolo sinterização das amostras, pode contribuir para que tais resultados sejam alcançados.

Resultados obtidos na comparação entre rochas sintéticas e rochas do tipo Indiana Limestone apontaram a possibilidade de diminuição do tamanho médio do espaço poroso nas rochas sintéticas, como uma alternativa para a produção de novas amostras, com valores de propriedades petrofísicas (porosidade e permeabilidade) mais próximos aos obtidos em rochas reais.

4.2. Próximos Passos

Estudos de relaxação de RMN já estão sendo realizados em amostras sintéticas híbridas, construídas a partir da combinação de microesferas de dois intervalos de tamanhos distintos. Medidas preliminares de caracterização já apontam uma diminuição significativa nos valores de porosidade (< 20%) obtidos para amostras construídas a partir da combinação de microesferas dos intervalos A e C.

Amostras sintéticas de diferentes intervalos (A, B e C) estão sendo submetidas a procedimentos de dopagem com íons de ferro (Fe^{3+}). O objetivo destes testes tem como foco a produção de amostras de rocha sintética com diferentes concentrações de íons paramagnéticos na

superfície do espaço poroso. Estudos de relaxações de RMN, realizados neste conjunto controlado de amostras sintéticas, possibilitarão uma análise mais detalhada da influência do perfil mineralógico do espaço poroso nos processos de relaxação de RMN, e da correlação entre esses dados e os valores das propriedades petrofísicas dessas amostras.

O controle mineralógico, assim como o controle dos parâmetros geométricos referentes à distribuição de poros em amostras sintéticas, tem aplicação direta na indústria química, mais particularmente na fabricação catalisadores. A variação da composição química das paredes dos poros, combinada à relação entre a área superficial e o volume do espaço poroso, definem para cada uma dessas amostras diferentes propriedades de catálise [29, 30].

O aprimoramento de técnicas de produção de meios porosos sintéticos tem atraído cada vez mais o interesse de pesquisadores tanto da indústria quanto da academia. Os resultados obtidos em pesquisas científicas, direcionadas às propriedades físico-químicas destes materiais, têm impacto direto em setores de produção de novos materiais na indústria química, em setores de exploração de óleo e gás dentro da indústria petrolífera, assim como na modelagem de processos e fenômenos fundamentais dentro da física, sob a ótica acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer aos pesquisadores e técnicos dos laboratórios de pesquisa do CENPES-PETROBRAS pelas caracterizações realizadas nas amostras sintéticas, em especial ao pesquisador Rodrigo Surmas pela obtenção e análise das imagens de microtomografia computadorizada, e ao pesquisador Bernardo Coutinho pela colaboração científica. Também gostaríamos de agradecer ao revisor desta nota técnica por todos os valiosos comentários. Por fim, agradecemos a PETROBRAS pelo financiamento, essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

-
- [1] Slichter CP. *Principles of Magnetic Resonance.*, Updated Edition, Springer, 1996.
- [2] Dunn KJ, Bergman DJ, Latorraca GA. *Nuclear Magnetic Resonance - Petrophysical and Logging Applications.*, Vol. 32, Pergamon, 2002.
- [3] Cowan B. *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation.*, Cambridge University Press, 1997.
- [4] Bloch F. *Nuclear Induction.*, Phys. Rev. 70:460-474, 1946.
- [5] Hahn EL. *Spin echoes.*, Phys. Rev. 80:580-594, 1950.
- [6] Torrey HC. *Theory of nuclear spin relaxation of liquids for large surface-to-volume ratios.*, Phys. Soc. Ser II, 1:216, 1956.
- [7] Woessner DE. *The Early Days of NMR in the Southwest.*, Concepts in Magnetic Resonance, Vol. 13(2), 77:102, 2001.
- [8] Torrey HC. *Bloch Equations with Diffusion Terms.*, Physical Review, Vol. 104 - 3, 1956.
- [9] Brownstein KR, Tarr CE. *Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells.*, Physical Review A, Vol. 19 - 6, 1978.
- [10] Correia MD, Souza AM, Sinnecker JP, Sarthour RS, Santos BCC, Trevizan W, Oliveira IS. *Superstatistics model for T2 distribution in NMR experiments on porous media.*, Journal of Magnetic Resonance, Vol. 244 - 12:17, 2014.
- [11] Krebs M, Lungwitz B, Souza A, Pépin A, Montoya S, Schlicht P, Bonagamba T. *The First Visualization of Acid Treatments on Carbonates With 3D Nuclear-Magnetic-Resonance Imaging.*, Society of Petroleum Engineers, SPE Journal, vol. 20, Issue 4,

- 2015.
- [12] dEurydice MN, Montrazi ET, Fortulan CA, Bonagamba TJ. *T2-Filtered T2-T2 Exchange NMR.*, The Journal of Chemical Physics, Vol 144, Issue 20, 2016.
- [13] Foley I, Farooqui A, Kleinberg RL. *Effect of Paramagnetic Ions on NMR Relaxation of Fluids at Solid Surfaces.*, Journal of Magnetic Resonance, Series A 123, 95?104, 1996.
- [14] Grunewald E, Knight R. *A laboratory study of NMR relaxation times and pore coupling in heterogeneous media.*, Geophysics, vol. 74, no.6, November-December 2009.
- [15] Howard JJ. *Quantitative Estimates of Porous Media Wettability From Proton NMR Measurements.*, Magnetic Resonance Imaging, Vol. 16, Nos. 5/6, pp. 529?533, 1998.
- [16] Katsube TJ. *Review of Formation Resistivity Factor Equations Related to New Pore-Structure Concepts.*, Geological Survey of Canada, Current Research, 2010-7, 9p.
- [17] Darcy H. *Les fontaines publique de la ville de Dijon.*, Dalmont, Paris 647, 1856.
- [18] Labani MM, Rezaee R, Saeedi A, Hinai AA. *Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia.* , In Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 112, 2013, Pages 7-16, ISSN 0920-4105.
- [19] Ahmed U, Crary SF, Coates GR. *Permeability Estimation: The Various Sources and Their Interrelationships.*, Schlumberger Well Services, JPT, 1991.
- [20] Istratov AA, Vyvenko OF. *Exponential analysis in physical phenomena.*, Review of Scientific Instruments, Vol.70, Issue 2, 1999.
- [21] James J F. *A Student's Guide to Fourier Transforms.*, Cambridge University Press, 2011.
- [22] Senturia SD, Robinson JD. *Nuclear spin-lattice relaxation of liquids confined in porous solids.* SPE Journal, 10, 237?244, 1970.
- [23] Davies SM, Kalam Z, Packer KJ, Zelaya FO. *Pore-size distributions from nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation measurements of fluid-saturated porous solids.* Journal of Applied Physics, 67, 3171?3176, 1990.
- [24] Borgia GC, Bortolotti V, Brancolini AF, Brown RJS, Fantazzini P. *Developments in core analysis by NMR measurements.* Magnetic Resonance Imaging, 14, 751?760, 1996.
- [25] Bertero M, De Mol C, Pikes ER. *Linear inverse problems with discrete data: 11. Stability and regularisation.* Inverse Problems 4, 573-594, 1998.
- [26] Song YQ, Venkataramanan L, Hürlimann MD, Flaum M, Frulla P, Straley C. *T1?T2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion.* Journal of Magnetic Resonance, Volume 154, Issue 2, 2002, Pages 261-268, ISSN 1090-7807.
- [27] Ji Y, Baud P, Vajdova V, Wong TF. *Characterization of Pore Geometry of Indiana Limestone in Relation to Mechanical Compaction.* Oil and Gas Science and Technology ? Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 67, No. 5, pp. 753-775, 2012.
- [28] Churcher PL, French PR, Shaw J, Schramm LL. *Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone.* Society of Petroleum Engineers, 1991.
- [29] Parlett CM, Wilson K, Lee AF. *Hierarchical porous materials: catalytic applications.* Chemical Society Review, Vol. 42, Issue 9, 3876-3893, 2013.
- [30] Cardoso SS, Rodrigues AE. *Diffusion and reaction in a porous catalyst slab: perturbation solutions.* AIChE J. 52(11), 3924-3932 (9 pp). DOI 10.1002/aic.11009, 2006.