

Identificação da Proposta:
EDITAL 001/2018 - COORDIC/PROPQ

**Implementação de Técnicas de Transformada
de Laplace Inversa em Relaxometria por
Ressonância Magnética Nuclear no Domínio
do Tempo**

Relatório Final
AGOSTO/2019

Identificação

Dados do Orientador

Prof. Dr. João Teles de Carvalho Neto

Centro de Ciências Agrárias

Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação

Nome e Curso do Aluno

João José Ambrozetto

Licenciatura em Física

Título do Projeto

Implementação de técnicas de transformada de Laplace inversa em relaxometria por Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo

Período de Vigência

Agosto/2018 à Julho/2019

Resumo

A Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) tem sido alvo de interesse em diversas pesquisas ao longo dos últimos anos, com aplicações crescentes em diversas áreas da ciência. Contudo, a obtenção de curvas de distribuição dos tempos de relaxação torna-se um problema de difícil solução, devido a presença de ruídos no sinal temporal de RMN. Este trabalho procurou estudar, implementar e validar métodos computacionais de Transformada de Laplace Inversa (TLI), em conjunto com a imposição de penalizações e restrições, para obtenção dessas curvas, através de simulações computacionais e testes com amostras líquidas e porosas. Concluiu-se que o método apresenta boa confiabilidade para a maioria dos casos em que foi testado, exceto para meios porosos de alta complexidade.

1 Introdução e Justificativa

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) caracteriza-se por ser uma técnica de espectroscopia de alta versatilidade. A base para o entendimento do fenômeno de RMN foi estabelecida pelo físico estadunidense Isidor Isaac Rabi que, entre os anos de 1936 e 1938, publicou uma série de artigos (1, 2, 3) sobre o comportamento de feixes atômicos quando estes atravessavam campos magnéticos. Em seu experimento mais notável, utilizando feixes de LiCl, foi capaz de medir de maneira direta e precisa o momento magnético nuclear das partículas.

Contudo, as primeiras aplicações na matéria condensada só apareceram na metade da década de 1940, com os trabalhos de dois grupos de pesquisa que conduziram seus experimentos de maneira independente. O primeiro deles, liderados por Bloch, buscava observar, através da indução nuclear, o movimento de precessão livre da magnetização resultante em torno do campo magnético (4, 5). O outro grupo, liderado por Purcell, observou a absorção de energia de radiofrequência (RF) devido a reorientação do spin nuclear na parafina (6) e concluiu que o método apresentava alta precisão para medições de constantes giromagnéticas de muitos núcleos, sendo um possível meio para investigar o acoplamento spin-rede.

Em 1950, Hahn propôs o primeiro experimento de eco de spin, efeito que consiste, simplificada, na aparição de sinais de indução nuclear devido à precessão do vetor macroscópico de magnetização após dois ou mais pulsos de RF (7). Para isso, utilizou amostras líquidas que, em geral, apresentam tempos de relaxação maiores, da ordem de alguns segundos, demonstrando que a técnica de spin-eco poderia fornecer valores de tempos de relaxação de maneira simples e direta.

Embora o método de eco de spin tenha significado um grande avanço, as curvas obtidas não correspondiam ao real tempo de relaxação da amostra, que estava sujeita a efeitos de difusão, como demonstrado por Carr e Purcell (8) em 1954. Desse modo, os cientistas propuseram modificações no método de eco de spin, capazes de tornar a aquisição de dados mais imune aos efeitos de difusão. Por fim, em 1958, Meiboom e Gill (9) aperfeiçoaram o método de Carr e Purcell, que agora além de ser menos suscetível aos efeitos de difusão, também se tornara mais simples de executar. Essa sequência ficou conhecida como CPMG (iniciais dos autores) e até hoje é considerada uma das principais sequências de pulsos nos experimentos de relaxação com RMN.

Atualmente, a RMN é considerada uma das técnicas de espectroscopia mais versáteis, possuindo aplicações em ciências dos materiais (10), alimentos (11), agricultura (12) e meios porosos (13), entre outras. Um dos fatores para essa grande

variedade de aplicações são os campos magnéticos utilizados nos equipamentos de RMN, que podem variar da ordem de 10^{-1} até dezenas de T, de modo que podemos classificá-los em dois grandes grupos: aparelhos de alto campo e aparelhos de baixo campo.

Na RMN de alto campo, ou RMN no domínio da frequência (RMN-DF), ímãs supercondutores são empregados. Por serem capazes de fornecer campos magnéticos poderosos e altamente homogêneos, os espectros obtidos possuem alta resolução. Contudo, devido à sua alta tecnologia e à manutenção do sistema de criogenia do supercondutor, que exige mão de obra especializada, tais aparelhos possuem alto custo agregado, o que o torna um aparelho de difícil aquisição e manutenção pelas instituições de pesquisa. Esse fato faz com que os magnetos permanentes e/ou eletroímãs, empregados nos primeiros experimentos, ainda hoje sejam utilizados nos equipamentos de baixo campo ou RMN no domínio do tempo (RMN-DT). Possuindo o atrativo de serem mais baratos, ocuparem menos espaço e exigirem pouca manutenção, estes equipamentos, embora forneçam campos menos homogêneos, podem fornecer informações importantes para a caracterização em diversos materiais (14, 15, 10).

Para análise dos dados, em RMN-DF, emprega-se a transformada de Fourier, recurso matemático que relaciona o sinal temporal obtido com o sinal de frequência no espaço recíproco, ao passo que na RMN-DT, utiliza-se a Transformada de Laplace Inversa (TLI) na sua forma numérica e discreta para a construção da curva de distribuição de tempos de relaxação, sendo válido destacar que cada uma das transformações citadas respondem de maneiras diferentes ao ruído presente no sinal. Enquanto que na transformada de Fourier o ruído é facilmente tratado, na TLI pode modificar completamente a distribuição obtida, ou seja, soluções distintas correspondem ao mesmo sinal temporal. Essa característica faz com que a TLI seja classificada como um problema mal-posto (16) e alvo de pesquisas, principalmente aplicadas à RMN-DT (17, 18, 19).

Nesse sentido, devido à relevância do tema, evidenciada através das pesquisas supracitadas, o presente trabalho propõe, através de métodos computacionais em conjunto com dados de relaxação obtidos através de amostras modelo, testar e validar técnicas de inversão da transformada de Laplace em RMN-DT. Para isso, dispomos de um equipamento de RMN-DT de 20 MHz, recém adquirido em nosso *campus*. Vale ressaltar também que a aplicabilidade da técnica pode se estender a diversos materiais, muitos deles, alvo de interesse para as pesquisas que já se encontram em andamento em nossa instituição.

2 Objetivos

Com este trabalho, temos como objetivo geral estudar, implementar e validar métodos computacionais de Transformada de Laplace Inversa (TLI) para a obtenção de distribuições de tempos de relaxação em Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (RMN-DT).

Como objetivos específicos, destacamos:

- Aprendizagem dos conceitos básicos de RMN e, principalmente, de RMN-DT.
- Domínio básico do uso de um espectrômetro de RMN-DT de baixo campo, além da capacidade de ajustar os parâmetros relevantes para as sequências de pulso mais importantes para os estudos de relaxação como, por exemplo, CPMG.
- Estudo das propriedades básicas da Transformada de Laplace e estudo dos principais métodos computacionais para a implementação da TLI.
- Implementação experimental de um ou mais métodos de TLI objetivando a obtenção das curvas de distribuição dos tempos de relaxação para amostras modelo.

3 Material e Métodos

3.1 Ressonância Magnética Nuclear e Relaxometria

Em um experimento típico de RMN-DT, uma amostra é posicionada no espaço entre dois magnetos que produzem o campo magnético principal \vec{B}_0 . Desse modo, no equilíbrio térmico, o vetor macroscópico de magnetização \vec{M} estará paralelamente alinhado com \vec{B}_0 . Contudo, o processo de alinhamento não ocorre instantaneamente, mas em função de uma curva exponencial crescente. Por essa razão, o tempo para que ocorra a magnetização total \vec{M}_0 tende ao infinito, de modo que, para fins experimentais, considera-se como magnetizada a amostra após um período de tempo de $t = 5 \cdot T_1$, no qual, a magnetização \vec{M} se aproxima de 99% de \vec{M}_0 .

Uma vez atingida a magnetização, é aplicado um pulso de radiofrequência (RF) na frequência de Larmor através de uma bobina que produz um campo magnético \vec{B}_1 , perpendicular ao campo principal e tal que $\vec{B}_1 \ll \vec{B}_0$. Se desejarmos rotacionar a magnetização de um ângulo de $\pi/2$ (pulso de 90°), o pulso deve ser aplicado de acordo com a expressão $\pi/2 = \gamma \vec{B}_1 \Delta t$, onde γ é a constante giromagnética, e Δt a duração do pulso.

Imediatamente após o fim do pulso, o vetor \vec{M} iniciará um movimento de precessão em torno de \vec{B}_0 , conhecido como Precessão de Larmor, cuja frequência angular (Frequência de Larmor) é dada por $\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}_0$, ocorrendo até que a magnetização novamente se alinhe com o campo principal. Esse processo de recuperação da magnetização na direção de B_0 é chamado de relaxação longitudinal, cujo tempo característico é dado por T_1 , enquanto que o decaimento da componente de \vec{M} no plano de \vec{B}_1 é chamado de relaxação transversal, com tempo característico T_2 .

Matematicamente, utilizando apenas a física clássica, podemos descrever a dinâmica do vetor de magnetização em um experimento de RMN-DT através da equação estabelecida fenomenologicamente por Bloch em 1946 (4):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \hat{z} - \frac{M_x \hat{x} + M_y \hat{y}}{T_2}, \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo à direita da igualdade corresponde à ação dos campos magnéticos externos (B_0 e B_1) sobre a magnetização. O segundo e terceiro termos correspondem, respectivamente, aos processos de relaxação longitudinal e transversal (20). Através da equação 3.1, é possível mostrar que as componentes longitudinal (M_z) e transversal (M_{xy}) da magnetização evoluirão exponencialmente (M_z cresce exponencialmente e

M_{xy} decai exponencialmente):

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right), \quad (3.2)$$

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega t). \quad (3.3)$$

Nos experimentos de RMN-DT, não é possível realizar a medição do tempo de relaxação longitudinal diretamente (20). Para isso, outros métodos e sequências de pulso específicas são aplicadas. No presente trabalho, apenas medidas de relaxação transversal foram realizadas, utilizando a sequência de pulsos CPMG, discutida a seguir.

3.2 A Sequência de Pulsos CPMG

Em um experimento de relaxometria por RMN, após a aplicação de um pulso de 90° , observamos um decaimento da magnetização transversal, chamada de sinal de decaimento livre (FID, do inglês *Free Induction Decay*). Contudo, este decaimento, quando comparado com o decaimento esperado, fornecido através da equação 3.2, ocorre muito mais rápido, devido à heterogeneidade do campo magnético principal.

A sequência de eco de spin, proposta por Hahn (7), buscava reduzir essa diferença entre o T_2 medido e o esperado através de uma modificação na sequência de pulso do FID. Para isso, é aplicado um pulso de 90° e, após um período de tempo $t = \tau$, um pulso de 180° também é aplicado, causando a re-focalização dos momentos nucleares, fazendo com que, transcorrido um certo tempo $t = 2\tau$, ocorra uma recuperação parcial do sinal de magnetização. Embora tenha apresentado resultados satisfatórios para materiais viscosos, em amostras líquidas como a água, apresentava alta sensibilidade aos efeitos de difusão.

A sequência CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill), utilizada amplamente nos experimentos de relaxometria busca corrigir os efeitos de difusão na medição de T_2 , através de modificações na sequência de eco de spin proposta por Hahn. Seu atrativo é que, ela reverte a defasagem devido à heterogeneidade do campo. Além disso, os efeitos de difusão, devido a colisões moleculares, interferem muito pouco na curva de decaimento obtida com o uso dessa sequência.

Sua proposta foi feita primeiramente por Carr e Purcell, e consiste na aplicação de um pulso de 90° seguido de um ou mais pulsos de 180° . Essa modificação mostrou-se capaz de reduzir defasagem do sinal em $1/n^2$, onde n corresponde ao número de pulsos de 180° aplicados.

Mais tarde, Meiboom e Gill, aprimoraram a sequência, fazendo pequenas alterações na fase dos pulsos. Desse modo, com apenas um experimento, era possível

obter a curva completa de relaxação, sem que efeitos espúrios (e.g. heterogeneidade do campo \vec{B}_0 e difusão) afetassem de forma significativa o resultado final. Devido a essas características, neste trabalho utilizaremos a sequência CPMG para obtenção dos sinais de decaimento da magnetização transversal.

3.3 A Transformada Inversa de Laplace

Uma vez obtidas as curvas de decaimento a partir das sequências de pulso, deseja-se construir curvas de distribuição de tempos de relaxação no espaço inverso. Para isso, comumente emprega-se um modelo que assume o sinal medido como uma curva de decaimento multi-exponencial (17, 20). Desse modo, a Transformada de Laplace Inversa (TLI) é o recurso matemático utilizado para obtenção das curvas de distribuição dos tempos de relaxação a partir destes decaimentos multicomponentes. A TLI, na sua forma numérica e discreta, para a sequência CPMG é dada por (20):

$$m(t_i) = \sum_{j=1}^N g(T_{2j}) e^{-\frac{t_i}{T_{2j}}} + \epsilon_i, \quad (3.4)$$

sendo $m(t_i)$ o sinal temporal da relaxação transversal, $g(T_{2j})$ o peso de cada componente de relaxação T_2 e ϵ_i o ruído presente no sinal.

A equação 3.4, pode ser escrita de forma matricial:

$$\vec{m} = \mathbf{K}\vec{g} + \vec{\epsilon}, \quad (3.5)$$

onde $\vec{m} \equiv m(t_i)$, $\mathbf{K} \equiv e^{-\frac{t_i}{T_{2j}}}$, $\vec{g} \equiv g(T_{2j})$, e $\vec{\epsilon}$ corresponde ao ruído.

Assim, o objetivo é, resolver a TLI na sua forma discreta onde, uma vez que $m(t_i)$ é conhecido, deseja-se descobrir $g(T_{2j})$. Rotineiramente, o procedimento adotado para resolução deste problema consiste na busca de soluções cuja diferença quadrática entre o sinal medido e o sinal reconstruído seja mínima:

$$\min \left\{ \|\vec{m} - \mathbf{K}\vec{g}\|^2 \right\}. \quad (3.6)$$

Todavia, o problema não possui solução única, isto é, existem infinitos valores de $g(T_{2j})$ que satisfazem a minimização da equação 3.6. Isso torna-se ainda mais grave devido a presença de ruídos ou artefatos no sinal medido que, mesmo em baixas quantidades, são capazes de modificar completamente a solução obtida. Essas características fazem com que a TLI seja considerada como um problema mal posto (19, 20) e, para tratá-lo, mecanismos adicionais são empregados, restringindo o espaço de soluções.

O mecanismo mais empregado é a penalização das soluções, que restringem o espaço de soluções ao eliminar o excessivo detalhamento proveniente do ruído. É

possível penalizar a norma (N), o gradiente (G) e a curvatura (C) das soluções, de modo que a equação 3.6 torna-se:

$$\min \left\{ \|\vec{m} - \mathbf{K}\vec{g}\|^2 + N \cdot \|\vec{g}_j\|^2 + G \cdot \|\vec{g}_{j+1} - \vec{g}_j\|^2 + C \cdot \|\vec{g}_{j-1} - 2\vec{g}_j + \vec{g}_{j+1}\|^2 \right\}, \quad (3.7)$$

onde $N \cdot \|\vec{g}_j\|^2$ é a penalização da norma, $G \cdot \|\vec{g}_{j+1} - \vec{g}_j\|^2$ é a penalização do gradiente, realizada através da derivada primeira de \vec{g} e $C \cdot \|\vec{g}_{j-1} - 2\vec{g}_j + \vec{g}_{j+1}\|^2$ a penalização da curvatura, feita sobre a derivada segunda de \vec{g} . Além das penalizações, restrições também podem ser aplicadas, sendo as principais restrições a imposição de não-negatividade das soluções e a nulidade de \vec{m} nas bordas da distribuição.

Embora outros métodos sejam encontrados na literatura, como a maximização da entropia (21) e a penalização uniforme da solução, através da variação de N em função de \vec{g}_j (17), este trabalho se concentrou no uso das penalizações apresentadas na equação 3.7, em conjunto com a imposição de não-negatividade da solução.

3.4 Simulações

3.4.1 Metodologia de Trabalho e Descrição das Simulações

A metodologia para as simulações realizadas ao longo deste trabalho são apresentadas na figura abaixo:

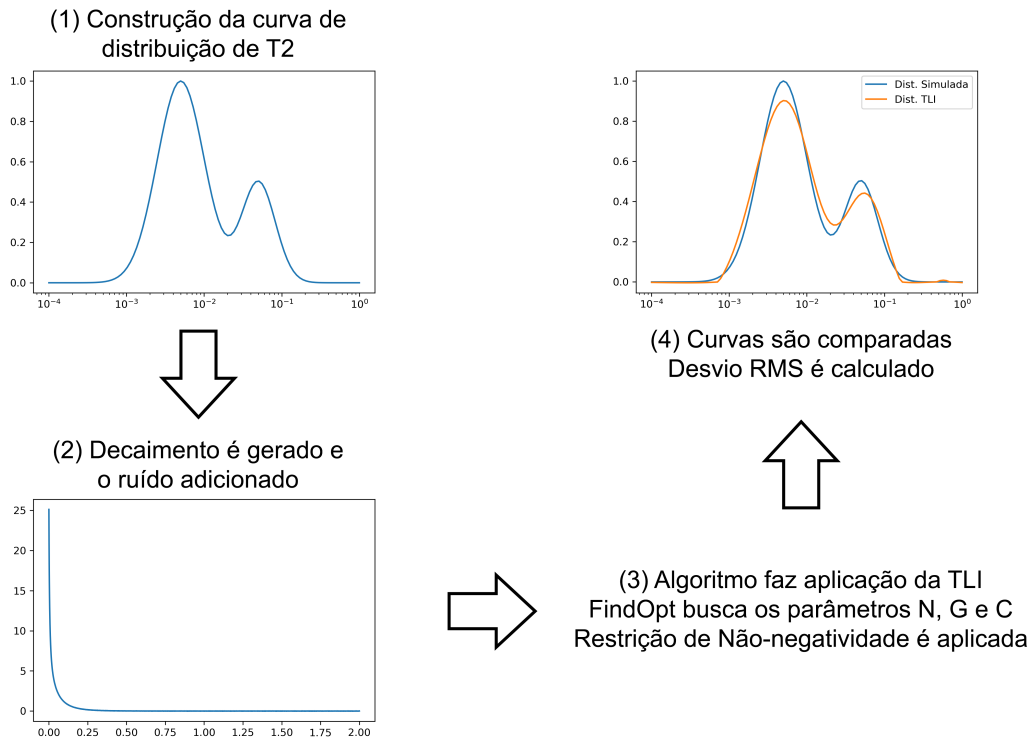


Figura 1 – Metodologia para realização de simulações computacionais.

Em (1), são fornecidos os parâmetros para a criação de uma curva modelo de distribuição de tempos de relaxação transversal, produto da soma de curvas logaritmo-gaussianas com larguras e amplitudes distintas. A seguir, em (2), é gerada uma curva de decaimento multi-exponencial, partindo dos dados da curva modelo. Para que o decaimento seja o mais semelhante possível aos sinais obtidos em experimentos de RMN, é adicionado uma quantidade de ruído uniforme à ele, sendo possível escolher a taxa SNR (do inglês *Signal-Noise Ratio*) com a qual o ruído é acrescentado. Ressalta-se que, quanto maior o valor de SNR, menor a quantidade de ruído presente em (2). Em (3) emprega-se a TLI para recuperação da curva modelo (1) a partir do decaimento (2) já com o ruído presente. Também é em (3) que as penalizações N, G e C são aplicadas, em conjunto com a imposição da não-negatividade da solução. Por fim, em (4), as curvas modelo e recuperada são plotadas em sobreposição, para avaliação da qualidade do ajuste.

Para que os resultados pudessem ser avaliados, adotou-se a medição do desvio quadrático médio entre os pontos da curva modelo de distribuição dos tempos de relaxação e da curva recuperada em (4), expressado da seguinte maneira:

$$Desvio\ RMS = \sum \frac{(X_M - X_R)^2}{N}, \quad (3.8)$$

onde X_M refere-se aos pontos da curva modelo e X_R aos pontos da curva recuperada.

Para aplicação dos procedimentos descritos acima, foram criadas curvas de três tipos com relação a posição e amplitude dos picos. Cada curva foi traçada com três quantidades diferentes de pontos, sendo eles 100 pontos, 50 pontos e 10 pontos. Por fim, cinco valores de SNR foram empregados em cada uma delas: 10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 e 10^1 , totalizando 45 simulações criadas e executadas. A tabela 1 apresentada abaixo resume as características de cada simulação.

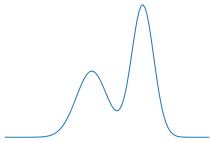
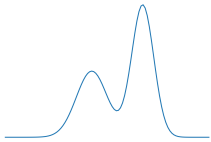
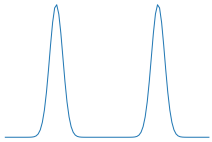
			
	Tipo 1 (Qtd. pontos)	Tipo 2 (Qtd. pontos)	Tipo 3 (Qtd. pontos)
SNR: 10^5	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10
SNR: 10^4	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10
SNR: 10^3	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10
SNR: 10^2	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10
SNR: 10^1	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10	100 / 50 / 10

Tabela 1 – Resumo das características das curvas de distribuição de tempos de relaxação simuladas.

3.4.2 Escolha dos Parâmetros de Penalização

Como apontado na seção 3.4.1, a avaliação da qualidade de ajuste se dá pela medição do desvio quadrático médio entre a curva modelo e a curva recuperada através da TLI. Para que o desvio encontrado fosse mínimo, foi implementada uma função no algoritmo, chamada *FindOpt*, responsável por determinar os valores das penalizações N, G e C que retornassem o menor valor de desvio possível.

Para o seu funcionamento, o usuário deve informar um intervalo de valores e o número de pontos deste intervalo a serem testados pela função. A escolha destes intervalos e dos passos é realizada independentemente para cada uma das penalizações.

Uma vez informados os valores solicitados, a função inicia uma varredura que é dividida em duas etapas: um primeiro ajuste, necessário para encontrar as regiões do intervalo onde se encontram os valores ótimos das penalizações e, após determinada essa região, um segundo ajuste, mais refinado, com o intervalo de valores centralizado em torno da região ótima.

Durante sua implementação, percebeu-se que o recurso computacional exigido para que a função testasse todos os valores de um dado intervalo, de maneira linear e sequencial seria muito dispendioso, podendo demorar mais de 24 horas em alguns casos. Assim, foi modificada de modo que, entre um ponto testado e outro, variasse de forma logarítmica.

A utilização deste recurso justifica-se em evitar grande subjetividade por parte do usuário na escolha das penalidades. Somado a isso, durante os primeiros testes com as simulações, percebeu-se que diversos conjuntos de valores de N, G e C, minimizavam o desvio satisfatoriamente, indicando a existência de diversos mínimos locais. Desse modo, ao testar de maneira rápida uma gama muito ampla de valores, a função se mostrou uma importante ferramenta para a obtenção de bons resultados.

3.5 Plataforma Computacional

As simulações e a análise dos dados experimentais, foram realizadas através da plataforma *Jupyter Notebook*, um ambiente poderoso para escrita e execução de códigos. Sua interface é simples e intuitiva, estruturada em células que permitem ao usuário executar trechos específicos do código, além de rodar diretamente no navegador (Chrome, Firefox, etc.). Embora seja executado dentro do navegador, não há a necessidade de conexão com a internet para a sua utilização. Para os fins deste trabalho, a plataforma foi utilizada apenas como ambiente de escrita para o código utilizado.

A linguagem de programação Python foi a escolhida para o estudo e implementação

das técnicas computacionais de TLI, visto que se trata de uma linguagem de máquina de alto nível (i.e. mais próxima da linguagem humana que da linguagem de máquina), de fácil aprendizado, muito indicada para iniciantes em programação. Além disso, apresenta a vantagem de possuir uma grande comunidade de usuários e vasta documentação e bibliotecas voltadas para a ciência e plotagem de gráficos.

Destaca-se que a biblioteca que contém as classes e funções computacionais responsáveis por realizar a TLI neste trabalho, denominada Laplin, já se encontrava previamente desenvolvida pelo professor orientador. Ainda assim, essa biblioteca recebeu importantes atualizações em função dos relevantes testes executados ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

3.6 O Equipamento de RMN-DT

As análises de RMN-DT deste trabalho foram efetuadas utilizando um equipamento com campo magnético de 0,47 T (20 MHz) da marca Bruker, modelo minispec mq20, dotado de duas sondas (*probes*) otimizadas para análises de quantidades absolutas (*absolute*) e relativas (*ratio*) através do sinal de RMN dos núcleos de ^1H , cada uma com capacidade de 10 ml e 6 ml de volume útil, respectivamente.

Uma das características do equipamento é que ele opera à temperatura fixa de 40 °C. Dessa forma, antes das medições, todas as amostras repousavam por, pelo menos, 20 minutos no interior do equipamento, para que o equilíbrio térmico entre ambos fosse atingido.

Apesar de ser um equipamento mais voltado para uso na indústria, este exemplar está configurado para estudos acadêmicos, de modo que era possível editar ou criar sequências de pulsos específicas de interesse deste trabalho.

3.7 Experimentos

3.7.1 Amostras Líquidas

Para que o algoritmo de TLI pudesse ser avaliado em amostras reais, foi necessário utilizar um material cuja relaxação transversal fosse conhecida. Dessa maneira, foram empregadas soluções de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$), cujo T_2 é dado em função da sua concentração na solução (22):

$$T_2 = \frac{1,28}{C}, \quad (3.9)$$

válida para concentrações maiores ou iguais a 8 mM (milimol/litro), com C representando a concentração da solução em mM.

Embora mM seja uma unidade de medida bastante comum, principalmente na química, neste projeto, por razões práticas, foi adotada a medida em g/l . Sabendo que 1 mol de $CuSO_4 + 5H_2O$ possui massa de 250 g, temos que $1 mM \equiv 0,25 g/l$.

Partindo da equação 3.9, cinco amostras foram preparadas, utilizando três valores de concentração, para dois volumes diferentes. Na tabela 2, são listadas essas amostras:

Amostras	Volume (ml)	Concentração (g/l)	T2 esperado (ms)
B	0,5	3,0	100,0
D	0,5	6,0	50,0
F	1,0	3,0	100,0
G	1,0	64,0	5,0
H	1,0	6,0	50,0

Tabela 2 – Soluções de sulfato de cobre, com tempos de relaxação transversal em função da concentração.

Com o objetivo de medir amostras cujas curvas de distribuição de T_2 sejam semelhantes às utilizadas nas simulações, as amostras da tabela 2 foram combinadas e são apresentadas na tabela 3. Como não era desejável que as amostras combinadas se misturassem, pois isso apenas produziria outra solução de concentração diferente, foi confeccionado em uma impressora 3D um divisor de amostras em plástico PLA.

Amostras	Composição (volume) (ml)		T2 esperado (ms)
GB	1,0 [G]	0,5 [B]	5,0 / 100,0
GD	1,0 [G]	0,5 [D]	5,0 / 50,0
GF	0,5 [G]	1,0 [F]	5,0 / 100,0
GH	1,0 [G]	1,0 [H]	5,0 / 50,0

Tabela 3 – Amostras combinadas com uso de separador de amostras para medição simultânea dos tempos de relaxação transversal.

3.7.2 Amostras Porosas

Para confecção das amostras porosas, foram utilizados cilindros de madeira, embebidos nas soluções da seção anterior por, pelo menos, 24 horas antes de qualquer medição ser realizada para garantir que o líquido fosse absorvido e os poros da madeira totalmente preenchidos. Todos os cilindros possuíam o mesmo diâmetro, $(4 \pm 1) mm$ mas com comprimentos diferentes, para que o volume de solução em seu interior variasse. A tabela 4 elenca essas amostras.

Amostras	Comprimento do cilindro (cm)	Concentração (g/l)
porA	1,0	3,0
porB	2,0	6,0
porC	3,0	64,0

Tabela 4 – Amostras porosas utilizadas, todas com diâmetro (4 ± 1) mm.

De modo a testar os limites da confiabilidade do algoritmo, combinações das amostras da tabela 4 foram testadas como o auxílio do divisor de amostras. Ressalta-se que essas combinações representam comportamentos muito complexos e difíceis de estimar. Na tabela 5 são listadas as combinações testadas:

Amostras	Comprimento do cilindro (cm)	
porAB	1,0 [A]	2,0 [B]
porAC	1,0 [A]	3,0 [C]
porBC	2,0 [B]	3,0 [C]

Tabela 5 – Amostras porosas combinadas com o uso de separador de amostras para medição simultânea dos tempos de relaxação.

A avaliação dos resultados obtidos para as amostras líquidas foi realizada através da comparação dos picos obtidos individualmente para as amostras da tabela 2 com as curvas bimodais obtidas a partir das amostras da tabela 3, comparando-as também com os resultados das simulações.

Para as amostras porosas, a avaliação dos resultados será realizada através de uma análise qualitativa das curvas obtidas, em conjunto com modelos matemáticos que descrevem a dinâmica de relaxação em meios porosos.

4 Análise dos resultados

4.1 Simulações

Os resultados obtidos nas simulações computacionais, para distribuições de tempos de relaxação com 100 pontos, são apresentados na tabela 6:

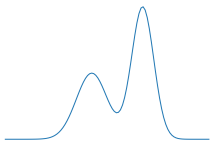
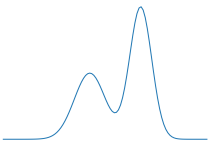
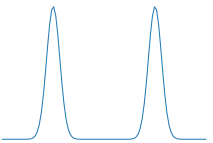
			
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
SNR: 10^5	N: $1,3 \cdot 10^{-8}$	N: $5,2 \cdot 10^{-4}$	N: $1,0 \cdot 10^{-8}$
	G: $3,4 \cdot 10^{-3}$	G: $1,3 \cdot 10^{-8}$	G: $4,9 \cdot 10^{-5}$
	C: $7,4 \cdot 10^{-2}$	C: $2,9 \cdot 10^{-2}$	C: $4,1 \cdot 10^{-4}$
	Desvio: $6,2 \cdot 10^{-3}$	Desvio: $9,8 \cdot 10^{-3}$	Desvio: $2,1 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^4	N: $1,3 \cdot 10^{-8}$	N: $3,4 \cdot 10^{-3}$	N: $1,0 \cdot 10^{-8}$
	G: $2,9 \cdot 10^{-2}$	G: $3,6 \cdot 10^{-2}$	G: $1,0 \cdot 10^{-8}$
	C: 1,2	C: $5,7 \cdot 10^{-1}$	C: $2,9 \cdot 10^{-2}$
	Desvio: $1,3 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $1,8 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $2,0 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^3	N: $3,4 \cdot 10^{-3}$	N: $4,3 \cdot 10^{-3}$	N: $1,0 \cdot 10^{-8}$
	G: $2,9 \cdot 10^{-2}$	G: $3,6 \cdot 10^{-2}$	G: $4,1 \cdot 10^{-4}$
	C: 1,1	C: 2,5	C: $2,9 \cdot 10^{-2}$
	Desvio: $1,9 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $2,7 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $4,1 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^2	N: $3,6 \cdot 10^{-2}$	N: $2,0 \cdot 10^{-8}$	N: $1,0 \cdot 10^{-8}$
	G: $5,7 \cdot 10^{-1}$	G: $4,4 \cdot 10^{-1}$	G: $5,8 \cdot 10^{-6}$
	C: 8,1	C: $3,7 \cdot 10^{-1}$	C: $3,0 \cdot 10^{-1}$
	Desvio: $1,6 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $3,0 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $5,2 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^1	N: $2,4 \cdot 10^{-1}$	N: $1,0 \cdot 10^{-8}$	N: $1,0 \cdot 10^{-8}$
	G: $1,7 \cdot 10^{-1}$	G: 1,9	G: $2,9 \cdot 10^{-2}$
	C: 96	C: 96	C: 44
	Desvio: $3,7 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $8,1 \cdot 10^{-2}$	Desvio: $1,5 \cdot 10^{-1}$

Tabela 6 – Parâmetros de norma (N), gradiente (G) e curvatura (C) utilizados para minimizar o desvio RMS nos ajustes das três curvas simuladas com 100 pontos, com diferentes razões de sinal-ruído (SNR).

A primeira coluna apresenta os parâmetros de penalização de norma (N), gradiente (G) e curvatura (C) para distribuições do tipo 1, com cinco valores diferentes para a taxa de sinal-ruído (SNR) sendo que, um valor menor de SNR, significa que o sinal de decaimento responsável por produzir a curva de distribuição possui mais artefatos ou ruídos, como mostrado na figura 2. Os mesmos dados são apresentados para as

distribuições do tipo 2 na segunda coluna e para as do tipo 3 na terceira coluna.

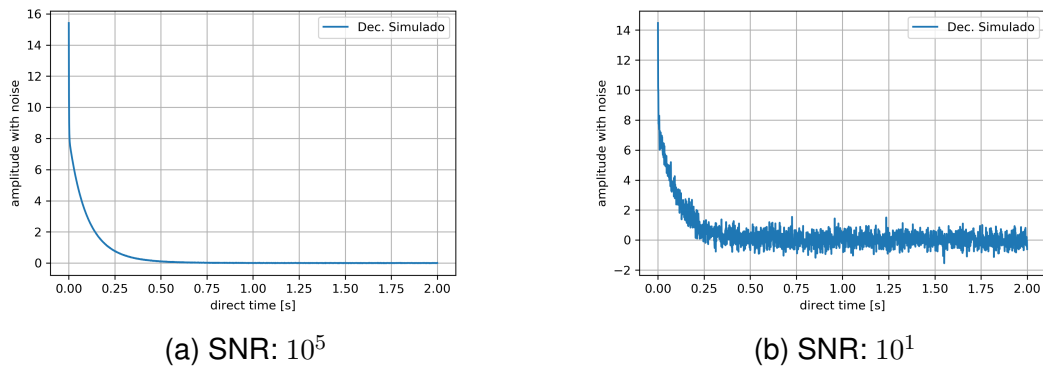


Figura 2 – Exemplos de um mesmo decaimento com diferentes níveis de SNR. Em (a) SNR é alto e o ruído baixo. Em (b), SNR é baixo e o ruído alto. Os valores de SNR escolhidos representam os limites superior e inferior utilizados neste trabalho

Não foi possível detectar um padrão na utilização dos parâmetros de N, G e C que otimizam o ajuste. Contudo, é notável que existem valores que se repetem mais frequentemente dentre os demais. A causa deste fenômeno é o modelo de função computacional de busca dos parâmetros ótimos, implementada devido ao dispendioso trabalho de encontrar tais valores por tentativa e erro.

Como já apresentado na seção 3.4.2, essa função, chamada FindOpt, realiza uma varredura em um intervalo de valores determinado pelo usuário. O número de pontos a serem varridos nesse intervalo também é definido pelo usuário. Como, de maneira geral, buscamos manter o mesmo intervalo e número de pontos varridos, é esperado que determinados valores apresentem maior ocorrência que os demais, embora não seja possível estabelecer um padrão para isso.

Ainda com relação às penalizações, inicialmente o algoritmo foi estruturado para que o usuário determinasse apenas um valor de penalização, que era aplicado igualmente à norma, gradiente e curvatura. Contudo, após alguns testes, levantou-se a hipótese de que cada uma das penalizações utilizadas poderiam ter pesos diferentes para o ajuste. Isso é facilmente observado na tabela 6, onde em grande parte dos ajustes, N, G e C apresentam ordens de grandeza diferentes entre si.

Também é possível notar que o valor obtido para o desvio RMS dos ajustes aumenta à medida que o valor SNR diminui, indicando que o algoritmo implementado têm dificuldade em ajustar curvas cuja presença de artefatos ou ruídos é bastante acentuada. Na figura 3 algumas curvas do tipo 2, retiradas da tabela 6 são apresentadas para ilustrar essa constatação.

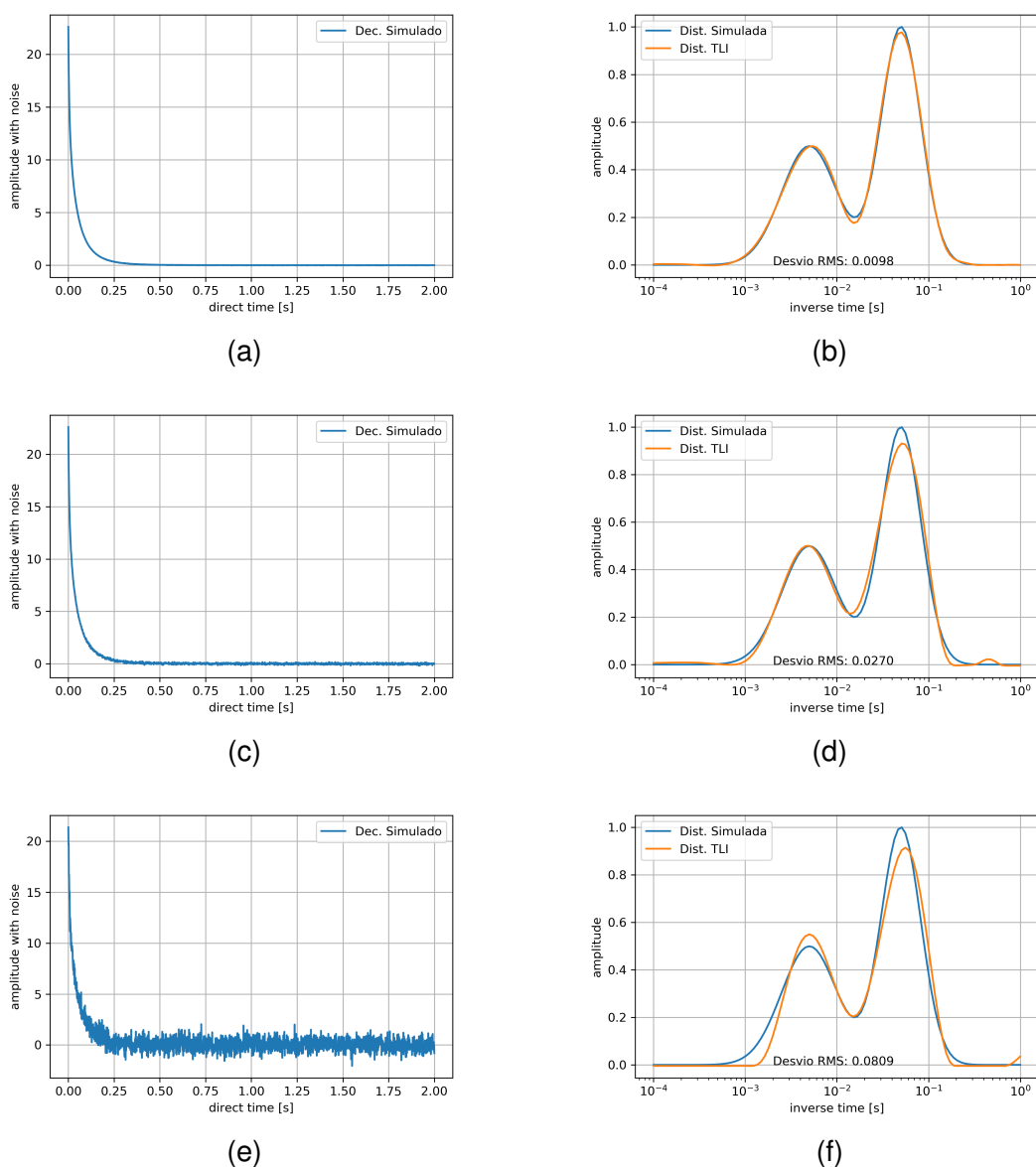


Figura 3 – Em (a) é apresentado o decaimento cujo SNR é 10^5 e em (b) a distribuição simulada (em azul) e seu ajuste (em laranja), realizado através da TLI. Em (c) é apresentado o decaimento com SNR 10^3 e em (d) seu respectivo ajuste. Em (e) o decaimento com SNR 10^1 e em (f) seu ajuste.

Esse comportamento já era esperado pois, como pontuado anteriormente, a TLI apresenta alta sensibilidade ao ruído presente no sinal de RMN. Ou seja, mesmo com a aplicação de penalizações, como as realizadas neste trabalho, os efeitos de ruído continuam se mostrando significativos, não podendo ser ignorados.

Os resultados das simulações de distribuições de tempos de relaxação, com curvas de 50 pontos e 10 pontos, são apresentados nas tabelas 7 e 8, respectivamente. Para esses dados, os mesmos comportamentos discutidos anteriormente podem ser percebidos, de modo que não serão discutidas individualmente, mas sim comparativamente.

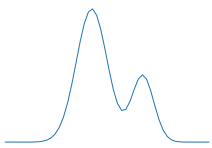
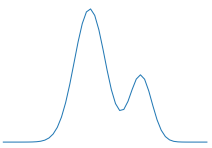
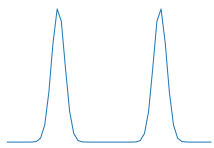
						
	Tipo 1		Tipo 2		Tipo 3	
SNR: 10^5	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	N:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	G:	$2,0 \cdot 10^{-8}$	G:	$1,6 \cdot 10^{-8}$	G:	$1,3 \cdot 10^{-8}$
	C:	$3,4 \cdot 10^{-3}$	C:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	C:	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	Desvio:	$6,1 \cdot 10^{-3}$	Desvio:	$9,5 \cdot 10^{-3}$	Desvio:	$2,4 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^4	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	N:	$4,9 \cdot 10^{-5}$	N:	$5,8 \cdot 10^{-6}$
	G:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	G:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	G:	$5,8 \cdot 10^{-6}$
	C:	$3,6 \cdot 10^{-2}$	C:	$3,6 \cdot 10^{-2}$	C:	$5,2 \cdot 10^{-4}$
	Desvio:	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$1,8 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$2,2 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^3	N:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	N:	$1,3 \cdot 10^{-8}$	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	G:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	G:	$2,9 \cdot 10^{-2}$	G:	$1,3 \cdot 10^{-8}$
	C:	$5,8 \cdot 10^{-2}$	C:	$7,4 \cdot 10^{-2}$	C:	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	Desvio:	$1,9 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$2,9 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$4,0 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^2	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	N:	$3,6 \cdot 10^{-2}$	N:	$1,3 \cdot 10^{-8}$
	G:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	G:	$3,6 \cdot 10^{-2}$	G:	$3,4 \cdot 10^{-3}$
	C:	1,0	C:	$3,4 \cdot 10^{-1}$	C:	$5,5 \cdot 10^{-3}$
	Desvio:	$2,8 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$6,1 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^1	N:	$3,6 \cdot 10^{-2}$	N:	$2,9 \cdot 10^{-2}$	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	G:	$3,0 \cdot 10^{-1}$	G:	$2,4 \cdot 10^{-2}$	G:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	C:	1,4	C:	4,1	C:	1,4
	Desvio:	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$4,7 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Tabela 7 – Parâmetros de norma (N), gradiente (G) e curvatura (C) utilizados para minimizar o desvio RMS nos ajustes das três curvas simuladas com 50 pontos, com diferentes razões de sinal-ruído (SNR).

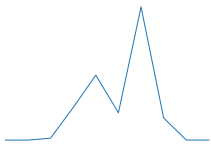
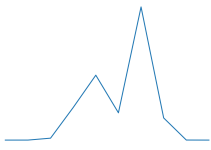
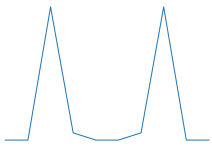
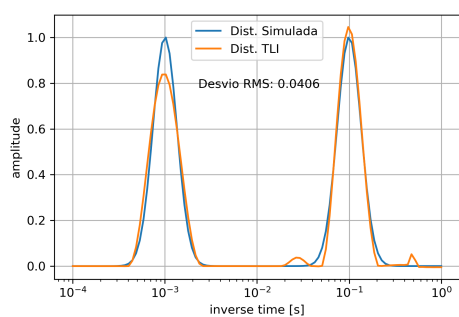
	 Tipo 1		 Tipo 2		 Tipo 3	
SNR: 10^5	N:	$1,3 \cdot 10^{-8}$	N:	$5,8 \cdot 10^{-6}$	N:	$5,8 \cdot 10^{-6}$
	G:	$9,4 \cdot 10^{-6}$	G:	$7,4 \cdot 10^{-6}$	G:	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	C:	$5,8 \cdot 10^{-6}$	C:	$7,4 \cdot 10^{-6}$	C:	$7,0 \cdot 10^{-7}$
	Desvio:	$6,5 \cdot 10^{-4}$	Desvio:	$8,3 \cdot 10^{-4}$	Desvio:	$9,3 \cdot 10^{-4}$
SNR: 10^4	N:	$4,9 \cdot 10^{-5}$	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	N:	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	G:	$4,9 \cdot 10^{-5}$	G:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	G:	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	C:	$1,2 \cdot 10^{-5}$	C:	$4,9 \cdot 10^{-5}$	C:	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	Desvio:	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Desvio:	$2,4 \cdot 10^{-3}$	Desvio:	$1,6 \cdot 10^{-3}$
SNR: 10^3	N:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	N:	$9,9 \cdot 10^{-5}$	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	G:	$6,2 \cdot 10^{-5}$	G:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	G:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	C:	$4,9 \cdot 10^{-5}$	C:	$5,8 \cdot 10^{-6}$	C:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	Desvio:	$2,9 \cdot 10^{-3}$	Desvio:	$3,6 \cdot 10^{-3}$	Desvio:	$7,0 \cdot 10^{-3}$
SNR: 10^2	N:	$3,4 \cdot 10^{-3}$	N:	$7,0 \cdot 10^{-7}$	N:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	G:	$1,0 \cdot 10^{-8}$	G:	$3,4 \cdot 10^{-3}$	G:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	C:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	C:	$6,2 \cdot 10^{-5}$	C:	$1,0 \cdot 10^{-8}$
	Desvio:	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$2,3 \cdot 10^{-2}$
SNR: 10^1	N:	$2,9 \cdot 10^{-2}$	N:	$8,3 \cdot 10^{-4}$	N:	$5,8 \cdot 10^{-2}$
	G:	$4,1 \cdot 10^{-4}$	G:	$1,1 \cdot 10^{-3}$	G:	$2,0 \cdot 10^{-8}$
	C:	$4,9 \cdot 10^{-5}$	C:	$3,4 \cdot 10^{-3}$	C:	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	Desvio:	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$2,5 \cdot 10^{-2}$	Desvio:	$2,4 \cdot 10^{-1}$

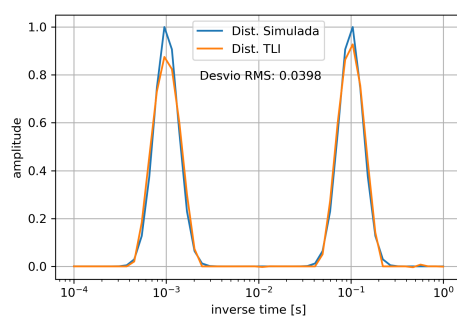
Tabela 8 – Parâmetros de norma (N), gradiente (G) e curvatura (C) utilizados para minimizar o desvio RMS nos ajustes das três curvas simuladas com 10 pontos, com diferentes razões de sinal-ruído (SNR).

Ao compararmos as tabelas 6, 7 e 8, notamos que o desvio RMS tende a diminuir conforme o número de pontos da distribuição diminui, conforme exemplificado na figura 4, indicando que, além de sensível ao nível de ruído, a TLI também é afetada pelo número de pontos da distribuição dos tempos de relaxação.

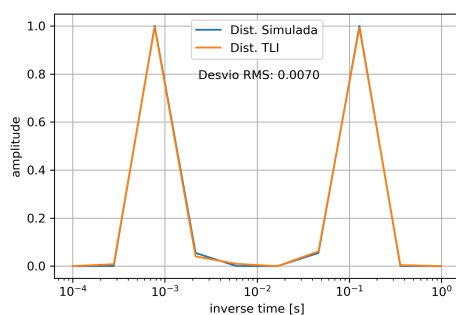
Uma vez que o ajuste é realizado através de uma minimização, ponto a ponto da distribuição, como apontado na equação 3.7, significa que conforme aumenta o número de pontos e a distribuição discreta se aproxima da forma contínua, aumenta também a complexidade para a aplicação da TLI. Por outro lado, se a quantia de pontos for sendo reduzida, o ajuste vai se tornando mais fácil, até chegarmos ao limite inferior de somente um ponto, onde a curva perde o caráter multi-exponencial e se torna mono-exponencial, cujo ajuste é trivial.



(a)



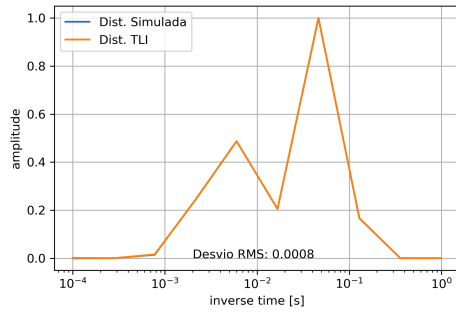
(b)



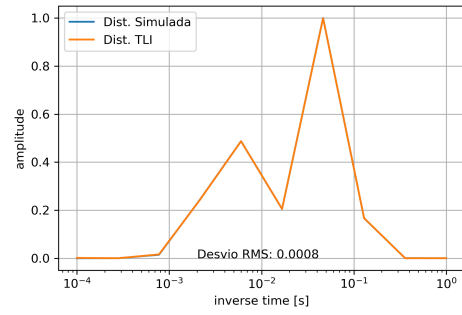
(c)

Figura 4 – Distribuições simuladas (em azul) e seus respectivos ajustes (em laranja) obtidos através da TLI para curvas com (a) 100 pontos, (b) com 50 pontos e (c) com 10 pontos.

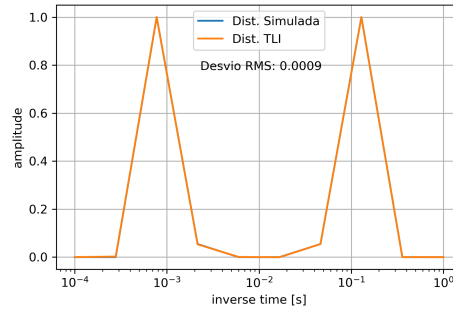
Além disso, ainda comparando os três tipos de distribuições, é possível notar que as do tipo 1, apresentadas na primeira coluna das tabelas 6, 7 e 8 possuem os menores desvios quando comparadas com as distribuições do tipo 2 e do tipo 3, conforme ilustrado na figura 5.



(a)



(b)



(c)

Figura 5 – Ajustes obtidos (em laranja) para distribuições simuladas (em azul) dos tipos (a) 1, (b) 2, (c) 3, todas com 10 pontos e SNR 10^5 .

Uma hipótese para esse comportamento é que o modelo de distribuição das componentes logaritmo-gaussianas utilizada nas simulações possa causar esse efeito. Em um decaimento multi-exponencial, o sinal obtido nos primeiros instantes da relaxação apresentam uma intensidade bastante elevada quando comparada à intensidade dos ruídos. Contudo, passado certo tempo, o sinal do decaimento se torna baixo o suficiente para que sua intensidade seja da mesma ordem que o ruído. Desse modo, tempos curtos de relaxação possuem um sinal muito mais limpo do que tempos mais longos. Uma vez que as distribuições do tipo 1 são aquelas em que o tempo mais curto de relaxação possui um peso maior, entende-se que o ajuste ocorra mais facilmente, visto que a TLI não encontra grandes quantidades de ruído ao inverter o sinal do tempo direto para o espaço recíproco. Contudo, sem o devido aprofundamento nos aspectos matemáticos específicos da Transformada de Laplace, não é possível fazer essa afirmação com convicção. Contudo, tal aprofundamento desvia dos objetivos inicialmente propostos para este trabalho.

4.2 Resultados Experimentais

4.2.1 Amostras Líquidas

Para a realização dos ensaios experimentais, foram preparadas soluções de sulfato de cobre, cujo tempo de relaxação T_2 é determinado em função da concentração do sal na solução (22). Além disso, todas as distribuições obtidas através da TLI foram traçadas com 100 pontos. O motivo dessa escolha, além de preservar a coerência com o número de pontos utilizados nas simulações, fornece curvas com melhor resolução para o ajuste numérico do que quando utilizados 50 ou 10 pontos.

A tabela 9 apresenta as penalizações utilizadas e os tempos de relaxação T_2 medidos experimentalmente, com suas respectivas incertezas.

Amostras	Penalizações			T2 medido (ms)
	N	G	C	
B	1,0	0	1,0	120 ± 10
D	1,0	0	1,0	61 ± 6
F	1,0	0	1,0	120 ± 10
G	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0	0	$5,0 \pm 0.5$
H	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	61 ± 6

Tabela 9 – Tempos de relaxação transversal medidos para as soluções de sulfato de cobre preparadas.

As curvas de distribuição de tempos de relaxação produzidas pelas amostras listadas na tabela 9 são todas unimodais, isto é, apresentam apenas um pico, visto que trata-se de uma única solução medida por vez. Destaca-se que este foi o primeiro teste no qual o algoritmo de TLI apresentou bons resultados. Por se tratar de curvas de ajuste bem simples, caso o resultado obtido não correspondesse aos valores esperados ou apresentasse um formato de distribuição arbitrário, seria um indicativo de falha na estrutura e execução do código.

Na figura 6, é apresentado como exemplo o decaimento da magnetização da amostra G, em conjunto com a sua curva de distribuição de tempos de relaxação, obtida através do algoritmo de TLI:

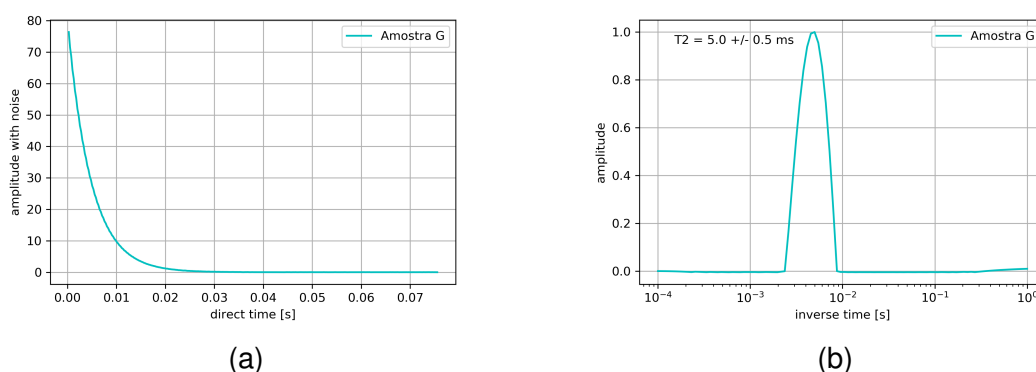


Figura 6 – (a) Curva de decaimento exponencial obtida experimentalmente para a amostra G e (b) distribuição dos tempos de relaxação obtida através de algoritmo computacional de TLI.

Ao compararmos os tempos de relaxação obtidos experimentalmente da tabela 9 com os tempos de relaxação esperados da tabela 2, notamos que, na maior parte dos casos, o tempo medido é maior que o esperado, mesmo quando considerada a incerteza da medição. Para compreendermos a possível causa desse fenômeno, é necessário mencionar que, ao inserir a amostra no aparelho de RMN, era necessário aguardar no mínimo 20 minutos, para que a solução atingisse o equilíbrio térmico com o aparelho.

A princípio, levantou-se a hipótese de que a precipitação do sal na solução estivesse provocando esses desvios. No entanto, vemos que para soluções de baixas concentrações (3 e 6 g/l) o erro é de aproximadamente 20%, enquanto que para concentrações mais altas (64 g/l) o erro torna-se desprezível. Nesse contexto, caso a precipitação do soluto estivesse causando um aumento nos valores medidos de T_2 , é esperado que a solução de maior concentração apresente o maior erro.

Uma hipótese levantada é de que a temperatura elevada 40°C afete soluções com menor concentração, causando alterações no valor observado. Ressalta-se, no entanto, que isso trata-se apenas de uma hipótese levantada durante a análise dos dados.

Utilizando o separador de amostras mencionado na seção 3.7.1, as amostras listadas na tabela 2 foram combinadas. Destaca-se que os devidos testes foram realizados com o separador antes de sua utilização, para garantir que não haveria interferência no sinal gerado pelas amostras. Esses testes apontaram para a segurança do uso do separador.

Assim, curvas semelhantes àsquelas dos tipos 1, tipo 2 e tipo 3, descritas na seção 3.4.1 foram produzidas. Na tabela 10 são apresentados os tempos de relaxação obtidos experimentalmente e as penalizações utilizadas para essas amostras.

Amostras	Penalizações			T2 medido (ms)
	N	G	C	
GB	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$4,1 \pm 0,4 / 120 \pm 10$
GD	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$4,1 \pm 0,4 / 56 \pm 5$
GF	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	$4,1 \pm 0,4 / 120 \pm 10$
GH	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0	1,0	$4,5 \pm 0,4 / 61 \pm 6$

Tabela 10 – Tempos de relaxação transversal obtidos para as amostras combinadas.

Para essas amostras, as curvas de distribuição de tempos de relaxação são bimodais, ou seja, possuem dois picos, um para cada uma das duas concentrações de solução utilizadas. A intensidade de cada um dos picos é determinada pelo volume da concentração que a produziu. Tomando como exemplo a amostra GB, onde foi utilizado 1,0 ml da amostra G e 0,5 ml da amostra B. Desse modo, era esperado que na curva de distribuição de tempos de relaxação houvesse um pico mais intenso em 5,0 ms e outro de menor intensidade em 100,0 ms. A figura 7 abaixo apresenta os dados experimentais obtidos para a amostra GB.

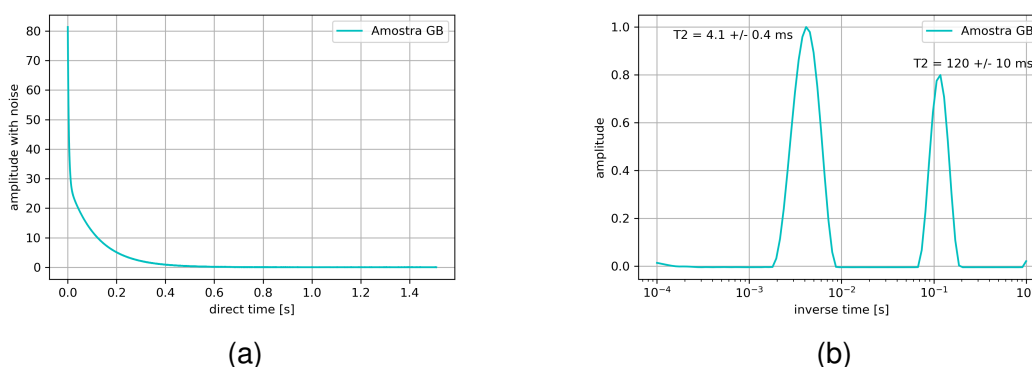


Figura 7 – (a) Curva de decaimento da magnetização obtida experimentalmente para a amostra GB e (b) distribuição dos tempos de relaxação obtida através de algoritmo computacional de TLI.

As curvas obtidas para as demais amostras da tabela 10, são apresentadas na figura 8.

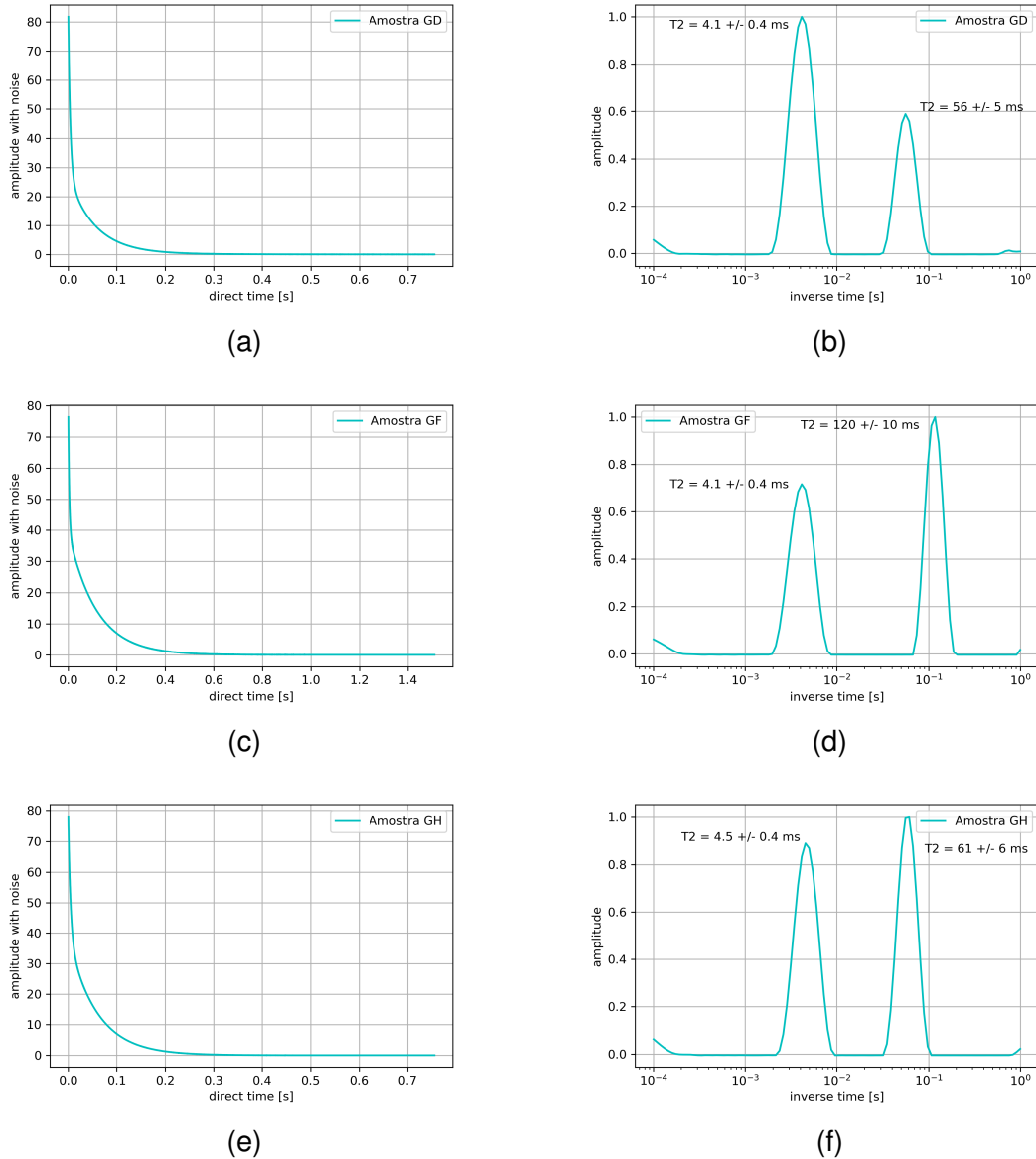


Figura 8 – Em (a), (c) e (e) temos os decaimentos da magnetização transversal das amostras GD, GF e GH respectivamente. Em (b), (d) e (f) são apresentadas as distribuições de tempos de relaxação obtidas através do algoritmo de TLI.

Embora não seja possível utilizar uma curva modelo para comparar com o ajuste obtido, como feito para as simulações, existem outros critérios que podemos aplicar para avaliar a qualidade do resultado fornecido pelo algoritmo de TLI. Nos ajustes apresentados em (b), (d) e (f) da figura 8, podemos notar que os picos estão bastante estreitos e bem definidos. Isso indica facilidade do algoritmo em localizar os tempos de relaxação após aplicadas as penalizações.

Além disso, podemos comparar os tempos de relaxação obtidos individualmente para as amostras da tabela 9 com os tempos obtidos para as amostras combinadas da tabela 10. Essas comparações, realizadas individualmente para cada combinação e a diferença relativa entre os valores medidos são apresentadas nas tabelas 11, 12, 13, 14.

Amostras	G	B	GB		Erro relativo	
T_2 (ms)	$5,0 \pm 0,5$	120 ± 10	$4,1 \pm 0,4$	120 ± 10	18%	0%

Tabela 11 – Comparação entre as amostras G, B e GB e o erro relativo entre os valores medidos de T_2 .

Amostras	G	D	GD		Erro relativo	
T_2 (ms)	$5,0 \pm 0,5$	61 ± 6	$4,1 \pm 0,4$	56 ± 5	18%	8%

Tabela 12 – Comparação entre as amostras G, D e GD e o erro relativo entre os valores medidos de T_2 .

Amostras	G	F	GF		Erro relativo	
T_2 (ms)	$5,0 \pm 0,5$	120 ± 10	$4,1 \pm 0,4$	120 ± 10	18%	0%

Tabela 13 – Comparação entre as amostras G, F e GF e o erro relativo entre os valores medidos de T_2 .

Amostras	G	H	GH		Erro relativo	
T_2 (ms)	$5,0 \pm 0,5$	61 ± 6	$4,5 \pm 0,4$	61 ± 6	10%	0%

Tabela 14 – Comparação entre as amostras G, H e GH e o erro relativo entre os valores medidos de T_2 .

Nestes dados, observa-se que o erro relativo entre os valores de T_2 são baixos, sendo o maior deles 18%. Para o cálculo do erro relativo não foi levado em conta a incerteza das medições, sendo utilizado apenas os valores brutos de T_2 . Nota-se que há boa convergência entre os dados obtidos individualmente e os obtidos através das combinações. Esse padrão reforça as constatações já feitas acerca do método de TLI empregado, desta vez, apresentando um resultado consistente mesmo para amostras com maior grau de complexidade.

Outro ponto que chama atenção é com relação ao uso de penalizações para obtenção das curvas de distribuições de T_2 . Nas simulações, os valores encontrados de N, G e C através da função FindOpt não apresentavam nenhum padrão de

ocorrência. Contudo, para amostras experimentais, alguns comportamentos puderam ser observados durante o tratamento de dados.

Nas tabelas 9 e 10 vemos que, para quase todas as amostras, o valor de C se manteve 1,0. Para a penalização G, nota-se que para grande parte das amostras listadas não foi necessária sua utilização e, quando utilizada, valores baixos eram suficientes para a penalização da distribuição. No entanto, a utilização de N mostrou-se primordial para os ajustes, revelando grande sensibilidade do resultado à variações dos valores desta penalização. Embora, a escolha de valores N, G e C contenha certo grau de subjetividade, como apontado por (20), os dados obtidos apontam para a existência de valores centrais em torno do qual variam as penalizações.

4.2.2 Amostras Porosas

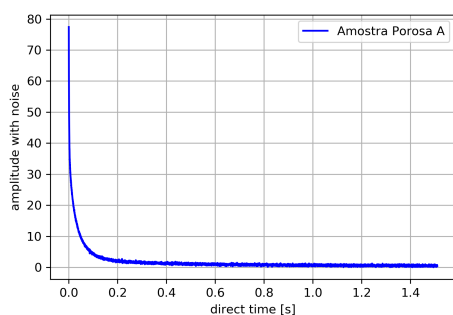
A tabela 15 apresenta os valores de T_2 obtidos para as amostras porosas e as penalizações N, G e C utilizadas para sua obtenção. Na literatura, os decaimentos produzidos por amostras desse tipo são chamadas de multi-exponenciais (19, 17) e representam alvo de grande interesse para aplicações da técnica de relaxometria.

Para essas amostras, não é possível apontar um tempo de relaxação esperado, devido à complexidade das interações entre solução e meio. No entanto, espera-se que o meio poroso acelere o processo de relaxação (23), deslocando o pico da distribuição das relaxações para valores de tempo menores que aqueles obtidos para as amostras líquidas equivalentes, devido à restrição da liberdade de movimentação dos núcleos da solução. Além disso, é esperado também que ocorram outros picos na distribuição, referentes a parcela da solução que encontra-se mais "presa" nos poros das amostras, além das interações do líquido com a matriz sólida do material.

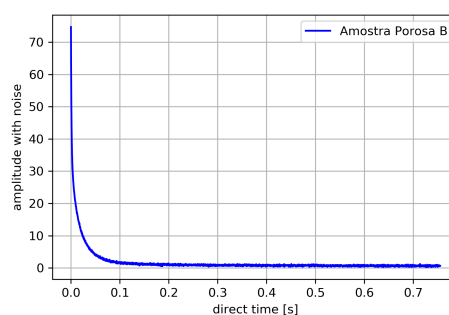
Amostras	Penalizações			T2 medido (ms)
	N	G	C	
porA	1,0	$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	$1.1 \pm 0,1 / 32 \pm 3$
porB	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,0 \pm 0,1 / 17 \pm 2$
porC	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,71 \pm 0,07 / 2,2 \pm 0,2$

Tabela 15 – Tempos de relaxação transversal medidos para meios porosos.

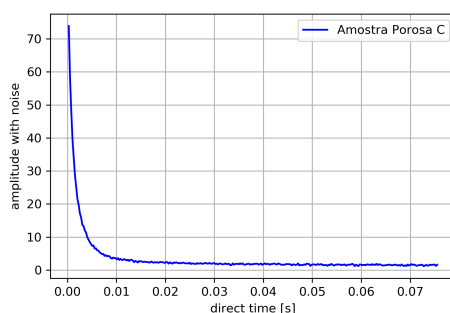
De fato, é possível verificar grande diminuição no tempo de decaimento da magnetização transversal das amostras, conforme apresentado na tabela 15 e também na figura 9.



(a)



(b)



(c)

Figura 9 – Decaimentos da magnetização transversal para as amostras (a) porA, (b) porB e (c) porC.

Nota-se também que o ruído presente nestes sinais é maior em (a) e menor em (c), pois o cilindro da amostra porA possui menor volume, portanto, há uma menor quantidade de solução presente em seus poros, causando maior ruído no sinal. O inverso ocorre em (c), que dentre estas amostras possui o maior volume e, conseqüentemente, maior quantidade de solução em seus poros.

A tabela 15 também apresenta mais de um tempo de relaxação para cada uma das amostras, indicando a ocorrência de múltiplos picos na distribuição de tempos de relaxação, que podem ser observadas na figura 10, em concordância com o comportamento já esperado para essas amostras.

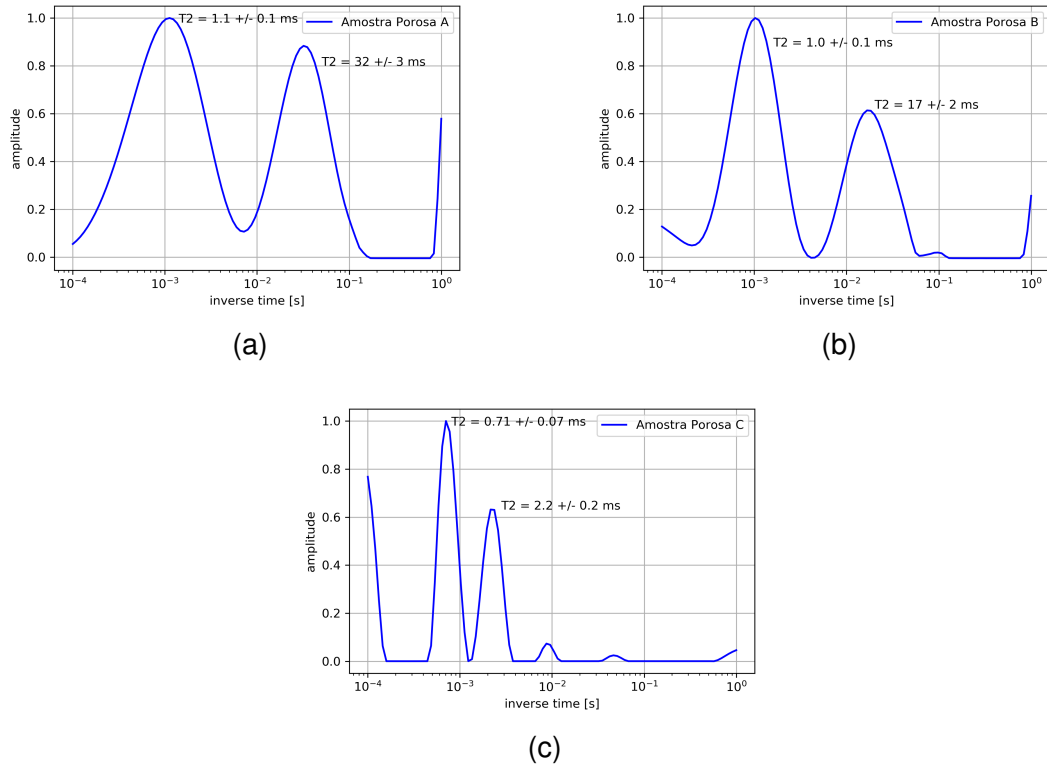


Figura 10 – Curvas de distribuição dos tempos T_2 para as amostras (a) porA, (b) porB e (c) porC.

Para as três curvas apresentadas na figura 10, há o aparecimento de um pico próximo de 1,0 ms, causado devido à forte interação entre a solução e o interior do meio poroso. Em (a), a solução utilizada para embeber o meio foi de 3,0 g/l, que, sem sofrer interferência do meio poroso, possui um tempo de relaxação T_2 esperado em 100 ms. Em (b), a solução utilizada possuía concentração de 6,0 g/l, com T_2 esperado em 50 ms e em (c), a solução de 64,0 g/l foi utilizada, com T_2 esperado de 5 ms.

Nota-se, contudo, uma diminuição nos valores de T_2 , que embora já esperada, pode significar que o meio utilizado contaminou a solução presente em seu interior. Porém, é possível argumentar contra essa hipótese com a utilização de um modelo matemático para as relaxações T_2 em meios porosos (23). Esse modelo afirma que, para tais meios, o tempo de relaxação transversal é dado através da equação:

$$\frac{1}{T_{2sample}} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_{2surf}} + \frac{1}{T_{2diff}} \quad (4.1)$$

onde T_{2bulk} refere-se à parcela da solução no interior da amostra, mas que não é afetada pela interação com o meio; T_{2surf} corresponde à parte da amostra em contato com as paredes dos poros e, devido a essa interação, têm sua liberdade de movimentação restrita; e T_{2diff} representa os efeitos de difusão causados pela heterogeneidade do campo magnético.

Em caso de contaminação da solução no interior da amostra, o tempo de relaxação transversal efetivo T_{2eff} pode ser expressado como:

$$\frac{1}{T_{2eff}} = \frac{1}{T_{2sample}} + \frac{1}{T_{2cont}} \quad (4.2)$$

onde T_{2cont} refere-se a contribuição em T_{2eff} devido à contaminação da amostra. Supondo que $T_{2cont} = 0.1 \cdot T_{2sample}$, é possível demonstrar que o tempo de relaxação efetivo da amostra seria $T_{2eff} = 0.09 \cdot T_{2sample}$.

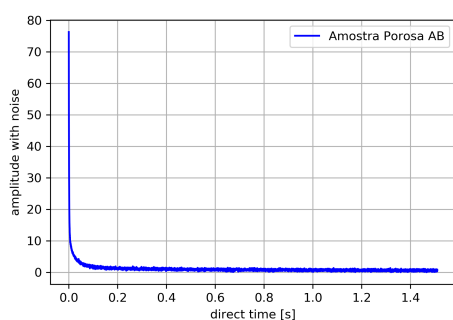
Entretanto, os dados apresentados na tabela 15 mostram que as quedas nos tempos de relaxação das amostras não obedecem esse comportamento, sendo cerca de 50% menores que o valor esperado para as amostras líquidas de mesmas concentrações. Embora os dados obtidos para as amostras porosas pareçam indicar características das interações entre meio e solução, é necessário cautela para esta afirmação, dado que essas amostras foram concebidas para testar os limites do algoritmo.

Por fim, de modo semelhante ao adotado para as amostras líquidas, combinações entre as amostras da tabela 5 foram feitas, novamente utilizando o separador de amostras, para que meios com dimensões e concentrações de solução diferentes pudessem ser mensurados simultaneamente. Estas amostras são casos onde as interações entre solução e meio são ainda mais complexas que para as amostras porA, porB e porC. Novamente, não é possível realizar com exatidão estimativas dos tempos de relaxação. Na tabela 16, são apresentados os tempos T_2 medidos para cada uma das combinações de amostras porosas, além das penalizações utilizadas para a sua obtenção.

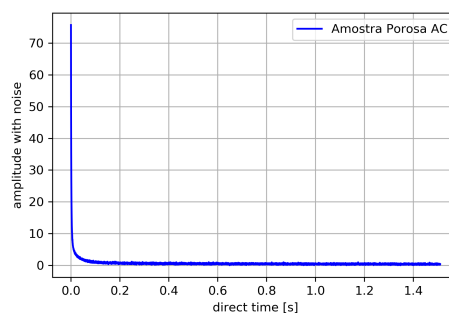
Amostras	Penalizações			T2 medido (ms)
	N	G	C	
porAB	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$0,93 \pm 0,09 / 11 \pm 1 / 42 \pm 4$
porAC	1,0	1,0	1,0	$1,1 \pm 0,1 / 39 \pm 4$
porBC	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$0,77 \pm 0,07 / 10 \pm 1 / 32 \pm 3 / 67 \pm 6$

Tabela 16 – Tempos de relaxação transversal obtidos para amostras porosas combinadas.

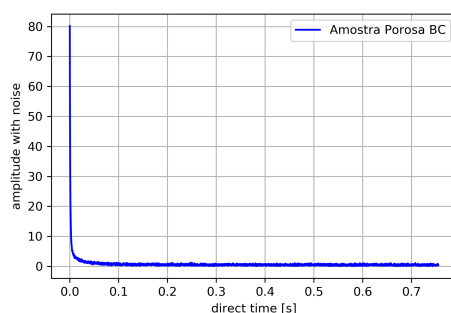
Nesse caso, a velocidade com a qual os decaimentos ocorrem são ainda mais acentuadas, como pode ser verificado na figura 11. Também é possível observar que o ruído para esses sinais ocorrem em intensidade ligeiramente maior que para as amostras da tabela 15.



(a)



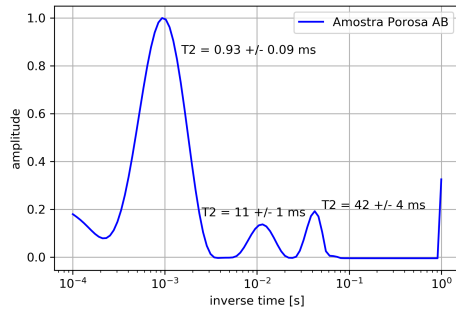
(b)



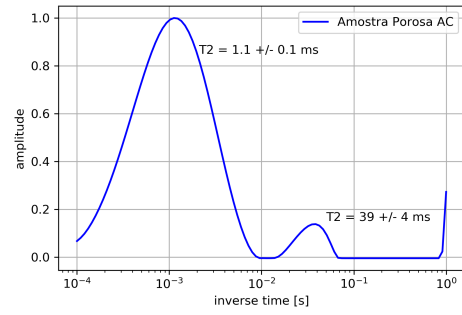
(c)

Figura 11 – Decaimento da magnetização transversal para as amostras (a) porAB, (b) porAC e (c) porBC.

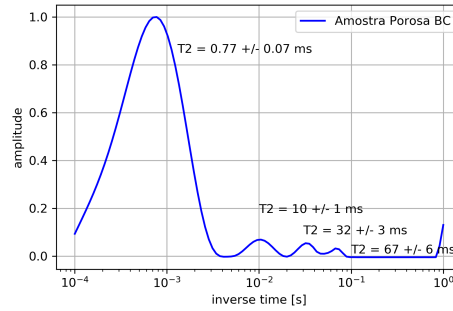
Ademais, cada uma das amostras da tabela 16 apresentou um número diferente de picos na distribuição dos tempos de relaxação, o que sugere pouca confiabilidade no método nesses casos. Estas distribuições são apresentadas na figura 12.



(a)



(b)



(c)

Figura 12 – Distribuição de tempos de relaxação obtidas para as amostras (a) por AB, (b) por AC e (c) por BC.

Essas amostras superam as capacidades do algoritmo em fornecer um ajuste confiável. A ocorrência de múltiplos picos, com intensidades variáveis e em quantidades diferentes para cada uma das amostras impede a realização de uma avaliação da qualidade do resultado baseada em evidências experimentais. Embora estes resultados não possam ser utilizados para validação do uso do algoritmo em meios extremamente complexos, indicam a necessidade de maiores estudos e pesquisas para aperfeiçoamento do método, que demonstrou seu potencial de aplicação através dos demais resultados apresentados neste trabalho.

5 Conclusões

De modo geral, conclui-se que o presente trabalho cumpriu com a sua proposta e objetivos. As simulações realizadas forneceram importantes informações acerca da atuação das penalizações para a inversão dos decaimentos multi-exponenciais, além de evidenciarem a dependência do método com relação ao número de pontos utilizados para a construção da curva de distribuição dos tempos de relaxação.

Para as amostras líquidas, o algoritmo de TLI apresentou ótimo desempenho, tanto para as amostras individuais, quanto para as amostras combinadas, onde destaca-se a necessidade de pesquisas complementares para explicar a variação de até 20 % nos valores de T_2 encontrados em outras referências.

Com relação às amostras porosas, embora promissores, os resultados apontam a necessidade da continuidade deste trabalho e do maior aprofundamento no que diz respeito à Transformada de Laplace e também para a implementação de outras técnicas de regularização da inversão do sinal.

Nesse sentido, uma técnica promissora, mas cuja implementação não foi possível ao longo do presente trabalho é a proposta de penalização uniforme dos dados de decaimento multi-exponencial (17), à qual pode trazer avanços nos dados obtidos para meios porosos de maior complexidade.

Referências

- 1 KELLOGG, J. M. B.; RABI, I. I.; ZACHARIAS, J. R. The gyromagnetic properties of the hydrogens. *Physical Review*, v. 50, n. 5, p. 472, 1936. 3
- 2 RABI, I. I. Space quantization in a gyrating magnetic field. *Physical Review*, v. 51, n. 8, p. 652, 1937. 3
- 3 RABI, I. I. et al. A new method of measuring nuclear magnetic moment. *Physical Review*, v. 53, n. 4, p. 318, 1938. 3
- 4 BLOCH, F. Nuclear induction. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 460, 1946. 3, 6
- 5 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. *Physical Review*, v. 70, n. 7-8, p. 474, 1946. 3
- 6 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Ressonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, v. 69, n. 1-2, p. 37, 1946. 3
- 7 HAHN, E. L. Spin echoes. *Physical Review*, v. 80, n. 4, p. 580, 1950. 3, 7
- 8 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review*, v. 94, n. 3, p. 630, 1954. 3
- 9 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, v. 29, n. 8, p. 688, 1958. 3
- 10 SUN, Q. et al. Electronic active defects and local order in doped zno ceramics inferred from epr and ²⁷ai nmr investigations. *Journal of European Ceramic Society*, v. 39, n. 10, p. 3070, 2019. 3, 4
- 11 SANTOS, P. M.; COLNAGO, L. A. Comparison among mir, nir and lf-nmr techniques for quality control of jam using chemometrics. *Food Analytical Methods*, v. 11, n. 7, p. 2029, 2018. 3
- 12 HOHMANN, M. et al. ¹h nmr profiling as an approach to differentiate conventionally and organic grown tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 62, n. 33, p. 8530, 2014. 3
- 13 MITCHELL, J.; HOWE, A. M.; CLARKE, A. Real-time oil-saturation monitoring in rock cores with low-field nmr. *Journal of Magnetic Ressonance*, v. 256, p. 34, 2015. 3
- 14 ANDRADE, L. et al. Characterization of encapsulated flavor systems by nir and low-field td-nmr: A chemometric approach. *Food Biophysics*, v. 3, n. 1, p. 33, 2008. 4
- 15 RONDEAU-MOURO, C. et al. Characterization of solid content and distinction between type a and b crystals of ttab hydrates by time domain nmr. *Chemical Engineering Science*, v. 138, n. 69, p. 544, 2015. 4
- 16 MCWHIRTER, J. G.; PIKE, E. R. On the numerical inversion of the laplace transform and similar fredholm integral equations of the first kind. *Journal Of Physics A: Mathematical and General*, v. 11, n. 9, p. 1729, 1978. 4

- 17 BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S.; FANTAZZANI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. *Journal Of Magnetic Ressonance*, v. 132, n. 1, p. 65, 1998. 4, 8, 9, 27, 33
- 18 CELIK, H. et al. Stabilization of the inverse laplace transform of multiexponential decay through introduction of a second dimension. *Journal Of Magnetic Ressonance*, v. 236, p. 134, 2013. 4
- 19 GAO, Y. et al. The generalized phillips-twomey method for nmr relaxation time. *Journal Of Magnetic Ressonance*, v. 271, p. 1, 2016. 4, 8, 27
- 20 D'EURYDICE, M. N. *Desenvolvimento de metodologias para estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2011. 6, 7, 8, 27
- 21 ZOU, Y. et al. Inversion of nuclear magnetic resonance echo data based on maximum entropy. *GEOPHYSICS*, Society of Exploration Geophysicists, v. 81, p. D1–D8, 2016. 9
- 22 PAIVA, F. F. *Metodologia de imagens de NMR que utiliza um único pulso adiabático de inversão*. 116 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2011. 12, 22
- 23 COATES, G. R.; XIAO, L.; PRAMMER, M. G. *NMR Logging Principles and Applications*. [S.l.]: Halliburton Energy Services, 2001. 233 p. 27, 29

Outras Informações

Produção Técnico-científica

Ainda não há. O trabalho deverá ser apresentado no XXVI Congresso de Iniciação Científica (CIC), UFSCar 2019.

Auto-avaliação

Como aluno de iniciação científica me esforcei bastante para adquirir os conhecimentos necessários para a realização do projeto, participar das reuniões e desenvolver as atividades, embora por diversos fatores, nem sempre tenha conseguido fazer o meu melhor. Sou grato pela oportunidade que tive de desenvolver esse projeto, e acredito ter adquirido conhecimentos muito valiosos, além de ter crescido muito como graduando e futuro pesquisador.

Avaliação do Orientador

O desempenho do estudante foi excelente. Justifico essa afirmação baseado na maturidade com que realizou o trabalho do ponto de vista acadêmico. As principais hipóteses levantadas no trabalho foram exclusivamente de sua autoria, refletindo o cuidadoso estudo que realizou sobre os fundamentos da RMN e que são notórios na parte introdutória deste relatório. Foi muito assíduo às reuniões de orientação de pesquisa e apresentou grande autonomia no planejamento e análise das simulações e experimentos. Em minha opinião, baseado neste trabalho, ele encontra-se preparado para o desenvolvimento de um projeto de mestrado ou doutorado em RMN ou qualquer outra área da Física Aplicada.

Destino do Aluno

O aluno continua cursando graduação.