

**Título em Português:** ESTUDOS DE TAXA DE TROCA MOLECULAR ENTRE POROS MULTIESCALA DE ROCHAS RESERVATÓRIO

**Título em Inglês:** STUDIES OF MOLECULAR EXCHANGE RATE BETWEEN PORES MULTIESCALE IN RESERVOIR STONES

**Autor:** Nataly Melo Campos

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** Agide Gimenez Marassi

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** CNPq - PIBIC

## ESTUDOS DE TAXA DE TROCA MOLECULAR ENTRE POROS MULTIESCALA DE ROCHAS RESERVATÓRIO

**Nataly Melo Campos; Tito José Bonagamba; Agide Gimenez Marassi**

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo

email: natalymelo@usp.br

### Objetivos

Em um meio poroso, há constante interação de diferentes fluidos, por exemplo água e óleo, além da comunicação entre regiões de características variadas cujas moléculas encontram-se em movimento de translação devido à autodifusão, sendo necessária a caracterização da dinâmica das moléculas do fluido confinado. Diante desta relevância, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) apresenta técnicas avançadas e constitui umas das mais importantes ferramentas na caracterização de meios porosos. Assim, a fim de analisar a conectividade entre poros de tamanhos distintos no meio poroso, onde as moléculas confinadas encontram-se sob efeitos difusivos, foi implementado e simulado computacionalmente o experimento de  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange [1]: uma nova proposta do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN (LEAR), sendo uma evolução do experimento de  $T_2$ - $T_2$  Exchange proposto por Lee [2].

### Métodos e Procedimentos

No experimento de  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange, um filtro atua sobre as moléculas do fluido que satura o meio poroso, atenuando o sinal proveniente de cada poro a depender de seu  $T_2$ . Inicialmente, é realizado um experimento sem filtro, a fim de se observar o decaimento original do sinal, o qual é utilizado como referência para os demais experimentos. Em seguida, escolhe-se um tempo de filtro ( $t_f$ ) que suprima totalmente o sinal proveniente do poro de menor tamanho. Todavia, caso ocorra troca, espera-se que ao fim do experimento uma magnetização reapareça no poro menor.

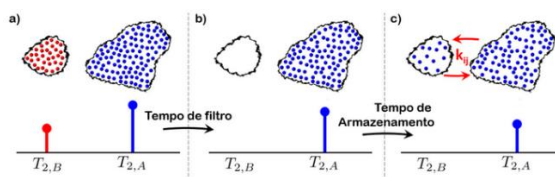


Figura 1: Esquema para um modelo de troca entre dois poros. a) Sistema inicial. b) Sistema após a aplicação de um filtro que suprime o sinal do poro de menor tamanho. c) Observação de troca.

Assim, é realizada uma análise teórica, experimental e computacional da técnica de RMN  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange através da implementação da sequência de pulsos de RMN em um campo de 0.5 T (frequência de 20 MHz para  $^1H$ ), além da reconstrução de Meios Porosos Digitais (MPD). Dessa forma, utiliza-se a sequência de CPMG para codificar a amplitude do sinal segundo as dependências de  $T_2$ . Em seguida, armazena-se a magnetização ao longo da direção longitudinal e deixa-se o sistema evoluir durante um tempo  $t_s$ , chamado de *storage time*, tempo no qual as moléculas migram de um poro para o outro caso ocorra troca. Por fim, uma segunda CPMG é aplicada para detecção do sinal. Desse modo, a magnetização é descrita pela equação:

$$\vec{M}(t_f, t_s, t_2) = 2 \exp(\overline{L}_2 t_2) \exp(\overline{L}_1 t_s) \exp(\overline{L}_2 t_f) \overline{M}_0, \quad (1)$$

em que a magnetização  $\vec{M}$  é uma função da matriz taxa de troca  $\overline{K}$  e taxa de relaxação  $\overline{R}_{1,2}$ , sendo a matriz  $L = \overline{K} + \overline{R}_{1,2}$  e as matrizes  $\overline{R}_{1,2}$  e  $\overline{K}$  são:

$$\overline{R}_{1,2} = \begin{pmatrix} -1/T_{1,2}^1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & -1/T_{1,2}^n \end{pmatrix} \quad (2)$$

e

$$\bar{K} = \begin{pmatrix} -\sum_{i \neq 1} k_{i1} & \cdots & k_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & \cdots & -\sum_{i \neq n} k_{in} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

## Resultados

Para a amostra carbonática *Desert Pink Limestone* (DPL), o experimento de  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange constatou que suprimindo o sinal do poro menor, com o decorrer do tempo, uma magnetização reaparece, indicado assim a troca entre os poros.

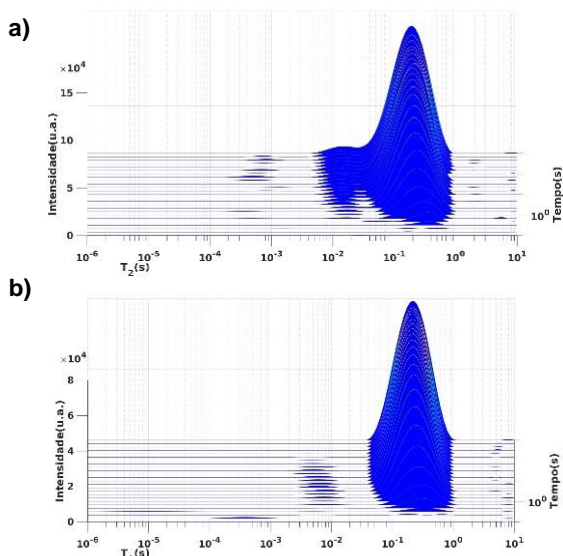


Figura 2: Distribuição de  $T_2$  em função da evolução de  $t_s$  para a amostra DPL. a) Num experimento em que não há filtro. b) Após a aplicação do filtro, com supressão do sinal do poro menor.

De fato, a análise de MPD para essa amostra revela que há 10% de porosidade, dos quais 90% dos poros distribuídos estão conectados, possibilitando a troca. Todavia, através de uma segunda análise que consistiu em estudar numericamente a máxima intensidade de sinal observada devido a troca em um modelo de dois sítios, Figura 3, nota-se que para taxas de trocas menores,  $k_{AB} < 1$ , a maior influência do experimento se deve à taxa de relaxação do pico menor. Assim, para os casos em que o  $T_2$  do poro menor é da ordem de  $10^{-4}$  s, a intensidade do sinal recuperado do poro menor é, em geral, menor que 1% do sinal do poro maior, e experimentalmente, indica ser improvável observar a troca entre os dois sítios.

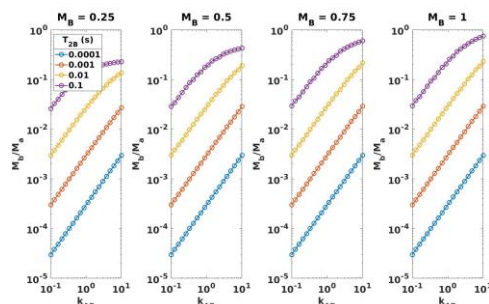


Figura 3: Simulação computacional do experimento para dois poros, em que o poro menor apresenta uma magnetização de equilíbrio equivalente a 25%, 50%, 75% e 100%, respectivamente, do poro maior, variando-se o tempo de relaxação do poro menor,  $T_{2B}$ , e a taxa de troca do sítio maior para o menor,  $k_{AB}$ .

## Conclusões

Nota-se que o principal desafio está em estimar os parâmetros relacionados às taxas de troca. Isso ocorre pois a quantidade de magnetização presente na microporosidade, muitas vezes, é menor que 5% do sinal total, Figura 3, sendo fortemente influenciada pelo ruído presente no sinal, de modo que esta componente surge na distribuição de tempos de relaxação variando tanto em amplitude quanto em posição quando utilizado o método convencional da transformada de Laplace. Apesar disso, foi constatado que o experimento de  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange é mais rápido, permitindo o estudo mais profundo dos efeitos de troca e relaxação em meios porosos, podendo ser inserido no estudo de rochas reservatório em laboratório ou em sistemas multi-compartimentos conectados.

## Agradecimentos

Agradeço ao CNPq (processos 143700/2021-9 e 125220/2022-7), a Petrobras (processo 2020/00010-0) e a todos do grupo LEAR/IFSC.

## Referências

- [1] D'EURYDICE, M.N.; MONTRAZI, E.T.; FORTULAN, C.A.; BONAGAMBA, T.J.,  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange NMR, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 204201. <https://doi.org/10.1063/1.4951712>.
- [2] LEE, J.-H.; Two-dimensional inverse laplace transform NMR: altered relaxation times allow detection of exchange correlation, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7761-7764. <https://doi.org/10.1021/ja00070a022>.

## STUDIES OF MOLECULAR EXCHANGE RATE BETWEEN PORES MULTISCALE IN RESERVOIR STONES

**Nataly Melo Campos; Tito José Bonagamba; Agide Gimenez Marassi**

São Carlos Institute of Physics - University of São Paulo

email: natalymelo@usp.br

### Objectives

In a porous medium, there is a constant interaction of different fluids, for example, water and oil, in addition to communication between regions of varied characteristics whose molecules are in a translation movement due to self-diffusion requiring the characterization of the confined fluid dynamic. Given that relevance, the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) presents advanced techniques and constitutes one of the most important tools in characterizing porous media. So, aiming to analyze the connectivity between different dimensions pores in the porous medium, where confined molecules are found under diffusive effects, was implemented and simulated computationally the  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange experiment [1]: a new proposal of LEAR/IFSC-USP group, being an evolution of the  $T_2$ - $T_2$  Exchange experiment proposed by Lee [2].

### Materials and Methods

In the  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange experiment, a filter acts on the fluid molecules, which saturates the porous medium, attenuating each pore signal depending on its  $T_2$ . Initially, an experiment is performed without a filter to observe the original decay of the signal, which is used as a reference for other experiments. After, a filter time ( $t_f$ ) is defined, which completely suppresses the signal from the smallest pore size. However, in the event of an exchange, it is expected that a magnetization reappears in the smaller pore at the end of the experiment.

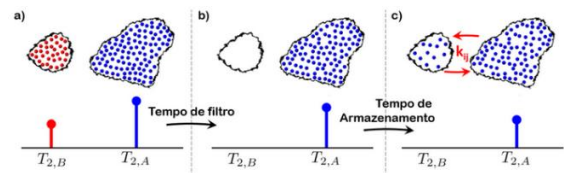


Figure 1: Scheme for an exchange model between two pores. a) Initial system. b) The system after a filter that suppresses the smallest pore signal. c) Exchange observation.

Thus, a theoretical, experimental, and computational analysis of  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange is realized through NMR pulse sequence implementation in a field of 0.5 T (20 MHz frequency for  $^1H$ ), in addition to the Digital Porous Media (DPM) reconstruction. In this way, firstly, the CPMG sequence encodes the signal amplitude depending on the  $T_2$ . Then, the magnetization is stored along the longitudinal direction and lets the system evolve over a time  $t_s$ , called storage time. Finally, a second CPMG is applied for signal detection. In this way, the magnetization is described by the equation:

$$\vec{M}(t_f, t_s, t_2) = 2 \exp(\overline{L}_2 t_2) \exp(\overline{L}_1 t_s) \exp(\overline{L}_2 t_f) \vec{M}_0, \quad (1)$$

where the magnetization  $\vec{M}$  is a function of the matrix exchange rate  $\overline{K}$  and relaxation rate  $\overline{R}_{1,2}$ , being the matrix  $L = \overline{K} + \overline{R}_{1,2}$  and the matrices  $\overline{R}_{1,2}$  and  $\overline{K}$  are

$$\overline{R}_{1,2} = \begin{pmatrix} -1/T_{1,2}^1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & -1/T_{1,2}^n \end{pmatrix} \quad (2)$$

and

$$\bar{K} = \begin{pmatrix} -\sum_{i \neq 1} k_{i1} & \cdots & k_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & \cdots & -\sum_{i \neq n} k_{in} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

## Results

For the Desert Pink Limestone (DPL) carbonate sample, the  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange experiment found that suppressing the signal from the smaller pore, a time later, a magnetization reappears, indicating the exchange between the pores.

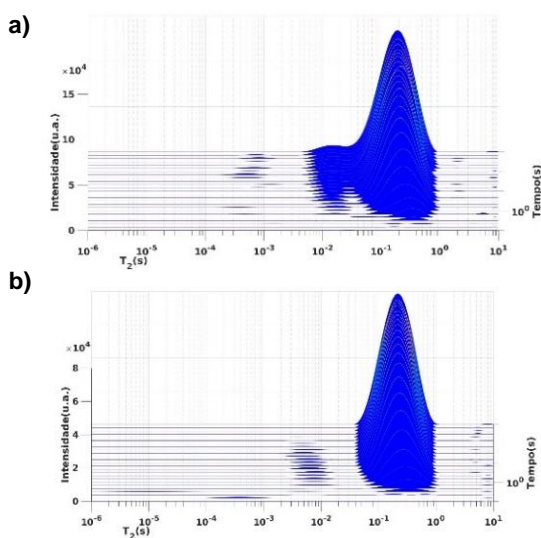


Figure 2:  $T_2$  distribution as a function of  $t_s$  for a DPL sample. a) Experiment without filter. b) After filtering the smallest pore.

The DPM analysis for this sample reveals that there is 10% of porosity and 90% of distributed pores are connected, enabling the exchange. However, a second analysis that consisted of studying numerically the maximum signal strength observed due to exchange in a two-site model, Figure 3, noted that for minors' exchange rates,  $k_{AB} < 1$ , the most significant influence of the experiment is due to the relaxation rate of the smaller peak. So, for the cases where the  $T_2$  of the smallest pore is on the order of  $10^{-4}$ s, the intensity of the signal recovered by the smallest pore is generally smaller than 1% of the pore signal of the biggest pore, and experimentally, it seems unlikely to observe the exchange between the two sites.

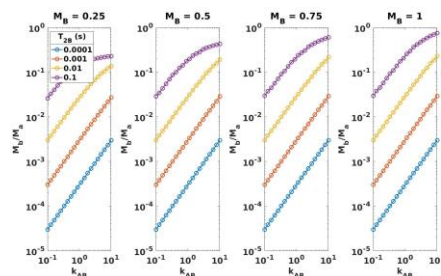


Figure 3: Computer simulation of the experiment for two pores, where the smaller pore has an equilibrium magnetization equivalent to 25%, 50%, 75%, and 100%, respectively, of the larger pore, varying the relaxation time of the smaller pore,  $T_{2B}$ , and the rate of exchange from the largest to the smallest pore,  $k_{AB}$ .

## Conclusions

Note that the main challenge is to estimate parameters related to exchange rates. It is because the magnetization amount present in microporosity is often less than 5% of the total signal, Figure 3, and strongly influenced by the noise present in the sign, so this component appears in the distribution of relaxation times varying both in amplitude and position when used the conventional Laplace transform method. However, it was found that the  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange experiment allows us to study the effects of exchange and relaxation in porous media and it can be inserted into the study of reservoir rocks in the laboratory or in connected multi-compartment systems.

## Acknowledgements

Thank CNPq (grant 143700/2021-9 and 125220/2022-7), Petrobras (grant 2020/00010-0) and all Lear/IFSC group members.

## References

- [1] D'EURYDICE, M.N.; MONTRAZI, E.T.; FORTULAN, C.A.; BONAGAMBA, T.J.,  *$T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$  Exchange NMR*, **J. Chem. Phys.** 144 (2016) 204201. <https://doi.org/10.1063/1.4951712>.
- [2] LEE, J.-H.; Two-dimensional inverse laplace transform NMR: altered relaxation times allow detection of exchange correlation, **J. Am. Chem. Soc.** 115 (1993) 7761-7764. <https://doi.org/10.1021/ja00070a022>.