

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Mestrado Profissional em Física com Ênfase em Instrumentação
Científica

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

Bruno Chencarek

Orientador
Ivan S. Oliveira

Submetida como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física com Ênfase em Instrumentação Científica
pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Agosto - 2017.

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 ressonância magnética nuclear (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 espectroscopia por energia dispersiva (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, indicam uma correlação direta 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 to the 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 to 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, indicate a direct correlation 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.

Agradecimentos

Aos meus pais, Mario e Marice, por todo amor e esforço dedicados à educação de seus três filhos.

Aos meus irmãos Fernanda e Renato, meus melhores amigos e espelhos.

Ao professor, orientador e amigo Ivan S. Oliveira, pela oportunidade, confiança, por todo o conhecimento e atenção dedicados à fundamentação de bases sólidas para o desenvolvimento deste trabalho, pelo ser humano que é, e pelas valiosas conversas sobre ciência e vida.

Ao amigo Maury, por me trazer de volta à Física, e por todos os anos de amizade ao longo dos quais percorremos juntos os caminhos da música e da ciência.

Aos professores Alexandre M. Souza e Roberto Sarthur, e aos amigos do grupo de pesquisa em Petrofísica por RMN do CBPF Moacyr, Ivana Cavalcanti, Linneu Arcturus, Thiago Branquinho e Thiago Bueno, por todo o conhecimento e atenção compartilhados até aqui.

Ao pesquisador Rodrigo Surmas (Petrobrás) pela colaboração científica essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

À minha companheira de vida Greta, por todo o amor e apoio incondicionais.

Aos meus sogros Cátia e Rogério, pela atenção e amor dedicados a mim e à Greta neste ano de 2017, tão importante para nós.

À toda família cafofo, Vitão, Atajé, Mateus, Thamires, Judith e Jéssica, pelo carinho e força compartilhados ao longo do tempo em que estivemos juntos.

Ao amigo Thiago Schutte, em meu nome e em nome da Greta, pela generosidade de nos abrigar em seu lar durante um dos períodos mais difíceis de nossas vidas.

À todas as demais pessoas que não foram citadas, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Mario e Marice.

‘If opportunity doesn’t knock, build a door.’

Milton Berle

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
1 Introdução	1
1.1 Ressonância Magnética Nuclear	1
1.2 Magnetização Nuclear e os Tempos de Relaxação	3
1.3 RMN na Petrofísica	9
1.4 Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento	13
2 Materiais e Métodos	14
2.1 Produção de Rochas Sintéticas	14
2.2 Caracterização das Amostras	18
2.3 Medidas de Relaxação de RMN	26
3 Resultados e Discussão	28
3.1 Dados de relaxação de RMN	28

3.2	Inversão dos dados de relaxação	36
3.3	Rochas Sintéticas X Indiana Limestone	41
3.4	Considerações Finais	44
3.5	Próximos Passos	46
	Bibliography	47

Lista de Tabelas

2.1	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.	25
3.1	Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_1 (figura 3.2), utilizando-se o modelo da equação 3.1.	31
3.2	Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_2 , em RMN de alto campo, pelo modelo bi-exponencial.	33
3.3	Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_2 , em RMN de baixo campo, pelo modelo bi-exponencial.	33
3.4	Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_2 , em RMN de alto campo, pelo modelo q-exponencial.	34
3.5	Valores de porosidade efetiva e permeabilidade absoluta para rochas sintéticas e rochas do tipo Indiana Limestone.	41

Lista de Figuras

1.1	Efeito da aplicação de um campo magnético estático B_0 sob um sistema de núcleos com spins diferentes de zero. Após a aplicação do campo o sistema adquire uma magnetização total M_0 diferente de zero.	3
1.2	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 .	6
1.3	Efeito da aplicação de um pulso de radiofrequência de 90° sob a magnetização M_z do sistema em equilíbrio. A perda de coerência entre os spins ao longo do tempo anula a componente transversal da magnetização.	7
1.4	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.	8
1.5	Diagrama ilustrativo de uma ferramenta de RMN utilizada para medidas em poços. O conjunto de bobinas transmissoras é responsável pela geração dos pulsos de radiofrequência, e a bobina receptora detecta o fenômeno de ressonância magnética nuclear.	10
2.1	Intervalos de tamanho das microesferas de vidro utilizadas na fabricação das amostras sintéticas A, B, C e D.	15

- 2.2 Moldes cilíndricos confeccionados em alta alumina (Al_2O_3 99.8%) pela fabricante JOMON, para a sinterização das microesferas em forno de alta temperatura. As duas extremidades dos moldes possuem aberturas com tampas. 16
- 2.3 Curva de tratamento térmico obtida para a sinterização das amostras sintéticas em forno tipo câmara de alta temperatura. A taxa de resfriamento final (de 440°C para a temperatura ambiente) mostrada na curva equivale à uma taxa programada de 140°C/min. Na prática a taxa efetiva tem valor em torno de 80°C/min. 17
- 2.4 Amostras de rocha sintética produzidas com microesferas do intervalo D, nos tamanhos utilizados em RMN de alto campo (esquerda) e baixo campo (direita). 17
- 2.5 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 2.3), mudando apenas os intervalos de tamanho dos grãos (A: 53-106 μ m; B: 150-212 μ m; C: 250-300 μ m; D: 350-500 μ m). 19
- 2.6 Corte transversal de imagens de microCT das amostras para cada intervalo de tamanho (A: 53-106 μ m; B: 150-212 μ m; C: 250-300 μ m; D: 350-500 μ m). As regiões escuras são os espaços vazios, e as regiões claras são os grãos. 19
- 2.7 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 na plotagem. 22

- 2.8 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 de plotagem. 22
- 2.9 Espectros de raio-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 respectivos níveis de energia dos raios X detectados. O próprio software do microscópio faz a associação dos níveis de energia dos raios X com os elementos químicos. 24
- 2.10 Sequência de pulsos inversão-recuperação. O tempo de delay entre pulsos (d_2) é aumentado a cada aquisição até que o valor da magnetização longitudinal retorne ao valor de equilíbrio M_0 (Fig. 1.2). O valor de T_1 é obtido através do ajuste da curva de pontos obtida ao final de todas as aquisições. 26
- 2.11 Sequência de pulsos CPMG. A cada repetição do *hardloop* contendo o pulso de $180^\circ(p_1)$ é produzido um eco (sinal de magnetização transversal), resultado da refocalização dos spins (Fig. 1.3). A amplitude dos ecos diminui a cada aquisição, até desaparecer por completo. O valor de T_2 é obtido através do ajuste da curva de pontos obtida com o decaimento da magnetização transversal, ao final de todas as aquisições (Fig. 1.4). 27
- 3.1 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. . . . 28

3.2	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 sequência de pulsos inversão-recuperação. As linhas correspondem aos ajustes realizados com o modelo bi-exponencial da equação (3.1).	30
3.3	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 $\varnothing 38 \times 28mm$	32
3.4	Transformada de Laplace 1D dos dados de decaimento da magnetização transversal (T_2), medidos em RMN de alto campo, para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$	40
3.5	Distribuição das χ^2 , associadas às q-exponenciais utilizadas nos ajustes dos dados de T_2 (Tabela 3.4), medidos em RMN de alto campo, para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$	40
3.6	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.	42
3.7	Inversão 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.	42

Capítulo 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 imã 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:

$$\omega_L = \gamma B_0 \tag{1.1}$$

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 à 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 (H_1), abundante em mais de 90% dos tecidos do corpo humano. Com a aplicação em três dimensões de gradientes de pulsos de radiofrequência 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, 11, 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 na técnica do contexto da Petrofísica (Seção 1.3).

1.2 Magnetização Nuclear e os Tempos de Relaxação

Se considerarmos um conjunto de núcleos com spins diferente de zero, cada um desses spins pode ser tratado como um vetor de momento magnético. Na ausência de um campo magnético externo este conjunto se encontra em um estado desordenado, de modo que, a magnetização total M_T deste sistema, dada pela soma dos momentos magnéticos de cada um dos núcleos, é zero. Após a aplicação de um campo magnético externo B_0 os momentos magnéticos passam a se alinhar na direção do campo aplicado, a favor ou contra (Fig. 1.1). Essa interação com o campo faz com que o sistema então adquira uma magnetização total M_0 diferente de zero.

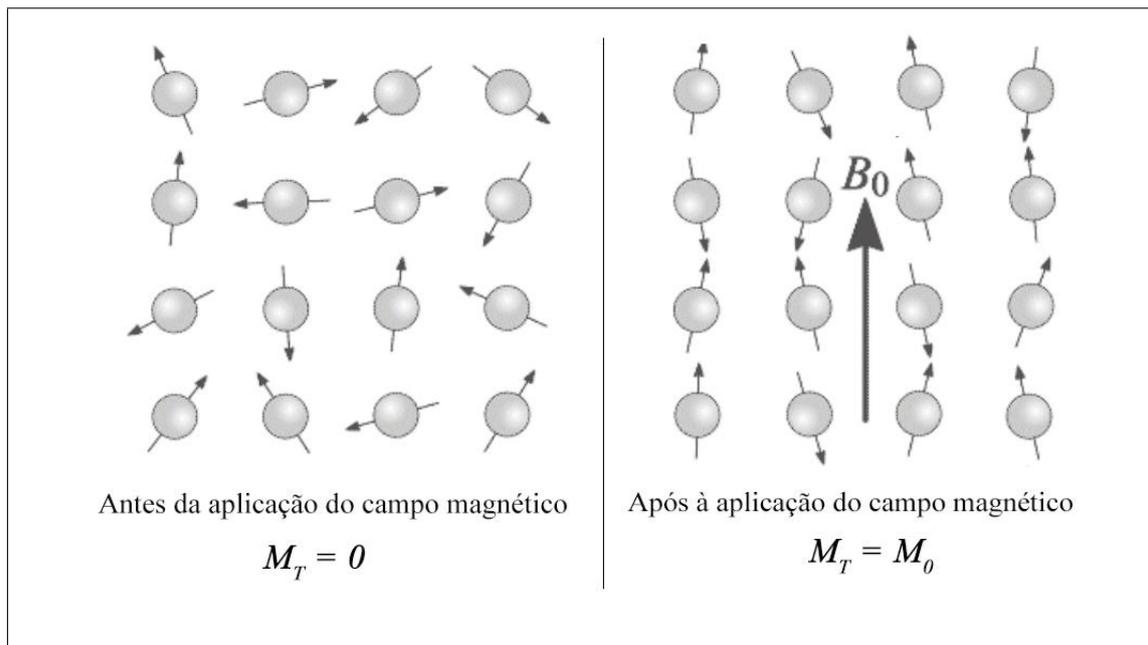


Fig. 1.1: Efeito da aplicação de um campo magnético estático B_0 sob um sistema de núcleos com spins diferentes de zero. Após a aplicação do campo o sistema adquire uma magnetização total M_0 diferente de zero.

Existem dois tipos de interações muito importantes que regem o comportamento dos spins nucleares 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.

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 . Dessa forma, utilizando sequências 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 decaimento magnetização nuclear em função do tempo, obtidas através de medidas com uma determinada sequência 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 1.2.

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° (pw_{90}), 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} (figura 1.3). 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 fase¹, 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.

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:

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (1.2)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (1.3)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma(\mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t))_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (1.4)$$

Se olharmos para a componente longitudinal da magnetização $M_z(t)$ sob a ótica de um referencial girante na frequência de Larmor [3], podemos reescrever a equação (1.4) na forma:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1.5)$$

¹A perda de coerência pela interação spin-spin é um processo termodinâmico que não pode ser contornado. Entretanto a coerência de fase perdida por inomogeneidades de campo pode ser recuperada com sequências de pulsos específicas.

e a solução da equação é dada por:

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)]e^{-t/T_1} \quad (1.6)$$

onde M_z é a componente de magnetização na direção z do campo aplicado, também conhecida como magnetização longitudinal, M_0 é a magnetização total de equilíbrio do sistema após a aplicação do campo magnético B_0 (Fig 1.2), e T_1 é o tempo de relaxação longitudinal.

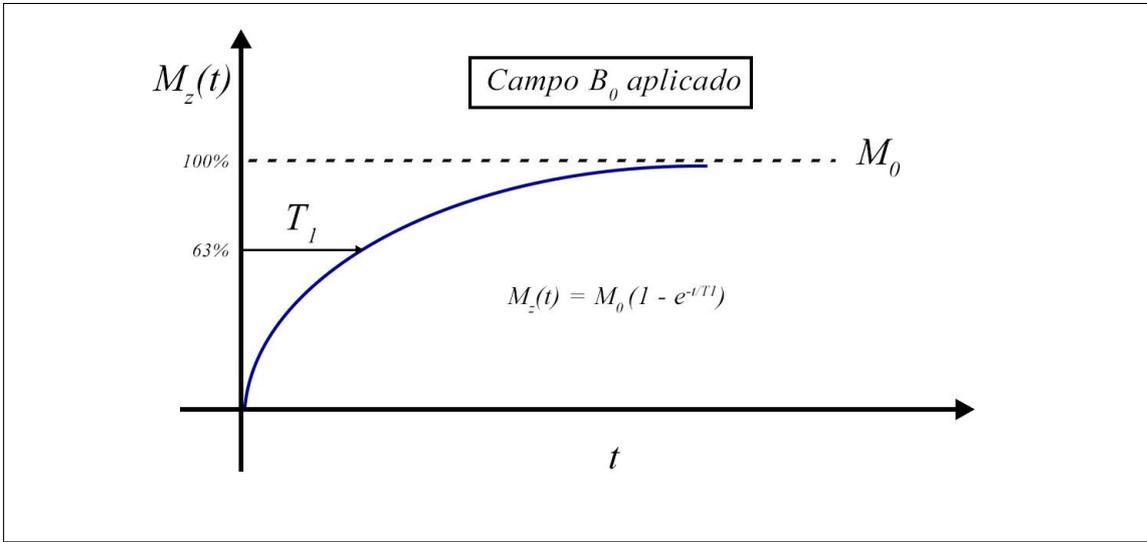


Fig. 1.2: Recuperação da magnetização longitudinal M_z em função do tempo. O valor de T_1 corresponde ao tempo onde a magnetização já atingiu 63% do seu valor de equilíbrio M_0 .

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

$$M_{xy} = M_x + iM_y \quad (1.7)$$

E as equações (1.2) e (1.3) podem então ser reescritas na forma:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -i\gamma[M_{xy}(t)B_z(t) - M_z(t)B_{xy}(t)] - \frac{M_{xy}}{T_2} \quad (1.8)$$

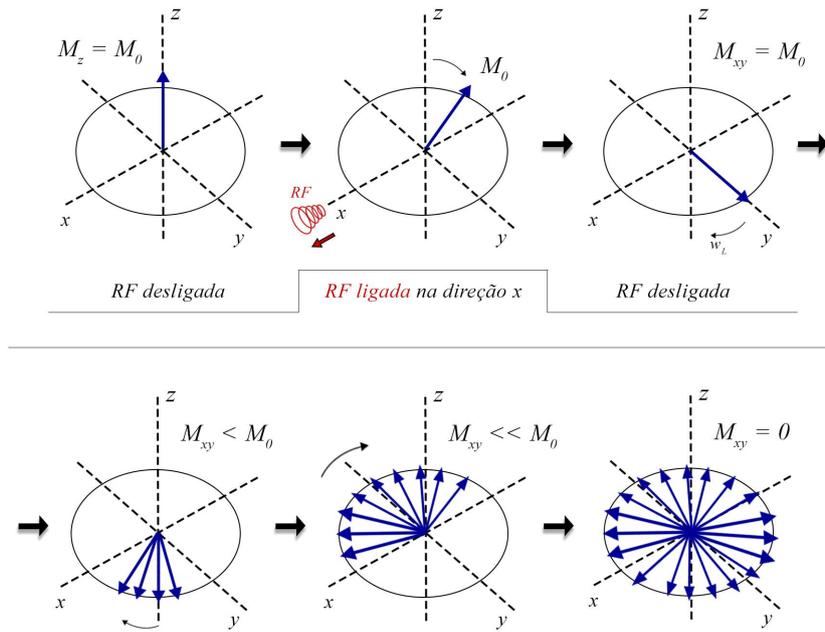


Fig. 1.3: Efeito da aplicação de um pulso de radiofrequência de 90° sob a magnetização M_z do sistema em equilíbrio. A perda de coerência entre os spins ao longo do tempo anula a componente transversal da magnetização.

Novamente, se olharmos sob a ótica de um referencial girante na frequência de Larmor, podemos reescrever a equação (1.8) na forma:

$$\frac{dM_{xy}(t)}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2} \quad (1.9)$$

e a solução da equação é dada por:

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2} \quad (1.10)$$

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 (Fig. 1.4).

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.

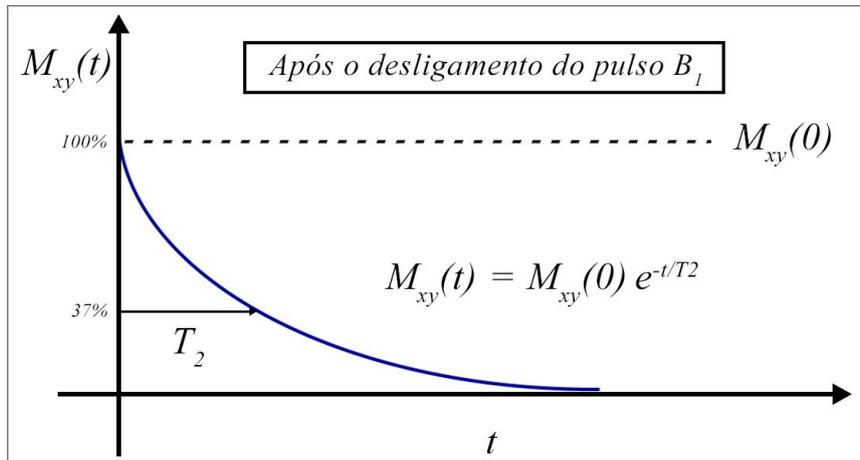


Fig. 1.4: Decaimento da componente transversal da magnetização M_{xy} em função do tempo. O valor de T_2 equivale ao tempo onde a magnetização já perdeu 63% do seu módulo.

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, com o surgimento de ferramentas mais sofisticadas (Fig. 1.5).

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].

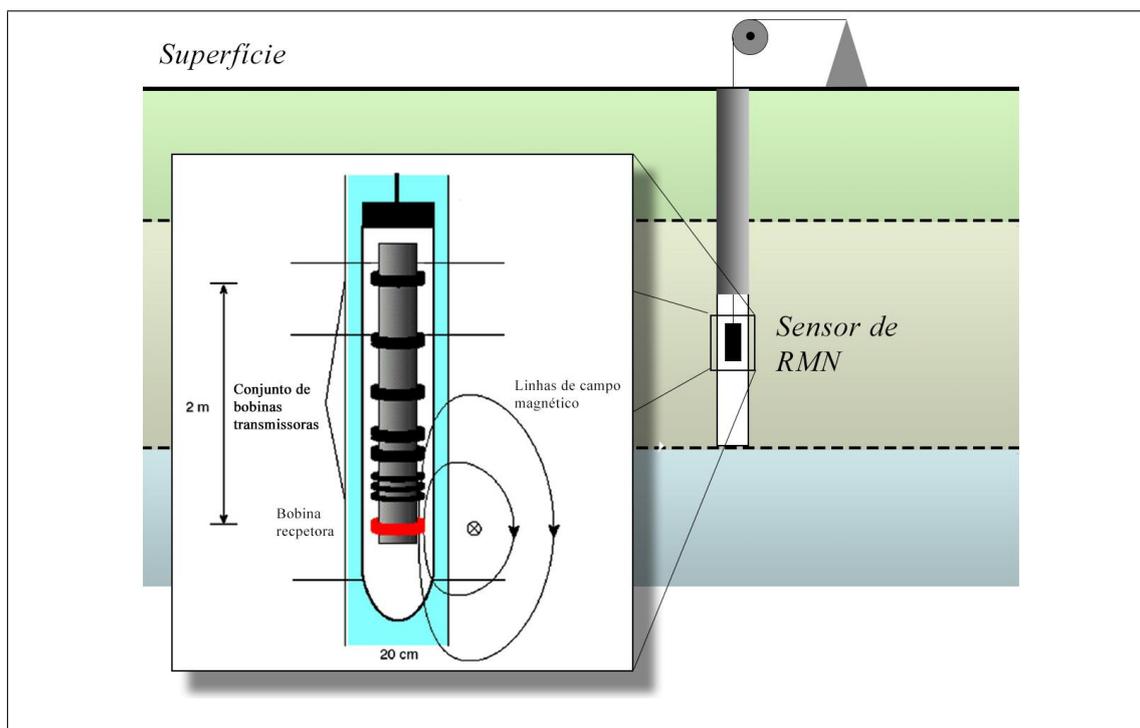


Fig. 1.5: Diagrama ilustrativo de uma ferramenta de RMN utilizada para medidas em poços. O conjunto de bobinas transmissoras é responsável pela geração dos pulsos de radiofrequência, e a bobina receptora detecta o fenômeno de ressonância magnética nuclear.

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 (1.6) e (1.10), por exemplo, haja vista que estas equações não contemplam as condições de contorno impostas pela superfície dos poros.

Desta 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 determinadas. 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.

Dentro deste contexto, surgiu então o trabalho que será apresentado nesta dissertação. A fabricação 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.

Apresentamos neste trabalho uma metodologia para a construção de um conjunto de amostras porosas sintéticas (rochas sintéticas) com mesma porosidade, mesma mineralogia, e diferentes valores de permeabilidade. Com este conjunto de amostras, onde apenas a escala de confinamento do fluido no espaço poroso foi modificada, realizamos um estudo sistemático de RMN em alto e baixo campo onde foi possível estabelecer uma sistemática direta entre a escala do confinamento do fluido saturante (neste caso água destilada) e os dados obtidos em medidas de relaxação longitudinal e transversal.

A correlação entre os dados obtidos em RMN de alto e baixo, juntamente com os dados de caracterização das amostras porosas permitiram avaliar os resultados do protocolo de produção apresentados nesta dissertação.

1.4 Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento

No início do ano de 2016 o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas assinou com a PETROBRAS (CENPES/PDGP/CMR) um acordo de colaboração científica sob forma de um Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), sob a coordenação do orientador dessa dissertação, e líder do Grupo de RMN do CBPF, professor Ivan S. Oliveira. 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) para medidas de relaxação de alta sensibilidade. Além do coordenador, professor Ivan S. Oliveira, a equipe do projeto conta atualmente com outros quatro integrantes, dentre eles o autor deste trabalho.

Os resultados apresentados nesta dissertação são frutos de uma das linhas de pesquisa 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.

Nos capítulos seguintes 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.

Capítulo 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 tamanhos. 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 à microesferas utilizadas em atividades de jateamento, obtidas à baixo custo pelo processo de reciclagem de vidro. Inicialmente foram adquiridas microesferas de vidro tipo soda-cal da empresa Mulitesferas, com diâmetros de 40 à 600 μm . Todas as microesferas foram então separadas, utilizando-se peneiras granulométricas, em 4 intervalos de tamanho/diâmetros (Fig. 1.2), 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 $\varnothing 38 \times 100\text{mm}$. 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 (Fig. 2.2).

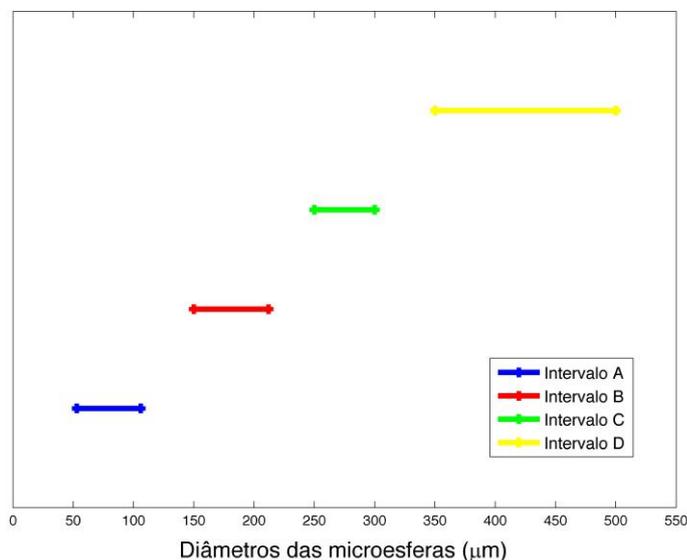


Fig. 2.1: Intervalos de tamanho das microesferas de vidro utilizadas na fabricação das amostras sintéticas A, B, C e D.

A cerâmica à base de alumina, por sua vez, apresenta altíssima estabilidade mecânica e química, quando submetida à 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 quatro intervalos de tamanho foram colocadas nos moldes cilíndricos e submetidas à 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.

Após sucessivos testes, foi obtida a seguinte curva de tratamento térmico (Fig

¹O 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.

2.3): da temperatura ambiente para 560°C à uma taxa de 140°C/min, com um patamar de 20 minutos; de 560°C para 700°C à uma taxa de 20°C/min, com um patamar de 1 hora; de 700°C para 490°C à uma taxa de 14°C/min, de 490°C para 440°C à uma taxa de 28°C/min, e por fim resfriado até a temperatura ambiente.

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

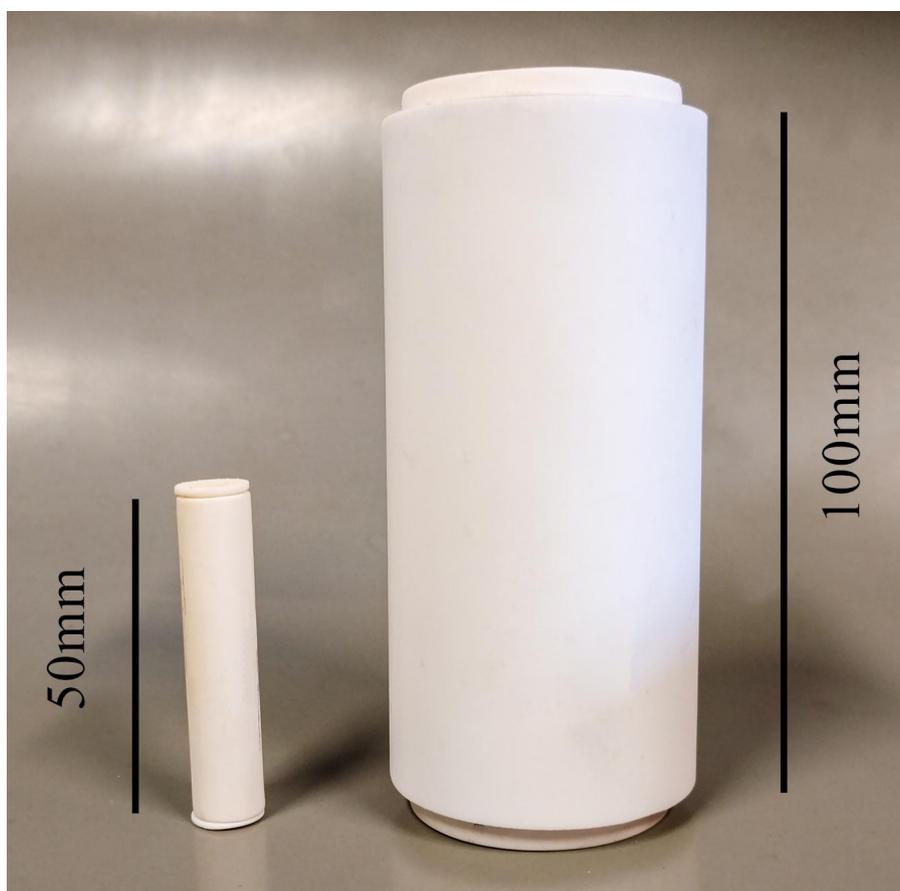


Fig. 2.2: Moldes cilíndricos confeccionados em alta alumina (Al_2O_3 99.8%) pela fabricante JOMON, para a sinterização das microesferas em forno de alta temperatura. As duas extremidades dos moldes possuem aberturas com tampas.

²A 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).

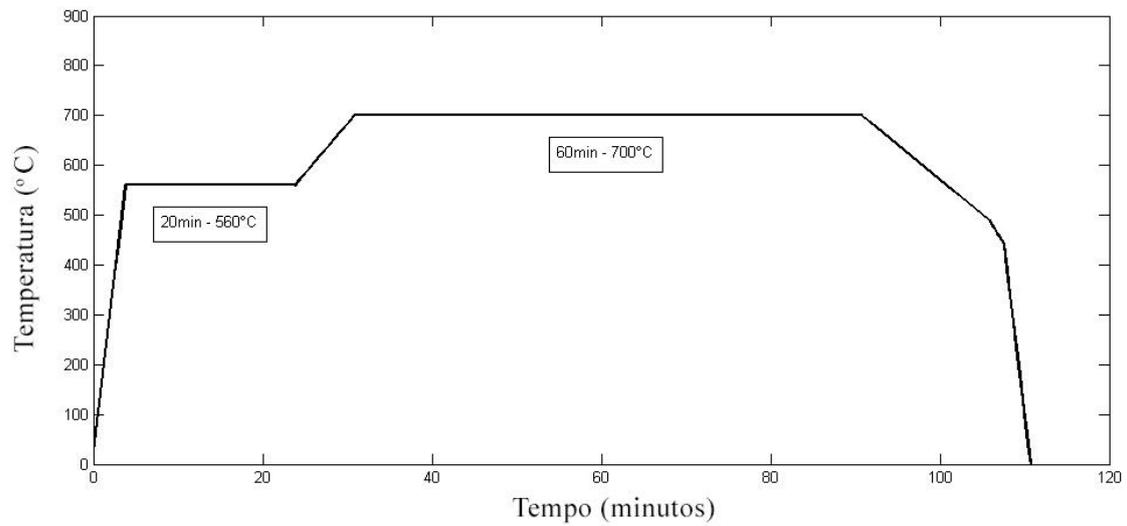


Fig. 2.3: Curva de tratamento térmico obtida para a sinterização das amostras sintéticas em forno tipo câmara de alta temperatura. A taxa de resfriamento final (de 440°C para a temperatura ambiente) mostrada na curva equivale à uma taxa programada de 140°C/min. Na prática a taxa efetiva tem valor em torno de 80°C/min.

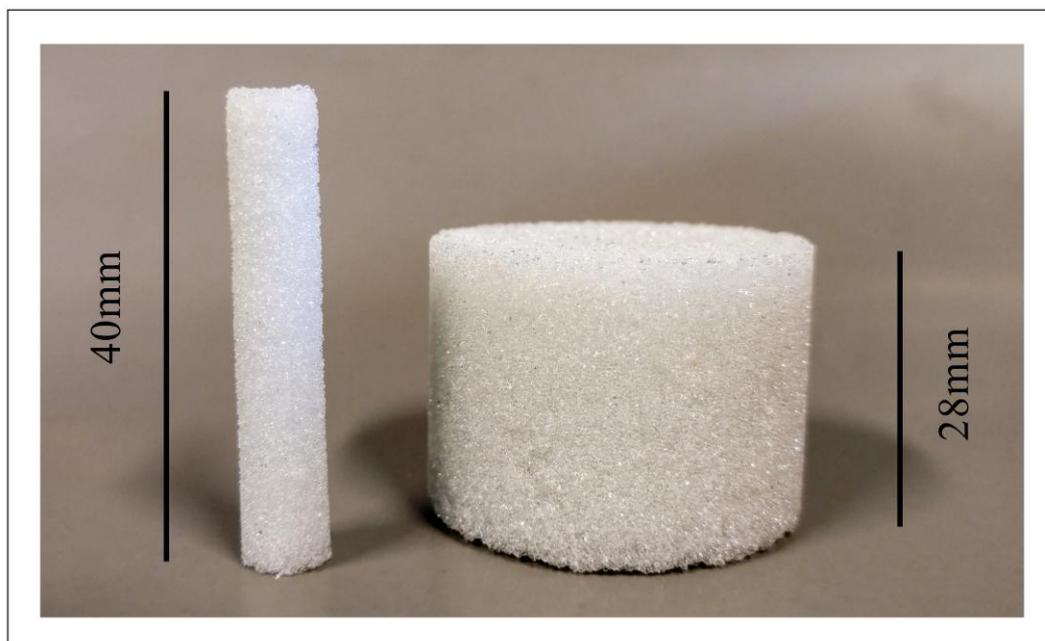


Fig. 2.4: Amostras de rocha sintética produzidas com microesferas do intervalo D, nos tamanhos utilizados em RMN de alto campo (esquerda) e baixo campo (direita).

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 foram obtidas por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio JEOL JSM-6490, no laboratório LabNANO - CBPF. Para avaliação do resultado da sinterização na conformação do espaço poroso, imagens de microCT (Fig. 2.6) foram produzidas em parceria com os laboratórios de pesquisa do CENPES - PETROBRAS. As imagens de MEV (Fig. 2.5) 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.

Análises mais detalhadas utilizando sucessivos cortes nas imagens de microCT, realizadas nos laboratórios do CENPES, mostraram a ocorrência de inomogeneidades na distribuição de tamanhos de poro, em algumas regiões de cada uma das amostras. Acredita-se que essas inomogeneidades 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 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 algumas das esferas, localizadas na casca cilíndrica, se encontram em contato com a parede do molde cerâmico, enquanto que as esferas mais internas se tocam apenas umas nas outras. Essa diferença poderia induzir

problemas de conformação geométrica dentro do espaço poroso.

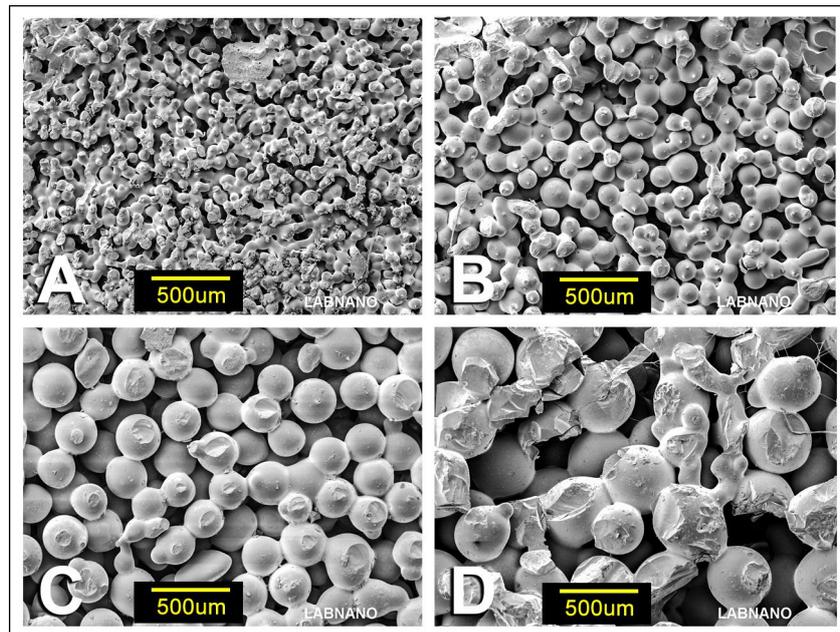


Fig. 2.5: Imagens em mesma escala das superfícies das amostras, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. O processo de sinterização é o mesmo para todas as amostras (Figura 2.3), mudando apenas os intervalos de tamanho dos grãos (A: 53-106 μm ; B: 150-212 μm ; C: 250-300 μm ; D: 350-500 μm).

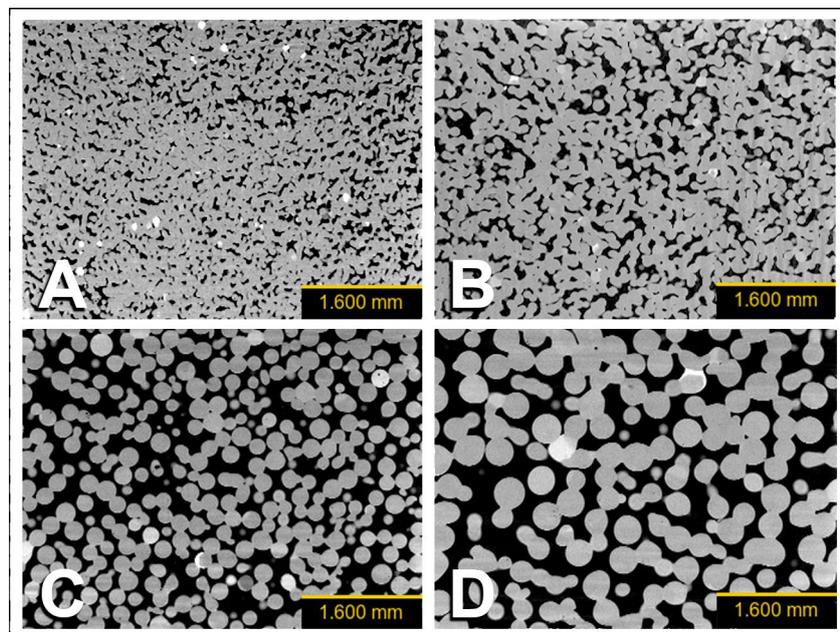


Fig. 2.6: Corte transversal de imagens de microCT das amostras para cada intervalo de tamanho (A: 53-106 μm ; B: 150-212 μm ; C: 250-300 μm ; D: 350-500 μm). As regiões escuras são os espaços vazios, e as regiões claras são os grãos.

Medidas de porosidade efetiva e permeabilidade absoluta foram realizadas nas amostras maiores (baixo campo), também em parceria com os laboratórios do CENPES-PETROBRAS. Tanto o porosímetro quanto o permeâmetro utilizados nas medidas são de fabricação própria da PETROBRAS. A porosidade efetiva pode ser definida como a razão entre o volume de poros interconectados³ e o volume total da amostra [16]

$$\varphi_e = \frac{\text{volume de poros interconectados}}{\text{volume total da amostra}} \quad (2.1)$$

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:

$$Q = -\frac{\kappa A}{\mu} \frac{dP}{dL} \quad (2.2)$$

onde, Q é o 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 2.2 pode ser reescrita como:

$$v = -\frac{\kappa}{\mu} \frac{dP}{dL} \quad (2.3)$$

onde κ representa a permeabilidade do espaço poroso [18]. 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

³Aqui 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.

pressão de $1atm$ produzir um fluxo volumétrico de $1cm^3/s$ em um fluido de viscosidade igual à $1mPa.s$, por entre um cubo de aresta $1cm$. As figuras 2.7 e 2.8 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, através do processo de saturação com água e pesagem com balança de precisão.

Nas estimativas de porosidade efetiva, o processo utilizado para a saturação das amostras é o método conhecido como *sonrisal*. A amostra seca é colocada sobre um recipiente com água destilada, e ambos são inseridos dentro de um dessecador, que se encontra conectado à uma bomba de vácuo. Apenas após o estabelecimento de uma condição de baixo vácuo dentro do dessecador a amostra é então "derrubada" no recipiente contendo o fluido, e segue sob a condição de vácuo por cerca de 30 minutos. Este método remove grande parte do ar de dentro da amostra, e minimiza a formação de bolhas de ar que podem ficar presas dentro do espaço poroso durante o processo de saturação com o fluido.

Os resultados apresentados na figura 2.7 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. 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.

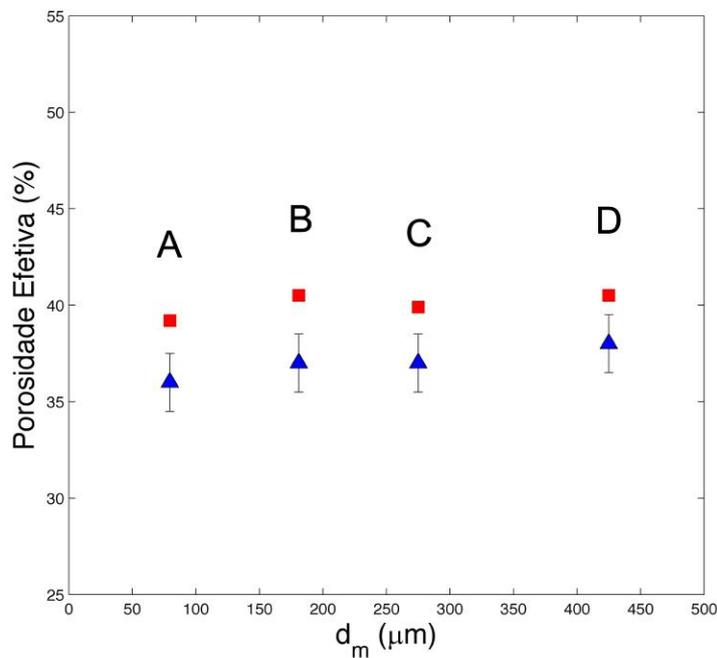


Fig. 2.7: Valores de porosidade efetiva para as amostras sintéticas, em função do diâmetro médio dos grãos para cada intervalo de tamanho. Os pontos vermelhos representam os valores obtidos via porosímetro e os pontos azuis representam os valores estimados mecanicamente. Para os valores obtidos via porosímetro o erro da medida é menor que a dimensão do ponto utilizado na plotagem.

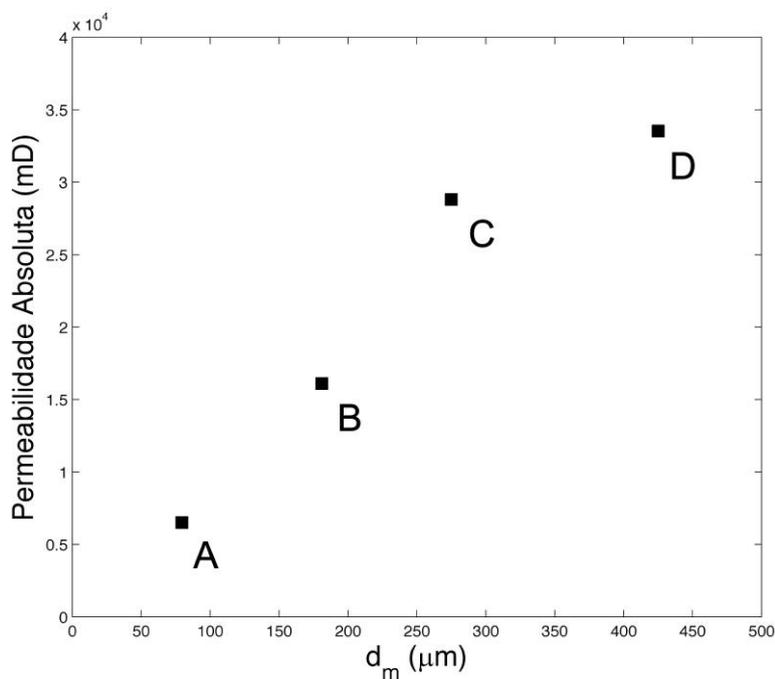


Fig. 2.8: Valores de permeabilidade absoluta para as amostras sintéticas, em função do diâmetro médio dos grãos para cada intervalo de tamanho, obtidos em medidas com permeâmetro. O erro associado à medida é menor que o tamanho do ponto de plotagem.

Os valores de permeabilidade (Fig 2.8), 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, que pode ser entendido como o número total de spins do fluido, 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). A tabela I e a figura 2.9 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. Deste modo espera-se que o fator químico-físico das paredes do espaço poroso deva influenciar de forma análoga as análises de RMN que serão realizadas nas diferentes amostras.

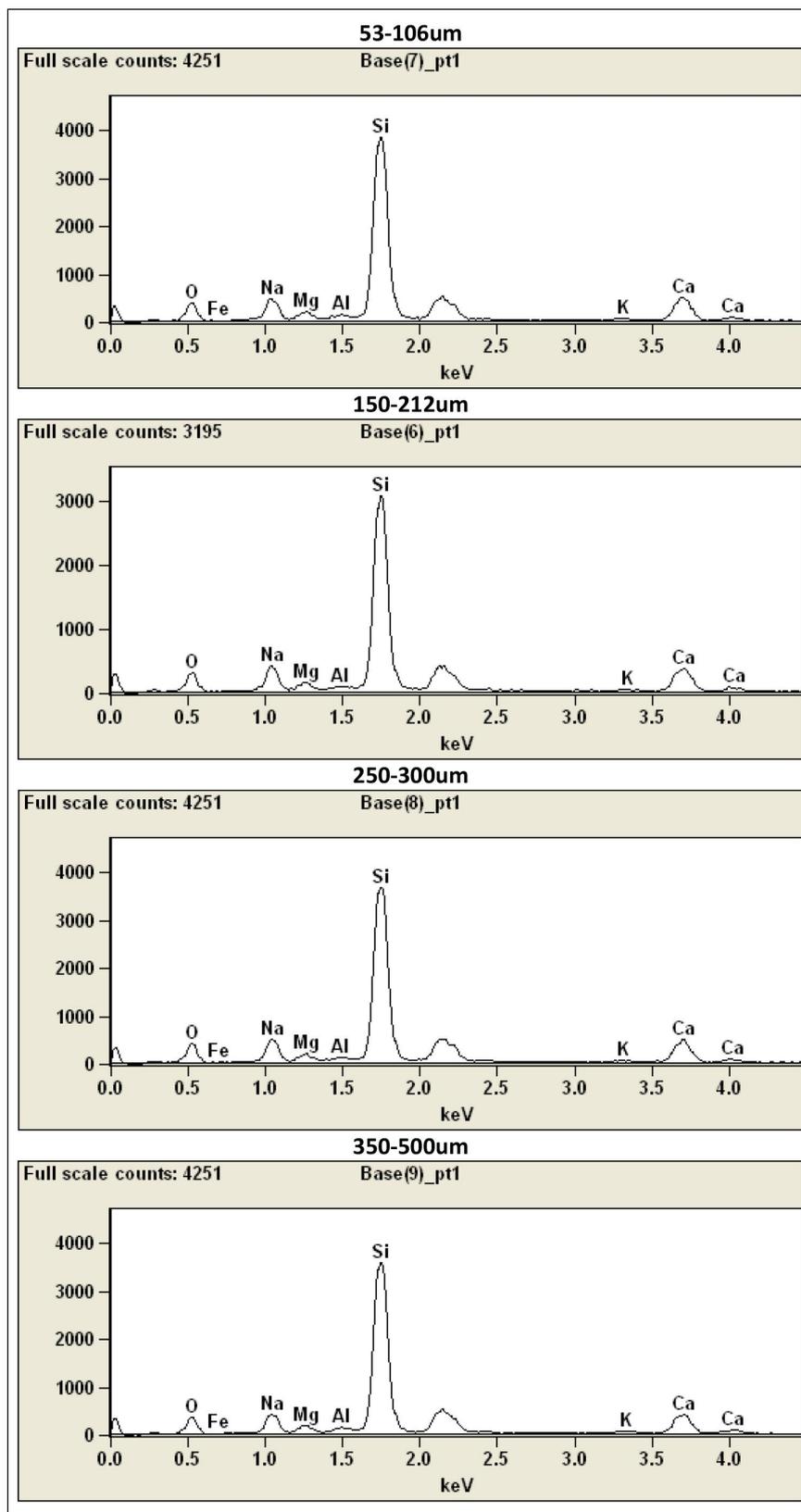


Fig. 2.9: Espectros de raio-X obtidos via EDS em MEV para os quatro tipos de amostras. O eixo vertical apresenta a contagem dos detectores, e o eixo horizontal apresenta os respectivos níveis de energia dos raios X detectados. O próprio software do microscópio faz a associação dos níveis de energia dos raios X com os elementos químicos.

Tabela 2.1: 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 %								
	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Fe-K</i>
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 %								
	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Fe-K</i>
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

2.3 Medidas de Relaxação de RMN

Para realização das medidas de RMN, todas amostras (alto e baixo campo) foram saturadas pelo método sonrisal (página 21) com 100% de água destilada. 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.

Medidas de relaxação T_2 foram realizadas em um espectrômetro de baixo campo (SpecFit 15MHz, São Carlos - SP), em colaboração com a EMBRAPA SOLOS - RJ, utilizando-se sequência de pulsos CPMG (Fig. 2.11). Medidas de relaxação T_1 e T_2 foram realizadas em um espectrômetro de alto campo (Varian 500MHz) utilizando-se respectivamente sequências de pulsos inversão-recuperação (Fig 2.10) e CPMG.

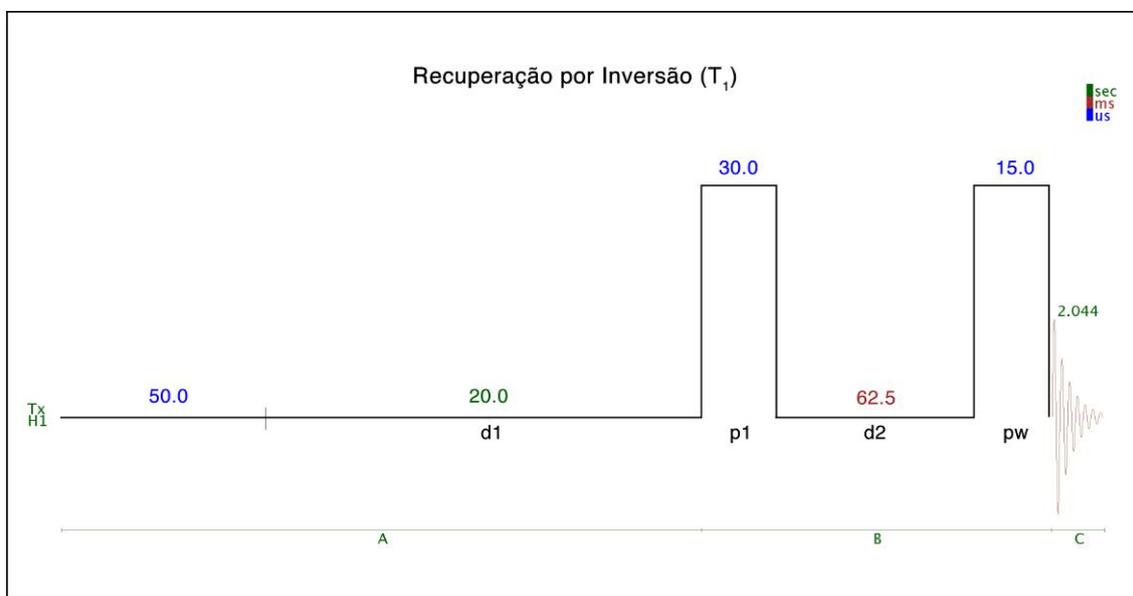


Fig. 2.10: Sequência de pulsos inversão-recuperação. O tempo de delay entre pulsos (d_2) é aumentado a cada aquisição até que o valor da magnetização longitudinal retorne ao valor de equilíbrio M_0 (Fig. 1.2). O valor de T_1 é obtido através do ajuste da curva de pontos obtida ao final de todas as aquisições.

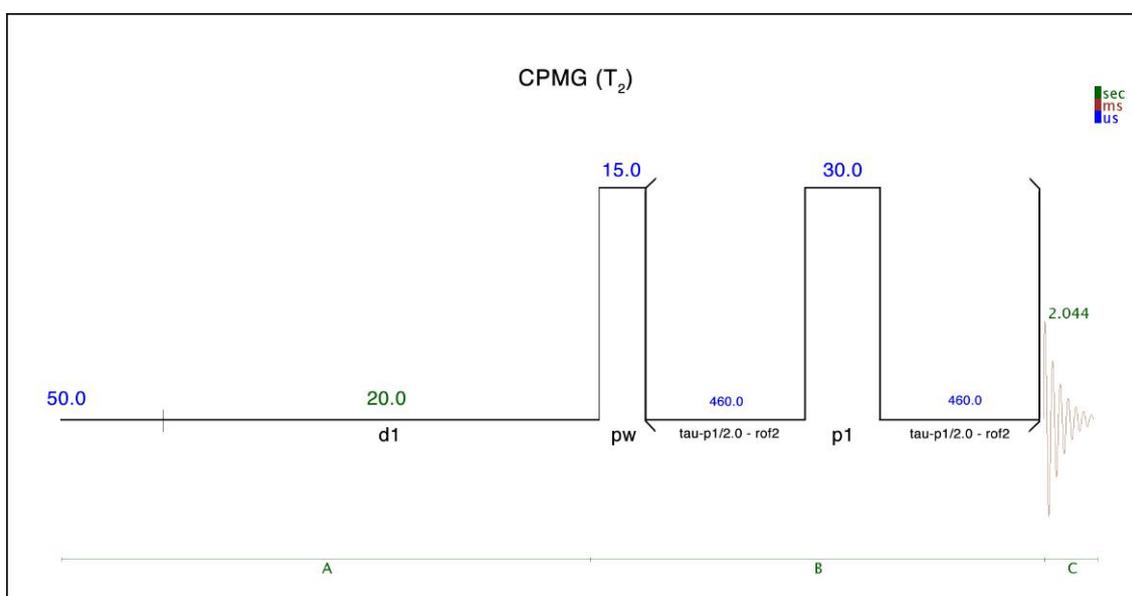


Fig. 2.11: Sequência de pulsos CPMG. A cada repetição do *hardloop* contendo o pulso de 180° ($p1$) é produzido um eco (sinal de magnetização transversal), resultado da refocalização dos spins (Fig. 1.3). A amplitude dos ecos diminui a cada aquisição, até desaparecer por completo. O valor de T_2 é obtido através do ajuste da curva de pontos obtida com o decaimento da magnetização transversal, ao final de todas as aquisições (Fig. 1.4).

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Dados de relaxação de RMN

A figura 3.1 mostra um comparativo entre os espectros obtidos em RMN de alto campo para as amostras de rocha sintética.

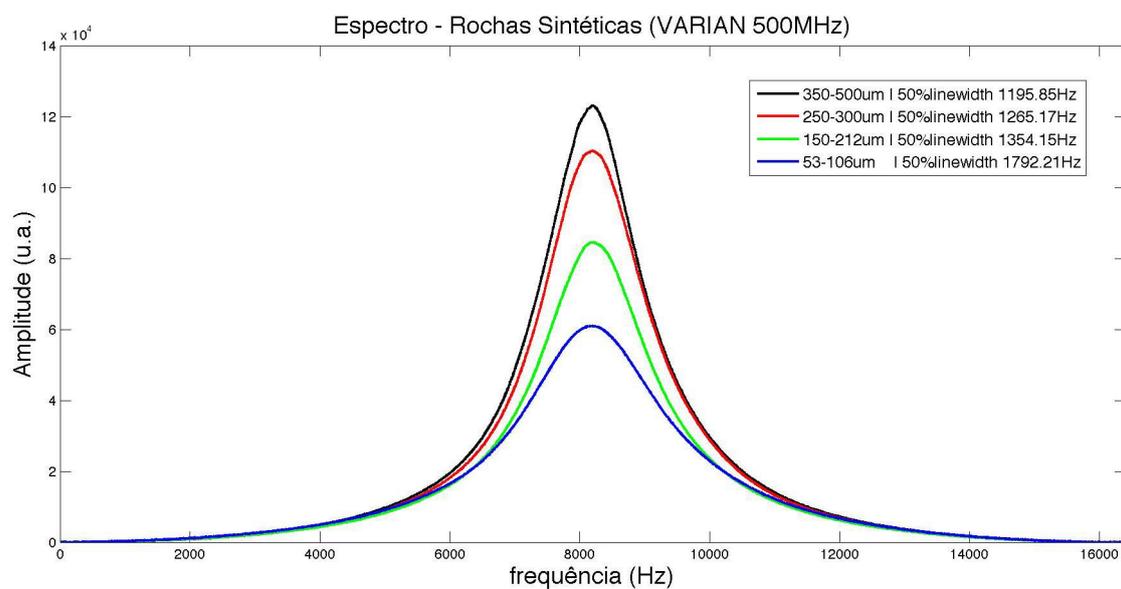


Fig. 3.1: Comparativo entre os espectros obtidos em RMN de alto campo para as amostras sintéticas de $\varnothing 8 \times 40mm$. A legenda apresenta para cada uma das amostras o valor da largura do espectro à meia altura.

O valor da largura à meia altura dos espectros, que é um indicador direto da inhomogeneidade de campo no interior das amostras, aumenta a medida em que se diminui o intervalo de tamanhos das microesferas. Isso pode ser entendido, em parte, devido ao aumento da complexidade geométrica das amostras, resultado da redistribuição do volume poroso total da amostra em uma quantidade maior de poros¹ menores, quando se diminui o diâmetro das microesferas.

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 sequências 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 (Fig. 2.8). Em virtude deste fato, os resultados mostrados a seguir, sobre os estudos de relaxação de RMN, contém apenas os dados obtidos com sequências de pulsos para as amostras A, B e C.

¹A 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 (ver página 19).

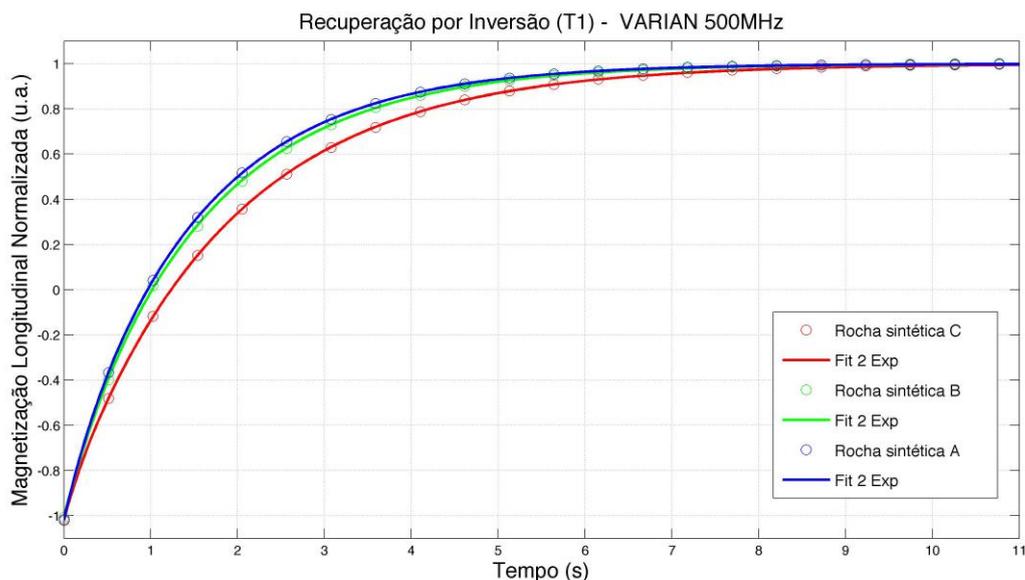


Fig. 3.2: Comparativo entre as curvas de magnetização longitudinal (T_1) obtidas em RMN de alto campo para as amostras sintéticas de $\varnothing 8 \times 40mm$, utilizando-se sequência de pulsos inversão-recuperação. As linhas correspondem aos ajustes realizados com o modelo bi-exponencial da equação (3.1).

Os ajustes das curvas normalizadas de T_1 (Fig. 3.2), obtidas pelo método de inversão-recuperação (ver página 36), foram realizados utilizando-se um modelo bi-exponencial na forma:

$$M_z(t) = 1 - 2[A_1 \cdot e^{-t/T_1^{(1)}} + A_2 \cdot e^{-t/T_1^{(2)}}] \quad (3.1)$$

A tabela 3.1 apresenta os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes das curvas de T_1 .

Tabela 3.1: Amplitudes e tempos obtidos para os ajustes das curvas de T_1 (figura 3.2), utilizando-se o modelo da equação 3.1.

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

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 3.1, 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 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 (Fig.2.9 e Tabela 2.1). 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 à 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 [19]. Essa mesma ressalva há de ser feita também para a interpretação dos dados de relaxação transversal (T_2) que serão apresentados a seguir.

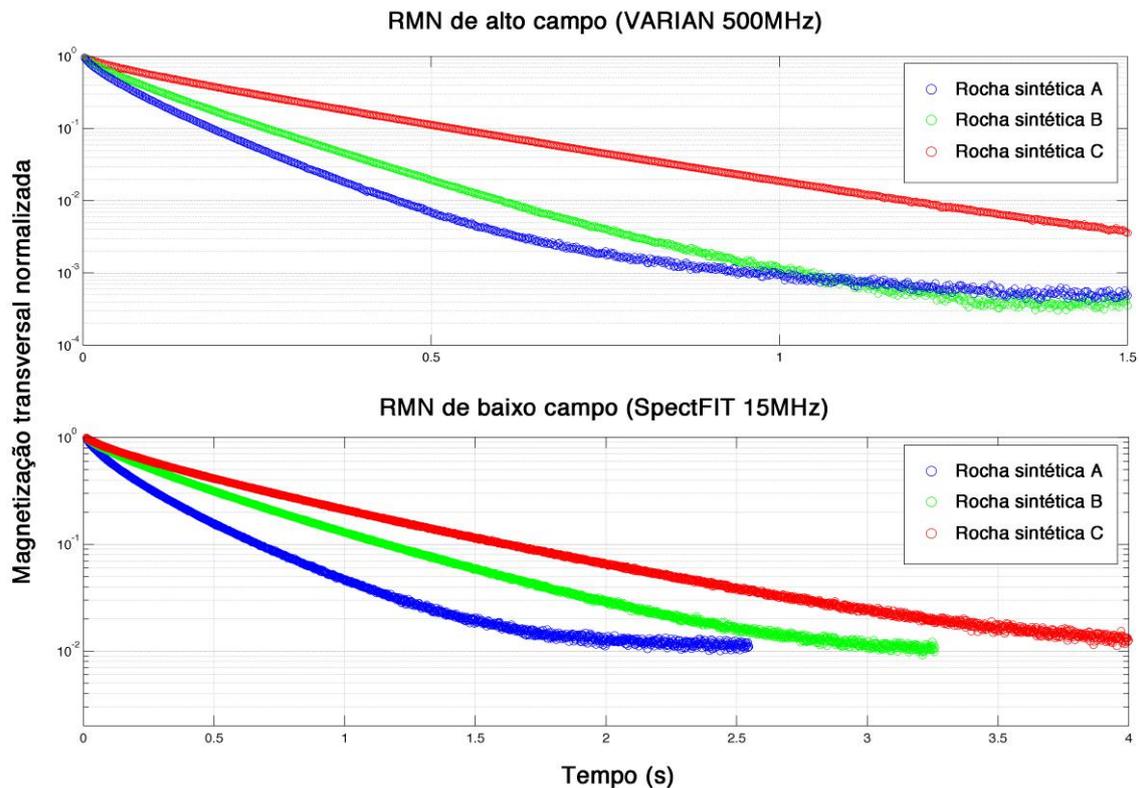


Fig. 3.3: Comparativo entre as curvas de magnetização transversal (T_2) obtidas via sequência de pulsos CPMG, em RMN de alto campo (gráfico superior) para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$, e em RMN de baixo campo (gráfico inferior) para as amostras de $\varnothing 38 \times 28mm$.

Os ajustes dos dados normalizados de T_2 (Fig. 3.3), 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:

$$M_{xy}(t) = A_1 \cdot e^{-t/T_2^{(1)}} + A_2 \cdot e^{-t/T_2^{(2)}} \quad (3.2)$$

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 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2: 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 3.3: 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

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:

$$M_{xy}(t) = A_1 \cdot \left[1 - \frac{(1 - q_1) \cdot t}{T_2^{(1)}} \right]^{\left(\frac{1}{1 - q_1} \right)} + A_2 \cdot \left[1 - \frac{(1 - q_2) \cdot t}{T_2^{(2)}} \right]^{\left(\frac{1}{1 - q_2} \right)} \quad (3.3)$$

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 3.4.

Apesar da ligeira diferença entre os valores dos tempos de relaxação (e seus respectivos pesos) obtidos pelos modelos bi-exponencial e q-exponencial (tabela 3.2 e tabela 3.4), ambos apontam novamente uma sistemática entre os tempos de relaxação encontrados e os intervalos de tamanhos escolhidos para cada uma das amostras.

Tabela 3.4: 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 $g(\omega)$ [20], podemos utilizar, de forma análoga, a transformada de Laplace do sinal de $M_{xy}(t)$ para obter um espectro dos tempos de relaxação transversal que compõe aquele sinal. 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 o espectro 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 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 [21], 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 transversal², 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*), à 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

²Por conta da dificuldade em se realizar medidas de magnetização longitudinal (T_1) em locais de perfuração, devido ao longo tempo de aquisição dos dados, as medidas de magnetização transversal (T_2) se tornaram mais populares dentro da Petrofísica por serem mais rápidas.

gradientes de campo magnético dentro do poro, segundo a forma [14]

$$T_2^{-1} = T_{2B}^{-1} + \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) + \frac{D}{12} (\gamma G t_E)^2 \quad (3.4)$$

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 susceptibilidade magnética desprezível, que possuam grandes concentrações de íons paramagnéticos (altos valores de ρ), a taxa de relaxação dos spins nesses materiais será dominada pelo termo de relaxação superficial, de modo que a equação 3.4 pode ser simplificada para a forma:

$$T_{2_s}^{-1} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right) \quad (3.5)$$

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:

$$M_{xy}(t) = A e^{-t/T_{2_s}} \quad (3.6)$$

Por fim, para um meio poroso heterogêneo³ 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:

³A 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.

$$M_{xy}(t) = \sum_i A_i e^{-t/T_{2i}} \quad (3.7)$$

Ao passo em que cada um dos tempos de relaxação T_{2si} está diretamente relacionado à razão S_i/V_i do seu respectivo poro, a transformada inversa de Laplace 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.

Duas 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 do tipo sandstone, que possuam gargantas estreitas entre os poros e formato de poro relativamente uniforme [22, 23].

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 o espectro 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 3.4 e 3.5 mostram, respectivamente, a transformada inversa de Laplace 1D, e as funções χ^2 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. 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 3.4 o valor do regularizador, para cada uma das soluções, foi obtido a partir do princípio da discrepância [24], 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 3.4 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 à 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.

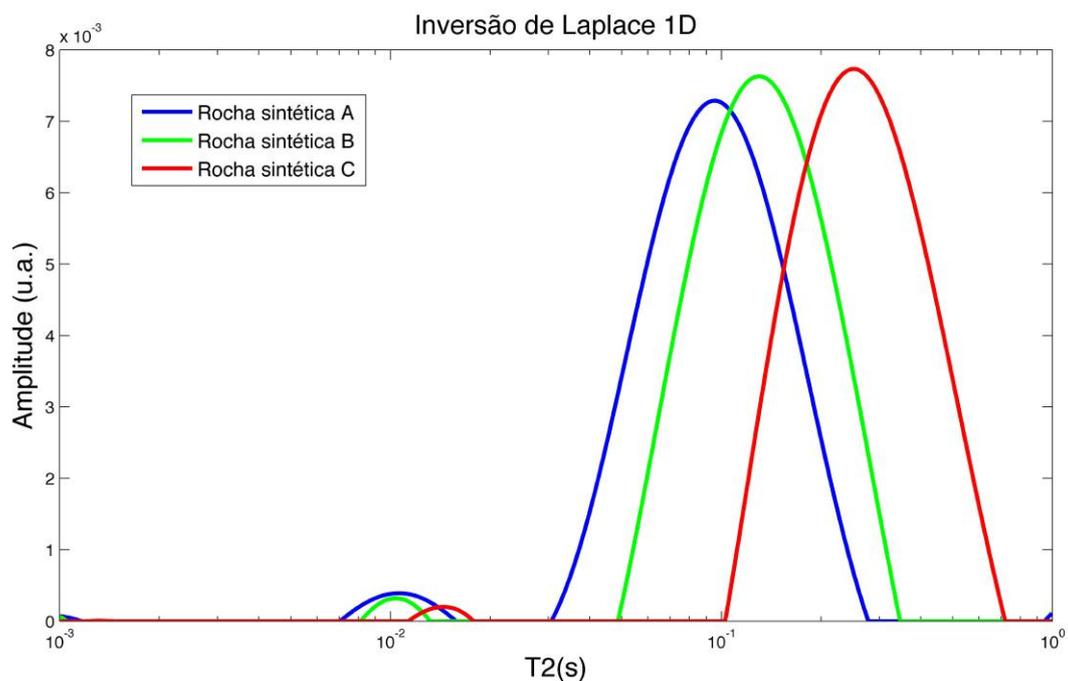


Fig. 3.4: Transformada de Laplace 1D dos dados de decaimento da magnetização transversal (T_2), medidos em RMN de alto campo, para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$.

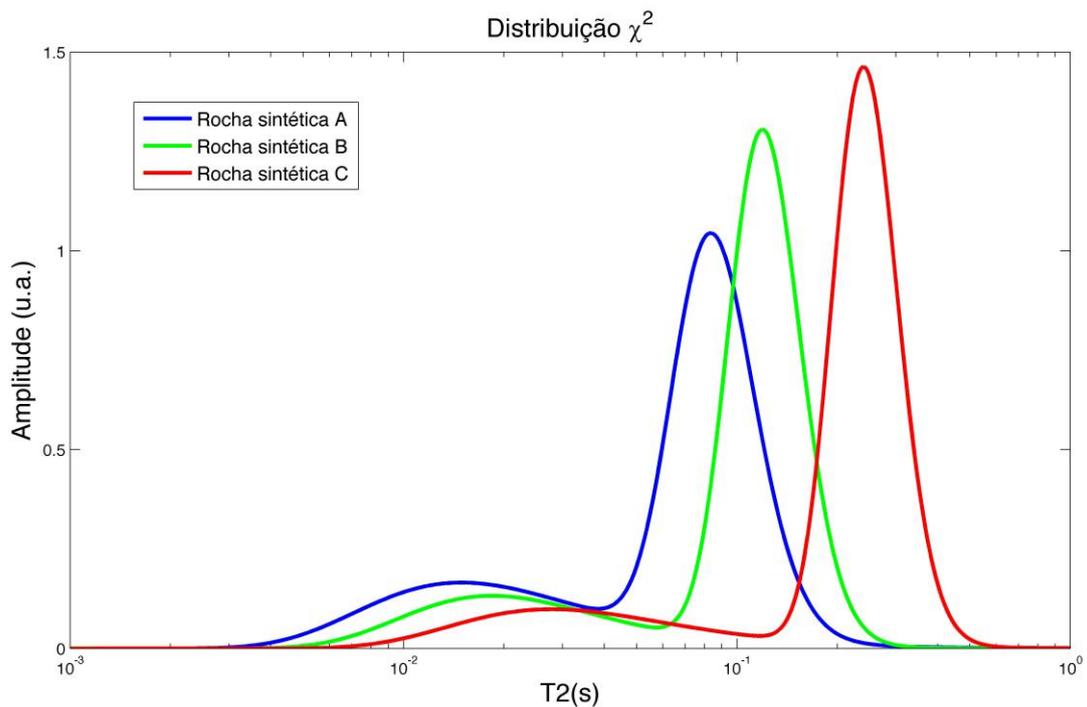


Fig. 3.5: Distribuição das χ^2 , associadas às q-exponenciais utilizadas nos ajustes dos dados de T_2 (Tabela 3.4), medidos em RMN de alto campo, para as amostras de $\varnothing 8 \times 40mm$.

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-PETROBRAS, 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 ($CaCO_3$ 99%), são conhecidas por sua relativa homogeneidade, e muito utilizadas em estudos de técnicas de caracterização estrutural de meios porosos [25, 26].

A tabela 3.5 mostra os valores de porosidade e permeabilidade obtidos para as rochas sintéticas, e os valores obtidos por Churcher et al. (1991) [25], para medidas realizadas em 3 diferentes amostras de Indiana Limestone. As figuras 3.6 e 3.7 mostram respectivamente a comparação entre os dados de decaimento da magnetização transversal (T_2) obtidos em RMN de alto campo, e a transformada inversa de Laplace 1D desses dados, para as rochas sintéticas e para a amostra de Indiana Limestone.

Tabela 3.5: Valores de porosidade efetiva e permeabilidade absoluta para rochas sintéticas e rochas do tipo Indiana Limestone.

Amostras	Porosidade Efetiva (%) (± 0.05)	Permeabilidade Absoluta (mD) (± 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

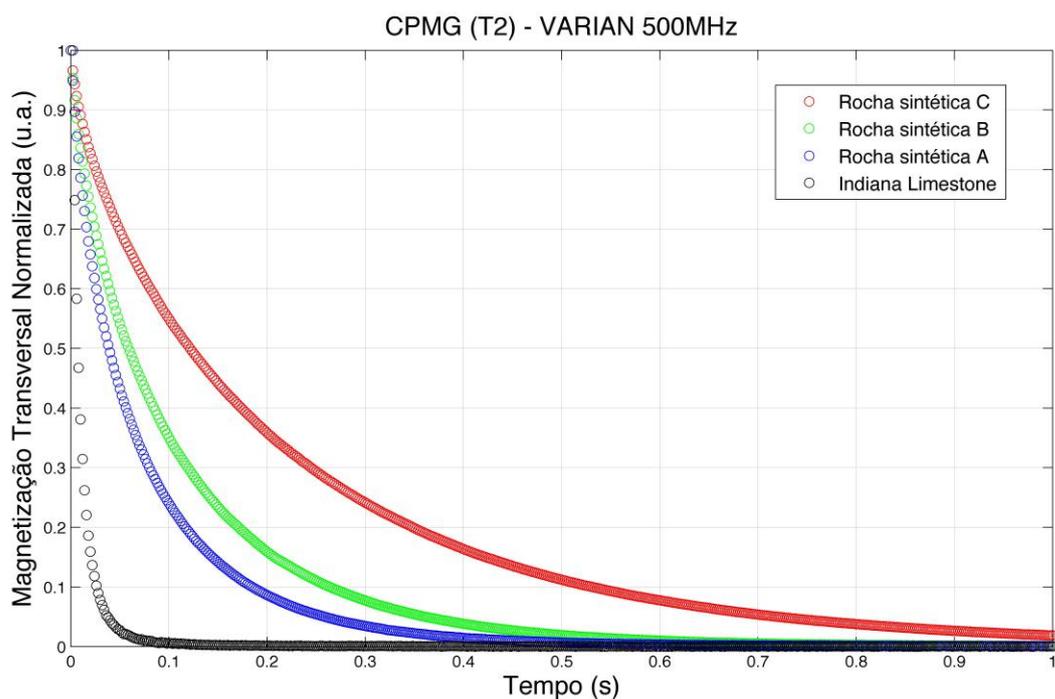


Fig. 3.6: Dados de relaxação T_2 , medidos em RMN de alto campo, para as amostras de rocha sintética ($\varnothing 8 \times 40mm$) e para a amostra de Indiana Limestone.

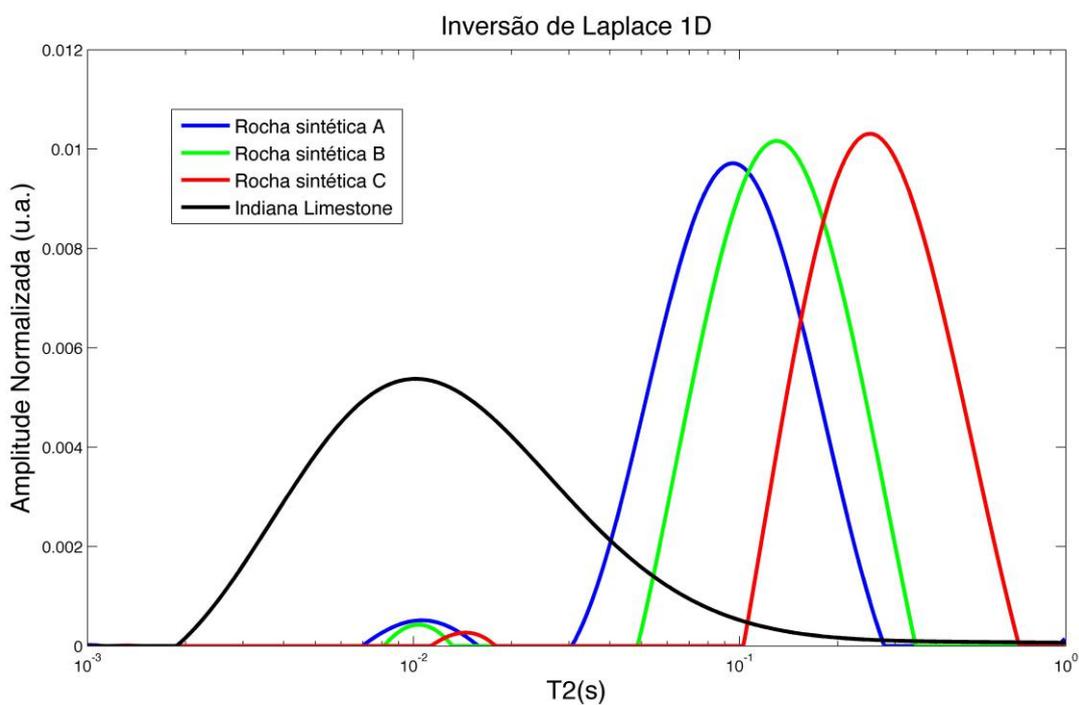


Fig. 3.7: Inversão dos dados de relaxação T_2 , medidos em RMN de alto campo, para as amostras de rocha sintética, e para a amostra de Indiana Limestone.

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 à isso a diferença entre os valores de permeabilidade e porosidade mostrados na tabela 3.5, uma análise preliminar dos dados sugere, entre outras coisas, que a amostra de Indiana Limestone possui, em média, tamanhos de poros relativamente menores⁴ que as amostras de rocha sintética. Entretanto isso só poderia ser confirmado através da análise de dados de microCT, para visualização do espaço poroso na amostra de Indiana Limestone. Até o momento da publicação deste trabalho não foi possível realizar junto aos laboratórios do CENPES-PETROBRAS uma análise de microCT da amostra fornecida, como a que foi realizada nas amostras de rocha sintética.

⁴Taxas acentuadas de relaxação não estão associadas apenas à pequenos tamanhos de poros. As características mineralógicas do espaço poroso também influenciam os processos de relaxação. As suposições sobre o tamanho do espaço poroso, aqui, tem como base a análise conjunta dos dados de permeabilidade e dados de RMN.

3.4 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 à serem exploradas, com a utilização de novos protocolos de sinterização, combinados à 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 tem 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 ser obter um

empacotamento mais uniforme dos grãos, e conseqüentemente, 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.

3.5 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 à 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 com 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 catalizadores. 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 [27, 28].

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, tem 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.

Parcerias entre indústria e academia, como o termo de cooperação CBPF / CENPES-PETROBRAS, que possibilitou a realização do trabalho apresentado nesta dissertação, devem ser amplamente incentivadas e expandidas. Aliar a pesquisa científica acadêmica às demandas da produção tecnológica industrial constitui, possivelmente, um dos caminhos mais frutíferos para o desenvolvimento tecnológico nacional.

Bibliography

- [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, vol. 20, 2015.
- [12] dEurydice MN, Montrazi ET, Fortulan CA, Bonagamba TJ. *T2-Filtered T2-T2 Exchange NMR.*, The Journal of Chemical Physics 144, 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] Ahmed U, Crary SF, Coates GR. *Permeability Estimation: The Various Sources and Their Interrelationships.*, Schlumberger Well Services, JPT, 1991.

- [19] Istratov AA, Vyvenko OF. *Exponential analysis in physical phenomena.*, Review of Scientific Instruments, vol.70, 1999.
- [20] James J F. *A Student's Guide to Fourier Transforms.*, Cambridge University Press, 2011.
- [21] Senturia SD, Robinson JD. *Nuclear spin-lattice relaxation of liquids confined in porous solids.* SPE Journal, 10, 237–244, 1970.
- [22] 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.
- [23] Borgia GC, Bortolotti V, Brancolini AF, Brown RJS, Fantazzini P. *Developments in core analysis by NMR measurements.* Magnetic Resonance Imaging, 14, 751–760, 1996.
- [24] Bertero M, De Mol C, Pikes ER. *Linear inverse problems with discrete data: 11. Stability and regularisation.* Inverse Problems 4, 573-594, 1998.
- [25] 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.
- [26] Churcher PL, French PR, Shaw J, Schramm LL. *Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone.* Society of Petroleum Engineers, 1991.
- [27] Parlett CM, Wilson K, Lee AF. *Hierarchical porous materials: catalytic applications.* Chemical Society Review, Issue, 2013.
- [28] 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/aic11009, 2006.