



FAMAF

FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA,
FÍSICA Y COMPUTACIÓN, UNC.

TESIS DE DOCTORADO

**Estudio de líquidos confinados en sistemas porosos
por RMN a campo bajo**

Leonel GARRO LINCK
dirigido por
R. H. ACOSTA



Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

Resumen

Los sistemas porosos son parte fundamental de nuestra vida cotidiana y de la industria. Están presente en la naturaleza, en el cuerpo humano, en los suelos, en los materiales de construcción, en los alimentos, y así podríamos enumerar un sinfín de sistemas en los que se pueden encontrar estructuras que forman matrices porosas. En particular, en la industria de la construcción y del petróleo conocer las características de los sistemas porosos es de vital interés para maximizar la eficiencia de los procesos productivos y desde hace ya más de 50 años, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se presenta como una herramienta muy potente y efectiva para caracterizar estos sistemas a través de mediciones directas e indirectas, por ejemplo, midiendo líquidos confinados dentro de estas matrices.

Dentro de una matriz porosa, el movimiento de las moléculas del líquido confinado, tanto rotacional como traslacional, está fuertemente condicionado, ya sea por el tamaño de los poros, la interconectividad entre ellos y las interacciones químicas con las paredes. Todas estas condiciones pueden ser evidenciadas con estudios de los tiempos característicos de relajación y de los coeficientes de difusión de los líquidos confinados. En particular, el valor de la tortuosidad, definido como la relación entre el coeficiente de difusión del líquido en estado libre con el coeficiente del líquido confinado (D_{ef}/D_0) brinda información sobre la morfología de la matriz porosa y según la literatura, este valor obtenido saturando el sistema con alcanos puede ser utilizado para referenciar a la matriz dada su baja interacción con las paredes.

En esta tesis se realizaron estudios de líquidos confinados en sistemas porosos utilizando principalmente equipos de RMN de campo bajo. Estos equipos, al utilizar campos magnéticos bajos (0.5 T - 1 T) son herramientas económicas y de fácil mantenimiento, lo que les da un potencial muy grande pensando en la implementación industrial.

Se estudiaron diferentes sistemas porosos. En principio se hizo un análisis de diferentes líquidos con distintas polaridades confinados en esferas mesoporosas de sílica utilizadas comúnmente como soporte de catalizadores. Estas esferas de 3 mm de diámetro poseen poros de tamaños nanométricos bien caracterizados que van de los 3 nm a los 30 nm. Las esferas fueron saturadas completamente con alcanos, alcoholes, polioles y agua, y se les realizaron mediciones de los tiempos de relajación longitudinal y del coeficiente de

autodifusión en dos equipos de RMN con frecuencia para ^1H de 20 MHz, uno de ellos de campo homogéneo (Bruker Minispec) y otro un equipo de RMN unilateral con gradiente de campo magnético estático (Magritek NMR MOUSE PM5). Además se realizaron experimentos de relajación en función del campo magnético utilizando la técnica de ciclado rápido de campo utilizando un equipo Stelar Spinmaster FC2000, con frecuencia de detección a 15 MHz, para analizar la dispersión total observable (TOD), parámetro obtenido analizando las tasas de relajación a 10 kHz y a 10 MHz. De estos estudios se pudo analizar la interacción de los diferentes líquidos con las matrices porosas, analizando como afecta la misma a la disminución de los tiempos de relajación y al valor observado de tortuosidad del sistema, viendo que para confinamiento menores a 6 nm, las polaridades de los líquidos tienen un rol protagónico en la relajación y en la difusión molecular.

Otro factor de gran interés para entender la dinámica de fluidos confinados es la evaporación de líquidos dentro de sistemas porosos. Estos procesos son bien conocidos y tienen gran dependencia con las porosidades de los sistemas, la permeabilidad de la matriz, las interacciones de los líquidos con las paredes y las interconexiones de los poros. Para introducirnos en estos fenómenos se realizaron estudios de procesos de evaporación en matrices porosas modelo. Estas matrices construidas a partir de esferas porosas de sílice de 150 μm con poros internos de diferentes tamaños fueron completamente saturadas con agua destilada y a través de estudios de relajación se conocieron los diferentes entornos presentes en las muestras. Con la utilización del equipo de RMN unilateral (NMR MOUSE) se pudo hacer un estudio en función de la posición de la muestra, y al combinar esto con un proceso de evaporación espontánea se pudo conocer la dinámica de evaporación a lo largo de muestras con diferentes tamaños de poro. Además, con el uso del equipo de campo homogéneo Minispec se pudo conocer el comportamiento microscópico del agua confinada durante un proceso de evaporación a través de los tiempos de relajación transversal T_2 obtenidos en función del tiempo de evaporación. Los resultados permitieron realizar una caracterización de los diferentes sistemas correlacionando evaporación con diferentes tamaños e interconexiones de poros.

Por último se estudió el sistema más desafiante, rocas de yacimientos de petróleo. Estas rocas provenientes de yacimientos convencionales de petróleo tienen la capacidad natural de alojar el crudo en su interior, haciendo que muchos esfuerzos estén puestos en desarrollar técnicas para poder extraer de forma eficiente todo el material orgánico. En particular, la extracción terciaria de petróleo, comúnmente conocida como Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR), consiste en la inyección de líquidos a los reservorios que ayuden a desplazar el combustible hacia la superficie. Es por eso que es de gran importancia conocer sobre dinámica de fluidos en estos sistemas.

En este trabajo se estudiaron rocas de diferentes composiciones poseen estructuras porosas con tamaños de poros que van desde las decenas de nanómetros hasta los cientos de micrómetros. Se estudiaron tres rocas de características diferentes, extraídas de distintos

yacimientos, todas del tipo areniscas, dos de ellas de composición mayoritaria de silicatos y una de carbonatos. Se saturaron completamente con agua destilada y se le realizaron estudios de tiempo de relajación a campo bajo con los que se pudo calcular la porosidad de las muestras, y además haciendo un análisis durante procesos de evaporación se pudieron obtener tiempos característicos de gran importancia para la caracterización y el entendimiento de los procesos dinámicos del fluido confinado.

Agradecimientos

La salida siempre es colectiva y este proceso de formación no fue la excepción. Se concluye una etapa que me pertenece tanto a mi como a las muchas personas que me han acompañado en este camino. Por eso estos agradecimientos.

Primero y principal debo reconocer al estado argentino y al CONICET, y por su intermedio a todas las personas que reman el barco del sistema científico que, aun con sus imperfecciones a cuestas, nos llevan a sonar con una nación mas próspera y justa.

Al Rodi, mi director, le debo mas que agradecimientos, por la paciencia para acompañar cada uno de mis tropiezos y la capacidad para corregir cada uno de mis desvíos.

A todas las personas que conforman el lanais por abrirme las puertas y los brazos permitiendome ser parte de un hermoso grupo de trabajo, y en particular a los Santis, Manu, Lu, Lichi y Cheva, ellos supieron resignificar el trabajo de ciencia.

Diego y Leo por cada una de sus charlas que cambiaron mi cotidianeidad.

El origen de todo este camino empezó en Yami, motivo de inspiración, guía, amiga y confidente, sin ella sin dudas que esta historia no se estaría contando.

A mi familia le debo todo, fuente inagotable de contención, bancando los trapos en cada paso y formando un equipo único. Y si de familia y equipos hablamos, les deseo a todos en su vida un 9 de área como mi hermano, la pelota siempre a el, te las pelea a todas a muerte y nunca te devuelve un pase largo. A ellos gracias infinitas.

Mateo y Salvi. Ustedes me han enseñado todo lo importante de la vida, gracias.

Mi vieja se merece una mención especial, incansable y luchadora, marcando siempre el camino correcto de la vida. Gracias por el aguante y la luz que le supiste poner a cada momento.

A mis amigos de siempre, Claudio, Tato, Negro, Lari, Lucas, Pipi, gracias por ser siempre de los pilares mas importantes de la vida.

Gracias a Flor por convertirse en la mejor compañera de este viaje, empujando siempre a transformar los sueños en realidades.

Hasta la victoria siempre.

Gracias

Índice general

Resumen	III
Agradecimientos	VII
1. Introducción	1
2. Teoría	7
2.1. Difusión en sistemas porosos	7
2.2. Evaporación en sistemas porosos	9
2.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	10
2.3.1. Conceptos básicos	10
2.3.2. FID: Free Induction Decay	15
2.3.3. Tiempos de relajación	17
2.3.4. Teoría de Bloembergen - Purcell -Pound	17
2.3.5. Medición de relajación longitudinal	18
2.3.6. Relajación longitudinal mediante ciclado de campo magnético	20
2.3.7. Medición de relajación transversal	21
2.3.8. Reorientación mediada por desplazamientos traslacionales (RMTD)	24
2.3.9. Medición de coeficientes de autodifusión	26
2.3.10. Transformada Inversa de Laplace	30
2.3.11. Regularización de Thikhonov	32
3. Experimental	33
3.1. Equipos de RMN	33
3.2. RMN en campos homogéneos	34
3.3. RMN en campos inhomogéneos	35
3.4. Relaxómetro de ciclado de fase	36
3.5. Software y Secuencias de Pulso	37

4. Interacciones Líquido-Matriz	39
4.1. Matrices de sílica mesoporosa	40
4.1.1. Dispersión de rayos X a bajos ángulos	41
4.1.2. Llenado de poros	43
4.1.3. Determinación de Porosidad	44
4.2. Tortuosidad	45
4.3. Difusión Restringida	46
4.4. Alcanos	48
4.5. Relajación	49
4.6. Dispersión total observable (TOD)	53
4.7. Conclusiones	56
5. Evaporación en sistemas modelos	59
5.1. Estudios preliminares	59
5.1.1. Relajación en sistemas q3 y Q15	61
5.1.2. Relajación en sistema conjunto	63
5.1.3. Relajación en equipo de RMN unilateral	63
5.1.4. Experimentos en 2 dimensiones	65
5.2. Evaporación en sistemas de porosidad controlada	67
5.2.1. Preparación de las muestras	67
5.2.2. Estudios de relajación y determinación de la porosidad	68
5.2.3. Evaporación con RMN unilateral	71
5.2.4. Conclusiones	77
6. Evaporación en Rocas	79
6.1. Sistemas de extracción de petróleo	79
6.2. Rocas en yacimientos convencionales	80
6.3. Porosidades en Rocas	82
6.4. Relajación	84
6.5. Evaporación	88
6.5.1. Sensor de temperatura y humedad relativa	89
6.5.2. Evaporación microscópica	90
6.5.3. Evaporación Macroscópica	91
6.5.4. Tasas de evaporación	95
6.5.5. Conclusiones	99
7. Conclusiones	101

A. Datos Complementarios	103
A.1. Decaimiento de la senal por relajacion T_2	103
A.2. Efecto del sonicado en el empaquetamiento de esferas	104
A.3. Evaporación jerárquica de sistemas porosos	105
A.4. Evaporacion en sistema modelos	106
A.5. Funcionamiento del sensor de humedad	107
A.6. Evaporacion en Rocas	108

Capítulo 1

Introducción

Los sistemas porosos cumple un rol protagónico en la vida cotidiana. Se encuentran en el tejido humano [1], en los alimentos [2], en los materiales de construcción [3] y en un sin fin de materiales de uso corriente. Estudiarlos y poder caracterizarlos es de gran interés, no solo para el entendimiento de los procesos de la naturaleza que suceden en torno a estos materiales sino también para desarrollar nuevas tecnologías en los sectores industriales. También, el estudio de los fluidos que se alojan dentro de los poros de matrices porosas es muy importante en muchas áreas [4, 5]. Desde los procesos de sedimentación de los suelos, las trampas de CO₂ de desechos industriales, hasta la extracción de crudo en la industria del petróleo, el flujo de líquidos por medio de sistemas porosos gobierna la física de estos mecanismos y pone en el centro de la mira a la dinámica de fluidos confinados [6, 5].

Son muchos los factores que intervienen en la dinámica de fluidos dentro de matrices porosas. El tamaño de sus poros, su morfología, la interconexión entre ellos, la composición química de las paredes, son factores que caracterizan a los sistemas y conocerlas, puede ayudar a modelar los sistemas y modificarlos a nuestro favor.

Desde hace décadas existen muchas técnicas para estudiar sistemas porosos desde los tamaños micrométricos hasta tamaños nanométricos. Principalmente, las técnicas más utilizadas, son mediciones indirectas de propiedades globales de la muestra, como por ejemplo la intrusión de mercurio [7], que a través del análisis de la presión necesaria para introducir el líquido a la matriz nos brinda información sobre la porosidad de la muestra, o la estereología que infiere propiedades de los poros a través de imágenes transversales de las muestras [8]. También, técnicas de imágenes tridimensionales han surgido en las últimas décadas permitiendo con una fácil implementación obtener información local de los entornos porosos, ya sea por microscopía óptica de barrido [9], la implementación de rayos X [10] o la tomografía por Resonancia Magnética Nuclear [11]. Con ellas, propiedades locales pueden ser obtenidas cuantitativamente, como tamaño de poro, morfología, e interconexión de las matrices, incluso en muestras con escalas nanométricas. Pero estas

técnicas tienen sus limitaciones prácticas, siendo la principal de estas los procesos invasivos [12] que deben realizarse sobre las muestras previas a su medición impidiendo que se puedan realizar experimentos de muestras en estado natural y siendo efectivas en su mayoría para muestras inorgánicas.

Es por eso que bajo estas consideraciones los análisis de relajación por Resonancia Magnética Nuclear surgen como una herramienta muy poderosa para el estudio de sistemas porosos [13, 14]. Estos estudios permiten la realización de experimentos, no solo en muestras orgánicas [15], sino también en muestras saturadas con líquidos de interés sin la necesidad de realizar procesos previos que supongan una perturbación de la matriz estudiada. Gracias a estudios de RMN, pueden obtenerse cantidades globales como es la porosidad [16] y la interconexión de la matriz y la difusión de los líquidos confinados, como también propiedades locales como el tamaño de los poros y la morfología de ellos.

La implementación de la RMN no es nada nuevo, sino que se usa para el análisis químico desde pocos años después de que Bloch [17] y Purcell [18] la descubrieran e implementaran en los años 40. Más aún luego de los trabajos de Ernst que contribuyeron al desarrollo de la Transformada de Fourier para la implementación de la espectroscopía de RMN, herramienta fundamental en la actualidad para la caracterización química. Desde entonces la RMN es una herramienta de caracterización indirecta muy utilizada, tanto en la industria química como médica [19] y en tiempos más modernos, en la industria del petróleo [20]. Desde la década de 1980 los procesos de relajación (T_1 y T_2) han sido muy utilizados para caracterizar sistemas porosos de forma indirecta aprovechando su dependencia con la relación superficie-volumen de las cavidades porosas [21].

También la RMN con la aplicación de gradientes de campo, es una herramienta muy efectiva para medir la movilidad de las partículas de líquido confinado por medio de la determinación del coeficiente de Difusión [22]. Estos coeficientes de difusión, ya bien estudiados desde los años 50 [23] brindan información, no solo de la movilidad molecular, sino también de las características de las paredes que restringen el movimiento cuando un fluido se encuentra confinado [24]. Estas restricciones en la difusión debido a la morfología de la matriz porosa fue definida como tortuosidad [25], y se convirtió en el foco de muchos análisis de caracterización de sistemas porosos. En principio, siendo que el coeficiente de difusión de un fluido confinado varía en relación a su estado libre [26], la tortuosidad fue definida como la relación entre la difusión efectiva y la difusión libre ($\alpha = D_{ef}/D_0$). Este valor α fue de gran utilidad ya que da información de la interconexión de la matriz porosa [27], siendo un valor de α cercano a 1 para un fluido muy poco confinado, y α cercano a cero para un líquido muy confinado. Pero un problema en la interpretación de este parámetro sucede a tamaños de poros muy pequeños. En estas circunstancias, la interacción de los fluidos con las paredes de la matriz se vuelve muy relevante, haciendo que el parámetro α no pueda ser interpretado como la interconexión de la matriz porosa sino que tenga una gran dependencia con el líquido confinado. Para resolver esto, varios autores proponen

utilizar alcanos [28] para realizar una caracterización efectiva de las matrices porosas, dado su baja interacción con las paredes de las matrices aunque en los últimos años trabajos como el publicado por Rottreau et. al [29] muestran que la tortuosidad para confinamientos nanométricos no puede ser entendida como una característica propia de la matriz, sin importar el líquido confinado.

En esta tesis se realizó estudios de líquidos confinados en matrices de sílica porosas con tamaños de poros nanométricos, entre los 3 nm y los 30 nm, en ellas, además de hacer un análisis de la tortuosidad a partir de la determinación de los coeficientes de difusión se estudiaron las interacciones de los líquidos con las paredes de la matriz haciendo uso de experimentos de relajación en función de la frecuencia de trabajo gracias a técnicas de ciclado rápido de campo [30]. Con estos experimentos se obtuvo la dispersión total observable (TOD) [31], que nos muestra la dependencia de la relajación con el confinamiento según las características de los líquidos estudiados [32]. Se utilizaron equipos de RMN de campo ciclado, y equipos de RMN unilateral para los experimentos de relajación y difusión. Se pudo determinar que para confinamientos por debajo de los 6 nm la influencia de la interacción con las paredes aún utilizando alcanos cumple un rol protagónico en la restricción del movimiento haciendo muy difícil la obtención de un valor de α que de información solo de la morfología e interconexión de la matriz porosa.

Además, como otra forma de obtener información indirecta sobre el confinamiento de líquidos ha surgido el estudio de los procesos de evaporación de líquidos dentro de matrices porosas [33]. Estos estudios son de gran interés ya que ofrecen información sobre la dinámica del transporte de un líquido [34]. Esta dinámica dentro de un material poroso tiene dependencia con las características de la matriz contenedora, ya sea el tamaño promedio de poros y su distribución, las interacciones de los líquidos con la pared y las condiciones ambiente entre muchas otras. Además, algunos materiales orgánicos pueden cambiar sus propiedades durante el proceso de secado lo que complejiza aun más su estudio [35].

Para analizar estos sucesos de evaporación existen muchas técnicas, y la RMN resalta entre ellas por ser poco invasiva. Dentro de la RMN, los estudios de relajación son muy importantes para estudiar líquidos confinados [36]. Con estos estudios se pueden conocer los diferentes entornos de confinamiento que posee una matriz porosa, y al ser estudiados durante la evaporación se puede obtener información de como ella afecta a cada entorno diferente. En términos generales, un proceso de evaporación de un líquido confinado está bien caracterizado por diferentes regímenes en la tasa de evaporación que conducen a todo el proceso de secado. Conocer el cambio de estos regímenes nos puede dar información, no solo de las características de la dinámica de los fluidos sino también de las características de las matrices contenedoras de los líquidos. En esta tesis se estudiaron con equipos de campo bajo la relajación de agua confinada en diferentes muestras de sílica con diferentes tamaños de confinamiento. Se utilizaron dos equipos de campo bajo, uno con

campo homogéneo (Bruker Minispec mq20) y otro de RMN unilateral, MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer). Este último, con un fuerte gradiente de campo magnético estático es una herramienta muy versátil para los estudios de difusión [37] y de relajación [38]. Con los experimentos de RMN a campo bajo se logró caracterizar los diferentes entornos presentes en las distintas matrices porosas analizando la influencia de la presencia del gradiente de campo magnético constante en comparación con un equipo de RMN sin esta propiedad. Además haciendo análisis de la relajación transversal durante los procesos de evaporación, se encontraron relaciones entre las formas e interconexión de los poros de las muestras con los diferentes regímenes que gobiernan al secado de las mismas. Se muestra además la gran eficiencia que se consigue al trabajar con el equipo de RMN unilateral MOUSE, que brinda información complementaria sobre el avance espacial del frente de evaporación gracias a su poder de penetración dentro de las diferentes muestras.

Todos estos estudios mencionados tienen una relevancia mayor cuando se los enfoca a la industria del petróleo. Siendo la combustión de este mineral la principal fuente energética del mundo moderno, conocer sobre su naturaleza se vuelve muy importante e interesante. Y el petróleo está directamente relacionado a los sistemas porosos ya que el crudo se encuentra almacenado en forma natural en rocas porosas [39]. Dentro de los yacimientos de petróleo se lo puede encontrar tanto en forma líquida libre, como también en forma gaseosa y líquida confinada en rocas. Para el primer caso la extracción es suficientemente sencilla como para que pueda realizarse con una perforación en el suelo en donde a causa de la diferencia de presiones el crudo emerja hasta la superficie [40]. Pero para el caso del crudo confinado en las rocas porosas de los yacimientos la situación es más compleja.

En relación a las rocas contenedoras de petróleo, existen dos grandes diferencias según los yacimientos en donde se encuentran en las que se puede caracterizar. Rocas arenisca y rocas Shale. Las primeras poseen un tamaño de poro entre las decenas de nanómetros hasta los cientos de micrómetros y porosidades alrededor de los ($\sim 30\%$) [41] mientras que las rocas Shale, que se encuentran a mayor profundidad, presentan poros de tamaños nanométricos y porosidades muy bajas ($\sim 10\%$) [42]. Para extraer el crudo alojado en las rocas areniscas (aproximadamente el 30% del crudo total del yacimiento) se han invertido muchos esfuerzos en lo que se conocen como técnicas de recuperación mejorada del petróleo [43], que consisten en la inyección de líquidos dentro de los yacimientos que desplacen el petróleo hacia la superficie. Es por eso que es muy importante hacer un estudio tanto de los líquidos a implementar como de las características de las rocas en cuanto a su composición y su morfología porosa. Nuevamente, la RMN surge como una herramienta apta para estos análisis. En primer lugar, con la RMN se pueden estudiar los líquidos utilizados en los procesos de EOR (Enhanced Oil Recovery), obteniendo el valor de viscosidades y coeficientes de difusión que son parámetros fundamentales en estos sistemas. Pero además se pueden realizar análisis de las mismas rocas que se encuentran en los yacimientos realizándoles diversos estudios por RMN [44]. En la literatura se pueden

encontrar muchas aplicaciones de ellos a rocas areniscas de este tipo, como en [45] donde se analizan los tamaños de poros usando técnicas de RMN, o en [46] donde se encuentra el valor de líquido irreducible utilizando experimentos de relajación, o los cálculos de permeabilidad y porosidad que se muestran en [47]. También en estos sistemas es muy útil conocer la dinámica de secado de rocas completamente saturadas como lo muestra Fleury en [36] de la cual se puede ver como influyen las porosidades y las características de las rocas en las dinámicas de los fluidos que contienen. Pero poco material hay en la bibliografía sobre estudios en estos sistemas utilizando RMN unilateral.

Por esto, este trabajo pretende traer un enfoque diferente a los trabajos que se encuentran mayoritariamente en la literatura, y es la utilización de equipos de RMN unilateral a campo bajo. Estos equipos poseen un gradiente de campo magnético constante y cuentan con un arreglo de imanes que posiciona el volumen de trabajo por fuera de su superficie [38]. Este hecho se vuelve de vital importancia cuando se quieren analizar muestras que por alguna razón no pueden ser introducidas dentro de un imán de RMN convencional por no poder confinarlas dentro de un portamuestras. En el caso de las rocas de yacimientos de petróleo, donde se pueden analizar las rocas tal y como se extraen de las perforaciones, esto resulta un gran beneficio. Avanzar sobre estudios realizados con estos equipos tienen un gran potencial para la implementación en la industria, siendo portátiles, robustos y de fácil operación, estos equipos presentan una gran oportunidad para incorporar a la RMN al trabajo de campo de la industria del petróleo.

En esta tesis analizamos tres rocas areniscas de yacimientos distintos con características diferentes completamente llenas de agua. Se utilizó el equipo de RMN unilateral NMR MOUSE PM25 para realizar experimentos de relajación transversal y de experimentos en dos dimensiones. Con ellos se pudieron identificar diferentes entornos de confinamiento en las muestras. También se estudiaron procesos de evaporación del líquido confinado en las rocas. Para ello se construyó y utilizó un sistema de control de humedad y temperatura ambiente. Se pudo reconocer los diferentes regímenes presentes en ellos y relacionarlos con parámetros conocidos de las rocas estudiadas. Gracias al equipo NMR MOUSE, se pudo hacer un seguimiento del frente de evaporación de las muestras, hecho que no es sencillo de obtener con otros equipos de RMN.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Difusión en sistemas porosos

La Difusión es el movimiento traslacional aleatorio (o Browniano) de moléculas o iones producto de la energía térmica interna. La difusión traslacional es el mecanismo básico por el cual las moléculas son distribuidas en el espacio y cumple un rol fundamental en toda reacción química.

En el año 1885 el médico y fisiólogo alemán Adolf Fick introduce a la difusión (D) en la relación del flujo de materia (J) con el gradiente de concentración. Este análisis se realiza sobre un fluido en donde se encuentran partículas de dos o más diferentes especies. De forma diferencial y en una dimensión, esto fue planteado como la primer ley de Fick [48].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

donde C es la concentración de una de las especies.

Al combinar esta expresión con la ley de conservación de la materia, nace la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

En un sistema isotrópico, sin gradientes térmicos ni de concentración, el desplazamiento promedio de las moléculas en las tres direcciones es cero, pero el desplazamiento cuadrático medio no es cero, y esta dado por:

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad (2.3)$$

En términos generales, tal y como lo introduce Einstein en [49] :

$$\langle [\mathbf{r}'(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle = 2dD(t)t \quad (2.4)$$

Aquí $\langle \dots \rangle$ denotan el promedio sobre todas las posiciones iniciales $\mathbf{r}(0)$ y finales $\mathbf{r}'(t)$ luego de transcurrido un tiempo de desplazamiento t , y d es la dimensionalidad del sistema. Para un medio sin restricciones $D(t) = D_0$, independiente del tiempo, tal y como lo vimos en la ley de Fick. Pero para un líquido en un medio poroso, $D(t)$ depende del tiempo y lleva información de la estructura que restringe el movimiento.

Podríamos decir que la geometría local deja una huella digital en el coeficiente de difusión, cambiando de un coeficiente independiente del tiempo D_0 a uno dependiente del tiempo $D(t)$.

La RMN, hace más de medio siglo que es utilizada para estudiar los coeficientes de difusión D_0 y los efectos del confinamiento en relación a la señal de RMN han sido bien estudiados y aprovechados desde ya muchos años, emergiendo como un método muy poderoso y no invasivo para realizar estudios en sistemas porosos y medios celulares.

A tiempos cortos, la difusión $D(t)$ de líquidos en medios porosos puede ser expresada con una simple y universal ecuación con las longitudes características del sistema expresadas en lo que se conoce como longitud característica de desplazamiento $L_D = \sqrt{2D_0t}$ pero a tiempos largos, la influencia de la interconectividad del medio poroso se hace relevante, incorporando aquí una relación entre la difusión y la conectividad a través de un factor conocido como la tortuosidad (α) que, como lo veremos en los próximos capítulos, tiene información sobre las interacciones del líquido confinado con las paredes como también de los impedimentos geométricos de las matrices estudiadas.

A continuación analizaremos el comportamiento del coeficiente de difusión según sean los distintos confinamientos de las moléculas estudiadas.

En primer lugar supongamos un confinamiento total como se ve en la Fig. 2.1 a, en este caso el desplazamiento cuadrático medio esta acotado a tiempos largos por el tamaño de la matriz que lo contiene, es decir $\langle [\mathbf{r}'(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle \rightarrow cte \times L_S^2$ con L_S la longitud de la estructura porosa. Esto puede ser entendido como que luego de un tiempo largo en el cual las partículas se mueven una longitud L_D , estas pierden memoria de su posición inicial y las posiciones finales quedaran uniformemente distribuidas, quedando $\langle [\mathbf{r}'(t \rightarrow \infty) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$ como la integral de volumen sobre todas las posiciones iniciales y finales

$$\int [\mathbf{r}' - \mathbf{r}]^2 \frac{d^3r d^3r'}{V_p^2} \propto L_S^2 \quad (2.5)$$

y de esa forma, para tiempos largos

$$D(t) \propto \frac{L_S^2}{6t} \rightarrow 0 \quad (2.6)$$

Otro caso límite y de fácil análisis es el caso en el que la partícula se encuentre completamente libre, sin ningún impedimento geométrico que influya sobre su difusión, en este caso la difusión será independiente del tiempo y $D(t) \rightarrow D_0$ (Fig. 2.1 c)

Pero el caso de mayor complejidad es cuando la partícula se encuentra en un medio poroso interconectado encontrando paredes que restringen de forma parcial su desplazamiento. Lo que sucede en estas situaciones es que en tiempos largos el coeficiente de difusión es reducido a un valor distinto de cero, por la tortuosidad α (Fig. 2.1 b).

$$D(t \rightarrow \infty) \rightarrow \frac{D_0}{\alpha} \quad (2.7)$$

El coeficiente α es un número adimensional que define el límite de difusión y además interviene en muchos procesos de transporte en medios porosos.

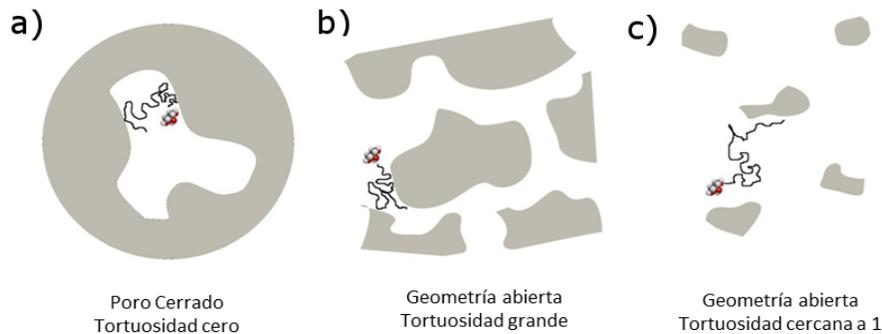


Figura 2.1: Tres casos de difusión, a) Completamente confinada, en este caso, después de un tiempo largo, la partícula no tendrá memoria de su recorrido. b) Confinamiento tortuoso, luego de un tiempo la partícula tendrá información sobre la geometría de la matriz contenedora. c) Sistema abierto, la partícula se moverá libremente

2.2. Evaporación en sistemas porosos

Conocer la dinámica de fluidos durante los procesos de evaporación dentro de sistemas porosos es de gran importancia, un ejemplo claro es en la industria de la construcción, donde el secado de los materiales juega un rol fundamental para definir las características del material, por ello la evaporación de líquidos dentro de sistemas porosos ha sido muy estudiada por el mundo científico y ya es bien conocido que diferentes regímenes conducen a la transferencia de materia dentro de estos sistemas [50] [51].

Estos diferentes regímenes se pueden caracterizar por los cambios en la curva de velocidad de secado, que es un gráfico de la velocidad de recuperación de especies volátiles en función de la saturación líquida dentro del medio poroso (Fig. ??).

Comúnmente, la etapa inicial de evaporación viene dada por una velocidad de secado constante llamado *constant rate period* (CRP) en la cual la capilaridad es responsable de conducir el líquido desde el interior de la matriz hasta el frente de evaporación, durante este período hay una conexión hidrodinámica de toda la matriz porosa.

Después del CRP, se produce un gradiente en la tasa de secado llamado *falling rate period* (FRP) en el que la capilaridad deja de gobernar el proceso y la evaporación se rige por la transferencia de masa entre los espacios secos de los poros.

Una tercera etapa llamada período de retroceso del frente de secado (PRF) ocurre cuando el frente de evaporación de la matriz avanza hasta que termina con el secado completo de todos los poros.

Además, dos sucesos dentro de este proceso de evaporación pueden ser bien identificados. Uno de ellos es el momento en el que la fase gaseosa llega hasta la parte más alejada de la superficie. Este suceso es conocido como *Breakthrough* y es comúnmente la evidencia del inicio de CRP.

El segundo suceso es el conocido como la desconexión del Cluster principal (MCD), y esta caracterizado por un avance de la fase gaseosa que impide la conexión líquida de la superficie con el resto de la muestra. Este suceso marca el comienzo del PRF.

Conocer los cambios de regímenes en muestras porosas nos da información muy importante sobre la interconexión de las matrices contenedoras. Ya que una mejor interconexión favorecerá a un inicio del PRF mas tardío.

2.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

2.3.1. Conceptos básicos

A finales de 1945, Eduard M. Purcell en la Universidad de Harvard, observó por primera vez una transición de resonancia de los átomos de hidrógeno presentes en un material sólido [18]. Purcell y sus colaboradores trabajaban con casi un litro de parafina, a la que irradiaban con ondas electromagnéticas a una frecuencia de 30 MHz al mismo tiempo que aplicaban un campo magnético constante, que posteriormente hacían variar lentamente hasta alcanzar un pico de absorción que tenía una magnitud 20 veces mayor que la señal del ruido. Las condiciones controladas de este procedimiento les permitieron medir con precisión el momento magnético del núcleo de ^1H , por lo que de acuerdo con sus resultados este método podría ser utilizado para hacer mediciones precisas de la magnitud del momento magnético de la mayoría de los núcleos moderadamente abundantes y de la

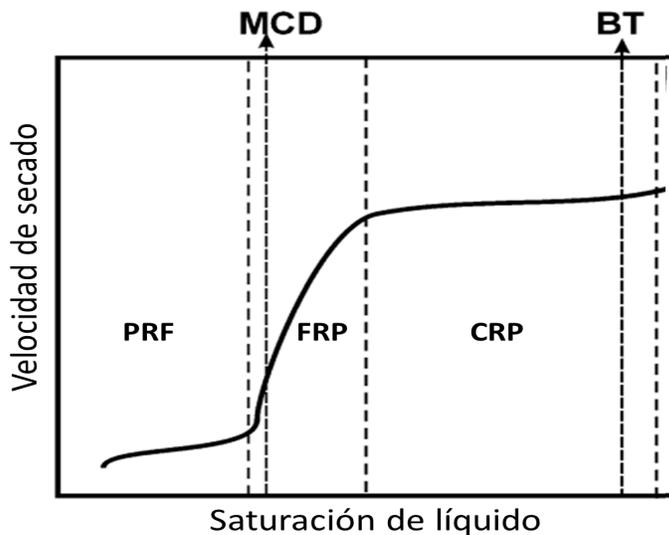


Figura 2.2: Curvas de velocidad de secado en función de la saturación de líquido

relación giromagnética. Adicionalmente, también proponían que el método desarrollado se convertiría en una alternativa para estudiar el acoplamiento espín-red, que está relacionado con el tiempo requerido para establecer el equilibrio térmico del sistema y la diferencia de poblaciones entre los niveles de energía.

En esa misma época, de forma simultánea, pero independiente, Felix Bloch en la Universidad de Stanford aplicó el método de inducción nuclear al estudio de las propiedades magnéticas de los protones del agua en estado líquido [17]. Sus experimentos dejaron ver que la frecuencia a la que los núcleos entraban en resonancia dependía del campo magnético que era aplicado, por lo que le fue posible calcular el valor de la constante giromagnética de ^1H y medir el momento magnético de los núcleos con una precisión nunca antes vista. Bloch demostró que al aplicar un campo magnético constante en la dirección z (B_z) e inducir mediante la aplicación de voltaje un campo magnético oscilante en la dirección x , la polarización originalmente paralela a B_z precesaría alrededor del eje z a la frecuencia de Larmor. También propuso que este decaimiento de la inducción podría ser fácilmente detectado al utilizar una bobina receptora en el eje y . A la fecha, los espectrómetros de RMN están basados en la detección experimental de la inducción nuclear que fue propuesta por Bloch en 1946.

Era evidente que las observaciones de E. M. Purcell y F. Bloch se debían al mismo fenómeno, al que éste último denominó Resonancia Magnética Nuclear (RMN por sus

siglas en español o NMR por sus siglas en inglés)

En este capítulo se encuentra un resumen de los conceptos de RMN que serán utilizados a lo largo de esta tesis. La RMN se basa en una propiedad intrínseca de los núcleos atómicas denominada espín. El espín (I) es el momento angular de las partículas elementales y en los núcleos resulta la sumatoria del de sus partículas constituyentes. Cada núcleo con un espín distinto de cero posee un momento magnético μ , el cual está dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.8)$$

donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h es la constante de Planck y γ es la razón giromagnética, un escalar característico de cada núcleo atómico.

El comportamiento de un sistema de espines es descrito por la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo:

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -I\hbar \mathcal{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.9)$$

donde la evolución del estado $|\Psi(t)\rangle$ está determinado por el operador Hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ el cual describe la energía del sistema. Para un sistema de espines, el Hamiltoniano total del sistema (\mathcal{H}_T), según [52] puede escribirse como:

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q \quad (2.10)$$

donde las principales interacciones son:

- \mathcal{H}_Z , el Hamiltoniano Zeeman que describe la interacción de los espines nucleares con el campo magnético externo \vec{B}_0 .
- \mathcal{H}_{rf} , el Hamiltoniano de rf. Este es un Hamiltoniano dependiente del tiempo que describe la interacción de los espines con con el campo externo dependiente del tiempo, \vec{B}_{rf} .
- \mathcal{H}_{CS} , el Hamiltoniano de Corrimiento Químico (CS por sus siglas en inglés, Chemical Shift) que describe el efecto del apantallamiento electrónico de \vec{B}_0 sobre los espines nucleares.
- \mathcal{H}_D , el Hamiltoniano de acople dipolar que describe la interacción espín-espín a través del espacio.
- \mathcal{H}_J , el Hamiltoniano de acople J o Hamiltoniano de acople escalar, describe la interacción magnética indirecta entre los espines nucleares mediada por la presencia de electrones.

- \mathcal{H}_Q , el Hamiltoniano de acople cuadrupolar. Este es un Hamiltoniano que describe la interacción de los núcleos que poseen $I > \frac{1}{2}$ con el gradiente de campo eléctrico.

En un experimento de RMN, el campo \vec{B}_0 es, en general, órdenes de magnitud más grande que cualquier campo local originado en el interior de la muestra. De esta manera, muchos de estos campos locales tienen efectos despreciables sobre el sistema de espines (en equilibrio). Las únicas componentes de los campos locales que tendrán efecto sobre el sistema serán:

- Las componentes paralelas o anti paralelas al campo aplicado \vec{B}_0 y
- Las componentes que precesan en el plano perpendicular al campo aplicado \vec{B}_0 a la frecuencia de Larmor o con alguna frecuencia cercana a ella.

Consideraremos en este trabajo que el campo magnético \vec{B}_0 estará en la dirección z del sistema de laboratorio. Un sistema de espines en presencia de un campo magnético se alinearán en la dirección del campo externo, por lo tanto la energía del sistema estará dada por

$$E = \mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 I_Z \quad (2.11)$$

teniendo los siguientes autovalores de energía

$$E_m = -\gamma m \hbar B_0 \quad (2.12)$$

donde m es el número cuántico magnético ($|m| \leq I$)

En el caso de núcleos con $I = \frac{1}{2}$ como es el caso del ^1H , existen dos niveles de energía con $m = \pm \frac{1}{2}$, lo que nos da una diferencia de energía ΔE que se puede asociar a una frecuencia característica ω_0 :

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \quad (2.13)$$

Esta frecuencia característica ω_0 , denominada frecuencia de Larmor, está dada por $\omega_0 = \gamma B_0$ y determina la frecuencia de resonancia de un espín en presencia de cierto campo magnético externo. O visto de otro modo, también puede entenderse como la frecuencia de precesión del momento magnético $\vec{\mu}$ alrededor de la dirección z en la que se encuentra el campo B_0

Entonces, para producir una transición entre estos estados de energía posible es necesario aplicar una diferencia de energía, y en RMN se produce a través de un campo de radiofrecuencia B_{rf} dependiente del tiempo y perpendicular al campo estático B_0 , cuya magnitud oscila a una frecuencia ω

$$\vec{B}_{rf}(t) = B_1 (\cos(\omega t)\hat{x} + \text{sen}(\omega t)\hat{y}) \quad (2.14)$$

y de esta forma, el Hamiltoniano producto del campo de rf lo podemos escribir como:

$$\mathcal{H}_{rf} = -\gamma\hbar B_1 (\cos(\omega t)I_x + \sin(\omega t)I_y) \quad (2.15)$$

Ahora, se escribe la expresión del campo magnético en un eje de referencia rotando en relación al eje z con una frecuencia de ω_{rf} que llamaremos la terna rotante, nos queda un campo efectivo en donde el campo \vec{B}_1 parece estacionario, es decir, independiente del tiempo.

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} + \vec{B}_1 \quad (2.16)$$

y bajo estas circunstancias, la magnetización precesa en torno de B_{ef} en la terna rotante con frecuencia γB_1

Para entender el efecto que tiene la aplicación del campo de radio frecuencia nos podemos ayudar dando una mirada semi-clásica al sistema. De esta forma podemos considerar a la magnetización neta \vec{M}_0 de una muestra como la suma de los momentos magnéticos individuales asociados a cada núcleo:

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu}_i \quad (2.17)$$

donde $\vec{\mu}_i$ representa el momento magnético asociado al i -ésimo núcleo del sistema. Bajo la acción de un campo magnético B_0 . \vec{M} experimenta un torque de la forma:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 \quad (2.18)$$

y como B_0 se encuentra orientado en el eje z , la evolución temporal de la magnetización \vec{M} estará dada por

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x \quad \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (2.19)$$

y utilizando notación compleja:

$$M_t = |M_t| e^{-i\gamma B_0 t} \quad (2.20)$$

Lo que nos indica un movimiento de precesión de la magnetización alrededor del eje z con una frecuencia $\omega_0 = \gamma B_0$ dada por la frecuencia de Larmor

Los equipos de RMN pueden detectar la magnetización \vec{M} si esta tiene componente perpendicular a B_0 , es decir en el plano $x - y$, por eso es necesario perturbar al sistema y se lo consigue utilizando el campo magnético de rf B_1

Ahora, si analizamos la magnetización transversal, en presencia del campo de rf en el sistema rotante, tenemos:

$$M_{t'} = |M_{t'}| e^{-i(\omega_0 - \omega_{rf})t} \quad (2.21)$$

Y si el campo de rf se aplica en resonancia, es decir con $\omega_{rf} = \omega_0$, el campo \vec{B}_1 permanece estacionario en el sistema rotante y bajo estas condiciones, la aplicación de un pulso de rf rota la magnetización \vec{M} en un ángulo θ dependiente de B_1 alrededor del eje y' (como se muestra en el ejemplo de la aplicación de un pulso de 90° en la fig 2.3)

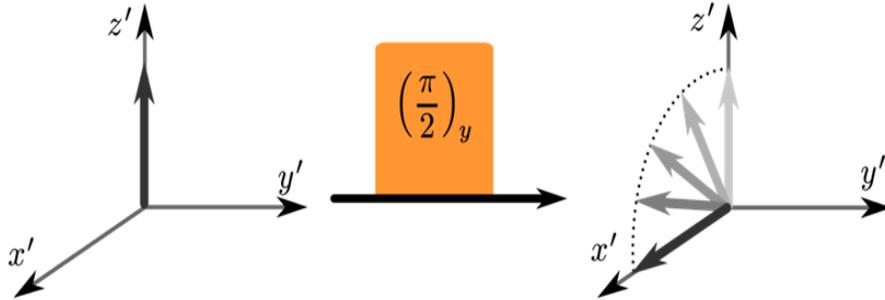


Figura 2.3: Ejemplo de rotación de la magnetización luego de aplicar un pulso de $\pi/2$ en la terna rotante

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (2.22)$$

donde t_p es la duración del pulso de rf. De esta manera, manipulando la amplitud y duración del campo aplicado, se puede provocar una rotación de la magnetización en un ángulo deseado.

2.3.2. FID: Free Induction Decay

Si a la magnetización, inicialmente en equilibrio con el campo magnético B_0 en la dirección z se la perturba con un pulso de rf de forma tal que rote hacia el plano xy , esta precesará alrededor del eje z con la frecuencia de larmor característica ω_0 produciendo una corriente en la bobina de RMN. La detección de esta corriente se conoce como experimento FID (Free Induction Decay) y para implementarlo es necesario que el pulso de rf aplicado sea el necesario para voltear la magnetización al plano. Y como ya se mencionó anteriormente, el ángulo de volteo está dado por $\theta = \gamma B_1 t_p$, entonces la duración

del pulso t_p y su amplitud B_1 deben ser elegidas para que $\theta = 90^\circ$. Luego de la aplicación del pulso, la magnetización precesará generando una señal que se expresa como:

$$M_{x'}(t) = M_0 \sin(\theta) \cos(\Omega t) e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad M_{y'}(t) = M_0 \sin(\theta) \sin(\Omega t) e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad (2.23)$$

donde $\Omega = \omega - \omega_0$ es la variación de frecuencia y T_2^* es la constante de decaimiento total de la magnetización transversal.

La señal que se obtiene del espectrómetro es una señal en función del tiempo $s(t)$ como puede verse a la izquierda de la Fig. 2.4 donde $\theta = 90^\circ$ y el sistema se encuentra en resonancia. Luego, aplicando una transformada de Fourier (TF) a esta señal se puede obtener el espectro de RMN $S(\omega)$

$$S(\omega) = \int s(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.24)$$

por lo tanto el espectro revela las diferentes frecuencias ω

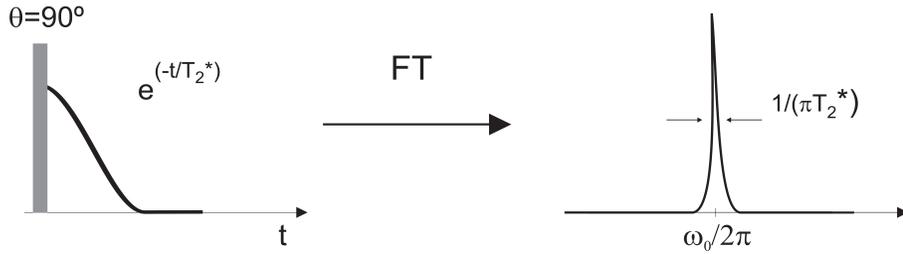


Figura 2.4: Experimento para la detección de una FID. La señal detectada después de un pulso de rf con un ángulo $\theta = 90^\circ$ decae con una función exponencial donde el tiempo de relajación se denota por T_2^* . El espectro se obtiene por medio de una Transformada de Fourier digital

En la práctica, las señales de RMN son digitalizadas por un número finito de puntos N en el dominio del tiempo que son adquiridos cada un intervalo llamado dwell-time (DW). Cuando los datos son digitalizados de esta manera, el ancho de banda de detección queda definido como la inversa del intervalo medido DW conocido como Bandwidth (BW). A su vez, la separación entre los puntos en el dominio de las frecuencias es $1/NDW$. Como la señal en función del tiempo se adquiere con un número finito de puntos, el espectro de RMN se obtiene mediante una TF digital que no está definida como una integral sino como una sumatoria expresada como:

$$s(n/NDW) = \sum_{-N/2}^{N/2-1} S(mDW) \exp -i2\pi mn/N \quad (2.25)$$

donde la señal FID adquirida en el tiempo es representada por $S(\text{mDW})$.

A la derecha de la Fig. 2.4 se ve la parte real del espectro luego de aplicar una transformada de Fourier digital (FFT:Fast Fourier Transform), cuyo ancho a la mitad de la altura es $\frac{1}{\pi T_2^*}$

2.3.3. Tiempos de relajación

En presencia del campo magnético estático B_0 el sistema de espines alcanzará un equilibrio y con la excitación de un campo externo como lo es el campo de radiofrecuencia B_1 se puede llevar al sistema fuera de ese equilibrio. Luego de esta excitación el sistema retornará a su estado de equilibrio inicial. Los tiempos en los que el sistema regresa al equilibrio nos provee información de los procesos dinámicos que ocurren a nivel molecular. Estos procesos para regresar al equilibrio luego de una excitación se conocen como relajación y conocerla nos da una vasta información sobre el sistema estudiado.

Existen dos tiempos de relajación característicos llamados:

- Tiempo de relajación spin-red o longitudinal T_1
- Tiempo de relajación transversal o spin- spin T_2

A continuación nos adentraremos en los métodos de mediciones de estos tiempos característicos utilizando técnicas de RMN.

2.3.4. Teoría de Bloembergen - Purcell -Pound

En 1948, Nicolaas Bloembergen, Edward Mills Purcell y Robert Pound propusieron la llamada teoría BPP para explicar la constante de relajación de una sustancia, teniendo en cuenta el efecto del movimiento de rotación de las moléculas en un campo magnético [53].

Esta teoría asume que la función autocorrelación de fluctuaciones microscópicas que causan la relajación es proporcional a e^{-t/τ_c} donde τ_c es el tiempo de correlación del movimiento de rotación de las moléculas. Con esta teoría se puede conocer los tiempos de relajación T_1 y T_2 de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T_1} = K \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_o^2 \tau_c^2} \right] \quad (2.27)$$

donde ω_0 es la constante de Larmor y para núcleos de spin 1/2 $K = \frac{3\mu_0^2}{160\pi^2} \frac{\hbar\gamma^4}{r^6}$ donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, γ la razón giromagnética y r la distancia entre dos núcleos con momento magnético

2.3.5. Medición de relajación longitudinal

La herramienta para perturbar el sistema estudiado es el pulso de radiofrecuencia.

El tiempo en el que el equilibrio será recuperado, se conoce como relajación spin-red, debido a que los espines perturbados intercambian energía con el reservorio térmico que lo circunda, llamado, red.

Durante el equilibrio, el sistema esta caracterizado por una magnetización M_z^0 a lo largo del eje \hat{z} y luego de una perturbación, la ecuación fenomenológica que describe el regreso al equilibrio está dada de la siguiente manera:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_z^0)}{T_1} \quad (2.28)$$

donde vemos que el cambio de la magnetización sobre el eje z , M_z es proporcional a su desviación del valor de equilibrio M_z^0 , observando que si $M_z = M_z^0$ la tasa de cambio será cero, lo que implica el equilibrio. Pero por otro lado, si M_z difiere de M_z^0 , esta tasa de recuperación del equilibrio estará gobernado por el tiempo de relajación longitudinal T_1 .

Entonces, para perturbar el equilibrio se utilizan pulsos de radiofrecuencia que se encargarán de llevar a la magnetización M_0 fuera de la dirección z . En particular, aplicando un pulso de 180° se lleva a la magnetización al eje $-z$, desde donde comenzará a retornar al equilibrio como se esquematiza en la Fig. 2.5. Luego de un tiempo τ se perturba nuevamente la magnetización pero esta vez con un pulso de 90° haciendo que la magnetización en esta ocasión sea llevada al plano $x - y$ donde puede ser detectada por la bobina. De este modo, repitiendo el proceso para distintos valores de tiempo τ podemos hacer un análisis de la relajación longitudinal. Esta secuencia de pulsos es llamada *Inversión-Recuperación* y la magnetización utilizando esta secuencia se describe según:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.29)$$

de ella se puede ver que para tiempos τ muy cortos el valor de la magnetización es $-M_0$ mientras que para tiempos muy largos el valor de la magnetización es M_0 . Es de gran importancia que entre cada experimento se deje regresar toda la magnetización a su estado de equilibrio, por eso esperamos cinco veces el valor de T_1 para asegurarnos que esto suceda.

La relajación espín-red está relacionada con los movimientos moleculares dentro de la muestra, es decir, el movimiento de cada espín individual que genera un campo magnético

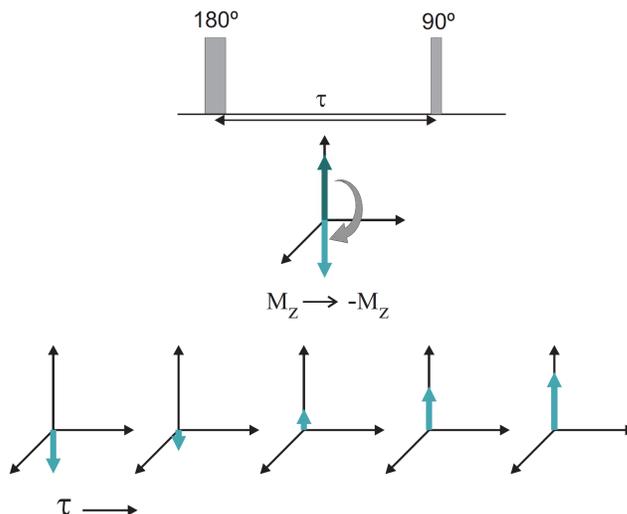


Figura 2.5: Secuencia de inversión-Recuperación y el consecuente comportamiento de la magnetización

local que interactúan con los espines vecinos. Por esta razón, el T_1 decrece cuando se aumentan estos movimientos y por lo tanto decrece cuando, por ejemplo, aumenta la temperatura. Por otro lado, si se introducen partículas paramagnéticas al sistema, el valor de T_1 también decrece ya que éstas generan fuertes campos magnéticos bien localizados durante los movimientos moleculares.

Formalmente, Hebel y Slichter [54] mostraron que la tasa de relajación spin-red puede ser escrita como:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{nm} W_{nm} (E_n - E_m)^2}{\sum_n E_n^2} \quad (2.30)$$

donde W_{nm} es la tasa de transición entre dos estados n y m con energías E_n y E_m respectivamente. De W_{nm} aparecen las funciones de densidades espectrales $J^{(q)}(\omega)$, y en este caso las frecuencias relevantes son ω_0 y $2\omega_0$. Mediante un poco de álgebra se obtiene

[55]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma^4 \hbar^2 \frac{3}{2} I(I+1) [J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)] \quad (2.31)$$

y para apreciar el significado físico de esta ecuación, es útil evaluarla para un modelo simple de difusión rotacional isotrópico, el cual es una buena representación de las fluctuaciones de las interacciones dipolares que ocurren en la mayoría de los líquidos [56]. En este caso $J^{(a)}$ están dadas por [55]:

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{4}{15r_{ij}^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (2.32)$$

$$J^{(2)}(\omega) = \frac{16}{15r_{ij}^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (2.33)$$

donde τ_c es el tiempo de correlación rotacional.

2.3.6. Relajación longitudinal mediante ciclado de campo magnético

Hemos hablado ya de los tiempos de relajación en ensambles de spines que se encuentran inmersos en un campo magnético estable y homogéneo, pero, ¿qué sucede si el campo magnético varía su intensidad?

Lo que sucede en estos casos es que los tiempos de relajación varían, ya que la eficiencia de los mecanismos de relajación varían con la frecuencia de precesión, y esta lo hace con la magnitud del campo magnético. Entonces, estudiar la dependencia en frecuencia de los tiempos de relajación nos provee información de la dinámica interna del sistema estudiado en lo que se conoce como densidades espectrales.

Tanto los tiempos de relajación transversal como los longitudinales varían con la frecuencia de precesión, pero el más utilizado para estos experimentos es el tiempo de relajación longitudinal T_1 y la dependencia de T_1 con la frecuencia es llamada dispersión de T_1 . Para obtener esta dispersión es necesario cambiar la frecuencia de Larmor, y por lo tanto la magnitud del campo magnético aplicado, lo cual no es tarea sencilla, ya que disminuir la intensidad de campo significa una pérdida de magnetización lo que se traduce como una disminución de la señal ruido. La herramienta para optimizar la variación de campo magnético conservando la relación señal ruido es el ciclado rápido de campo, técnica que permite variar el campo en función del tiempo en unos pocos milisegundos minimizando la pérdida de la relación señal ruido. Para hacer esto, la secuencia mas utilizada es la llamada *secuencia pre polarizada* (PP) (Fig. 2.6) que consiste en polarizar la muestra a un valor alto de campo (B_{pol}) de manera de maximizar la magnetización y a continuación,

en un tiempo τ_{SW} se disminuye hacia el valor de campo al que se desee relajar la muestra (B_{rel}). Finalmente se detecta la señal a un campo mayor (B_{det}) para el cual se encuentra optimizado el sistema de detección y trasmisión de RF. La sucesiva medición de los tiempos de relajación para diferentes valores de campos magnéticos nos permite la obtención de una curva de dispersión. [57]

Los relaxómetros con ciclado rápido de campo comúnmente permiten variar el campo magnético desde el valor de campo terrestre hasta 1T en unos pocos milisegundos.

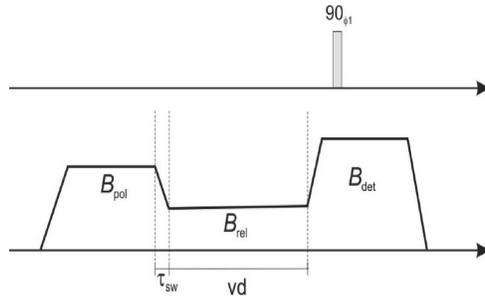


Figura 2.6: Secuencia de pulsos de pre polarización

2.3.7. Medición de relajación transversal

A diferencia de la relajación longitudinal, la relajación transversal es el proceso por el cual los spines nucleares vuelven al equilibrio debido a las interacciones entre ellos mismos, por lo cual también es conocida como relajación spin-spin. La descripción fenomenológica de este proceso está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \frac{-M_{x,y}}{T_2} \quad (2.34)$$

con solución

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (2.35)$$

Los tiempos de relajación T_2 son más cortos en comparación al tiempo característico T_1 cuando las interacciones entre los espines nucleares fluctúan muy lentamente como en los sólidos o macromoléculas muy rígidas y por otro lado, para líquidos isotrópicos los tiempos característicos T_1 y T_2 son iguales.

Además de las interacciones entre espines, una fuente para el desfase T_2 son las inhomogeneidades de campo ya que en la práctica es muy difícil obtener campos B_0 completamente homogéneos y así, los espines en diferentes posiciones espaciales estarán

afectados por diferentes frecuencias de Larmor. Teniendo en cuenta tanto las inhomogeneidades de campo, y las demás interacciones entre espines, el desfase total puede ser expresado por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2} \quad (2.36)$$

donde T_2' es el desfase producto de las inhomogeneidad de campo magnético.

De esta forma, en un experimento de RMN donde se aplique un pulso de 90° , la señal recibida estaría afectada por las contribuciones de las inhomogeneidades de campo, en lo que se conoce como pérdida de coherencia.

Fue en 1950 cuando Erwin Hahn descubrió que esta pérdida de coherencia era reversible aplicando luego del pulso de 90° un pulso de 180° separados por un tiempo τ [23]. De esta forma, la señal se refocaliza luego de un tiempo 2τ como se ve en la figura 2.7 en lo que se conoce como eco de espín.

Este experimento fue crucial para poder obtener el tiempo característico T_2 sin influencias de las inhomogeneidades de campo magnético, y la explicación de este hecho se puede realizar a través de la evolución de la magnitud.

En equilibrio térmico el sistema tiene una polarización longitudinal con respecto al campo externo B_0 , es decir el estado de magnetización es proporcional a I_z . El primer pulso de rf, aplicado a lo largo del eje x corresponde con el Hamiltoniano $-\gamma B_1 I_x$ el cual causa una rotación desde la posición de equilibrio hasta I_y . Luego del pulso la magnetización alineada con el eje y realiza una precesión con diferentes frecuencias debido a las inhomogeneidades de campo. De esta forma, durante el tiempo τ la magnetización tiene componentes x como y : $I_y \cos(\phi) + I_x \sin(\phi)$ donde ϕ es la variación de fase debido a la precesión en el tiempo τ , es decir $\Delta\omega_0\tau$. El pulso de 180° aplicado en y invierte los términos de I_x pero deja inalterados los de I_y ya que el pulso se aplica sobre el mismo eje. Si el tiempo que se deja evolucionar los espines libremente antes de aplicar el pulso es τ , transcurrido ese mismo tiempo desde el segundo pulso, el desfase será nulo ya que cada espín ahora tiene un movimiento de precesión en la dirección opuesta y por lo tanto se producirá una perfecta recuperación de la señal formando un eco. En el máximo del eco el desfase es completamente revertido y la fase ϕ es cero ya que entonces se completa el tiempo 2τ . La fase del pulso de 180° , es decir, la dirección en la cual se aplica, define el signo de la señal, en este caso, si se hubiese aplicado en x el eco resultará con signo negativo.

En sistemas que solo experimentan Hamiltonianos Zeeman, la secuencia del eco de espín refocaliza todos los desfases debido a las inhomogeneidades como así también el corrimiento químico y otras interacciones heteronucleares de espines. Pero ciertas interacciones no se ven alteradas por el pulso de 180° y son las que modularan el eco, esta atenuación será debida a la relajación espín-espín, que es la interacción de nuestro interés

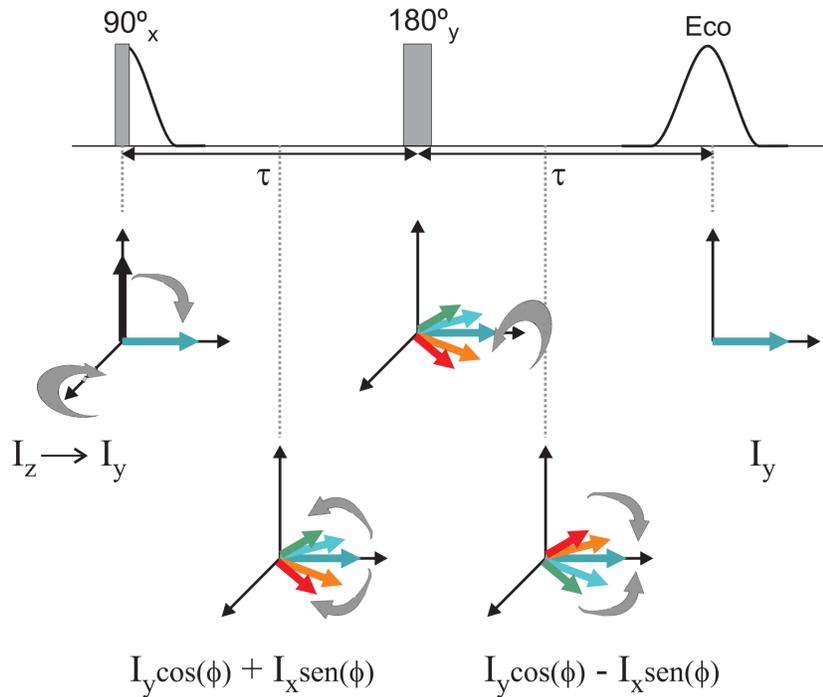


Figura 2.7: Experimento de Eco de spin y la correspondiente evolución de la magnetización

en estos experimentos.

Midiendo la intensidad de la magnetización $M_y(2\tau)$ para diferentes tiempos τ , el valor de T_2 se puede obtener de:

$$M_y(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (2.37)$$

Con este experimento de Hahn se pudo recuperar la coherencia de fase, sin embargo, luego de un tiempo $t > 2\tau$ se pierde. En 1954 Carr y Purcell demostraron que sucesivas recuperaciones son posibles si en lugar de aplicar un pulso de 180° se aplica un tren de pulsos. De esta forma se obtendrán un tren de ecos.

En estos experimentos la fase de los pulsos aplicados es crucial ya que si existen pequeños errores en los pulsos estos se acumulan a lo largo del tren. Por eso, en 1958 Meiboom y Gill modificaron el tren de pulsos para lograr una buena compensación [58]. De estas dos contribuciones es que el nombre de esta secuencia para realizar la medición del tiempo de relajación transversal es conocido como CPMG: Carr-Purcell-Meiboom-Gil.

Con esta secuencia es posible entonces conocer el valor de T_2 en un solo experimento como se indica en la Fig. 2.8.

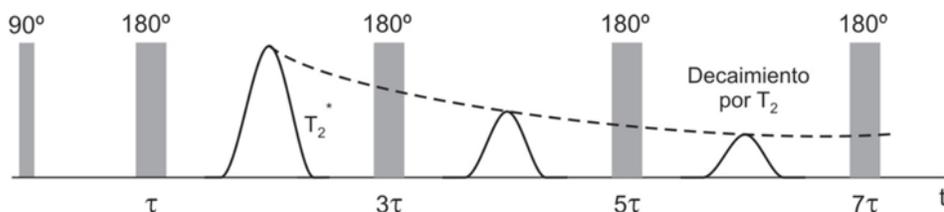


Figura 2.8: Secuencia de pulso CPMG

2.3.8. Reorientación mediada por desplazamientos traslacionales (RMTD)

Al estudiar partículas difundiendo dentro de un sistema confinado, también aparece un mecanismo que contribuye a la relajación de espín producto de la interacción entre las paredes y el líquido.

En un medio poroso, el movimiento Browniano de las moléculas hace que ellas se muevan entre la superficie del sólido y el bulk. En la superficie, las partículas adoptan una orientación preferencial perpendicular a ella. Esta orientación se pierde cuando la molécula se mueve al bulk donde no existe una orientación preferencial. Luego, al regresar a la superficie, ella adopta nuevamente la orientación preferencial.

Esta reorientación que ocurre cuando la molécula se mueve de un punto a otro dentro de la superficie es de gran interés porque trae información sobre la morfología de las paredes del medio poroso.

La escala temporal de este proceso es mayor a la escala temporal de una reorientación molecular ordinaria como ocurre en un líquido no confinada y la única fluctuación presente es la presencia de superficies sólidas en forma de paredes de poros con diferentes orientaciones. [59]

De esta forma la correlación en el RMTD posee información sobre la topología de la matriz porosa.

En término de dispersión en la relajación spin-red, esto significa que la dispersión a baja frecuencia, donde los procesos locales son importantes, están dominados por los

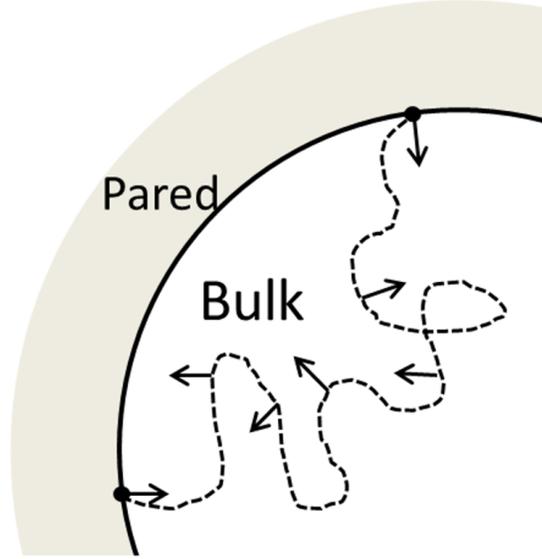


Figura 2.9: La orientación de las moléculas en contacto con la superficie toman una posición preferencial perpendicular a la pared. En el Bulk esta orientación no tiene ninguna dirección preferencial

mecanismos de RMTD

La dispersión en la relajación debido al confinamiento ha sido caracterizada por una ley de potencia, $T_1 \propto \nu^n$, con $0 < n < 1$ estimado para un rango entre 0.1 y 1 MHz, donde n mayor indica un aumento de la fuerza líquido/matriz

La densidad espectral para la relajación mediada por difusión traslacional es:

$$J(\omega)_{RMTD} = \int_{q_{min}}^{q_{max}} S(q) \frac{2\tau_q}{1 + (\omega\tau_q)^2} dq \quad (2.38)$$

donde $S(q)$ es llamado el factor de orientación estructural que especifica la superficie topológica del medio poroso descrita por la transformada de Fourier espacial de la función correlación de superficie en términos de los modos con números de onda q . Las cantidades q_{min} y q_{max} están relacionados con las distancias de desplazamientos mas largas y mas cortas y con los límites de frecuencia inferior y superior $\omega_{RMTD,min} = Dq_{min}^2$ y $\omega_{RMTD,max} = Dq_{max}^2$ respectivamente, siendo D el coeficiente de difusión.

2.3.9. Medición de coeficientes de autodifusión

Como ya vimos anteriormente, la frecuencia de rotación de los momentos de spin de los núcleos atómicos dependerá del campo magnético al cual están sometidos. Supongamos entonces que el campo magnético B_0 no es homogéneo sino que tiene una dependencia espacial, es decir un gradiente de campo, de la forma

$$B_0(\vec{r}) = \vec{B}_0 + \vec{g} \cdot \vec{r} \quad (2.39)$$

Esto hará que la frecuencia de Larmor varíe espacialmente, es decir se puede mapear la posición del núcleo a la frecuencia a la que precesa. La influencia de la presencia de un gradiente de campo fue estudiada por Hahn en 1950 [23] donde, suponiendo una difusión sin restricciones, demostró que luego de una secuencia de pulso (90° - τ - 180° - τ -eco) la magnetización se ve disminuida por la variación de la fase de los espines según su localización de la siguiente forma:

$$M = M_0 e^{-\frac{2}{3} D_0 \gamma^2 g^2 \tau^3} \quad (2.40)$$

y de esa forma se puede relacionar la magnetización con la autodifusión D_0

Pero no todos los equipos de RMN poseen un gradiente de campo estable, por lo que se recurre a generar un gradiente de campo por medio de pulsos de corriente. Con esta tecnología, la secuencia de pulso mas conocida y utilizada es la llamada *Eco de spin con gradiente pulsado* (PGSE), donde los pulsos de radiofrecuencias son combinados con dos pulsos de gradientes de amplitud g y de duracion δ como se muestra en la figura 2.10 [60]. Para explicar el funcionamiento de esta secuencia vamos a suponer que la duración del pulso de gradiente es suficientemente corta para poder despreciar la difusión en ese tiempo. El primer gradiente le imprime una diferencia de fase $\gamma \delta g \cdot r$ al spin que se encuentra en la posición r .

Entonces un espin que se mueve desde la posición r' hasta la r donde se le aplica el segundo gradiente, sufrirá un cambio de fase dado por $q(r - r')$ donde q es el vector de onda $\gamma \delta g$.

En un ensamble de espines la amplitud del eco de espin puede ser descrita por la superposición de la magnetización transversal de todos los espines teniendo en cuenta los factores de fase, es decir:

$$M(q, t) = \langle e^{-iq(r-r')} \rangle \quad (2.41)$$

donde $\langle \dots \rangle$ es la suma sobre todas las posiciones iniciales y finales de todas las partículas.

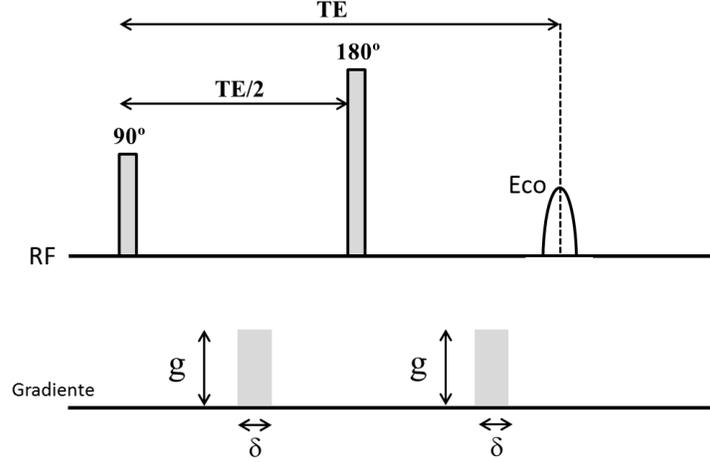


Figura 2.10: Secuencia Eco de spin con gradiente pulsado. Luego de la aplicación del segundo gradiente de campo, se formará un eco en el tiempo TE

Equivalentemente la señal en cada tiempo de eco (despreciando la relajación por T_2) será:

$$M(q, t) = \int \int dr dr' G(r, t; r') e^{-iq(r-r')} M(r', 0) \quad (2.42)$$

con $M(r', 0)$ la magnetización inicial y el propagador $G(r, t; r')$ denota la probabilidad condicional de que un spin que comience en una posición r termine en una posición r' luego de un tiempo t . Cabe destacar que $M(q, t)$ es la transformada de Fourier del propagador de difusión y es una cantidad medible.

Un ejemplo es una caminata aleatoria sin restricciones, donde la distribución del desplazamiento es una Gaussiana

$$G(r, t; r') = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} e^{-\left[\frac{(r-r')^2}{4D_0 t}\right]} \quad (2.43)$$

y la transformada de Fourier, asumiendo $M(r, 0) = \frac{1}{V_p}$ donde V_p es el volumen del fluido

$$M(q, t) = \frac{1}{V_p} \int \int dr dr' \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} e^{-\left[\frac{(r-r')^2}{4D_0 t}\right]} e^{-iq(r-r')} = e^{-D_0 q^2 t} \quad (2.44)$$

También, la señal E obtenida en un experimento PGSE puede ser escrita de la siguiente

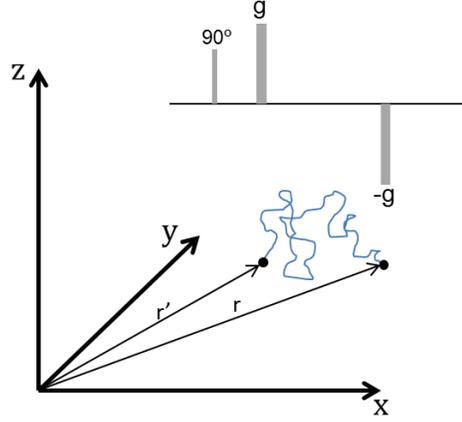


Figura 2.11: Representación conceptual de una secuencia de eco estimulado. Luego de la aplicación del segundo gradiente se formará el eco adquirido

manera:

$$E(\vec{q}, t) = \int P_S(\vec{R}, t) \times \exp[i2\pi\vec{q} \cdot (\vec{R})] d\vec{R} \quad (2.45)$$

donde $P_S(\vec{R}, t)$ es el propagador de desplazamiento promedio, o la probabilidad de que un espín tenga un desplazamiento $\vec{R} = r' - r$. \vec{q} es el vector de onda de la magnetización inducida sobre los espines por el pulso de gradiente de campo g de duración δ . La magnitud de q es $\gamma\delta g/2\pi$ donde γ es la razón giromagnética. En el límite de \vec{q} pequeño, P_S es una Gaussiana, y el eco estará atenuado por un factor $\exp(-4\pi^2 q^2 D(t)t)$, donde $D(t) = \langle [\mathbf{r}' - \mathbf{r}]^2 \rangle / 6t$ es el coeficiente de difusión dependiente del tiempo y describe movimientos aleatorios de espines dentro de un espacio poroso.

Para tiempos de difusión cortos (t chicos), la fracción de espines del fluido que sufren una restricción de movimiento por las paredes del poro es $\sim (S/V_p)\sqrt{D_0 t}$ donde S/V_p es la relación superficie, volumen del poro y $\sqrt{D_0 t}$ es la longitud característica de difusión de un espín en un tiempo t . Teniendo en cuenta esto, Mitra et al [61] calcula para tiempos cortos

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V_p} \sqrt{D_0 t} + O(D_0 t) \quad (2.46)$$

Si el efecto del aumento de relajación en los bordes del poro pueden ser despreciados,

a tiempos largos, $D(t)$ tiende a un límite asintótico de $1/\alpha$ ([62])

$$\frac{D(t)}{D_0} = \frac{1}{\alpha} + \frac{(1/\alpha - 1)\theta}{t} + O\left(\frac{1}{t}\right)^{3/2} \quad (2.47)$$

donde α es la tortuosidad del medio poroso y θ es un parámetro de ajuste con unidades de tiempo.

La aproximación de Pade hace una extrapolación entre estos dos límites, resultando en una ecuación única para el coeficiente de difusión:

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \times \frac{(4\sqrt{D_0 t}/9\sqrt{\pi})(S/V_p) + (1 - 1/\alpha)(D_0 t/D_0 \theta)}{(1 - 1/\alpha) + (4\sqrt{D_0 t}/9\sqrt{\pi})(S/V_p) + (1 - 1/\alpha)(D_0 t/D_0 \theta)} \quad (2.48)$$

Esta expresión ha sido corroborada experimentalmente como por ejemplo en experimentos con xenón y agua difundiendo en un arreglo de esferas de vidrio publicado en el trabajo de Mair et al. ([63]) como se puede ver en la Fig. 2.12 donde el ajuste de la aproximación de Pade logra ajustar a los dos diferentes límites de tiempos.

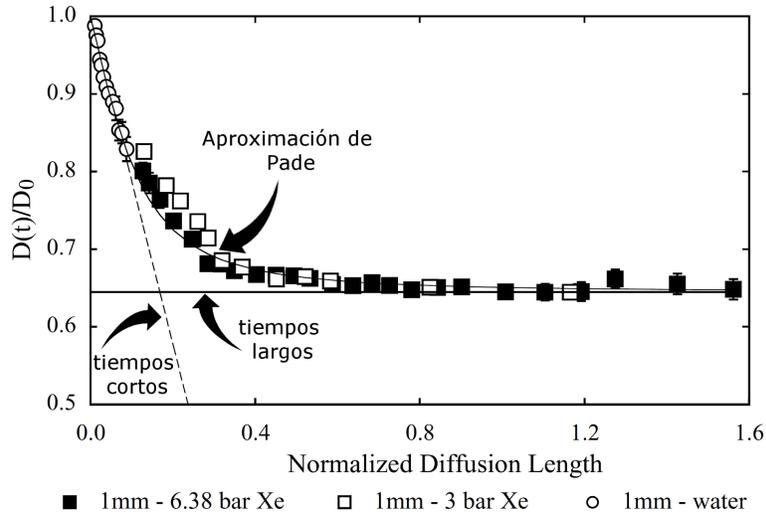


Figura 2.12: Ajuste de la aproximación de Pade a experimentos de difusión en una muestra de xenon y agua difundiendo en una matriz porosa de esferas de vidrio. Experimentos presentados por Mair et al. en [63]

A lo largo de esta Tesis se utilizan equipos que cuentan con gradientes de campo magnéticos constantes.

La presencia de este gradiente es de gran ayuda para obtener información sobre la difusión pero a su vez nos exige consideraciones adicionales en cuanto a la secuencia de pulsos utilizada y a la interpretación analítica de la señal obtenida.

En primer lugar, la secuencia de pulso utilizada es la que se muestra en la figura 2.13 en donde se aplican tres pulsos de 90° para codificar las diferencias de fase y luego un tren de pulsos de 180° para recibir la señal a través de un experimento CPMG. Notar que el gradiente de campo tienen influencia sobre la fase de los espines durante los tiempos τ_1 siendo el tiempo τ_2 el tiempo de difusión (en un experimento ideal, durante este tiempo la magnetización se encontraría en la dirección z siendo afectada sólo por la relajación longitudinal).

Como los tiempos en los que actúa el gradiente no pueden ser infinitamente cortos, no podemos despreciar la relajación transversal en estos tiempos, por lo que la ecuación que describe la magnitud de la magnetización debe ser corregida tanto por la relajación transversal durante los tiempos τ_1 como por la relajación longitudinal en el tiempo τ_2 , quedándonos:

$$M = M_0 \exp \left(-\gamma^2 G_0^2 \tau_1^2 \left(\tau_2 + \frac{2}{3} \tau_1 \right) D - \frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1} \right) \quad (2.49)$$

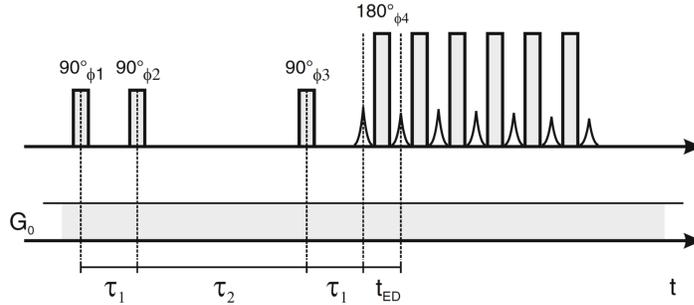


Figura 2.13: Secuencia de pulsos con gradiente de campo constante

2.3.10. Transformada Inversa de Laplace

Durante los experimentos realizados en esta Tesis, nos encontramos con el desafío de analizar decaimientos multiexponenciales, ya sea el decaimiento de la señal de RMN por relajación o por la influencia de la difusión molecular. Este desafío necesita de una herramienta matemática para poder obtener distribuciones de estos decaimientos en sistemas que tienen muchas componentes intervinientes, esta herramienta es la Transformada

Inversa de Laplace (TIL) que convierte decaimientos en distribuciones de tiempos característicos que resultan fundamentales para nuestro estudio.

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo [64]:

$$f(R) = \mathcal{L}^{-1}S(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma+i\infty}^{\gamma-i\infty} S(t)e^{RT} dt \quad (2.50)$$

donde γ es un contorno posicionado fuera de las singularidades. Como esta integral tiene un término exponencial creciente, puede llevar a soluciones numéricas divergentes y por lo tanto es un problema mal condicionado.

La transformada de Laplace pertenece a una clase de integrales conocidas como Integrales de Fredholm de primera clase [65] de la forma:

$$S(t) = \int_a^b K(t, R)f(R)dR \quad (2.51)$$

donde $K(t,R)$ es conocido como núcleo y tiene la información de las funciones que se utilizarán para realizar la inversión. Si lo que se mide en un experimento de RMN es $S(t)$ la pregunta es cómo encontrar $f(R)$. Como es un problema mal condicionado se requiere una aproximación.

Al igual que en la obtención de un espectro de RMN, dado que la señal que se mide es un vector que surge de los diferentes tiempos de adquisición, la solución $f(R)$ también será discreta y $K(t, R)$ será una matriz $N \times M$ con elementos $K_{i,j} = K(t_i, R_j)$ con lo cual la señal se puede escribir como:

$$S(t_i) = \sum_{j=1}^M K(t_i, R_j)f(R_j) \quad (2.52)$$

o matricialmente mas compacto como

$$\underline{S} = \underline{K}\underline{f} \quad (2.53)$$

De hecho, cuando se trata de una medición, debemos tener en cuenta el ruido. Por ejemplo, cada valor de $S(t_i)$ tendrá asociado un valor de ruido ϵ_i por lo que debemos escribir la señal de la forma:

$$\underline{S} = \underline{K}\underline{f} + \underline{\epsilon}_i \quad (2.54)$$

A partir de esta ecuación se podría decir que el vector \underline{f} podría encontrarse simplemente calculando \underline{K}^{-1} pero esto no se puede resolver ya que la matriz \underline{K} es mal condicionada por lo que se necesita aplicar un método de regularización.

2.3.11. Regularización de Tikhonov

Supongamos que se desea atacar el problema utilizando cuadrados mínimos para encontrar la solución f . Entonces la cantidad que se quiere minimizar es $\|Kf - S\|^2$. La regularización de Tikhonov suma el término Γf en el proceso de minimización donde el residual a minimizar ahora es $\|Kf - S\|^2 + \alpha^2 \|\Gamma f\|^2$, donde α^2 es la constante de regularización de Tikhonov. El operador Γ es elegido para favorecer la suavidad con el mínimo número de funciones, pero no es un parámetro que se pueda modificar a la hora de utilizar el algoritmo tal como es utilizado durante esta tesis. El parámetro libre que el usuario debe elegir a la hora de realizar la TIL es α .

Un aspecto a tener en cuenta es que, aunque soluciones estables cubran todo el rango temporal de interés, los datos no serán bien resueltos, esto es, que para un dado conjunto de datos y un determinado ruido, existe un límite para lo que se puede resolver. Por lo tanto es fundamental tener en mente este concepto de resolución espectral para interpretar los resultados de la transformación y no sobreentenderlos. El término de regularización que se incorpora para poder resolver el problema es crítico, debe elegirse con mucho cuidado porque puede alterar completamente los resultados.

Capítulo 3

Experimental

3.1. Equipos de RMN

A lo largo de este trabajo se han utilizado diversos equipos de RMN con diferentes tecnologías y diferentes rangos de aplicación, pero todos ellos compartiendo el mismo principio físico que detallare brevemente a continuación.

En los capítulos anteriores, cuando hablamos de RMN mencionamos la presencia de un campo magnético estático B_0 , de un campo variable B_1 y de una bobina de recepción de señal. Estos tres componentes son la base de cualquier experimento, y son las principales variables que caracterizaran a los diferentes equipos de RMN.

En primer lugar, el campo B_0 puede variar en dos aspectos básicos, en la intensidad y en la homogeneidad. Dependiendo de la intensidad los equipos de RMN son conocidos como *Equipos de Campo Alto*, cuando la intensidad de campo magnético supera las unidades de Teslas. Estos equipos generalmente necesitan de un imán superconductor, lo que conlleva a grandes gastos de mantenimiento, tanto económicos como técnicos, ya que la estabilidad de estos imanes necesitan de parámetros muy controlados, entre ellos, una temperatura de funcionamiento por debajo de los 20 K. Estos equipos, al poseer una alta intensidad, le provee al usuario una gran sensibilidad en los experimentos con una alta relación Señal-Ruido. En RMN, el valor Señal-Ruido se define como el cociente entre la intensidad máxima de la señal recibida sobre la media de la intensidad de ruido obtenido.

Por otro lado, cuando los campos magnéticos B_0 están entre las centenas de mT y los dos Teslas, los equipos se denominan *Equipos de Campo Medio*. Estos campos pueden ser producto de imanes permanentes o de electroimanes, lo que hace que estos equipos sean mucho más robustos necesitando menos mantenimiento y convirtiéndolos en aparatos más accesibles. En comparación con Equipos de Campo Alto, estos equipos ofrecen menos sensibilidad y menor relación Señal-Ruido.

Por último, los *Equipos de Campo Bajo* poseen campos magnéticos por debajo de

los mT, generalmente utilizan imanes permanentes y permiten experimentos de muy baja demanda energética con la desventaja de ser muy pocos sensibles y siendo muy susceptibles a las condiciones del entorno.

La homogeneidad de campo es el otro factor importante a tener en cuenta, y esta homogeneidad se analiza dentro del volumen sensitivo en el cual se va a exponer la muestra para los diferentes experimentos. Este volumen por lo general se lo desea homogéneo en campo magnético, es decir, que para cada punto del espacio del volumen sensitivo se tenga el mismo valor en campo magnético. Lograr esta homogeneidad es un gran desafío para los diseñadores de los equipos de RMN y mientras mayor es la intensidad de campo magnético mayor es la dificultad de lograr homogeneidad del mismo. El hecho de poseer un volumen sensitivo homogéneo permite considerar a los experimentos como una suma de experimentos sobre cada núcleo excitado dentro del equipo, ya que cada átomo estará afectado por los mismos factores.

Sin embargo, la inhomogeneidad del campo magnético puede ser utilizada en favor del usuario cuando se conoce con precisión los gradientes de campo magnético presentes dentro del volumen sensitivo. En este caso, y como ya vimos en capítulos anteriores, los gradientes de campo pueden ser usados para codificar la magnetización en función del espacio y así tener resolución espacial. Estos gradientes de campo pueden ser generados por bobinas adicionales al equipo que, a través de pulsos de corriente generaran los gradientes, o bien por la propia forma de fabricación del equipo utilizando imanes permanentes de forma tal de generar campo magnético B_0 con gradiente de campo bien definido en el volumen sensitivo.

La bobina de recepción de señal y al campo variable B_1 , están directamente relacionados, ya que este campo magnético se genera usualmente aplicando una corriente a la misma bobina que luego se usará para la recepción. Esta bobina se encuentra transversal a la dirección del campo magnético B_0 de forma tal que un pulso de corriente genera un campo en las direcciones $x - y$ como se muestra en la Fig. 3.1.

3.2. RMN en campos homogéneos

Durante esta tesis utilizamos dos equipos de RMN con campos homogéneos, uno de ellos de campo alto y otro de campo medio. El equipo de campo alto es un imán Bruker Avance II con un campo de 7.05 T. Este equipo genera su campo magnético gracias a una bobina superconductor que debe mantenerse a baja temperatura para que posea esa característica, para lo cual es sumergida en helio líquido que tiene una temperatura de ebullición a presión atmosférica de 4.22 K. Para minimizar las pérdidas de He por evaporación, el recipiente que lo contiene está aislado del exterior con una serie de cámaras concéntricas. La cámara interior contiene el imán y el helio, la siguiente vacío y una externa

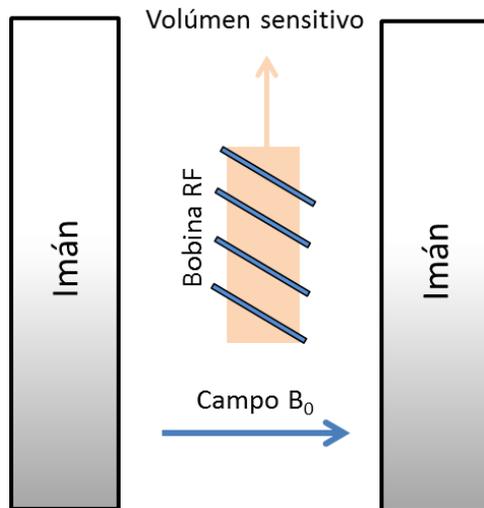


Figura 3.1: Esquema de los elementos básicos de un equipo de RMN

contiene nitrógeno en estado líquido a 77.3 K, y por último una cámara de vacío exterior.

El segundo es un equipo de campo medio, un espectrómetro Bruker Minispec mq20 de 0.5 T. Este equipo posee un imán permanente con temperatura de estabilización de 38.000 ± 0.001 °C.

En ambos equipos se utilizaron como portamuestras tubos de RMN de 10 mm de diámetro ya que el volumen sensitivo en ambos es de 10 mm de diámetro y 10 mm de alto.

3.3. RMN en campos inhomogéneos

Para realizar experimentos de difusión y para obtener información dependiente de la posición, utilizamos un equipo con un gradiente de campo magnético uniforme. Un NMR-MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer) de la empresa Magritek [66]. Esta serie de equipos entran en la categoría de equipos unilaterales ya que poseen el volumen sensitivo por fuera del equipo tal y como se muestra en la Fig. 3.3 y gracias a su motor paso a paso se puede mover el volumen sensitivo logrando diferentes penetraciones en la muestra. Esto permite que podamos colocar la muestra sobre el equipo sin tener que confinarla en un volumen pequeño a diferencia de los equipos de campo homogéneo.

El gradiente de campo magnético se genera gracias a un arreglo de imanes como se ve en la Fig. 3.3 que provoca un gradiente en la dirección y , y un campo magnético constante en el plano x - z . Las excitaciones dentro del volumen sensitivo se dan por una bobina de rf superficial que se encuentra en la parte superior del imán.



Figura 3.2: Comparación de tamaños de los dos equipos de campo homogéneo utilizados en esta Tesis

En nuestro laboratorio contamos con dos de estos equipos, denominados PM5 y PM25, donde el número nos dice cuál es la profundidad máxima de penetración en milímetros. Ambos tienen características diferentes, el primero posee un campo magnético de 0.5 T y un gradiente de campo de 23 T/m, el segundo, un campo magnético de 0.3 T con un gradiente de campo de 7 T/m. Ambos equipos son controlados por una consola Kea2 Magritek.

3.4. Relaxómetro de ciclado de fase

Como ya vimos en capítulos anteriores, realizar estudios variando la intensidad de campo magnético es de gran utilidad para obtener información sobre dinámica molecular. Para ello se utiliza un equipo de ciclado de campo (FFC: Fast Field Cycling).

En esta tesis se realizaron mediciones en un relaxómetro de campo ciclado Stellar Spinmaster FC2000, que posee un rango de frecuencia de trabajo entre los 10 kHz y los 20 MHz. Este equipo fue operado por personal del Laboratorio de Relaxometría y Técnicas especiales (LaRTe) de la FAMAF.

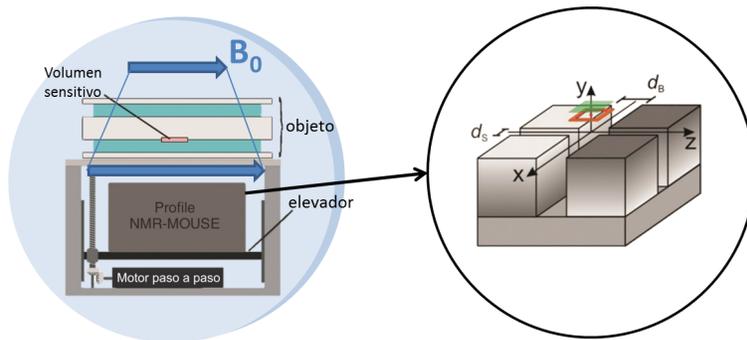


Figura 3.3: Esquema de los elementos básicos de un equipo de RMN unilateral, NMR MOUSE. A la derecha se ve un esquema del arreglo de imanes que produce el campo magnético

3.5. Software y Secuencias de Pulso

Como ya mencionamos anteriormente, las secuencias de pulso de RF son la herramienta clave para realizar un experimento de RMN. Estas secuencias de pulso son generadas a través de espectrómetros, que son los encargados de generar pulsos de diversas frecuencias según se los necesite. En esta tesis se utilizaron consolas Kea2 de la empresa Magritek con capacidad de generar frecuencias entre los 60 MHz hasta los 300 MHz. En los equipos de RMN unilateral, se utilizó el software Prospa para la creación y comunicación de las secuencias de pulso y la recepción de la señal de RMN, mientras que en el equipo Minispec se utilizó el software de Bruker para dicho fin.

Para los procesamientos de las señales de RMN y para la aplicación de las Transformada Inversa de Laplace, se utilizó el software Matlab. Con él se graficaron los decaimientos de la señal, se calcularon tiempos característicos a través de ajustes y se realizaron simulaciones de sistemas simples.

Capítulo 4

Interacciones Líquido-Matríz

Existen muchos factores que intervienen en la difusión de líquidos confinados dentro de sistemas porosos [67]. Uno de ellos es la estructura de la matriz contenedora, definida por la forma y tamaño de los poros y la interconectividad de ellos [68, 69, 70]. Por otro lado la interacción líquido/superficie puede llevar a capas de adsorción que pueden afectar su movilidad [71, 72]. Son muchos y complejos los efectos que pueden intervenir en los fluidos tales como la variación de densidad o las interacciones químicas.

De entre todas las herramientas que existen para estudiar líquidos confinados, a continuación describiremos la RMN, que surge como una de las primeras alternativas dada que no es invasiva y a su alta sensibilidad a pequeños cambios en las interacciones de los líquidos confinados con las superficies.

Para aplicar técnicas de RMN se pueden adoptar diferentes estrategias dependiendo principalmente del tamaño de poro donde se encuentra el líquido confinado. En particular, la medición del coeficiente de difusión es muy adecuada para la caracterización de materiales mesoporosos ya que la obtención del coeficiente de difusión de fluidos dentro de medios porosos brinda información sobre la relación superficie/volumen, la relaxitividad superficial o la tortuosidad del sistema [73].

En mesoporos, los líquidos a temperatura ambiente se encuentran en el régimen de movimiento rápido por lo tanto exploran los poros varias veces en lo que dura un experimento de RMN, obteniendo un coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) [74]. La comparación de D_{ef} con el coeficiente de difusión en estado Bulk (D_0) da una expresión de la tortuosidad $\tau = D_0/D_{ef}$. Entender la información que nos ofrece el valor de tortuosidad no es tarea sencilla y lo abordaremos en este capítulo.

Por otro lado, la adsorción de las moléculas de líquidos a la superficie de los poros puede ser caracterizada por mediciones de tiempos de relajación dependientes de la frecuencia de trabajo, en donde se pueden identificar dos regímenes claramente definidos: régimen de adsorción débil y régimen de adsorción fuerte [59]. Estos regímenes dependen del tiempo

de retención de las superficies, es decir, cuanto tiempo tarda en que todas las moléculas adsorbidas a la superficie sean remplazadas por moléculas provenientes del bulk dentro del poro. Este tiempo puede ser determinado por el espesor de la capa adsorbida y por los coeficientes de difusión de los diferentes entornos. El régimen débil se da cuando el tiempo entre adsorción/desorción es muy chico, y esto se da comunmente en poros grandes donde la chance de que una molécula desorbida regrese a la capa adsorbida es muy baja y la dependencia de la interacción líquido/pared es muy grande. Lo opuesto es el régimen de adsorción fuerte, donde esa chance es mas alta y corresponde comunmente a poros mas chicos.

Estos dos regímenes tienen un gran impacto en los tiempos de relajación de RMN donde un pequeño cambio en comparación a los tiempos de relajación en estado libre se espera en el régimen de adsorción débil y una gran influencia en estos tiempos se observa en el régimen de adsorción fuerte.

En líquidos en estado bulk, movimientos moleculares y difusiones rápidos llevan a tiempos de relajación largos. Cuando los movimientos moleculares se restringen, aparecen dos mecanismos de relajación, uno debido a las interacciones dipolares intramoleculares y otro debido a las interacciones con átomos en las paredes. Además, en líquidos polares confinados en mesoporos, se observa relajación debido a movimiento molecular siguiendo la topología de las paredes porosas, llamada relajación debida a difusión traslacional (RMTD), como ya se mencionó en el capítulo 2.9.

En este trabajo se analiza los diferentes líquidos, tanto polares como no polares, confinados en sistemas con poros de tamaños nanométricos y analizando los procesos difusivos y de relajación en cada sistema. Se muestran experimentos de campo ciclado, con los que se analizó la dispersión total observable para cada sistema. Además se realizaron determinaciones de la tortuosidad usando alcanos y probando que este método no es efectivo para matrices menores a los 6 nm como bien lo evidencian los trabajos publicados por Rottreau et. al en [29].

4.1. Matrices de sílica mesoporosa

Se utilizaron matrices porosas comerciales, producidas por la empresa Fuji Silysia principalmente para el uso como soporte de catalizadores. Estas matrices son esferas de sílice de 3 mm de diámetro que poseen poros internos de diversos tamaños. Trabajar con esferas de este tamaño y no más pequeñas nos permite un fácil secado superficial para poder analizar únicamente el líquido confinado dentro de los poros nanométricos. El vendedor provee información sobre su tamaño de poro interno sin especificar sobre la forma e interconexión de los mismos. Las diferentes muestras utilizadas son las denominadas Q3, Q6, Q15, Q30, donde el número especifica el diámetro de poro interno en nanómetros.

Estas muestras tienen una morfología compleja formada por redes porosas interconectadas. Recientemente se ha presentado una caracterización de estos sistemas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET). [75] Las principales características obtenidas de estos estudios se resumen en la tabla 4.1

4.1.1. Dispersión de rayos X a bajos ángulos

La técnica SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) es muy utilizada en el estudio de materiales con inhomogeneidades estructurales o electrónicas en la nanoescala. El fundamento físico de la misma tiene su origen en la dispersión Thompson. Cuando un fotón (rayo-X de alta energía impacta sobre un electrón, transformándolo en una fuente coherente de emisión de ondas secundarias en todas las direcciones.

A partir de la ley de Bragg, se entiende que, con la disminución del ángulo de dispersión, se analizan características estructurales cada vez más grandes. Se observa una señal de SAXS cuando un material contiene características estructurales en la escala de longitud de nanómetros, generalmente, en el rango de entre 1 y 100 nm.

Como en cualquier proceso de interferencia, existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión (es decir, partículas grandes muestran mayor dispersión a bajos ángulos y viceversa). Por lo tanto en el estudio de materiales de dimensiones nanométricas (1-100 nm) la dispersión a bajo ángulo (desde ángulos cercanos a 0° hasta 5°) es un proceso que contiene valiosa información.

Una de las mayores virtudes de esta técnica es el poco tratamiento previo que necesitan las muestras antes de realizar las mediciones. Las muestras utilizadas en esta tesis no necesitaron más tratamiento que un simple molido previo a los experimentos.

En la figura 4.1 se muestra un esquema de un experimento de SAXS. Un haz de rayos X monocromáticos procedente de una fuente interacciona con la muestra y produce una dispersión registrada por un detector. El patrón de dispersión se construye como la intensidad de radiación dispersada en función del ángulo de detección. Dado que el proceso de dispersión elástica está caracterizado por el intercambio de impulso entre el fotón incidente y la distribución electrónica del material, es común expresar la dependencia angular como:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (4.1)$$

en donde q es el denominado módulo del vector de transferencia de momento o vector de dispersión, λ es la longitud de onda utilizada y θ el ángulo de dispersión. Por lo tanto un patrón de dispersión se construye como $I(q)$ vs q .

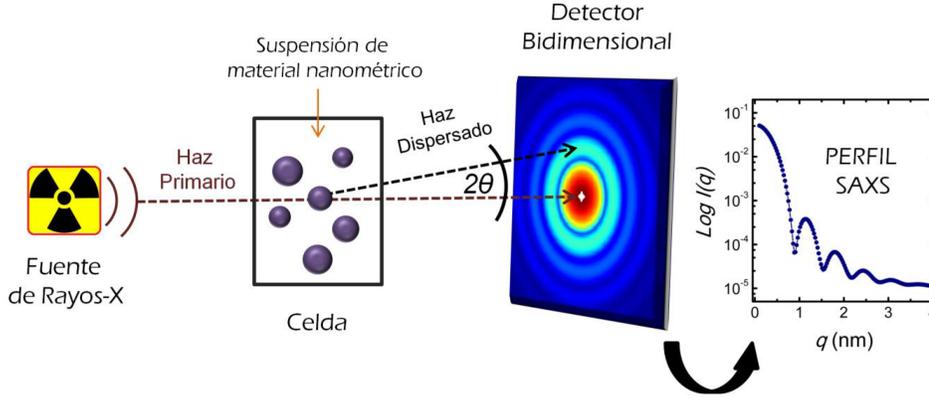


Figura 4.1: Esquema de la disposición experimental para un experimento de dispersión de rayos X

Las muestras fueron caracterizadas por SAXS utilizando un equipo XEUS 1.0 HR equipado con un detector Pilatus 100K y una fuente de rayos X microfocal ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$). La distancia de la muestra al detector fue fijada en los 1348 mm. A diferencia de materiales porosos con longitudes características bien definidas que resultan en picos de Bragg fuertes, nuestros resultados muestran el plateau característico que puede ser caracterizado por un decaimiento con ley de potencia tipo Porod para q grande ($q > q_1$) y tipo Guinier para q chico ($q < q_1$) donde la intensidad de dispersión puede ser ajustada por [76]:

$$I(q) = \frac{G}{q^s} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right) \quad (4.2)$$

$$I(q) = \frac{D}{q^m} \quad (4.3)$$

donde R_g es el radio de giro, m es el exponente de Porod y el parámetro s es el factor de forma, donde el valor $s = 0$ corresponde a esferas, $s = 1$ a varillas y $s = 2$ a láminas.

En el caso de matrices macroscópicas, la dispersión es debida a la superficie de los poros [77], donde, en caso de poros esféricos, el radio del poro es calculado como $R = R_g(5/3)^{1/2}$. La elección de un modelo Guinier-Porod, asociado típicamente a sistemas de partículas no es arbitrario. Los datos SAXS de materiales porosos presentan una estructura jerárquica dominada por la correlaciones poro-poro a bajos q y a un q intermedios por la correlación de un solo poro [78]. Como el tamaño de las muestras usadas en este trabajo son mayores a 1 mm, deben usarse valores de q muy bajos (c.a 10^{-6} nm^{-1}) para distinguir las interpartículas. Por lo tanto, la correlación que se observa en la fig 4.2, con valores

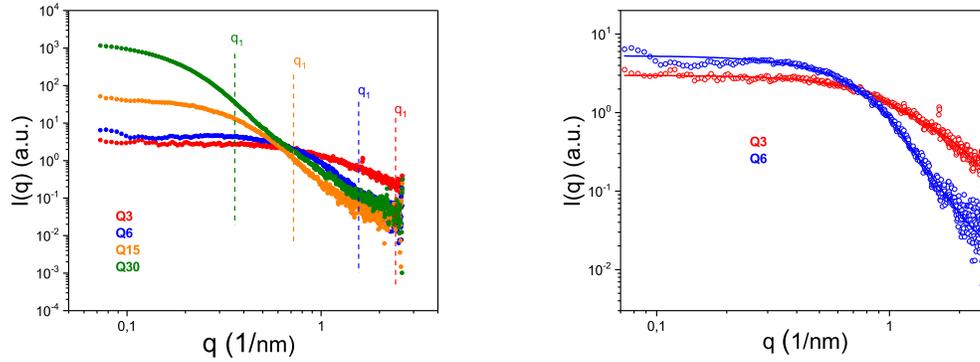


Figura 4.2: Dispersión SAX para las 4 muestras. A la derecha se muestra la dispersión para las esferas Q3 y Q6

de q_1 en el rango de $0.3\text{-}2\text{ nm}^{-1}$ necesariamente corresponde a la dispersión debido a los nanoporos.

La tabla 4.1 muestra que los valores de tamaños de poros obtenidos coinciden con los aportados por el fabricante. Adicionalmente, el bajo valor del factor de forma (s) que los poros están más cerca de ser de forma esférica que cilíndrica. Analizando las diferentes muestras de distintos tamaños de poros los experimentos muestran que no hay una diferencia en la morfología entre ellas.

Sample	$d(\text{nm})$	$d_{BET}(\text{nm})$	$d_{SAXS}(\text{nm})$	s	SA (m^2g^{-1})	ϵ
Q3	3.0	2.0 ± 0.1	3.7	0.08	540(550)	0.38 (0.30)
Q6	6.0	5.5 ± 1.5	5.6	0.03	391(450)	0.57 (0.48)
Q15	15.0	19 ± 5	12.3	0.16	188(200)	0.67 (0.66)
Q30	30.0	31 ± 5	22.8	0.32	95(100)	0.66 (0.70)

Tabla 4.1: Diámetros de poros (d) de las muestras de sílica reportado por el vendedor; Resultados del BET: Diámetro de poro (d_{BET}), Área superficial específica (SA) y porosidad (ϵ) (los datos entre paréntesis corresponden a los valores obtenidos por RMN). Resultados del SAXS: Diámetro de poro (d_{SAXS} y factor de forma (s))

4.1.2. Llenado de poros

Todos los experimentos fueron realizados con saturación completa de las muestras con los diferentes líquidos estudiados. Para esto las esferas fueron calentadas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y

sometidas a vacío para eliminar todo contenido de agua presente, luego, sin abandonar el vacío, con el uso de una tapa septum, se las sumergió completamente en el líquido y se siguió realizando vacío durante 30 minutos para garantizar el llenado total de los poros internos. Luego se retiraron del seno del líquido y se secaron superficialmente con papel tissue embebido del líquido utilizado y se colocaron en los respectivos tubos de ensayo de RMN de 10 mm de diámetro y base plana, para su medición. Para asegurarnos de que no sucedan procesos de evaporación del líquido, dentro de los portamuestras se colocó un papel húmedo con el fin de estabilizar presiones parciales.

4.1.3. Determinación de Porosidad

Un primer estudio fue el cálculo de la porosidad de las muestras estudiadas con experimentos de RMN. La porosidad de una matriz porosa esta definida como $p = \frac{V_p}{V_t}$, siendo V_p el volumen ocupado por los poros y V_t el volumen total que ocupa la matriz (V_m) y los poros que ella contiene, es decir:

$$V_t = V_m + V_p \quad (4.4)$$

Para obtener la porosidad de los sistemas, utilizamos el hecho de que la señal de RMN del líquido es directamente proporcional al volumen de líquido medido. En estos términos, la porosidad está dada por:

$$p = \frac{V_p}{V_p + V_m} \quad (4.5)$$

Se realizaron tres mediciones distintas, donde las intensidades de señal adquiridas en cada uno (S_i) se corresponden a: líquido en estado bulk (S_b), esferas completamente llenas de líquido (S_p), y esferas completamente llenas sumergidas en el líquido (S_{p+b}) (Fig. 4.3). De esta forma podemos obtener la señal de la matriz S_m como la diferencia de las señales $S_b - S_{p+b}$, quedando la porosidad expresada como:

$$p = \frac{S_p}{(S_p + (S_b - S_{p+b}))} \quad (4.6)$$

Las señales utilizadas para este cálculo fueron obtenidas mediante la determinación de M_0 con la implementación de la secuencia saturación-recuperación.

Con estos experimentos pudimos asegurar que las matrices porosas fueron llenadas completamente ya que el valor de la porosidad se condice con los valores obtenidos por medio de los experimentos SAXS y BET (Tabla 4.1)

En esta tesis se analizaron diferentes líquidos con diferentes polaridades para poder relacionar esta característica con los procesos difusivos que suceden en las matrices porosas.

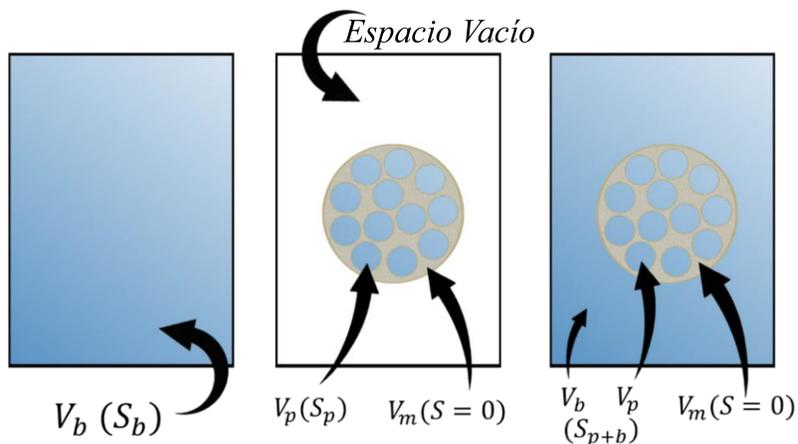


Figura 4.3: Esquema de obtención de la porosidad a través de estudios de señal de RMN

Los líquidos usados fueron: agua destilada, acetona 99.5 % (Sintorgan S.A.), glicerol 99.5 % (Cicarelli S.A.), alcohol isopropilico 99.8 % (Dorwil S.A), n-pentano 98.0 % (Dorwil S.A), ciclohexano 99.0 % (Dorwil S.A) y n-heptano 96 %

4.2. Tortuosidad

La tortuosidad de un sistema poroso está definido como los obstáculos que tiene que sortear una molécula de líquido para moverse de una posición a otra, es decir, una relación entre la distancia recorrida de una molécula libre en comparación a la distancia recorrida en ese mismo tiempo cuando está confinada. De esta manera, es un parámetro que nos da información sobre la morfología de la matriz porosa, dependiendo de la forma de los poros y de sus interconexiones. El estudio del coeficiente de difusión de un líquido dentro de una matriz porosa es una forma de conocer indirectamente las propiedades del medio contenedor.

La difusión efectiva (D_{ef}) de un líquido confinado varía en relación a su difusión en estado Bulk (D_0), y es este cociente $\frac{D_0}{D_{ef}}$ el que fue definido como la tortuosidad (α) del sistema poroso. Pero aquí hay una contradicción, ya que como hemos mencionado anteriormente, la difusión efectiva no depende únicamente de la morfología de la matriz porosa. Por ello, D'Agostino et al. [28] propone que la tortuosidad debe ser considerada como el cociente $\frac{D_0}{D_{ef}}$ determinado de alcanos, ya que estas moléculas debido a su baja polaridad carecen de interacciones con las paredes de la matriz porosa y de esa manera su autodifusión se limita únicamente por la morfología del confinamiento. En el trabajo

de D'Agostino et al [28] realiza mediciones en matrices porosas de tamaños entre los 10 y 30 nm, probando que para estos sistemas, los alcanos funcionan como prueba de la tortuosidad real del sistema. Por otra parte, Rottreau et. al [29] reporta la reducción de la difusión efectiva de alcanos en matrices de sílica con poros nanométricos, resultados que motivan a los estudios realizados en esta tesis.

4.3. Difusión Restringida

Para realizar los estudios de difusión en nuestras muestras porosas utilizamos un equipo de RMN unilateral, NMR MOUSE PM5 de Magritek GmbH, que posee un gradiente de campo estático de 23.5 T/m. El equipo trabaja a una frecuencia de 20.28 MHz para 1H . Se tomaron tajadas de 230 μm ubicadas en el centro de las esferas excitando con un pulso de radiofrecuencia cuadrado de 4.4 μs .

Los coeficientes de difusión se obtuvieron implementando la secuencia eco estimulado con detección a través de una CPMG usando 16 pasos de ciclado de fase, como se muestra en la fig. 4.4.

Aplicando esta secuencia obtenemos una señal de RMN dada por la expresión 4.7

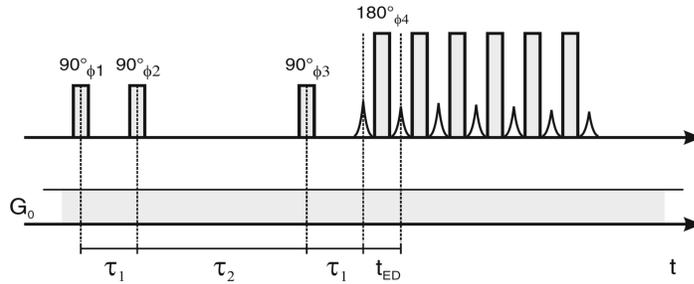


Figura 4.4: Experimento de eco estimulado para la determinación del coeficiente de autodifusión

$$S(\tau_1, \tau_2) = S_0 e^{-\gamma^2 G_0^2 \tau_1^2 (\tau_2 + \frac{2}{3}\tau_1) D - \frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1}} \quad (4.7)$$

Para la elección de los tiempos utilizados en esta secuencia se contemplaron diferentes factores. En principio, el tiempo de difusión $\Delta = \tau_1 + \tau_2$ fue elegido de tal forma que las moléculas analizadas alcancen a recorrer la dimensión de los poros en dicho tiempo. Sabiendo que el camino recorrido por una molécula con coeficiente de autodifusión D está dado por [24]:

$$L_D = \sqrt{2D\Delta} \quad (4.8)$$

y conociendo el coeficiente de difusión Bulk de los líquidos y sabiendo que los tamaños de los poros están en el rango de 3 a 30 nm, con un tiempo de difusión Δ de 10 ms nos aseguramos de que las partículas confinadas logren recorrer las diferentes matrices porosas, siendo $l_D = 50$ nm para el glicerol y $l_D = 500$ nm para el agua. Además, los tiempos τ_1 y τ_2 están relacionados directamente con los tiempos de relajación transversal y longitudinal respectivamente según la ecuación 4.7. Elegimos tiempos $\tau_1 = 8 - 38 \mu$ s para los líquidos con bajo valores de T_1 y $\tau_1 = 8 - 900 \mu$ s para los líquidos con valores de T_1 mas grandes. De esta forma, el segundo y tercer término de 4.7 puede ser despreciado a la hora de realizar los ajustes.

Para cada medición se varió el tiempo τ_1 en 32 pasos logaritmicamente espaciados. El período de detección fue realizado con la secuencia CPMG promediando 100 ecos con un tiempo de eco de 33μ s

Todos los experimentos se realizaron por triplicado, preparando diferentes muestras para cada experimento en diferentes días y todos mostraron decaimientos descritos por un solo coeficiente de Difusión según la ecuación 4.7.

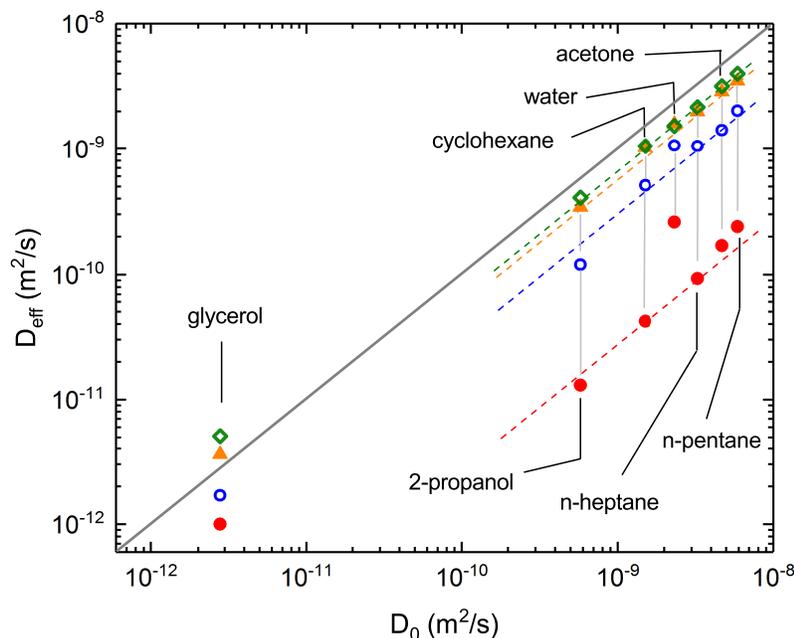


Figura 4.5: Coeficientes de difusión efectivo D_{ef} para los diferentes líquidos en relación a los coeficientes de difusión libres (D_0), para las matrices de sílica Q3(●), Q6(○), Q15(▲), Q30(◇)

La Fig. 4.5 muestra los coeficientes de difusión de los diferentes líquidos estudiados en función de los coeficientes de difusión de los líquidos en estado bulk, la línea sólida indica la relación $D_{ef} = D_0$. Las líneas de puntos son guías que corresponden a los valores $D_0/D_{ef} = 1.44, 1.65, 3.1$ y 29.4 correspondiente a los poros mas grandes hasta los mas chicos respectivamente, lo que indica que el cociente aumenta cuando los poros disminuyen su tamaño.

Se puede ver que el glicerol muestra una desviación mostrando $D_{ef} > D_0$ para las esferas Q15 y Q30. Esto fue reportado previamente por D'Agostino et al. [28] y el comportamiento fue asociado a la ruptura de los puentes hidrógeno debido al confinamiento. La ruptura de los puentes hidrógenos tienen una influencia directa en la difusión de las moléculas, haciendo que cuando se da esta ruptura, la molécula pueda moverse mas rápido.

En nuestros experimento vimos que para poros mayores a 6 nm el comportamiento es similar, obteniendo una autodifusión mayor, mientras que para los poros mas chicos la movilidad molecular se ve disminuida efectivamente.

En cuanto al resto de los líquidos, para las matrices porosas con cavidades mas grandes (Q30 y Q15) todos los datos tienen un comportamiento lineal en los gráficos log-log como se ve en la figura 4.5. En particular, $D_0/D_{ef} = 1,65$ concuerda con valores reportados precisamente en sistemas de SiO_2 con tamaño promedio de poro de 13 nm [28]. Al comparar los resultados con estudios recientes [29] en muestras con poros aislados de forma cilíndrica (SBA15) e interconectados (KIT6) en el rango de los 5 nm que mostraron valores de tortuosidad de 1.2 y 1.48 para n-heptano respectivamente nos sugiere que la morfología presente en nuestras muestras es compleja al obtener valores de $D_0/D_{ef} = 3,1$ para Q6 y $D_0/D_{ef} = 29,4$ para Q3.

4.4. Alcanos

Como ya mencionamos, estudios recientes proponen utilizar alcanos como muestra de la tortuosidad real de sistemas porosos. Dada su baja interacción con las paredes de la matriz se puede considerar que $\tau = D_0/D_{ef}$.

Por otro lado, al utilizar otro líquido, la normalización $\xi_N = (D_0/D_{ef})/\tau$ nos da un factor que influirá en la difusión (ya sea disminuyéndola o aumentándola) en comparación a moléculas no interactuantes. Se ha visto que los polialcoholes muestran una difusión aumentada en comparación con los alcanos, mientras que los alcoholes y los carbonilos presentan una difusión disminuida. Esto puede verse claramente en los líquidos confinados en la matriz Q6 en la figura 4.6, donde el valor de los tres alcanos es el mismo, mientras que la difusión se ve disminuida para el alcohol. Pero esto es distinto en el caso de líquidos confinados en la matriz Q3 donde hay un aumento monótonico de D_0/D_{ef} mientras la difusión bulk disminuye, con excepción del agua. Esta diferencia en los comportamientos de

la relación D_0/D_{eff} para los poros de 6 nm en comparación a los de 3 nm nos indicaría que la dinámica molecular bajo confinamiento es menos dependiente de la interacción químico líquido/matriz y que la morfología de la red porosa conduce el transporte molecular en los poros mas chicos (Fig. 4.6).

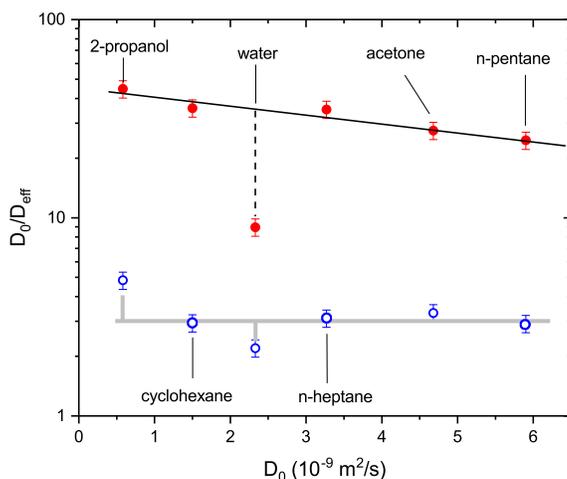


Figura 4.6: Relación entre la difusión efectiva y la difusión Bulk de los diferentes líquidos en función de los respectivos coeficientes de difusión Bulk, para matrices de sílica Q3 y Q6

Aunque las moléculas de alcanos no es adsorbida por la pared de la matriz se observa la disminución en algunos ordenes de magnitud de la difusión restringida entre los poros de 6 nm y los de 3 nm, esto es coincidente con lo reportado por Rottreau en [29] y puede ser entendido si se analiza las formas moleculares de los líquidos estudiados, donde las moléculas lineales como el n-heptano tendrán un impedimento muy distinto en comparación a la forma esférica del ciclohexano. Consideramos que, en vistas a trabajos futuros, la simulación de la dinámica molecular en estas condiciones podrán echar luz sobre estos procesos.

4.5. Relajación

Hacer análisis de los tiempos de relajación, como ya vimos anteriormente, brinda información complementaria para conocer la dinámica molecular [79]. En esta oportunidad analizamos la tasa de relajación $R_1 = 1/T_1$

La dependencia del tiempo de relajación T_1 con la frecuencia de Larmor, también llamada NMRD, fue determinada con el uso de un relaxómetro de ciclado rápido de campo Stellar Spinmaster FC2000, con frecuencia de detección a 15 MHz. Se utilizó una secuencia sin polarización previa para frecuencias mayores a 10 MHz y una secuencia con pre polarización para mediciones a menos de 10 MHz. (Fig 2.6). Cada valor de T_1 fue determinado usando 16 tiempos de espera (vd) y 4 escanes. El tiempo de relajación a 300 MHz fue medido en un equipo Bruker Avance 300 con un cabezal estándar para mediciones de muestras líquidas. Las muestras se colocaron en un tubo de RMN de 10 mm de sección de base plana.

La dispersión en la relajación debido al confinamiento ha sido caracterizada por una ley de potencia, $T_1 \propto \nu^n$, con $0 < n < 1$ estimado para un rango entre 0.1 y 1 MHz [31], donde n mayor indica un aumento en la intensidad de la interacción líquido/matriz.

La densidad espectral para la relajación mediada por difusión traslacional es:

$$J(\omega)_{RMTD} = \int_{q_{min}}^{q_{max}} S(q) \frac{2\tau_q}{1 + (\omega\tau_q)^2} dq \quad (4.9)$$

donde $S(q)$ es llamado el factor de orientación estructural que especifica la superficie topológica del medio poroso descrita por la transformada de Fourier espacial de la función correlación de superficie en términos de los modos con números de onda q . Las cantidades q_{min} y q_{max} están relacionados con las distancias de desplazamientos más largas y más cortas y con los límites de frecuencia inferior y superior $\omega_{RMTD,min} = Dq_{min}^2$ y $\omega_{RMTD,max} = Dq_{max}^2$ respectivamente, siendo D el coeficiente de difusión.

En la figura 4.7 se muestran las diferentes tasas de relajación para cuatro diferentes líquidos en las distintas matrices porosas a en función de la frecuencia de Larmor, los datos son expresados en relación a los tiempos de relajación del líquido en estado bulk.

En el caso de los líquidos no polares, como el n-heptano, el régimen de adsorción débil se puede observar claramente para las muestras Q15 y Q30, en las cuales no hay cambio de los tiempos de relajación T_1 para las diferentes frecuencias. Un comportamiento intermedio se puede observar en el n-heptano confinado en Q6, mientras que en la muestra Q3, se puede observar una fuerte dispersión. En el caso del 2-propanol, una fuerte adsorción se puede ver en todas las muestras en especial para la matriz Q3. Podemos ver también que los efectos del confinamiento son tan fuertes que a frecuencias altas tales como 300 MHz, los efectos de confinamiento siguen siendo notables.

Para el glicerol, la tasa de relajación es la menos afectada, respecto a los líquidos estudiados, debido al confinamiento, como sucede en la difusión. A frecuencias altas no se detecta efecto del confinamiento, mientras que a frecuencias bajas, un régimen de adsorción fuerte se observa para todos los tamaños de poro, pero en menor grado que para los demás líquidos.

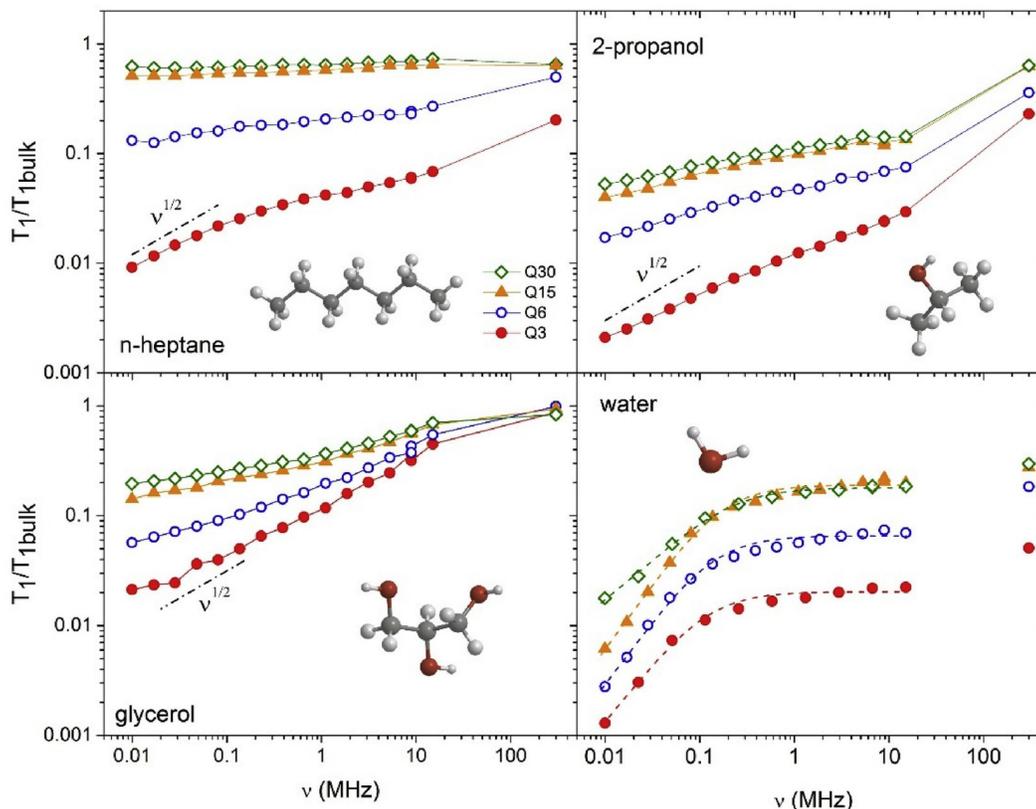


Figura 4.7: Relación de los tiempos de relajación dependientes de la frecuencia para cuatro líquidos distintos con diferentes polaridades. El comportamiento a baja frecuencia ($\nu^{1/2}$) predicho por el mecanismo RMTD se observa para todos los líquidos excepto el agua

Recientemente, Faux y McDonald presentaron expresiones para curvas de NMRD simuladas correspondientes a fluidos confinados en poros cerrados, con formas de canales, y planos. [80] Sus resultados muestran que en el caso de poros en forma de canales con sección debajo de $3 \times 3 \text{ nm}^2$, la dependencia de la frecuencia de Larmor de R_1 sigue la forma de $\nu^{1/2}$ para bajas frecuencias. Nuestros datos experimentales para glicerol, 2-propanol, y n-heptano confinados en la matriz Q3 presenta una ley de potencia cerca de $\frac{1}{2}$ en los rangos de frecuencias bajas (menores a $\sim 300 \text{ kHz}$) lo cual indica, siguiendo a los autores, una difusión siguiendo canales. Por lo tanto nuestros resultados dan evidencia de dicho mecanismo en el caso de los tamaños de poros mas chicos.

Por otro lado, cuando las moléculas de líquido son adsorbidas sobre la superficie del poro, la tasa de relajación longitudinal T_1 medida a campos magnéticos relativamente

bajos es sensitiva a procesos lentos de reorientación de las moléculas sobre la topología de la superficie. Estas reorientaciones están moduladas por los grados de libertad traslacional y da lugar al mecanismo de relajación llamado RMTD (Reorientation Mediated by Translation Displacements)

Sabiendo esto, los datos de NMRD de glicerol, 2-propanol y n-heptano fueron ajustados asumiendo que la relajación total es la suma de contribuciones de procesos dinámicos diferentes, el RMTD y el BPP (Bloembergen, Purcell, Pound). A esta última se le puede asociar las rotaciones moleculares.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,RMTD}} + \frac{1}{T_{1,BPP}} \quad (4.10)$$

donde

$$\frac{1}{T_{1,RMTD}} = A_{RMTD} \nu^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{T_{1,BPP}} = A_R \left[\frac{\tau_C}{1 + (\omega\tau_C)^2} + \frac{4\tau_C}{1 + (2\omega\tau_C)^2} \right] \quad (4.12)$$

Aquí A_R refleja la intensidad de la interacción dipolar. La Fig. 4.8, muestra a modo de ejemplo los ajustes para 2-propanol en las diferentes matrices porosas.

En la figura 4.9 se muestra el prefactor del mecanismo RMTD en función del tamaño de poro. El término A_{RMTD} , depende de la interacción residual de spin dipolo-dipolo del núcleo ^1H , promediado por la reorientación molecular local y el coeficiente de difusión. Como se esperaba, su contribución disminuye conforme el tamaño de poro aumenta.

El agua muestra un comportamiento muy diferente a los líquidos antes mencionados, por un lado, la dispersión de $T_1(\nu)$ en un rango de frecuencia menor a 100 kHz no presenta la misma ley de potencia $\nu^{\frac{1}{2}}$. Nuestros datos muestran un comportamiento similar al observado por Korb en [81] Por lo tanto nuestros datos fueron ajustados usando la aproximación presentada por el autor:

$$\frac{1}{T_{1,superficie}} = A[J_{superficie} + 4J_{superficie}(2\omega_0)] \quad (4.13)$$

$$J_{superficie} \propto \tau_A \left[\sqrt{\frac{\omega_0}{\omega_A}} + \frac{\omega_0}{\omega_A} + \frac{1}{2} \frac{\omega_0^{3/2}}{\omega_A} \right]^{-1} \quad (4.14)$$

donde $J_{superficie}$ es la densidad espectral a frecuencia de Larmor ω_0 y el factor A refleja la intensidad de las interacciones dipolares de los protones del agua. $\omega_A = \delta^2/(2D\tau_A^2)$ es una frecuencia característica relacionada con la difusión del agua bulk (D).

Los tiempos de correlación promedio τ_A fueron de 35 ns para los sistemas Q3 - Q15. Para la matriz Q30 este tiempo de residencia disminuye a 8 ns. Como este mecanismo de

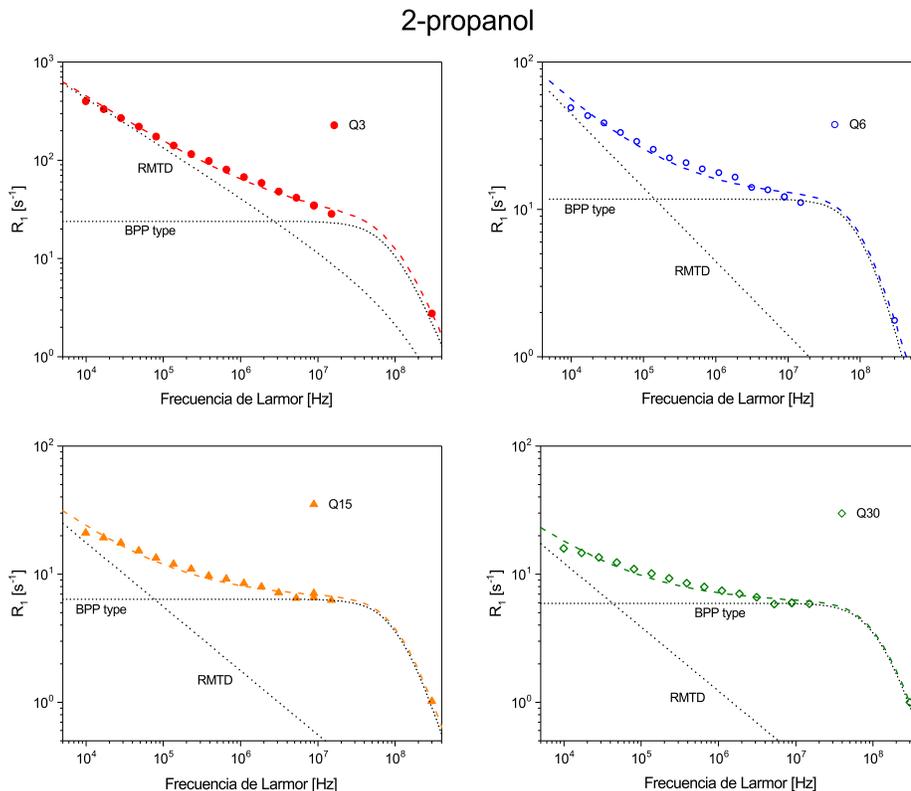


Figura 4.8: Ajuste de la NMRD correspondiente al 2-propanol. Se muestran las contribuciones al ajuste total de las funciones RMTD y BPP

relajación es responsable de la dispersión a baja frecuencia, solo los datos experimentales menores a 10 MHz fueron usados para estos ajustes.

4.6. Dispersión total observable (TOD)

Adicionalmente, se utilizó un parámetro recientemente introducido por Ward-Williams et. al. [31] que consiste en calcular la dispersión total observable (*Total observable dispersion* TOD), definida como la diferencia en las tasas de relajación a 10 kHz y 10 MHz. Se utiliza el límite de 10 MHz ya que se ha demostrado que es un valor fiable en el que la dispersión de líquidos Bulk no se ve afectada por la presencia de oxígeno disuelto [82].

Como se mostrará mas adelante, se pudo ver que la TOD aumenta cuando aumenta la polaridad del líquido confinado en la misma matriz porosa, lo que es consistente con

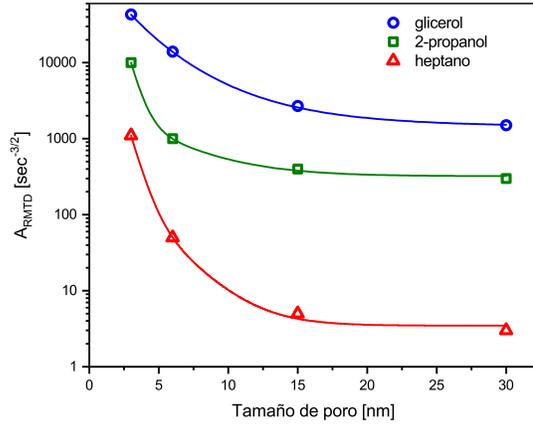


Figura 4.9: ARMTD obtenido de los ajustes de relajación en función de los tamaños de poro

la idea de que la polaridad es un buen indicador de la fuerza de enlace de los líquidos interactuando con superficies polares.

En la tabla 4.2 se presentan los valores de las TOD para los diferentes líquidos. Los valores de polaridad de los solventes corresponden a la escala definida por Dimroth y Reichardt [83] quienes usan la absorción visible solvatocrómica del piridinio Colorante N-fenolato como prueba molecular para definir empíricamente una polaridad relativa, E_N . Además los autores introducen un valor adimensional E_T^N usando TMS ($E_T^N = 0$) y agua ($E_T^N = 1$) como referencias, así:

$$E_T^N = \frac{E_N(\text{solvente}) - E_N(\text{TMS})}{E_N(\text{agua}) - E_N(\text{TMS})} \quad (4.15)$$

Se analiza en primer lugar el comportamiento del agua, ya que la misma se comporta de manera diferente al resto de los líquidos utilizados.

El agua dentro de los poros puede ser dividida en tres tipos, agua adsorbida, agua bulk, y agua intercambiando entre estos dos tipos. La tasa de relajación mas grande corresponde al agua adsorbida donde el tiempo de correlación es 5-6 ordenes de magnitud mas largo que para el agua bulk.

Para calcular la contribución a la tasa de relajación del agua adsorbida, debe tenerse en cuenta la relación superficie/volumen. Por lo tanto al duplicar la dimensión de los poros (de Q3 a Q6) el valor TOD disminuye aproximadamente en un factor dos. De la misma manera, TOD para Q15 está cerca a un quinto del Q3. A medida que aumenta el tamaño de poro (Q30) esta relación cambia ya que la contribución de la tasa de intercambio es

Líquido	E_T^N	TOD(s^{-1})			
		Q30	Q15	Q6	Q3
Agua	1.00	23	72	160	330
Glicerol	0.81	94	145	420	1200
2-propanol	0.55	9.9	14	37	360
Acetona	0.36	2.6	4.5	5.5	110
n-heptano	0.01	0.1	0.2	1.7	46

Tabla 4.2: Dispersión observable total (TOD) en función de los tamaños de poros

menos significativa que la del bulk y la capa adsorbida.

La dependencia de los demás líquidos con el tamaño de poro y la polaridad puede verse en la figura 4.10. Un comportamiento similar se observa en el TOD que aumenta sistemáticamente con la polaridad del líquido. Lo novedoso de estos resultados es la variación relativa del TOD con el tamaño de poro. Para líquidos confinados en cavidades grandes (Q15 y Q30) se observan cambios en el TOD de tres órdenes de magnitud.

Una explicación posible para estos fenómenos es que aparece un aumento de las interacciones dipolares intramoleculares debido a la movilidad restringida, y eso disminuye los tiempos de relajación. Este efecto fue observado en alcanos de cadenas largas al aumentar la viscosidad del sistema. Por otro lado, esto puede ser debido a un incremento en la interacción dipolar con los grupos silanoles de las paredes. Esto fue recientemente observado por Gizatullin et al. [84] en rocas reservorios de petróleo con tamaños de poro en el orden de micrómetros. Ese proceso consiste en la deposición de asfaltenos en la superficie del poro, incrementando la densidad de grupos OH en la superficie. Los NMRD mostrados en ese trabajo presentan una fuerte dispersión para alcanos debido a la interacción con superficie orgánica. Esto nos lleva a asumir que un comportamiento similar está presente en los sistemas utilizados, es decir, el aumento de excursiones de moléculas con las superficies del entorno puede producir relajación debido al aumento de la interacción dipolar del líquido con la matriz. Cualquier explicación de estas es válida. O una combinación de ambas, el echo es que la medición de la relajación junto con los datos sobre la difusión, indican que la estrategia de D'Agostino et al. [28] de usar alcanos como una medida de la tortuosidad geométrica real no puede ser aplicado a poros de sílica con tamaños menores a 6 nm. Una observación similar fue presentada por Rottreau et al. [29], donde los autores proponen que en ese rango de tamaños de poro se presenta una difusión Knudsen, una difusión que ocurre cuando la longitud de escala de un sistema es comparable o más pequeña que el camino libre medio (L_D) de las partículas involucradas [85]. Si bien, ese podría ser el caso, nosotros consideramos que es más probable que lo observado sea producto del aumento de las interacciones dipolares.

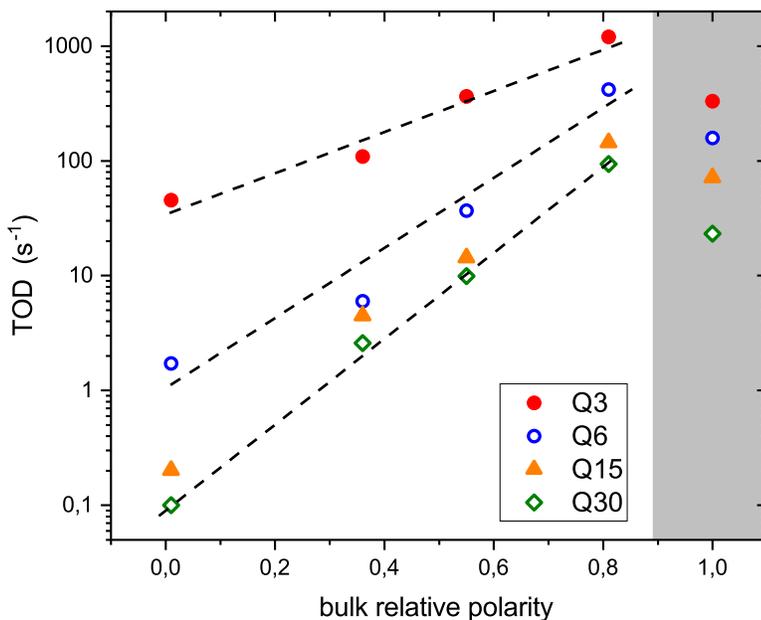


Figura 4.10: Dispersión total observable en función de la polaridad de los líquidos en estado bulk. El cambio en las 'pendientes' son un buen indicador de que con el aumento del confinamiento, las propiedades estructurales de la red porosa se hacen más relevantes que las interacciones líquido/superficie

4.7. Conclusiones

A través de los experimentos con líquidos confinados en matrices de sílica, se hizo un análisis de los coeficientes de difusión y en la dependencia de los tiempos de relajación con la frecuencia de trabajo. Se vio que para los poros más grandes, la interacción de los líquidos con las paredes controlan los coeficientes de difusión, y así definen las mediciones de la tortuosidad del sistema.

Mostramos que para tamaños de poros menores a 6 nm los alcanos no pueden ser utilizados como prueba de la tortuosidad real, y que este parámetro estructural no puede ser determinado por RMN independientemente del líquido analizado.

De nuestros resultados de relajación, pudimos observar que la interacción superficie/líquido, medida utilizando la TOD es principalmente conducida por la polaridad del líquido para los poros mayores a 10 nm, mientras que la polaridad es menos influyente para poros más chicos. Esto indica que conforme el confinamiento aumenta, las dinámi-

cas moleculares es conducida por las estructuras de las redes porosas. En este sentido la tortuosidad real del medio poroso es válido solo para cierto tamaño de poro, y en confinamientos superiores los alcanos no pueden contribuir al conocimiento de este parámetro.

Capítulo 5

Evaporación en sistemas modelos

Como ya se mencionó anteriormente, el secado de materiales porosos tiene gran interés en la industria. Hace ya mucho tiempo Pei et. al presentaron que los procesos de secado son los que mas energía consumen en la industria [86]. Sus aplicaciones están presentes en muchas ramas de la producción, como el secado de papel, de maderas [87] [88], en la industria textil o en la alimentaria [89] o farmacéutica. También en procesos de impacto ambiental como la captura de desechos gaseosos en suelos [90] como también en la recuperación de hidrocarburos volátiles de yacimientos de petróleo subterráneos por inyección de gas [91] [92]. Por ello estudiar procesos de evaporación en sistemas porosos resulta de gran interés.

Antes de introducirnos en el estudio de evaporación de líquidos en sistemas naturales, se realizaron experimentos en muestras con características controladas en cuanto a porosidad, tamaños de poros e interconectividad como se contará a lo largo de este capítulo.

5.1. Estudios preliminares

Para entender como afecta el confinamiento de líquidos a los experimentos de relajación en los equipos de RMN que se utilizan durante esta tesis, se realizaron estudios preliminares en muestras modelos.

Se prepararon muestras con dos tipos de esferas de sílica de diferentes características. Esferas de 3 mm de diámetro con poros internos de 15 nm de diámetro (Q15) y esferas de 150 μm de diámetro con poros internos de 3 nm de diámetro (q3). Estas esferas producidas por la empresa Fuji Silysia tienen como uso convencional el soporte de catalizadores y los valores de tamaño mencionados son proporcionados por el vendedor. Estas esferas fueron saturadas completamente con agua destilada, llevadas al vacío durante un día y posteriormente sonicadas y desgasificadas con un sonicador BRANSON 2510. Luego fueron colocadas en diferentes portamuestras según el equipo utilizado. Para el equipo

de campo homogéneo Minispec, se utilizó un tubo de RMN de base plana de 10 mm de diámetro, mientras que para el equipo de RMN unilateral, (MOUSE PM5) fueron utilizados frascos de 12 mm de diámetro.

El objetivo de estos experimentos fue el de conocer como afectan los distintos confinamientos a las distribuciones de tiempo de relajación transversal en dos diferentes equipos de RMN, un equipo de RMN unilateral de frecuencia de trabajo de 20 MHz de frecuencia de ^1H (MOUSE PM5) y un equipo de campo homogéneo de frecuencia de trabajo 20 MHz (Bruker Minispec mq20). Para ello, medimos en los dos equipos la relajación transversal T_2 de tres muestras distintas, en primer lugar las diferentes muestras saturadas con agua destilada (q3 y Q15), y por último una mezcla de las dos muestras juntas. Para la realización de los experimentos con la muestra conjunta, en el equipo de RMN unilateral solo se colocaron las dos muestras sobre el volumen sensitivo de los equipos, mientras que para el Minispec se colocaron las diferentes esferas separadas por una barrera de teflón como se muestra en la imagen 5.1.

La elección de estas muestras fue para poder tener conocimiento preciso de los tamaños de poros y la porosidad de las muestras. Como todas las esferas son de sílica, se considera homogénea la composición y nos permite un análisis basado en las características morfológicas del medio poroso.

En ambos equipos se implementó la secuencia CPMG, en el caso del Minispec se utilizó un tiempo de eco de 500 μs y se adquirieron 7500 ecos mientras que en el MOUSE PM5 se utilizó tiempo de eco de 33 μs y se adquirieron 7000 ecos.

Además, para ver como afecta la difusión en los equipos MOUSE, realizamos el mismo experimento variando el tiempo de eco.

Tanto la porosidad como los tamaños de poros de nuestras muestras dependen del empaquetamiento de las esferas que la componen. [93]. En relación ello no podemos asegurar con rigurosidad la disposición que tendrán las esferas dentro de nuestra muestra, pero si podemos asegurar que gracias a los procesos de sonicado el empaquetamiento se optimiza para que las esferas ocupen el mayor espacio posible (Disminuye la porosidad). De [93] podemos tener una predicción aproximada de lo que serán los entornos porosos de nuestras muestras. En principio la conjetura de Kepler enuncia que el empaquetamiento óptimo será a través de un empaquetamiento fcc proporcionando una porosidad del 26 % mientras que trabajos posteriores [94] mostraron que los arreglos de esferas podían optimizar su densidad llegando a una porosidad del 22 %. Haciendo un promedio entre estos datos podemos aproximar nuestras muestras a matrices en donde los poros inter esferas será un 25 % del tamaño de las esferas que los forman. De esta forma para el empaquetamiento con esferas q3 tendremos poros de aproximadamente 37 μm mientras que para la Q15 poros interesferas de aproximadamente 750 μm . Así las muestras individuales tendrán dos entornos diferentes (poros internos mas poros interesferas) y las muestras conjuntas tendrán cuatro entornos diferentes.

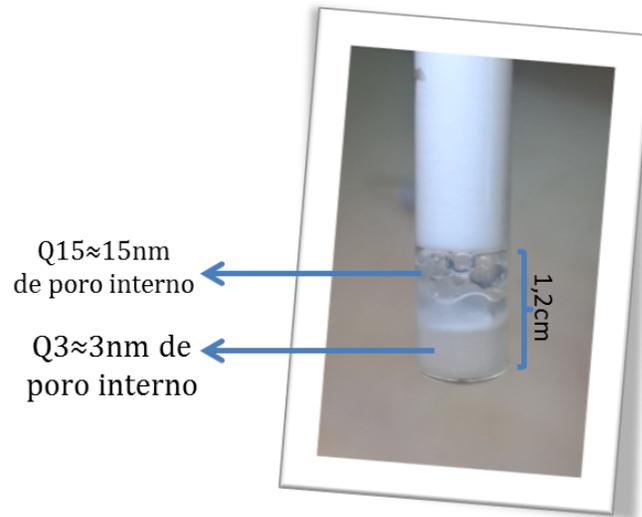


Figura 5.1: Muestra conjunta de las dos esferas Q15 y q3 separadas por barrera de teflón para medir en equipo Minispec. Los poros entre esferas tienen un tamaño aproximado de $37 \mu\text{m}$ para la muestra q3 y de $750 \mu\text{m}$ para la Q15

5.1.1. Relajación en sistemas q3 y Q15

En primer lugar se realizaron los experimentos sobre la muestra q3 en el equipo de campo homogéneo Minispec. Las distribuciones de tiempos de relajación luego de aplicar una TIL al decaimiento de la señal nos muestran tres distribuciones distintas, una alrededor de los 3 ms, otra alrededor de los 100 ms y una más en 1000 ms (Fig. 5.2). A estas tres distribuciones se las asocia con tres entornos diferentes en la muestra, el tiempo mas chico corresponde al agua confinada en los poros de tamaño nanométricos, el tiempo de 100 ms al agua confinada entre las esferas micrométricas mientras que el tiempo mas largo fue asociado a agua libre en la superficie que no fue removida completamente. Estas asociaciones se realizan sabiendo que la relajación transversal esta asociada directamente a la relación entre la superficie y el volúmen a través de la expresión [95]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho \frac{S}{V} \quad (5.1)$$

y si bien, la relaxitividad ρ varía segun el confinamiento, y más aún para confinamientos nanométricos como ya vimos en el capítulo anterior, se pueden distinguir en las distribuciones diferentes tiempos que pueden ser asociados a diferentes tamaños de poros.

El tiempo característico T_{2B} refiere al tiempo de relajación transversal para el líquido en estado Bulk. Para agua destilada en el equipo Minispec el valor es de $T_{2B} = 2040$ ms. Notar que el tiempo correspondiente al agua superficial si bien se encuentra cerca del valor de T_{2B} , no es el mismo, ya que esta agua forma una capa fina que se encuentra condicionada por la superficie de la muestra.

En el caso de la muestra Q15 también se puede ver tres distribuciones de tiempos de relajación. En este caso, al igual que en la q3, el agua confinada en los poros nanométricos muestra un tiempo de relajación mas corto (50 ms), mientras que el agua interesferas da una distribución alrededor de los 450 ms y los tiempos mas largos son asociados a agua libre en la superficie.

Notar que al ser mas grandes, tanto las esferas (por lo tanto poros interesferas) como también los nanoporos, todos los tiempos de las distribuciones obtenidas para la muestra Q15 son mayores en comparación con la muestra q3.

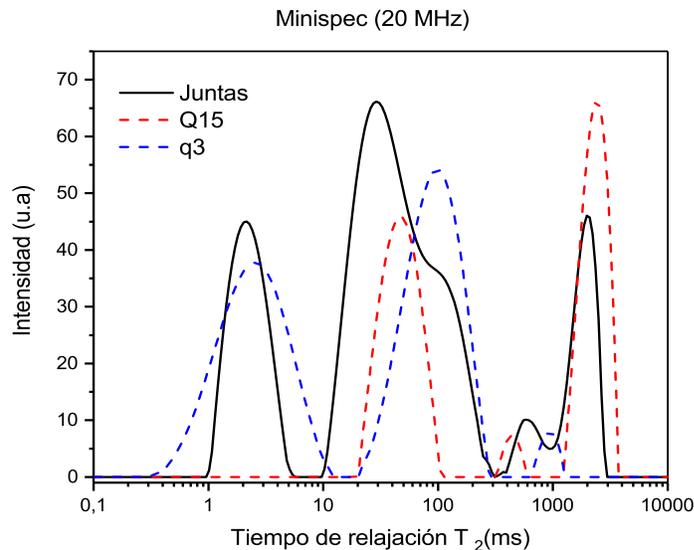


Figura 5.2: Tres distribuciones de tiempos de relajación para las muestras q3(línea azul de puntos), Q15(línea roja de puntos) y la muestra en conjunto (línea negra sólida). Se puede ver la correspondencia de los diferentes entornos en la muestra conjunto

5.1.2. Relajación en sistema conjunto

Al realizar el mismo experimento pero esta vez con los dos sistemas en conjunto se puede ver claramente que se obtiene una distribución que es la suma de las contribuciones de cada entorno, sin perder ningún tipo de información (Fig 5.2) en cuanto a los diferentes entornos de confinamiento presentes en la muestra. En este caso, se ven 5 distribuciones de tiempos de relajación, dos de ellas correspondientes a los dos entornos distintos de la muestra q3, los otros dos respectivos a la muestra Q15, y la última distribución de tiempo largo se corresponde a agua libre en la superficie que no se removió completamente. La correspondencia con los valores de las muestras por separado posee una diferencia ya que cada una de las muestras medidas es distinta a las utilizadas para la muestra conjunto y las distintas preparaciones de las muestras introducen una dispersión en los tiempos de relajación.

De esta forma, con un simple experimento de relajación transversal se pueden conocer los diferentes entornos presentes en las muestras, sin importar que dos de esos entornos tengan dimensiones espaciales muy parecidas en dimensiones nanométricas.

5.1.3. Relajación en equipo de RMN unilateral

Los mismos procedimientos se realizaron en el equipo de RMN unilateral, con la ventaja de que en estos equipos la muestra conjunta consiste en colocar las dos muestras sin ninguna preparación adicional. A diferencia de los experimentos en el equipo Minispec, en el MOUSE existe un gradiente de campo magnético constante que interviene directamente en la relajación. Este gradiente influye en la señal de RMN según la expresión [38]:

$$S(t_E) = A \exp \left[- \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{12} (\gamma G_0 t_E)^2 D \right) m t_E \right] \quad (5.2)$$

donde t_E es el tiempo de eco utilizado, G_0 la amplitud del gradiente estático y D el coeficiente de difusión. Notar que los entornos mas confinados disminuyen el valor de D efectivo (como fue explicado en el capítulo anterior) por lo tanto tendrán menos influencia del gradiente en el decaimiento de la señal. Nuevamente en los diferentes experimentos de relajación se pueden identificar la presencia de diferentes entornos dentro de las matrices porosas.

Como en estos equipos la medición se realiza sobre una tajada interna de muestra de $350 \mu\text{m}$, el agua libre que no es removida de la superficie no influye en los resultados de los tiempos de relajación obtenidos. Por ese motivo, al realizar la Transformada Inversa de Laplace solo se ven dos distribuciones de tiempos de relajación distintas en cada muestra, una de ella correspondiente al poro interno y otro al poro inter esfera. (Fig. 5.4). Para el empaquetamiento con esferas q3 se le asignó a los poros internos un tiempo de 4 ms

y a los poros inter esferas un tiempo T_2 de 46 ms, mientras que para el de esferas Q15 los tiempos resultantes fueron de 30 ms y 70 ms para los poros internos e inter esferas respectivamente. Se puede ver en este caso que la intensidad de la muestra conjunta es la suma de las muestras individuales, eso se debe a que en este caso la medición se realiza sobre las dos muestras colocadas ambas sobre la superficie de trabajo.

También se realizó una medición del empaquetamiento q3 variando el tiempo de eco. Se realizó una nueva medición con $T_E = 67 \mu\text{s}$ y las diferentes distribuciones se muestran en la figura 5.3 . En ella se puede ver claramente como la variación del tiempo de eco afecta los tiempos de relajación haciéndolos mas chicos según la ecuación 5.2

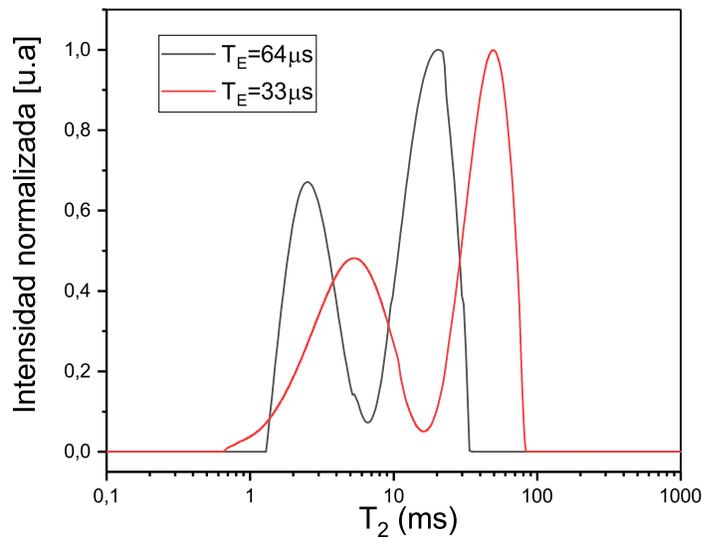


Figura 5.3: Distribuciones de tiempos de relajación para la muestra q3 utilizando dos tiempos de eco distintos ($33 \mu\text{s}$ y $67 \mu\text{s}$)

Se puede ver que en las distribuciones para ambas muestras, los valores de los tiempos relacionados al poro interesfera se acercan a los poros internos en relación a lo obtenido en el Minispec. Esto es debido a que la presencia de los gradientes afectan en mayor medida a los poros mas grandes y por eso tiene mas influencia en los tiempos de relajación mayores. En la Fig. 5.4 se puede ver que la muestra conjunta presenta una distribución ancha en los tiempos alrededor de los 50 ms lo que dificulta percibir la presencia de los diferentes confinamientos presentes.

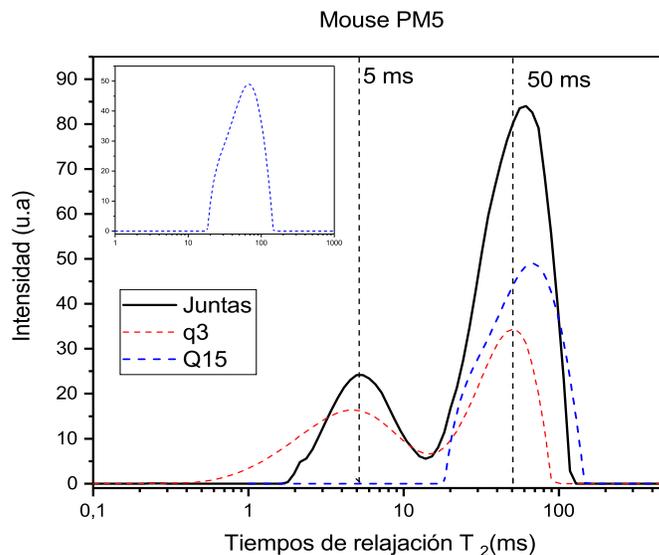


Figura 5.4: Tres distribuciones de tiempos de relajación para las muestras q3 (línea roja de puntos), Q15 (línea azul de puntos) y la muestra en conjunto (línea negra sólida). Se pueden notar dos distribuciones en los tiempos largos para la muestra conjunta mientras que en esta muestra no se puede diferenciar los diferentes entornos presentes

5.1.4. Experimentos en 2 dimensiones

En cuanto al análisis de la muestra conjunta, si no se tuviese conocimiento sobre la composición de ella, sería imposible visualizar la presencia de dos entornos diferentes de los poros nanométricos sólo con un experimento de relajación transversal en este equipo ya que al acortarse los tiempos de relajación correspondientes al poro inter esfera de la muestra Q15 se superponen en la TIL con los demás tiempos de relajación.

Una opción para afrontar esto es repetir el experimento la cantidad de veces necesarias para que realizando promedios se pueda lograr disminuir el ruido de la señal y así obtener una TIL mejor resuelta, pero eso implica que nuestros experimento lleven mucho tiempo. Por eso, aprovechando la presencia del gradiente de campo magnético con el cual se pueden realizar experimentos para determinar el coeficiente de difusión como ya vimos anteriormente, se realizaron experimentos 2D, en el que se mezclan experimentos de difusión con la obtención de los tiempos de relajación transversal T_2 . Se aplicaron secuencias PGSE con detección CPMG donde se adquirieron 8000 ecos con un tiempo de eco de $33 \mu s$. De esta forma como la difusión sensa de manera muy eficiente la diferencia de entornos, se puede conseguir información de la presencia de diferentes poros nanométricos.

La secuencia PGSE, como ya se vio en la sección 2, consta de la aplicación de dos pulsos de 90° separados por un tiempo de codificación τ_e como se ve en la figura 2.13. Luego de un tiempo de difusión Δ otro pulso de 90° vuelve la magnetización al plano donde puede ser adquirida (En este caso con una secuencia CPMG). Los valores de los tiempos elegidos para estas muestras fue de $\Delta = 10$ ms y τ_1 desde 0.014 a 0.4 ms. La elección del tiempo de difusión fue determinada por el camino libre medio de una molécula de agua en dicho tiempo ($l_D = 3 \mu\text{m}$), distancia suficiente para que una molécula recorra efectivamente los poros internos. En cuanto a los tiempos τ_1 fueron elegidos de forma tal que los términos de 2.49 sean despreciables.

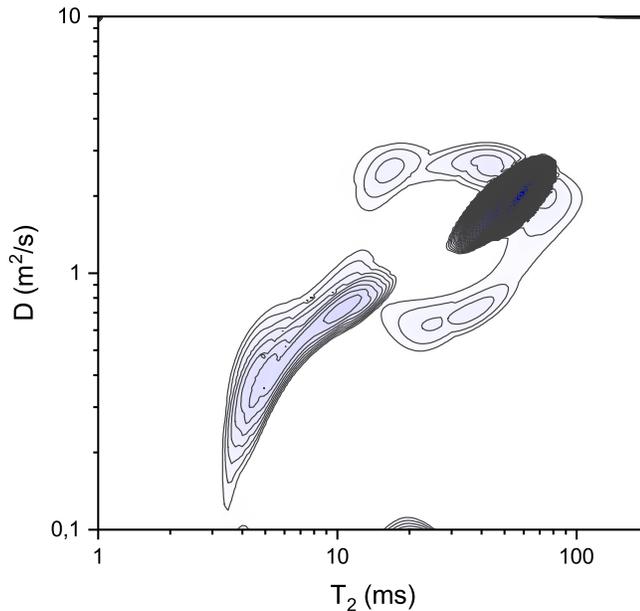


Figura 5.5: Muestra conjunta de las dos esferas Q15 y q3 separadas por barrera de teflón para medir en equipo Minispec. Las superficies del gráfico para tiempos menores a 20 ms muestran la presencia de dos entornos con diferentes coeficientes de difusión

Los datos obtenidos fueron procesados con una transformada inversa de Laplace en dos dimensiones obteniendo el gráfico que se puede ver en la Fig.5.5 . En el se pueden ver las diferentes distribuciones de tiempos de relajación en correspondencia con los diferentes coeficientes de difusión presente en la muestra. El gráfico muestra una distribución alrededor de los 60 ms y los $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Esta distribución corresponde al agua en las dos

interesferas. Por otro lado, a tiempos menores de 20 ms si se puede ver la presencia de dos distribuciones distintas correspondientes a dos coeficientes de difusión bien diferenciables ($0,33 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ correspondiente a un tiempo T_2 de 4.3 ms y $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/(\text{s})$) a un tiempo de 13 ms

Por lo tanto podemos decir que al restringirse la difusión por el confinamiento en tamaños nanométricos, se puede ver claramente la presencia de dos entornos distintos en los tiempos de relajación chicos.

De esta forma se pudo estudiar los diferentes entornos de confinamiento analizando las distribuciones de tiempos de relajación transversal T_2 , tanto en el equipo de campo homogéneo Minispec, como en el equipo con gradiente de campo MOUSE PM5. Se puede concluir que el efecto de los gradientes en el equipo de RMN unilateral tiene una influencia directa sobre los tiempos de relajación transversal mas grandes haciendo que los tiempos obtenidos en el MOUSE PM5 sean mas cortos pero sin perder información sobre los diferentes entornos presentes en las muestras. Los experimento en 2D en el equipo de RMN unilateral brinda información sobre los confinamientos a dimensiones nanométricas que permiten la discriminación de poros de dimensiones nanométricas. Esto permite trabajar en este equipo en el cual la muestra se prepara de una manera mas sencilla y sin perder información del sistema.

5.2. Evaporación en sistemas de porosidad controlada

5.2.1. Preparación de las muestras

Es de gran interés para la industria del petróleo estudiar el confinamiento de líquidos en las distintas rocas de los yacimientos. Pero como veremos en capítulos siguientes, los sistemas porosos presentes en estas rocas poseen una gran complejidad en cuanto a las distribuciones de tamaños de las matrices como también en las diferentes composiciones que llevan a diferentes interacciones entre el líquido confinado con las paredes que lo contienen. Esta complejidad resulta en una gran dificultad para asociar los resultados que provee la RMN a los diferentes factores de interés. Por ello, en este capítulo, se realizaron experimentos de relajación por RMN y de procesos de evaporación sobre muestras de tamaños de poros controlados.

Para eso utilizamos matrices compuestas de esferas de sílica de diferentes tamaños. Estas esferas, fabricadas por la empresa Fuji Silysia, utilizadas comúnmente como soporte de catalizadores, tienen diferentes tamaños, y algunas de ellas tienen poros internos de dimensiones nanométricas. La tabla 6.1 resume las características ofrecidas por el vendedor de las diferentes esferas utilizadas para nuestro trabajo.

Nombre	Diámetro(μm)	Poros interno (nm)
q3	75-150	3
q10	75-150	10
P10	40	10
GB150	150-200	-
GB100	<100	-

Tabla 5.1: Diferentes tamaños de esferas de silica utilizadas para crear las muestras

Los empaquetamientos de las esferas se realizaron en portamuestras de teflón de forma cilíndrica de 1 cm de alto por 3 cm de diámetro. Las esferas (que por su tamaño tienen apariencia de polvo) se colocaron en el portamuestra y se saturaron completamente con agua destilada. Luego, para asegurar que el agua llenara cada espacio inter-esfera e intra-esferas, en el caso de aquellas que tienen poros internos, se sometieron a vacío donde permanecieron por el término de 48 hs. Luego para conseguir un mejor empaquetamiento, el portamuestra se colocó en un sonicador BRANSON 2510 donde se le realizó una desgasificación por 30 minutos y una sonicación también por 30 minutos. Se pudo ver, analizando la señal de RMN de una muestra sonicada y una sin sonicar, que el proceso llevado a cabo en el sonicador es fundamental para conseguir el mejor empaquetamiento posible. Como se muestra en la Fig REF, los espectros de la muestra sin sonicar dejan ver la presencia de agua libre mientras que la muestra sonicada presenta menos intensidad de señal (menos agua). Por último, con un papel tisue embebido en agua se quitó el agua superficial que se encontraba en exceso. Posteriormente se selló para que no inicie ningún proceso de evaporación.

5.2.2. Estudios de relajación y determinación de la porosidad

Se realizaron experimentos de relajación T_2 en el equipo NMR MOUSE PM 25 de las muestras completamente saturadas con agua. Estos experimentos fueron realizados a altura media de las muestras. Se implementó la secuencia CPMG con la cual se obtuvieron los decaimientos de la señal que luego de realizarle una transformada inversa de Laplace nos brindó información sobre las diferentes distribuciones de tiempos de relajación presentes en las muestras. También se realizaron experimentos de relajación en el equipo Minispec. En ambos equipos se implementó la secuencia CPMG para la determinación de los tiempos de relajación.

Analizando estas distribuciones para las distintas muestras se puede ver claramente que la presencia de los poros internos se evidencian en una distribución de tiempos de relajación a valores de T_2 chicos (Fig. 5.6). Por otra parte, las esferas de mayor tamaño

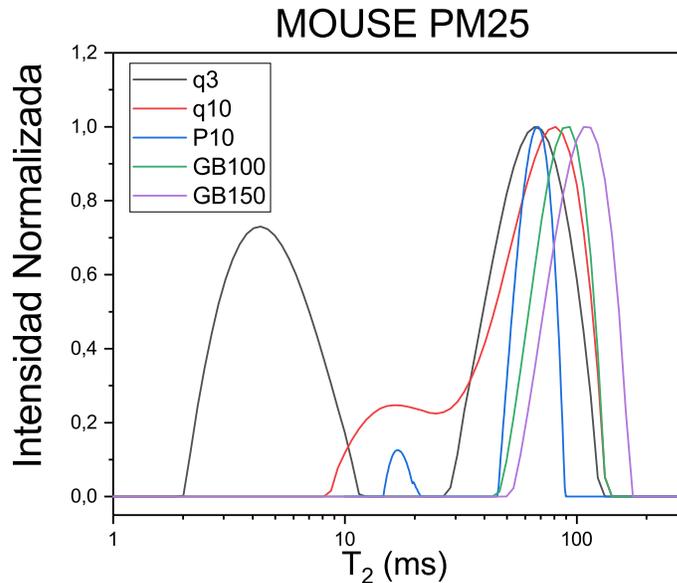


Figura 5.6: Distribuciones de tiempos de relajación para las 5 muestras analizadas en el equipo MOUSE PM25

muestran tiempos de relajación mas grandes, lo que implica que los empaquetamientos son efectivos y los tamaños de poros interesferas son proporcionales a los tamaños de las esferas como se esperaba. En la figura 5.6 se muestran las intensidades normalizadas a fin de comparar los tiempos de relajación para cada muestra. Se puede ver que tanto la muestra Q10 como la P10 muestran un tiempo corto al mismo valor y eso se condice con los valores de los tamaños de poros internos reportados para estas muestras, por otro lado las muestras GB100 y GB150 solo muestran una distribución de tiempos de relajación debido a que no presentan mas entornos que los poros inter esferas.

En relación a las mediciones en los dos equipos distintos, se muestra en la figura 5.7 las transformadas inversas de Laplace para la muestra q3 completamente saturada en los dos equipos utilizados. Se puede ver la presencia de dos distribuciones de tiempos de relajación correspondiente a los dos entornos de confinamiento presentes en la muestra, el más chico correspondiente al poro interno, y el más grande correspondiente al poro interesferas.

Además se realizaron experimentos de relajación transversal en el equipo NMR MOUSE PM25 para conocer el valor de porosidad de las diferentes muestras. Para estos experimentos se tomó solo el valor del primer eco del experimento. y

Por otro lado, se realizó un experimento usando los mismos parámetros (tiempo de eco, número de scans) al portamuestras completamente lleno con agua.

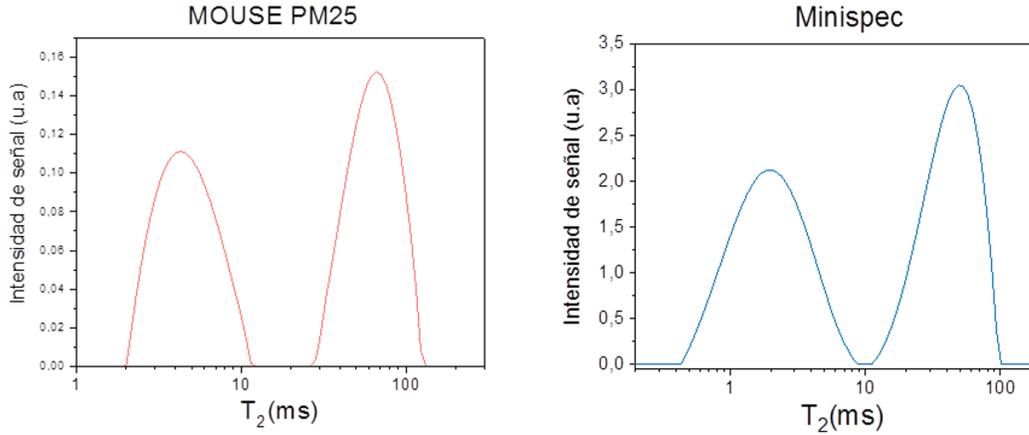


Figura 5.7: Distribuciones de tiempos de relajación para la muestra q3 en los dos equipos utilizados

De esta forma, como el volumen de muestra es directamente proporcional a la señal de RMN obtenida y teniendo en cuenta que las matrices de sílica no afectan la señal de RMN de nuestros experimentos, con un simple experimento sobre las muestras comparado con un experimento sobre el portamuestras lleno completamente de agua, podemos obtener un valor de las porosidades de las muestras. De esta forma, la porosidad estará dada según:

$$P = \frac{S_{esferas}}{S_{agua}} \times 100 \quad (5.3)$$

sonde $S_{esferas}$ es el valor del primer eco para la muestra de esferas saturadas y S_{agua} el valor para el primer punto del decaimiento para la muestra de agua.

Los resultados se muestran en la tabla 5.2. Las muestras con poros internos tienen una mayor porosidad. Si consideramos que todas las muestras tienen igual empaquetamiento, la porosidad inter-esferas deberá ser independiente para el tamaño de esferas ($\sim 25\%$), por lo tanto, la diferencia en las porosidades depende de los poros internos. Esto nos habla de que en las muestras q10 y P10 los poros internos influyen directamente en el aumento de la porosidad, haciendo que aumente un 35% en relación a la porosidad de la q3, directamente relacionado al 33% de diferencia entre los tamaños de poro. Podemos decir de esta forma que las esferas tienen la misma cantidad de poros pero de distintos tamaños.

5.2.3. Evaporación con RMN unilateral

Como ya se mencionó en la sección 1, conocer sobre los procesos de evaporación en una muestra porosa, nos da información sobre los factores que intervienen en la muestra, ya sea interconexión de los poros, interacción de los líquidos con las paredes de la matriz porosa y líquido confinado irremovible.

Para introducirnos en el estudio de los procesos de evaporación se realizó un estudio preliminar en el equipo de campo homogéneo Minispec, con frecuencia de trabajo de ^1H de 20 MHz. Para estos experimentos se colocó el arreglo de esferas dentro de un portamuestras de 7 mm de diámetro por 1.2 cm de alto. Este portamuestras se colocó dentro de un tubo de RMN de base plana con un orificio en la parte inferior por donde se pasó un flujo de aire seco a 25°C de 135 l/h. El objeto de este flujo de aire es el de impedir que se produzca condensación sobre las paredes del tubo, además de favorecer una evaporación mas rápida. (Fig. 5.8)

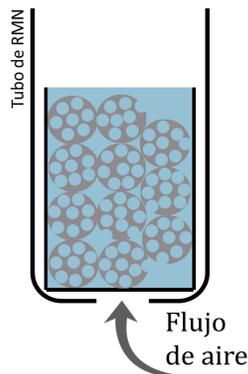


Figura 5.8: Esquema del seteo experimental utilizado en el equipo Minispec. El aire ingresa por el orificio del tubo de RMN favoreciendo los procesos de evaporación

La muestra inicialmente se colocó completamente saturada de agua y se implementó la secuencia CPMG utilizando un tiempo de eco de 500 ms y adquiriendo 10000 ecos, experimento que al ser repetido 32 veces tienen una duración total de 15 minutos. Con ella se obtuvo un decaimiento exponencial de la señal de RMN y luego de realizar una Transformada inversa de Laplace se obtuvo una distribución de tiempos de relajación como se muestra en la Fig 5.7b. Se puede ver en este gráfico la presencia de dos distribuciones de tiempos de relajación T_2 bien definidas, a las cuales las relacionamos con los poros interesferas y a los poros internos.

Luego, con el paso del flujo de aire se comienzan a suceder procesos de evaporación y para obtener información sobre lo que ocurre durante estos procesos realizamos sucesivas aplicaciones de secuencias CPMG, con iguales parámetros que con la muestra completamente saturada. Esto nos permite tener un decaimiento cada 15 minutos a lo largo de toda la evaporación, y luego de una TIL aprovechando de que la relación señal-ruido de este equipo es grande y se puede obtener mucha información aún con poca cantidad de muestra, pudimos medir que ocurre con la señal proveniente de cada uno de los poros hasta que la evaporación llega a su fin.

Nombre	TE en CRP (g/h)	SL en FRP	Porosidad (%)
q3	0.12	0.45	45
q10	0.1	0.6	61
P10	0.08	0.6	64
GB150	0.24	0.2	28
GB100	0.24	0.2	24

Tabla 5.2: Resultados obtenidos de la evaporación de los sistemas modelos. Aquí se muestra la tasa de evaporación (TE) para el período de velocidad constante (CRP), el valor de la saturación de líquido (SL) para el inicio del régimen de caída de la tasa de evaporación (FRP) y la porosidad de las muestras

En la Fig. 5.9 se puede ver como cambian las distribuciones de T_2 durante la evaporación. Podemos ver que con el paso del tiempo, las intensidades de las distribuciones disminuyen sin variar en gran medida la posición de su centro. Luego si tomamos el valor del máximo de las distribuciones (5.9 b) se puede apreciar como la intensidad de la distribución correspondiente al poro interesferas (P1) disminuye en primer medida, y es precisamente cuando esta se encuentra totalmente vacía cuando los poros internos (P2) comienzan a evaporarse. Por ello decimos que la evaporación se da de forma jerárquica, comenzando por las cavidades mas grandes para luego pasar a los poros mas pequeños. Funcionando los poros pequeños como conectores entre los poros grandes. En la sección A.1 se puede ver un esquema de la evaporación de manera jerárquica de la muestra.

Además, tomando el primer punto medido en cada experimento CPMG se obtiene información de la cantidad total de agua de toda la muestra, y la diferencia entre mediciones sucesivas nos permite calcular la tasa de evaporación (TE), según la expresión

$$TE = \frac{S_i - S_{i+1}}{t} \quad (5.4)$$

donde S_i es la señal total del experimento i -ésimo y t el tiempo entre experimentos, en este caso 15 min.

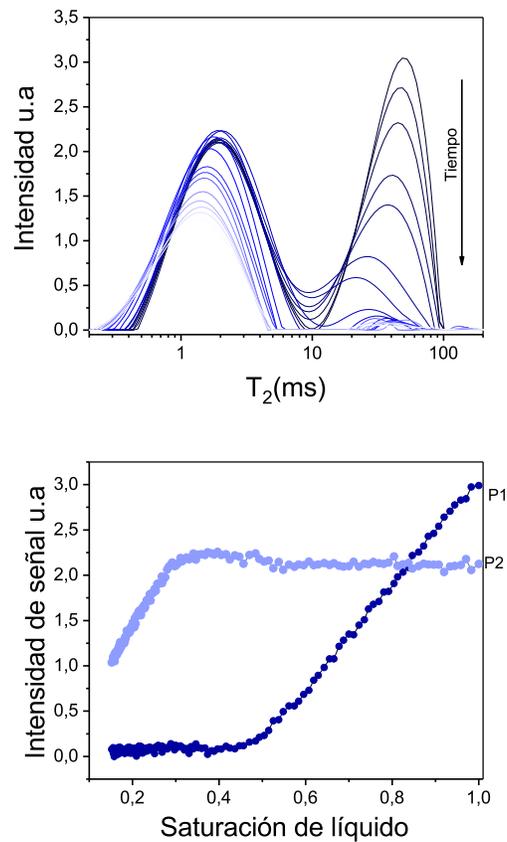


Figura 5.9: Evaporación de agua confinada en muestra q3 .Distribuciones de tiempo de relajación durante el proceso de evaporación medido en el equipo Minispec (Arriba) .Máximos de las distribuciones para cada uno de los entornos presentes en la muestra. El agua contenida en los poros mas grandes (P1) se evaporan primero para luego dar lugar a la evaporación de los poros mas chicos (P2) (Abajo)

Al graficar la TE en función de la saturación de líquido (SL) se obtienen gráficos como los mencionados en la sección 2.2 donde se pueden analizar los diferentes regímenes dentro del proceso de evaporación. De estas curvas podemos identificar los diferentes regímenes que intervienen dentro de todo el proceso de evaporación y particularmente podemos centrarnos en algunos valores de interés para hacer una comparación entre las diferentes matrices estudiadas.

Lo primero que se obtuvo es el valor de la tasa de evaporación durante el período de evaporación a tasa constante (CRP) y en segundo lugar se analizó el valor de la saturación de líquido (SL) en el cual se da el inicio de la caída de la tasa de evaporación (FRP). Los resultados se muestran en la tabla 5.2. Los valores para la tasa de evaporación se expresan en gramos de agua por hora. Esto se pudo realizar gracias a que se realizó una medición de agua en estado bulk previamente pesada, en los portamuestras utilizados y de esa manera se pudo relacionar a la señal de RMN con los gramos de agua que la producen.

De las curvas de la tasa de evaporación en comparación lo obtenido en las TIL durante la evaporación, podemos ver que hay una relación directa entre el cambio de régimen y el secado completo del poro inter esfera, ambos sucesos comienzan en el mismo valor de saturación de líquido (SL). Como ya se mencionó en la sección 2, el inicio del FRP esta asociado por una desconexión del líquido entre las distintas partes de la muestra, esta conexión según los resultados obtenidos está dada por los poros interesferas.

También se ve que las tasas de evaporación (TE) aumentan mientras disminuye la porosidad de las muestras y como la porosidad de las muestras no varía por el tamaño de las esferas sino por la presencia de los poros internos, las muestras con mayor porosidad indica mayor presencia de poros internos. De esta forma se concluye que la presencia de poros internos disminuye la velocidad de evaporación mostrando valores de TE mas bajos.

Luego realizamos un seguimiento de los procesos de evaporación utilizando un equipo de RMN unilateral MOUSE PM25. Como la relación señal/ruido de estos equipos es 10 veces menor a la del Minispec, es imposible hacer un seguimiento de las distribuciones de los tiempos de relajación, a causa de que la presencia de mucho ruido hace que la Transformada Inversa de Laplace sea muy poco preciso. Por ello, el análisis en este equipo fue diferente. Con él realizamos un experimento *Profile* cada 15 minutos durante todo el proceso de evaporación. Un *Profile* consiste en implementar la secuencia CPMG a diferentes altura de la muestra adquiriendo tan solo 50 ecos. De esta forma, para cada altura se realiza un promedio de los ecos adquiridos asociando para cada altura una intensidad de señal. Como la intensidad de señal es directamente proporcional a la cantidad de muestra, con este experimento podemos saber cuanta agua hay en cada altura de la muestra. Se realizaron mediciones a 20 alturas diferentes entre los 4 mm y los 0 mm.

De estos experimentos podemos obtener distintas informaciones. En primer lugar al identificar las distintas alturas de las muestras podemos ver como el arreglo de esferas va perdiendo masa de agua según esté en la parte superior, inferior o media (Fig.5.11). Se

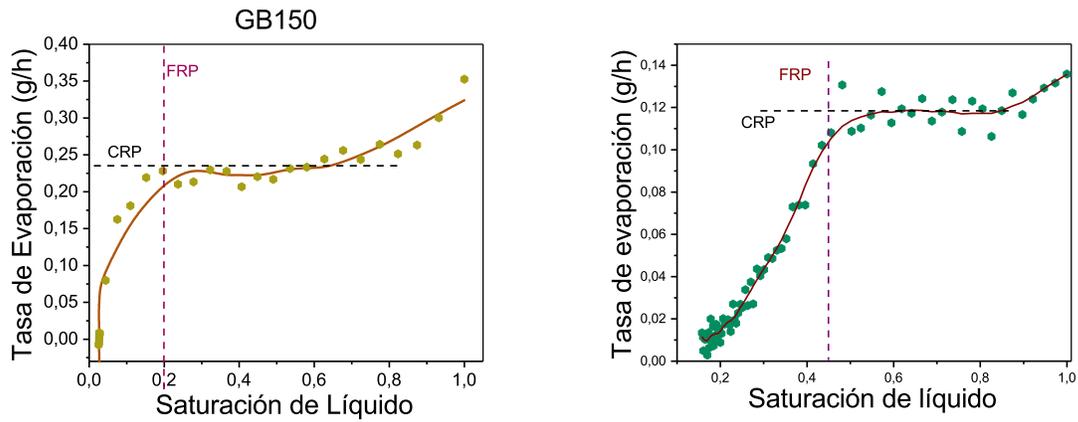


Figura 5.10: Tasa de evaporación para la muestra GB150(Izquierda) y q3(Derecha) en Minispec. La línea sólida es un promedio de los datos graficados y sirve solo como una guía para el ojo. La línea punteada azul marca el régimen de evaporación constante

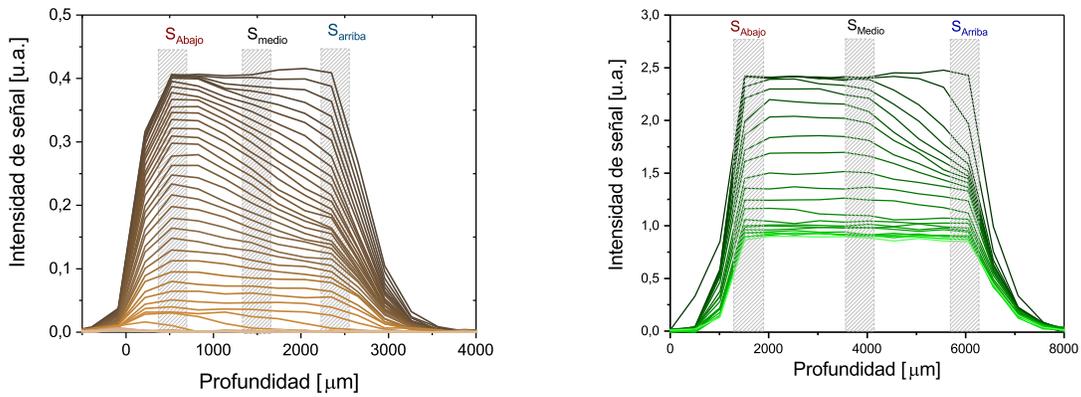


Figura 5.11: Experimento Profile para el arreglo de esferas GB150 (Izquierda) y q3 (Derecha) a lo largo de toda la evaporación. Centrándonos en los recuadros podemos conocer la cantidad de agua a diferentes alturas de la muestra. Los datos para las demás muestras pueden verse en la Sección A.2

puede ver que si bien la superficie de la muestra es la que mayor pérdida de masa presenta, la parte baja de la muestra rápidamente empieza a perder masa también. Esto nos habla de una interconexión entre los poros que permite un flujo hidrodinámico desde el fondo de la muestra hasta el frente de evaporación ubicado en la parte superior. Al comparar los experimentos para las muestras q3 y GB150, se puede ver que en las esferas con poros internos, la evaporación se detiene sin que se de un secado completo. Esto se debe a que los poros nanométricos retienen el agua impidiendo su evaporación.

Si tomamos los valores de la intensidad de señal para cada Profile en los distintos sectores (arriba, medio, abajo) podemos analizar como avanza la evaporación en las diferentes partes de la muestra según la saturación de líquido del proceso. (Fig 5.12). En estos gráficos se puede ver que la intensidad de la parte superior es la primera que comienza a disminuir, luego le sigue la parte media y por último la parte inferior de la muestra comienza a perder intensidad. Luego todos los sectores continúan con su pérdida de masa cada una a distintas tasa (pendientes), hasta que en los momentos finales se puede ver que las tasas de evaporación tanto de la parte superior, inferior y media evaporan a la misma tasa. De estas curvas se puede ver con mucha claridad dos sucesos característicos de la evaporación. El primer efecto es el Breakthrough. Como ya vimos en la sección 2.2, este suceso se refiere al inicio de evaporación del fondo de la muestra y con este análisis se observa con mucha precisión cuando esto sucede. El otro suceso es el comienzo del FRP, al cual podemos asociar con la igualación de las tasas de secado ya que después de este momento se rompe la conexión hidrodinámica y la transferencia de masa se da a través de la fase gaseosa que está presente en toda la muestra desde arriba hasta abajo. Los valores de la SL para estos dos eventos se resumen en la tabla 5.3. (Los datos para las demás muestras pueden verse en la Sección A.2)

Nombre	BT	FRP según sector	FRP según TE	Porosidad (%)
q3	0.85	0.4	0.45	45
q10	0.8	0.6	0.6	61
P10	0.75	0.6	0.6	64
GB150	1	0.2	0.2	28
GB100	0.9	0.25	0.2	24

Tabla 5.3: Resultados obtenidos de la evaporación de los sistemas modelos. Aquí se muestran los valores de la saturación de líquido a los cuales se suceden los eventos de Breakthrough (BT) y el comienzo del FRP

En la tabla se puede ver que hay una coincidencia entre los valores del inicio del FRP según dos análisis distintas. De esta forma, con un experimento *Profile* se puede determinar el cambio de régimen tanto haciendo un seguimiento del comportamiento de la señal a diferentes alturas como también de un análisis del total de líquido en la muestra.

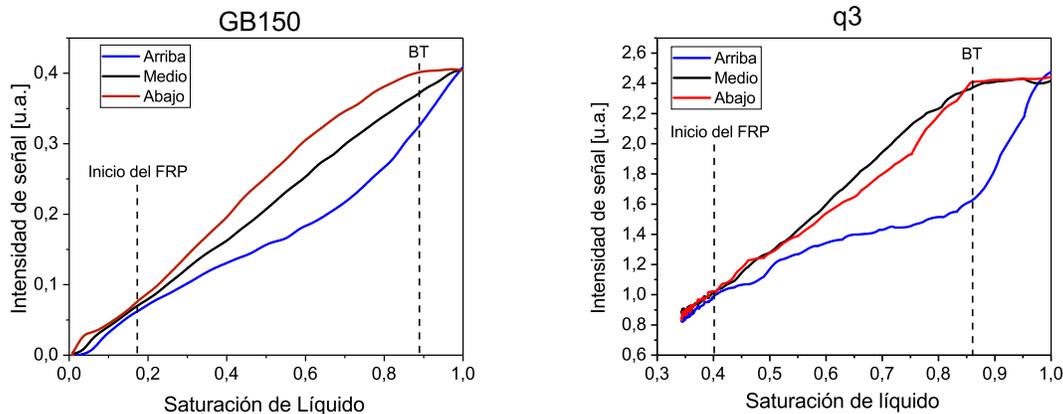


Figura 5.12: Análisis de la evaporación para distintas alturas de las distintas muestras. A la izquierda muestra GB150 y a la derecha muestra q3. En ambos casos se puede ver los diferentes eventos, el Breakthrough (BT) e inicio del FRP. Los datos para las demás muestras pueden verse en la sección A.2

De esta manera podemos decir que el CRP necesita de la presencia de líquido que conecte el frente de evaporación con cada una de las posiciones de la muestra, en este caso los poros interesferas. De esto se desprende el hecho de que durante este período de evaporación, la masa se transfiere en estado líquido a través de toda la muestra por un régimen hidrodinámico tal y como lo describe teóricamente Yiotis et al. en [34].

Se puede ver también que en esferas de igual tamaño con diferentes tamaño de poros internos, aquellas que tienen poros internos más grandes muestran un inicio del FRP a valores de saturación de líquido más grandes. Esto se puede asociar a que los poros internos hacen a una mejor interconexión entre los poros interesferas haciendo que estos evaporen a valores de SL más grandes mientras más grandes sean estos poros.

Por último al comparar el empaquetamiento de esferas de igual tamaño con y sin poros internos (GB150 y q3 por ejemplo) se puede ver que la evaporación se da más rápido en las esferas sin poros internos concluyendo que la presencia de poros nanométricos dificulta los procesos de evaporación.

5.2.4. Conclusiones

A través de estudios de RMN a campo bajo se pudieron caracterizar confinamientos de agua dentro de matrices de sílica con tamaño de poros nanométricos. Gracias al control sobre la preparación de las muestras, lo que permitió el conocimiento de los tamaños de interconexiones de poros de las matrices, se pudo probar la eficiencia de las técnicas de relajación por RMN para caracterizar diferentes tipos de empaquetamientos.

Se implementó un equipo de RMN unilateral con el que se probó que la influencia de los gradientes de campo no son un impedimento para la buena determinación de los tiempos de relajación de sistemas porosos saturados. Se obtuvo con el un valor de la porosidad de las muestras y se realizaron experimentos en dos dimensiones con los que se demostró la presencia de los diferentes entornos de confinamiento relativos a los diferentes coeficientes de Difusión.

Se estudiaron evaporaciones de agua en estos empaquetamientos de esferas en dos equipos distintos de RMN de campo bajo. Con el uso de un equipo de 20 MHz de campo homogéneo se pudo analizar las evaporaciones en cada diferente entorno de confinamiento de las muestras concluyendo que las evaporaciones se dan de manera jerárquica evaporándose primero los poros mas grandes. Con el uso de un equipo de RMN unilateral NMR MOUSE PM25 se pudo estudiar la evaporación desde una visión macroscópica pudiendo hacer un seguimiento de la masa de agua en diferentes posiciones de las muestras. En ambos casos se pudo relacionar la señal de RMN obtenida con los regímenes propios de los procesos de evaporación [34] y pudimos asociar a ellos diferentes sucesos identificados con la RMN.

Concluimos que la RMN, y más particularmente la RMN en campo bajo es una herramienta muy poderosa para el estudio de la evaporación de sistemas porosos pudiendo con ella determinar eventos de los procesos de evaporación que son muy útiles para la caracterización de sistemas porosos.

Capítulo 6

Evaporación en Rocas

6.1. Sistemas de extracción de petróleo

Como ya es bien conocido, la principal fuente de energía a nivel mundial es la que resulta de la combustión de combustibles fósiles derivados del petróleo. Esto hace que el estudio tanto de las propiedades del petróleo como de nuevas formas de extracción tengan gran interés, tanto por su impacto económico como ambiental [96]. Para introducirnos al mundo del petróleo en esta sección contaremos las bases de esta fuente de energía no renovable.

La formación del crudo se da tras la muerte del plancton del mar, que conforme va muriendo, se acumula en el fondo marino mezclado con sedimento [97, 98]. Con el paso del tiempo otros sedimentos los cubren, formando sucesivas capas que van aumentando la presión sobre la primera capa. En estas condiciones se producen una serie de reacciones químicas de descomposición que dan lugar a los hidrocarburos. Estos son procesos que llevan miles de años, y es por eso que el recurso no es renovable, lo que lo hace maspreciado aún [99].

Para que se genere una acumulación de hidrocarburos (petróleo crudo y/o gas natural) se deben conjugar varios factores en lo que se denomina el Sistema Petrolero. Este consiste en la existencia de una roca generadora, roca madre, rica en materia orgánica ($>1\%$), que a través de procesos geológicos produce la transformación de esta materia orgánica en hidrocarburos. También debe existir la denominada Roca Reservorio, la cual se caracteriza por tener condiciones de porosidad para contener y dejar fluir los hidrocarburos (permeabilidad). Asimismo, su conformación geométrica debe permitir el entrapamiento de los hidrocarburos, en lo que se conoce como trampa [100].

Además, deben haberse dados las condiciones geológicas para que los hidrocarburos sean expulsados de la roca madre hacia la roca reservorio y a través de ella, hacia las trampas, lo cual implica que la trampa debe existir cuando llegan los hidrocarburos; en

caso contrario seguirán su camino y pueden terminar incluso en superficie (Oil seeps o manaderos). Esto implica que debe existir Sincronicidad o Timing.

Las principales rocas madres son las rocas sedimentarias, lutitas y calizas, mientras que los reservorios son principalmente areniscas, calizas y cualquiera otra roca fracturada (sedimentaria, ígnea o metamórfica), que aportan porosidad y permeabilidad [101].

Las trampas son el resultado de los movimientos tectónicos (trampas estructurales) y cambios dentro de las rocas (trampas estratigráficas). Los principales generadores de trampas son los pliegues anticlinales. Cuando se tiene acumulaciones de hidrocarburos hablamos de Yacimientos. Dentro del yacimiento, como consecuencia de sus diferentes pesos específicos, encontramos petróleo acumulado sobre el agua salada, que siempre lo acompaña, y por debajo del gas natural, que ocupa la parte superior de la trampa.

Las reservas petrolíferas se encuentran bajo la superficie terrestre a cientos o a miles de metros de profundidad y para ubicarlo se emplean diversas metodologías geofísicas y geológicas (geología de superficie y subsuperficie, gravimetría, magnetometría, sísmica, etc), hasta llegar al único método directo que son los Sondajes Exploratorios [102, 103].

6.2. Rocas en yacimientos convencionales

Un yacimiento de petróleo puede definirse como un volumen poroso que contiene agua, petróleo y una fase gaseosa. La proporción volumétrica del petróleo puede alcanzar a veces el 40%. El medio poroso del yacimiento o roca madre es de origen sedimentario de tipo arenisca o caliza, consolidado o no. El diámetro de poro varía ampliamente según la roca, pero es de tamaño microscópico, desde algunas fracciones de milímetro a algunos nanómetros. Cada medio poroso tiene sus características: porosidad, el porcentaje de volumen vacío; permeabilidad, una medida de la resistencia al movimiento de los fluidos; mojabilidad, una medida de la naturaleza superficial de la roca. Debido a su origen sedimentario, el medio poroso del yacimiento es a menudo heterogéneo, como consecuencia de las variaciones ocurridas durante el largo proceso de sedimentación que formó la roca. Estas heterogeneidades pueden existir a la escala de los poros o bien a la escala macroscópica en forma de zonas muy o poco permeables, y eventualmente de grietas. Las heterogeneidades complican las operaciones de producción porque tienden a producir caminos preferenciales y segregaciones. Durante este período, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento.

En muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que hace que el petróleo llegue a la superficie con el solo aporte energético del yacimiento. A medida que se expanden los fluidos en el yacimiento, la presión tiende a bajar en forma más o menos rápida según los mecanismos involucrados. En ciertos casos, puede

existir un mecanismo de compensación natural que reduzca notablemente la velocidad de decaimiento de la presión, como la compactación de sedimento (subsistencia), la migración de un acuífero activo o la lenta expansión de una bolsa de gas.

La recuperación primaria se termina cuando la presión del yacimiento ha bajado demasiado, o cuando se están produciendo cantidades demasiado importantes de otros fluidos (gas, agua). El porcentaje de recuperación primaria del crudo originalmente en sitio es en promedio del orden de 10-15 % pero puede ser tan bajo como 5 % en yacimientos sin gas disuelto o alcanzar 20 % y aún más en yacimientos que poseen una baja permeabilidad y una bolsa de gas o un acuífero activo.

Los métodos de recuperación secundarios consisten en inyectar dentro del yacimiento un fluido menos costoso que el petróleo para mantener un gradiente de presión. Estos fluidos se inyectan por ciertos pozos (inyectores), y desplazan o arrastran una parte del petróleo hacia los otros pozos (productores). Hasta el principio de los años 70, el bajo precio del crudo hacía que los únicos fluidos susceptibles de inyectarse económicamente eran el agua, y en ciertos casos el gas natural.

El drenaje por agua permite elevar la recuperación del aceite originalmente en sitio hasta un promedio de 25-30 %, con variaciones desde 15 hasta 40 % según los casos

Después de las recuperaciones primaria y secundaria, el yacimiento contiene todavía 60-80 % (promedio 72 %) del crudo originalmente en sitio. Esto se debe a que la eficiencia de los métodos de recuperación primaria y secundaria está limitada por dos factores:

- A la escala de los poros, el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares.
- la escala del yacimiento existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, por la baja permeabilidad de estas zonas, porque siguen caminos preferenciales, o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

Con el aumento del precio del crudo en la década de los 70, resultó económico inyectar otra cosa más que agua con el propósito de aumentar la recuperación final y se realizaron numerosas investigaciones en este sentido. Entre los métodos cuyo propósito es mejorar la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares, se pueden citar la utilización de solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia de barrido se puede reducir la viscosidad del crudo mediante calentamiento, aumentar la viscosidad del agua con polímeros hidrosolubles, o taponar los caminos preferenciales por ejemplo con espumas. Los métodos actualmente propuestos para la recuperación mejorada involucran uno o varios de estos aspectos. En lo que se refiere a la utilización de surfactantes, se destacan los siguientes:

- Drenaje miscible con microemulsiones
- Drenaje inmiscible con soluciones de surfactantes y polímeros (y a veces alcali)
- Inyección de vapor con surfactante - espumas

Para desarrollar e implementar todos los procesos de recuperación terciaria es muy importante conocer las propiedades de las rocas presentes en los diferentes yacimientos, y es con ese fin que son orientados los experimentos realizados en este capítulo.

6.3. Porosidades en Rocas

Tres rocas de diferentes orígenes y composiciones fueron utilizadas para los experimentos de esta tesis. Dos de ellas de composición principal de Silicatos (Berea Sandstone y Bentheimer) y la otra de carbonatos (Indiana Carbonate), todas areniscas. Las rocas, adquiridas a la empresa KOCUREK Inc. (Caldwell, Texas, Estados Unidos), se encuentran limpias de todo material orgánico, y el vendedor ofrece los parámetros que las caracterizan que se resumen en la tabla 6.1. En esta tabla, se incluyen los valores de permeabilidad, porosidad y la resistencia a la compresión (UCS). Estos valores no son reportados con un único valor preciso sino que posee un rango de valores ya que estas características dependen de muchos factores, haciendo que aunque la roca sea del mismo tipo y del mismo yacimiento, pueda tener diferentes propiedades. Aun con los valores de permeabilidad reportados de esta manera, podemos asegurarnos que en nuestras tres muestras analizadas la Indiana es la menos permeable y la Bentheimer es la que posee un valor de permeabilidad mas grande.

El parámetro definido como Permeabilidad es de vital interés para la industria, ya que se refiere a la capacidad que tiene el material de ser atravesado por fluidos sin alterar su estructura interna. En las normas del Instituto Americano del Petróleo (API), la permeabilidad se define como “el régimen de flujo en mililitros por segundo de un fluido de un centipoise de viscosidad que pasa a través de una sección de un centímetro cuadrado de roca, bajo un gradiente de presión de una atmósfera (760 milímetros de mercurio), en condiciones de flujo viscoso. De esta definición se obtiene que la permeabilidad tiene unidad de longitud al cuadrado que se denomina Darcy [D].

Las rocas, que provienen de perforaciones de yacimientos de petróleo, tienen formas cilíndricas de 30 mm de diámetro y 30 cm de largo. Para los experimentos realizados se cortaron las rocas de dos formas distintas, una en forma de disco de 30 mm de diámetro y 9 mm de alto y otra de 9 mm de alto y 7 mm de diámetro como se muestra en la Fig. 6.1. El hecho de que el MOUSE permita utilizar muestras solo colocándolas sobre su superficie convierte a este equipo en una herramienta muy práctica solo teniendo que cortar una tajada de la muestra obtenida de la perforación.

Nombre	Permeabilidad (mD)	Porosidad (%)	Porosidad RMN (%)	UCS (nm)
Indiana	16 - 20	14 - 18	15	4000 - 5000
Berea	370 - 400	20 - 22	19	6000 - 7000
Bentheimer	1500 - 3500	23 - 26	23	3500 - 4500

Tabla 6.1: Especificaciones reportadas por el vendedor sobre las características de las rocas. Se muestra también la porosidad calculada tras experimentos de RMN

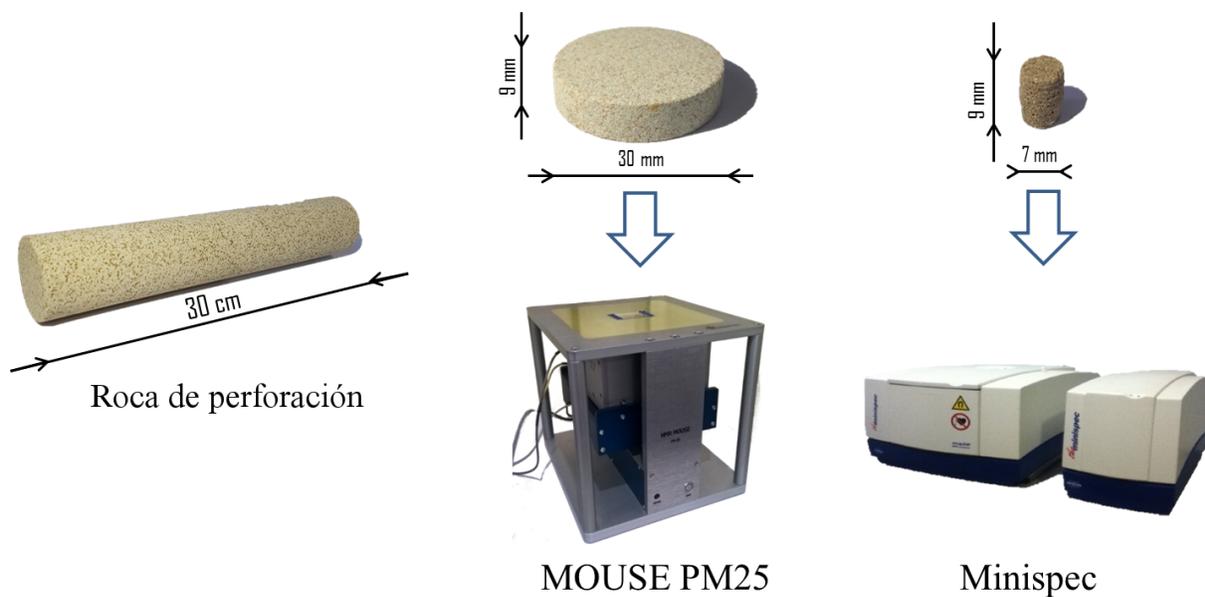


Figura 6.1: Cortes de distintos tamaños para la implementación de experimentos de RMN en diferentes equipos.

Todas las muestras fueron saturadas completamente con agua destilada, para ello se sumergieron completamente en el líquido y luego se sometieron a vacío durante 72 h con el fin de que el aire presente en las rocas sea remplazado por agua. Pudimos asegurar de la saturación completa realizando sucesivos experimentos de RMN con el paso del tiempo hasta que la intensidad de la señal obtenida no cambiara. Luego del llenado, los discos fueron colocados en portamuestras de teflón, donde se los secó superficialmente utilizando papel tisue embebido en agua y se selló para impedir la evaporación de las mismas.

Los experimentos fueron realizados en dos equipos de RMN diferentes, por un lado un equipo de RMN unilateral, MOUSE PM 25, que cuenta con un gradiente de campo de 7 T/m, una profundidad máxima de trabajo de 25 mm y una frecuencia de trabajo de 13

MHz. Por otro lado un equipo de campo homogéneo Bruker Minispec con frecuencia de trabajo de 20 MHz.

En el MOUSE, como ya hemos visto anteriormente se pueden realizar experimentos a distintas alturas de la muestra tomando tajadas entre 150-500 μm . De esta forma, con un sencillo experimento de RMN como es la aplicación de la secuencia CPMG a la altura media de la muestra completamente saturada podemos realizar una medida de la porosidad, como ya fue definida anteriormente. Para ello, realizamos una medición de la muestra completamente saturada y una medición de agua en estado bulk en el mismo portamuestra de teflón en el que se analizan las rocas. De esta forma, y tomando los mismos espesores en las tajadas de los experimentos, podemos asegurarnos de que analizamos el mismo volumen de muestras. Los decaimientos de la señal de RMN luego de aplicar la secuencia CPMG están modelados por la ecuación 2.35, donde el factor M_0 es directamente proporcional al volumen de muestra, de esta forma, tras un ajuste en los dos diferentes decaimientos podemos comparar los volúmenes de agua presente en cada situación y comparándolos llegar a un valor de porosidad p .

$$p = 100 \times \frac{V_R}{V_B} \quad (6.1)$$

donde V_R es el volúmen de agua presente en la roca, y V_B el volumen de agua bulk en el portamuestras.

Los valores de porosidad obtenidos se expresan en la Tabla 6.1 y se puede ver que se condicen con los reportados por el vendedor. Hecho que nos ayuda a verificar la saturación completa de las muestras.

En esta tabla también se puede ver que la porosidad está relacionada directamente con la permeabilidad de la muestra, siendo que la muestra menos porosa resulta la menos permeable (Indiana) y la mas porosa tiene los valores reportados de permeabilidad mas grande (Bentheimer).

6.4. Relajación

Como ya vimos en el capítulo anterior, a través de estudios de los tiempos de relajación T_1 y T_2 podemos obtener información sobre diferentes entornos presentes en sistemas porosos. En nuestros sistemas de estudio podemos asociar las diferencias en los tiempos de relajación en una misma muestra a diferentes tamaños de poros presentes, como lo vimos en la sección 2, según la expresión.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho \frac{S}{V} \quad (6.2)$$

donde T_{2B} indica el tiempo de relajación transversal para el líquido en estado Bulk, en este caso de 2040 ms para el agua, ρ es la relaxitividad de la muestra y S y V refieren a la superficie y el volumen de los poros respectivamente

Se realizaron estudios de relajación aplicando la secuencia CPMG en los dos equipos utilizados en este trabajo, tanto en el equipo de campo homogéneo (Minispec) como en el equipo de RMN unilateral (NMR MOUSE). Para el primero se adquirieron 10000 ecos con un tiempo de eco de $500 \mu\text{s}$ mientras que en el MOUSE se adquirieron 8000 ecos con un tiempo de $67 \mu\text{s}$. En ambos casos, luego de realizar una transformada inversa de Laplace a los decaimientos de las señales obtenidas, obtenemos una distribución de tiempos de relajación (Fig. 6.2).

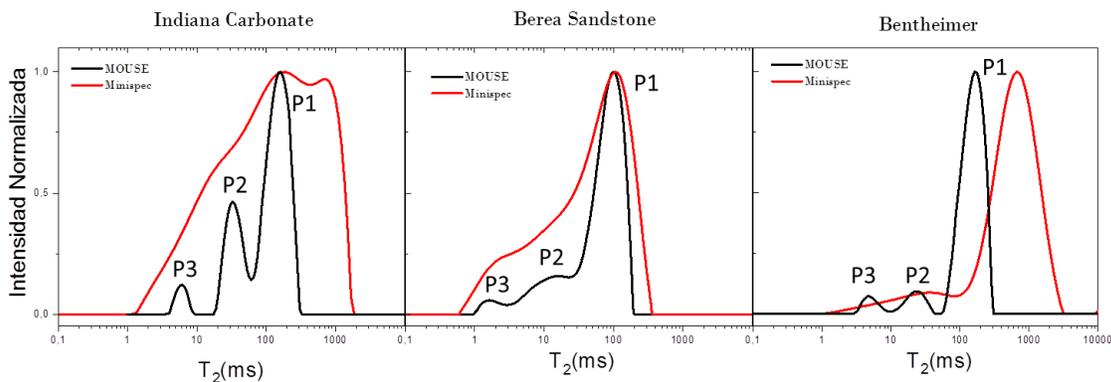


Figura 6.2: Tranformadas inversas de Laplace para los decaimientos por relajación longitudinal para tres rocas estudiadas en los dos equipos utilizados. Se pueden ver las contribuciones de tres entornos distintos para cada Roca.

Se puede ver en la figura 6.2 las diferentes distribuciones de tiempos de relajación para las tres rocas estudiadas. En todas las rocas se aprecian tres distribuciones de tiempos de relajación principales, a los cuales asociamos a tres distribuciones de tamaños de poros distintos, donde P1 refiere al poro más grande y P3 al mas chico. Para el caso de la roca Indiana, en los experimentos con el equipo Minispec se ven dos distribuciones a tiempos largos que luego se agrupan en una única distribución P1 en el Mouse. Este efecto, como ya lo vimos en el capítulo anterior con la muestra Q15 es debido a que los gradientes del MOUSE afectan mas a los poros mas grandes haciendo que se aproximen los tiempos al de los entornos mas chicos.

Se puede ver que en los experimentos realizados en el MOUSE PM25 los tiempos obtenidos son mas chicos que los obtenidos en el Minispec. Esto es debido a la presencia del gradiente de campo magnético que influye directamente en el decaimiento de la señal

siguiendo la expresión:

$$S(t_E) = A \exp \left[- \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{12} (\gamma G_0 t_E)^2 D \right) m t_E \right] \quad (6.3)$$

aquí el gradiente g tiene un valor de 7 T/m, el t_E es de 67 μs y el coeficiente de difusión (D) depende de cada entorno de confinamiento distinto.

Además, si se analizan los cumulativos, que es una normalización de la cantidad de señal respecto a la señal del portamuestra lleno de agua bulk, es decir, la porosidad, se puede ver que los resultados en ambos equipos es el mismo, como se muestra en el caso de la roca Bentheimer en la Fig. 6.3. Esto nos dice que no se pierde información por trabajar a campos inhomogéneos, sino que se tiene una codificación distinta de los tiempos de relajación pesados por el factor de autodifusión.

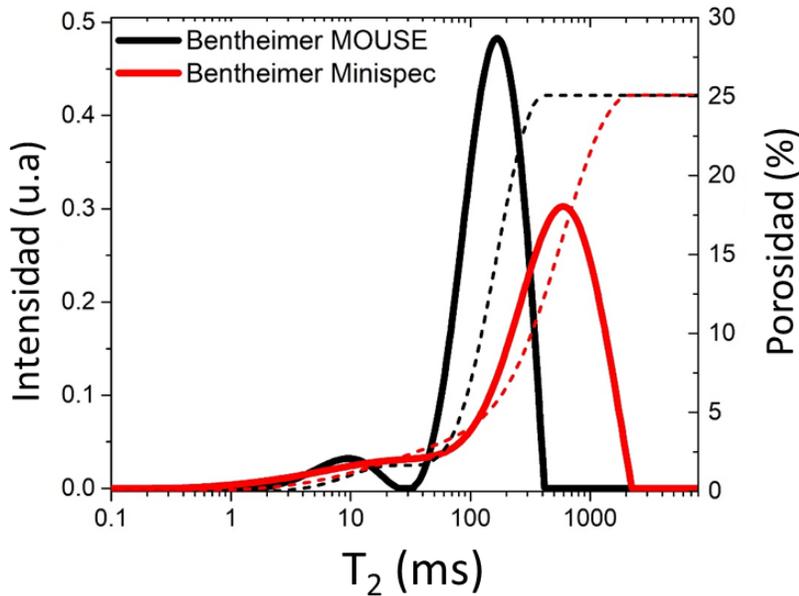


Figura 6.3: Distribuciones de tiempos de relajación para roca Bentheimer. En línea de puntos se puede ver el cumulativo para cada una de las mediciones

En el caso de la Berea, podemos ver que las distribuciones en los tiempos de relajación en ambos equipos tienen los mismos valores. Esto lo pudimos explicar realizando un análisis en el espectro de la FID de las muestras en el Minispec. Este experimento se realizó aplicando un pulso de 90° de 3.6 μs de duración y repitiéndolo 16 veces. Los resultados se ven en la figura 6.4, donde se puede ver que el espectro correspondiente a la

roca Berea tiene un ancho a altura media superior al de las demás rocas y esto se asocia a la presencia de fuertes gradientes internos. Estos gradientes, debidos a la diferencia en la susceptibilidad magnética de la muestra, hacen que una molécula confinada al cambiar su posición debido a la difusión sufra una pérdida de coherencia afectando directamente los tiempos de relajación transversal T_2 , efecto similar al que sucede cuando se realizan los experimentos en el equipo con gradiente de campo magnético constante.

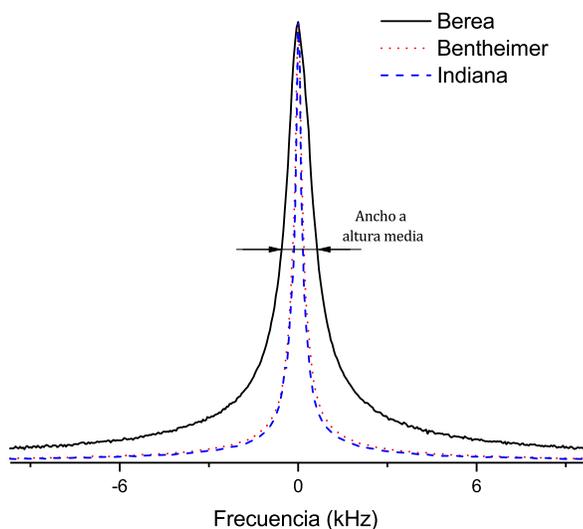


Figura 6.4: Espectro obtenido de la FID de las tres rocas. Se puede ver que el ancho a altura media del espectro correspondiente a la Berea es mayor que las demás

Además de los experimentos para obtener la relajación transversal T_2 realizamos un experimento en dos dimensiones, esta vez utilizando el equipo de RMN unilateral MOUSE-PM5 y el equipo Minispec. De esta forma, gracias a que la frecuencia de trabajo de ambos equipos es de 20 MHz pudimos obtener información sobre la influencia del gradiente de campo magnético en la relación entre los tiempos de relajación T_1 y los tiempos de relajación T_2 . Estos experimentos se realizan implementando una secuencia que es combinación de las conocidas *saturación - recuperación* con una CPMG como adquisición. Con estos experimentos realizados en los dos equipos distintos se puede ver claramente el efecto de los gradientes sobre los diferentes tiempos de relajación, donde el tiempo T_1 es independiente de la presencia del gradiente de campo magnético mientras que el T_2 se ve afectado haciendo que estos tiempos sean más chicos con la presencia de un gradiente de campo

magnético. Al igual que lo observado con las esferas de sílica en el capítulo anterior se puede observar que los tiempos de relajación mas grandes son los que mas se ven afectados por la presencia del gradiente de campo magnético.

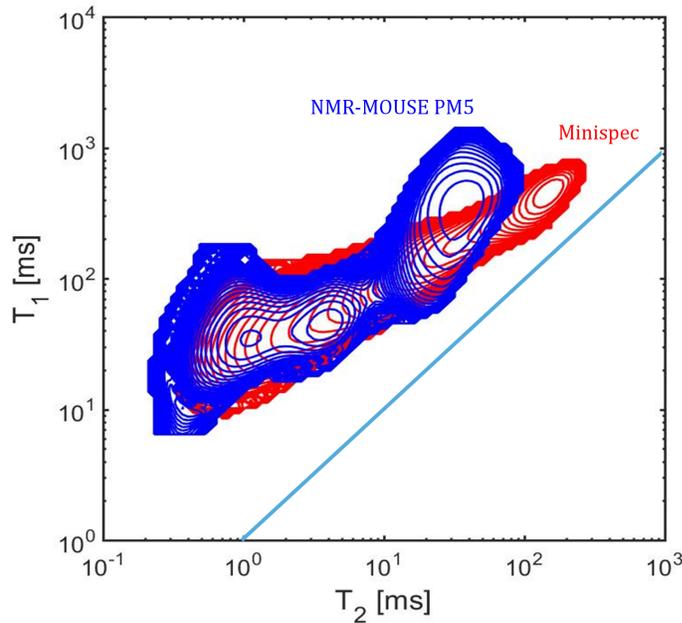


Figura 6.5: Experimento 2D. Los tiempos de relajación T_1 no se ven afectados por la presencia del gradiente de campo magnético

6.5. Evaporación

Como ya lo mencionamos en capítulos anteriores, conocer los procesos de evaporación de líquidos confinados en sistemas porosos brinda información muy valiosa sobre la interconexión de la matriz. Por esto, se saturaron todas las rocas con agua destilada y se monitoreo con experimentos de RMN la evaporación en los dos equipos utilizados. Para ello se implementó un dispositivo para controlar las condiciones ambiente en el equipo MOUSE como se describe en la siguiente sección.

6.5.1. Sensor de temperatura y humedad relativa

Durante los procesos de evaporación es de gran importancia tener control sobre el entorno en el cual se dan nuestras mediciones, principalmente sobre la temperatura ambiente, que juega un rol protagónico en estos sistemas.

Por ello construimos un dispositivo para poder realizar un control de temperatura y un monitoreo de la humedad relativa ambiente. Este dispositivo consta en una cámara acrílica tetraédrica con una entrada de aire como se muestra en la figura. El tamaño de la cámara es de 30 cm de largo, por 20 cm de alto y profundidad. El ingreso de aire se realiza a una cápsula de entrada donde el flujo se homogeneiza gracias a un filtro de polietileno que separa la capsula de entrada con el recinto donde se encuentra la muestra. En este recinto se colocó un sensor de humedad y temperatura conectados a una placa Arduino UNO que nos permite grabar los datos en la computadora. La salida del aire del recinto se da a través de otro filtro para conseguir un flujo continuo y homogéneo.

El aire que ingresa al dispositivo proviene de un compresor con filtro de humedad con el que garantizamos que el aire este completamente seco. Del compresor es conducido por una serpentina de bronce completamente sumergida en una cuba de agua a temperatura controlada, y posteriormente adaptada a un control de caudal para que luego ingrese a la cámara por acoples rápidos.

Con este dispositivo se puede garantizar que durante todo el proceso de evaporación el flujo de aire seco sea constante y la temperatura se encuentre controlada con una precisión de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Los datos recibidos por el sensor de humedad y temperatura pueden verse en la Sección A.3

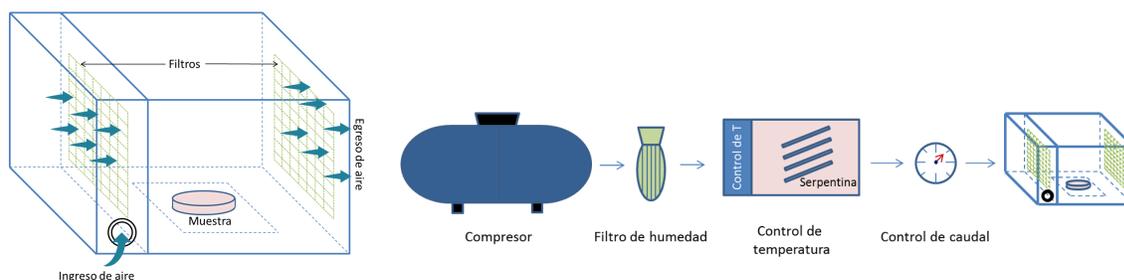


Figura 6.6: A la izquierda un esquema de la cámara de control de temperatura. El aire ingresa de forma uniforme a través del filtro y mantiene un flujo estable de aire sobre la muestra. A la derecha se observa un esquema del proceso completo con todos sus componentes

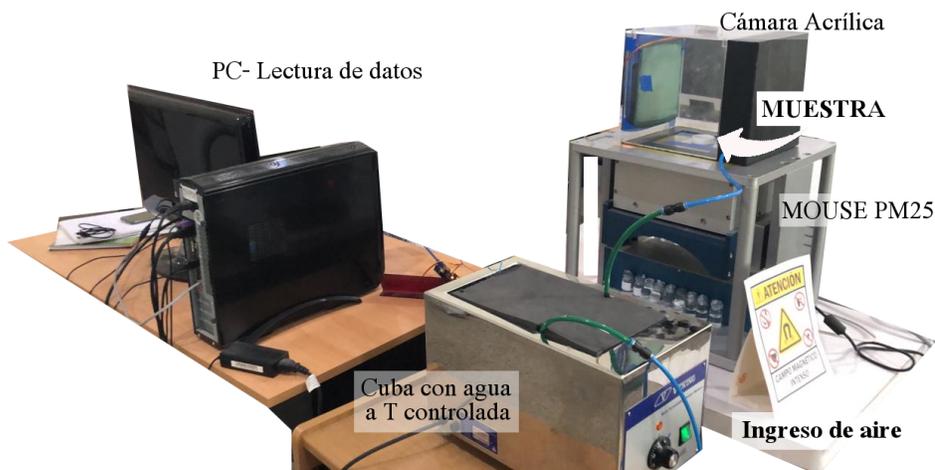


Figura 6.7: Seteo experimental para realizar un experimento de evaporación con condiciones ambientales controladas

6.5.2. Evaporación microscópica

Los datos obtenidos de los experimentos de relajación no nos dan solamente información sobre los diferentes entornos de confinamiento presentes en nuestras muestras, sino que, fijando nuestra atención en la intensidad de la señal de cada uno de los picos de las distribuciones obtenidas podemos saber la proporción de líquido que se aloja en cada uno de los poros, ya que la intensidad de señal de RMN es directamente proporcional al volumen de muestra estudiado.

Gracias a esto, si hacemos un seguimiento de los procesos de evaporación, podemos hacer un análisis de lo que sucede en cada uno de los diferentes poros de las rocas. Para ello utilizamos el equipo Minispec. La elección de este equipo no es caprichosa, sino que esta justificada en la relación señal-ruido que posee este aparato en comparación al NMR-MOUSE. Si bien con ambos equipos podemos realizar un experimento de relajación con las rocas completamente saturadas aplicando la secuencia CPMG y así obtener la distribución de tiempos característicos, cuando se analizan evaporaciones las cantidades de agua confinada disminuyen, lo que provoca una disminución de la señal de RMN impidiendo una buena resolución de los tiempos de relajación. Por ello, siendo que el Minispec tiene una relación señal-ruido 10 veces superior al NMR-MOUSE, fue el elegido para estos estudios.

Se saturaron las rocas y las colocamos en un tubo de RMN de base plana que posee un orificio en la parte inferior como se muestra en la Fig. 6.8. Por él se hizo pasar un

flujo de aire con un caudal de 135 l/h a una temperatura de 25°C. Para la obtención de las señales de RMN se utilizó la secuencia CPMG con un tiempo de eco de 500 μs y la obtención de 10000 ecos. Estos experimentos fueron repetidos cada 10 s al fin de obtener información del comportamiento del líquido confinado en cada instante de los procesos de evaporación.

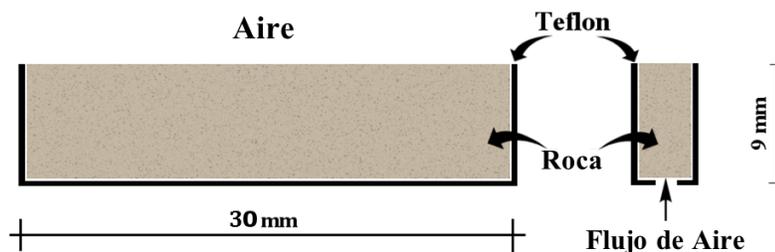


Figura 6.8: Esquema de la disposición experimental para realizar los experimentos de evaporación en los diferentes equipos. Para la evaporación en el Minispec se incorpora un flujo de aire para favorecer a los procesos de evaporación

Se puede ver en la figura 6.9 como varían las distribuciones de los tiempos de relajación T_2 conforme pasa el tiempo durante la evaporación. Centrando nuestro análisis en las intensidades de los diferentes picos de las distribuciones graficamos la intensidad de señal para cada poro en función de la saturación de líquido y observamos como el proceso se da de forma jerárquica, siendo el poro grande (P_1) el que disminuye su intensidad en primera instancia y recién cuando este se evapora completamente comienza la pérdida de masa de los poros mas chicos.

Para las tres rocas el comportamiento de las diferentes distribuciones de tiempos de relajación es el mismo. La evaporación se da de forma jerárquica (Ver Sección A.1), evaporándose primero los entornos de tiempos mas grandes para luego dar lugar a la evaporación de los tiempos mas chicos como se puede ver en la Fig. 6.10

6.5.3. Evaporación Macroscópica

Como ya mencionamos, el equipo NMR-MOUSE dada su baja relación señal ruido no nos permite realizar un seguimiento de los diferentes entornos de los líquidos confinados dentro de las rocas durante una evaporación, pero gracias a su penetración y su motor paso a paso, podemos medir las diferentes posiciones de las muestras. Esto se hace en experimentos llamados *profiles*, que consisten en la aplicación de una secuencia CPMG a diferentes alturas de la muestra, de la cual se adquiere un promedio de los primeros 50

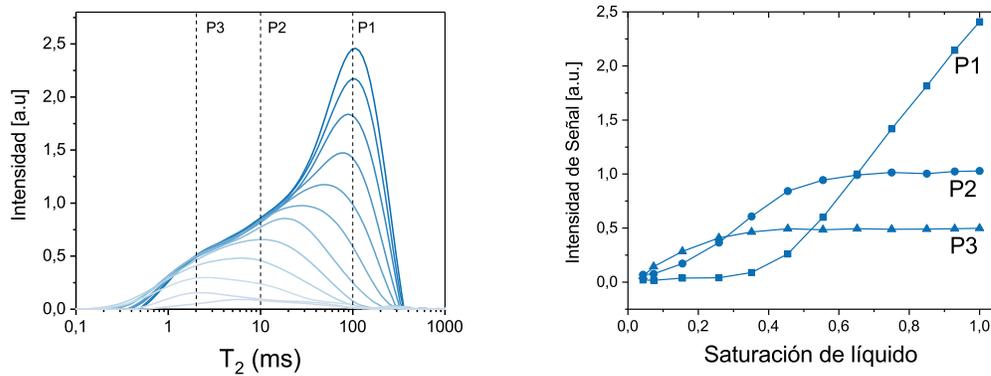


Figura 6.9: Transformadas inversa de laplace para los distintos tiempos de la evaporación (Izquierda). Intensidad de cada uno de los picos en función de la saturación de líquido (Derecha)

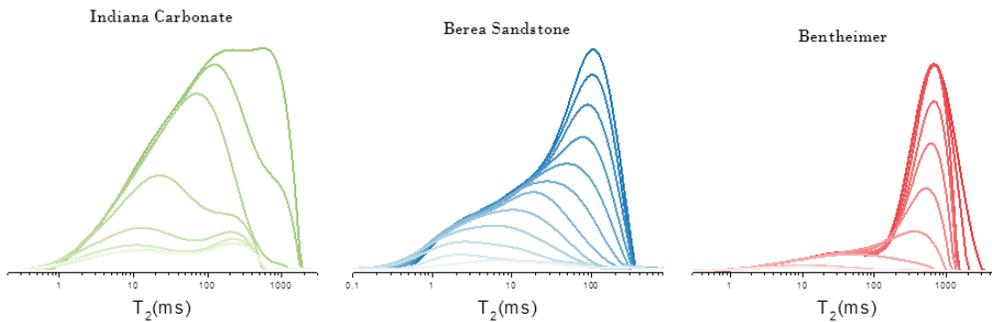


Figura 6.10: Distribuciones de tiempos de relajación transversal para las tres muestras en el equipo Minispec a lo largo de una evaporación completa

ecos. Este promedio nos da un valor relacionado con la intensidad de señal, es decir, con la cantidad de líquido presente en cada tajada de la muestra.

Para realizar un estudio de evaporación colocamos la roca completamente saturada en un portamuestra de teflón como se muestra en la Fig. 6.8 y se deja en contacto con el aire solo la cara superior. De esta forma nos aseguramos que solo haya un frente de evaporación. Luego se realizan sucesivos experimentos perfiles conforme pasa el tiempo. Para cada perfil se adquirieron 50 ecos de una CPMG utilizando un tiempo de eco de $67 \mu s$ a 20 profundidades distintas equiespaciadas desde los 10,6 mm hasta la base. Estos experimentos tienen una duración de 15 minutos. Esto repetido a lo largo de 20 horas nos da un gráfico como se ve en la Fig. 6.11 donde se puede ver claramente como se va dando

la evaporación en cada una de las posiciones de la muestra conforme transcurre el tiempo de estudio. Aquí los valores de intensidad están normalizados a los valores de porosidad de cada muestra.

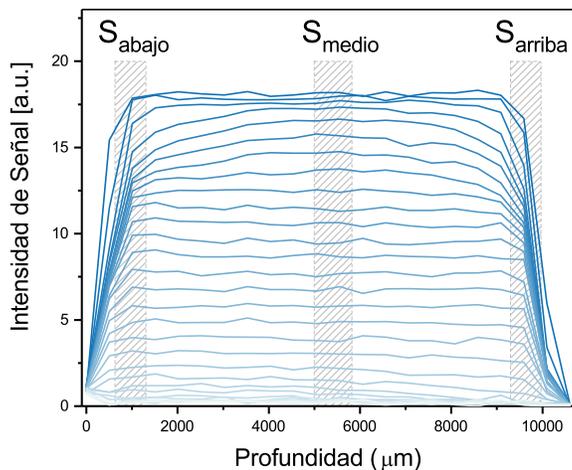


Figura 6.11: Experimentos *profile* durante una evaporación en la roca Berea. Los rectángulos marcan distintas alturas de interés en nuestra muestra.

De estos experimentos de Profile, si realizamos un promedio de las señales a cada altura, podemos conocer la cantidad de señal total que posee la roca para cada tiempo dentro de la evaporación. Si a esto lo normalizamos por el valor del profile cuando la roca se encontraba completamente saturada se obtiene la saturación de líquido. Graficando esto en función al tiempo transcurrido durante la evaporación se puede analizar las curvas de evaporación global de las rocas como se ve en la Fig. 6.12. En esta figura se compara el mismo cálculo realizado en el Minispec, en este último la señal total de la muestra está dada por la intensidad m_0 de cada CPMG (primer punto de los experimentos).

Se puede ver que en ambos equipos las dos evaporaciones se dan siguiendo la misma dinámica lo que nos permite hacer relaciones directas entre lo observado en los dos estudios. Notar que la muestra Indiana no alcanza a evaporar todo su contenido de agua en ambos experimentos. Esto se asocia a que una porción de líquido es irreducible a causa de su confinamiento en poros muy chicos como se vió en el capítulo anterior con las muestras con poros internos de 3 nm.

Además de los datos del profile durante la evaporación se puede obtener información de lo que sucede en tres posiciones particulares, una a 1 mm de profundidad de la cara expuesta (arriba), otra a 4.5 mm de profundidad (medio) y otra a los 8.0 mm de profun-

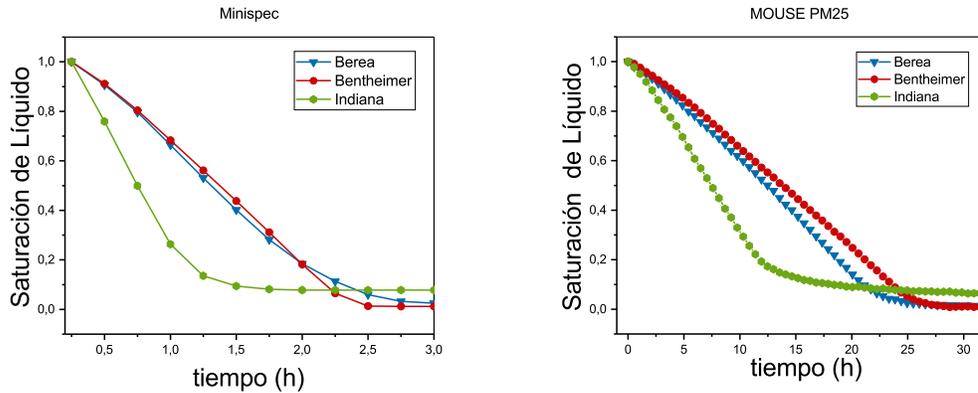


Figura 6.12: Intensidad de señal normalizada de toda la muestras en función del tiempo durante la evaporación. Se puede ver que las dinámicas de evaporación son iguales en los dos equipos utilizados

didad (abajo). Si graficamos los valores de estas tres posiciones particulares en función del tiempo en el que transcurre la evaporación obtenemos el gráfico 6.13, donde podemos analizar con precisión como varía el frente de evaporación para cada roca. Podemos ver que en las tres rocas, la intensidad proveniente del medio de la muestra tarda más tiempo en disminuir la intensidad en comparación a las posiciones arriba y abajo, esto se debe a que se da un flujo hidrodinámico entre la parte inferior y superior conducido por la parte media que funciona como canal que lleva el líquido de abajo hacia la superficie de evaporación. En estos gráficos se normalizó la intensidad a la unidad de porosidad (p.u) de cada muestra.

Los gráficos se realizan en función a la saturación total de líquido, esto es una normalización de la intensidad de cada perfil por la intensidad total de la muestra saturada. De esta forma, independizamos nuestros análisis del tiempo de evaporación, que es distinto para cada roca y así podemos hacer una comparación entre ellas.

Podemos ver como las tres alturas distintas comienzan a perder intensidad a tasas diferentes (pendiente) hasta cierto valor de SL en el que comienzan a evaporar con la misma tasa. Luego de estas caídas homogéneas nuevamente las diferentes alturas toman tasas distintas. Este último valor de SL fue relacionado con el evento de desconexión del cluster principal, en donde la muestra ya no se encuentra conectada y cada parte evapora por procesos diferentes. Se pudo observar que este evento se condice con el valor de SL en el cual se evapora todo el contenido del poro grande.

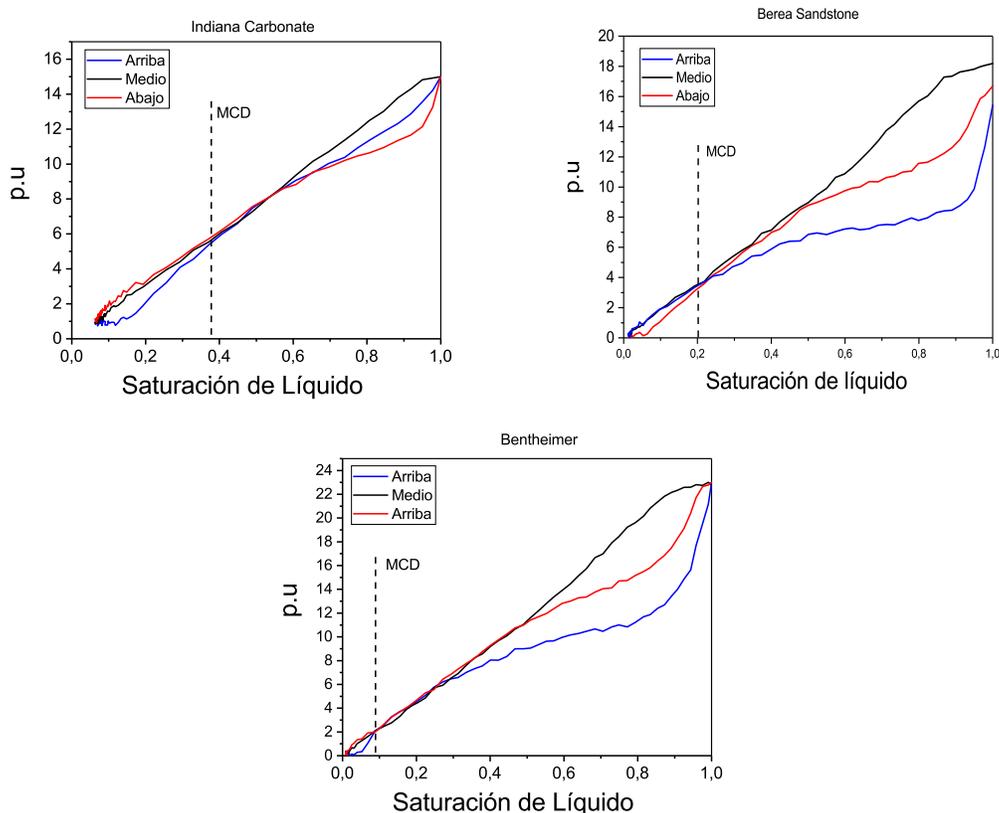


Figura 6.13: Señal proveniente de las tres alturas de interés durante el proceso de evaporación completo para las tres rocas

6.5.4. Tasas de evaporación

Como ya vimos en la sección 2, los procesos de evaporación están bien determinados cuando se realiza un análisis de la tasa de evaporación en función de la saturación del líquido. En nuestros experimentos en el equipo NMR-MOUSE, la cantidad de agua total está dada por la suma de la señal obtenida en cada altura del *profile*. Como el tiempo entre perfiles es de 32min, nuestra tasa de evaporación para cada instante de tiempo fue definida como

$$TE = \frac{S_i - S_{i+1}}{1920s} \quad (6.4)$$

donde S_i es la señal total del experimento i -ésimo. Por otro lado, la saturación de líquido (SL) para cada experimento la definimos como el cociente entre la intensidad de señal del experimento sobre la intensidad de señal de la roca completamente saturada, es decir

S_i/S_1 . Con estas consideraciones pudimos obtener el gráfico de la tasa de evaporación en función de la saturación de líquido que se muestra en la figura 6.14. La línea continua es un ajuste lineal con pendiente nula que nos entrega el valor de la tasa de evaporación en el régimen CRP.

Las tasas de evaporación están expresadas en gramos de agua por hora. Se pudo expresar esta cantidad en estas unidades gracias a que previamente se realizó un experimento *profile* con todo el portamuestra lleno de agua, de esta forma, sabiendo que la masa de agua correspondía a 6.34 g y la señal total del agua fue de 5.4 μV un factor 1.17 nos convierte la señal obtenida de las rocas saturadas en gramos de agua totales.

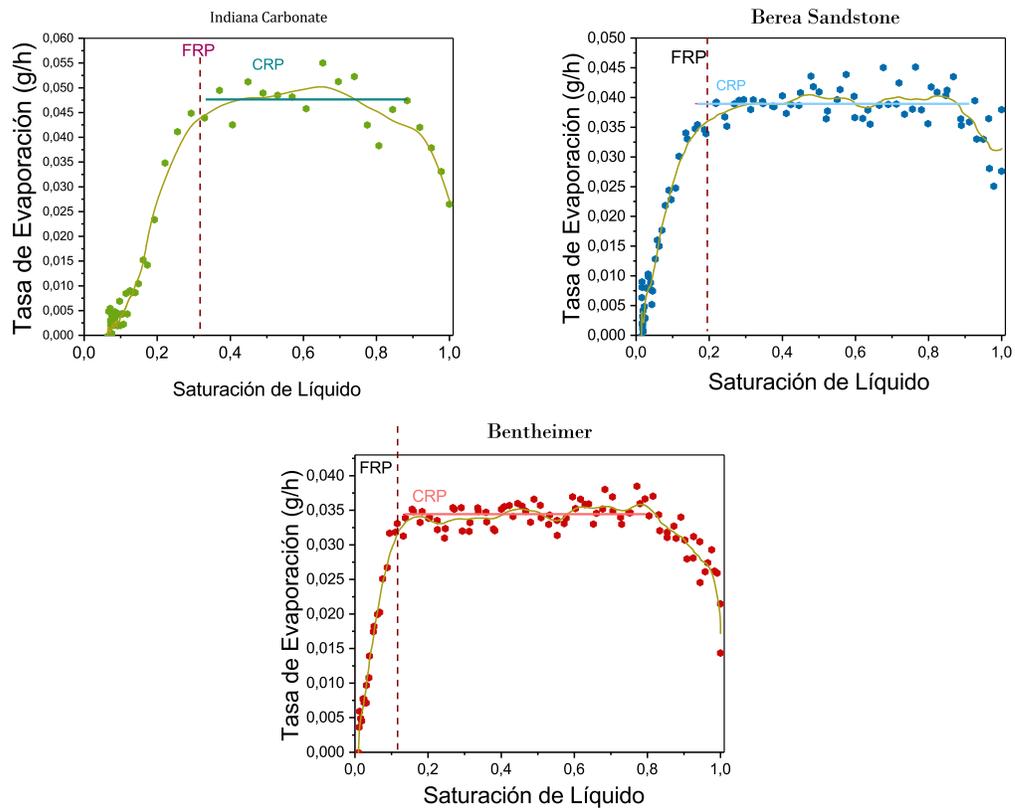


Figura 6.14: Tasas de evaporación para las tres rocas. Se señalan con líneas de punto los diferentes regímenes dentro de la evaporación. Las líneas continuas son un ajuste lineal con pendiente nula

Como se puede ver, en una primera instancia, desde que se deja la muestra en contacto con el aire se da un aumento en la tasa de evaporación, resultados que se condicen con los publicados por Purlis en [104]. Como ya lo vimos en el capítulo 2, este comportamiento

esta asociado al período de inducción en donde toda la superficie de la roca emplea la energía para alcanzar un equilibrio térmico con el entorno por lo que la velocidad de evaporación no es tan grande como en el régimen posterior. Luego se puede ver que la tasa de evaporación alcanza su valor máximo que se mantiene constante durante la mayor parte del proceso de evaporación. Este período es la evaporación a tasa constante (CRP) en la cual el líquido dentro de la matriz porosa se desplaza hacia el frente de evaporación por procesos hidrodinámicos dados por acción de la capilaridad. Luego de esta etapa, se puede ver una caída abrupta en el valor de la TE en un régimen conocido como período de caída de la velocidad (FRP). Lo que produce este régimen es que el flujo de masa ya no se da por medio de la capilaridad y de procesos hidrodinámicos, sino que, a causa de la disminución de fase líquida, la transferencia es a través de fase gaseosa. Un fenómeno ocurre en este régimen y es la desconexión del cluster principal. Para clarificar esto se muestra la figura 6.15, en ella se esquematiza los diferentes momentos en la evaporación, en primer instancia la conexión del líquido con la superficie y la capilaridad llevan adelante la evaporación, en un instante posterior la transferencia de masa es a través de fase gaseosa, y en ese proceso se desconecta el cluster principal como ya lo habíamos mencionado con el análisis de la evaporación a diferentes alturas.

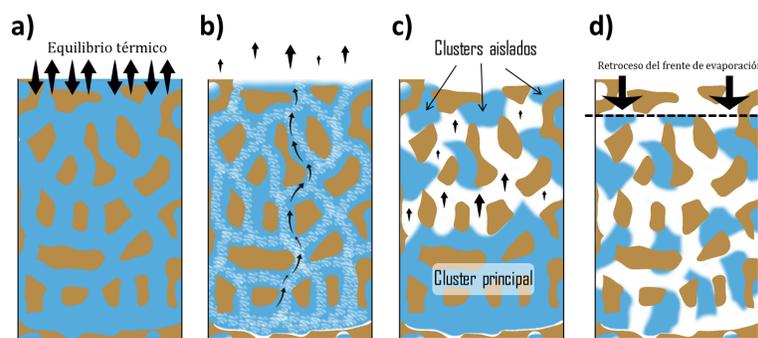


Figura 6.15: Esquema de los diferentes procesos de evaporación. La primer etapa conduce a un equilibrio térmico para comenzar la evaporación. b) La evaporación se genera comunicando las distintas capas del líquido con la superficie por conducción hidrodinámica. c) se da la desconexión del cluster principal y la conducción de masa es a través de fase gaseosa. En la última etapa d) se da el avance del frente de evaporación

Los experimentos realizados en las diferentes rocas permiten asignarle dos valores característicos a cada muestra. En primer lugar el valor alcanzado por la tasa de evaporación durante el régimen de evaporación constante, y en segundo lugar el valor donde comienza

la caída abrupta de la TE. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 6.2 donde además se introducen los valores de permeabilidad y porosidad.

Se puede ver de los valores obtenidos que la roca Bentheimer presenta una desconexión del cluster principal y un inicio del régimen de caída rápida a valores de SL mas chicos. Esto, en comparación a lo obtenido en los experimentos con esferas de Sílice, nos dice que esta roca presenta una mejor interconexión de sus poros lo que nos hace pensar en mayor cantidad de poros grandes, lo contrario pasa con la roca Indiana que sufre el cambio de régimen a un valor de SL mas grande mostrando en comparación, una peor interconexión de sus poros.

Nombre	Permeabilidad (mD)	Porosidad RMN (%)	TE (g/h)	MCD
Indiana	16 - 20	15	0.0475	0.38
Berea	370 - 400	19	0.0405	0.2
Bentheimer	1500 - 3500	23	0.037	0.11

Tabla 6.2: Especificaciones reportadas por el vendedor sobre las características de las rocas y valores de las tasas de evaporación TE y el valor de la saturación de líquido para el evento de desconexión del cluster principal (MCD)

Como podemos ver en los gráficos 6.16 existe una relación directa entre valores conocidos como la permeabilidad y la porosidad con los diferentes procesos ocurridos durante la evaporación. La tendencia indica que a mayor permeabilidad, mayor es la tasa de evaporación y mayor la porosidad de las rocas mientras que la desconexión del cluster principal se da a valores de SL mas chicos mientras mayores son los valores de permeabilidad y porosidad de las rocas. De esta forma, haciendo experimentos de evaporación, podemos obtener información que esta directamente relacionada a la capacidad que tiene el agua de fluir por medio de la matriz porosa de una roca.

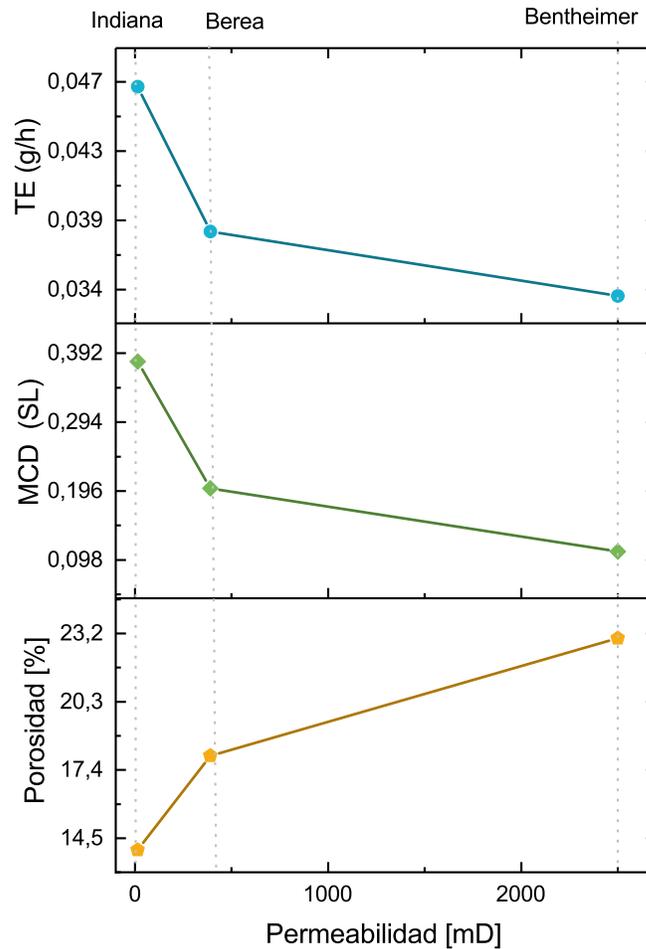


Figura 6.16: Relación de los valores resultantes de las evaporaciones en el MOUSE con los parámetros de permeabilidad ofrecidos por el vendedor, se muestran aquí la tasa de evaporación (TE) la desconexión del cluster principal (MCD) y la porosidad

6.5.5. Conclusiones

Se analizaron tres rocas de diferentes composiciones provenientes de yacimientos de petróleo distintos saturadas con agua destilada y se obtuvo, utilizando un experimento de relajación, un valor de porosidad que concuerda con el valor reportado por el proveedor de las muestras. Con la utilización de un equipo de RMN de campo homogéneo (Minispec)

se realizaron experimentos de relajación pudiendo identificar los diferentes entornos de confinamiento del agua presente en cada una de ellas. Con la utilización de un equipo de RMN unilateral MOUSE PM25 se realizaron experimentos de relajación y se estudio el efecto del gradiente de campo magnético sobre los tiempos de relajación. Se concluye que el equipo NMR MOUSE es una herramienta muy eficiente para realizar esta caracterización ya que se obtiene información de todos los entornos de confinamiento presentes en la muestra y gracias a su volúmen de trabajo por fuera de la superficie del equipo, la preparación de la muestra es mucho mas sencilla, convirtiéndolo en un equipo muy amigable para trabajar con rocas de la industria del petroleo.

Se estudiaron los procesos de evaporación con los dos equipos antes mencionados. Gracias al equipo Minispec se estudió el cambio de intensidad del agua confinada en cada uno de los diferentes entornos de confinamiento concluyendo que la evaporación se sucede de forma jerárquica, evaporando primero los poros mas grandes y por último los mas chicos. Con el equipo NMR MOUSE PM25 se obtuvo información de la evaporación en las distintas posiciones de la muestra pudiendo identificar el comportamiento del frente de evaporación. Además, en los dos casos se observaron que las curvas de evaporación global de la muestra tiene el mismo comportamiento, pudiendo con esto hacer relaciones directas entre lo observado en ambos equipos.

Se obtuvieron curvas de la tasa de evaporación en función de la saturación de líquido con las que se pudieron conocer valores característicos de los procesos de evaporación (TE y MCD). Estos valores al ser comparados con las permeabilidades de las rocas muestran una clara tendencia, lo que permite, haciendo estudios de relajación a campo bajo, conocer propiedades muy importantes en estos sistemas, como es la resistencia de la roca al flujo de líquido.

Si bien no se pueden conocer los valores de permeabilidad, tamaños de poros o interconexión de la matriz, con los experimentos de evaporación se pueden conocer cualitativamente estas propiedades, brindando información muy importante a la hora de caracterizar rocas de estas características.

Capítulo 7

Conclusiones

Desde los años 50 la RMN es utilizada como técnica principal en la caracterización química de muchos sistemas y con el paso de los años, también ganó lugar entre las técnicas de caracterización de sistemas porosos. Por eso no es novedad que las técnicas de relaxometría por RMN brinden información sobre matrices porosas saturadas con líquidos pero en esta tesis se plantearon algunos enfoques distintos que son importantes de destacar.

En primer lugar se analizaron confinamientos de líquidos en sistemas con poros de tamaño menor a los 6 nm. Si bien es fácil de encontrar información en la bibliografía de estudios en sistemas similares, pocos los hay con la implementación de la RMN utilizando equipos de campo bajo como fue el caso de la mayoría de experimentos en este trabajo. Se caracterizaron líquidos de diferentes naturaleza (polares y no polares) confinados en matrices de sílica con poros entre los 3 nm y 30 nm. Se vio que en los confinamientos menores a 6 nm los alcanos no pueden ser utilizados para determinar la tortuosidad del sistema y a través de experimentos de campo ciclado se observó que en estas escalas de confinamiento las interacciones de los líquidos con las paredes tienen una influencia muy importante sobre su dinámica molecular.

Futuros trabajos están planeados para el entendimiento de los fenómenos observados en las esferas de sílicas saturadas con alcanos en tamaños nanométricos. El Licenciado Ignacio Chevallier se encuentra trabajando en su tesis doctoral aplicando cálculos computacionales (Teoría del funcional de densidad) para la simulación de la dinámica molecular en estos sistemas con lo que se podrá analizar molecularmente lo que sucede en relación a las interacciones liquido-matriz de sistemas porosos saturados con alcanos.

Con la mirada puesta en muestras de la industria del petróleo, se estudió la relajación de líquido confinado en sistemas porosos y se centró en la implementación de equipos de RMN Unilateral. Se utilizaron dos equipos con diferentes prestaciones en cuanto a intensidad de gradiente de campo y profundidad de medida. Con el soporte de un equipo de

campo bajo homogéneo se pudo concluir que los equipos de RMN unilateral son herramientas muy poderosas capaces de proveer tanta información sobre las muestras como lo hace un equipo de campo homogéneo, a pesar de su menor relación señal/ruido y de la influencia de los gradientes de campo sobre los tiempos de relajación. Esta conclusión no es menor, ya que consideramos de gran potencial para la industria contar con un equipo de RMN de operación sencilla como lo son estos equipos.

Con el equipo NMR MOUSE se realizaron mediciones de relajación transversal durante procesos de evaporación de agua confinada en sistemas porosos con diferentes características. En primer lugar, arreglos de esferas de sílice comúnmente usadas como soporte de catalizadores fueron saturadas con agua destilada y posteriormente evaporadas mientras se monitorearon con RMN. Se encontró una dependencia directa de los regímenes de evaporación con las porosidades, concluyendo que a mayor valor de porosidad, la desconexión del cluster principal del líquido se da a valores de saturación de líquido más grandes y que este hecho también puede ser asociado a una mala interconexión de la matriz porosa.

Por otro lado se analizaron rocas de diferentes yacimientos de petróleo completamente saturadas con agua. De los experimentos de evaporación se obtuvo valores característicos como son los valores para la desconexión del cluster principal, las tasas de evaporación y los diferentes cambios de regímenes. Se pudo observar una relación directa entre los valores obtenidos con propiedades de gran importancia para la industria como son la permeabilidad y la porosidad de las rocas. Todo esto con equipos de RMN unilateral a campo bajo, lo que supone un potencial de aplicación para estudios de campo. Si bien los análisis con RMN no son cuantitativos en relación a la permeabilidad real y a los tamaños de los entornos porosos de las rocas, si se pueden realizar experimentos para determinar de forma cualitativa la interconexión y la presencia de poros de tamaños nanométricos, información que resulta muy útil en los análisis y caracterizaciones de rocas de la industria del petróleo.

Como perspectivas futuras que se desprenden de este trabajo es el análisis de más rocas con un amplio rango valores de permeabilidad y porosidad que den evidencia de la eficiencia de la utilización de estos métodos para la caracterización de rocas. En la actualidad se ha adquirido un lote de 20 rocas con las que se planean realizar estudios similares.

Apéndice A

Datos Complementarios

A.1. Decaimiento de la señal por relajacion T_2

La mayoría de los experimentos realizados sobre las muestras estudiadas en este trabajo fueron llevados a cabo en dos equipos de RMN de campo bajo diferentes. Además del gradiente de campo que diferencia al equipo de RMN unilateral, otro factor de diferencia es la relación señal ruido. En el siguiente gráfico se muestra un decaimiento característico para cada uno de los equipos utilizados. Los datos obtenidos fueron producto de la aplicación de la secuencia CPMG con la misma cantidad de escanes.

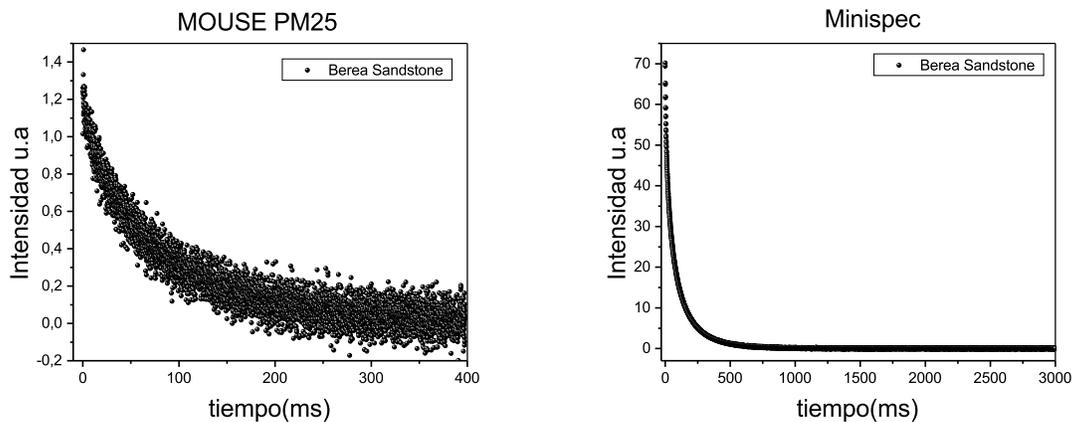


Figura A.1: EDoS decaimientos de la señal de RMN en la roca Berea completamente saturada, se puede notar la diferencia de Señal-Ruido entre los dos experimentos

A.2. Efecto del sonicado en el empaquetamiento de esferas

Para la preparación de las muestras se realizó un proceso de sonicación en el cual se sometió a las muestras a 30 minutos de sonicado. Para corroborar el efecto de este proceso se realizó una FID de la cual se obtuvo un espectro a una muestra de esferas saturadas con agua en dos instancias distintas, antes y después de sonicar. En el siguiente gráfico se muestran estos espectros, se puede ver que luego de sonicar la intensidad del espectro disminuye mostrando que la cantidad de agua presente es menor, concluyendo que el uso del sonicador es efectivo.

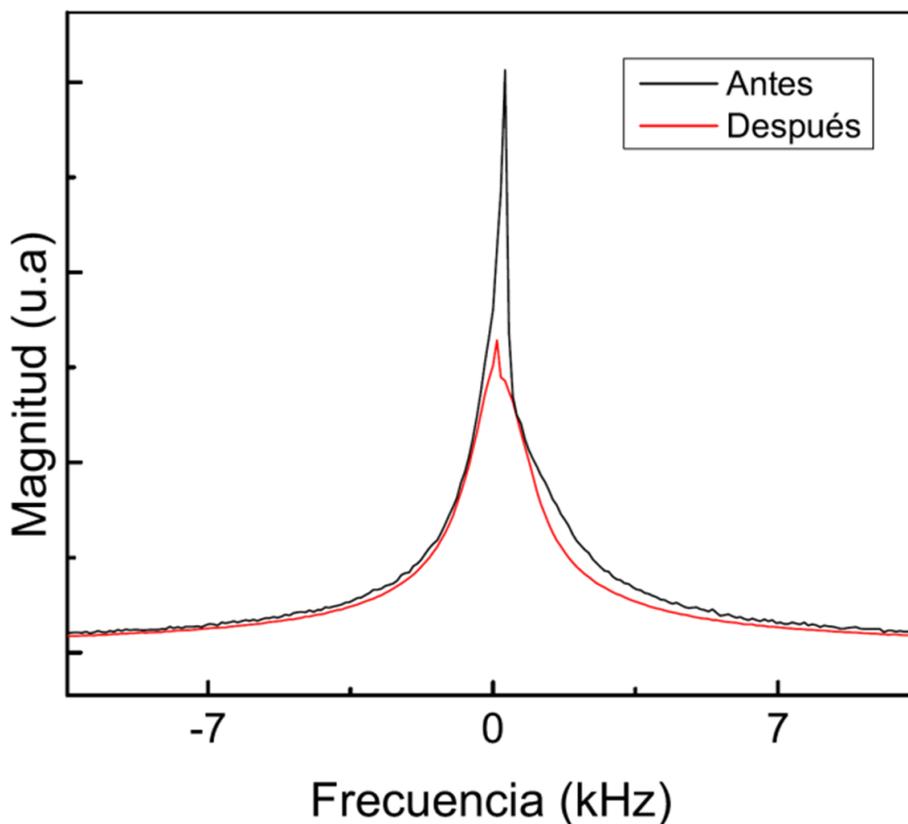


Figura A.2: Espectros antes y después de aplicar la sonicación

A.3. Evaporación jerárquica de sistemas porosos

Gracias a los experimentos realizados en el equipo de campohomogeneo Minispec se pudo analizar lo que sucede con el líquido confinado en los diferentes entornos de las muestras. Se concluyó que la evaporación se realiza de forma jerárquica. En el esquema se muestra un modelo de dos entornos distintos con el frente de evaporación en la parte superior. En la Etapa 1 la matriz se encuentra saturada completamente, en la Etapa 2 se muestra como el fondo de la muestra se comunica hidrodinámicamente con el frente de evaporación, en la 3 la parte media de la muestra comienza a perder masa y por último en la parte 4 se pierde la conexión hidrodinámica y toda la muestra evapora de forma conjunta tanto la parte superior, media e inferior.

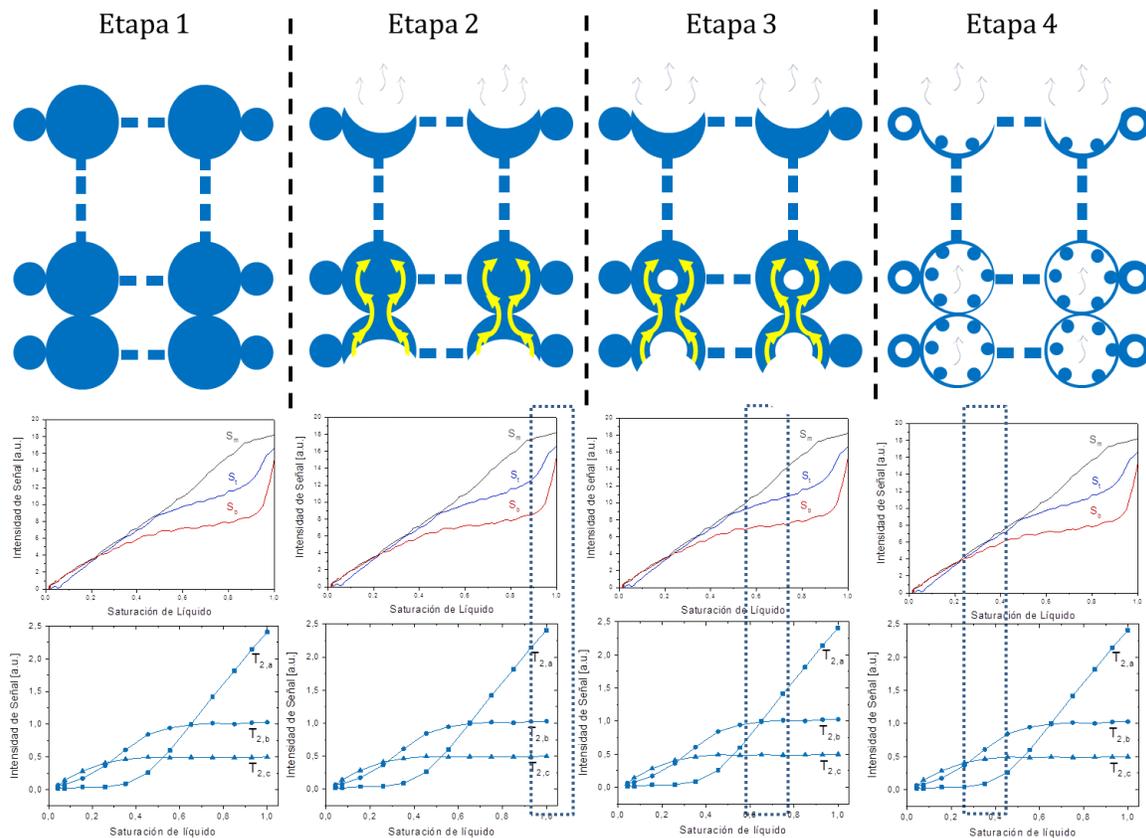


Figura A.3: Esquema de evaporación jerárquica

A.4. Evaporacion en sistema modelos

Se muestran a continuación los datos obtenidos para el conjunto de muestras analizadas en el capítulo 5. A la izquierda los perfiles de toda la muestra y a la derecha el comportamiento de la cantidad de señal según las distintas posiciones de la muestra. De estos gráficos se puede obtener el comienzo del período de caída rápida analizando las pendientes de las curvas de los diferentes sectores.

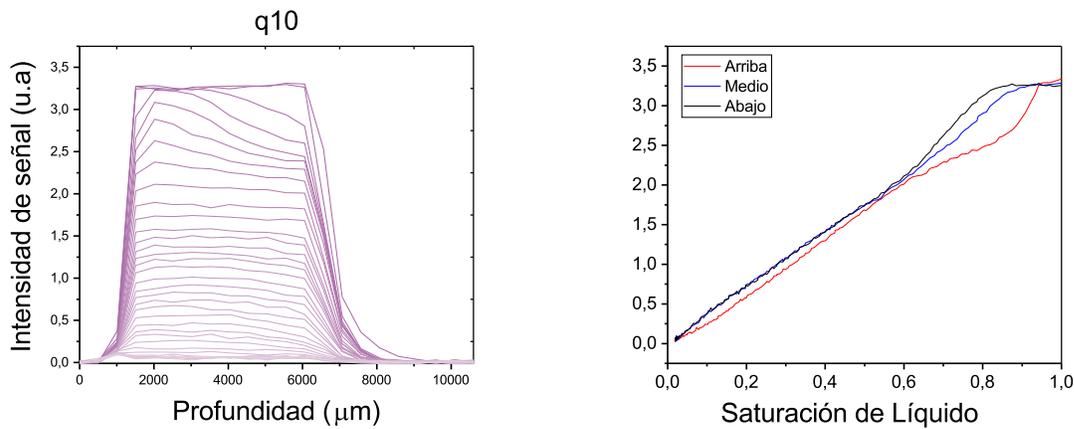


Figura A.4: Experimentos profile y curvas de secado para cada sector de la muestra para el empaquetamiento de esferas q10

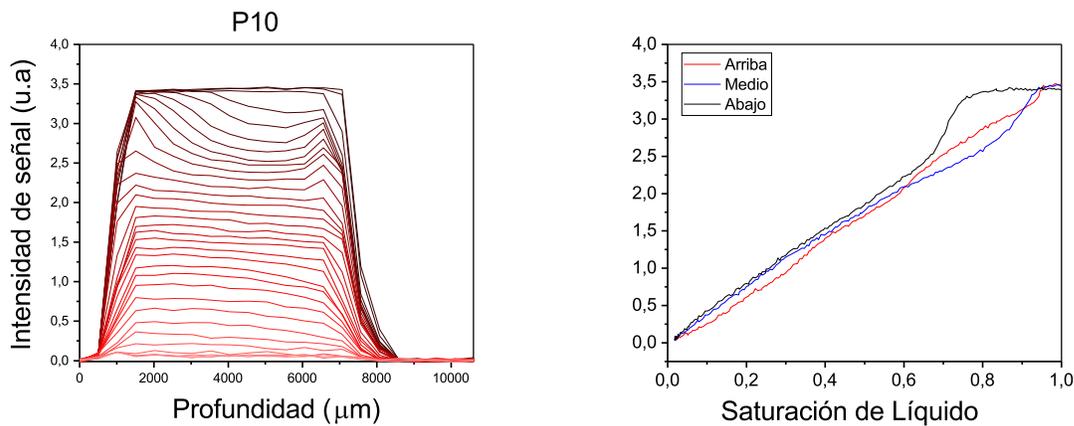


Figura A.5: Experimentos profile y curvas de secado para cada sector de la muestra para el empaquetamiento de esferas P10

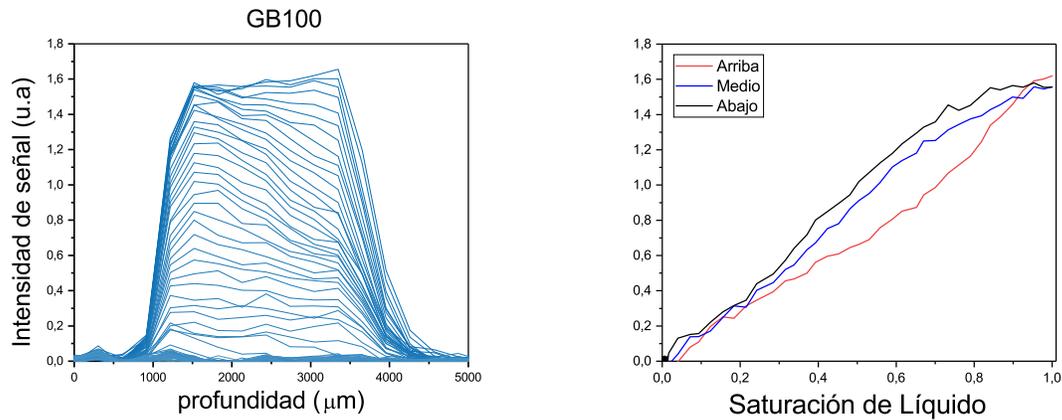


Figura A.6: Experimentos profile y curvas de secado para cada sector de la muestra para el empaquetamiento de esferas GB100

A.5. Funcionamiento del sensor de humedad

Durante la evaporación de las rocas se realizó una medición de la temperatura y humedad ambiente para comprobar el buen funcionamiento del suplemento construido. A continuación se muestra una curva de la tasa de evaporación de la roca Indiana acompañada de los datos recibidos por el sensor de humedad y temperatura. Se puede ver que la humedad y la tasa de evaporación están directamente relacionados mientras que la temperatura no sufre una variación mayor a los 0.5 C a lo largo de todo el experimento. Esto nos da información suficiente para concluir que el control de temperatura es eficiente.

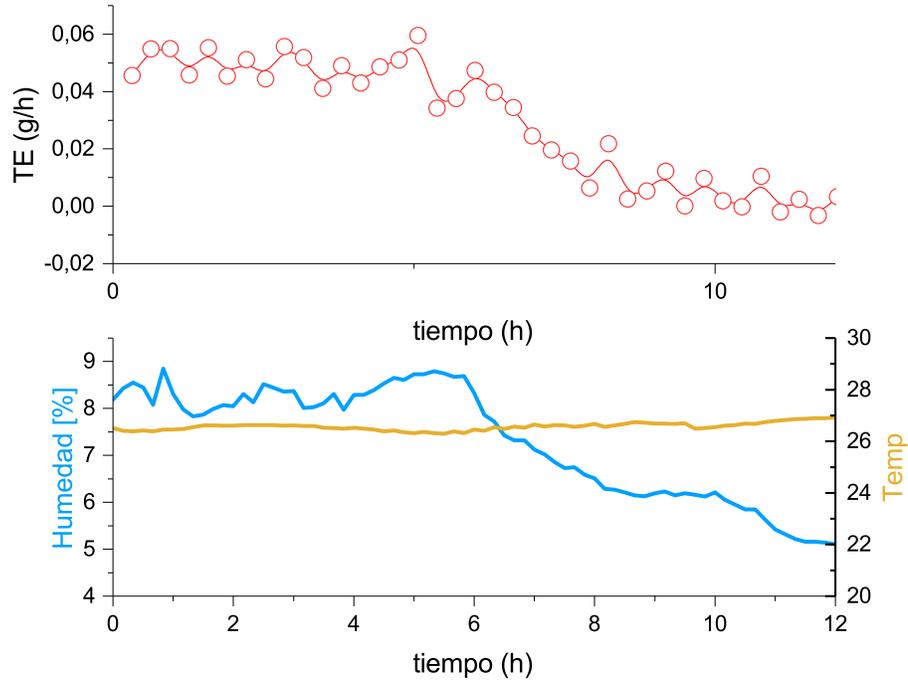


Figura A.7: Tasa de evaporación y datos de humedad y temperatura recibidos por el dispositivo ARDUINO UNO

A.6. Evaporacion en Rocas

Se incluye en esta sección los profile para las rocas Indiana y Bentheimer, con ellos se puede obtener información de lo que sucede en los diferentes sectores de las rocas para hacer un monitoreo macroscópico de la evaporación.

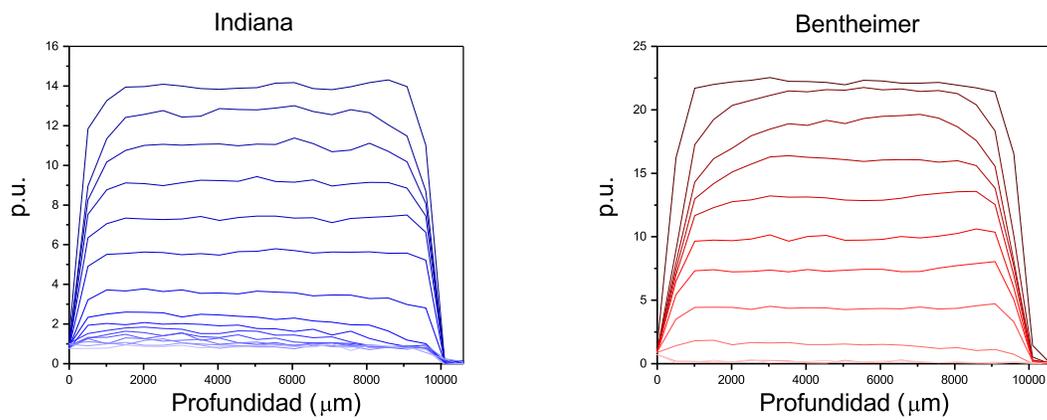


Figura A.8: Experimentos profile para las diferentes rocas. La intensidad de la señal se expresa en unidades de porosidad (u.p)

Bibliografía

- [1] R. W. Mair, P.N. Sen, M.D. Hurlimann, D.G. Cory, and R.L. Walsworth. The narrow pulse approximation and long length scale determination in xenon gas diffusion nmr studies of model porous media. *Journal of Magnetic Resonance*, 156:202–212, 2002.
- [2] H. Y. Lam, F. Grine, Q. Ni, C. Rubin, and Y. X. Qin. Determination of bone porosity by non invasive nuclear magnetic resonance. *2003 IEEE 29th Annual Proceedings of Bioengineering Conference*, pages 213–214, 2003.
- [3] Gueven A. and Hicsasmaz Z. *Pore Structure in Food*. 2013.
- [4] Quenard D., Xu K., Kunzel H., Bentz D., and Martys N. Microstructure and transport properties of porous building materials. *Materials and Structures*, 31:317–324, 1998.
- [5] Philip J. R. Flow in porous media. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2:177–204, 1970.
- [6] A. Satter and G. M. Iqbal. Fundamentals of fluid flow through porous media. *Reservoir Engineering*, 272:155–169, 2016.
- [7] J. Vogel and K. Roth. Moving through scales of flow and transport in soil. *Journal of Hydrology*, 272:95–106, 2003.
- [8] N. Nishad, A. Dhathathreyan, and T. Ramasami. Mercury intrusion porosimetry, nitrogen adsorption, and scanning electron microscopy analysis of pores in skin. *Biomacromolecules*, 30:899–904, 2002.
- [9] J. M. Haynes. Stereological analysis of pore structure. *Materiaux et Construction*, 6:175–179, 1973.
- [10] Fu M., Xiao M., Wang M., Cheng S., and Li X. Particle detection of porous media using scanning electron microscope images. *Eighth International Conference on Digital Image Processing*, page 100334, 2016.

- [11] Wildenschild D. and Sheppard A. X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems. *Adv. Water Resour.*, 51, 2013.
- [12] H. Arns. A comparison of pore size distributions derived by nmr and x-ray-ct techniques. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 339:159–165, 2004.
- [13] S. Diamond. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30:1517–1525, 2000.
- [14] P. J. Barrie. Characterization of porous media using nmr methods. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 41:265–278, 2000.
- [15] A.T. Watson and C.T. Chang. Characterizing porous media with nmr methods. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 31:343–386, 1997.
- [16] SILLETTA E., VELASCO M., GOMEZ C., STRUMIA M., STAPF S., MATTEA C., MONTI G., and ACOSTA R. Enhanced surface interaction of water confined in hierarchical porous polymers induced by hydrogen bonding. *Langmuir*, 32:7427–7434, 2016.
- [17] X. Liang, M. Zhi qiang, L. Gao ren, and J. Yan. Calculation of porosity from nuclear magnetic resonance and conventional logs in gas-bearing reservoirs. *Acta Geophysica*, 60, 2012.
- [18] W.W. Hansen F. Bloch and M. Packard. Nuclear induction. *Physical Review*, 69:127, 1946.
- [19] E M Purcell, H C Torrey, and R V Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, 69:37–38, 1946.
- [20] M. Hathout and J.Woodman. Applications of nmr in the characterization of pharmaceutical microemulsions. *Journal of Controlled Release*, 10:62–72, 2012.
- [21] M.C Bowersa, R.EhrlichJ, J. Howard, and W.E.Kenyon. Determination of porosity types from nmr data and their relationship to porosity types derived from thin section. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 13:1–14, 1995.
- [22] L. Gladden, C. Tayler, and W. Williams. Nmr relaxation in porous materials at zero and ultralow magnetic fields. *Journal of Magnetic Resonance*, 298:1–8, 2018.

- [23] R. C. Wayne and R. M. Cotts. Nuclear-magnetic-resonance study of self-diffusion in a bounded medium. *Physical Review*, 159:486, 1967.
- [24] E. Hahn. Spin echoes. *Physical Review*, 80:580–594, 1950.
- [25] Pabitra Sen. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry. *Concept in magnetic Resonance*, 1:1–21, 2004.
- [26] F.L. Tye. Tortuosity. *Journal of Power Sources*, 9:89–100, 1983.
- [27] B. Balinov, B. Jonsson, P. Linse, and O. Soderman. The nmr self-diffusion method applied to restricted diffusion. simulation of echo attenuation from molecules in spheres and between planes. *Journal of Magnetic Resonance, A*, 104:17–25, 1993.
- [28] N. Epstein. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, 44:777–779, 1989.
- [29] D Agostino, J. Mitchell, L.F. Gladden, and M.D. Mantle. Hydrogen bonding network disruption in mesoporous catalyst supports probed by pfg-nmr diffusometry and nmr relaxometry. *Journal of Physical Chemistry*, 116:8975–8982, 2012.
- [30] T.J. Rottreau, C.M.A. Parlett, and R. Evans A.F. Lee. Diffusion nmr characterization of catalytic silica supports: a tortuous path. *Journal of Physical Chemistry*, 121:16250–16256, 2017.
- [31] E. Anoardo, G. Galli, and G. Ferrante. Fast-field-cycling nmr: Applications and instrumentation. *Chemical Engineering Science*, 44:777–779, 1989.
- [32] J. Ward-Williams, J.P. Korb, and L.F. Gladden. Insights into functionality-specific adsorption dynamics and stable reaction intermediates using fast field cycling nmr. *Journal of physical Chemistry C*, 35:20271–20278, 2018.
- [33] S. Muncaci, C. Mattea, S. Stapf, and I. Ardelean. Frequency-dependent nmr relaxation of liquids confined inside porous media containing an increased amount of magnetic impurities. *Magn Reson Chem*, 51:123–128, 2013.
- [34] Y. C Yortsos and A. K. Stubos. Scaling theory of drying in porous media. *Physical Review E*, 59:4353–4365, 1998.
- [35] Andreas G. Yiotis, Ioannis N. Tsimpanogiannis, Athanassios K. Stubos, and Yannis C. Yortsos. Pore network study of the characteristic periods in the drying of porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297:738–748, 2006.

- [36] Manuel Isaac Velasco, Emilia V. Silletta, Cesar G. Gomez, Miriam C. Strumia, Siegfried Stapf, Gustavo Alberto Monti, Carlos Mattea, , and Rodolfo H. Acosta. Spatially resolved monitoring of drying of hierarchical porous organic networks. *Langmuir*, 32:2067–2074, 2016.
- [37] Y. Peysson, M. Fleury, and V. Blazquez Pascual. Drying rate measurements in convection and diffusion driven conditions on a shaly sandstone using nuclear magnetic resonance. *RTransport Porous Media*, 90:1001–1016, 2011.
- [38] D. G. Rata, F. Casanova, J. Perlo, D. E. Demco, and B. Blumich. Self-diffusion measurements by a mobile single-sided nmr sensor with improved magnetic field gradient. *Journal of Magnetic Resonance*, 180:229–235, 2006.
- [39] F. Casanova, J. Perlo, and B. Blumich. *Single Sided NMR*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.
- [40] Y. Dandekar. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*. 2006.
- [41] Gunturu and Bhargavi. Review on the extraction methods of crude oil from all generation biofuels in last few decades. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 330:120–124, 2018.
- [42] A. Iscan, , and M. Kok. Porosity and permeability determinations in sandstone and limestone rocks using thin section analysis approach. *Energy Sources, Part A*:568–575, 2009.
- [43] J. Goral, P. Panja, and M. Deo. Confinement effect on porosity and permeability of shales. *Scientific Reports*, 49, 2020.
- [44] V. Alvarado and E. Manrique. Enhanced oil recovery: An update review. *Energies*, 3, 09 2010.
- [45] I. Bush. Nmr studies of enhanced oil recovery core floods and core analysis protocols. 2018.
- [46] Hongjun Xu, Yiren Fan, Falong Hu, Changxi Li, Jun Yu, Zhichao Liu, and Fuyong Wang. Characterization of pore throat size distribution in tight sandstones with nuclear magnetic resonance and high-pressure mercury intrusion. *Energies*, 12:1528, 2019.
- [47] Everton Lucas Oliveira, Arthur G. Araujo Ferreira, Willian A. Trevizan, Bernardo C.C. dos Santos, and Tito J. Bonagamba. Sandstone surface relaxivity determined by nmr t2 distribution and digital rock simulation for permeability evaluation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 193, 2019.

- [48] H. Papea, J. Arnolda, R. Pechniga, C. Clausera, E. Talnishnikhb amd S. Anferovab, and B. Blumich. Permeability prediction for low porosity rocks by mobile nmr. *Pure and Applied Geophysics*, 166:1125–1163, 2009.
- [49] Adolph Fick. On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100:33–38, 1995.
- [50] Albert Einstein. Investigations on the theory of the brownian movement. *Dover*, 1996.
- [51] A.G. Yiotis, I.N. Tsimpanogiannis, A.K. Stubos, and Y.C. Yortsos. Pore-network study of the characteristic periods in the drying of porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297:738–748, 2006.
- [52] A. G. Yiotis, I. N. Tsimpanogiannis, and A. K. Stubos. Fractal characteristics and scaling of the drying front in porous media a pore network study. *Drying Technology*, 28:981–990, 2010.
- [53] M. Levitt. Spin dynamics. *John Wiley and Sons*, 2001.
- [54] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, 73:679–712, 1948.
- [55] L. C. Hebel and C. P. Slichter. Nuclear spin relaxation in normal and superconducting aluminum. *Physical Review*, 113:1504, 1959.
- [56] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, 1961.
- [57] Paul. T. Callaghan. *ranslational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*. Oxford University Press, 2011.
- [58] R. Kimmich. *Principles of soft-matter dynamics: basic theories, non-invasive methods, mesoscopic aspects*. Springer:Dordrecht, 2012.
- [59] S. Meiboon and D. Gill. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of scientific instruments*, 29:688–691, 1958.
- [60] R. Kimmich. Strange kinetics, porous media, and nmr. *Physical Review*, 284:253–285, 2002.
- [61] S. O. Stejskal and J.E. Tanner. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *Journal of Physical Chemistry*, 67:288–292, 1965.

- [62] P. Mitra, P.N. Sen, L.M. Schwartz, and P. Doussal. Diffusion propagator as a probe of the structure of porous media. *Physical Review Letters*, 24:3555, 1992.
- [63] T.M. Swiet and P.N. Sen. Time dependent diffusion coefficient in a disordered medium. *Journal of Chemistry Physics*, pages 104–206, 1996.
- [64] B.J. Davies. *Integral transforms and their Applications*. Springer-Verlag, 2002.
- [65] E.I. Fredholm. Sur une classe dequations fonctionnelles. *Acta Mathematica*, 27, 1903.
- [66] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blumler, and B. Blumich. The nmr mouse, a mobile universal surface explorer. *Journal of Magnetic Resonance*, 122:104–109, 1996.
- [67] R. Valiullin. *Diffusion NMR of confined systems*. Royale Society of chemistry, 2016.
- [68] W.S. Price. *NMR Studies of translational Motion. Principles and applications*. Cambridge University Press, 2009.
- [69] L. Shen and Z. Chen. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, 62:3748–3755, 2007.
- [70] S. Takahara, S. Kittaka, Y. Kuroda T. Mori, T. Yamaguchi, and M.C. Bellissent-Funel. Neutron scattering study on dynamics of water molecules confined in mcm-41. *Adsorption*, 11:479–483, 2005.
- [71] R. Kimmich, S. Stapf, A.I. Maklakov, V.D. Skirda, and E.V. Khozina. Self-diffusion in fluids in porous glass: confinement by pores and liquid adsorption layers. *Magnetic Resonance Imaging*, 14:793–797, 1996.
- [72] E.M. Renkin. Diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. *Journal of General Physiology*, 38:225–243, 1954.
- [73] J. Karger, D.M. Ruthven, and D.N. Theodorou. *Diffusion in Nanoporous Materials*. Wiley-VCH, 2012.
- [74] L.L. Latour, P.P. Mitra, R.L. Kleinberg, and C.H. Sotak. Time-dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio. *Journal of Magnetic Resonance*, 101:342–346, 1993.
- [75] D.C. Martinez Casillas, M.P. Longinotti, M.M. Bruno, F. Vaca Chavez, R.H. Acosta, and H.R. Corti. Diffusion of water and electrolytes in mesoporous silica with a wide range of pore sizes. *Journal of Physical Chemistry*, 122, 2018.

- [76] B. Hammouda. A new guinier porod model. *Journal of Applied Crystallography*, 43:716–719, 2010.
- [77] S.S. Welborn and E. Detsi. Small-angle x-ray scattering of nanoporous materials. *Nanoscale Horizons*, pages 12–24, 2019.
- [78] D. Saurel, J. Segalini, M. Jauregui, A. Pendashteh, B. Daffos, P. Simon, and M. Casas-Cabanas. A saxs outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Mater*, 21:162–173, 2019.
- [79] R. Kimmich. *Principles of Soft Matter Dynamics*. Springer Netherlands, 2012.
- [80] D.A. Faux and P.J. Mcdonald. Nuclear-magnetic-resonance relaxation rates for fluid confined to closed, channel, or planar pores. *Physical Review Letters*, 98:18–20, 2018.
- [81] J. P. Korb. Nuclear magnetic relaxation of liquids in porous media. *New Journal of Physics*, 13, 2011.
- [82] C.L. Teng, H. Hong, S. Kiihne, and R.G. Bryant. Molecular oxygen spin lattice relaxation in solutions measured by proton magnetic relaxation dispersion. *Journal of Magnetic Resonance*, 148:31–34, 2001.
- [83] C. Reichardt. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Review*, 94:2319–2358, 1994.
- [84] B. Gizatullin, I. Shikhov, C. Arns, C. Mattea, and S. Stapf. On the influence of wetting behaviour on relaxation of adsorbed liquids a combined nmr, epr and dnp study of aged rocks. *Journal of Magnetic Resonance*, 56:63–69, 2019.
- [85] E.L. Cussler. *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 1997.
- [86] C. Pei and D. Cheng. A mathematical model of drying processes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 32:297–310, 1989.
- [87] T. Simpson. Drying wood. part 1. *Drying technology*, 2:235–264, 1982.
- [88] T. Simpson. Drying wood. part 2. *Drying technology*, 3:353–368, 1983.
- [89] J. Banga and P. Singh. Optimization of air drying of foods. *Journal of Food Engineering*, 23:189–211, 1994.
- [90] M. Fortes and M. R. Oko. Drying theories: Their bases and limitations as applied to foods and grains. *Advances in Drying*, 1:119–154, 1980.

- [91] Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., and Meyer L. Carbon dioxide capture and storage. *IPCC Special*, 2005.
- [92] ATIA A. and Mohammedi K. *A Review on the Application of Enhanced Oil/Gas Recovery through CO₂ Sequestration*. 2018.
- [93] Conway J. and Sloane N. *Sphere Packings, Lattices and Groups*, volume 290. 01 1988.
- [94] D J. Muder. A new bound on the local density of sphere packings. *Discrete and Computational Geometry*, 10:351–375, 1993.
- [95] J. P. Korb, M. W. Hodges, T. Gobron, and R. G. Bryant. Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores. *Physical Review E*, 3:3097–3106, 1999.
- [96] P. Quero, L. Felipe, and L. Lopez. Oil extraction and derivatization method a review. *Open Access J Sci*, 4:110–120, 2020.
- [97] Hook M., Bardi U., Feng L., and Pang X. Development of oil formation theories and their importance for peak oil. *Marine and Petroleum Geology*, 27:1995–2004, 2010.
- [98] Walters C. *The Origin of Petroleum*, volume 1. 2007.
- [99] Eneh O. A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment. *Journal of Applied Sciences*, 11, 2011.
- [100] Coltoi O. Geological conditions of the forming of oil and gas in the organic concepts. *Society of Exploration Geophysicists*, 2016.
- [101] K. Bjørlykke. *Source Rocks and Petroleum Geochemistry*. 09 2010.
- [102] Tsivadze A. Promising method of searching for oil and gas. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 84:142–145, 2014.
- [103] Temizel C., Canbaz C., Palabiyik Y., Putra D., Asena A., and R. Ranjith. A comprehensive review of smart/intelligent oilfield technologies and applications in the oil and gas industry. *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*, 2019.
- [104] E. Purlis. Modelling convective drying of foods: A multiphase porous media model considering heat of sorption. *Journal of food Engineering*, 263:132–146, 2019.

