

# Relaxometría longitudinal dinámica con resolución espacial en RMN unilateral

por

**Franco Alejandro Milana**

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

**Licenciado en Física**

de la

Universidad Nacional de Córdoba



Marzo 2024

©FAMAF – UNC 2024

**Director:** Dr. Manuel I. Velasco



Relaxometría longitudinal dinámica con resolución espacial en RMN unilateral © 2024, por Franco Alejandro Milana, se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Attribution-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.



# Relaxometría longitudinal dinámica con resolución espacial en RMN unilateral

## Resumen

En estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), tanto la relajación transversal como longitudinal, proporcionan información sobre características microscópicas de una amplia variedad de sistemas porosos. Esto hace que sea una técnica privilegiada en el monitoreo de procesos dinámicos como la cementación, reacciones químicas, gelatinización y evaporación. La relaxometría, combinada con la resolución espacial, ofrece una visión detallada de la evolución de sistemas complejos. En este sentido, el uso de sensores unilaterales de RMN se presentan como equipos en donde se emplea el campo magnético ex-situ, en presencia de fuertes gradientes de campo. Estos equipos son lo que se emplean en la exploración de pozos petroleros, o equipos de mesada diseñados a medida. En este trabajo, exploramos el rango de aplicabilidad de la RMN unilateral para determinar la cinética de evaporación de fluidos en medios porosos. Mostramos que, debido a restricciones experimentales, la determinación de la cantidad de fluido dependiente del tiempo en diferentes cavidades en función de la posición en general no es factible en experimentos de relajación transversal. Se muestra que, a diferencia de la intuición general, los experimentos de relajación longitudinal proporcionan una adquisición confiable y rápida, compatible con los requisitos necesarios para monitorear procesos de evaporación en muestras de roca de yacimientos de petróleo.

**Palabras clave:** Resonancia Magnética Nuclear, Relaxometría, Sistemas Porosos, Rocas, Petróleo.



# Agradecimientos

*Quiero agradecer a quienes formaron parte de mi vida, especialmente a quienes siguen. Mi vida no hubiera sido la misma, y estoy muy feliz con la misma.*

*Gracias a Manuel, mi director, por la paciencia y el humor, por ser un gran profesional y un buen amigo.*

*A los compañeros de LANAIS que hicieron que los días de laboratorio y tesis sean días más felices, en especial a Muriel, Andrés y Zoe. A la cantidad enorme de amistades que transite por la Universidad; especialmente a Flor, Lauti, Dania, Ampí, Franco, Jose y a la misma Universidad por haberme permitido completar estos estudios de calidad, con gente de calidad.*

*A los chicos del coro de FaMAF, por todo el cariño y calidez que me dieron, en particular a Vani, Yovi, Jose, Agus y Lauti.*

*A los amigos que no tengo idea de donde conocí, pero que se quedaron, Toti, Nani, mis amigos de San Juan. A Mortin, Shaggy, las Guilles y Eze, por alegrarme siempre fingiendo ser elfos del señor de los anillos.*

*A mi madre, a Ángel, a Betty, y a mis hermanos; Ivett, Paula y Santi por siempre estar en mi vida.*

*Por último, agradezco también a quien se tome el tiempo de leer estas palabras.*



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>15</b>
2.1. Conceptos básicos de Resonancia Magnética Nuclear	15
2.1.1. Evolución de la magnetización durante una secuencia de pulso	17
2.1.2. Detección de la señal	19
2.1.3. Eco de Hahn	20
2.1.4. Medición de relajación transversal	22
2.1.5. Medición de relajación longitudinal	24
2.1.6. Transformada Inversa de Laplace	25
2.1.7. Imágenes por Resonancia Magnética	26
2.2. Equipo unilateral RMN-MOUSE	28
2.2.1. Software	29
2.3. Medios Porosos	30
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>33</b>
3.1. Optimización de parametros	33
3.1.1. Perfiles con tiempo de relajación transversal	33
3.1.2. Perfiles con tiempo de relajación longitudinal	35
3.2. Metodología experimental	38
3.2.1. Descripción de las muestras	38
3.2.2. Procedimiento	38
3.3. Experimentos en muestras reales	40
3.3.1. Determinación de la cantidad de puntos mínimos para medir $T_1$	40
3.3.2. Evaporación de rocas	43
3.4. Comparación entre Berea y Bentheimer	49
<b>4. Conclusión</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>





# Capítulo 1

## Introducción

Los materiales porosos con cavidades rellenables por fluidos (líquidos o gases) están presentes en una gran variedad de sistemas, tales como tejidos humanos, alimentos, materiales de construcción, entre otros. Estudiarlos y poder caracterizarlos es de interés, no solo para entender los procesos de la naturaleza que ocurren alrededor de estos materiales, sino también para desarrollar nuevas tecnologías. Además, el estudio de los fluidos que se alojan dentro de matrices porosas es muy importante en muchas áreas [1, 2]; como por ejemplo los procesos de sedimentación de los suelos, las trampas de  $CO_2$  de desechos industriales, la extracción de crudo en la industria del petróleo y demás. El flujo de líquidos por medio de sistemas porosos gobierna la física de los fenómenos anteriormente mencionados, centrando la atención en la dinámica de fluidos confinados [2, 3].

Algunos de los parámetros más relevantes para comprender los medios porosos son el tamaño de poros, el número de poros, la interconexión entre ellos, la composición química de las paredes y la capacidad de un fluido para desplazarse a través del medio. Conocer estos parámetros es esencial para modelar y ajustar los sistemas porosos según las diferentes necesidades.

Existen muchas técnicas para estudiar sistemas porosos, desde los tamaños micrométricos hasta nanométricos. Las técnicas más utilizadas son mediciones indirectas de propiedades globales de la muestra, como por ejemplo la intrusión de mercurio [4], que brinda información sobre la porosidad; o la estereología que infiere propiedades de los poros a través de imágenes transversales de la muestra. La estructura geométrica del entorno puede ser determinada precisamente por diversas técnicas de imágenes, por ejemplo microscopía óptica de barrido, rayos X, dispersión de neutrones, entre otras. Así, es posible obtener propiedades locales de forma cuantitativa: tamaño de poro, morfología e interconexión de las matrices. La principal

desventaja de estas técnicas son los procesos invasivos que se realizan a las muestras previas a su medición, impidiendo experimentos en muestras en estado natural.

Es por esto que los análisis de relajación por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) surgen como herramienta muy poderosa para el estudio de sistemas porosos [5, 6]. La RMN permite estudios en muestras saturadas con líquidos de interés sin la necesidad de realizar procesos previos que supongan una perturbación de la matriz estudiada. Los tiempos de relajación de RMN proporcionan información a nivel microscópico que se vincula con propiedades mesoscópicas, como la distribución de poros y la movilidad de los fluidos; y estas, a su vez, se relacionan con propiedades macroscópicas como la porosidad y la permeabilidad [7].

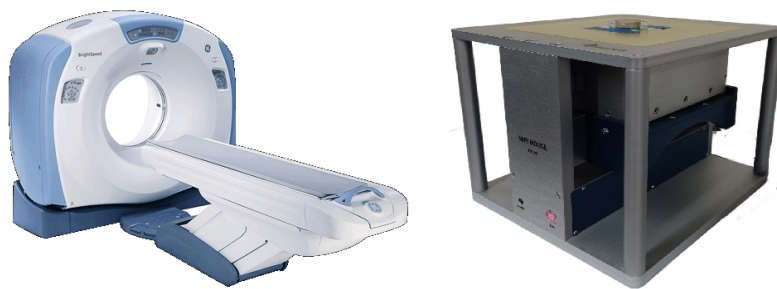
La RMN se implementó pocos años después de que Bloch [8] y Purcell [9] la descubrieran en los años 40, principalmente para análisis químico. Los investigadores mostraron que ciertos núcleos pueden absorber y emitir energía de radiofrecuencia cuando se los ubica en un campo magnético. Luego, Ernst contribuyó al desarrollo de la Transformada de Fourier en la espectroscopia de RMN y el desarrollo de técnicas de imágenes de RMN [10]. Desde entonces, es una herramienta de caracterización indirecta muy utilizada, tanto en industria química, médica y del petróleo. Esto último principalmente porque los procesos de relajación de los núcleos tienen dependencia con la relación superficie-volumen de las cavidades porosas [11].

Además, 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 [12]. Los mismos brindan información, no solo de la movilidad molecular, sino también de las características de las paredes que restringen el movimiento del fluido confinado.

También, como forma alternativa de obtener información indirecta sobre el confinamiento de líquidos, ha surgido el estudio de los procesos de evaporación de líquidos dentro de matrices porosas [13]. Estos estudios resultan de gran interés por la información que aportan sobre la dinámica del transporte de un líquido [14], como las propiedades mesoscópicas. Además, algunos materiales orgánicos pueden cambiar sus propiedades durante el proceso de secado, lo que complica más su estudio. Para este tipo de sistemas que experimenta cambios en el tiempo se recurre al término ‘relaxometría dinámica’ [15]. Se han estudiado diversos sistemas mediante la exploración de cambios en los tiempos de relajación, abarcando procesos como la cementación [16-19], la porosidad, la permeabilidad en rocas provenientes de pozos petrolíferos, entre otros [20-23]. Este enfoque puede ser combinado con la resonancia magnética por

imágenes, frecuentemente en una dimensión. De esta manera, no solo se puede determinar la cantidad total de fluido en una sección, sino también su distribución entre diferentes entornos [24-27].

La RMN convencional se refiere a la técnica en la que se utiliza un campo magnético homogéneo y uniforme en toda la muestra, lo que permite una resonancia magnética más controlada y precisa. Para esto se inserta la muestra dentro del imán, lo que tiene limitaciones al trabajar con muestras más grandes o heterogéneas. Los escáneres de imagen por resonancia magnética son ejemplos de RMN convencional, como se muestra en la Fig. 1.1A.

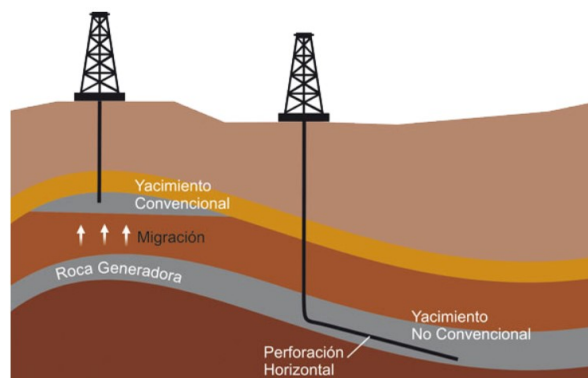


**Figura 1.1:** Equipos de RMN. **A** Convencionales y **B** no convencionales

Por otro lado, la RMN unilateral emplea campos magnéticos que varían en intensidad y dirección a lo largo de la muestra. Este término engloba una familia de dispositivos donde el campo magnético se utiliza *ex situ* (fuera del sitio), usualmente en presencia de un fuerte gradiente de campo magnético estático. Ejemplos incluyen herramientas de registro de pozos [28], el campo magnético residual de imanes superconductores [29, 30], o equipos de diseño específico de mesa [31], como el MOLE (MOBILE Lateral Explorer), y el más desarrollado, el NMR-MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer), mostrado en la Fig. 1.1. Las señales se adquieren en función de la profundidad de penetración, es decir, una imagen unidimensional, o más comúnmente referida como un perfil [10]. La detección de las señales de relajación se realiza mediante un proceso conocido como tren de ecos. Cuando las señales tienen tiempos de relajación del orden de cientos de milisegundos, se opta por emplear tiempos de eco más cortos para evitar la influencia de la difusión. Sin embargo, esta elección conlleva la necesidad de utilizar miles de pulsos de radiofrecuencia. Este alto número de pulsos genera un calentamiento en la bobina de excitación/detección, lo cual puede resultar en un desajuste del circuito resonante, afectando el rendimiento del sistema. Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo consiste en analizar las limitaciones asociadas al calentamiento de la bobina y proponer posibles alternativas.

Estos estudios mencionados tienen una relevancia mayor cuando los enfocamos en la industria del petróleo. Al ser la combustión de este mineral la principal fuente energética del mundo moderno, es importante e interesante conocer sobre su naturaleza. El petróleo está directamente relacionado con los sistemas porosos, ya que el crudo se encuentra almacenado de forma natural en rocas porosas [32]. Dentro de los yacimientos de petróleo se los puede encontrar como fluido libre o confinado en rocas. En el primer caso, la extracción es sencilla, se realiza una perforación en el suelo y, a causa de la diferencia de presiones, el crudo emerge hasta la superficie [33]. En el caso del crudo confinado en las rocas porosas de los yacimientos, la extracción es más compleja.

En la Fig. 1.2 se esquematiza la diferencia entre los diferentes tipos de yacimientos, los convencionales y los no convencionales. Los no convencionales se caracterizan por la extracción de la llamada Roca Generadora, compuesta principalmente por rocas dendríticas de grano fino (shale, por su denominación en inglés); presentan tamaños de poros nanométricos y porosidades del orden del 10 % [34]. Desde esta roca puede filtrarse petróleo o gas hacia las zonas menos densas y más cercanas a la superficie, llamados yacimientos convencionales, compuestos principalmente de arenisca; variando en tamaño de poro entre las decenas de nanómetros hasta los cientos de micrómetros y porosidades de alrededor del 30 % [35]. Para extraer el crudo de las areniscas (igual que la porosidad, alrededor del 30 % del crudo total del yacimiento) se ha invertido mucho esfuerzo en técnicas de recuperación mejorada [36], que consisten en la inyección de líquidos dentro de los yacimientos tal que desplacen el petróleo hacia la superficie. Por esto es que es importante hacer un estudio tanto de los líquidos a implementar como de las características de las rocas en cuanto a sus propiedades mesoscópicas. Puede verse que en estos ejemplos es fundamental entender la dinámica de los líquidos confinados en el sistema poroso.



**Figura 1.2:** Esquema yacimientos convencionales y no convencionales. Reproducida de [37]

Dentro de la RMN convencional, hay diversos estudios sobre los líquidos involucrados y las rocas que se encuentran en los yacimientos [38], desde análisis del tamaño de los poros [39] hasta cálculos de permeabilidad y porosidad [40]. Por el contrario, salvo herramientas de pozo, hay poco material sobre estudios utilizando RMN unilateral,

Trabajar con el RMN-MOUSE es de vital importancia cuando se quieren analizar muestras que, por varios motivos, no pueden ser introducidas dentro de un equipo de RMN convencional. En el caso de las rocas de yacimientos de petróleo, podemos analizarlas tal como se extraen de las perforaciones. Avanzar sobre estudios realizados con estos equipos tiene un gran potencial para la implementación en la industria, dado que son portátiles y de fácil operación.

En este trabajo, se enfrentan los desafíos vinculados al calentamiento de la bobina durante la adquisición de la relajación transversal de líquidos confinados en medios porosos mediante RMN unilateral. La principal desventaja a superar es alcanzar una determinación precisa de la distribución de fluidos en poros de diversos tamaños durante procesos de evaporación. Aunque los requisitos experimentales para este propósito no exceden la duración total del proceso de evaporación, presentan un desafío significativo en términos de eficiencia. Los tiempos experimentales necesarios para obtener mediciones precisas resultan prolongados, limitando la capacidad de capturar de manera efectiva la dinámica temporal de un proceso que evoluciona rápidamente. Como respuesta, se ha explorado una estrategia alternativa que implica la utilización de tiempos de relajación longitudinales para determinar la distribución de los fluidos. Este enfoque es esencial en los análisis de relaxometría dinámica, ya que permite obtener información precisa en un intervalo de tiempo más reducido, maximizando la cantidad de datos antes de la conclusión del proceso, como es el caso del secado de la roca.

Adicionalmente, con la estrategia desarrollada, se llevará a cabo un análisis detallado de dos rocas areniscas de yacimientos convencionales, caracterizadas por sus diferencias inherentes y embebidas en agua, mediante la aplicación del NMR-MOUSE. Este enfoque permitirá identificar distintos entornos de confinamiento y estudiar los procesos de evaporación del líquido confinado en las rocas, estableciendo correlaciones con parámetros conocidos. La utilización del NMR-MOUSE facilitará un seguimiento preciso del frente de evaporación, un logro poco común con otros equipos de RMN. En síntesis, este trabajo contribuye al avance del conocimiento en la caracterización de materiales porosos y los procesos asociados a su interacción con fluidos, destacando la relevancia de estudiar e implementar estrategias alternativas en la obtención de datos precisos en tiempos reducidos. Parte de los resultados obtenidos con la nue-

va metodología fueron publicados en una revista reconocida en conjunto con otros miembros del Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios de Resonancia Magnética en Sólidos (LaNAIS) [41].

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Conceptos básicos de Resonancia Magnética Nuclear

La RMN se basa en una propiedad intrínseca de los núcleos llamada espín. El espín ( $I$ ) es el momento angular de las partículas elementales y en los núcleos resulta como la sumatoria de todas las partículas pertenecientes. El átomo más relevante en este contexto es el átomo de hidrógeno  $^1H$  debido a su abundancia en compuestos orgánicos, su propiedad nuclear con espín no nulo y la interacción magnética que posibilita la generación de señales.

Cada núcleo posee un momento magnético  $\mu$ , el cual está dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.1)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck y  $\gamma$  la razón giromagnética, un escalar característico de cada núcleo atómico. En el caso del  $^1H$ ,  $\gamma = 26.75 \cdot 10^7 \frac{rad}{T \cdot s}$ .

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

donde la evolución del estado  $|\psi(t)\rangle$  se determina por el operador Hamiltoniano  $\hat{H}(t)$ , que, para un sistema de espines, tiene varias componentes. En un experimento de RMN, el campo aplicado  $\vec{B}_0$  es órdenes de magnitud más grande que cualquier campo local originado en la muestra. Así, muchos campos locales se vuelven despreciables sobre el sistema de espines (en equilibrio). Las únicas componentes de los campos locales que tienen efecto sobre el sistema serán:

- Las componentes paralelas o antiparalelas al campo aplicado  $\vec{B}_0$ , en este trabajo el mismo estará en la dirección z.
- Las componentes que precesan el campo perpendicular al campo aplicado  $\vec{B}_0$  a una frecuencia similar a  $w_0$ , que representa la frecuencia angular de precesión de Larmor.

En un sistema de espines en presencia del campo magnético, los espines se alinean con la dirección del mismo, la energía del sistema está dada por

$$E = H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (2.3)$$

teniendo como valores de energía  $E_m = -\gamma m\hbar B_0$ , donde  $m$  es el número cuántico magnético ( $|m| \leq I$ ) En el caso de  $^1H$  ( $I=1/2$ ) existen dos niveles de energía con  $m \pm 1/2$ , dando una diferencia de energía asociada a una frecuencia característica  $w_0$

$$\Delta E = \hbar w_0 \quad (2.4)$$

donde la frecuencia se denomina frecuencia de Larmor  $w_0 = \gamma B_0$  y define la frecuencia de resonancia de un espín en presencia de algún campo magnético externo. En otras palabras, es la frecuencia de precesión del momento magnético  $\vec{\mu}$  alrededor de la dirección del campo  $\vec{B}_0$ .

Con la excitación de otro campo externo  $\vec{B}_1$ , perpendicular al anterior, como el de radiofrecuencia (rf), se puede llevar al sistema de espines fuera del equilibrio. El tiempo en el que el sistema regresa al equilibrio provee información de los procesos dinámicos que suceden a un nivel molecular. Estos procesos para regresar al equilibrio luego de una excitación se conocen como relajación y la misma provee diversa información sobre el sistema. Existen dos tiempos de relajación característicos llamados:

- Tiempo de relajación espín-red, o longitudinal,  $T_1$
- Tiempo de relajación transversal, o espín-espín,  $T_2$

En el caso de la RMN unilateral, con campos no homogéneos, se trabaja en el dominio temporal, estudiando fenómenos de relajación y difusión. Cuando se estudian muestras grandes en presencia de un campo  $\vec{B}_0$  no homogéneo, los pulsos de rf actúan como pulsos selectivos debido a que sobre cada espín el campo magnético es diferente. Para la correcta determinación de los tiempos de relajación, primero debemos saber la dinámica de la magnetización en presencia de estos campos inhomogéneos.



### 2.1.1. Evolución de la magnetización durante una secuencia de pulso

Se quiere ver la evolución de un sistema de espines ( $S = 1/2$ ) no interactuantes en campos inhomogéneos  $\vec{B}_0$  y  $\vec{B}_1$ . Para describir este efecto sobre la magnetización se utilizará la base  $\{M_x, M_y, M_z\}$  [10].

Cada secuencia de pulso puede ser considerada como una sucesión de dos eventos, que son pulsos rf y periodos de libre evolución. El resultado de cada evento en la magnetización puede ser descrito por una rotación representada por una matriz 3x3. Así, la evolución de las componentes del vector de magnetización después de una secuencia de  $n$  eventos queda:

$$\mathbf{M}(t) = \prod_{i=1}^n R_{\hat{\eta}_i}(\epsilon_i) \mathbf{M}(0)$$

donde  $\mathbf{M}(0) = (0, 0, M_0)$  es la magnetización de equilibrio y  $\mathbf{M}(t)$  es la magnetización a un tiempo  $t$  después de la aplicación de la secuencia de eventos. Las matrices  $R_{\hat{\eta}_i}$  representan una rotación de un ángulo  $\epsilon_i$  alrededor del eje  $\hat{\eta}_i$ . En caso de aplicar un pulso de rf con amplitud  $B_1$ , frecuencia  $\omega_{rf}$  y fase  $\phi$ , la magnetización precesa en dirección a un campo efectivo de amplitud

$$B_{eff} = \sqrt{B_1^2 + \Delta B_0^2}$$

que está inclinado respecto al eje  $z$  un ángulo

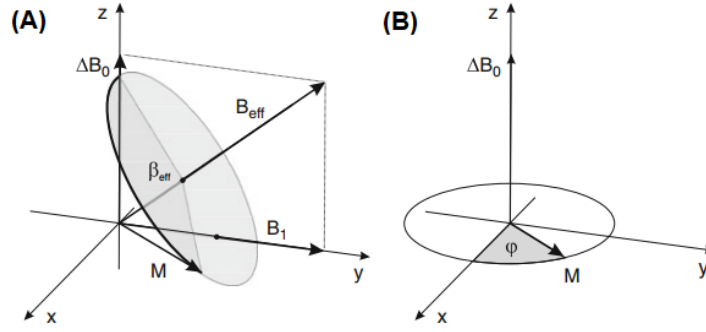
$$\theta = \tan^{-1}(B_1/\Delta B_0)$$

con  $\Delta B_0 = B_0 - \omega_{rf}/\gamma$ . La Fig. 2.1A muestra el cono descrito por la magnetización precesando alrededor del campo efectivo por un pulso rf con una fase  $\phi = \pi/2$

El ángulo de rotación efectiva depende del campo efectivo durante un pulso de duración  $t_p$  está dado por

$$\beta_{eff} = \gamma B_{eff} t_p$$

Las componentes de la magnetización después de un pulso de rf pueden ser calculadas rotando el vector  $\mathbf{M}$  un ángulo  $\beta_{eff}$  sobre el campo efectivo. Para esto es conveniente transformar la magnetización antes del pulso a un sistema local con el eje  $z$  alineado a  $B_{eff}$  y el



**Figura 2.1:** **A** Precesión de la magnetización en torno a un campo inclinado  $B_{eff}$  durante la aplicación de un pulso de rf de amplitud  $B_1$ , fase  $\pi/2$  y desplazamiento en resonancia  $\Delta\omega = \gamma\Delta B_0$ . **B** Precesión sobre el campo  $\Delta B_0$  durante un periodo de evolución libre. Reproducida de [10].

eje x en el plano definido por los vectores  $B_{eff}$  y  $B_1$ . Dependiendo la fase del pulso de rf ( $\phi$ ) una rotación general queda:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\phi) & 0 \\ \sin(\theta) \cos(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

Una vez que el vector de magnetización se encuentra en la nueva base, es rotado un ángulo  $\beta_{eff}$  sobre el campo efectivo aplicando la matriz

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \cos(\beta_{eff}) & -\sin(\beta_{eff}) & 0 \\ \sin(\beta_{eff}) & \cos(\beta_{eff}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Luego, el vector es transformado nuevamente al sistema de coordenadas original utilizando la matriz de rotación inversa

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) & \sin(\theta) \cos(\phi) \\ \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) & \sin(\theta) \sin(\phi) \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

El efecto total de un pulso de rf es calculado multiplicando estas tres matrices

$$\mathbf{P} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{A}$$

Durante los periodos de evolución libre, la magnetización simplemente precesa sobre el

campo  $\Delta B_0$  con una frecuencia  $\Delta\omega_0$  (Fig. 2.1B) y las componentes de la magnetización después de un tiempo  $\tau$  de evolución libre pueden calcularse como

$$\mathbf{M}(t + \tau) = \mathbf{E}\mathbf{M}(t)$$

con  $\mathbf{E}$  la matriz de evolución libre

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} e_2(\tau) \cos(\Delta\omega_0\tau) & e_2(\tau) \sin(\Delta\omega_0\tau) & 0 \\ e_2(\tau) \sin(\Delta\omega_0\tau) & e_2(\tau) \cos(\Delta\omega_0\tau) & 0 \\ 0 & 0 & e_1(\tau) \end{pmatrix}$$

Los efectos de relajación longitudinal y transversal son incluidos durante evolución libre mediante los factores  $e_1(\tau) = \exp(-\tau/T_1)$  y  $e_2(\tau) = \exp(-\tau/T_2)$ , pero son usualmente despreciados durante un pulso rf. Esto no incluye la magnetización creada durante cada periodo de evolución libre y para hacer eso simplemente se suma un vector  $\mathbf{E}_{new}(\tau) = (0, 0, 1 - \exp(-\tau/T_1))$ . De esta forma, se puede calcular la magnetización luego de cualquier secuencia a partir de aplicar el número correcto de rotaciones a la magnetización inicial. Así, con el conocimiento de la dinámica de la magnetización, se puede analizar la respuesta a diferentes secuencias de pulsos.

### 2.1.2. Detección de la señal

La señal de RMN detectada por un sensor depende exclusivamente de la geometría del imán y la bobina superficial que generan los campos estáticos y de rf. La estrategia para calcular la señal total inducida en la bobina se basa en la subdivisión del objeto en pequeños voxels (píxeles 3D) donde se asumen campos  $\vec{B}_0$  y  $\vec{B}_1$  definidos. La respuesta de la secuencia se calcula para cada voxel utilizando las rotaciones definidas en las secciones anteriores, y la señal total se obtiene mediante la integración sobre el volumen, ponderando la contribución de cada voxel por la eficiencia de detección de la bobina de rf. Este cálculo requiere el conocimiento de la distribución espacial de ambos campos. El campo magnético generado por un conjunto de bloques permanentes y yugos de hierro o zapatas polares se puede calcular mediante métodos de elementos finitos (FEM). Por otro lado, el campo de rf producido por la bobina de rf se puede obtener mediante la integración de la ecuación de Biot-Savart para la geometría definida de la bobina. Una vez que se conocen los vectores de campo magnético en cada voxel, se puede

calcular la evolución de la magnetización en cada voxel. Dado que ambos campos  $\vec{B}_0$  y  $\vec{B}_1$  pueden cambiar en magnitud y dirección de voxel a voxel, se debe utilizar la componente del campo de rf perpendicular al campo estático ( $B_0$  se asume que define el eje z local)

$$(B_1)_{xy} = |\mathbf{B}_0 \times \mathbf{B}_1|/B_0$$

para calcular el efecto del pulso de rf en cada voxel.

Mediante cálculos [42] se ve que la eficiencia durante la detección de la señal es proporcional a  $(B_1)_{xy}$  por unidad de corriente. Luego, la señal total compleja en el marco de referencia en rotación se puede obtener en unidades arbitrarias mediante la integración de la contribución de la magnetización transversal  $M_{xy} = M_x + iM_y$  en cada voxel como

$$S(t) \propto (B_1/i)_{xy} \int_{V_s} M_{xy}(r) dr^3 \quad (2.5)$$

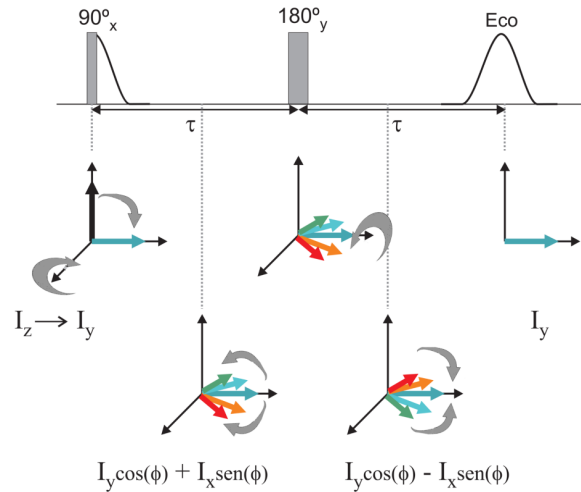
Donde los componentes de la magnetización se calculan en el momento de la adquisición aplicando a la magnetización inicial  $\mathbf{M}_0 = (0, 0, 1)$  las rotaciones que describen la secuencia de pulsos.

### 2.1.3. Eco de Hahn

La presencia de una distribución de frecuencias de resonancia resulta en un desfase de la magnetización transversal durante y luego de la aplicación del pulso de rf, debida en mayor medida a la inhomogeneidad de  $B_0$ . La capacidad de reenfoque la dispersión de fase de la magnetización fue descubierta por Hahn en 1950 [43] y resulta crucial en el campo de RMN unilateral.

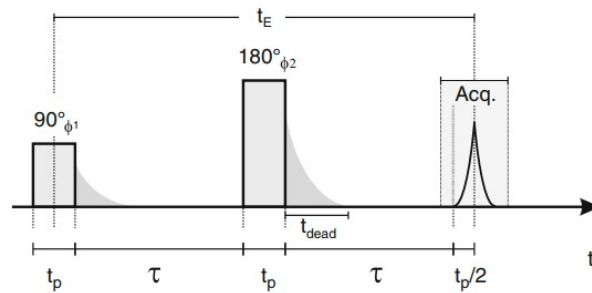
La secuencia implica la aplicación de un segundo pulso de rf que genera una rotación de  $180^\circ$  alrededor de un eje en el plano xy. Esta rotación invierte el signo de la fase adquirida por la magnetización durante el tiempo previo al pulso de  $180^\circ$ , llevando a su cancelación en la evolución libre luego de la aplicación del pulso de refocalización. En la Fig. 2.2 se ve un esquema de la dinámica de la magnetización durante esta secuencia en el cual se desprecia el desfase de la magnetización longitudinal que también se produce durante la aplicación del pulso. Las flechas de cada color se desfasan girando siempre en la misma dirección, entonces luego del giro de  $180^\circ$  volverán al origen luego del mismo periodo de tiempo.

El pulso de rf no es instantáneo, tiene un tiempo  $t_p$ , por lo que hay que refocalizar el



**Figura 2.2:** Esquema de la magnetización durante un eco de Hahn. El primer pulso de rf causa una rotación de la posición de equilibrio  $I_z$  hasta  $I_y$ , luego de la precesión libre, se aplica otro pulso de rf que invierte los términos de  $I_x$ . Finalmente, se adquiere la señal refocalizada. Reproducida de [44].

mismo. El desfase durante el pulso es aproximadamente la mitad del desfase adquirido durante la precesión libre, por lo que el tiempo requerido después del pulso de inversión deberá ser aproximadamente  $t_p/2$ . En la Fig. 2.3 se ve la secuencia del eco de Hahn, donde  $\tau$  es el tiempo de evolución libre. Se define el tiempo cero para la secuencia en el centro del pulso de  $90^\circ$  y la formación del eco como el tiempo de eco  $t_E$ .



**Figura 2.3:** Secuencia Eco de Hahn. Reproducida de [10].

Utilizando las matrices de pulsos y evolución, la evolución total aplicada a  $M_0$  para obtener la magnetización en el momento  $t_E$  puede escribirse como

$$\mathbf{M}(t_E) = \mathbf{E}(\tau + t_p/2) \mathbf{P}(180, \phi_2) \mathbf{E}(\tau) \mathbf{P}(90, \phi_1) \mathbf{M}_0$$

La construcción de las secuencias consta de tres bloques: los pulsos, la evolución libre y la adquisición de datos. La señal inicialmente se genera a través de los primeros dos bloques, y en el último bloque se obtiene y registra la señal resultante. Existen diversas técnicas para la

adquisición de datos, cada una afectando de manera distinta la relación señal-ruido (SNR) y otros parámetros cruciales. En particular, para lograr un muestreo adecuado de la curva de decaimiento de los tiempos de relajación, las ventanas de adquisición de datos suelen variar entre tres y cinco veces los tiempos característicos  $T_{1,2}$ .

En situaciones que requieren múltiples mediciones, se establece un período de espera entre experimentos conocido como *recycle delay* (rd). En términos generales, con el propósito de garantizar una mayor estabilidad, mejorar la calidad de la señal y reducir los efectos transitorios, se recomienda un intervalo de espera de tres a cinco veces el tiempo de relajación longitudinal ( $T_1$ ) para permitir la adecuada relajación de los núcleos.

#### 2.1.4. Medición de relajación transversal

La relajación transversal  $T_2$  se denomina relajación espín-espín, generalmente es causada por las interacciones dipolares entre los espines nucleares. La descripción fenomenológica de este proceso se modela como

$$S_{x,y}(t) = S_{x,y}(0)e^{-t/T_2} \quad (2.6)$$

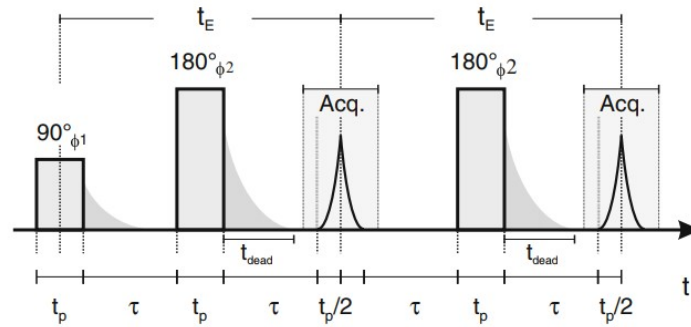
En el caso de los materiales sólidos, las interacciones entre los espines nucleares fluctúan lentamente, haciendo que los tiempos de relajación  $T_2$  sean más cortos en comparación al tiempo característico  $T_1$ . Mientras que para líquidos isotrópicos los tiempos característicos  $T_1$  y  $T_2$  son iguales.

Con la secuencia de Hahn se recupera la coherencia de fase, no obstante, luego de un tiempo  $t > 2\tau$ , esta se pierde. En 1954 Carr y Purcell crearon un tren de ecos para solucionar este problema, en lugar de un pulso de  $180^\circ$  aplicaron un tren de pulsos. Luego, en 1958, Meiboom y Gill modificaron el tren de pulsos para compensar los errores acumulados a lo largo del tren. De estos aportes se crea la secuencia CPMG: Carr-Purcell-Meiboom-Gil [45].

La secuencia consta de un tren de pulsos de focalización como el Eco de Hahn, juntando hasta miles de pulsos para poder medir en una única secuencia el decaimiento completo de  $T_2$ . La secuencia se ilustra en la Fig. 2.4. El primer pulso de  $90^\circ$  rota la magnetización al plano, donde se desfasa por las inhomogeneidades. Mediante la aplicación del tren de pulsos de  $180^\circ$ , se revierten los desfasajes y los diferentes ecos se forman a los tiempos  $t = 2n\tau$ .

La disposición del hardware y la electrónica del equipo define un tiempo de eco mínimo,

$t_{e0}$ , que tiene en cuenta el tiempo muerto ( $t_{dead}$ ) después de los pulsos de rf.



**Figura 2.4:** Secuencia CPMG: el primer pulso de  $90^\circ$ , de fase  $\phi_1$ , rota la magnetización al plano, donde se desfasa por las inhomogeneidades. Médiante la aplicación del tren de pulsos de  $180^\circ$ , de fase  $\phi_2$ , se revierten los desfases y los diferentes ecos se forman a los tiempos  $t = 2n\tau$ . Reproducida de [10].

La atenuación de la señal no se debe únicamente a la relajación transversal dada por los espines. Hay que tener en cuenta la presencia de gradientes y la autodifusión de las moléculas. En el caso de movimiento Browniano libre, la atenuación de la señal luego de la secuencia CPMG con tiempo de eco  $t_E$  luego de los  $n$  ecos es

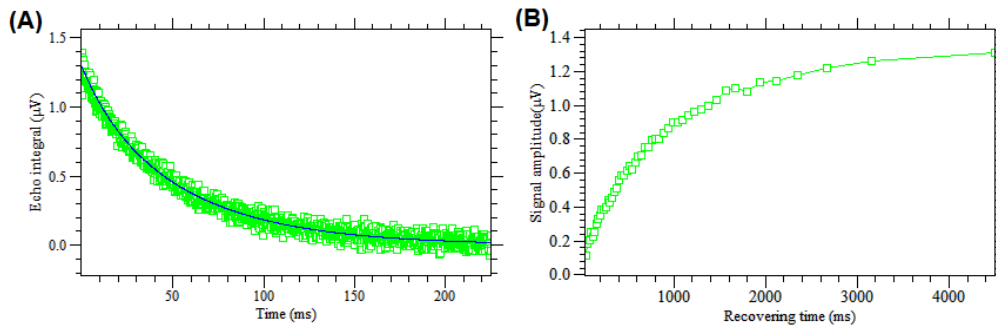
$$S(mt_E) = S_0 \exp\left(-\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{12}(\gamma G_0 t_E)^2 D\right) nt_E\right) = S_0 \exp\left(-\frac{1}{T_{2D}} nt_E\right) \quad (2.7)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de las moléculas presentes,  $G_0$  es el valor del gradiente del campo y  $T_{2D}$  es el tiempo de relajación transversal aparente. Este es el tiempo que es detectado.

Para campos inhomogéneos, la secuencia CPMG también sirve para adquirir la señal luego de otra secuencia, mejorando la SNR con mayor número de ecos. No se necesita el decaimiento completo sino los primeros  $n$  ecos donde la señal permanece constante. La cantidad de ecos,  $n$ , por el tiempo de eco,  $t_E$ , define el tiempo de adquisición de la secuencia como

$$t_{adq} = t_E \cdot n \quad (2.8)$$

Para ajustar bien el decaimiento exponencial, se requieren un tiempo de adquisición de al menos  $3 T_2$ . En la Fig. 2.5A se ve un ejemplo de medición de relajación transversal con CPMG, también se puede observar que decae como Eq. 2.6.



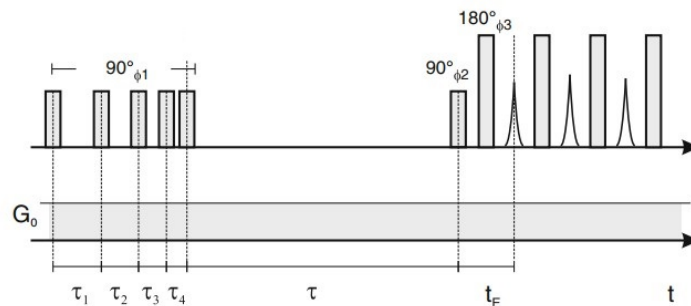
**Figura 2.5:** Medición de la relajación transversal **A** y longitudinal **B**

### 2.1.5. Medición de relajación longitudinal

El tiempo de relajación longitudinal, o relajación espín-red, es el tiempo en el que el equilibrio será recuperado debido a los espines perturbados que intercambian energía con el reservorio térmico que los envuelve, también denominado red.

La secuencia saturación-recuperación (SR) es una de las técnicas para medir el valor de  $T_1$ . Consiste en un tren de pulsos de  $90^\circ$  a distintos tiempos que se encarga de desmagnetizar la señal, es decir, eliminar cualquier magnetización remanente de muestras anteriores y des-polarizando los núcleos. Luego de un periodo de evolución libre  $\tau$ , se lo lleva nuevamente al plano y finalmente se adquiere la señal. En el caso del MOUSE se obtiene con los primeros ecos de CPMG (Ver Fig. 2.6). El comportamiento de la magnetización se modela como

$$S_z(t) = S_z(0)(1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.9)$$



**Figura 2.6:** Secuencia Saturación-Recuperación (SR). Reproducida de [10].

Contrario a CPMG, para medir  $T_1$  se realizan varias secuencias SR y se reconstruye la curva de decaimiento longitudinal variando  $\tau$ . Al anular la señal longitudinal, no hay que esperar un *recycle delay* entre experimentos para que el sistema vuelva al equilibrio. La desventaja



principal es la SNR frente a las otras secuencias, donde sí hay que esperar a que se relaje el sistema. ( $\sim 3-5 T_1$ ). En la Fig. 2.5 se muestra una medición de relajación longitudinal con SR, la forma del decaimiento sigue el modelo de Eq 2.9.

### 2.1.6. Transformada Inversa de Laplace

La forma funcional de la magnetización es un decaimiento exponencial con constantes de decaimiento  $T_1$  o  $T_2$ . Si el decaimiento es multiexponencial, una buena herramienta para poder discriminar las distribuciones de tiempos característicos es la Transformada Inversa de Laplace (TIL). Esta es una herramienta matemática clave, sin embargo, es un problema mal condicionado, no tiene solución única y es muy sensible al ruido de los datos medidos.

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo [46]

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

donde  $\Omega$  es un contorno posicionado fuera de las singularidades. Como esta integral tiene un término exponencial creciente, puede llevar a soluciones numéricas divergentes, de ahí lo mal condicionado. La transformada de Laplace pertenece a una clase de integrales conocidas como Integrales de Fredholm de primera clase [47] de la forma

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

donde  $K(t, R)$  es conocido como núcleo (kernel) y tiene la información de las funciones que se utilizarán para realizar la inversión. En particular, si se quiere una medición de  $T_1$  o  $T_2$ , la función con la que deberíamos construir el kernel es  $K(t, T_1) = (1 - e^{-t/T_1})$  (Eq. 2.9) o  $K(t, T_2) = e^{-t/T_2}$  (Eq. 2.6). Si lo que se mide en un experimento de RMN es  $S(t)$  lo que queremos encontrar es  $f(R)$ .

En el caso de un experimento unidimensional, la señal que se mide es un vector que surge de los diferentes tiempos discretos de adquisición, la solución  $f(R)$  también será discreta y  $K(t, R)$  será una matriz  $N \times M$  con elementos  $K_{ik} = K(t_i, R_j)$  con lo cual la señal se puede escribir como:

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

o, de forma más compacta

$$\underline{S} = \underline{K}f$$

Cuando se trata de una medición, debemos tener en cuenta el ruido. Por ejemplo, cada valor de  $S(ti)$  tendrá asociado un valor de ruido  $\epsilon_i$  por lo que debemos escribir la señal de la forma:

$$\underline{S} = \underline{K}f + \underline{\epsilon}_i$$

Supongamos que se desea atacar el problema utilizando cuadrados mínimos para encontrar la solución  $f$ . Entonces la cantidad que se quiere minimizar es  $\| \underline{K}f - \underline{S} \|^2$ . La regularización de Tikhonov [48] suma un término  $\underline{\Gamma}f$  en el proceso de minimización, donde el residual a minimizar ahora es  $\| \underline{K}f - \underline{S} \|^2 + \alpha^2 \| \underline{\Gamma}f \|^2$ , donde  $\alpha^2$  es la constante de regularización de Tikhonov. El operador  $\Gamma$  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, llamado FISTA [49], tal como es utilizado durante este trabajo. El parámetro libre que el usuario debe elegir a la hora de realizar una TIL es  $\alpha$ . La transformada de Laplace nos brinda una perspectiva diferente de la señal, pudiendo discriminar entre los diferentes tiempos de relajación que intervienen en el proceso. Más adelante, en el procesamiento de imágenes se ilustra un ejemplo, Fig. 2.8.

### 2.1.7. Imágenes por Resonancia Magnética

Al aplicar un pulso de rf con una frecuencia precisa, se logra sintonizar con la frecuencia de precesión de los núcleos magnéticos presentes en el campo magnético aplicado. El gradiente de campo magnético codifica la posición espacial de los núcleos, y al modular la frecuencia del pulso de rf con dicho gradiente, se puede seleccionar porciones de la muestra para la excitación. Dicho de otra forma, el ancho de banda de frecuencia está relacionado con la resolución espacial. Estos son unos de los fundamentos de resonancia magnética por imágenes (MRI), lo que permite generación de imágenes y que puede convertir a los dispositivos de RMN en tomógrafos abiertos [10].

Mientras más potencia el pulso de rf, menor el tiempo del pulso, y consecuentemente mayor el volumen excitado, incrementando la SNR. Sin embargo, hay un límite en donde la banda

excitada deja de estar determinada por el largo del pulso de rf, y pasa a estar determinada por la banda del circuito de radiofrecuencia [10]. En el caso de los sensores de RMN unilateral, la relación entre el volumen excitado  $V_{exc}$  y la banda excitada  $\Delta f_{exc}$  es

$$V_{exc} = l^2 \Delta z = \frac{l^2}{\gamma G_0} \Delta f_{exc} \quad (2.10)$$

donde  $l$  es el lado lateral de la bobina de rf y  $\Delta f_{exc}$  es el inverso del tiempo de adquisición  $t_{adq}$ . En el contexto de RMN, a  $\Delta z$  se le llama resolución espacial, o equivalentemente campo de visión (FOV). La resolución entonces se calcula dividiendo el volumen excitado por  $l^2$ , resultando

$$Res = \frac{1}{\gamma G_0 t_{adq}} \quad (2.11)$$

Los equipos de RMN unilateral vienen definidos con un tiempo mínimo para los pulsos de radiofrecuencia y, por lo tanto, con una resolución máxima. Sobre el tiempo de adquisición  $t_{adq}$ , las señales se detectan con CPMG. La señal de eco resulta como la suma de las señales provenientes de diferentes voxels a lo largo de un volumen mucho más grande que el tamaño de la bobina de rf. El tiempo de adquisición,  $t_{adq}$ , se calcula a partir de la señal de eco como el tiempo necesario para muestrear adecuadamente el tope del eco. Esto dependerá de la cantidad de datos que se adquieran y el espaciado temporal entre los mismos, definido por *dwell time* ( $dw$ ), el cual está inversamente relacionado con el ancho de banda de la frecuencia excitada. Así, se toma  $m$  datos espaciados por  $dw$ , el tiempo de adquisición estará definido por

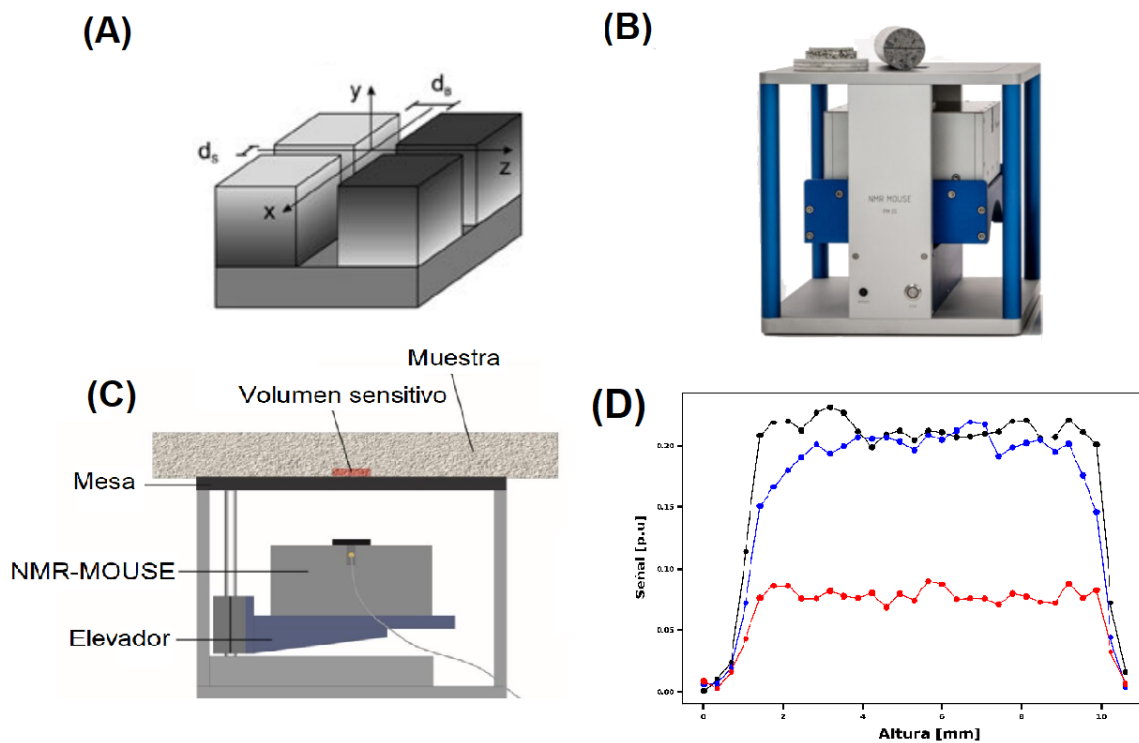
$$t_{adq} = m \cdot dw \quad (2.12)$$

donde  $t_{adq}$  debe ser mayor al tiempo de rf. De esta forma, el tiempo de eco mínimo cambia dependiendo de la cantidad de datos adquiridos, corregido por el tiempo del pulso de rf, según

$$t_E = t_{E0} + m \cdot dw - t_p \quad (2.13)$$

## 2.2. Equipo unilateral RMN-MOUSE

El MOUSE está equipado con una geometría permanente de imanes que generan un gradiente perpendicular a la superficie del dispositivo, como se ve en la Fig. 2.7A. Este arreglo, además, proporciona un campo magnético constante en el plano  $xz$ , para cada determinada altura  $y$ . En la Fig. 2.7B se ve el modelo utilizado, NMR-MOUSE PM25 de MagriteK GmbH, y en C se ve un esquema de la misma. Colocada una muestra, un volumen sensitivo plano es excitado y detectado por una bobina de rf superficial ubicada en la parte superior del imán, a una posición que define el máximo de penetración dentro de la muestra. El equipo cuenta con un elevador, por lo que se puede repositonar la sección sensitiva de la muestra, construyendo lo que se conoce como perfil unidimensional (Fig. 2.7D), cuya resolución espacial depende del modelo del equipo.



**Figura 2.7:** **A** Arreglo de imanes para el NMR-MOUSE, proporcionan un gradiente constante en la dirección  $y$ , y un campo constante en el plano  $xz$  para una altura determinada. **B** Equipo RMN-MOUSE PM25 y su esquema **C**. **D** Diferentes perfiles unidimensionales, diferenciado por colores

En este trabajo, se utilizó el PM 25. El mismo tiene un gradiente estático de  $7 \text{ T/m}$  ( $G_0$ ) y opera a una frecuencia de  $12.99 \text{ MHz}$  para  $^1\text{H}$ , con una distancia de penetración de  $26.7 \text{ mm}$  y un volumen sensitivo de aproximadamente  $(4 \times 4) \text{ cm}^2$ . La posición del imán se puede mover con un elevador de precisión, controlando la altura a la que se mide. El dispositivo tiene

muchas configuraciones dadas por láminas o spacers, variando la profundidad de detección desde 5.4 mm a 25 mm. En este trabajo se utilizó la configuración donde la penetración es de 10.6 mm, que es suficiente para los modelos de rocas que se tienen en el laboratorio. Otros parámetros relevantes de esta configuración se resumen en la Tabla 2.1.

El *duty cycle* (dc) se refiere a la relación entre el tiempo durante el cual se aplica un pulso de rf y el tiempo total de un ciclo repetitivo. Viene definido por el equipo para garantizar su mejor desempeño.

**Tabla 2.1:** Parámetros para el equipo PM25 con una configuración de spacer de 15 mm

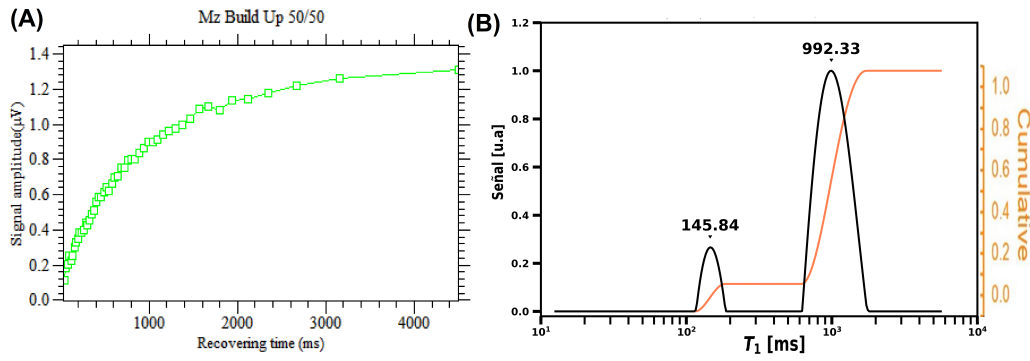
Profundidad (mm)	$t_p$ ( $\mu s$ )	Max. Res. ( $\mu m$ )	dc	$t_{E0}$ ( $\mu s$ )
10.6	9.5	350	$1.6 \cdot 10^{-3}$	67

### 2.2.1. Software

Las secuencias de pulso previamente mencionadas son generadas a través de espectrómetros, que son los encargados de generar pulsos de diferentes frecuencias. Al equipo RMN MOUSE se conectó un espectrómetro Kea2 de la empresa Magritek, capaz de generar frecuencias entre los 60 MHz hasta los 300 MHz. Los espectrómetros Kea utilizan el software llamado Prospa, que es versátil y se emplea tanto para la adquisición de datos de RMN y MRI como para su posterior procesamiento. Prospa utiliza un lenguaje de programación particular e incluye secuencias estándar y diferentes macros para la ejecución de las mismas, permitiendo la modificación o creación de los mismos. En general, para RMN, la incertidumbre experimental que acompaña a las mediciones es de 5%.

El procesamiento que permite Prospa es limitado, por lo que los datos fueron exportados a archivos con extensión .csv. El procesamiento de señales y la aplicación de la Transformada Inversa de Laplace se llevaron a cabo utilizando Python. El algoritmo utilizado para la inversión numérica (TIL) fue FISTA [49], utilizando el mismo sobre la señal de SR (Fig. 2.8A), se va al espacio temporal donde se observa la distribución espectral de los tiempos de relajación, mostrado en la Fig. 2.8B. La curva coral describe el acumulativo de la función, con el mismo se puede calcular la contribución porcentual de cada población.

Uno de los macros más utilizados es el *profile*, que con una resolución dada, realiza secuencias a diferentes alturas de la muestra, construyendo un perfil unidimensional.



**Figura 2.8:** **A** Datos de una secuencia SR. **B** Transformada Inversa de Laplace de los datos, utilizando Python. Los picos detectados muestra que el decaimiento de los datos es una multiexponencial dada por dos poblaciones distintas.

### 2.3. Medios Porosos

En el contexto de medios porosos, es de importancia conocer las propiedades que definen a los mismos, cómo se relacionan estos con la RMN y conocer la dinámica de los fluidos durante la evaporación.

La porosidad se refiere a la fracción de un volumen que está ocupada por espacios vacíos, conocidos como poros, en un medio poroso. Se expresa como el porcentaje de volumen total que consiste en espacios porosos. Si  $S_{agua}$  es la señal de una tajada de solo agua, y  $S$  la señal de agua de la misma tajada, que está dentro del material a estudiar, la porosidad está dada por

$$P = \frac{S}{S_{agua}} \times 100 \quad (2.14)$$

Los tiempos de relajación son parámetros que describen la rapidez con la que los momentos magnéticos de los núcleos vuelven a su equilibrio después de haber sido perturbados por un pulso de radiofrecuencia. Estos tiempos están asociados directamente las características macroscópicas del poro. Los tiempos de relajación, en un régimen de relajación limitado por la superficie, se expresan como [17, 20, 50]

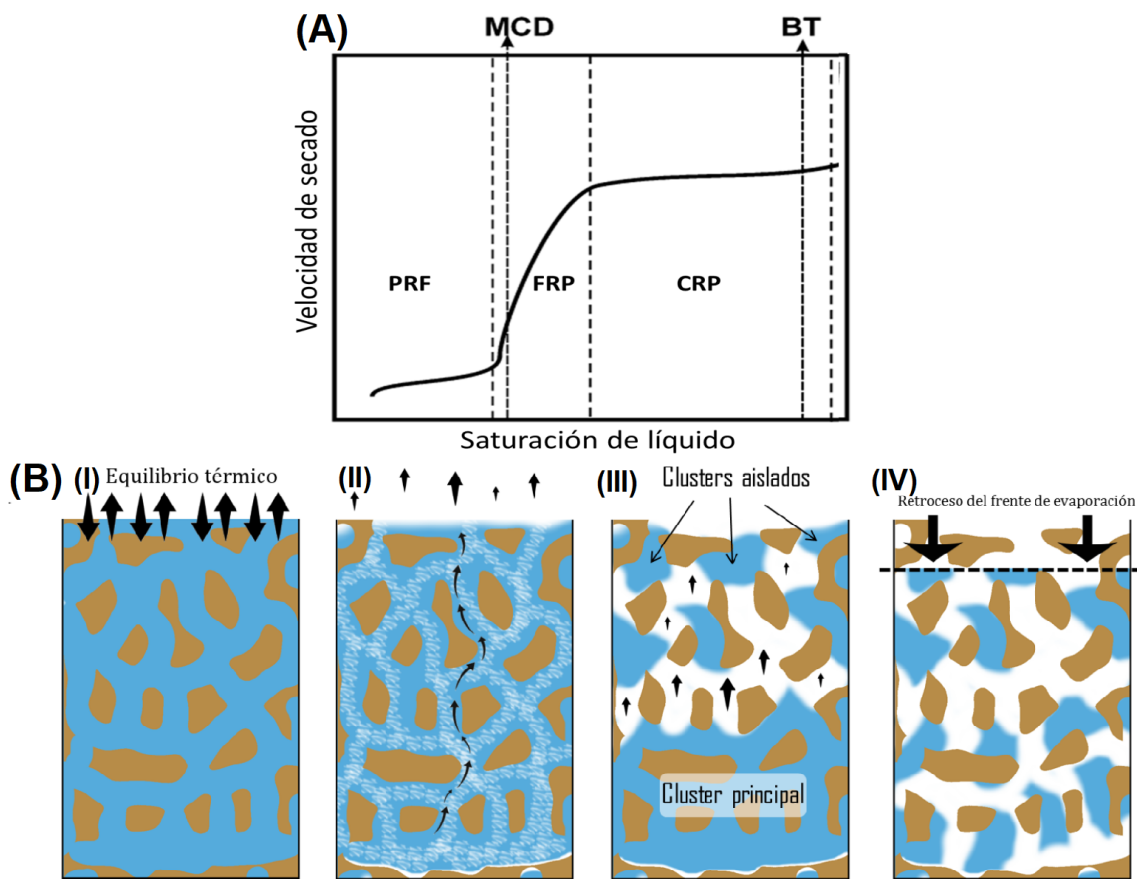
$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{6\rho_2}{d} \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{6\rho_1}{d} \quad (2.16)$$

donde  $T_{2B}$  es el tiempo de relajación transversal para el líquido en estado bulk,  $d$  es el

diámetro del poro y  $\rho_{1,2}$  es la relaxitividad superficial respectiva a cada tiempo característico. La relaxitividad varía según el confinamiento, por lo que se asocian los diferentes tiempos característicos a diferentes tamaños de poros. Así, por ejemplo, en la transformada inversa de Laplace anterior (ver Fig. 2.8B), que presentaba dos tiempos de relajación distintivos  $T_1$ , se puede decir que la muestra presenta dos poblaciones de poros distintas.

Conocer la dinámica de fluidos durante los procesos de evaporación dentro de sistemas porosos es de gran importancia, ya que el secado de materiales desempeña un papel fundamental en la definición de sus características. La evaporación de líquidos en sistemas porosos ha sido extensamente estudiada, y se reconoce que diferentes regímenes conducen a la transferencia de materia en estos sistemas [51, 52].



**Figura 2.9:** **A** Curvas de velocidad de secado en función de la saturación de líquido. **B** Esquema de los diferentes procesos de evaporación (I-IV). Reproducido de [44].

Estos diferentes regímenes pueden caracterizarse mediante los cambios en la curva de velocidad de secado. La Fig. 2.9A muestra la velocidad de recuperación de especies volátiles en función de la saturación líquida dentro del medio poroso, donde el extremo derecho es el punto de mayor líquido. La Fig. 2.9B muestra los mismos procesos en un esquema con poros,

denotados *I-IV*. Primero hay una etapa *I* la cual conduce a un equilibrio térmico para empezar el secado.

Luego, la etapa de evaporación *II*, llamada *Constant Rate Period* (CRP), se caracteriza por una velocidad de secado constante, donde la capilaridad dirige el líquido desde el interior de la matriz hasta el frente de evaporación, estableciendo una conexión hidrodinámica en toda la matriz porosa.

Después del CRP, se produce un gradiente en la tasa de secado, conocido como *Falling Rate Period* (FRP), donde 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 *IV*, llamada Periodo de Retroceso del Frente de Secado (PRF), ocurre cuando el frente de evaporación de la matriz avanza hasta que completa el secado 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, conocido como *breakthrough*, comúnmente evidencia del inicio del CRP. El segundo (*III*), conocido como desconexión del cluster principal (MCD), se caracteriza por un avance de la fase gaseosa que impide la conexión líquida de la superficie con el resto de la muestra, marcando el comienzo del PRF.



## Capítulo 3

# Resultados y discusión

### 3.1. Optimización de parametros

Recordemos que, el objetivo de este trabajo es crear una estrategia que permita, de forma óptima, monitorear el proceso de evaporación de una roca portadora de petróleo. Para eso queremos caracterizar primero una roca saturada en agua. Imitando al experimento que se haría con el equipo, lo mostrado en esta sección está calculado en Python para una roca de 1 cm de alto embebida en agua. Se utilizaron parámetros similares a los que tienen las rocas. También se tomaron los parámetros del equipo de RMN correspondientes a la Tabla 2.1. Se utilizó como valor de difusión  $D = 2.10^{-9} \frac{m^2}{s}$ , similar a los valores del agua a temperatura ambiente.

#### 3.1.1. Perfiles con tiempo de relajación transversal

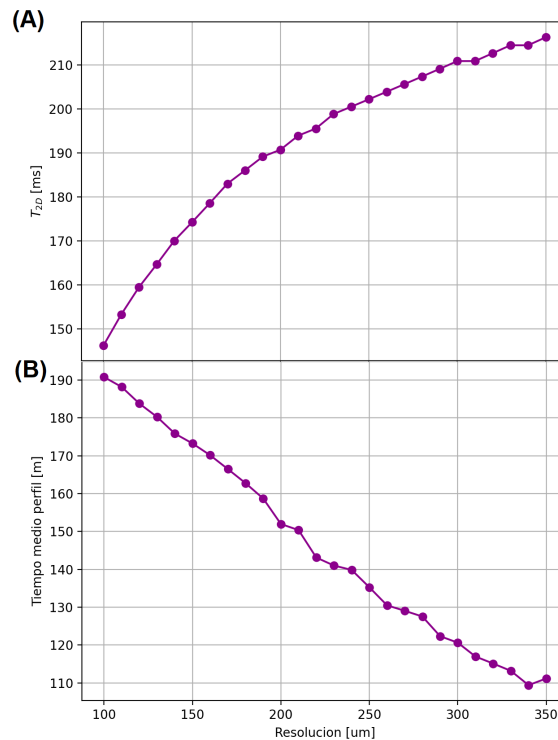
Los datos adquiridos en la secuencia de pulso CPMG dependen de la difusión molecular, dados por la Eq. 2.7. Para determinar de forma precisa  $T_{2S}$ , se quiere disminuir lo más posible la influencia de la difusión. Para esto se disminuye al mínimo el tiempo de eco, implicando que miles de pulsos de rf deben ser aplicados. Lo que lleva a un calentado en las bobinas, produciendo un cambio en la fase de la señal y, eventualmente, una caída del pulso. Una solución directa es esperar un tiempo suficiente para evitar que se calienten las bobinas críticamente, esto es, seleccionar un *recycle delay* de 3 a 5  $T_1$ . El *duty cycle* definido por el equipo provee menos de tres grados de desfase. Respetando estos valores, el tiempo de espera mínimo entre experimentos es

$$rd = \frac{t_p * NE}{dc} \quad (3.1)$$

donde NE es el número total de ecos a ser adquiridos.

Un segundo factor a determinar es la resolución espacial del experimento. Al aumentar la misma, es decir, aumentar la altura excitada, el tiempo de eco mínimo aumenta según Eq. 2.11 y Eq. 2.13.

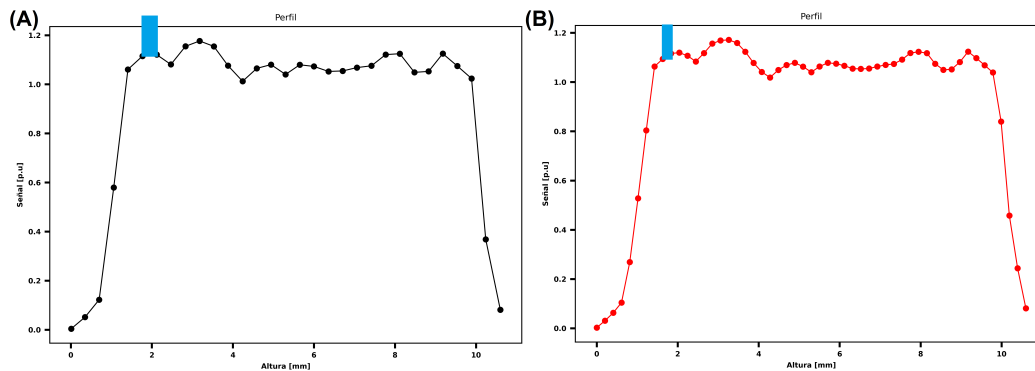
Para la configuración dada del experimento, una resolución de  $350 \mu m$  corresponde a una cantidad de datos  $m = 19$  y define un tiempo mínimo  $t_E = 67 \mu s$ . Al disminuir el grosor de la tajada, el tiempo mínimo y el número de datos adquiridos aumenta. Por ejemplo, para una tajada de espesor  $100 \mu m$ , resulta en un número de datos adquiridos  $m = 67$  y un tiempo de eco  $t_E = 91 \mu s$ . La Fig. 3.1A muestra los valores de tiempo de relajación transversal calculados con Eq. 2.7 en función de la resolución para un valor arbitrario  $T_{2S} = 500 ms$ . Se observa que mientras la tajada se vuelve más gruesa, el tiempo de eco aumenta; por lo que el tiempo de relajación efectivo aumenta en valor.



**Figura 3.1:** **A** Tiempos de relajación calculados bajo la influencia de la difusión en función de la resolución seleccionada para un modelo con tiempo de relajación  $T_{2S} = 500ms$ . Una resolución más fina implica tiempos de eco más largos, lo que significa que la influencia de la difusión es más grande, causando que disminuyan los tiempos de relajación. **B** Tiempo de adquisición para un perfil en una muestra de 1 centímetro. Al aumentar la resolución, hay un efecto dominó en diversos parámetros, concluyendo en una disminución del tiempo experimental total.

También es posible calcular el tiempo total del experimento. Definiendo un tiempo de adquisición  $t_{acq} = 3T_{2D}$ , el número de ecos (Ver Eq. 2.8) incrementa de 4820 a 9685 para

resoluciones de  $100 \mu m$  y  $350 \mu m$ , respectivamente. Por lo que, el *recycle delay* cambia en cada caso de 29 s a 58 s. Considerando 4 escaneos para evitar la decoherencia de trayectorias [10], el tiempo experimental total que se necesita para adquirir un único perfil se ilustra en la Fig. 3.1B. La cantidad de tajadas requeridas,  $n_{slice}$  para mapear la densidad completa de protones en una muestra de 1 cm disminuye al incrementar el grosor de la tajada. A pesar de que los tiempos de relajación para tajadas finas son más cortos, el tiempo experimental es mucho más largo que las correspondientes a las tajadas anchas. La comparación para la obtención de perfiles, entre las resoluciones de 100 y  $350 \mu m$ , se muestra en la Fig. 3.2. Los parámetros utilizados en la comparación se resumen en la Tabla 3.1, considerando un tiempo de relajación transversal  $T_{2S} = 500 ms$



**Figura 3.2:** **A** Perfiles de una roca modelo, con ventana espacial de 10.6 mm, para una resolución de **A**  $350 \mu m$  y **B**  $100 \mu m$ . La franja azul representa la resolución.

**Tabla 3.1:** Parámetros para la comparación de perfiles de relajación transversal

Resolución ( $\mu m$ )	$t_E$ ( $\mu s$ )	$T_{2D}$ (ms)	$n_{slice}$	Tiempo total (m)
350	67	230	31	110
100	91	130	106	190

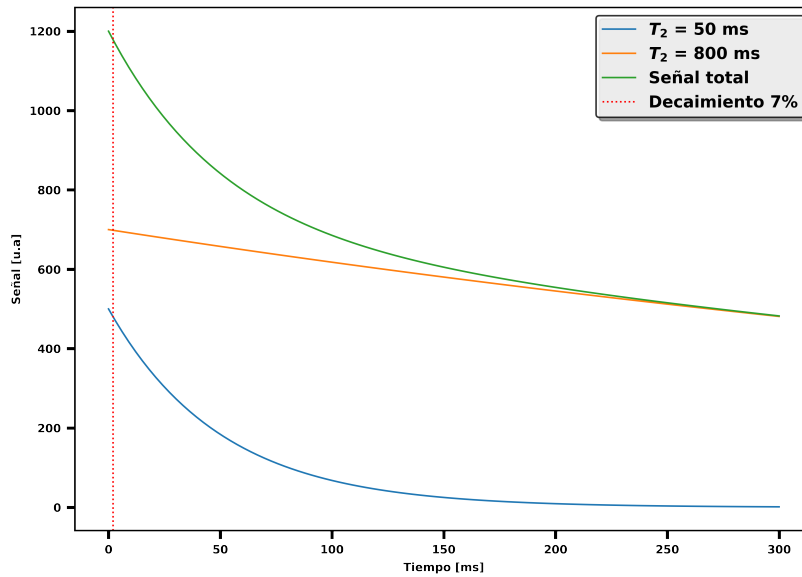
El tiempo mínimo necesario para realizar un perfil es de 110 minutos, un tiempo extenso para monitorear procesos dinámicos. Por lo que, independiente de la resolución elegida, hay que buscar una alternativa más eficaz.

### 3.1.2. Perfiles con tiempo de relajación longitudinal

Para líquidos confinados en un medio poroso con una distribución de tamaño de poros, estará presente una distribución de tiempos de relajaciones transversales y longitudinales. Para obtener la distribución  $T_1$  se utiliza la secuencia de saturación recuperación SR, ver Sección 2.1.5. La acumulación de ecos al final de la secuencia introduce inevitablemente un contraste

entre el fluido confinado en cavidades de diferentes tamaños, si la población pequeña relaja más rápido, al tomar más puntos se complicaría la cuantificación precisa de los poros más pequeños. En la Fig. 3.3 se simularon dos decaimientos para mostrar el rápido decaimiento de la población con el menor tiempo característico,  $T_2 = 50$  ms, donde la línea roja representa la pérdida del 7% de la señal de la misma. En trabajos recientes, se ha propuesto un enfoque basado en un umbral de pérdida del 7% de la señal asociada a las poblaciones que poseen tiempos de relajación más cortos [53], dando lugar a la siguiente relación para la amplitud calculada de la señal más corta:

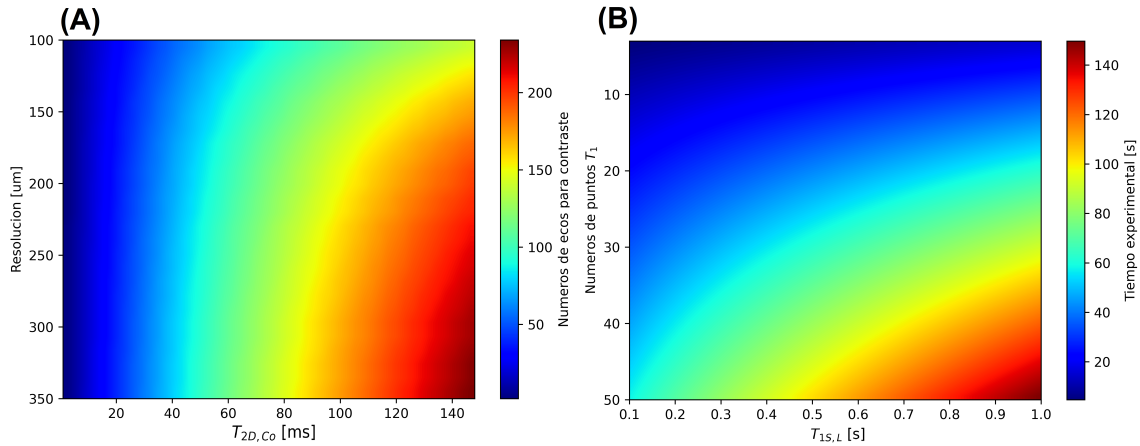
$$S_{sh}(NE) = S_{0,Sh} \left[ \sum_{i=1}^{NE} \exp\left(-\frac{it_E}{T_{2D,Sh}}\right) \right] / NE = 0.93S_{0,Sh} \quad (3.2)$$



**Figura 3.3:** Señal de una medición CPMG con decaimiento multiexponencial. La componente azul decae más rápido que la naranja, la línea roja representa la pérdida del 7% de la misma. La magnetización inicial es arbitraria.

$T_{2D,Sh}$  es el tiempo de relajación transversal aparente más corto de la muestra,  $S_{0,Sh}$  es la amplitud real de la componente de rápido decaimiento. La Fig. 3.4A muestra el número de ecos que se pueden acumular en función del tiempo de relajación más corto  $T_{2D,Sh}$  y de la resolución. A alta resolución, menor tiempo de eco, por lo que pueden adquirirse mayor cantidad de ecos para un tiempo de relajación dado. Por ejemplo, para un  $T_{2S,Sh} = 60$  ms, se tiene  $NE = 114$  para una resolución de  $350 \mu m$  y  $NE = 78$  para  $100 \mu m$ . Hay que remarcar que la elección del valor de umbral depende de la contribución porcentual de la componente corta frente a la señal total, por ejemplo, para una contribución de un 10% de la señal total,

el valor calculado con la Eq. 3.2 sería 9.3 %, donde la diferencia con el valor real sería más propensa a estar dentro de la incerteza de la medición (5 %).



**Figura 3.4:** **A** Números de ecos acumulables en una medición de  $T_1$ , considerando que el contraste del tiempo de relajación más corto,  $T_{2D,Sh}$  es de 93 % del valor a tiempo cero. A alta resolución, menor tiempo de eco, por lo que pueden adquirirse mayor cantidad de ecos para un tiempo de relajación dado. **B** Tiempo experimental total para una adquisición de recuperación saturación con una sola tajada en función del tiempo de relajación longitudinal más largo en la muestra y la cantidad de puntos de codificación, considerando una resolución de  $350 \mu s$ .

Dada una resolución, y definiendo el número de ecos tal que se permita la máxima SNR posible, debemos elegir la estrategia para codificar  $T_1$ . Es costumbre medir la curva de recuperación de tal forma que esta llegue a 3-5  $T_{1S,L}$ , donde el último valor corresponde al tiempo de relajación más largo presente en la muestra. Para una mayor velocidad, usamos 3  $T_{1S,L}$ . Hay que tomar varios puntos de codificación de datos,  $N_{pT_1}$  (Ver Fig. 2.8B), para obtener un compromiso entre la precisión de inversión numérica y el tiempo experimental, lo que será discutido a detalle en la próxima sección. Tomar puntos equiespaciados linealmente perjudica al trabajo, ya que los decaimientos son exponenciales, por lo que se tomaron puntos equiespaciados en una escala logarítmica. La Fig. 3.4B muestra el tiempo experimental total para una única tajada, considerando una resolución de  $350 \mu m$ , un  $T_{2S,Sh}$  de  $60 ms$ , un *recycle delay* de  $200 ms$  y cuatro ciclos de fase. Un muestreo tomando entre 5 y 50 puntos de codificación para  $T_1$  fue considerado. Particularmente, para  $T_{1S,L} = 800 ms$ , con 50 puntos de codificación se necesitan un tiempo de 133 s para la adquisición, esto es 65 minutos para un único perfil. Así, concluimos que medir con SR es más rápido que con CPMG y adoptamos los perfiles de  $T_1$  para el monitoreo de la evaporación.

## 3.2. Metodología experimental

### 3.2.1. Descripción de las muestras

Dos rocas, adquiridas a la empresa KOCUREK Inc., de diferentes orígenes y composiciones, fueron usadas en los experimentos. Ambas son areniscas homogéneas compuestas principalmente por silicatos. La Tabla 3.2 muestra los valores de permeabilidad y porosidad reportados para estas rocas por el proveedor. Es importante destacar que se reportan como rangos, y no como un valor único, debido a las posibles heterogeneidades que existen dentro de la matriz rocosa.

A pesar de que la roca sea del mismo tipo y yacimiento, la textura porosa implica la presencia de espacios irregulares que no siguen un patrón geométrico definido, por lo que puede tener diferentes propiedades. Pese a las diferencias, se puede asegurar que Bentheimer posee un valor de permeabilidad y de porosidad más alto que Berea. 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.

**Tabla 3.2:** Especificaciones dadas por el vendedor sobre las características de las rocas.

Nombre	Permeabilidad (mD)	Porosidad (%)
Berea	370-400	20-22
Bentheimer	1500-3500	23-26

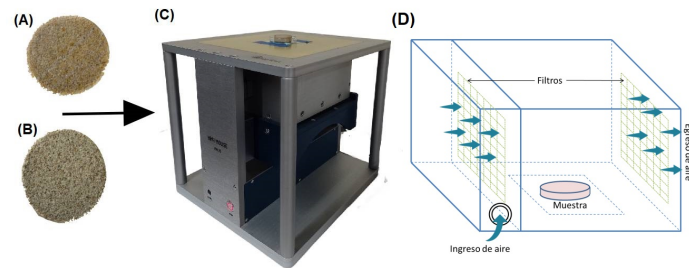
Las rocas, provenientes de perforaciones de yacimientos de petróleo, se comercializan como cilindros de 38 mm de diámetro y 30 cm de largo. Para los experimentos se cortaron las rocas, quedando una altura de 8.7 mm, suficiente para las mediciones que se planean realizar en el MOUSE. Las rocas se muestran en la Fig. 3.5

### 3.2.2. Procedimiento

Las muestras fueron saturadas completamente con agua destilada; se colocó la roca en un recipiente lleno de líquido, dentro de una cámara de vidrio, la cual fue conectada a una bomba de vacío. Esto succiona el aire de los poros, de forma que el líquido entre forzosamente y llene todas las cavidades de la roca. Para impedir que la humedad entre a la bomba de vacío, entre la misma y la cámara de vidrio, se dispuso de una trampa criogénica.

El equipo PM25 adquiere secciones transversales de la muestra con el propósito de realizar mediciones. Para evitar que se evapore la muestra por los costados, se empleó un portamuestra

de teflón que presenta una abertura en la parte superior.



**Figura 3.5:** Rocas (A) Bentheimer y (B) Berea. C Una roca sobre el MOUSE. D 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, la misma está censada por un sensor de Arduino

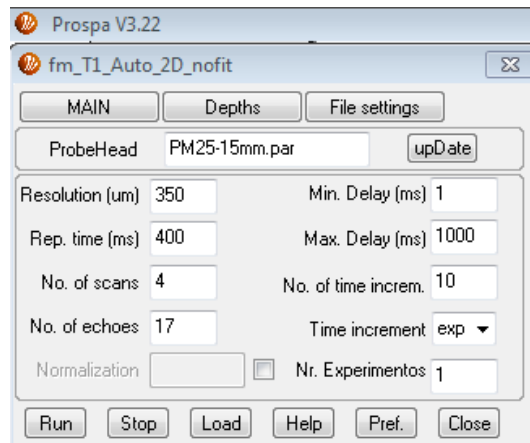
Luego de estar 48 h en vacío, la roca (Fig. 3.5A,B) se colocó sobre el portamuestra, y se lo seco superficialmente utilizando servilleta de papel embebida en agua. El portamuestra se ubicó en el MOUSE (Fig. 3.5C), cubierto por una caja con condiciones de temperatura y humedad censadas por sensores de Arduino y controlada por un baño termostático, como se esquematiza en la Fig. 3.5D. Durante el periodo que se realizaron la mayoría de experimentos (primavera) se vio que la variación de temperatura y humedad no fue significativa, por lo que no se utilizó todo el equipo y se colocó únicamente el portamuestras.

Antes de comenzar con las mediciones, fue necesario mejorar algunos aspectos experimentales para poder desarrollar este proyecto.

En primer lugar, se procedió a la nivelación del MOUSE. Por perfiles realizados anteriormente por otras personas, se vio que había un problema de nivelación con el equipo. Utilizando un nivel de burbuja, se arregló el desbalance de alturas. Esto garantiza que el campo magnético generado por el sensor sea uniforme y que las mediciones no se vean afectadas por inclinaciones o desalineaciones.

También, para poder medir un perfil de  $T_1$  se tuvo que ver la parte computacional de Prospa. Este programa tiene su propio lenguaje de programación y viene con algunas secuencias y macros predefinidos. Así como tiene un perfil ya programado para mediciones de  $T_2$ , no cuenta con una versión para  $T_1$ . Una de las dificultades fue editar el Macro para  $T_2$  junto con la secuencia de SR y así crear un nuevo macro para medir  $T_1$ . Dado que lo que se quiere medir es un *profile* usando  $T_1$ , fue necesario la programación de una nueva secuencia de pulsos y su respectivo macro de ejecución. El macro se muestra en la Fig. 3.6, en el mismo se puede configurar la ventana de adquisición, los puntos de acumulación y su espaciado, la resolución, los cambios de altura, entre otros. Este llama a la secuencia SR y lee los parámetros de la

configuración que se esté usando, en este caso la del spacer de 15 mm.



**Figura 3.6:** Macro de ejecución para medir un *profile* utilizando  $T_1$

Finalmente, se realizaron ajustes de calibración para reducir el ruido. Dependiendo del portamuestra, la señal del piso variaba y el mismo fondo siempre tenía señal. Se realizaron mediciones del portamuestra vacío y se reajustaron las señales obtenidas para los diferentes perfiles.

Respecto al equipo, se utilizó siempre el spacer mínimo para cubrir toda la altura de la muestra, el de 15 mm. Los parámetros de medición son los que se muestran en la Tabla 2.1. Concluyendo la sección, para todos los perfiles se utilizó una resolución de  $350 \mu m$ , con esto se puede sumar mayor cantidad de ecos  $NE$ , mantener una buena señal-ruido y, a la vez, minimizar la cantidad de tajadas  $n_{slices}$  para medir toda la roca.

### 3.3. Experimentos en muestras reales

#### 3.3.1. Determinación de la cantidad de puntos mínimos para medir $T_1$

En esta sección analizamos, a partir de experimentos, cuál es la cantidad de puntos mínimos  $N_{pT_1}$ , o puntos de recuperación, para medir  $T_1$  de forma que no afecte de forma significativa la precisión de inversión numérica. Para las distintas rocas embebidas en agua se usaron, en una altura fija, secuencias CPMG y SR para determinar las distribuciones de relajación. Con estas se optimizaron los parámetros, tal como se vio en la sección anterior.

#### Bentheimer

Se midió una CPMG con un tiempo de eco de  $150 \mu s$  para determinar los tiempos de relajación transversal aparentes  $T_{2D}$ . La distribución de relajaciones se muestra en la Fig.

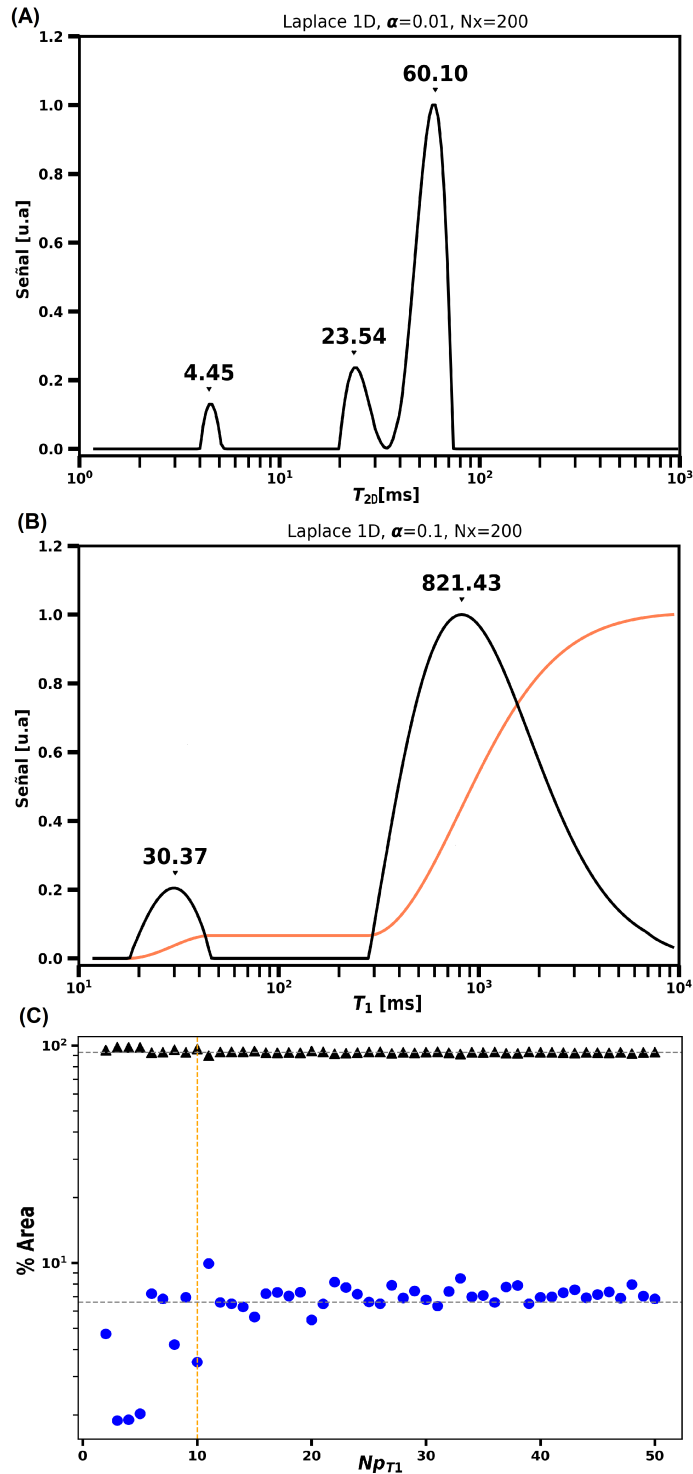


3.7A. En la roca embebida en agua, como se vio anteriormente, el tiempo de relajación  $T_{2S}$  es mayor que el aparente (ver Fig. 3.1A). Esto se corrobora con datos reportados usando la misma configuración que este sensor [54]. Los valores calculados con la Eq. 2.7 resultan  $T_{2S} = [4.7, 34.0, 283.6] \text{ ms}$ . En la Fig. 3.7A se distinguen tres poblaciones, y se hace un acumulativo para saber cuál es el aporte de cada población a la señal. Se ve que los poros más pequeños aportan a la señal total un valor menor a la incertidumbre del equipo (5%). Con esos valores, usando Eq. 3.2 la cantidad de ecos para un buen contraste entre poblaciones es 11 para la población de  $T_2D$  de 4.4 s y 77 para la de 23.5 s. Para medir  $T_1$  se usaron 50 puntos de recuperación ( $N_{pT_1}$ ) equiespaciados logarítmicamente y cuatro pasos de ciclado de fase de los pulsos de radiofrecuencia [10]. Se usó un tiempo máximo de recuperación de 2500 ms ( $\sim 3 T_1$ ) y para la detección de la señal se usaron 50 ecos en la adquisición CPMG, un punto medio entre 11 y 77 ecos. La distribución de  $T_1$  se ve en la Fig. 3.7B, en la cual se observan dos poblaciones, contrario a las tres poblaciones mostradas anteriormente, lo cual es un fuerte indicio que la población pequeña detectada antes puede ser un error en la precisión numérica. La curva mostrada es el acumulativo de la señal, con la misma podemos ver cuál es el aporte que le da cada población a la señal, 7% y 93%.

La relación  $T_1/T_2$  es indicativa del nivel de interacción del líquido con la matriz [17, 19], al ser una roca homogénea podemos considerar una relaxitividad homogénea en la misma, por lo que los poros, independientemente del tamaño, deberían tener una relación similar. En la población grande, este cociente resulta 2.90, y con la misma relación el segundo poro debería tener  $T_{2S} \sim 10.5 \text{ ms}$ , un valor diferente a las dos poblaciones indicadas. Esto, sumado a que la población más chica es del orden de la incertidumbre del equipo, llevan a la conclusión que ambas poblaciones son una sola y que una imprecisión numérica en la transformada de Laplace las separó en dos. Se decidió para mediciones posteriores tomar un tiempo medio, es decir, una cantidad de ecos media entre 11 y 77 con más peso en la segunda población, tomando un valor de 50 ecos.

Finalmente, se quiere mostrar la variación en la precisión del algoritmo FISTA variando los puntos de recuperación. Para esto se realizó un cálculo numérico con los 50 puntos de recuperación y su respectiva señal en la secuencia SR, guardando los datos como CSV. Manteniendo aproximadamente un equiespaciado logarítmico se disminuyó el número de puntos adquiridos hasta llegar a 3. Luego se aplicó la TIL, con el mismo parámetro de regulación y dominio temporal, sobre las secuencias SR simuladas. La Fig. 3.7C muestra la contribu-

**Figura 3.7:** **A** Distribución  $T_{2D}$  para una roca Bentheimer embebida en agua. **B** Distribución  $T_{1S}$  para el mismo material. La curva coral es un acumulativo de la señal, normalizado. **C** Áreas porcentuales de las poblaciones de los poros, sacadas de los cumulativos, en función de la cantidad de puntos de tiempos de relajación adquiridos.



ción porcentual de cada población, obtenidas al tomar el acumulativo de la distribución del tiempo de relajación, en función de  $Np_{T1}$ . La población asociada con el menor tiempo de relajación está bien descrita con más de 11 puntos de recuperación. También se realizó un experimento de perfil para determinar empíricamente el tiempo de adquisición entre tajadas. Se encontró un valor de 40 s, lo cual es coherente compararlo con los 34 s obtenidos de Fig. 3.1B, considerando aparte el tiempo que se consume al transferir datos de la consola Kea2

a la computadora, y el movimiento del tornillo paso a paso del equipo. Considerando 31 tajadas, el tiempo experimental total por perfil es de 20 minutos, mientras que para un perfil de  $T_2$  el tiempo simulado es de 80 minutos, sin considerar los tiempos para el movimiento y la transferencia. Por ejemplo, en un proceso de 10 horas, utilizando  $T_2$  se pueden tomar 7 perfiles, mientras que 33 para  $T_1$ .

Por lo tanto, es óptimo monitorear un proceso rápido como la evaporación utilizando perfiles de  $T_1$ .

### Berea

Se procedió de la misma forma que con Bentheimer. Se utilizó  $t_E = 150 \mu s$  para la secuencia CPMG, y luego de la TIL, se ve la distribución de los tiempos de relajación en Fig. 3.8A. Los valores procesados  $T_{2S}$  son: [3.2, 15.3, 90] *ms*. La cantidad de ecos acumulados para las poblaciones más chicas son 7 y 33, respectivamente. Considerando que la segunda población aporta más que la primera, se utilizó 17 ecos.

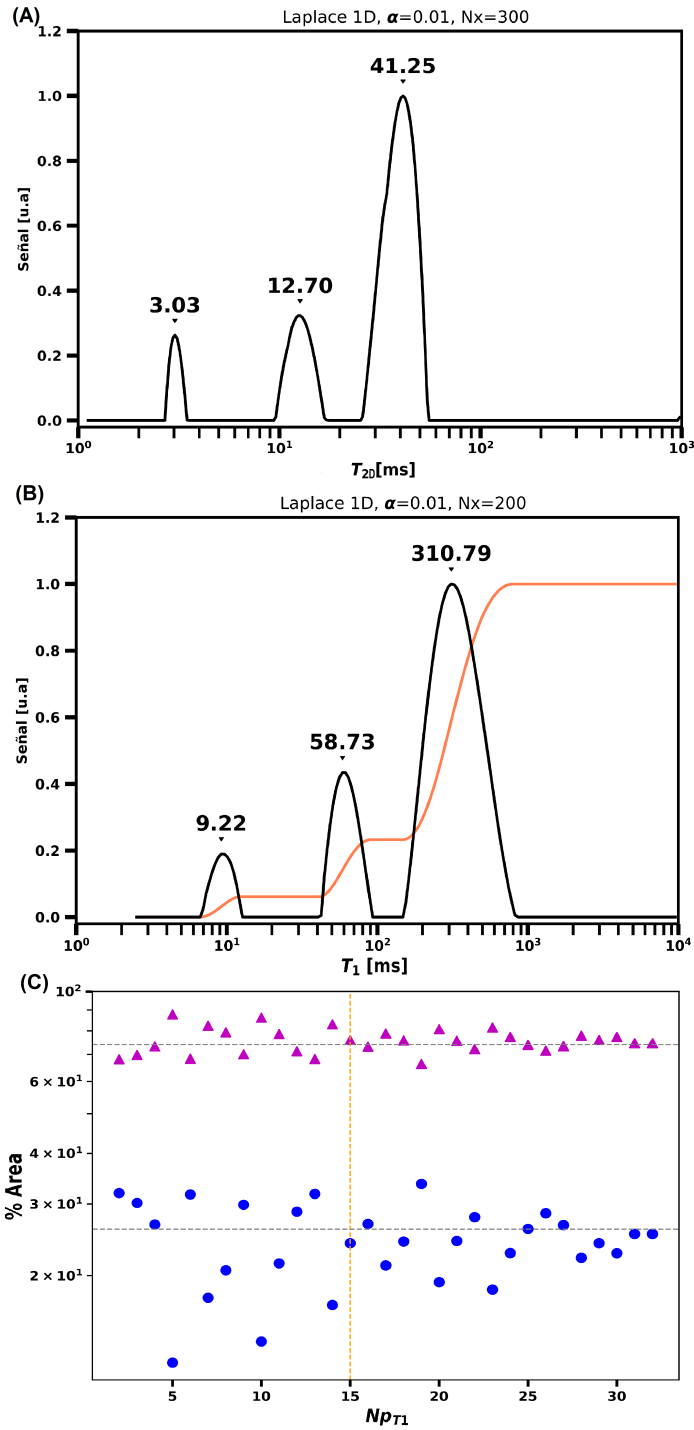
Para la distribución  $T_1$ , se utilizaron 32 puntos de recuperación, 17 ecos y un tiempo máximo de 1.6 s. Los resultados se ven en Fig. 3.8B. Ambas figuras muestran que existen tres poblaciones, y las relaciones  $T_1/T_2$  respectivas son 3, 3.8 y 3.4, lo cual se corresponde bien con la homogeneidad de la roca. Los aportes porcentuales, calculados con los cumulativos para  $T_1$ , son 8 %, 17 % y 75 %.

Se hicieron simulaciones variando el número de puntos  $Nt_{T_1}$  y se vio, que las dos poblaciones más pequeñas se pierden o se mezclan entre ellas. También, con 15 puntos se mantiene aproximadamente la contribución porcentual de las poblaciones, y con menos de 10 ya no se distinguen las 3 poblaciones. En la Fig. 3.8C se ve el área porcentual de la población grande y, por otro lado, el de las pequeñas. Así, monitoreamos con 10 puntos de recuperación, prefiriendo que la contribución de las poblaciones varíe, pero con más perfiles medidos antes de que se evapore el fluido de la roca.

### 3.3.2. Evaporación de rocas

Se monitoreó la evaporación de muestras de Bentheimer y Berea. Se colocó la muestra sobre el MOUSE en un ambiente climatizado y se dejó a evaporar, utilizando los parámetros y las condiciones establecidas en los anteriores capítulos. La adquisición de datos para ambas muestras se recolectó con un total de 31 tajadas de  $350 \mu m$  de espesor, usando una secuencia de

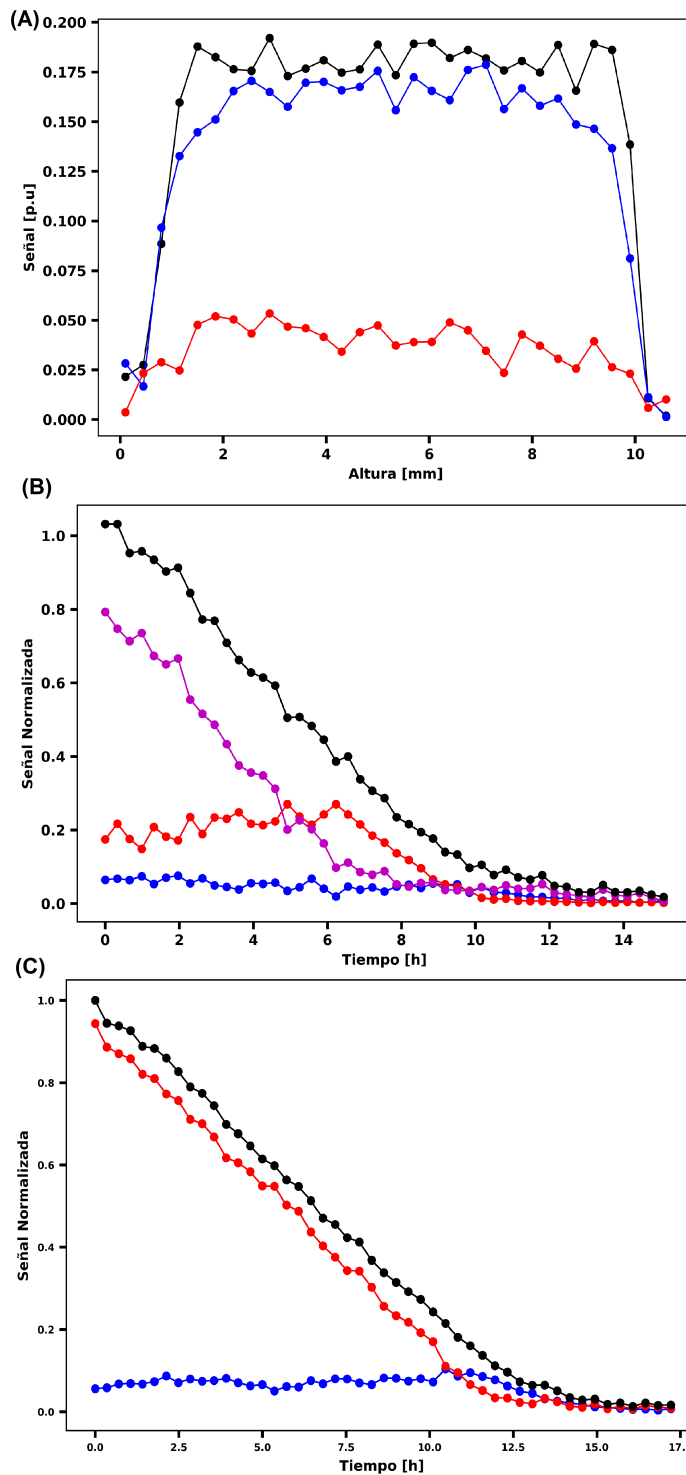
**Figura 3.8:** **A** Distribución  $T_{2D}$  para una roca Berea embebida en agua. **B** Distribución  $T_{1S}$  para el mismo material. La curva coral es un acumulativo de la señal, normalizado. **C** Áreas porcentuales de las poblaciones de los poros, sacadas de los cumulativos, en función de la cantidad de puntos de tiempos de relajación adquiridos.



pulsos SR con 10 puntos de recuperación separados equitativamente en una escala logarítmica. La detección de  $T_1$  se llevó a cabo con una secuencia CPMG, con una adquisición de 50 ecos para Bentheimer, y 17 para Berea. El tiempo experimental total por perfil para Berea y Bentheimer fueron, respectivamente, de 19 m 30 s y 21 m 7 s.

También se promedió en un perfil la señal en unidades de porosidad para tener la porosidad promedio de cada roca. Se obtuvo la señal del portamuestra con agua y luego de la roca

saturada en agua, utilizando la Ec. 2.14 se obtuvo un valor de porosidad de 0.18 para Berea y 0.21 para Bentheimer, ambos están 0.2 por debajo de los valores mínimos (Tabla 3.2). Esto puede ser un error sistemático al calcular cuanta señal es equivalente a una tajada de agua, o en la misma incertidumbre del aparato (5%). Sin embargo, no afecta a la comparación entre las rocas.

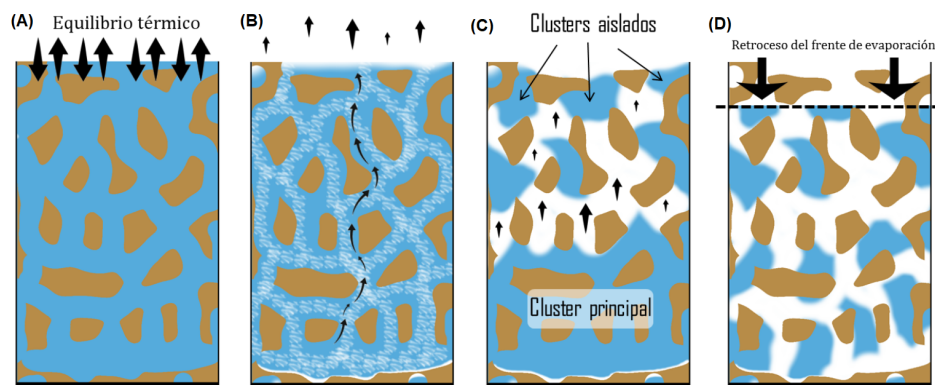


**Figura 3.9:** **A** Perfiles en diferentes instancias de tiempo, obtenidos evaporando una roca Berea. **B** Dinámica de la evaporación en Berea; cada punto es una integral del perfil por cada población, distinguidas por los colores, siendo el negro la señal total. La evaporación de los poros más pequeños comienza una vez que se agota el contenido de los poros más grandes. **C** Dinámica de la evaporación en Bentheimer: presenta el mismo patrón de comportamiento pero una evaporación más lenta

Los perfiles obtenidos demuestran en general una evaporación constante para ambas rocas,

como se ve en la Fig. 3.9A. Agregar los puntos de datos que están dentro del volumen de la roca (1.8 a 9.5 mm aproximadamente), es equivalente a adquirir la señal de la muestra entera sumergida en un equipo de campo homogéneo. Promediando las tajadas entre 1.8 y 9.5 mm la señal respectiva a cada población (el acumulativo de la distribución de los tiempos de relajación longitudinales) en cada instancia de tiempo, obtenemos para Berea y Bentheimer una señal entera de evaporación, Fig. 3.9B y C, respectivamente; donde la línea negra es la señal total, y las que tienen menor señal son las diferentes poblaciones. Mientras mayor el poro, mayor su tiempo de relajación longitudinal y mejor la señal que tiene.

El comportamiento en ambas sigue el mismo patrón de evaporación mostrado en la Fig. 3.10, con una diferencia en los tiempos y en la cantidad de poblaciones. Para el caso de Bentheimer se evapora más lento y se notan las dos poblaciones, mientras que para Berea tenemos tres poblaciones.



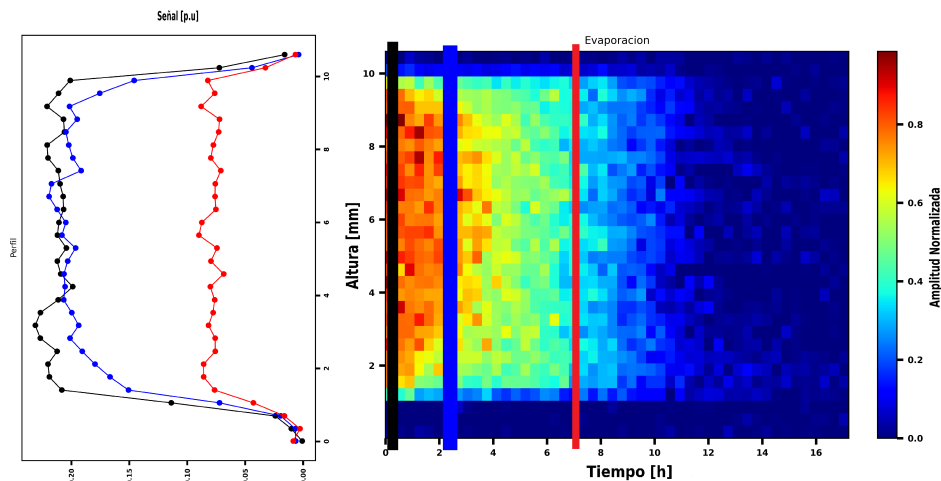
**Figura 3.10:** Esquema de los diferentes procesos de evaporación. La primera etapa **A** conduce a un equilibrio térmico para comenzar el secado. **B** La evaporación se genera comunicando las capas del líquido con la superficie por conducción hidrodinámica. **C** Se desconecta el cluster principal y la conducción es a través de fase gaseosa. **D** se da el retroceso del frente de evaporación. Reproducido de [44]

El periodo inicial, la primera hora, corresponde a una estabilización en la temperatura del sistema con un secado lento (Ver 3.10A) [51], seguido por una tasa de secado constante, ilustrado por el decaimiento lineal. En Fig. 3.10B se muestra el proceso, este es característico de un régimen funicular [55], donde una conexión hidráulica en todo el sistema facilita un flujo capilar, moviendo agua al frente de evaporación de forma casi constante en posición frente a toda la evaporación. La evaporación es producida por los poros grandes durante casi todo el proceso de secado (Fig. 3.9B C), el agua en el poro mediano recién se evapora cuando se seca la contenida en el poro más grande, y lo mismo sucede con la población menor. En las últimas partes el régimen funicular da lugar a un régimen pendular [56], donde se pierde la conexión

hidráulica (Ver 3.10D), produciéndose en teoría un retroceso del frente de evaporación.

### Matrices de Evaporación

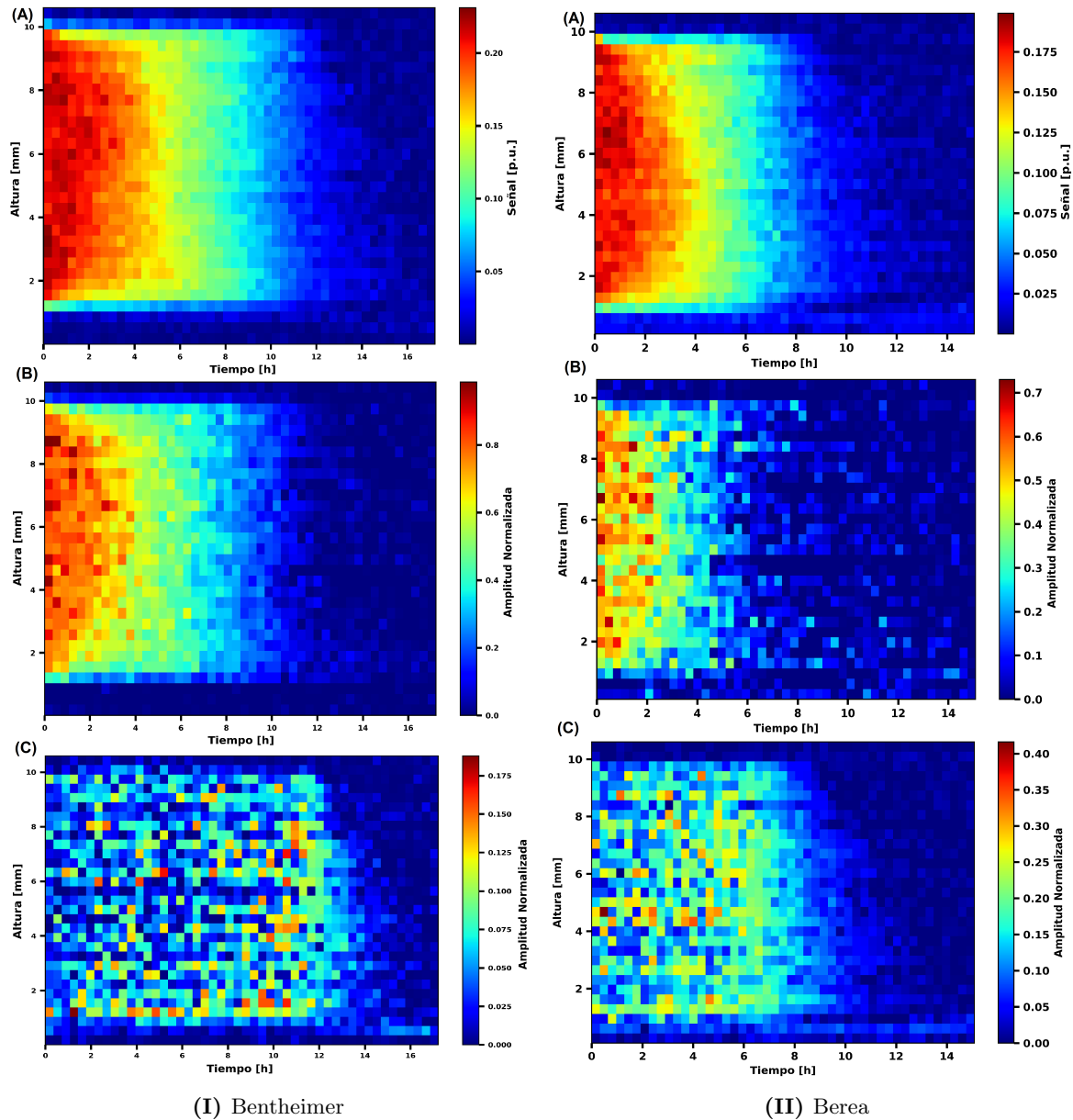
Para la correcta visualización de los diversos perfiles realizados, se los compacta a todos en una matriz de evaporación. Se grafica como un mapa de color y la forma de leerla se ve en la Fig. 3.11, donde las franjas de colores son los perfiles en diferentes instancias de tiempo.



**Figura 3.11:** Matriz de evaporación: visualización compacta de muchos perfiles. Las franjas de colores denotan los perfiles del mismo color

La Fig. 3.12 se ve la señal obtenida de las rocas para cada tiempo de evaporación, Fig. 3.12I para Bentheimer y Fig. 3.12II para Berea. En A se muestra el perfil total en unidades de porosidad, para ambas muestras se nota una pérdida de agua homogénea hasta el último periodo, es decir, no hay un retroceso visible del frente de evaporación. En este último periodo,  $\sim 12$  h para Bentheimer y  $\sim 8$  h para Berea, se observa una evaporación de arriba a abajo, esto es un receso en el frente de evaporación. La Fig. 3.12B y C muestran la señal de las poblaciones grandes y pequeñas respectivamente, ambas normalizadas con la unidad de porosidad máxima que se encontró. En la Fig. 3.12B se observa que el agua contenida en los poros grandes se evapora de forma homogénea. Cuando se empiezan a agotar los poros pequeños (Fig. 3.12C), la evaporación empieza desde el tope de la muestra hacia el fondo, produciéndose el retroceso del frente de evaporación hablado antes (ver Fig. 3.10).

Cada píxel de datos en la matriz mostrada contiene todos los picos identificados por un algoritmo. Estos picos pueden variar debido a errores computacionales, ajustes de parámetros no ideales y la detección de más picos que los esperados. Además, los tiempos varían debido a las características físicas del sistema, que son de nuestro interés. Analizar cada caso particular



**Figura 3.12:** A Señal total por tajada en función del tiempo para las dos rocas estudiadas. B Señal de los poros grandes y C señal de los poros pequeños. En ambos casos se nota una evaporación de arriba a abajo cuando se seca el agua perteneciente a los poros grandes.

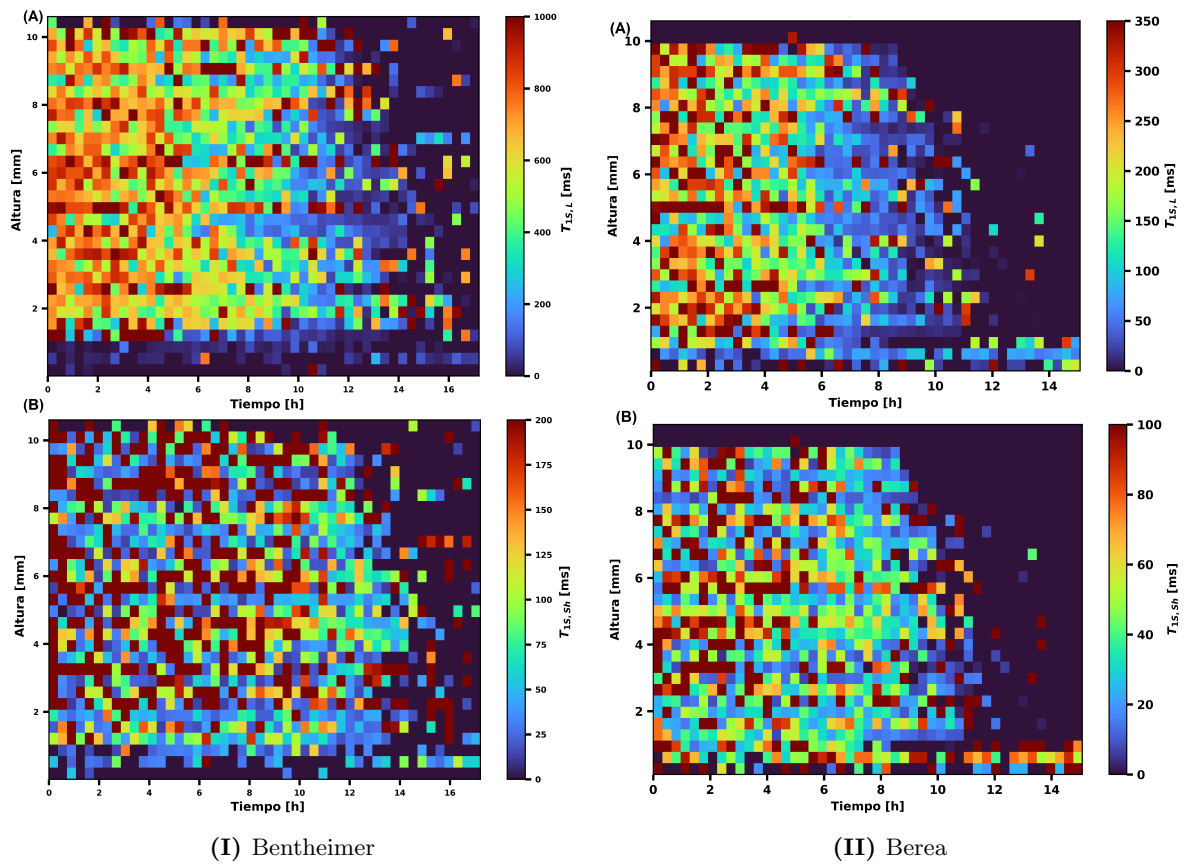


resulta muy poco práctico. Por lo tanto, la mejor opción de seguimiento consistió en compilar todos los picos por píxel en un conjunto de datos y hacer un seguimiento general. Comenzando desde los tiempos longitudinales óptimos para cada población (como se muestra en las Figuras 3.7B y 3.8B), se seleccionó el tiempo característico con la menor diferencia logarítmica al tiempo anterior, guardando los tiempos longitudinales seleccionados en una nueva matriz. Este enfoque se aplicó a lo largo de toda la instancia de evaporación. Como resultado de este análisis, construimos para ambas rocas la Figura 3.13, donde A y B son los tiempos longitudinales de la población grande y pequeña. Es interesante observar que, ambas rocas, en la Fig. 3.13B, los tiempos de relajación más cortos se mantienen casi constantes en ambas rocas hasta la última parte de la evaporación. Esto es más notable en la Fig. 3.13A, donde se ve una clara reducción en los tiempos de relajación largos. Este comportamiento esperado, visto en la Fig. 3.10, corresponde a la presencia de una fase de vapor en la parte central de los poros, que se corresponde con la desconexión del cluster principal, (ver 3.10C). Entonces, el fluido se convierte en un film de agua que cubre las paredes de los poros, y el espacio disponible para difusión disminuye, haciendo que las moléculas de agua sientan una disminución en el tamaño efectivo del poro.

Hay que notar que se realizaron observaciones similares en sistemas de polímeros porosos, donde la evaporación espacial se determinó con RMN unilateral, mientras que el comportamiento microscópico se observó en una muestra más pequeña en un campo homogéneo con un imán de 60 MHz [57]. Los resultados obtenidos hasta ahora utilizando la metodología de este trabajo son comparables a los obtenidos combinando relajación y MRI en campos homogéneos, los cuales tienen requerimientos más estrictos en geometría de los que tiene el NMR-MOUSE. Finalmente, destacamos que la metodología utilizada no está limitada a monitorear procesos de evaporación, sino a cualquier proceso dependiente del tiempo que pueda ser discriminado por relajaciones longitudinales, previniendo el aumento de temperatura en la bobina inherente que trae este tipo de dispositivos para la adquisición completa de un decaimiento de relajación transversal.

### 3.4. Comparación entre Berea y Bentheimer

La Bentheimer, con valores de permeabilidad más altos, se destaca por permitir un flujo más eficiente de fluidos a través de sus poros en comparación con la Berea. Esto se corres-



**Figura 3.13:** Tiempo de relajación longitudinal mediado por la superficie,  $T_{1S}$ , en función del tiempo y de la profundidad para la roca correspondiente embebida en agua. **A** Poro grande (largos tiempos de relajación). **B** Poros pequeños (tiempos de relajación cortos).

ponde con el experimento al ver que Bentheimer se evapora más rápido, incluso teniendo una porosidad más grande (mayor cantidad de agua). También se corroboró experimentalmente que Bentheimer posee una porosidad mayor que Berea, un valor de 0.21 p.u. frente a uno de 0.18 p.u.

Durante el proceso de evaporación, ambas rocas exhibieron un comportamiento similar en términos de régimen funicular y pendular. En las etapas iniciales, la evaporación siguió un patrón constante, caracterizado por un secado lento y homogéneo. A medida que progresaba la evaporación, se observó un cambio hacia un régimen pendular, indicando la pérdida de la conexión hidráulica en todo el sistema.

En cuanto a los tiempos de relajación longitudinal detectados por el MOUSE, se identificaron poblaciones de poros grandes y pequeños. La distribución de estos tiempos proporciona información valiosa sobre la estructura porosa de las rocas y su respuesta a la evaporación. La comparación de las Figuras 3.7 y 3.8 destaca que, a pesar de sus similitudes, las rocas presentan variaciones en la forma y distribución de estas poblaciones. Berea tiene 3 poblaciones distinguibles y Bentheimer 2, la última con un tiempo de relajación longitudinal máximo del triple que la primera.

En resumen, la Bentheimer, con su mayor permeabilidad y porosidad, mostró una capacidad de transporte de fluidos más eficiente durante la evaporación en comparación con la Berea. Sin embargo, ambas rocas exhibieron patrones comunes en la dinámica del proceso de evaporación.



## Capítulo 4

# Conclusión

En este estudio de resonancia magnética nuclear unilateral, se exploraron las limitaciones asociadas al calentamiento de la bobina durante la obtención de la relajación transversal de líquidos confinados en medios porosos. Mediante señales sintéticas realizadas en Python sobre rocas, se compararon las metodologías de adquisición de relajación transversal y longitudinal, optimizando parámetros para una toma eficiente de datos. Se adoptó como nueva estrategia la realización de experimentos de relajación longitudinal. Además, se programó e implementó un macro en Prospa para ejecutar un *profile* de  $T_1$  en el RMN-MOUSE PM25 del LANAIS FAMAF-UNC

Esta metodología demostró precisión y rapidez para monitorear fenómenos temporales, como la evaporación del agua en una roca modelo. La adquisición de perfiles y la determinación de distribuciones de tiempos de relajación longitudinal se realizaron en tiempos experimentales lo suficientemente cortos como para capturar de manera eficiente la dinámica temporal del proceso.

La implementación de secuencias de pulsos CPMG para la adquisición de  $T_1$  permitió acumular ecos, garantizando una relación señal-ruido adecuada sin introducir contrastes indeseados entre las distintas poblaciones del medio poroso. El uso de la secuencia de saturación-recuperación, sumada a la ventaja de desmagnetizar la muestra en presencia del gradiente del campo magnético, resultó en un tiempo mínimo entre experimentos, suficientes para evitar el calentamiento de las bobinas y para detectar la señal de RMN.

Para una roca Bentheimer, esta metodología permitió adquirir un perfil completo, con resolución  $350 \mu m$ , en tan solo 21 minutos. Esto permitió tomar 60 perfiles antes de la evaporación completa de la roca, en comparación con los 11 perfiles que se obtendrían con  $T_2$ , brindando mucha más información sobre el sistema. En consecuencia, este enfoque se revela

adecuado para la aplicación de relaxometría dinámica no solo en estudios de evaporación de muestras porosas, sino también para otros procesos que varíen en el tiempo.

Al comparar las rocas Berea y Bentheimer, se resaltaron diferencias significativas en sus propiedades permeables y comportamientos durante el proceso de evaporación. La Bentheimer, con una permeabilidad más alta y una porosidad significativamente mayor, mostró una capacidad de transporte de fluidos más eficiente, evaporándose más rápidamente que la Berea. A pesar de estas diferencias, ambas rocas compartieron patrones comunes durante el proceso de evaporación, evidenciando cambios en los regímenes funicular y pendular a medida que avanzaba la evaporación.

Estos resultados ofrecen una comprensión más profunda de la dinámica de fluidos en medios porosos y proporcionan información valiosa para aplicaciones en la exploración de hidrocarburos, la ingeniería de procesos industriales y otros campos relacionados. La integración de técnicas de RMN unilateral y la comparación entre diferentes tipos de rocas contribuyen al avance del conocimiento en la caracterización de materiales porosos y los procesos asociados a su interacción con fluidos.

# Bibliografía

- [1] D. Quenard, K. Xu, H. Kuenzel, D. Bentz y N. Martys, “Microstructure and transport properties of porous building materials”, [Materials and Structures](#) **31**, 317-324 (1998).
- [2] J. R. Philip, “Flow in porous media”, [Annual Review of Fluid Mechanics](#) **2**, 279-294 (1970).
- [3] A. Satter y G. Iqbal, “Fundamentals of fluid flow through porous media”, [155-169 \(2016\)](#).
- [4] N. Fathima, A. Dhathathreyan y T. Ramasami, “Mercury Intrusion Porosimetry, Nitrogen Adsorption, and Scanning Electron Microscopy Analysis of Pores in Skin”, [Biomacromolecules](#) **3**, 899-904 (2002).
- [5] 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).
- [6] P. Barrie, *Characterization of porous media using NMR methods*, volumen 41 (dic. de 2000), páginas 265-316.
- [7] E. V. Silletta, M. I. Velasco, C. G. Gomez, M. C. Strumia, S. Stapf, C. Mattea, G. A. Monti y R. H. Acosta, “Enhanced Surface Interaction of Water Confined in Hierarchical Porous Polymers Induced by Hydrogen Bonding”, [Langmuir](#) **32**, 7427-7434 (2016).
- [8] F. Bloch, W. W. Hansen y M. Packard, “Nuclear Induction”, [Phys. Rev. E](#) **69**, 127-127 (1946).
- [9] E. M. Purcell, H. C. Torrey y R. V. Pound, “Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid”, [Phys. Rev. E](#) **69**, 37-38 (1946).
- [10] F. Casanova, J. Perlo y B. Blümich, *Single-Sided NMR* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2011).
- [11] M. Bowers, R. Ehrlich, J. Howard y W. 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).
- [12] M. C. D. Tayler y J. Ward-Williams, “NMR relaxation in porous materials at zero and ultralow magnetic fields”, [Journal of Magnetic Resonance](#) **1–8** (2018).
- [13] S. Muncaci, C. Mattea, S. Stapf e I. Ardelean, “Frequency-dependent NMR relaxation of liquids confined inside porous media containing an increased amount of magnetic impurities”, [Magnetic Resonance in Chemistry](#) **123–128** (2013).

- [14] Y. Yortsos, S. Poulou, N. Kanellopoulos y A. Stubos, “Scaling Theory of Drying in Porous Media”, *Phys. Rev. E* **59**, 4353-4365 (1999).
- [15] B. Maillet, R. Sidi-Boulenouar y P. Coussot, “Dynamic NMR Relaxometry as a Simple Tool for Measuring Liquid Transfers and Characterizing Surface and Structure Evolution in Porous Media”, *Langmuir* **38**, 15009-15025 (2022).
- [16] M. Van Landeghem, J. B. d’Espinoze de Lacaillerie, B. Blümich, J. P. Korb y B. Bresson, “The roles of hydration and evaporation during the drying of a cement paste by localized NMR”, *Cement and Concrete Research* **48**, 86-96 (2013).
- [17] P. J. McDonald, J. Korb, J. Mitchell y L. Monteilhet, “Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study”, *Phys. Rev. E* **72**, 011409 (2005).
- [18] P. F. Faure, S. Caré, J. Magat y T. Chaussadent, “Drying effect on cement paste porosity at early age observed by NMR methods”, *Construction and Building Materials* **29**, 496-503 (2012).
- [19] L. Monteilhet, J. Korb, J. Mitchell y P. J. McDonald, “Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional  $T_2-T_2$  nuclear magnetic resonance relaxometry”, *Phys. Rev. E* **74**, 061404 (2006).
- [20] Y. Q. Song, “Magnetic Resonance of Porous Media (MRPM): A perspective”, *Journal of Magnetic Resonance* **229**, 12-24 (2013).
- [21] Y. Q. Song, “Recent Progress of Nuclear Magnetic Resonance Applications in Sandstones and Carbonate Rocks”, *Vadose Zone Journal* **9**, 828-834 (2010).
- [22] Y. Zhang, L. Xiao, G. Liao e Y.-Q. Song, “Direct correlation of diffusion and pore size distributions with low field NMR”, *Journal of Magnetic Resonance* **269**, 196-202 (2016).
- [23] E. Lucas-Oliveira, A. G. Araujo-Ferreira, W. A. Trevizan, B. C. C. dos Santos y T. J. Bonagamba, “Sandstone surface relaxivity determined by NMR T2 distribution and digital rock simulation for permeability evaluation”, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **193**, 107400 (2020).
- [24] Y. Peysson, M. Fleury y V. Blázquez-Pascual, “Drying Rate Measurements in Convection- and Diffusion-Driven Conditions on a Shaly Sandstone Using Nuclear Magnetic Resonance”, *Transport in Porous Media* **1001-1016** (2011).
- [25] S. Ghoshal, C. Mattea y S. Stapf, “Inhomogeneity in the drying process of gelatin film formation: NMR microscopy and relaxation study”, *Chemical Physics Letters* **485**, 343-347 (2010).
- [26] M. Cocusse, M. Rosales, B. Maillet, R. Sidi-Boulenouar, E. Julien, S. Caré y P. Coussot, “Two-step diffusion in cellular hygroscopic (vascular plant-like) materials”, *Science Advances* **8** (2022).
- [27] B. Maillet, G. Dittrich, P. Huber y P. Coussot, “Diffusionlike Drying of a Nanoporous Solid as Revealed by Magnetic Resonance Imaging”, *Phys. Rev. Appl.* **18**, 054027 (2022).



- [28] G. Coates, L. Xiao y M. Prammer, *NMR logging principles and applications* (Halliburton Energy Services, 2001).
- [29] P. McDonald, “Stray field magnetic resonance imaging”, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **30**, 69-99 (1997).
- [30] K. Smith, A. Burbidge, D. Apperley, P. Hodgkinson, F. A. Markwell, D. Topgaard y E. Hughes, “Stray-field NMR diffusion q-space diffraction imaging of monodisperse coarsening foams”, *Journal of Colloid and Interface Science* **476**, 20-28 (2016).
- [31] R. de Oliveira-Silva, Lucas-Oliveira, A. G. de Araújo-Ferreira, W. A. Trevizan, E. L. G. Vidoto, D. Sakellariou y T. J. Bonagamba, “A benchtop single-sided magnet with NMR well-logging tool specifications – Examples of application”, *Journal of Magnetic Resonance* **322**, 106871 (2021).
- [32] A. Dandekar, “Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties”, *CRC Press eBooks* (2006).
- [33] B. Gunturu, “Review on the Extraction Methods of Crude oil from all Generation Biofuels in last few Decades”, *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* **330**, 012024 (2018).
- [34] J. Goral, P. Panja, M. Deo, M. Andrew, S. Linden, J. O. Schwarz y A. Wiegmann, “Confinement Effect on Porosity and Permeability of Shales”, *Scientific Reports* **10** (2020).
- [35] A. Iscan y M. Kok, “Porosity and Permeability Determinations in Sandstone and Limestone Rocks Using Thin Section Analysis Approach”, *Energy Sources Part A*, 568-575 (2009).
- [36] V. Alvarado y E. Manrique, “Enhanced Oil Recovery: An Update Review”, *Energies* **3**, 1529-1575 (2010).
- [37] I. A. del Petroleo y del Gas, “Hidrocarburos no convencionales”, Shale en Argentina (Reproducido 2023).
- [38] I. Bush, “NMR Studies of Enhanced Oil Recovery Core Floods and Core Analysis Protocols”, Tesis doctoral (University of Cambridge, 2018).
- [39] H. Xu, Y. Fan, F. Hu, C. Li, J. Yu, Z. Liu y F. Wang, “Characterization of Pore Throat Size Distribution in Tight Sandstones with Nuclear Magnetic Resonance and High-Pressure Mercury Intrusion”, *Energies* **12** (2019).
- [40] H. Pape, J. Arnold, R. Pechinig, C. Clauser, E. Talmishnikh, S. Anferova y B. Bluemich, “Permeability Prediction for Low Porosity Rocks by Mobile NMR”, *Pure and Applied Geophysics* **166**, 1125-1163 (2009).
- [41] F. Milana, M. Velasco, G. Monti y R. Acosta, “Spatially Resolved Dynamic Longitudinal Relaxometry in Single-Sided NMR”, *Applied Magnetic Resonance* **54** (2023).
- [42] D. Hoult y R. Richards, “The Signal-to-Noise Ratio of the Nuclear Magnetic Resonance Experiment”, *Journal of Magnetic Resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **213**, 329-43 (2011).

- [43] E. L. Hahn, “Spin echoes”, *Phys. Rev. E* **80**, 580-594 (1950).
- [44] L. Garro Linck, “Estudio de líquidos confinados en sistemas porosos por RMN a campo bajo”, Tesis doctoral (Universidad de Córdoba, 2021).
- [45] H. Y. Carr y E. M. Purcell, “Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments”, *Phys. Rev. E* **94**, 630 (1954).
- [46] L. Venkataramanan, Y. Q. Song y M. D. Hürlimann, “Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions”, *IEEE Transactions on Signal Processing* **50** (2002).
- [47] I. Fredholm, “Sur une classe d’équations fonctionnelles”, *Acta Mathematica* **27**, 365-390 (1903).
- [48] A. N. Tikhonov y V. Y. Arsenin, “Solutions of ill-posed problems”, (1977).
- [49] P. D. Teal y C. Eccles, “Adaptive truncation of matrix decompositions and efficient estimation of NMR relaxation distributions”, *Inverse Problems* **31** (2015).
- [50] J.-P. Korb, “ChemInform Abstract: Nuclear Magnetic Relaxation of Liquids in Porous Media”, *New Journal of Physics* **13**, 035016 (2011).
- [51] A. G. Yiotis, I. N. Tsimpanogiannis, A. K. Stubos e 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. Yiotis, I. Tsimpanogiannis y A. Stubos, “Fractal Characteristics and Scaling of the Drying Front in Porous Media: A Pore Network Study”, *Drying Technology - DRY TECHNOL* **28**, 981-990 (2010).
- [53] E. V. Silletta, M. I. Velasco, G. A. Monti y R. H. Acosta, “Comparison of experimental times in T1-D and D-T2 correlation experiments in single-sided NMR”, *Journal of Magnetic Resonance* **334**, 107112 (2022).
- [54] S. Costabel, T. Hiller, R. Dlugosch, S. Kruschwitz y M. Müller-Petke, “Evaluation of single-sided nuclear magnetic resonance technology for usage in geosciences”, *Measurement Science and Technology* **34** (2023).
- [55] P. Coussot, “Scaling approach of the convective drying of a porous medium”, *The European Physical Journal B* **557–566** (2000).
- [56] M. Kaviany y M. L. Mittal, “Funicular state in drying of a porous slab”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1407–1418** (1987).
- [57] M. I. Velasco, E. V. Silletta, C. G. Gomez, M. C. Strumia, S. Stapf, G. A. Monti, C. Mattea y R. H. Acosta, “Spatially Resolved Monitoring of Drying of Hierarchical Porous Organic Networks”, *Langmuir* **32**, 2067-2074 (2016).