

**Título em Português:** ESTUDOS DE PROCESSOS DINÂMICOS EM MEIOS POROSOS POR RMN E TÉCNICAS FÍSICO-COMPUTACIONAIS

**Título em Inglês:** STUDIES OF DYNAMIC PROCESSES IN POROUS MEDIA BY NMR AND PHYSICAL-COMPUTATIONAL TECHNIQUES

**Autor:** Nataly Melo Campos

**Instituição:** Universidade de São Paulo

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

**Orientador:** Éverton Lucas de Oliveira

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

**Agência Financiadora:** CNPq - PIBIC

## ESTUDOS DE PROCESSOS DINÂMICOS EM MEIOS POROSOS POR RMN E TÉCNICAS FÍSICO-COMPUTACIONAIS

Nataly Melo Campos

Tito José Bonagamba

Éverton Lucas-Oliveira

Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo

natalymelo@usp.br

### Objetivos

Em um meio poroso há constante interação de diferentes substâncias, água e óleo, além da comunicação entre regiões de características variadas. Portanto, é necessária uma análise dos fenômenos de difusão, em especial, o movimento de translação da molécula num poro devido à autodifusão, assim como, a compreensão da relaxação em fluidos confinados apresentada por Brownstein e Tarr [1]. Diante desta necessidade de analisar a conectividade do meio poroso, foi proposto o experimento de  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange [2], uma implementação do experimento de  $T_2$ - $T_2$ -Exchange apresentado por Lee [3], capaz de analisar de forma mais rápida os efeitos de troca entre os meios. Assim, foi estudado os processos dinâmicos em meios porosos por meio da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e técnicas físico-computacionais.

### Métodos e Procedimentos

A partir da compreensão da dedução da equação de Bloch e processos de difusão descritos pelas Leis de Fick, o método computacional de *Random Walk* foi utilizado, associadamente, com a teoria de relaxometria da RMN. Assim, foram implementados algoritmos análogos ao experimento de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [4], os quais podem ser comparados aos resultados teóricos propostos por Brownstein e Tarr. Em seguida, como o meio poroso é constituído por poros de diferentes dimensões, sabe-se que o resultado é um decaimento multi-exponencial cuja

Transformada Inversa de Laplace resulta em uma distribuição de tempos de relaxação transversais,  $T_2$ . Diante desta variação do tamanho dos poros, a fim de estimar a conectividade entre os diferentes poros onde as moléculas confinadas encontram-se sob efeitos difusivos, foi realizado e simulado computacionalmente o experimento de  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange, Figura 1.

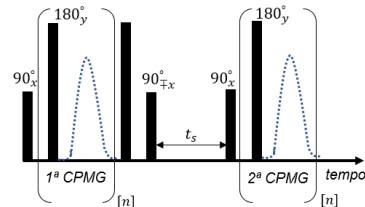


Figura 1: Sequência de pulsos utilizada no experimento de  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange.

Primeiramente, 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*. Por fim, uma segunda CPMG é aplicada para detecção do sinal.

Neste experimento, um filtro atua sobre o meio poroso podendo atenuar o sinal 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 suprime totalmente o sinal do poro de menor magnetização, tal que  $t_f$  é dado por cinco vezes o  $T_2$ .

## Resultados

Uma das análises consistiu em obter dados experimentais para uma amostra carbonática (*Indiana Limestone*). O experimento de  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange constatou que suprimindo o sinal do poro menor e intermediário pelo filtro, com o decorrer do tempo, uma magnetização reaparece, indicado assim a troca entre os poros, Figura 2.

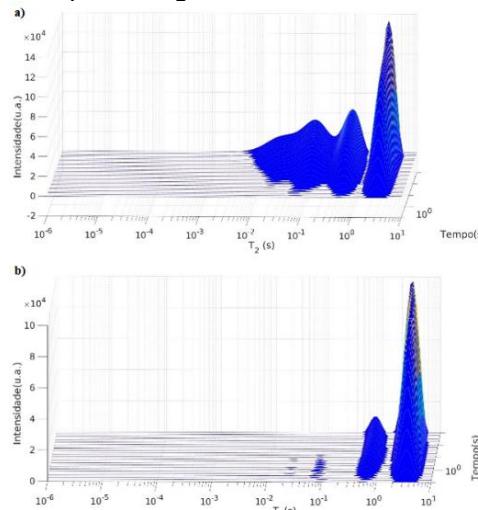


Figura 2: Distribuição de  $T_2$  em função da evolução de  $t_s$  para uma amostra de Indiana. a) Num experimento em que não há filtro. b) Após filtrar poro menor e o de tamanho intermediário tal que  $t_f = 6000\mu s$ .

Uma segunda análise consistiu em estudar numericamente, através das equações, a máxima intensidade de sinal observada devido a troca em um modelo de dois sítios, A e B.

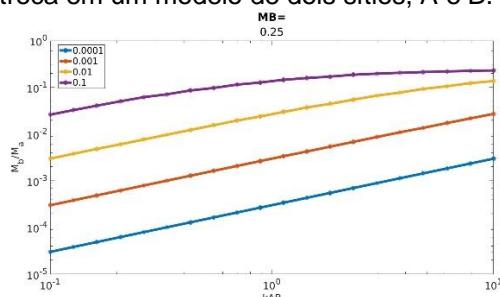


Figura 3: Simulação computacional do experimento  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange para dois poros, em que o poro menor apresenta uma magnetização de equilíbrio equivalente 25% do poro maior, variando-se o tempo de relaxação do poro menor,  $T_2$  igual a  $[10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}]$  segundos, e a taxa de troca do sítio maior para o menor,  $k_{AB}$ .

Nota-se que para taxas de trocas maiores,  $k_{AB} > 1$ , a razão entre as intensidades iniciais de

magnetização apresenta uma influência na intensidade do pico a ser observado. No entanto, para  $k_{AB} < 1$ , a maior influência se dá devido à taxa de relaxação do pico menor, Figura 3. Assim, para os casos em que o  $T_2$  do poro menor é da ordem de  $10^{-4}$  s, a intensidade do sinal recuperado por B é em geral, menor que 1% do sinal do poro A, e experimentalmente, indica ser improvável observar a troca entre os dois sítios.

## Conclusões

Nota-se que o principal desafio do experimento  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange está em estimar os parâmetros relacionados às taxas de troca. Isso ocorre, pois, a quantidade de magnetização presente na micro porosidade, muitas vezes é menor que 5% do sinal total, conforme resultado da 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. Dessa forma, pretende-se aplicar métodos computacionais para Meios Porosos Digitais reconstruídos a partir de imagens de micro tomografia computadorizada de raio-X (micro CT), a fim de caracterizar a estrutura e dinâmica das moléculas de um fluido, assim como obtenção de propriedades físico-química do meio poroso e consolidação do experimento de  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange.

## Referências Bibliográficas

- [1] Brownstein, K. R.; Tarr, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review*, v. 19, n. 6, p. 2446-2453, 1979.
- [2] D'Eurydice, M. N.; Montrazi, E. T.; Fortulan, C. A.; Bonagamba, T. J.  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$ -Exchange NMR. *The Journal of Chemical Physics*, 144(20), 204201, 2016.
- [3] Lee, J. H. Two dimensional Laplace inverse transform NMR: altered relaxation times allow detection of Exchange correlation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 17, p. 7761-7764, 1993.
- [4] Meiboom, S.; Gill, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relation times. *Review of Scientific Instruments*, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.

## STUDIES OF DYNAMIC PROCESSES IN POROUS MEDIA BY NMR AND PHYSICAL-COMPUTATIONAL TECHNIQUES

Nataly Melo Campos

Tito José Bonagamba

Éverton Lucas-Oliveira

Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo

natalymelo@usp.br

### Objectives

In a porous medium, there is a constant interaction of different fluids, such as water and oil, in addition to molecular diffusion among sites of varying characteristics. Therefore, an analysis of diffusion phenomena is necessary, in particular, the study of the translational movement of molecules in a pore due to self-diffusion, as well as the understanding of fluid relaxation in confined pores presented by Brownstein and Tarr [1]. Considering this need to analyze the pores' connectivity, the  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange [2] experiment was proposed, which is faster than the  $T_2$ - $T_2$  Exchange experiment presented by Lee [3]. These experiments aim to measure the exchange rate between the pores. Thus, the study of dynamic processes in porous media by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) was carried out experimentally and by physical-computational techniques.

### Materials and Methods

From the Bloch equation deduction and understanding of diffusion processes described by Fick's Laws, the Random Walk computational model was applied, associated with the relaxometry theory of NMR. Then, algorithms analogous to the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) experiment [4] were implemented, which can be compared to the theoretical results proposed by Brownstein and Tarr. Therefore, since sites of different dimensions constitute the porous media, it is known that the result is a

multi-exponential decay whose Inverse Laplace Transform results in a transversal relaxation time distribution,  $T_2$ . Also, the connectivity of pores is related to the exchange rate of molecules between them due to diffusion effects. Therefore, we propose a numerical analysis of the  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange technique, presented in Figure 1.

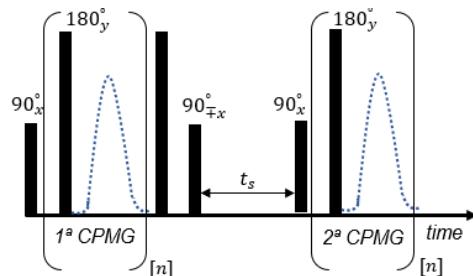


Figure 1: Pulse sequence used in the  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange experiment.

First, the CPMG sequence is used to encode the signal amplitude according to the  $T_2$  dependence. Then, the magnetization is stored along the longitudinal direction and the system is allowed to evolve during a time  $t_s$ , called the storage time. Finally, a second CPMG is applied for signal detection.

In this experiment, the first CPMG acts like a filter on the porous medium, attenuating the signal of each site depending on its  $T_2$ . First, an experiment without a filter is carried out to observe the total magnetization decay, which is used as a reference for the other experiments. Then, a filter time ( $t_f$ ) is chosen to completely suppress the signal from the shortest relaxation.

## Results

One of the analyses consisted of obtaining experimental data for a carbonate sample (*Indiana Limestone*). The  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange experiment found that by suppressing the signal from the smaller and intermediate pores with the filter, a time later, a magnetization reappears, indicating the exchange between the pores, Figure 2.

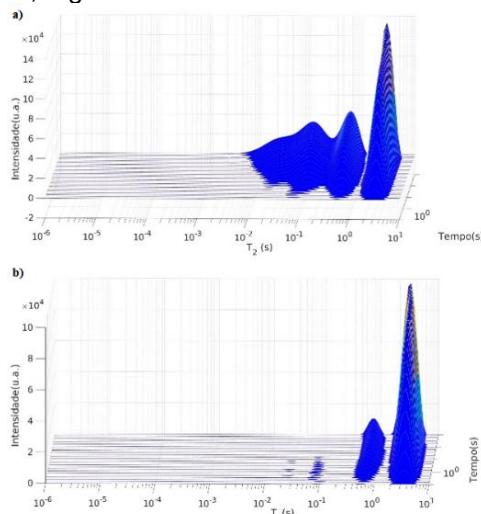


Figure 2: Distribution of  $T_2$  as a function of the evolution of  $t_s$  for a carbonate sample. a) experiment without filter. b) After filtering smaller and intermediate pores with  $t_f = 6000\mu s$ .

A second analysis consisted of numerically analyzing, through the equations, the maximum signal intensity observed due to the exchange in a two-site model, A and B.

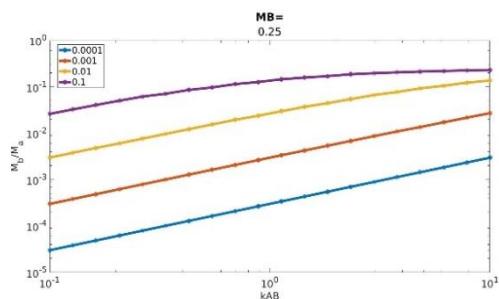


Figure 3: Numerical results for the  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange experiment for two pores, where the smaller one presents an equilibrium magnetization equivalent to 25% of the larger pore. It's varied the smaller pore relaxation time,  $T_2$  equal to  $[10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}]$  seconds, and the exchange rate  $k_{AB}$ .

Note that for higher exchange rates,  $k_{AB} > 1$ , the ratio between the initial magnetization intensities has an influence on the intensity of the peak to be observed. However, for  $k_{AB} < 1$ , the main influence is due to the relaxation rate of the smaller peak, Figure 3. Thus, for cases in which the shortest  $T_2$  is on the order of  $10^{-4}$  s, the intensity of the signal recovered by B is, in general, less than 1% of the signal from pore A, and experimentally, it indicates that it is unlikely to observe the exchange between the two sites.

## Conclusions

Note that the main challenge of the  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange experiment is to estimate the parameters related to exchange rates. This occurs because the magnetization amount present in the micro porosity is often less than 5% of the total, as shown in Figure 3. Hence, it is strongly influenced by the noise present in the signal, making its relaxation distribution component appear with erratically varying amplitude and position in the conventional method of Inverse Laplace Transformation. It is a future goal to apply computational models for Digital Porous Media reconstructed from X-ray computed microtomography images to characterize the structure and dynamics of the fluid molecules, as well as to obtain physical and chemical porous media properties and consolidate the  $T_2$ -Filtered- $T_2$ -Exchange experiment.

## References

- [1] Brownstein, K. R.; Tarr, C. E. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review*, v. 19, n. 6, p. 2446-2453, 1979.
- [2] D'Eurydice, M. N.; Monrazi, E. T.; Fortulan, C. A.; Bonagamba, T. J.  $T_2$ -Filtered  $T_2$ - $T_2$ -Exchange NMR. *The Journal of Chemical Physics*, 144(20), 204201, 2016.
- [3] Lee, J. H. Two dimensional Laplace inverse transform NMR: altered relaxation times allow detection of Exchange correlation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 17, p.7761-7764, 1993.
- [4] Meiboom, S.; Gill, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relation times. *Review of Scientific Instruments*, v. 29, n. 8, p. 688-691, 1958.