

Introdução

Medidas de RMN dos tempos de relaxação (T_1 e T_2) e coeficiente de difusão (D) são ferramentas poderosas para estudo dos líquidos localizados no interior de meios porosos¹. Nesse contexto, a RMN vem sendo intensivamente utilizada em importantes estudos de ciência básica e aplicada, como em áreas da engenharia e química, na indústria de alimentos (*Food Analysis*), ciência dos materiais e rochas petrolíferas (*Oil Science*)¹.

Um objetivo comum na análise experimental dos dados de CPMG é a determinação dos tempos de relaxação ou do coeficiente de difusão translacional, que, nos casos de sinais ruidosos, consistem em um problema matemático mal-posto [2]. Através da utilização de métodos de regularização, esse problema é resolvido com a introdução de vínculos, como o conhecido parâmetro α .

A escolha do termo de regularização α é subjetiva e diversos métodos vêm sendo propostos para sua otimização¹. Estes métodos resultam em diferentes valores de α e consequentemente diferentes distribuições, todas com ótimo ajuste de *fitting* do decaimento. Outro ponto crítico comum na maioria dos métodos de regularização da inversão de Laplace é a resolução espectral obtida.

Por exemplo, dado um pico único na distribuição, a largura de linha representa a descrição física do experimento ou é uma característica da regularização realizada? Outra pergunta relacionada é: o quão distante dois picos devem estar de modo a ser resolvido independentemente? Essas questões são exploradas em diversos artigos recentes¹, que buscam calcular a otimização do parâmetro (α), e mostram que a resolução é fortemente dependente da relação sinal ruído (s/r), dentre outros parâmetros experimentais.

Neste trabalho, estamos propondo a utilização do Método da Diagonalização Filtrada (FDM)³ para obtenção da distribuição de tempos de relaxação T_2 , oriundo de experimentos de CPMG de baixa resolução (0,047, 0,47 e 0,26 Tesla) foram analisados, e extensivamente comparados com os obtidos com o algoritmo mundialmente popularizado de Inversão de Laplace com regularização de Tikhonov e SVD (*Singular Values Decomposition*)². Foram utilizadas para demonstração do método: soluções aquosas de CuSO_4 , óleos, alimentos, cerâmicas e as rochas porosas *Sillurian*, *Indiana* e *Combfield*.

Resultados mostram que as informações extraídas pelo método do FDM são compatíveis com os obtidos nos métodos de Inversão de Laplace, Figura 1. Vantagens e desvantagens do método proposto é discutido, e métodos similares para experimentos bi-dimensionais $T_1 \times T_2$, $D \times T_2$ e $T_2 \times T_2$ estão em desenvolvimento.

Contrário a Inversão de Laplace, que gera uma distribuição contínua dos tempos de relaxação, o método do FDM retorna uma lista de valores discretos de T_2 . Através da implementação do FDM com *pseudo-noise averaging*³, o resultado é um histograma com as possíveis soluções de *fitting* do sinal, que resulta na distribuição dos tempos de relaxação T_2 .

De modo a avaliar o método proposto na determinação dos tempos de relaxação T_2 , dados experimentais de CPMG de baixa resolução (0,047, 0,47 e 0,26 Tesla) foram analisados, e extensivamente comparados com os obtidos com o algoritmo mundialmente popularizado de Inversão de Laplace com regularização de Tikhonov e SVD (*Singular Values Decomposition*)². Foram utilizadas para demonstração do método: soluções aquosas de CuSO_4 , óleos, alimentos, cerâmicas e as rochas porosas *Sillurian*, *Indiana* e *Combfield*.

Resultados mostram que as informações extraídas pelo método do FDM são compatíveis com os obtidos nos métodos de Inversão de Laplace, Figura 1. Vantagens e desvantagens do método proposto é discutido, e métodos similares para experimentos bi-dimensionais $T_1 \times T_2$, $D \times T_2$ e $T_2 \times T_2$ estão em desenvolvimento.

Método da Diagonalização Filtrada (FDM)

FDM é um método não linear, paramétrico, utilizado para fitar sinais compostos por decaimentos exponenciais amortecidos oscilatórios

$$c_n = \sum_{k=0}^{K-1} |d_k| e^{i\theta_k} e^{i2\pi f_k \tau} e^{-\gamma_k \tau} = \sum_{k=0}^{K-1} d_k e^{i\Omega_k \tau}$$

Objetivo: determinar a lista de parâmetros: $\{d_k, \theta_k, f_k, \gamma_k\}$ que descreve o decaimento exponencial.

Álgebra linear: Equação de autovalores generalizada

$$U^{(1)} B_k = \mu_k U^{(0)} B_k$$

$$[U_p]_{nm} = c_{n+m+p} \left\{ U_0 = \begin{pmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & \dots \\ c_1 & c_2 & c_3 & \dots \\ c_2 & c_3 & c_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} U_1 = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 & \dots \\ c_2 & c_3 & c_4 & \dots \\ c_3 & c_4 & c_5 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \right.$$

onde $\{\mu_k\}$ são os autovalores e $\{B_k\}$ os autovetores. Diversos métodos de regularização podem ser empregados na solução desse sistema, como a Decomposição em Valores Singulares (SVD) e regularização de Tikhonov. Assim através dos autovetores e autovalores determinamos a lista de parâmetros:

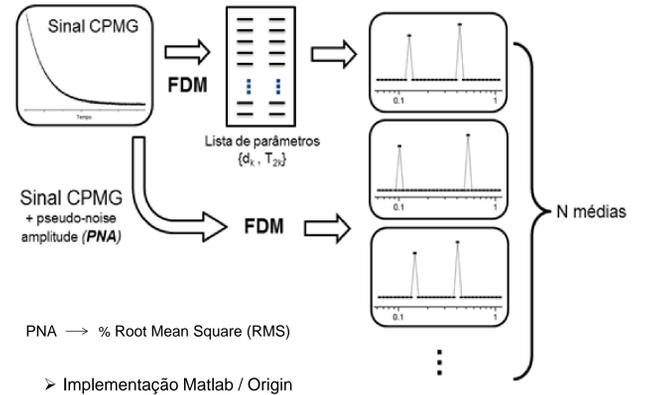
$$\mu_k = e^{i\Omega_k}$$

$$\sqrt{d_k} = B_k^T C$$

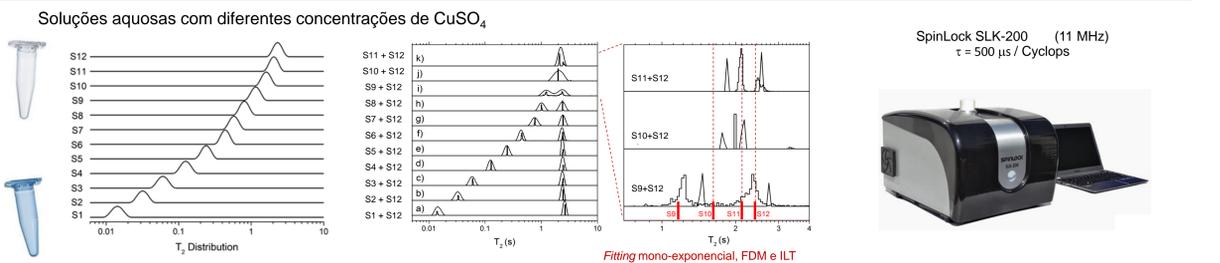
com $B_i^T U_0 B_j = \delta_{ij}$ e $C = (c_0 \ c_1 \ \dots \ c_{K-1})^T$.

Moraes, T.B., Montrazi, E.T., Colnago, L.A., Bonagamba, T.J., Magon, C.J.
Exponential analysis by Filter Diagonalization Method

□ FDM / KBDM ➤ Regularização por pseudo-noise averaging

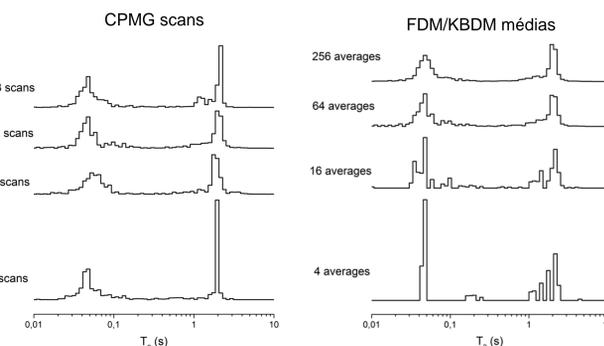


Resultados e Discussões



Cerâmica alumina caracterizada por porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) e microtomografia de raio-X (μCT). (E.T. Montrazi)

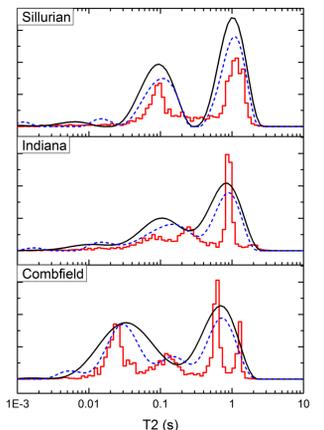
TecMag LapNMR 20 MHz
 $\tau = 200 \mu\text{s} / 2, 8, 32$ e 128 scans.



1) Distribuição T_2 obtido com o FDM em função do número de scans de CPMG. aRMS = 2%, com 100 interações FDM.
 2) Distribuição T_2 obtido com FDM em função do número de interações do FDM. aRMS = 2%, sinal CPMG com 32 scans.

Rock cores

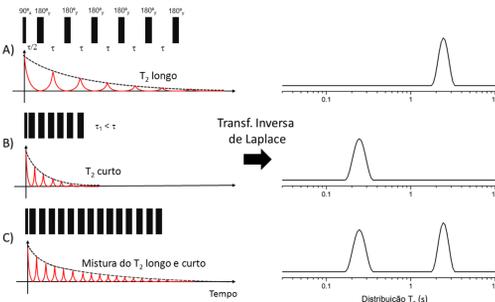
2 MHz TecMag
 LapNMR 32 scans
 $\tau = 300 \mu\text{s}$
 $\alpha = 1$ e 10
 aRMS = 2%
 200 interações



Transformada Inversa de Laplace (ILT)

Sequência de pulsos CPMG

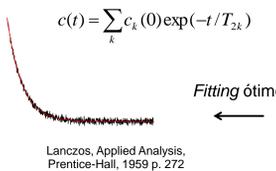
- Relaxometria
- Meios porosos / alimentos
- DOSY (difusão - alta resolução)



Soma decaimentos exponenciais

$$c(t) = \sum_k c_k(0) \exp(-t/T_{2k})$$

➤ Problema inverso 'mal-posto'



- ✓ Sensível ao ruído
- ✓ Regularização (α)

Assume-se uma distribuição contínua de T_2

$$c(t) = \int g(T_2) \exp(-t/T_2) dT_2$$

Somatória com Kernel K

$$c(t_n) = \sum_{j=1}^M g(T_{2j}) K(t_n, T_{2j}) + \epsilon_n$$

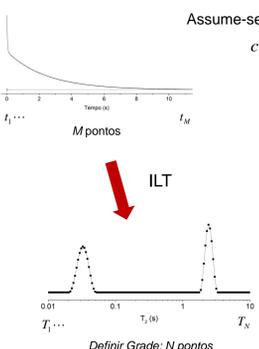
Minimização dos erros quadráticos

$$\chi^2 = \|c(t) - F(t)\|^2$$

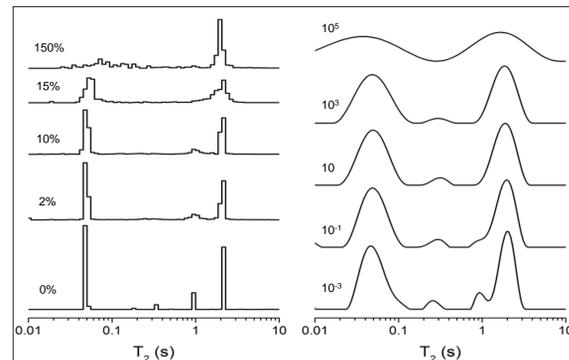
Regularização Tikhonov (α) suaviza solução

interações para obter distribuição contínua e não negativa

➤ Pacote Matlab



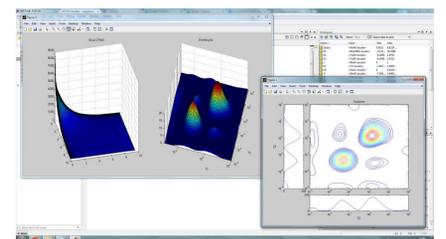
Parâmetro regularização



3) Comparação da distribuição de T_2 obtidos com o método do FDM e pela transformada *non-negative least squares inverse Laplace transform* (NNLS-ILT) em função dos parâmetros de regularização aRMS e alpha (α).

Conclusões e Perspectivas

- FDM é robusto e confiável;
- Resultados compatíveis com Inversa de Laplace (NNLS);
- FDM 2D em desenvolvimento para experimentos bi-dimensionais $T_1 \times T_2$, $D \times T_2$ e $T_2 \times T_2$.



Referências

1 - Y.Q. Song, *Magnetic Resonance of Porous Media (MRPM): A perspective*, Journal of Magnetic Resonance, 2013, 229, 12-24.
 2 - G.C. Borgia, R.J.S. Brown, P. Fantazzini, *Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data*, Journal Magn. Reson., 1998, 132, 65-77.
 3 - V.A. Mandelshtam, *FDM: the filter diagonalization method for data processing in NMR experiments*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2001, 38, 159-196.