

# Proposta de uma técnica unidimensional para o experimento $T_2 \times T_2$ Exchange

## Introdução

O experimento de troca  $T_2 \times T_2$  Exchange é útil para analisar as conectividades de um meio poroso, resultado importante para a prospecção do petróleo. O objetivo deste trabalho é apresentar e validar uma nova técnica unidimensional para  $T_2 \times T_2$  Exchange que reduz o tempo de medida tornando o viável durante a perfuração.

## 2D $T_2 \times T_2$ Exchange

Sequência de pulsos do Experimento  $T_2 \times T_2$  Exchange: (Proposto em 1993 por J. H. Lee<sup>1</sup>)

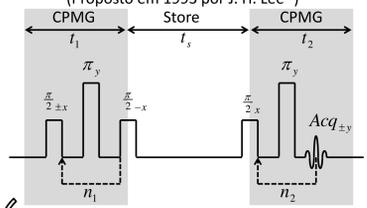
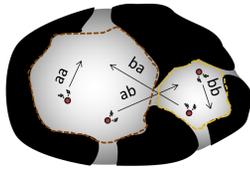
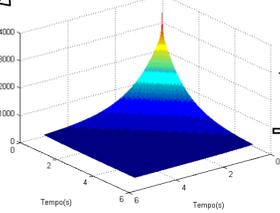


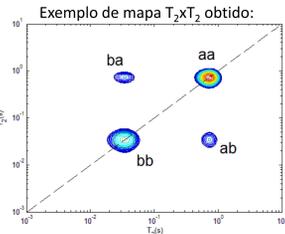
Ilustração da migração de moléculas de água entre poros vizinhos:



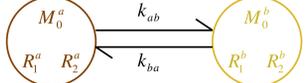
Decaimento bidimensional obtido pelo experimento



Transformada Inversa de Laplace 2D



Modelo de dois sítios conectados:



Condição de equilíbrio de massas:  $k_{ab}M_0^a = k_{ba}M_0^b$

Magnetizações de equilíbrio:  $M_0^a$  e  $M_0^b$ .

Taxas de relaxações:  $R_{1,2}^a = 1/T_{1,2}^a$  e  $R_{1,2}^b = 1/T_{1,2}^b$ . Taxas de trocas:  $k_{ab} = 1/\tau_{ab}$  e  $k_{ba} = 1/\tau_{ba}$ .

Tempos de relaxação

Tempos característicos de troca

As relaxações das magnetizações transversais ( $M_1^a$  e  $M_1^b$ ) e longitudinais ( $M_z^a$  e  $M_z^b$ ) dos reservatórios são dadas pelas equações de Bloch-McConnell:

$$\begin{cases} \text{Transversal} \\ \frac{d}{dt} M_1^a(t) = -k_{ab}M_1^a(t) + k_{ba}M_1^b(t) - R_{2,1}^a M_1^a(t) \\ \frac{d}{dt} M_1^b(t) = -k_{ba}M_1^b(t) + k_{ab}M_1^a(t) - R_{2,1}^b M_1^b(t) \\ \text{Longitudinal} \\ \frac{d}{dt} M_z^a(t) = -k_{ab}M_z^a(t) + k_{ba}M_z^b(t) - R_{1,2}^a (M_0^a - M_z^a(t)) \\ \frac{d}{dt} M_z^b(t) = -k_{ba}M_z^b(t) + k_{ab}M_z^a(t) - R_{1,2}^b (M_0^b - M_z^b(t)) \end{cases}$$

A equações anteriores podem ser escritas na forma matricial:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{M}_1(t) = [\vec{K} + \vec{R}_1] \vec{M}_1(t) - \vec{P}_0 \\ \frac{d}{dt} \vec{M}_z(t) = [\vec{K} + \vec{R}_2] \vec{M}_z(t) \end{cases}$$

Em que:  $\vec{M}_0 = \begin{bmatrix} M_0^a \\ M_0^b \end{bmatrix}$ ,  $\vec{M}_1 = \begin{bmatrix} M_1^a \\ M_1^b \end{bmatrix}$ ,  $\vec{M}_z = \begin{bmatrix} M_z^a \\ M_z^b \end{bmatrix}$ ,  $\vec{R}_{1,2} = \begin{bmatrix} -R_{1,2}^a & 0 \\ 0 & -R_{1,2}^b \end{bmatrix}$ ,  $\vec{K} = \begin{bmatrix} -k_{ab} & k_{ba} \\ k_{ab} & -k_{ba} \end{bmatrix}$

Definindo  $\vec{L}_1 \equiv [\vec{K} + \vec{R}_1]$  e  $\vec{L}_2 \equiv [\vec{K} + \vec{R}_2]$ :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{M}_1(t) = \vec{L}_1 \vec{M}_1(t) - \vec{P}_0 \\ \frac{d}{dt} \vec{M}_z(t) = \vec{L}_2 \vec{M}_z(t) \end{cases}$$

As soluções gerais das equações matriciais são:

$$\begin{cases} \vec{M}_1(t) = \vec{M}_1^0 - \exp(\vec{L}_1 t) (\vec{M}_1^0 - \vec{M}_1^0) \\ \vec{M}_z(t) = \exp(\vec{L}_2 t) \vec{M}_z^0 \end{cases}$$

Assumindo os dois ciclos de fase do experimento  $T_2 \times T_2$  Exchange, o sinal observado será:

$$S(t_1, t_2) = 2 \exp(\vec{L}_2 t_2) \exp(\vec{L}_1 t_1) \exp(\vec{L}_2 t_1) \vec{M}_0$$

A solução geral mesmo para dois sítios é de difícil interpretação analítica devido à quantidade de termos que aparecem na expressão. Para facilitar a interpretação será desconsiderada a troca durante a CPMGs (válido para  $\tau_{ab} \gg T_2^a, T_2^b$ ):

$$S(t_1, t_2) = 2 \exp(\vec{R}_2 t_2) \exp(\vec{L}_1 t_1) \exp(\vec{R}_1 t_1) \vec{M}_0$$

A exponencial  $\exp(\vec{L}_1 t_1)$  pode ser expandida em termo dos autovalores e autovetores:

$$\exp(\vec{L}_1 t_1) = \vec{U}_{L1} \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_{L1}^+ t_1) & 0 \\ 0 & \exp(-\lambda_{L1}^- t_1) \end{pmatrix} \vec{U}_{L1}^{-1}$$

$\lambda_{L1}^+, \lambda_{L1}^-$ : Autovalores  
 $\vec{U}_{L1}$ : Matriz de autovetores

Em que:  $\lambda_{L1}^{\pm} = \frac{1}{2} (R_1^a + k_{ab} + R_1^b + k_{ba}) \pm \frac{1}{2} \Delta$   
 $\Delta \equiv \sqrt{(R_1^a + k_{ab} + R_1^b + k_{ba})^2 - 4[(R_1^a + k_{ab})(R_1^b + k_{ba}) - k_{ab}k_{ba}]}$

Assim, com simples manipulações algébricas:

$$\begin{aligned} S_{obs}(t_1, t_2) &= ii + ij + ji + jj \\ ii &= M_0^a [(1 + \delta) \exp(-\lambda_{L1}^+ t_1) + (1 - \delta) \exp(-\lambda_{L1}^- t_1)] \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_1^a t_1) \\ ij &= \frac{k_{ab} M_0^a}{\Delta} [\exp(-\lambda_{L1}^+ t_1) - \exp(-\lambda_{L1}^- t_1)] \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_1^b t_1) \\ ji &= \frac{k_{ba} M_0^b}{\Delta} [\exp(-\lambda_{L1}^+ t_1) - \exp(-\lambda_{L1}^- t_1)] \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_1^a t_1) \\ jj &= M_0^b [(1 - \delta) \exp(-\lambda_{L1}^+ t_1) + (1 + \delta) \exp(-\lambda_{L1}^- t_1)] \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_1^b t_1) \end{aligned}$$

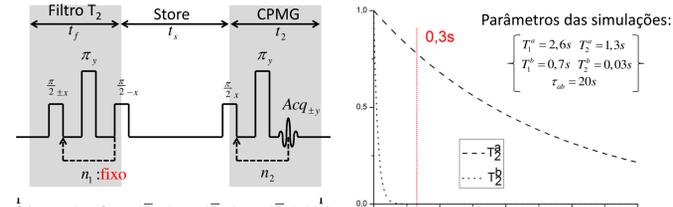
Em que:  $\delta = (R_1^b + k_{ba} - R_1^a - k_{ab}) / \Delta$

Considerando  $\tau_{ab} \gg T_1^a, T_1^b$  e  $M_0^a \approx M_0^b \equiv M_0 \rightarrow k_{ab} \approx k_{ba} \equiv k$  obtém-se:

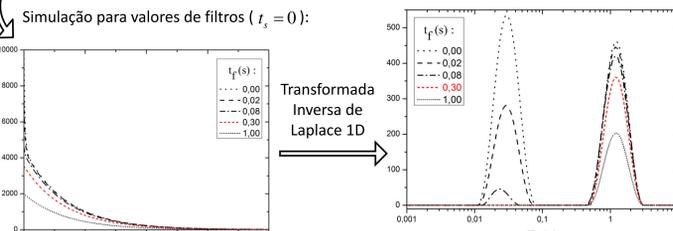
$$\begin{aligned} ii &= 2M_0 \exp(-R_1^a t_1) \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_1^a t_1) \\ ij &= \frac{kM_0}{\Delta} [\exp(-R_1^a t_1) - \exp(-R_1^b t_1)] \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_1^a t_1) \\ ji &= \frac{kM_0}{\Delta} [\exp(-R_1^a t_1) - \exp(-R_1^b t_1)] \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_1^a t_1) \\ jj &= 2M_0 \exp(-R_1^b t_1) \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_1^b t_1) \end{aligned}$$

## 1D $T_2 \times T_2$ Exchange

Agora a ideia é fazer um filtro de  $T_2$  para a magnetização do pico de menor tempo  $T_2$ :



Simulação para valores de filtros ( $t_s = 0$ ):



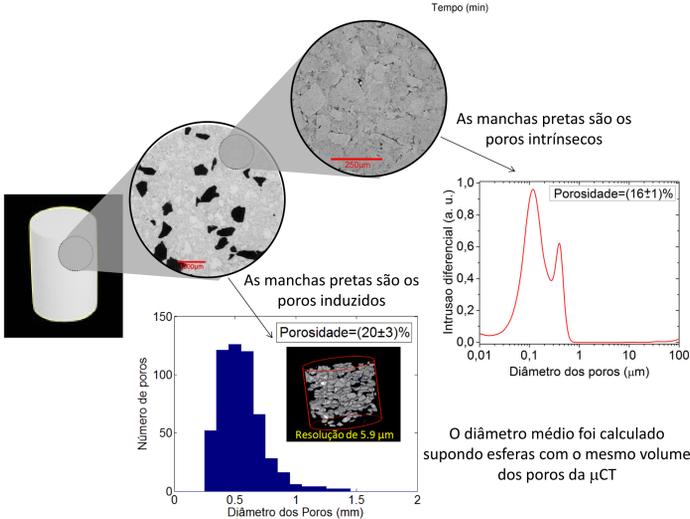
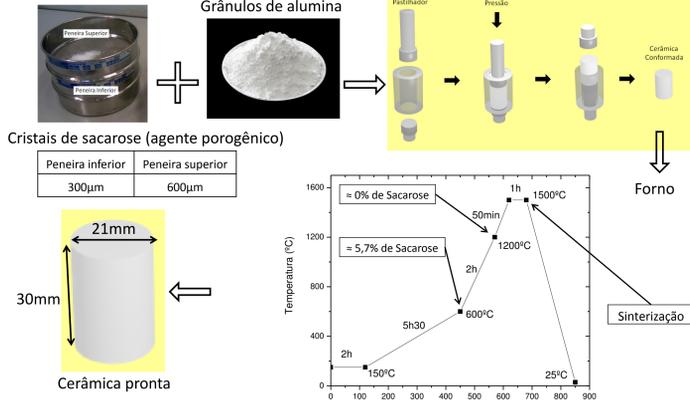
$$\begin{cases} ii = 2M_0 \exp(-R_1^a t_1) \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_2^a t_1) \\ ij = \frac{M_0 k}{\Delta} [\exp(-R_1^a t_1) - \exp(-R_1^b t_1)] \exp(-R_2^a t_2) \exp(-R_2^a t_1) \\ ji = \frac{M_0 k}{\Delta} [\exp(-R_1^a t_1) - \exp(-R_1^b t_1)] \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_2^b t_1) \\ jj = 2M_0 \exp(-R_1^b t_1) \exp(-R_2^b t_2) \exp(-R_2^b t_1) \end{cases}$$

Filtro:  $\exp(-R_1^a t_1) \approx 0$

$$\begin{cases} ii = 2M_0 \exp(-R_2^a t_1) \exp(-R_1^a t_2) \exp(-R_2^a t_2) & ij \approx 0 \\ ij = \frac{M_0 k}{\Delta} \exp(-R_2^a t_1) [\exp(-R_1^a t_2) - \exp(-R_1^b t_2)] \exp(-R_2^a t_2) & jj \approx 0 \end{cases}$$

## Preparo de meio artificial poroso

A ideia para construção um meio poroso com duas distribuições de tamanhos de poros diferentes foi a manufatura da cerâmica pelo método de prensagem a seco e sinterização (gerando poros chamados de intrínseco), junto com o método de agente porogênico (gerando poros maiores chamados de induzido).

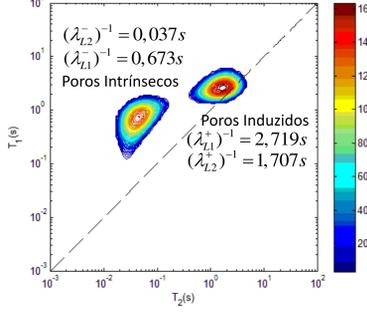


As manchas pretas são os poros intrínsecos  
As manchas pretas são os poros induzidos  
O diâmetro médio foi calculado supondo esferas com o mesmo volume dos poros do  $\mu$ CT

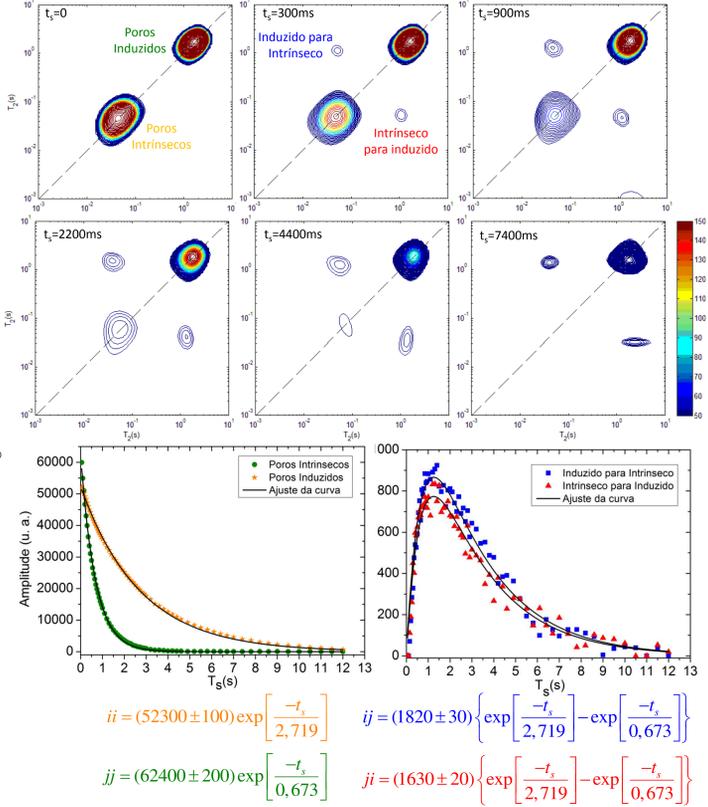
## Resultados

Para os experimentos as amostras foram saturadas com  $H_2O$  aplicando uma pressão de 200 MPa. Todos foram realizados a temperatura ambiente com tempo entre ecos de 150  $\mu$ s usando um console TECMAG RedStone operando um magneto supercondutor Oxford 2 T (85 MHz para núcleos  $^1H$ ).

## Mapas $T_1 \times T_2$ :



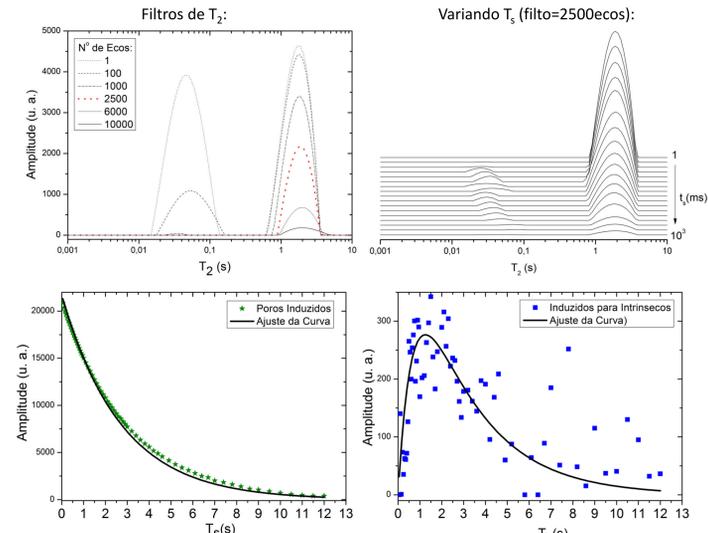
Os experimentos 2D  $T_2 \times T_2$  Exchange foram realizados gerando decaimentos bidimensionais compostos por 44 x 44 pontos espaçados logaritmicamente. Cada mapa levou aproximadamente 40 min (apenas 2 médias). Para os 67 pontos de  $t_s$  totalizou 44 h.



$$\frac{(ij + ji)/2}{(ii + jj)/2} = \frac{2kM_0/\Delta}{2M_0} = \frac{k}{\Delta} = \frac{(1725 \pm 25)}{(57350 \pm 150)} \quad k = (0,033 \pm 0,007) s^{-1}$$

$$\Delta = R_1^b - R_1^a = (0,67 \pm 0,08)^{-1} - (2,7 \pm 0,4)^{-1} = (1,1 \pm 0,2) s^{-1} \quad \tau_{2D} = (30 \pm 6) s$$

Cada decaimento 1D leva aproximadamente 1 min (apenas 2 médias). Para os 67 pontos de  $t_s$  foram gastos 1 h.

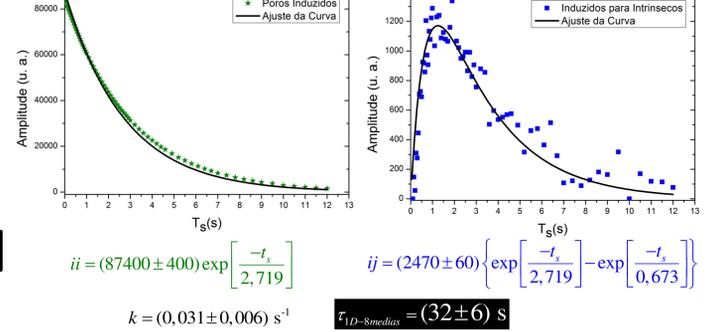


$$ii = (21700 \pm 90) \exp\left[-\frac{t_1}{2,719}\right] \quad ij = (580 \pm 30) \left\{ \exp\left[-\frac{t_1}{2,719}\right] - \exp\left[-\frac{t_1}{0,673}\right] \right\}$$

$$\frac{ij}{ii} = \frac{2kM_0 \exp(-R_1^a t_1) / \Delta}{2M_0 \exp(-R_1^a t_1)} = \frac{k}{\Delta} = (0,0267 \pm 0,0015) \quad k = (0,029 \pm 0,008) s^{-1}$$

$$\Delta = R_1^b - R_1^a = (0,67 \pm 0,08)^{-1} - (2,7 \pm 0,4)^{-1} = (1,1 \pm 0,2) s^{-1} \quad \tau_{1D-2medias} = (34 \pm 9) s$$

8 médias > 4h:



$$ii = (87400 \pm 400) \exp\left[-\frac{t_1}{2,719}\right] \quad ij = (2470 \pm 60) \left\{ \exp\left[-\frac{t_1}{2,719}\right] - \exp\left[-\frac{t_1}{0,673}\right] \right\}$$

$$k = (0,031 \pm 0,006) s^{-1} \quad \tau_{1D-8medias} = (32 \pm 6) s$$

## Conclusão e Perspectivas

Os resultados obtidos para o meio poroso artificial manufaturado conseguiu validar o experimento unidimensional proposto como uma técnica mais rápida que o bidimensional trazendo informações similares sobre a conectividade do meio poroso. Atualmente os mesmos experimentos estão sendo testados num campo magnético mais baixo (frequência de 20 MHz para  $^1H$ ) o qual os equipamentos de perfuração trabalham.

Para melhor análise das equações de troca, amostras artificiais estão sendo dopadas com impurezas magnéticas ( $Fe^{3+}$ ) e, também, a manufatura de cerâmicas com três distribuições de tamanho de poros distintas estão sendo estudadas para aplicação de métodos para três sítios.

## Referências

- Lee J. H.; Labadie C.; Springer Jr. C. S.; Harbison G. S.; J. Am. Chem. Soc., 1993, 115 (17),.
- Venkataraman L.; Song Y. Q.; Hürlimann M. D.; IEEE T. Signal Proces., 2002, 50(5), 1017-1026.
- Monteilhet L.; Korb J.-P.; Mitchell J.; McDonald P. J.; Phys. Rev. E, 2006, 74(6), 061404.
- Dortch D. R.; Horch E. A.; Does M. D.; J. Chem. Phys., 2009, 131(16), 164502.
- Silveira Z. C.; Nicoletti R.; Fortulan C. A.; Purquerio B.M.; Cerâmica. 2010, 56(338), 201-211.