



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD-OAXACA**

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS
NATURALES
(INGENIERÍA DE PROCESOS)

TESIS:

**“SENSOR MINIATURA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR) DE BAJO
COSTO PARA CARACTERIZAR DE MANERA NO DESTRUCTIVA MATERIALES
BASADOS EN CEMENTO”**

Que para obtener el grado de: MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

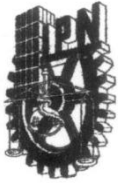
FLORIBERTO DÍAZ DÍAZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. PRISCILIANO FELIPE DE JESÚS CANO BARRITA

DR. SERGIO ENRIQUE SOLÍS NÁJERA

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca, Noviembre 2012



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 22 del mes de noviembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA) para examinar la tesis de grado titulada: "Sensor miniatura de resonancia magnética nuclear (NMR) de bajo costo para caracterizar de manera no destructiva materiales basados en cemento"

Presentada por el alumno:

Díaz Apellido paterno	Díaz materno	Floriberto nombre(s)
		Con registro: B 1 0 1 7 5 6

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Directores de tesis:

 _____ Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita	 _____ Dr. Sergio Enrique Solís Nájera
 _____ Dr. Pedro Montes García	 _____ Dr. Andrés Pech Pérez
 _____ Dr. Francisco Castellanos Leon	

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. Rafael Pérez Pacheco



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 22 del mes noviembre del año 2012, el (la) que suscribe **Díaz Díaz Floriberto** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro **B101756**, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y Sergio Enrique Solís Nájera y cede los derechos del trabajo titulado: "Sensor miniatura de resonancia magnética nuclear (NMR) de bajo costo para caracterizar de manera no destructiva materiales basados en cemento" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradoax@ipn.mx ó alapiramidelsol@hotmail.com, Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Díaz Díaz Floriberto



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

Resumen

En materiales basados en cemento es muy importante proporcionar un adecuado contenido de humedad durante la hidratación para asegurar un desarrollo apropiado de sus propiedades mecánicas y de durabilidad. Esta tesis describe el diseño, construcción y caracterización de un sensor miniatura embebible de NMR para estudiar de manera no destructiva el contenido de agua evaporable y el refinamiento de la porosidad en materiales basados en cemento. Lo novedoso del diseño es la implementación de un circuito de sintonía remota y que el sensor es embebible en la muestra, además de utilizar materiales de bajo costo en su fabricación. El desempeño del sensor fue evaluado a partir del análisis del decaimiento de la magnetización transversal obtenido de muestras de borrador para lápiz, pastas de cemento portland con relaciones agua/cemento en peso de 0.30 0.40, 0.50 y 0.60, así como en concretos con relaciones a/c de 0.30 y 0.60. Los resultados indican que el sensor es capaz de detectar cambios en contenido de agua y el refinamiento de la porosidad causada por la hidratación del cemento, aún en materiales con relación agua/cemento baja (0.30). También se demuestra que la velocidad de relajación $1/T_2$ es directamente proporcional a la resistencia a la compresión del concreto. La señal obtenida de borrador de caucho sintético tuvo un cociente señal/ruido mayor de 100, la cual es una señal aceptable.

Abstract

In cement-based materials it is very important to provide adequate moisture content during cement hydration to ensure proper development of their mechanical and durability properties. This thesis describes the design, construction and characterization of an embeddable miniature NMR sensor to non-destructively study evaporable water loss and porosity refinement in cement-based materials. The novelty of this design is the implementation of a remote tuning circuit and the sensor is embeddable in the sample. The sensor requires only low cost materials for its construction. Its performance was evaluated analyzing the transverse magnetization decay obtained from different materials, such as polymer from an eraser, cement pastes with different w/c ratio (0.30 0.40, 0.50 and 0.60) and in concrete with w/c ratios of 0.30 and 0.60. The results indicated that the sensor is capable of detecting changes in water content and the refinement of porosity caused by hydration of cement, even in materials with w/c ratio as low as 0.30. In addition, the relaxation rate $1/T_2$ is directly proportional to the compressive strength of the concrete. The signal to noise ratio (SNR) obtained from a sample of synthetic rubber eraser was higher than 100 when using 4096 scans, which is an acceptable signal.

Làtsj chéw (le´ demázj prézís)

Ló´ ché ni xki´ñ tsj cha´ yû nrób nòn kànñi balatj nòtso´ nkóp tsini law ka xuxkwa´. Bel kàn ni ché nkó, ntòn ni xtsé ni mpe´ lebio. Le´ tsiñ ni psanj ni chàn kial wsedj nàk nrí, kòl klàbo, lèño zid xa ñya ni xa cha´ tũ nkwanj ni xki´ñ tsi´ñ kàk ntòn xa nya ni balal nkòp leñ cemént ni tsj pki´ñ lo yû. Le´ ni nkwübi ni xlùya nàk ni xcholo kãn ni leñ cemént ni tsj pki´ñ lo yû, zi nak ni ntiyòni lèño, zanj nyáxti kchoké tza´w. Tsíni bisló cha´w cló ptiò´n xa xkiéw tsi´ñ leñj xizka xizka cemént, axti ni pcholó pki´ño leñ tu bìetsj nkòl. Loxzj pki´ño leñ bietsj, bieñno ni xcho´ló kàk ntonj bel tsë nõ kîekj leñ bietsi, bel mpi´lj nõtsjkna´zi yûx, kiò ni ché ni xki´ñ tsj cha´ bìetsj yû ksàw niz, àtu mpi´liti notsjkna´sio. Kòn kwanj ni pxuxkua´nj xcho´lóake kàk nto´nj tsíñi xkiñ´ti cemént o chéni biostsjkna´sio. Xlu´yak nkwanri balàl pta´kw leñ bietsj ni balàl nkietsio. Ché nrí sàk nto´nó diskix lo bì (nrob lo 100) ni x´jl nkwanj ni pxuxkwa´n, le´ bìri pcho´ké lo 4096 tir nì pjxo antsì ni nñeyòu lèñ bìetsj yû.

Dedicatoria

A Dios

Por haberme dado la oportunidad de llegar hasta este punto y haberme brindado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mis padres

Rufina Díaz Ramírez por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha brindado.

Antonio Díaz Valencia por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante.

A mis hermanos

Yolanda, Rocelía, Hermilio, Baldomero, Viviana, Zoila y Eduardo por los momentos agradables que pasamos cuando nos reunimos y por el cariño que siempre me demuestran.

Agradecimientos

Al Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita por su apoyo a lo largo de la elaboración de esta tesis, por haber compartido sus conocimientos relacionados con el tema de investigación.

Al Dr. Sergio Solís Nájera por aceptar ser codirector de esta tesis de investigación, por el apoyo y por haber compartido sus conocimientos y experiencia en el diseño y construcción de antenas de RF utilizadas en sistemas de NMR.

Al Dr. Alfredo Odón Rodríguez del departamento de Ingeniería Biomédica de la **Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa (UAM-I)** por sus atenciones y enseñanzas y por brindarme la oportunidad de realizar la estancia de investigación bajo su dirección.

Al **Instituto Politécnico Nacional y CIIDIR Unidad Oaxaca**, por ser la casa de estudios que me acogió para poder realizar mis estudios de posgrado y por todo el apoyo brindado.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt)** por la beca de posgrado otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

A la **Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA)** del Instituto Politécnico Nacional por la beca **PIFI** (Programa Institucional de Formación de Investigadores) otorgada.

Al **Instituto Politécnico Nacional**, por la beca tesis institucional y a la Coordinación de Cooperación Académica (**CCA**) por el apoyo económico de la beca de movilidad con la cual hice posible mi estancia de investigación.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt)** por financiar el proyecto Resonancia magnética nuclear como técnica no destructiva y no invasiva para estudiar microestructura y fenómenos de transporte en medios porosos, Clave Conacyt CB 103763.

A la **Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional** por financiar el proyecto: Desarrollo y caracterización no destructiva de materiales de alto desempeño basados en cemento, Clave SIP 20120415.

A mi hermano y amigo Baldomero Díaz Díaz por haberme apoyado en la traducción del resumen de este trabajo al Zapoteco, mi lengua materna.

A los miembros de comisión revisora, por su el tiempo invertido en la revisión de mi trabajo de tesis y comentarios hechos al respecto con el fin de mejorarlo.

A mis compañeros y amigos del área de construcción en especial a Eddisson y Arturo por el apoyo que me brindaron en la elaboración de los especímenes de concreto y las pruebas de resistencia a la compresión de las mismas.

A los alumnos del XVII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico Yancy Daniela Ávalos Alejandrez y José René Mena Velasco por su apoyo en la elaboración de pastas de cemento y concretos para las pruebas preliminares de los sensores.

ÍNDICE

Índice de figuras	xii
Índice de tablas	xv
CAPÍTULO 1 Introducción	12
1.1 Planteamiento del problema	13
1.2 Justificación	14
1.3 Delimitación del estudio	14
1.4 Antecedentes	14
1.5 Objetivos	15
1.5.1 Objetivo general	15
1.5.2 Objetivos específicos	16
1.6 Hipótesis	16
CAPÍTULO 2 Marco teórico	17
2.1 Principios de la Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	17
2.1.1 Protones y su Spin	17
2.1.2 Precesión	18
2.1.3 Orientación de los protones	19
2.1.4 Excitación	20
2.1.5 Medición de la señal de NMR	20
2.1.6 Tiempos de relajación	21
2.2. Mecanismos de relajación en medios porosos	23
2.2.1 Relajación en la mayoría del fluido (bulk)	23
2.2.2 Relajación inducida por la superficie de los poros	24
2.2.3 Relajación inducida por difusión	24
2.2.4 Decaimiento multi-exponencial	26
2.2.5 Ajuste del decaimiento para la distribución de T_2	28
2.2.6 Distribución de tamaño de poro	29
2.3 Tipos de imanes	30
2.3.1 Imán superconductor	30
2.3.2 Imán resistivo	31
2.3.3 Imán permanente	31

2.4 Antenas de RF.....	32
2.4.1 Componentes de la antena RF	32
CAPÍTULO 3 Metodología.....	35
3.1 Diseño y construcción de sensores NMR miniatura embebibles.....	35
3.1.1 Sensor Diseño 1 (D1)	36
3.1.2 Sensor Diseño 2 (D2)	38
3.1.3 Sensor Diseño 3 (D3)	40
3.1.4 Sensor Diseño 4 (D4)	42
3.2 Caracterización de los sensores	43
3.2.1 Caracterización del campo magnético	43
3.2.2 Desempeño de los sensores construidos a través del cociente señal/ruido	44
3.2.3 Desempeño del sensor D4T para detectar agua en pastas de cemento.....	45
3.2.4 Respuesta en frecuencia del sensor D4 al ser sumergido en pastas de cemento en estado fresco.....	46
3.2.5 Desempeño de sensores D4T embebidos en concreto hidráulico.....	48
3.2.7 CSR del sensor D4T de NMR y del sensor NMRMOLE	50
3.2.6 Desempeño del sensor D4T a diferentes temperaturas y al ser colocado cerca de una varilla de acero.....	50
CAPÍTULO 4 Resultados y discusión	52
4.1 Caracterización del campo magnético de los diseños de sensores propuestos	52
4.2 Cociente señal/ruido de los diseños de sensores propuestos	53
4.3 Desempeño del sensor D4T para detectar agua en pastas de cemento.....	54
4.4 Respuesta en frecuencia de la antena de los sensores D4 y D4T al ser sumergido en pastas en estado fresco.....	60
4.5 Desempeño de sensores D4T embebidos en concreto hidráulico.....	61
4.6 CSR del sensor D4T de NMR y del sensor NMRMOLE	65
4.7 Desempeño del sensor D4T a diferentes temperaturas y al ser colocado cerca de una varilla de acero.....	66
4.8 Evaluación del costo de fabricación del sensor D4T	68
CONCLUSIONES	69
TRABAJO A FUTURO	70
REFERENCIAS.....	71

Índice de figuras

Capítulo 2

Figura 2. 1 Protones girando en direcciones opuestas	17
Figura 2. 2 Spin nuclear.....	18
Figura 2. 3 Momento magnético del Spin	18
Figura 2. 4 Precesión. Geido (2009).....	19
Figura 2. 5 Orientación de los protones. Moriel, (1997)	19
Figura 2. 6 Absorción de energía de RF. Moriel, (1997)	20
Figura 2. 7 Decaimiento de inducción libre (FID). Moriel, (1997), Geido (2009)	21
Figura 2. 8 Tiempo de relajación T_1 . Geido (2009).....	21
Figura 2. 9 Tiempo de relajación T_2 . Geido (2009).....	22
Figura 2. 10 Secuencia CPMG.	22
Figura 2. 11 La relajación de fluidos en el poro es debido a la relajación <i>bulk</i> , relajación superficie y a la relajación de difusión (Coates y Xiao, 1999).....	25
Figura 2. 12 Carácter de decaimiento multi-exponencial de un medio poroso que contiene poros de diferentes tamaños. (Coates y Xiao, 1999)	27
Figura 2. 13 El tren de ecos (amplitud del eco como función en el tiempo) se convierte a una distribución de T_2 (porosidad como función de T_2). (Coates y Xiao, 1999).....	29
Figura 2. 14 La distribución de tamaño de poro a partir de los datos de intrusión de mercurio casi se superpone con la distribución de T_2 . (Coates y Xiao, 1999)	30
Figura 2. 15 Circuito eléctrico equivalente de una antena RF.....	32

Capítulo 3

Figura 3. 1 Concreto hidráulico en el que se observan agregados pétreos gruesos (A), agregados finos (B) y pasta de cemento (C)	35
Figura 3. 2 Arreglo de magnetos mostrando las líneas de dirección del campo magnético	36
Figura 3. 3 Arreglo de magnetos construido	37
Figura 3. 4 Sensor 1 de NMR miniatura construido	37
Figura 3. 5 Arreglo de magnetos mostrando las líneas de dirección del campo magnético	38
Figura 3. 6 Arreglo de magnetos construido	39
Figura 3. 7 Sensor 2 de NMR miniatura construido con magnetos circulares.....	39
Figura 3. 8 Arreglo de magnetos mostrando las líneas de dirección del campo magnético	40
Figura 3. 9 Arreglo de magnetos construido	41
Figura 3. 10 Sensor 3 de NMR miniatura construido con magnetos circulares.....	41
Figura 3. 11 Arreglo de magnetos construido	42
Figura 3. 12 a) sensor D4 NMR miniatura construido b) Circuito de sintonización remota	43
Figura 3. 13 Diagrama eléctrico del sensor 4 NMR miniatura construido.....	43

Figura 3. 14 Especímenes con pastas diferentes relaciones a/c, elaborados con cemento portland ordinario blanco y gris	46
Figura 3. 15 Construcción interna del sensor D4T, Tubo de teflón (A), Bobina elipsoidal (B), Cable coaxial RG58 (C) y Jaula de Faraday (D)	46
Figura 3. 16 Construcción externa del sensor D4T. Magneto (A), Cable coaxial RG58 (B) y Jaula de Faraday (C)	47
Figura 3. 17 Sensor sumergido en pasta de cemento (relación a/c=0.60) para observar los efectos en la respuesta a la frecuencia de la antena	48
Figura 3. 18 Sensor miniatura NMR embebido dentro de una de las probetas de concreto	49
Figura 3. 19 Muestras de borrador utilizadas. Para sensores miniatura NMR, dimensiones de 25x9x2 mm (A) y para el sensor NMRMOLE, dimensiones de 25x40x15 mm (B)	50
Figura 3. 20 Sensor colocado a diferentes distancias de una varilla a) a 0 mm, b) a 14 mm y c) a 28 mm	51

Capítulo 4

Figura 4. 1 Perfil del campo magnético obtenido en el centro a lo largo del eje Y para cada sensor miniatura NMR	52
Figura 4. 2 Señal obtenida de la muestra de borrador para cada diseño mostrando el SNR calculado. Los parámetros empleados fueron: TE= 200µs, No. escaneos=256, No. de ecos=300, tiempo de repetición= 500ms, tiempo de adquisición= 2 minutos	53
Figura 4. 3 Señal obtenida con la secuencia CPMG, del espécimen de cemento blanco con una relación a/c = 0.6 a cero días, a) Datos en crudo, b) Ajuste de la curva	54
Figura 4. 4 Amplitud de la señal NMR en función de las diferentes relaciones A/C extrapolada a cero, a) pastas de cemento blanco ($r^2=0.98$) y b) pastas de cemento gris ($r^2=0.92$)	55
Figura 4. 5 T_2 en función de las diferentes relaciones a/c a) pastas de cemento blanco ($r^2=0.98$) y b) pastas de cemento gris ($r^2=0.98$)	55
Figura 4. 6 T_2 obtenido de pastas de cemento blanco a diferentes edades a) T_2 componente corto, b) T_2 componente largo	56
Figura 4. 7 T_2 obtenido de pastas de cemento gris a diferentes edades a) T_2 componente corto, b) T_2 componente largo	56
Figura 4. 8 Distribución de T_2 obtenida del espécimen de pasta de cemento gris en estado fresco (relación a/c=0.5)	57
Figura 4. 9 Cambios en la distribución de T_2 en pastas de cemento blanco a diferentes edades obtenidos con la transformada inversa de Laplace: a) relación a/c=0.3, b) relación a/c=0.4, c) relación a/c=0.5 y d) relación a/c=0.6	58
Figura 4. 10 Cambios en la distribución de T_2 en pastas de cemento gris a diferentes edades obtenidos con la transformada inversa de Laplace: a) relación a/c=0.3, b) relación a/c=0.4, c) relación a/c=0.5 y d) relación a/c=0.6	59
Figura 4. 11 Respuesta en frecuencia de las antenas de los sensores sin ser sumergidos y cuando son sumergidos en pasta de cemento con relación a/c=0.6.	60

Figura 4. 12 Decaimiento de la magnetización transversal T_2 medido con los sensores D4T de NMR a) Concreto de relación $a/c=.30$, b) Concreto con relación $a/c=0.60$ 61

Figura 4. 13 Rapidez de decaimiento de T_2 contra resistencia a la compresión obtenidos de probetas de concreto con relación $A/C=0.3$ a) Sensor D4T-1, T_2 corto, b) Sensor D4T-1, T_2 largo, c) Sensor D4T-4, T_2 corto, d) Sensor D4T-4 T_2 largo 62

Figura 4. 14 Rapidez de decaimiento de T_2 contra resistencia a la compresión obtenidos de probetas de concreto con relación $A/C=0.6$ a) Sensor D4T-2, T_2 corto, b) Sensor D4T-2, T_2 largo, c) Sensor D4T-3, T_2 corto, d) Sensor D4T-3 T_2 largo 63

Figura 4. 15 Rapidez de decaimiento de T_2 contra resistencia a la compresión obtenidos con el sistema de MRI MARAN DRX-HF 12/50, a) concreto con relación $a/c=0.30$ y b) concreto con relación $a/c=0.60$ 64

Figura 4. 16 Correlación entre valores de T_2 medidos en el sistema de MRI MARAN DRX-HF 12/50 y los sensores D4T. a) En concreto con relación $a/c=0.30$ y b) En concreto con relación $a/c=0.60$ 65

Figura 4. 17 Frecuencia de resonancia del sensor en función de la temperatura ambiente 67

Índice de tablas

Capítulo 3

Tabla 3. 1 Parámetros empleados para cada diseño de sensor NMR construidos	44
Tabla 3. 2 Óxidos principales en los cementos blanco y gris utilizados	45
Tabla 3. 3 Proporciones para la elaboración de 1 m ³ de concreto de las mezclas de concreto utilizadas	48
Tabla 3. 4 Composición química del cemento y la arena utilizados para la elaboración del los concretos	49
Tabla 3. 5 Parámetros empleados en la obtención de la señal para el cálculo del CSR.....	50

Capítulo 4

Tabla 4. 1 Frecuencia	60
Tabla 4. 2 Acoplamiento de impedancia	61
Tabla 4. 3 CSR calculado para los sensores miniatura NMR embebibles y el sensor NMRMOLE	66
Tabla 4. 4 Efectos de una varilla metálica en la frecuencia de NMR del sensor.....	68
Tabla 4. 5 Costo de los materiales utilizados para la construcción de sensores miniatura NMR embebibles	68

CAPÍTULO 1 Introducción

En el ciclo de vida de las estructuras de concreto, la humedad tiene un papel muy importante. Al principio es necesaria para hidratar las partículas de cemento y que se desarrollen adecuadas propiedades mecánicas y de permeabilidad. Por otra parte, el agua está presente en la mayoría de los mecanismos de deterioro del concreto tales como el agrietamiento por contracción por secado, el ingreso de agentes agresivos como el bióxido de carbono e iones cloruro, ciclos de congelamiento y deshielo, la corrosión del acero de refuerzo y las reacciones químicas como la reacción álcali-sílice (Neville, 1995).

Existen métodos estándar para medir la condición de humedad en concreto, tales como las sondas de humedad relativa (ASTM F 2170-02, 2002), el método gravimétrico para determinar el contenido de humedad secando una muestra de material en un horno a 105 °C, o la prueba de emisión de vapores que cuantifica la tasa de emisión de vapor de agua en un piso de concreto y que es absorbido por cloruro de calcio inicialmente anhidro (ASTM F 1869-04, 2004). Estos métodos por lo general son destructivos en cierto grado y proveen información de utilidad limitada.

Por otra parte, la resistencia a la compresión del concreto, la cual es función de la porosidad, se determina principalmente por medios destructivos, aunque algunos métodos como el martillo de rebote permiten estimar la resistencia a la compresión con una exactitud que varía desde 15% hasta 25% dependiendo si se realiza en especímenes de laboratorio o en estructuras, respectivamente (Malhotra, 1984). La velocidad de pulso ultrasónico con una adecuada calibración también puede ser empleado para determinar la resistencia, aunque el contenido de humedad, tipo y cantidad de agregados y la presencia del acero de refuerzo tienen influencia en la velocidad de pulso ultrasónico medida (Mehta y Monteiro, 2006).

La Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es una técnica no destructiva y no invasiva, que se ha utilizado para caracterizar porosidad, presión capilar y

permeabilidad de rocas que son de interés en el área de petróleo (Coates y Xiao 1999, p. 45), así como también para estudiar la hidratación de materiales basados en cemento a través de los tiempos de relajación (Apih et al., 2001). Actualmente existen sistemas de NMR portables con sensores unilaterales como el NMR MOLE (Manz et al, 2006) y NMR MOUSE (Blümich et al, 1998), que ofrecen ventajas para su uso en estructuras en campo. Sin embargo las mediciones se realizan únicamente de manera superficial y hasta una profundidad no mayor a 2.5 cm.

El presente trabajo describe el diseño y construcción de un sensor de NMR miniatura, embebible y que permite caracterizar cambios en contenido de agua evaporable y refinamiento de porosidad en materiales basados en cemento en función del tiempo. El diseño propuesto es de bajo costo, a fin de que más de un sensor pueda ser embebido dentro de un elemento estructural para obtener información a diferentes profundidades en función del tiempo.

1.1 Planteamiento del problema

El inconveniente de los sistemas convencionales de resonancia magnética es su alto costo tanto de adquisición como de mantenimiento, a pesar de que algunos ya utilizan magnetos permanentes como el NMR MOUSE (Blümich et al, 1998) y el NMR MOLE (Manz et al, 2006). Por otra parte, el tamaño de la muestra está restringido al espacio disponible dentro de los magnetos superconductores, aunque este problema se elimina con el uso de sistemas unilaterales (NMR MOUSE y NMR MOLE). Actualmente el costo de estos sistemas en el mercado es relativamente alto.

Se han desarrollado sensores de NMR miniatura embebible de bajo costo (Cano et al, 2009), los cuales han proporcionado información acerca del contenido de humedad y desarrollo de micro estructura en pastas de cemento y mortero altamente porosos. Sin embargo, los resultados en muestras con baja porosidad no han sido satisfactorios. Es por esto que es necesario mejorar el desempeño de estos sensores para obtener una mejor calidad de la señal de RMN en este tipo de materiales.

1.2 Justificación

Con el desarrollo de sensores de NMR embebibles de bajo costo se podrá obtener en un tiempo reducido y de manera no destructiva, información acerca del contenido de agua y desarrollo de micro-estructura causados por el proceso de hidratación de materiales basados en cemento, tanto en laboratorio como en estructuras reales. El conocimiento del desarrollo de las propiedades micro-estructurales del material es muy importante ya que éstas están relacionadas con su durabilidad y su resistencia mecánica.

1.3 Delimitación del estudio

En principio este sensor será diseñado para caracterizar materiales basados en cemento, aunque tendrá aplicaciones potenciales futuras en otras áreas que requieran caracterizar fluidos que presenten cambios en función del tiempo.

1.4 Antecedentes

Blümich et al (1998) desarrollaron un dispositivo móvil de NMR (NMR MOUSE) para aplicaciones en ciencias biomédicas y de materiales. Este dispositivo provee tanto el campo magnético estático heterogéneo, como el campo magnético de radio frecuencia a lo largo de un lado de la muestra. Con este dispositivo, diferentes técnicas han sido utilizadas para medir el tiempo de relajación transversal y longitudinal.

Sillerud et al. (2006) construyeron un prototipo de microbobina solenoide de 550 μm de diámetro. Utilizaron un imán permanente de 1,04 T por lo que la bobina de NMR fue sintonizado a la frecuencia de resonancia de 44.2 MHz a través de un novedoso circuito de sintonía auxiliar remoto. Fue utilizado para detectar agua con una resolución espectral de 2.5 Hz. El CSR de un análisis de agua fue de 137, para una duración del pulso de radio frecuencia (RF) de 90° de 200 μs y una potencia de 0.25

mW. El desempeño de la microbobina fue lo suficientemente buena para que las características de relajación del agua circundante pudieran ser medidas con precisión.

Manz et al. (2006) diseñaron y construyeron un sensor NMR unilateral portable con campo magnético homogéneo (MOLE) para la caracterización de líquidos donde es requerido el acceso portable y unilateral. El magneto fue un arreglo diseñado para crear un campo magnético relativamente homogéneo de 15000 ppm sobre una región de 4 a 16 mm de la antena. El tipo de antena que utiliza es de superficie llamado *meander coil*, la cual está sintonizada a una frecuencia de 3.3 MHz.

Cano et al. (2009) construyeron sensores miniatura de NMR para monitorear el cambio del contenido de agua en pastas de cemento causada por la hidratación y secado en función del tiempo. Estos sensores fueron comparados con instrumento ordinario de NMR construido con imanes permanentes. La medición de la señal con el sensor se hizo usando la secuencia de pulsos CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) para determinar la capacidad de los sensores para detectar diferentes concentraciones de agua en la pasta fresca de cemento, así como cambios en contenido de agua evaporable en materiales endurecidos. Sin embargo los resultados en especímenes con baja porosidad (relación $a/c=0.30$) no fueron satisfactorios.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar un sensor miniatura de resonancia magnética nuclear embebible de bajo costo utilizando imanes permanentes de neodimio y componentes electrónicos para caracterizar de manera no destructiva la cantidad de agua evaporable y el refinamiento de porosidad en materiales basados en cemento.

1.5.2 Objetivos específicos

Diseñar un sensor miniatura de NMR con frecuencia de operación entre 10 y 20 MHz tomando en cuenta las características del material en el cual serán utilizados.

Construir el sensor miniatura de NMR utilizando magnetos de neodimio, bobinas, capacitores variables y fijos, así como resina epóxica resistente al agua.

Evaluar el desempeño del sensor miniatura de NMR a través del cociente señal/ruido.

Evaluar el desempeño del sensor a diferentes temperaturas y bajo la influencia de objetos ferromagnéticos.

Evaluar el costo del sensor miniatura de NMR.

1.6 Hipótesis

Con sensores miniatura embebibles de NMR es posible caracterizar de manera no destructiva el refinamiento de poros en materiales basados en cemento y relacionarlo con la resistencia a la compresión.

CAPÍTULO 2 Marco teórico

2.1 Principios de la Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La resonancia magnética nuclear (NMR) se puede definir como una técnica que permite caracterizar propiedades de la materia a nivel molecular, la cual se basa en la absorción y emisión de radiación electromagnética de los núcleos de ciertos átomos, cuando estos son expuestos a un campo magnético intenso y excitados por una adecuada señal de radiofrecuencia.

2.1.1 Protones y su Spin

Los átomos se constituyen de un núcleo y una región donde orbitan los electrones. El núcleo contiene neutrones y protones, conocidos también como nucleones. De los cuales los protones poseen carga positiva, los electrones carga negativa y los neutrones no poseen carga.

Los protones y neutrones al girar en el núcleo poseen un momento angular orbital que varía según la distancia del nucleón al eje de rotación del núcleo. También poseen un momento angular de giro, y tienen niveles de energía *spin-down* y *spin-up*, que se refiere a que se aparean girando en direcciones opuestas y produciendo una cancelación de sus momentos magnéticos (Figura 2.1).

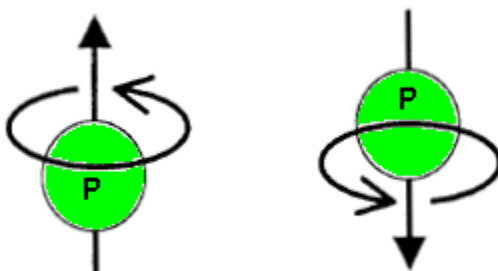


Figura 2. 1 Protones girando en direcciones opuestas

De lo anterior se puede observar que el momento angular nuclear está determinado por el momento angular orbital de nucleones y por el momento angular de giro de los nucleones no apareados. La suma de estos momentos se resume a un solo factor, I , conocido como giro nuclear o espín nuclear (Figura 2.2).

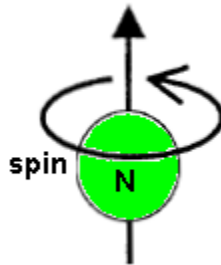


Figura 2. 2 Spin nuclear

Adicionalmente poseen un momento magnético, el protón y electrón, al ser cargas en movimiento generan campos magnéticos en sus vecindades, por lo que se comportan como pequeños imanes (generan un campo magnético, similar a un imán como se ilustra en la Figura 2.3).

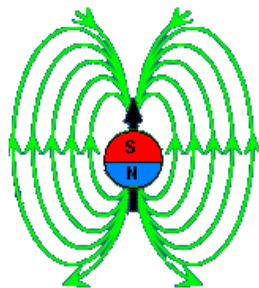


Figura 2. 3 Momento magnético del Spin

2.1.2 Precesión

Los núcleos con spin nuclear diferente de cero, al ser sometidos a un campo magnético intenso y constante B_0 , tratarán de alinearse hasta quedar en la dirección del campo. Su Spin hace que comience un movimiento de precesión a una frecuencia ω proporcional a la intensidad del campo externo B_0 (Figura 2.4).

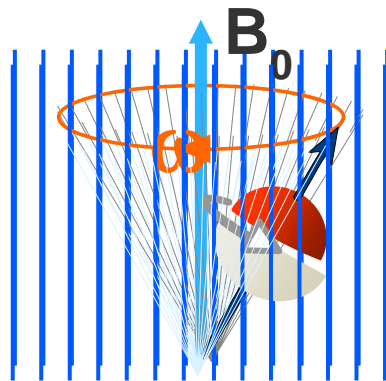


Figura 2. 4 Precesión. Geido (2009)

El valor de ω está dado por la ecuación de Larmor (Ec. 2.1) que relaciona a ω con B_0 y con la constante giro-magnética γ (constante de proporcionalidad dependiente del núcleo en cuestión).

$$\omega = \gamma \cdot B_0 \quad (2.1)$$

2.1.3 Orientación de los protones

Cuando el campo magnético externo B_0 es nulo, los spines se orientan en forma aleatoria, resultando una magnetización neta M igual a cero (Figura 2.5).

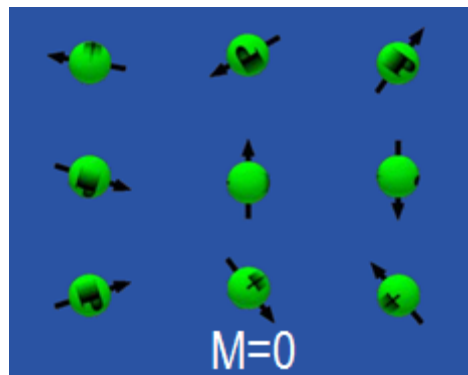


Figura 2. 5 Orientación de los protones. Moriel, (1997)

2.1.4 Excitación

Para hacer que los espines precesen en fase en el campo magnético se le aplica energía. Dicha energía se genera con un campo magnético oscilante denotado por $B_1(t)$. La condición de resonancia ocurre cuando $B_1(t)$ es de la misma frecuencia que la frecuencia de precesión de los espines.

El objetivo es hacer que estos protones absorban energía y cambien de nivel (del paralelo al antiparalelo), esto se logra utilizando RF como se ve en la Figura 2.6.

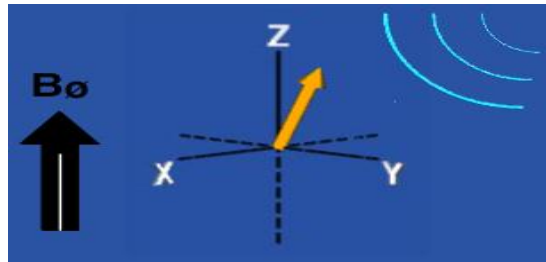


Figura 2. 6 Absorción de energía de RF. Moriel, (1997)

2.1.5 Medición de la señal de NMR

Cuando el pulso de RF termina, los protones vuelven a su estado inicial, emitiendo la energía que absorbieron cuando el pulso de RF estaba presente. A este proceso se le llama decaimiento de inducción libre, el cual se muestra en la Figura 2.7. La constante de decaimiento que se obtiene es T_{2^*} que nos indica el tiempo de vida de la señal. Separamos el vector M en dos componentes, M_z se llama componente longitudinal y M_{xy} se llama transversal. Se dispondrán antenas de tal modo que solo la componente transversal M_{xy} sea captada.

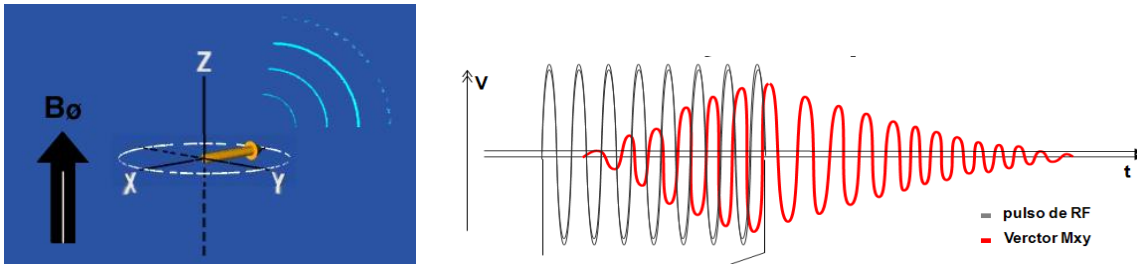


Figura 2. 7 Decaimiento de inducción libre (FID). Moriel, (1997), Geido (2009)

2.1.6 Tiempos de relajación

2.1.6.1 Tiempo de relajación T_1

Es el tiempo de relajación de la componente longitudinal (paralela a B_0), está determinado por la devolución de energía por parte de los protones. Se define T_1 como el tiempo en que tarda la componente longitudinal en llegar al 63.2% de su valor inicial (Figura 2.8).

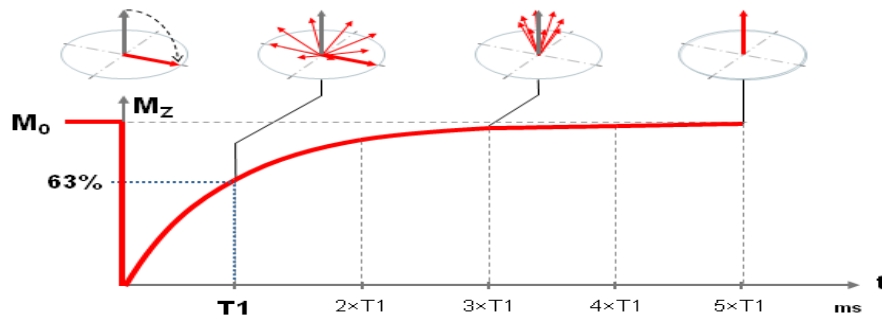


Figura 2. 8 Tiempo de relajación T_1 . Geido (2009)

2.1.7 Tiempo de relajación T_2

Es el tiempo de relajación de la componente transversal, cuando los spines están inclinados completamente sobre el plano XY y están todos en fase. Está determinado por la interacción entre protones (los spines se anulan entre ellos al desfasarse). Se le denomina relajación spin-spin.

Se define T_2 como el tiempo en que tarda la componente transversal en decaer al 36.8% de su valor inicial (Figura 2.9).

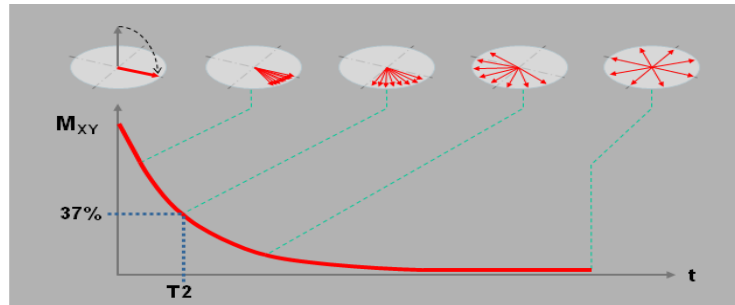


Figura 2. 9 Tiempo de relajación T_2 . Geido (2009)

La técnica ampliamente utilizada para medir el tiempo de relajación spin-spin T_2 es la Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Consiste en una secuencia de pulsos que inicia con un pulso de 90° seguido por una serie de pulsos de 180° . Los dos primeros pulsos están separados por un período de tiempo τ , mientras que los pulsos restantes son separados por 2τ . Los ecos ocurren a la mitad del tiempo entre pulsos de 180° en 2τ , 4τ , \dots , $2\tau n$, donde n es el número de eco. TE significa el espacio entre eco y es igual a 2τ (Figura 2.10).

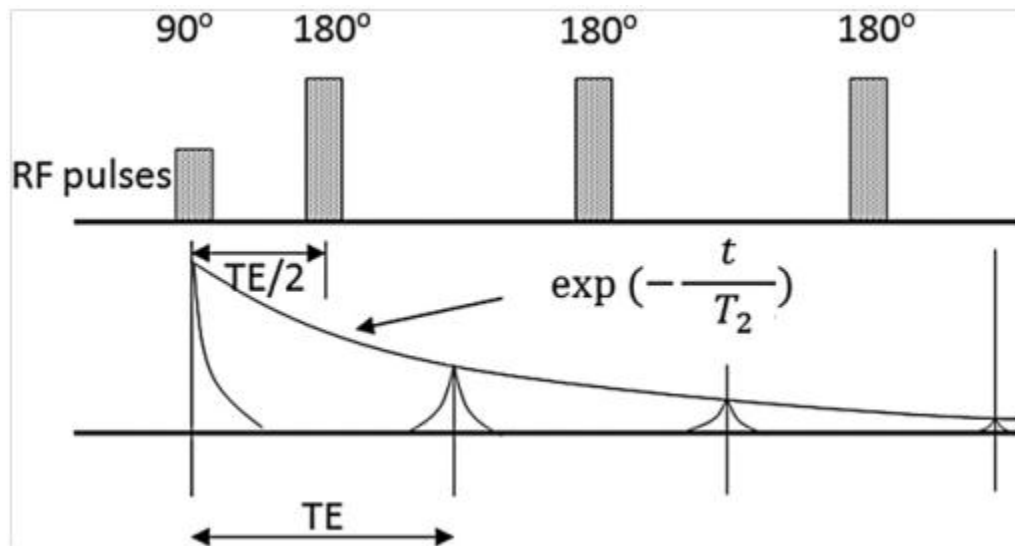


Figura 2. 10 Secuencia CPMG.

2.2. Mecanismos de relajación en medios porosos

De acuerdo con Coates y Xiao (1999, p. 45) los tiempos de relajación longitudinal (T_1) y transversal (T_2) son causados por interacciones magnéticas entre los protones. Están involucrados tres mecanismos independientes de relajación para fluidos contenidos en poros:

- Procesos en la mayoría del fluido (bulk), que afectan a la relajación T_1 y T_2
- La relajación de superficie (surface), que afecta la relajación de T_1 y T_2
- Difusión (diffusion) en presencia de gradientes de campo magnético, que sólo afecta a la relajación T_2

Los tres procesos actúan simultáneamente, por lo tanto, los tiempos T_1 y T_2 de fluidos de los poros están dadas por

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2 \text{ bulk}}} + \frac{1}{T_{2 \text{ surface}}} + \frac{1}{T_{2 \text{ diffusion}}} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{2 \text{ bulk}}} + \frac{1}{T_{2 \text{ surface}}} \quad (2.3)$$

2.2.1 Relajación en la mayoría del fluido (bulk)

Es la propiedad de relajación intrínseca de un fluido. La cual es controlada por las propiedades físicas del fluido, tales como viscosidad y composición química. Se puede medir colocando el líquido en un recipiente grande (eliminando con ello la relajación superficie) y, a continuación someter el fluido a un campo magnético homogéneo y una secuencia de pulsos CPMG. Otras condiciones ambientales tales como la temperatura y la presión también afectan a la relajación *bulk* de un fluido (Coates y Xiao 1999, p.47).

2.2.2 Relajación inducida por la superficie de los poros

Coates y Xiao (1999, p. 48) mencionan que la relajación superficie se produce en la interfase líquido-sólido. El análisis teórico muestra que, en lo que se conoce como el límite de difusión rápida, el término dominante en tiempos de relajación superficie T_1 y T_2 viene dada por

$$\frac{1}{T_{2\ surface}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)_{pore} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{T_{1\ surface}} = \rho_1 \left(\frac{S}{V}\right)_{pore} \quad (2.5)$$

donde

ρ_2 = relaxividad T_2 de la superficie (fuerza relajante T_2 de las superficies de los poros)

ρ_1 = relaxividad T_1 de la superficie (fuerza relajante T_1 de las superficies de los poros)

$\left(\frac{S}{V}\right)_{pore}$ = Relación de la superficie de poros al volumen del líquido en los poros

2.2.3 Relajación inducida por difusión

El agua y otros fluidos como mencionan Coates y Xiao (1999, p. 48) cuando se encuentra en un gradiente de campo magnético y se somete a una secuencia CPMG con espaciamento de tiempo inter-eco exhibe significativa relajación inducida por la difusión. Entonces, la constante de tiempo de relajación asociado con el mecanismo de difusión $T_{2\ diffusion}$, se convierte en una herramienta importante para su detección. Cuando un gradiente significativo existe en el campo magnético estático, la difusión molecular provoca desfase adicional y, por lo tanto, aumenta la velocidad de relajación T_2 ($1/T_2$). Este desfase es causado por el movimiento de la molécula de

una región a otra en la que la intensidad de campo magnético es diferente, y por lo tanto en el que la tasa de precesión es diferente. La difusión no tiene influencia en la velocidad de relajación T_1 ($1/T_1$).

La tasa de relajación inducida por difusión ($1/T_{2diffusion}$) está dada por

$$\frac{1}{T_{2\ diffusion}} = \frac{D(\gamma GTE)^2}{12} \quad (2.6)$$

Donde

D = coeficiente de difusión molecular

γ = relación giromagnética de un protón

G = gradiente de intensidad de campo

TE = inter-eco espaciado utilizado en la secuencia CPMG

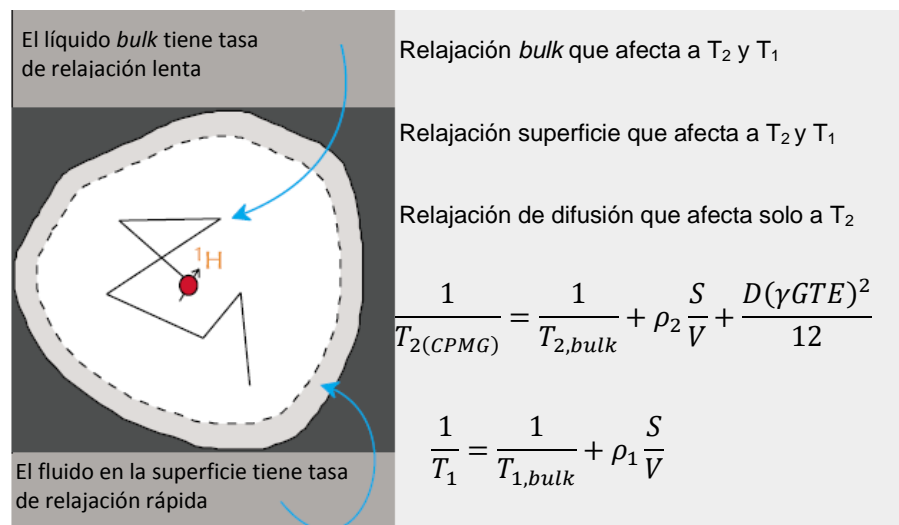


Figura 2. 11 La relajación de fluidos en el poro es debido a la relajación *bulk*, relajación superficie y a la relajación de difusión (Coates y Xiao, 1999)

2.2.4 Decaimiento multi-exponencial

Los materiales porosos comúnmente presentan una distribución de tamaños de poros y con frecuencia contienen más de un tipo de fluido. Por lo tanto, el tren espín-eco (mediciones de magnetización-transversal) obtenidos con una secuencia CPMG no se descompone con un solo valor T_2 sino con una distribución de valores de T_2 que se pueden describir por la ecuación 2.7 (Coates y Xiao 1999, p.49).

$$M(t) = \sum M_i(0)e^{\frac{-t}{T_{2i}}} \quad (2.7)$$

donde

$M(t)$ = magnetización medida en el tiempo t

$M_i(0)$ = magnetización inicial de la i -ésima componente de relajación

T_{2i} = constante de decaimiento de la i -ésima componente de la relajación transversal

La suma se extiende a la totalidad de la muestra, es decir, todos los poros y todos los diferentes tipos de fluidos. La Figura. 2.12 ilustra el carácter de decaimiento multi-exponencial de un medio poroso que contiene poros de diferentes tamaños y un solo tipo de fluido. Por ejemplo en la parte superior izquierda de esta figura se tiene un poro 100% saturado con agua, el cual tiene valor único T_2 (centro superior) que depende del tamaño de poro, y por lo tanto su tren espín-eco exhibe un decaimiento exponencial simple (superior derecha) que también depende del tamaño de poro. En la parte inferior izquierda de la Figura 2.12 existen poros de diferente tamaño 100% saturados con agua, con lo cual se tiene múltiples valores de T_2 (centro inferior), por lo que su tren spin-eco exhibe un decaimiento multi-exponencial (abajo a la derecha), que también depende de los tamaños de poro.

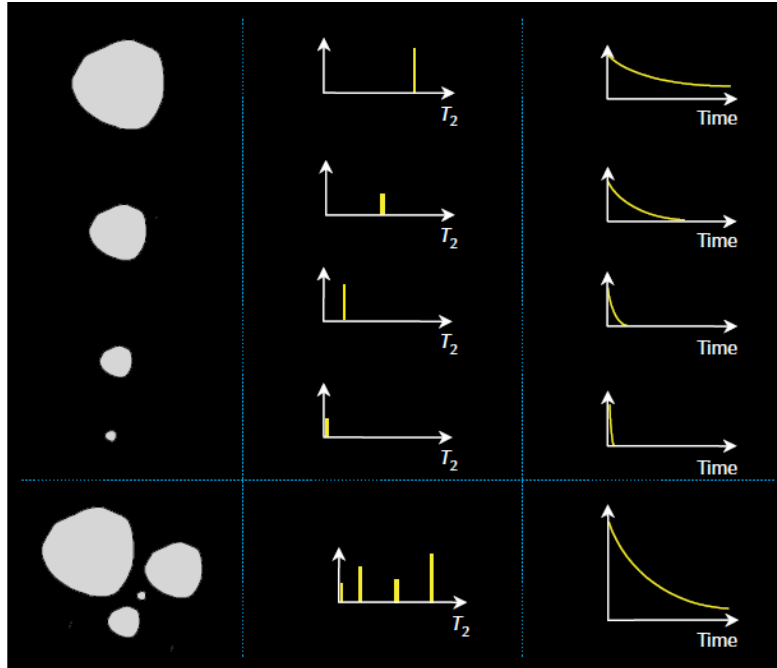


Figura 2. 12 Carácter de decaimiento multi-exponencial de un medio poroso que contiene poros de diferentes tamaños. (Coates y Xiao, 1999)

Los poros más pequeños tienen la más alta $\left(\frac{S}{V}\right)$ y los valores más cortos de T_2 . Para un solo poro, la magnetización decae exponencialmente, y la amplitud de la señal viene dada por

$$M(t) = M_0 e^{-\rho_2 \left(\frac{S}{V}\right) t} \quad (2.8)$$

M_0 es proporcional al volumen de fluido en los poros. Cuando se considera la distribución completa de poros 100% saturados de agua, estos poros presentan una distribución de valores de T_2 . La amplitud de la señal asociada es igual a la suma de las amplitudes de las señales provenientes del fluido en cada uno de los poros individualmente, y la amplitud de la señal viene dada por

$$M(t) = \sum M_{0i} e^{-\rho_2 \left(\frac{S}{V}\right)_i t} \quad (2.9)$$

Donde $\left(\frac{S}{V}\right)_i$ es la relación de superficie a volumen del i -ésimo poro. Obviamente,

$$M(0) = \sum M_{0i} \quad (2.10)$$

Si $M_{100\%}(0)$ (la medida de magnetización para 100% de agua *bulk* con el mismo volumen sensible) es conocida, entonces $M(0)$ y M_{0i} puede calibrar a la porosidad:

$$\Phi = \frac{M(0)}{M_{100\%}(0)} = \frac{\sum M_{0i}}{M_{100\%}} = \sum \frac{M_{0i}}{M_{100\%}(0)} = \sum \Phi_i \quad (2.11)$$

donde

Φ = porosidad de la formación

Φ_i = porosidad asociada con todos los tamaños del i -ésimo poro

Por lo tanto, la distribución de T_2 (en la forma de amplitudes M_{0i} asociado con las constantes de tiempo T_{2i}) está calibrado para la distribución de porosidad (los poros individuales Φ_i asociado con la constante de tiempo T_{2i}).

2.2.5 Ajuste del decaimiento para la distribución de T_2

Uno de los pasos más importantes en el procesamiento de los datos de RMN es determinar la distribución de T_2 que produce la magnetización observada. Este paso, llamado ajuste del decaimiento o mapeo, es un proceso de inversión matemática (Coates y Xiao 1999, p.53). La Figura. 2.13 ilustra la entrada (tren de ecos) y la salida (distribución de T_2) del proceso de asignación y el sistema de ecuaciones 2.12 representan los ecos individualmente. Normalmente, la distribución de T_2 es una función continua. Sin embargo, para simplificar el montaje del tren de ecos, el proceso de asignación utiliza un modelo multi-exponencial que supone que la distribución de T_2 se compone de m tiempos de relajación discreta T_{2i} con la correspondiente componente de porosidad Φ_i . Los valores de T_{2i} son pre-seleccionada (por ejemplo, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024 ms ...), y el proceso de asignación se centra en determinar los componentes de porosidad de cada distribución(Coates y Xiao 1999, p.53).

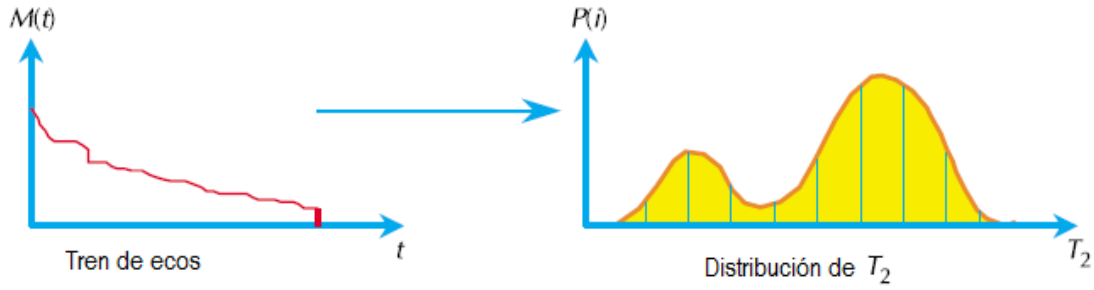


Figura 2.13 El tren de ecos (amplitud del eco como función en el tiempo) se convierte a una distribución de T_2 (porosidad como función de T_2). (Coates y Xiao, 1999)

$$echo(1) = \Phi_1 e^{-\left[\frac{t(1)}{T_{2,1}} \right]} + \Phi_2 e^{-\left[\frac{t(1)}{T_{2,2}} \right]} + \Phi_3 e^{-\left[\frac{t(1)}{T_{2,3}} \right]} + \dots + \Phi_m e^{-\left[\frac{t(1)}{T_{2,m}} \right]} + noise$$

$$echo(2) = \Phi_1 e^{-\left[\frac{t(2)}{T_{2,1}} \right]} + \Phi_2 e^{-\left[\frac{t(2)}{T_{2,2}} \right]} + \Phi_3 e^{-\left[\frac{t(2)}{T_{2,3}} \right]} + \dots + \Phi_m e^{-\left[\frac{t(2)}{T_{2,m}} \right]} + noise$$

⋮

$$echo(n) = \Phi_1 e^{-\left[\frac{t(n)}{T_{2,1}} \right]} + \Phi_2 e^{-\left[\frac{t(n)}{T_{2,2}} \right]} + \Phi_3 e^{-\left[\frac{t(n)}{T_{2,3}} \right]} + \dots + \Phi_m e^{-\left[\frac{t(n)}{T_{2,m}} \right]} + noise$$

(2.12)

2.2.6 Distribución de tamaño de poro

Como se discutió anteriormente, cuando un material poroso humedecido con agua está completamente saturado, el valor T_2 de un poro es proporcional a la relación de superficie a volumen de poro, lo cual es una medida del tamaño del poro. Por lo tanto, la distribución T_2 observada de todos los poros representa la distribución del tamaño de poros en un material poroso (Coates y Xiao 1999, p.54). La Figura 2.14 compara la distribución de T_2 de una roca saturada con solución salina con distribución de tamaño de poro obtenida de los datos de intrusión de mercurio. Como

se ve en el lado izquierdo de la figura, cuando se aplica un desplazamiento, la distribución de T_2 muestra una notable correlación con la distribución de tamaño de poro.

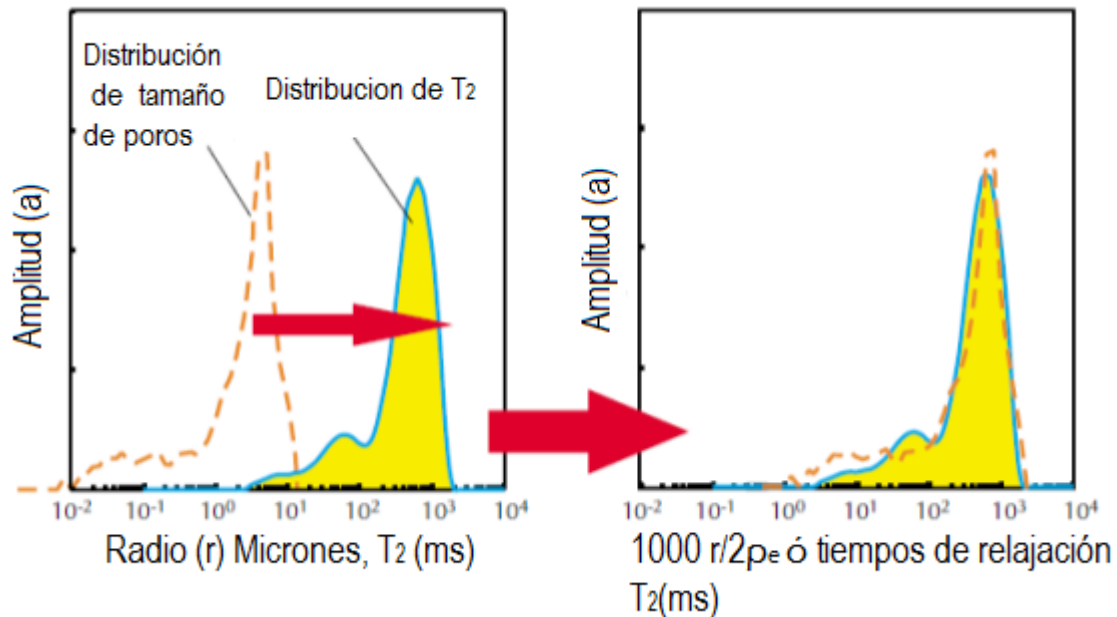


Figura 2.14 La distribución de tamaño de poro a partir de los datos de intrusión de mercurio casi se superpone con la distribución de T_2 . (Coates y Xiao, 1999)

2.3 Tipos de imanes

2.3.1 Imán superconductor

Este tipo de imán es el comúnmente utilizado en los sistemas de Imagenología por Resonancia Magnética (MRI) al igual que en los espectrómetros convencionales de NMR. Es un electroimán con núcleo de aire y espiras elaborados con material superconductor. El material superconductor presenta una resistencia al flujo de la corriente eléctrica de cero a temperaturas cercanas a 0°K , por lo tanto este material se debe mantener por debajo de su temperatura crítica de tal manera que una corriente eléctrica pueda estar confinada en el conductor y producir un campo magnético continuo.

Presentan ventajas en cuanto a que pueden generar alto campo (mayor de 0.5 T) con alta homogeneidad y estabilidad. Su principal desventaja está relacionada con su alto costo tanto de adquisición como de mantenimiento debido a su gran consumo de líquidos criogénicos (helio y nitrógeno).

2.3.2 Imán resistivo

Los electroimanes generan el campo magnético mediante el flujo de una corriente eléctrica a través de sus espiras resistivas a temperatura ambiente. Por lo tanto se requiere aplicarles constantemente una gran cantidad de energía eléctrica para que puedan mantener el campo magnético. Se pueden clasificar de acuerdo a su núcleo que son de aire y de hierro.

Estos imanes son de bajo costo, de fácil instalación y no requiere de líquidos criogénicos. No obstante están limitados a bajos campos (0.4 T), precisan de fuentes muy estables y requieren un consumo alto de energía eléctrica (50 KW a 0.15 T) de la cual gran parte de esta energía se disipa como calor por lo que necesitan sistemas de enfriamiento por agua.

2.3.3 Imán permanente

Los más comunes están fabricados de Ferrita de Bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) o de Estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Otros son fabricados con aleaciones de aluminio, níquel y cobalto (ALNICO), y los más eficientes son los fabricados con aleaciones de tierras raras como el Neodimio, Hierro y Boro (Ne-Fe-B) o Samario y Cobalto (Sm-Co).

Estos imanes no requieren de energía externa para que se mantengan funcionando, la estabilidad de su campo magnético es sensible a la estabilidad de la temperatura ambiente y la homogeneidad del campo magnético es relativamente pobre pero los costos tanto de adquisición como de mantenimiento son muy bajos comparado con los imanes superconductores.

2.4 Antenas de RF

Una antena de radio frecuencia es un dispositivo utilizado en un sistema de NMR con dos funciones principales. La primera es generar el campo magnético oscilante B_1 necesario para excitar a los espines nucleares y la segunda es recibir la señal emitida por los mismos una vez que es retirado el pulso de radiofrecuencia.

El paso de corriente a través de un aro de alambre, genera un campo magnético a sus alrededores. De la misma manera al colocar éste cerca de un campo magnético oscilante, se auto-inducirá una fuerza electromotriz. Este es el principio básico de las antenas es de transmisión, y la homogeneidad del campo generado va a depender de la forma de la antena, que pueden ser antenas de superficie y antenas de volumen.

2.4.1 Componentes de la antena RF

Las antenas de RF pasivas están compuestas básicamente de inductores (L), capacitores (C) y resistores (R); por lo que el circuito equivalente de éstas es z conocido como circuito RLC (Figura 2.15).

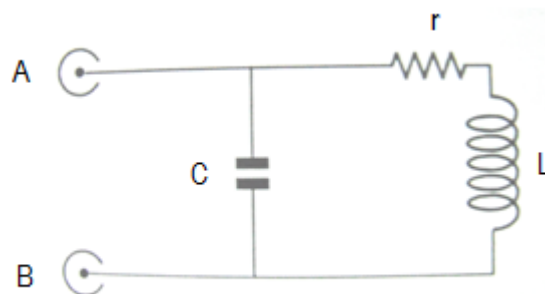


Figura 2. 15 Circuito eléctrico equivalente de una antena RF

Una de las propiedades de los circuitos RLC es la impedancia, la cual se puede representar como un vector en el plano complejo

$$Z = a + jb \quad (2.13)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, a es la parte real de la impedancia y b es la parte imaginaria o el componente reactivo mismo que puede ser inductivo si $b > 0$ o capacitivo si $b < 0$.

En una resistencia pura la corriente y el voltaje están ambos en fase. En una impedancia inductiva la corriente se desfasa positivamente 90° con respecto al voltaje mientras que para una impedancia capacitiva la corriente desfasa negativamente 90° con respecto al voltaje.

2.4.1.1 Inductor

Independientemente del tamaño y la forma todos los conductores tienen una inductancia y una resistencia. Cuando son conectados a una fuente de RF la inductancia se opone a los cambios en la corriente, esta impedancia se incrementa con la frecuencia y está dada por

$$Z = jL\omega \quad (2.14)$$

Donde

$$\omega = 2\pi \times v \text{ y}$$

v es la frecuencia

En una inductancia pura no hay energía disipada sin embargo todos los conductores tienen una resistencia que disipa la energía en forma de calor. Esta resistencia incrementa con la frecuencia debido al efecto piel. Los inductores almacenan energía en forma de campo magnético pero esta energía se pierde en la resistencia.

2.4.1.2 Capacitor

El capacitor está constituido de dos placas conductoras separadas por un material dieléctrico, el cual es capaz de almacenar energía en forma de campo eléctrico. Este también tiene una impedancia pero a diferencia del inductor, esta impedancia decrece con el aumento de la frecuencia. La impedancia está dada por

$$Z = \frac{1}{C\omega} \quad (2.15)$$

Donde

C es la capacitancia en Faradios

CAPÍTULO 3 Metodología

3.1 Diseño y construcción de sensores NMR miniatura embebibles

Se diseñaron y construyeron cuatro diferentes diseños de sensores miniatura de NMR con el propósito de cumplir los requerimientos para ser utilizado dentro de materiales basados en cemento, cuya característica es principalmente que contiene partículas grandes de tamaños hasta 20 mm, otras cuyo tamaño máximo es de 5 mm y finalmente el cemento que tiene partículas de tamaño inferior a 75 micras (Figura 3.1). Además de ser pequeño también debe poseer resistencia al agua y estabilidad del campo magnético a temperatura ambiente.

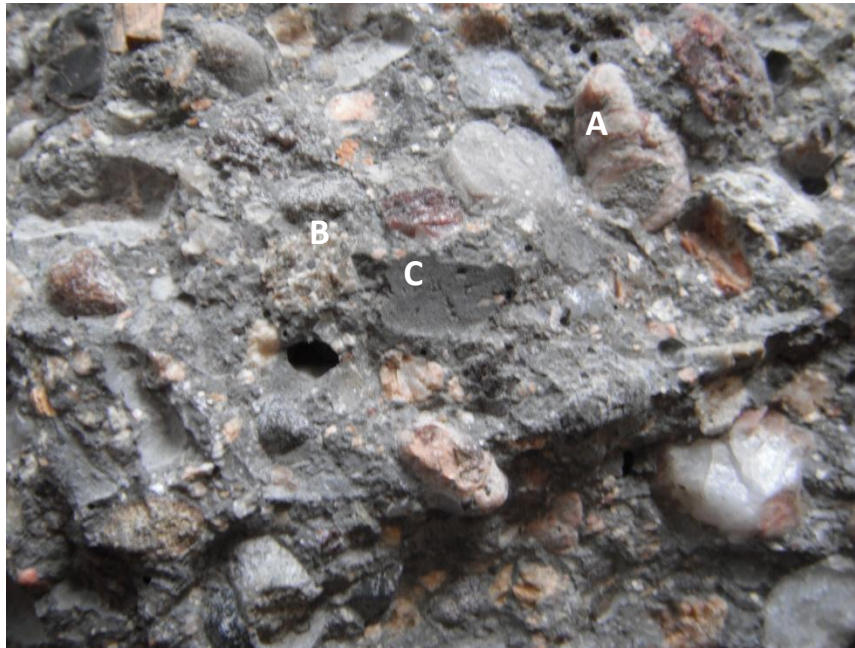


Figura 3. 1 Concreto hidráulico en el que se observan agregados pétreos gruesos (A), agregados finos (B) y pasta de cemento (C)

3.1.1 Sensor Diseño 1 (D1)

El diseño de este sensor D1 se concibió a partir de la configuración Halbach (Dogan *et al*, 2009), la cual consiste en un arreglo de imanes que concentra el campo magnético en un sentido. En la Figura 3.2 se muestra la configuración utilizada consistente en un arreglo de seis imanes rectangulares, las flechas indican el sentido del polo norte de los imanes.

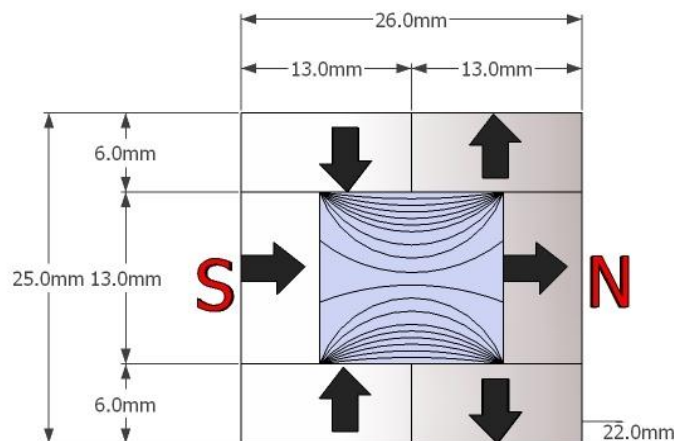


Figura 3. 2 Arreglo de imanes mostrando las líneas de dirección del campo magnético

El sensor se construyó empleando seis imanes de NdFeB de grado 42 rectangulares de 22 mm de longitud, 13 mm de ancho y 6 mm de espesor (Figura 3.3). Se realizaron mediciones del campo magnético con un Teslámetro HT20 con el objeto de determinar la variación del mismo y la zona de mayor homogeneidad en el centro del arreglo a lo largo del eje Y. El valor del campo medido en la zona de mayor homogeneidad fue de 0.48 T, por lo que la frecuencia de resonancia calculada de acuerdo a la ecuación de Larmor (Ec. 2.1) fue de 20.4 MHz.

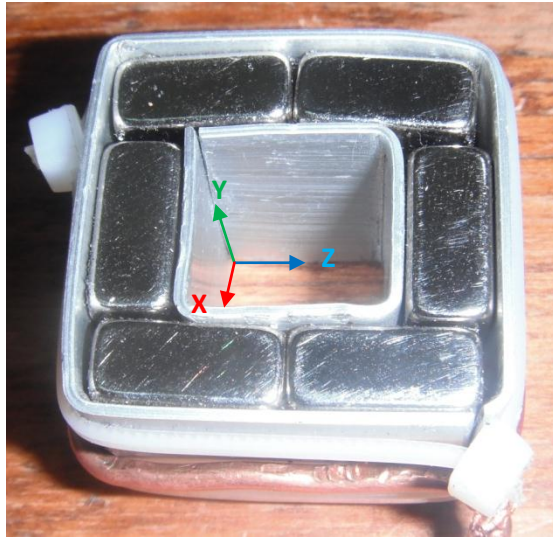


Figura 3. 3 Arreglo de magnetos construido

La antena que se utilizó fue del tipo solenoide, que consistió en 18 espiras, 10 mm de diámetro y 22 mm de longitud que fue construido con alambre de cobre calibre 16 AWG. Se emplearon capacitores fijos y variables de distintas capacidades para sintonizar a la frecuencia de Larmor y para obtener el acoplamiento de impedancia requerida de 50 Ohm. Se utilizó cable coaxial con longitud de $\frac{1}{4} \lambda$. El sensor construido se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3. 4 Sensor 1 de NMR miniatura construido

3.1.2 Sensor Diseño 2 (D2)

El sensor D2 utiliza una configuración simplificada que consiste de dos pares de magnetos circulares (diámetro 25mm y espesor 5mm) colocados de frente con los polos opuestos como se indica en la Figura 3.5.

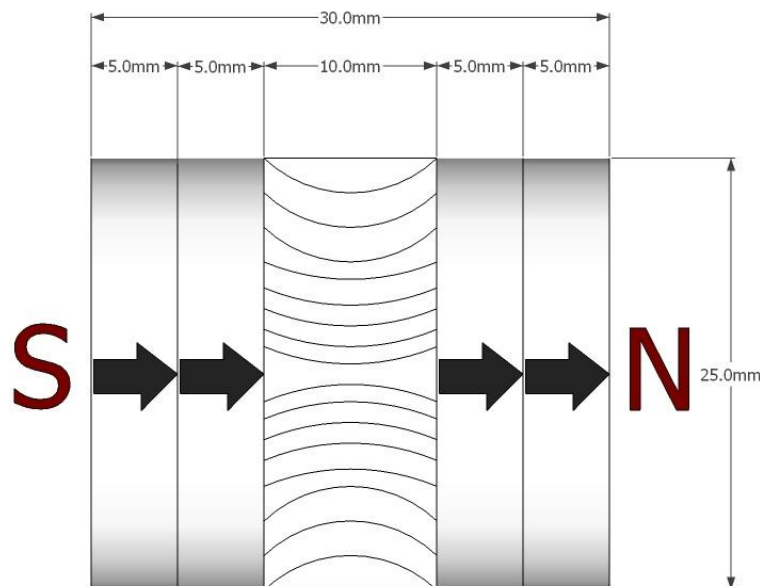


Figura 3. 5 Arreglo de magnetos mostrando las líneas de dirección del campo magnético

El arreglo se construyó empleando cuatro imanes circulares de NdFeB grado 35 de 25 mm diámetro y 5 mm de espesor. Se unieron en pares y fueron colocados con sus polos opuestos a una separación de 10 mm con un separador de placa de aluminio (Figura 3.6). Se realizaron mediciones del campo magnético en el centro del arreglo mostrado a lo largo del eje Y con el objeto de determinar la variación del mismo y la zona de mayor homogeneidad. El valor del campo medido en la zona de mayor homogeneidad fue de 0.48 T, por lo que la frecuencia de resonancia calculada de acuerdo a la ecuación de Larmor fue de 20.4 MHz.

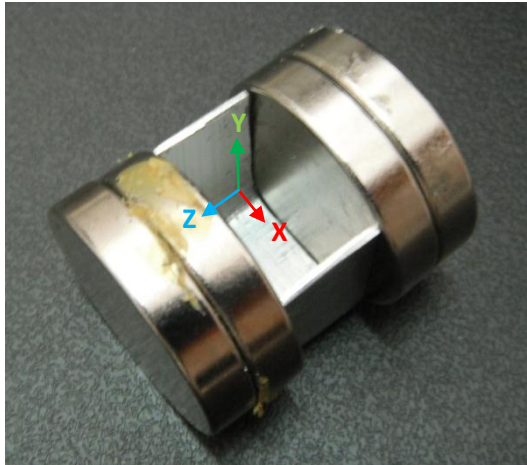


Figura 3. 6 Arreglo de magnetos construido

La antena para el sensor fue del tipo solenoide de 9 mm de diámetro y 20 mm de longitud. Las 28 espiras del solenoide fueron construidos con alambre de cobre calibre 16 AWG y colocado en el espacio entre los dos pares de magnetos. Se emplearon capacitores fijos y variables de distintas capacidades para sintonizar a la frecuencia de Larmor y para obtener el acoplamiento de impedancia a 50 Ohm requerida. Se utilizó cable coaxial con longitud de $\frac{1}{4} \lambda$. El sensor construido se muestra en la Figura 3.7.

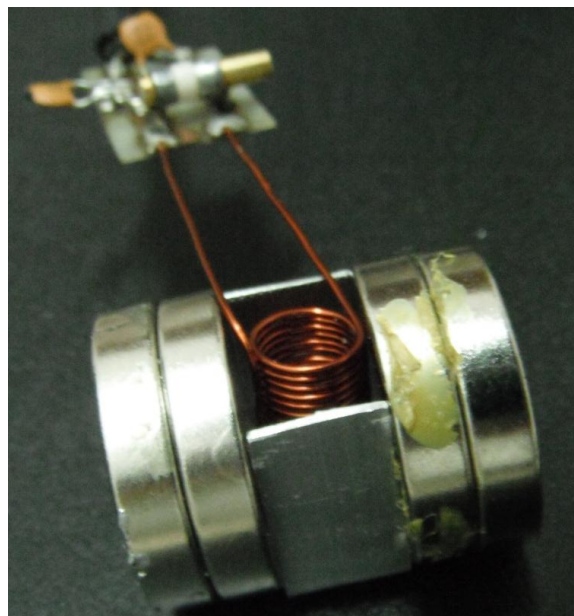


Figura 3. 7 Sensor 2 de NMR miniatura construido con magnetos circulares

3.1.3 Sensor Diseño 3 (D3)

Este diseño de sensor utilizó un arreglo mas simplificado de magnetos similar al empleado en el D2. Consiste en dos magnetos circulares que fueron colocados de frente con sus polos opuestos como se muestra en la Figura 3.8. En esta ocasión se le redujo la separación entre ellos con el fin de obtener una mejora en la homogeneidad y la intensidad del campo magnético.

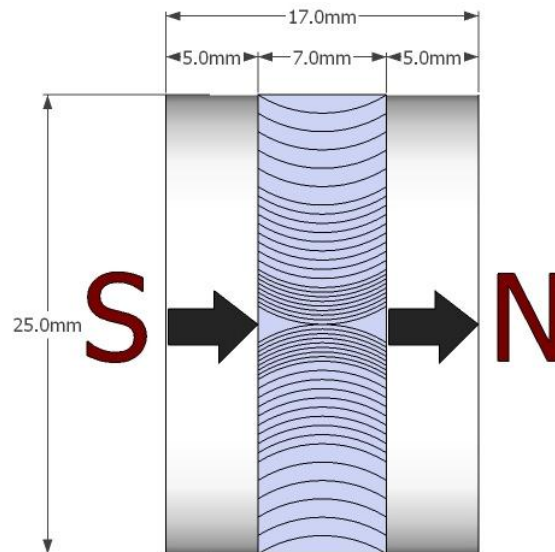


Figura 3. 8 Arreglo de magnetos mostrando las líneas de dirección del campo magnético

El arreglo se construyó empleando dos imanes circulares de NdFeB grado 35 de 25 mm de diámetro y 5 mm de espesor colocados a una separación de 7 mm empleando como separador un molde de resina, la cual permitió también proteger y rigidizar la antena de RF (Figura 3.9). Se realizaron mediciones del campo magnético en el centro del arreglo mostrado a lo largo del eje Y con el objeto de determinar la variación del mismo y la zona de mayor homogeneidad. El valor del campo medido en la zona de mayor homogeneidad fue de 0.38 T, por lo que la frecuencia de resonancia calculada de acuerdo a la ecuación de Larmor fue de 16.18 MHz.

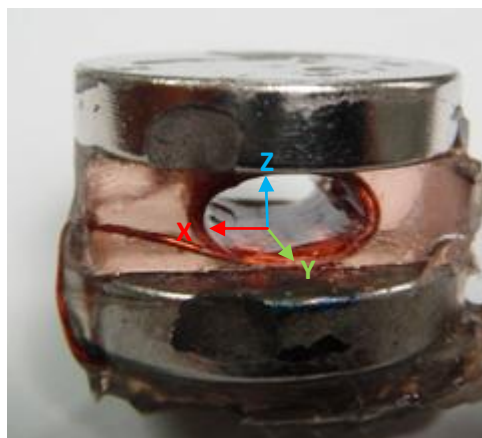


Figura 3. 9 Arreglo de magnetos construido

Al reducir la separación entre los magnetos para lograr una mejora en la homogeneidad del campo, se reduce a su vez el espacio disponible para la cantidad de muestra a estudiar, por lo que fue necesario utilizar una antena tipo solenoide elipsoidal. De la misma manera que las anteriores, se construyó con alambre de cobre calibre 20 AWG y se recubrió con resina poliéster PP-70x60 para mantenerla rígida y evitar inestabilidades en su inductancia, luego fue colocada en el espacio entre los magnetos. La antena fue sintonizada a la frecuencia de 16.18MHz utilizando capacitores cerámicos fijos y cable coaxial RG58. El conjunto magnetos y antena fue cubierto también con una capa de resina poliéster PP-70x60 (Figura3.10).



Figura 3. 10 Sensor 3 de NMR miniatura construido con magnetos circulares

3.1.4 Sensor Diseño 4 (D4)

El diseño del sensor utiliza el mismo arreglo de magnetos empleado en el D3. La diferencia fue que se utilizó como separador una jaula de Faraday construida con placa fenólica (Figura 3.11). Se hicieron mediciones del campo magnético en el centro del arreglo mostrado a lo largo del eje Y con el objeto de determinar la variación del mismo y la zona de mayor homogeneidad. El valor del campo medido en la zona de mayor homogeneidad fue de 0.38 T, por lo que la frecuencia de resonancia calculada de acuerdo a la ecuación de Larmor fue de 16.18 MHz.

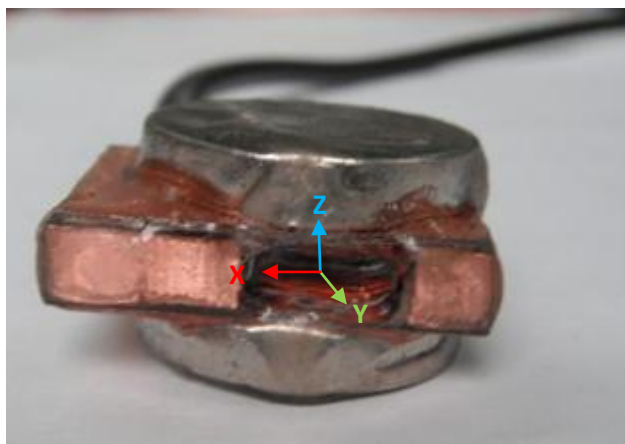


Figura 3.11 Arreglo de magnetos construido

Se construyó una antena tipo solenoide elipsoidal utilizando alambre de cobre calibre 20 AWG; la antena fue recubierta con resina poliéster PP-70x60 para mantenerla rígida y evitar inestabilidades de su inductancia, fue colocada en una jaula de Faraday, que fue construida con placa fenólica para circuito impreso, para disminuir la influencia de la impedancia externa de la muestra sobre la impedancia total de la antena. El conjunto fue cubierto con una capa de resina poliéster PP-70x60 (Figura 3.12a). La antena fue sintonizada a la frecuencia de 16.18 MHz utilizando capacitores cerámicos fijos y variables. De acuerdo a su diagrama (Figura 3.13) se muestra que en este diseño no se incluyen capacitores cerca de la antena y la sintonización se realiza a través de un circuito de sintonía remota Figura 3.12b. El colocar este circuito de sintonía de manera remota fue con el propósito de que el

sensor pudiera ser embebido dentro de la muestra y aun así desde el exterior poder re-sintonizar la antena del sensor según fuera requerido.

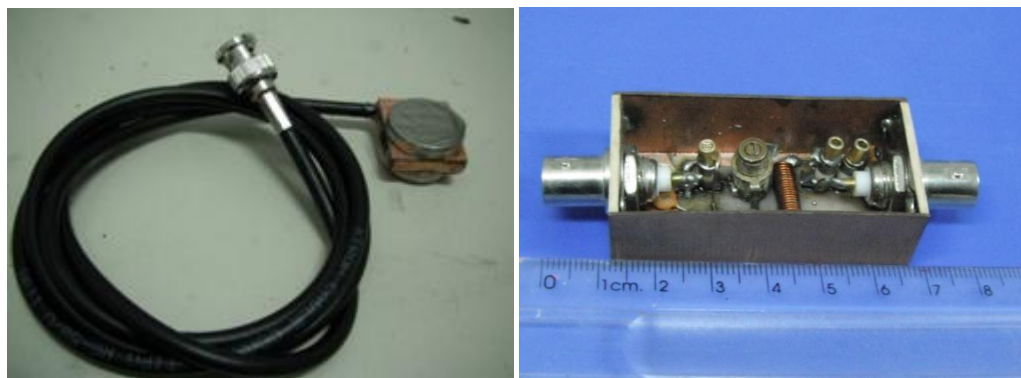


Figura 3. 12 a) sensor D4 NMR miniatura construido b) Circuito de sintonización remota

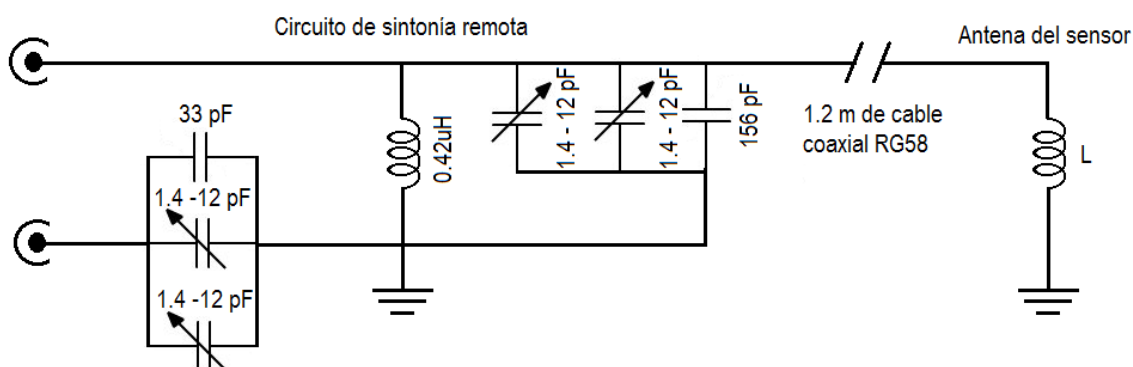


Figura 3. 13 Diagrama eléctrico del sensor 4 NMR miniatura construido

3.2 Caracterización de los sensores

3.2.1 Caracterización del campo magnético

Los datos obtenidos de las mediciones de campo magnético fueron graficados para obtener un perfil del campo magnético en cada diseño y así conocer la zona de mayor homogeneidad.

3.2.2 Desempeño de los sensores contruidos a través del cociente señal/ruido

La selección del mejor diseño de sensor construido para ser utilizado en pastas de cemento y en concretos fue de acuerdo a su desempeño a través del cálculo del cociente señal/ruido (CSR). El material seleccionado para la caracterización fue un borrador de migajón, el cual está elaborado con caucho sintético, posee un tiempo de relajación T_2 corto y además sus características no cambian en función del tiempo. La técnica de medición empleada fue la secuencia CPMG y los parámetros empleados para obtener la señal de NMR con la misma muestra para cada diseño se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros empleados para cada diseño de sensor NMR contruidos

SENSOR	Frecuencia (MHz)	No. Escaneos	Tiempo de eco (μ s)	Tiempo de repetición (ms)	Amplitud pulso 90° (dB)	Duración de pulso 90° (μ s)
D1	20.4	256	200	500	-19	16
D2	20.4	256	200	500	-14	12
D3	16.2	256	200	500	-24	16
D4	16.0	256	200	500	-8	5

Se realizaron cinco mediciones CPMG de la muestra con cada uno de los sensores, se calculó el promedio de la parte más alta de la señal (amplitud de la señal) y la desviación estándar de la parte donde la señal ya decae a cero (amplitud del ruido), y el CSR se obtuvo de acuerdo a lo siguiente

$$CSR = \frac{\text{promedio de la señal}}{\text{Desviacion estandar}} \quad (3.1)$$

3.2.3 Desempeño del sensor D4T para detectar agua en pastas de cemento

Con la finalidad de demostrar la capacidad del sensor D4 para detectar el hidrógeno del agua, se prepararon pastas de cemento con diferentes cantidades de agua con relación al peso del cemento. Se utilizó cemento portland ordinario blanco y gris. El cemento blanco se utilizó debido a que tiene menor contenido de impurezas paramagnéticas comparado con el cemento gris (Ver Tabla 3.2) y esto nos proporcionaría dos niveles de impurezas que afectan los tiempos de relajación. El agua empleada fue potable.

Tabla 3. 2 Óxidos principales en los cementos blanco y gris utilizados

	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Óxidos	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PXC
Cemento portland blanco	3.87	67.23	0.26	0.34	0.60	N.D.	0.08	N.D.	21.95	0.07	5.76
Cemento portland gris	3.69	58.70	3.97	0.31	1.58	0.10	0.18	0.09	18.75	0.17	5.44

Las pastas elaboradas con ambos tipos de cemento tuvieron relaciones agua/cemento (a/c) en peso de 0.30, 0.40, 0.50 y 0.60. Se elaboraron especímenes conteniendo pasta en estado fresco, la cual se introdujo en tubos de plástico (Figura 3.14). Las dimensiones de los especímenes fueron 50 mm de longitud, 9 mm de diámetro mayor y 5 mm de diámetro menor, de tal forma que pudieran ser colocados en el interior del sensor. Posteriormente fueron sellados con parafilm para evitar la pérdida de agua por evaporación, asegurando así que la pérdida de agua observada durante las mediciones fuera causada por el proceso de hidratación del cemento y no por secado. Se midió el decaimiento de la magnetización transversal a diferentes edades (0, 1, 3, 7, 14 y 28 días) utilizando la técnica CPMG. Los parámetros empleados para obtener la señal fueron cambiando de acuerdo al tipo de espécimen y la edad de los mismos para asegurar obtener la mejor calidad de señal posible.



Figura 3. 14 Especímenes con pastas diferentes relaciones a/c, elaborados con cemento portland ordinario blanco y gris

3.2.4 Respuesta en frecuencia del sensor D4 al ser sumergido en pastas de cemento en estado fresco

Al momento de sumergir el sensor D4 dentro de la muestra surgió un problema de desajuste tanto en la frecuencia de sintonía como en la impedancia de la antena. Esto fue debido a la influencia de la impedancia externa (impedancia de la muestra) sobre la impedancia total de la antena del sensor, lo cual impidió reajustar el sensor con los capacitores variables dispuestos en el circuito de sintonía remota.

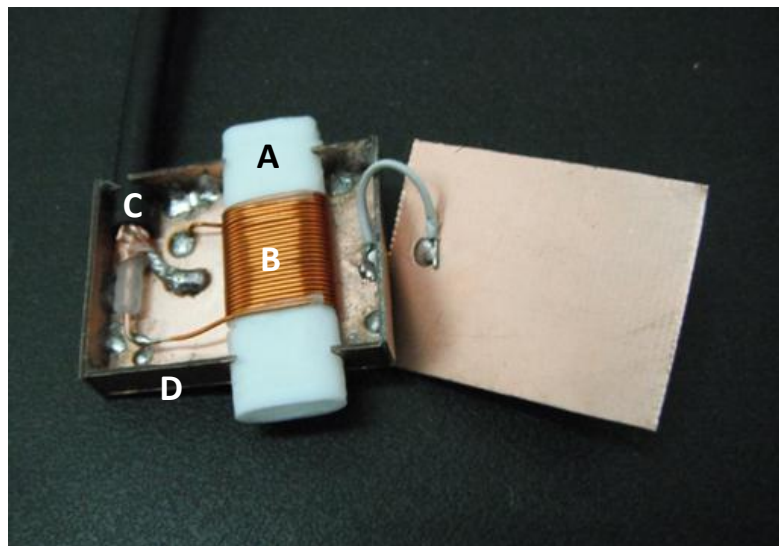


Figura 3. 15 Construcción interna del sensor D4T, Tubo de teflón (A), Bobina elipsoidal (B), Cable coaxial RG58 (C) y Jaula de Faraday (D)

Con el objeto de reducir el problema, se incorporó al diseño un tubo de teflón con dimensiones 11 mm de diámetro mayor, 5 mm de diámetro menor y una longitud de 30 mm. La adición de este tubo de teflón también cumple la función de servir como molde para la construcción de la antena de RF (bobina elipsoidal). La Figura 3.15 muestra la construcción interna de este sensor diseño 4 con tubo de teflón D4T y la construcción externa se muestra en la Figura 3.16.

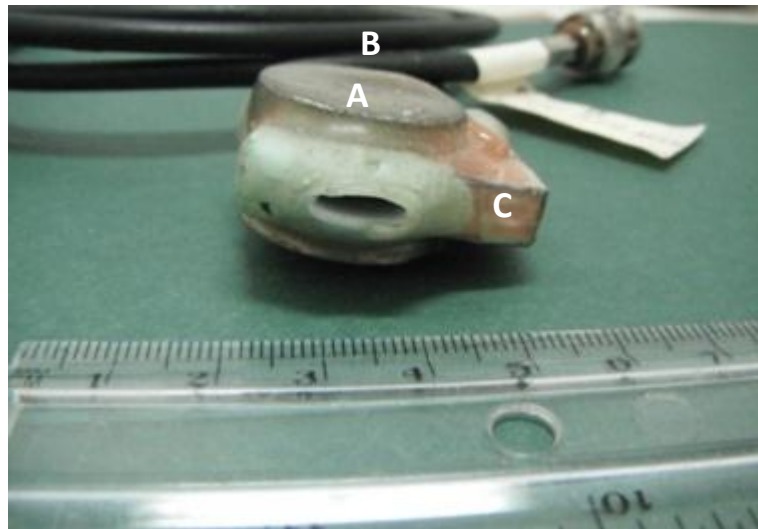


Figura 3. 16 Construcción externa del sensor D4T. Magneto (A), Cable coaxial RG58 (B) y Jaula de Faraday (C)

Para demostrar el beneficio que implica la implementación del tubo de teflón, se sintonizaron dos sensores: D4 y D4T (con tubo de teflón) a una frecuencia de 15.71 MHz. Fueron sumergidos dentro de un vaso conteniendo pasta de cemento con relación $a/c = 0.60$ (Figura 3.17) para observar el efecto en la sintonización (*tuning*) y en el acoplamiento de impedancia (*matching*) de la antena de RF en cada caso.



Figura 3. 17 Sensor sumergido en pasta de cemento (relación a/c=0.60) para observar los efectos en la respuesta a la frecuencia de la antena

3.2.5 Desempeño de sensores D4T embebidos en concreto hidráulico

Se construyeron cuatro sensores D4T con el objeto de demostrar la capacidad de éstos para detectar cambios en el decaimiento de la magnetización transversal T_2 durante el proceso de hidratación del cemento. Se diseñaron y elaboraron dos diseños de mezclas de concreto con relaciones a/c en peso de 0.30 y 0.60. Las proporciones de las mezclas se muestran en el Tabla 3.3. Los materiales empleados fueron arena de río con un módulo de finura de 2.9, densidad específica de 2.65 y absorción de 1.73%. La grava fue de tamaño máximo de $\frac{3}{4}$ de pulgada, densidad específica de 2.68 y absorción de 1.51%. La composición química del cemento portland ordinario y la arena se muestran en la Tabla 3.4. El agua empleada fue potable y en el caso del concreto de relación a/c = 0.30 se le adicionó aditivo superplastificante para incrementar su trabajabilidad.

Tabla 3. 3 Proporciones para la elaboración de 1 m³ de concreto de las mezclas de concreto utilizadas

Materiales	Relación agua/cemento	
	a/c=0.30	a/c=0.60
Agregado grueso (Kg)	948	837
Agregado fino (Kg)	671	794
Cemento (Kg)	519	345
Agua (Kg)	184	232
Superplastificante (L)	4.67	

Por cada mezcla de concreto se colaron dos probetas cilíndricas de 150 mm de diámetro y 150 mm de altura donde fueron embebidos los sensores miniatura de NMR (Figura 3.18), así como también se colaron por cada mezcla 21 cilindros de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura. Todos los especímenes fueron desmoldados al día siguiente y fueron todos colocados dentro de un cuarto húmedo a temperatura de $22 \pm 3^\circ\text{C}$ hasta la edad de prueba.

Tabla 3. 4 Composición química del cemento y la arena utilizados para la elaboración del los concretos

	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Óxidos	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PXC
Arena	11.91	1.80	1.26	2.66	0.60	0.06	3.83	0.12	72.91	0.07	0.97
Cemento gris	3.69	61.93	4.50	0.30	1.83	0.08	0.09	0.10	21.07	0.24	4.38

Los especímenes fueron sometidos por triplicado a pruebas de resistencia a la compresión a 1, 3, 7, 14, 21 y 28 días de edad, tomando después de cada espécimen ensayado una muestra del concreto para obtener el decaimiento de la magnetización transversal con un sistema de MRI Marca Oxford Instruments, Modelo MARAN DRX-HF 12/50. De la misma forma, los cuatro especímenes conteniendo los sensores fueron probados a las mismas edades utilizando un espectrómetro marca Magritek Modelo Kea², para obtener el decaimiento de la magnetización transversal y relacionar los valores de T₂ obtenidos, con la resistencia real medida en los cilindros ensayados.



Figura 3. 18 Sensor miniatura NMR embebido dentro de una de las probetas de concreto

3.2.7 CSR del sensor D4T de NMR y del sensor NMRMOLE

Se calculó el cociente señal a ruido para el sensor comercial NMR MOLE y para cada uno de los sensores D4T, antes de que estos fueran embebidos en las probetas de concreto. Siguiendo la metodología anteriormente mencionada en la sección 3.2.2, de acuerdo a la ecuación 3.1 se determinó a partir de señales obtenidas de muestras de borrador para lápiz (Figura 3.19). La muestra utilizada para el sensor NMRMOLE, debido a que con el mismo tamaño de muestra no se pudo obtener señal, fue de 33.33 veces mayor que la utilizada para los sensores miniatura de NMR. Los parámetros utilizados son los mostrados en la Tabla 3.5.

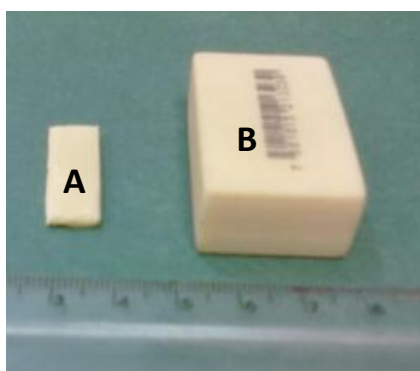


Figura 3. 19 Muestras de borrador utilizadas. Para sensores miniatura NMR, dimensiones de 25x9x2 mm (A) y para el sensor NMRMOLE, dimensiones de 25x40x15 mm (B)

Tabla 3. 5 Parámetros empleados en la obtención de la señal para el cálculo del CSR

SENSOR	Frecuencia (MHz)	No. Escaneos	Tiempo de eco (μ s)	No. de ecos	Tiempo de repetición (ms)	Amp. De pulso 90° (dB)	Duración de pulso 90° (μ s)
D4T-1	15.473	4096	200	300	500	-8	7
D4T-2	15.389	4096	200	300	500	-8	6
D4T-3	15.48	4096	200	300	500	-7	6
D4T-4	15.168	4096	200	300	500	-7	6
NMRMOLE	3.225	4096	200	300	500	-6	24

3.2.6 Desempeño del sensor D4T a diferentes temperaturas y al ser colocado cerca de una varilla de acero

Se realizaron pruebas para determinar el efecto que tiene el cambio de temperatura y la cercanía del acero de refuerzo utilizado en estructuras de concreto, sobre el desempeño de los sensores miniatura NMR. Para medir el efecto de la temperatura se colocó un sensor en un ambiente donde la temperatura pudiera ser controlada, de esta manera se hicieron mediciones de la muestra de borrador de caucho sintético a temperaturas de 17.5 °C, 20 °C y 24 °C. La otra prueba fue para determinar la distancia mínima a la cual pudiera colocarse el sensor de una varilla de acero, sin que ésta afecte significativamente el campo magnético de los imanes y por consiguiente a la frecuencia de resonancia del sensor. En ésta prueba se utilizaron dos trozos de madera con espesor de 14mm cada una y una varilla de acero de 1 pulgada de diámetro. De esta manera se realizaron mediciones de la muestra de borrador con el sensor colocado a 28 mm, 14 mm y 0 mm de separación de la varilla (Figura 3.20).

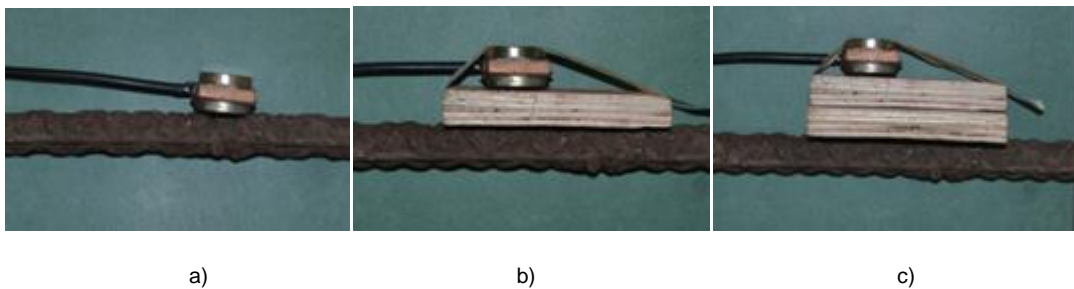


Figura 3. 20 Sensor colocado a diferentes distancias de una varilla a) a 0 mm, b) a 14 mm y c) a 28 mm

CAPÍTULO 4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización del campo magnético de los diseños de sensores propuestos

La Figura 4.1 muestra los perfiles del campo magnético en los distintos arreglos de magnetos para los sensores. Estos resultados demuestran que los sensores D3 y D4 son los que presentan la mejor homogeneidad de campo magnético aunque su intensidad máxima es menor que en los sensores D1 y D2.

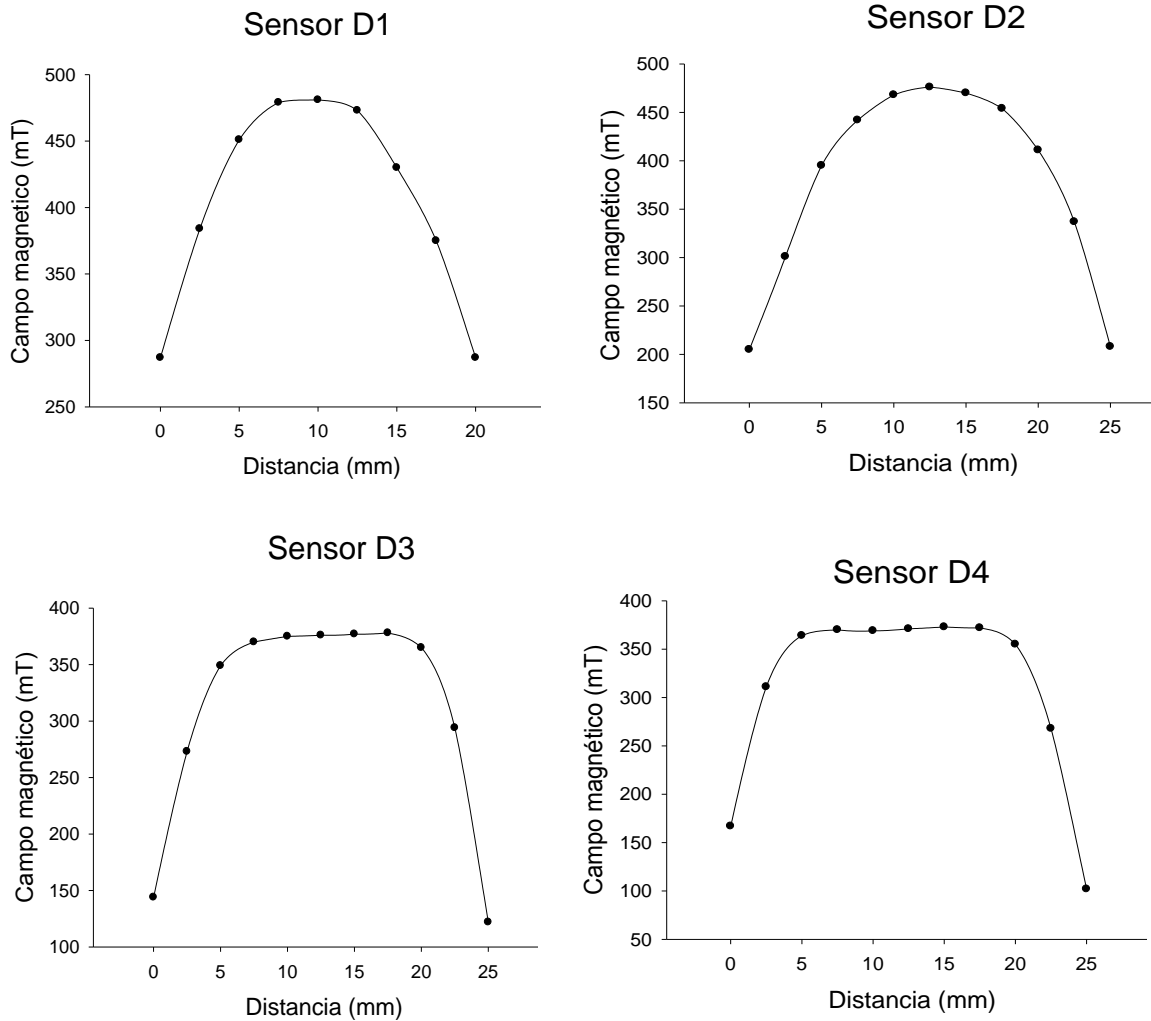


Figura 4. 1 Perfil del campo magnético obtenido en el centro a lo largo del eje Y para cada sensor miniatura NMR

4.2 Cociente señal/ruido de los diseños de sensores propuestos

Las gráficas de las señales obtenidas y su respectivo cociente de señal/ruido (CSR) con cada diseño de sensores utilizando como muestra un borrador, se presentan en la Figura 4.2. Estos resultados demuestran que el sensor D4 es el que tuvo el mejor desempeño, lo cual se debe a la homogeneidad del campo magnético que proporciona. Por consiguiente, este diseño fue seleccionado para ser evaluado con pastas de cemento y en concreto.

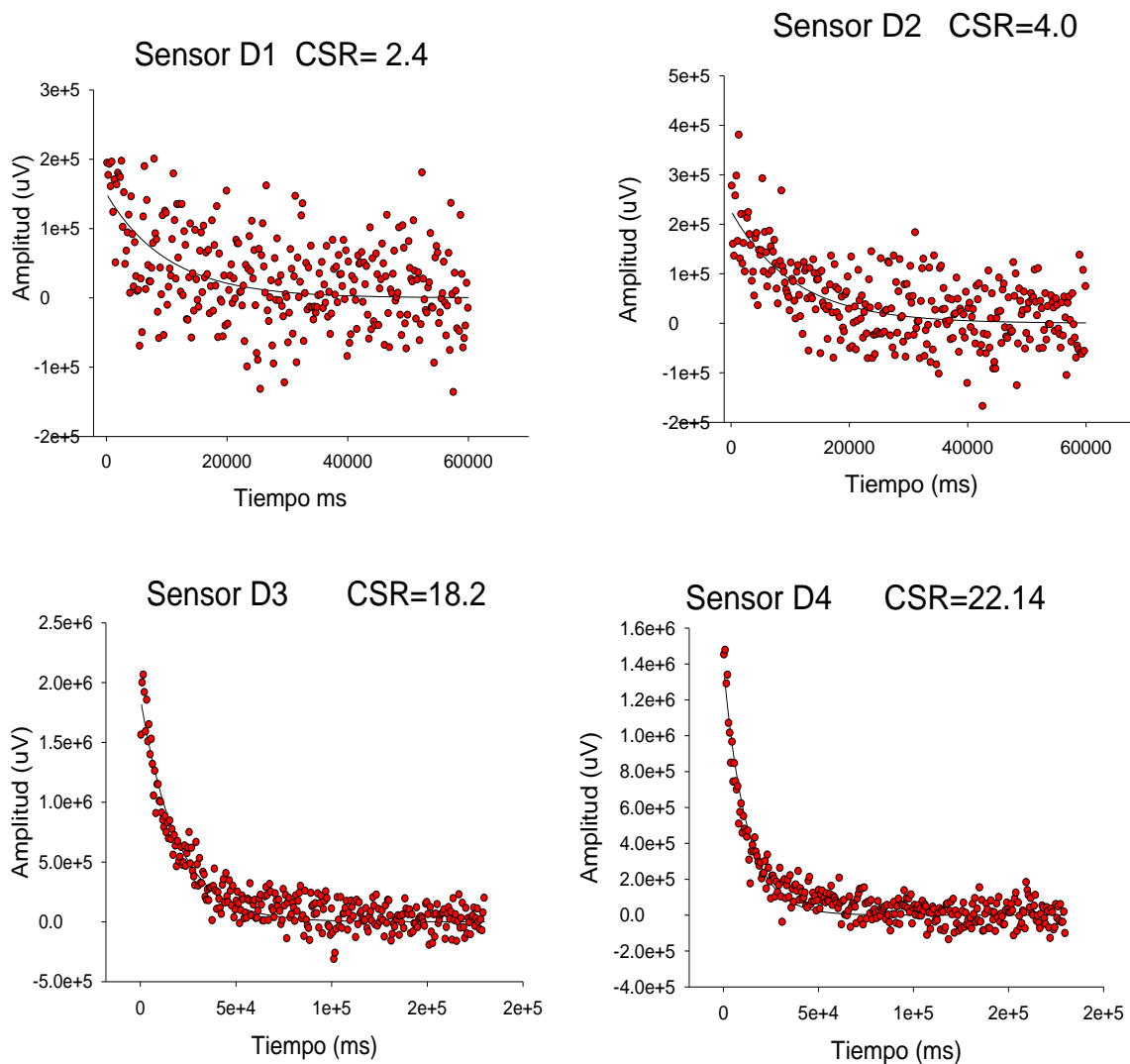
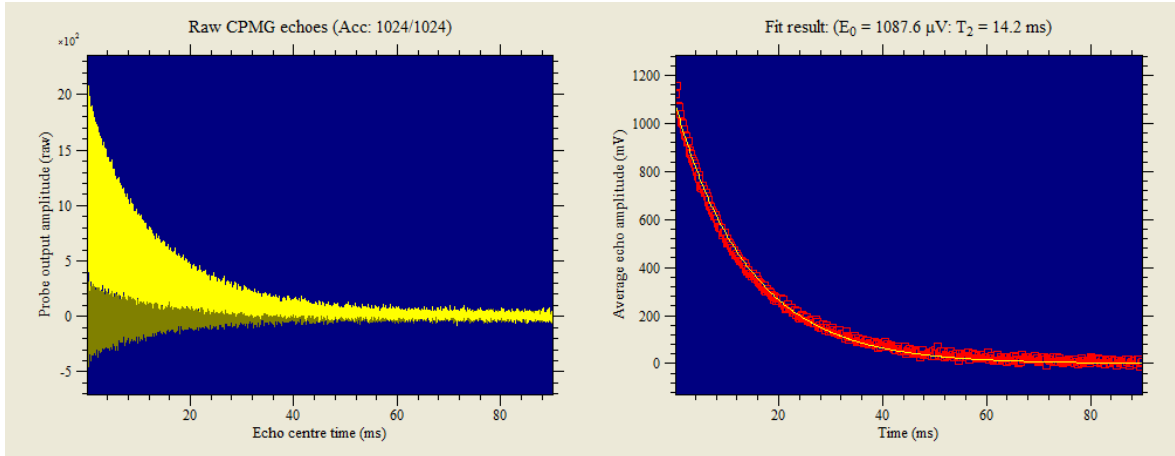


Figura 4. 2 Señal obtenida de la muestra de borrador para cada diseño mostrando el SNR calculado. Los parámetros empleados fueron: $TE= 200 \mu s$, No. escaneos=256, No. de ecos=300, tiempo de repetición= 500ms, tiempo de adquisición= 2 minutos

4.3 Desempeño del sensor D4T para detectar agua en pastas de cemento

La Figura 4.3 muestra el decaimiento de la magnetización transversal de NMR obtenida con el sensor D4 de uno de los especímenes elaborados con pasta de cemento portland blanco a 0 días.



a)

b)

Figura 4.3 Señal obtenida con la secuencia CPMG, del espécimen de cemento blanco con una relación $a/c = 0.6$ a cero días, a) Datos en crudo, b) Ajuste de la curva

La Figura 4.4 representa la relación entre la señal de RMN y la cantidad de agua en las pastas de cemento con diferentes relaciones a/c . Para los datos obtenidos de las pastas de cemento blanco, hay una relación lineal entre estas variables y la intercepción está cerca el cruce de cero; por otro lado para los datos obtenidos de las pastas de cemento gris también existe una relación lineal, pero la intersección está alejado del cruce de cero debido tal vez a un error de medición en la pasta de relación $a/c=0.30$.

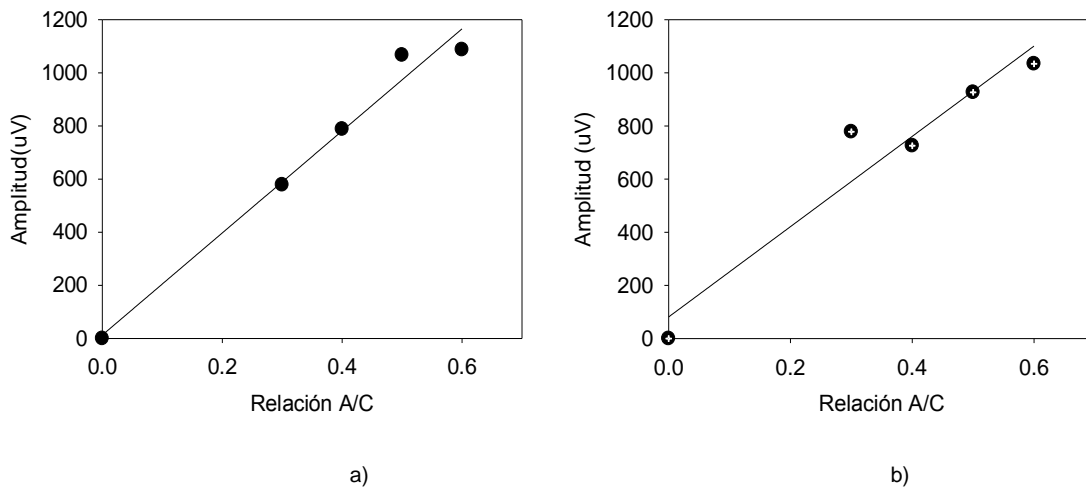


Figura 4.4 Amplitud de la señal NMR en función de las diferentes relaciones A/C extrapolada a cero, a) pastas de cemento blanco ($r^2=0.98$) y b) pastas de cemento gris ($r^2=0.92$)

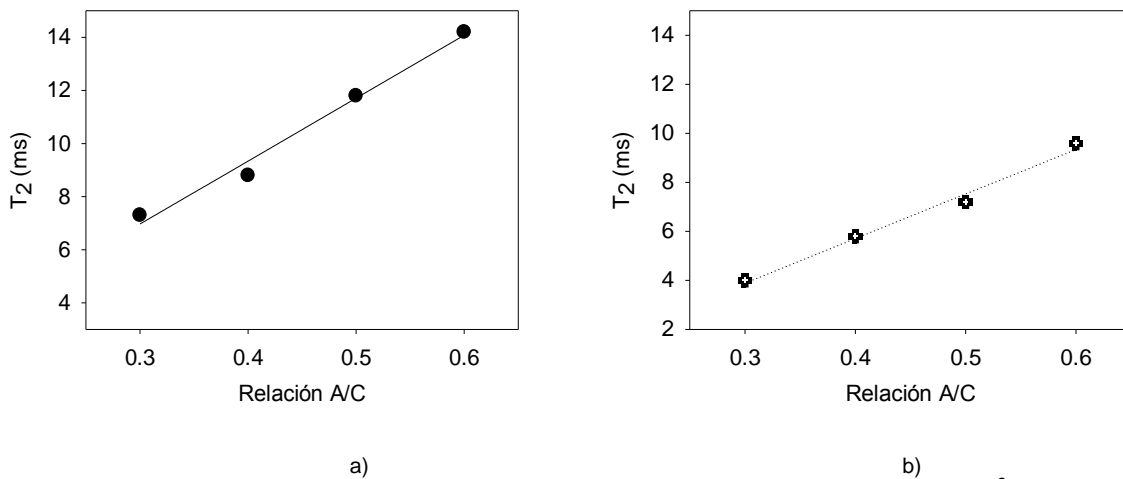


Figura 4.5 T₂ en función de las diferentes relaciones a/c a) pastas de cemento blanco ($r^2=0.98$) y b) pastas de cemento gris ($r^2=0.98$)

La Figura 4.5 presenta la variación del tiempo T₂ con la relación a/c para los dos tipos de pastas de cemento. Se observa que T₂ se incrementa al aumentar la relación a/c, lo cual es congruente con el hecho de que un incremento de la relación a/c significa también una mayor distancia entre las partículas de cemento por lo que el tiempo de relajación será mayor. También se observa que en el cemento gris la relajación es más eficiente debido a la mayor concentración de impurezas paramagnéticas (F₂O₃) presentes en el cemento gris en comparación con el cemento blanco.

Las Figuras 4.6 y 4.7 presentan la variación del tiempo T_2 en función de la edad para los dos tipos de cemento respectivamente en pastas con diferentes relaciones a/c. Se observa que T_2 disminuye al aumentar la edad por efectos de la hidratación que reduce el tamaño de los poros.

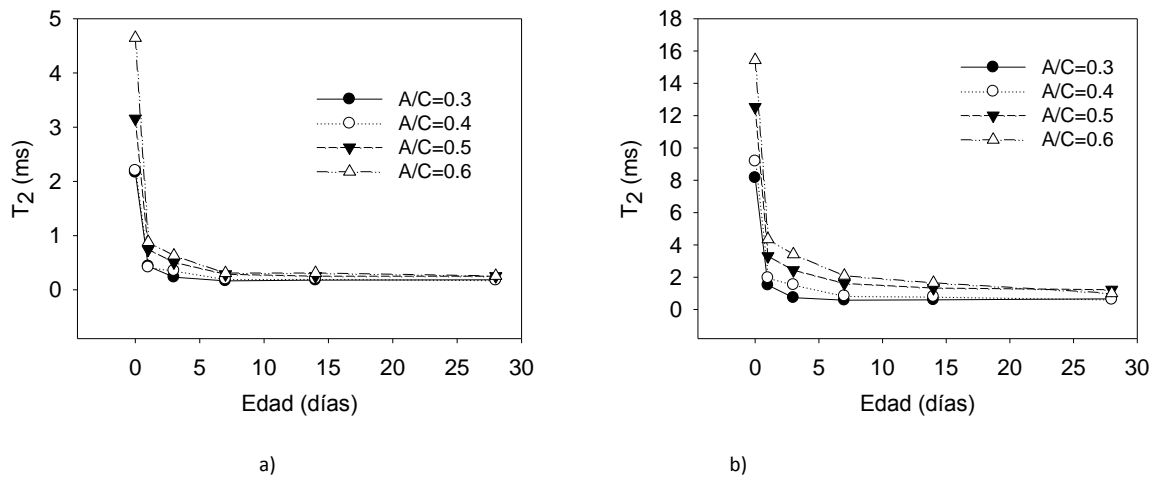


Figura 4.6 T_2 obtenido de pastas de cemento blanco a diferentes edades a) T_2 componente corto, b) T_2 componente largo

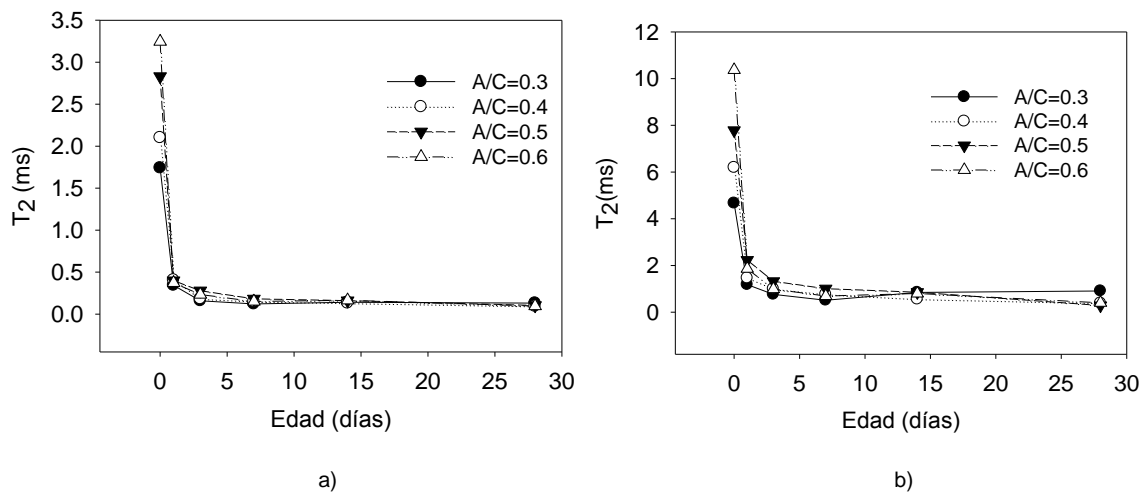


Figura 4.7 T_2 obtenido de pastas de cemento gris a diferentes edades a) T_2 componente corto, b) T_2 componente largo

Los datos de decaimiento exponencial de la magnetización transversal se pueden convertir en una distribución de T_2 a través de la transformada inversa de Laplace (Coates y Xiao 2001, p. 8) y el resultado se muestra en la Figura 4.8.

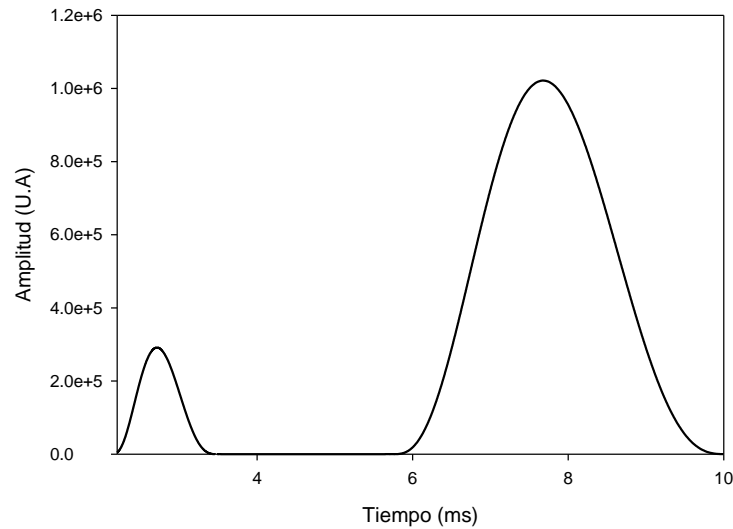


Figura 4. 8 Distribución de T_2 obtenida del espécimen de pasta de cemento gris en estado fresco (relación $a/c=0.5$)

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran las distribuciones de T_2 en pastas de cemento blanco y cemento gris respectivamente con diferentes relaciones a/c de 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 obtenidas a 0, 1, 3, 7, 14 y 28 días de edad. Existe un comportamiento similar en las gráficas de cada espécimen donde se puede apreciar dos picos característicos que representan la distribución de dos tamaños diferentes de poros; conforme aumenta la edad de los especímenes un desplazamiento de éstos picos hacia la izquierda indica que hay un refinamiento de los poros en las pastas de cemento lo cual tiene sentido debido a que este refinamiento es causado por efectos de la hidratación.

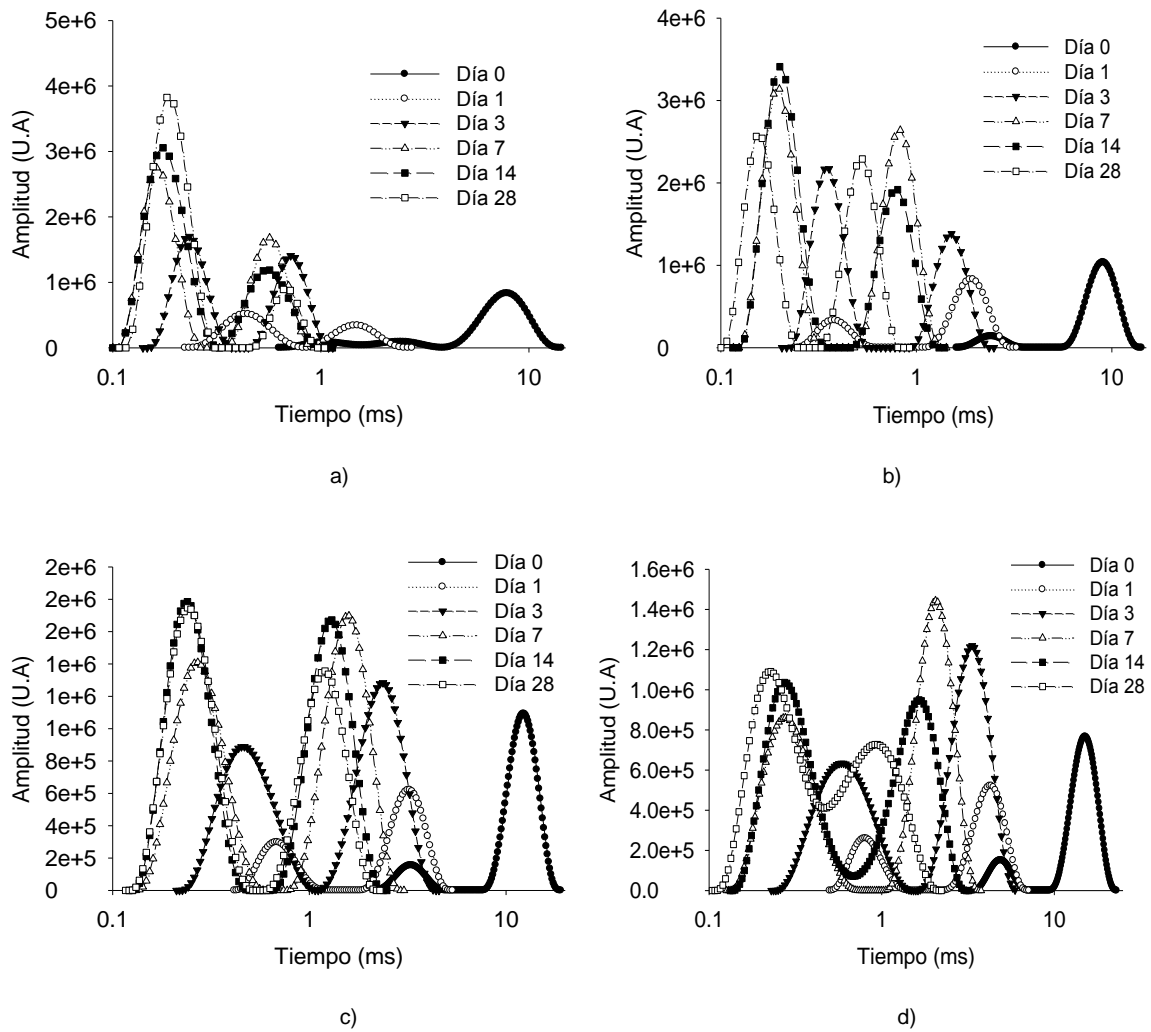


Figura 4.9 Cambios en la distribución de T_2 en pastas de cemento blanco a diferentes edades obtenidos con la transformada inversa de Laplace: a) relación $a/c=0.3$, b) relación $a/c=0.4$, c) relación $a/c=0.5$ y d) relación $a/c=0.6$

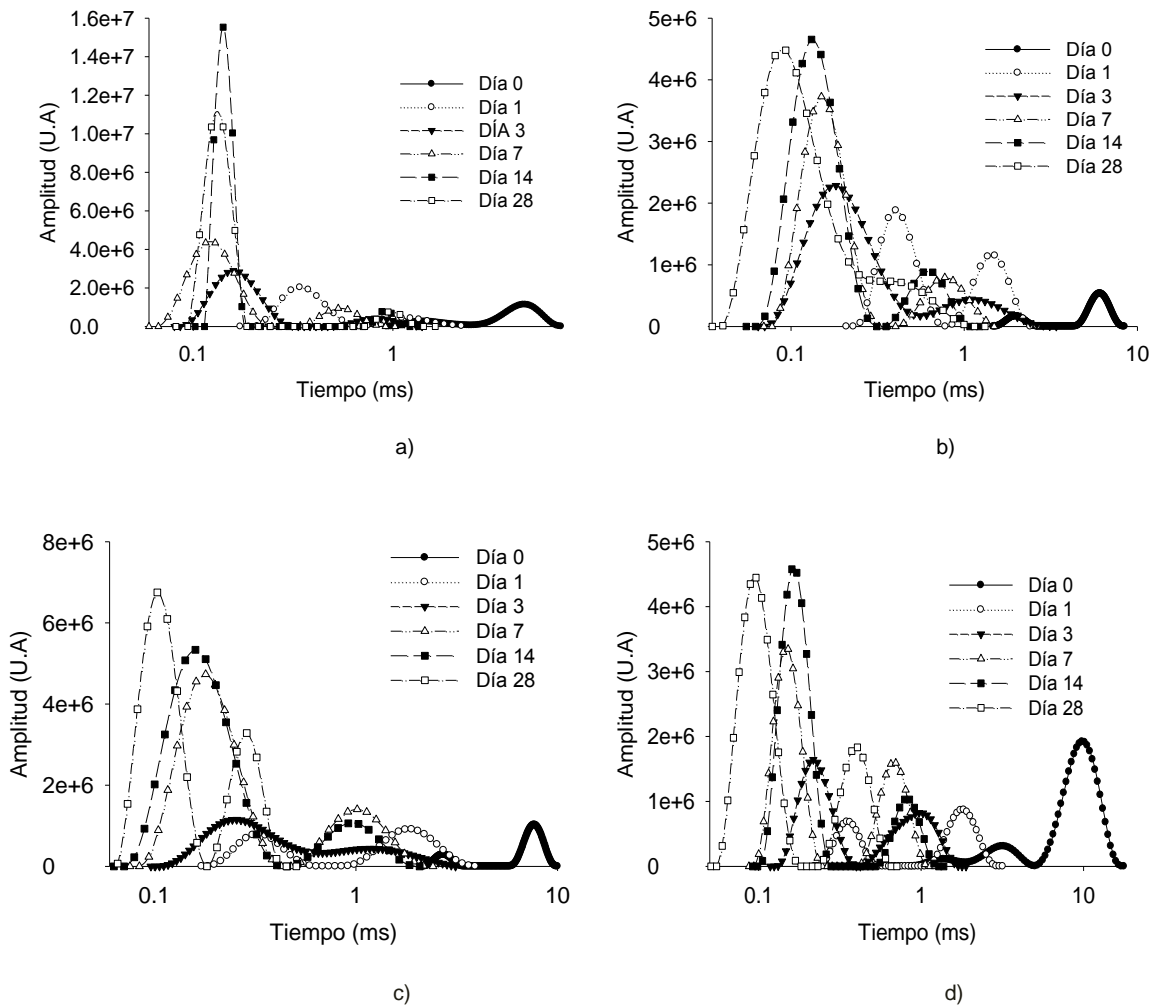


Figura 4. 10 Cambios en la distribución de T_2 en pastas de cemento gris a diferentes edades obtenidos con la transformada inversa de Laplace: a) relación $a/c=0.3$, b) relación $a/c=0.4$, c) relación $a/c=0.5$ y d) relación $a/c=0.6$

También se puede observar un cambio en la amplitud de estos picos donde inicialmente a la edad de 0 días (estado fresco) la componente mayor de T_2 tiene mayor amplitud con respecto a la componente menor de T_2 y a medida que aumenta la edad de los especímenes también aumenta la amplitud de la componente menor de T_2 , mientras que la amplitud de la componente mayor de T_2 va disminuyendo. Esto se debe a que existe un refinamiento de poros causado por la hidratación del cemento, lo cual implica una mayor cantidad de poros pequeños y la consecuente reducción de la cantidad de poros grandes.

4.4 Respuesta en frecuencia de la antena de los sensores D4 y D4T al ser sumergido en pastas en estado fresco

En la Figura 4.11 se muestra los cambios en la frecuencia de sintonía de las antenas cuando se sumergen en pasta de cemento fresca. Se observa que en el sensor D4 hubo un desplazamiento de la frecuencia hacia a la izquierda de 0.31 MHz en tanto que para el sensor D4T (tubo de teflón) un desplazamiento a la izquierda de 0.77 MHz (Tabla 4.1).

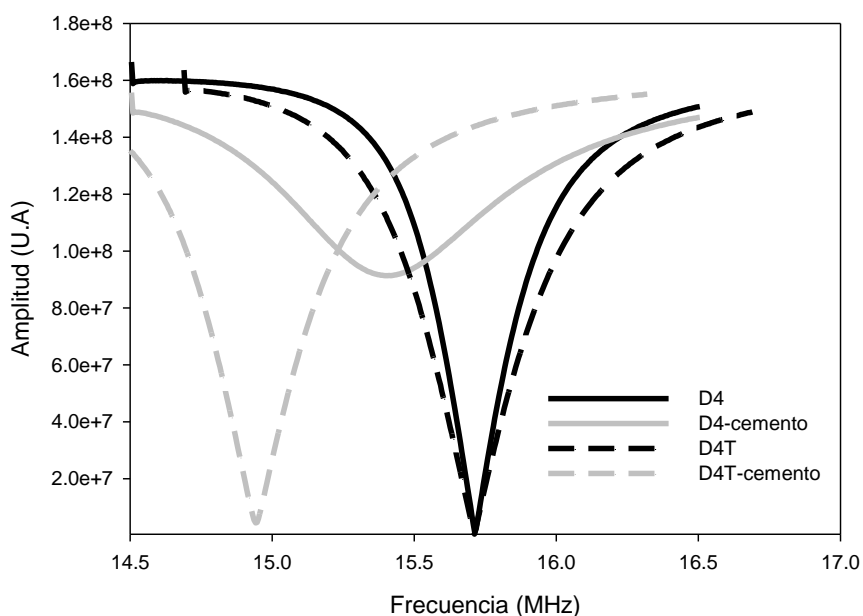


Figura 4. 11 Respuesta en frecuencia de las antenas de los sensores sin ser sumergidos y cuando son sumergidos en pasta de cemento con relación a/c=0.6.

Tabla 4. 1 Frecuencia

Sensor	Sin sumergir F(MHz)	Sumergido F(MHz)	Diferencia F(MHz)
S4J	15.71	15.40	0.31
S4JT	15.71	14.94	0.77

Los efectos en la impedancia de las antenas también se observan. Para el caso del sensor D4 cuando es sumergido se desplazó 90.8324×10^6 U.A. y para el sensor D4T tuvo un desplazamiento de 3.9514×10^6 U.A (Tabla 4. 2)

Tabla 4. 2 Acoplamiento de impedancia

Sensor	Sin sumergir Z(U.A)	sumergido Z(U.A)	Diferencia Z(U.A)
D4	0.7026×10^6	9.1535×10^7	90.8324×10^6
D4T	0.7026×10^6	4.654×10^6	3.9514×10^6

El efecto en el acoplamiento de la impedancia y el cambio de frecuencia de la antena al sumergir el sensor depende de las características del material en el cual se sumerge, tales como la polaridad y constante dieléctrica. Se puede observar que con el tubo de teflón se logra reducir el desplazamiento que sufre la impedancia de la antena al sumergir el sensor dentro de la pasta de cemento, aunque esto no ocurre con el cambio en la frecuencia, la cual debe ser reajustada con los capacitores variables dispuestos en el circuito de sintonía remota.

4.5 Desempeño de sensores D4T embebidos en concreto hidráulico

El decaimiento de la magnetización transversal T_2 que se obtuvo con los sensores D4T embebidos dentro de las probetas de concreto, se muestran en la Figura 4.12 para las dos relaciones a/c (0.30 y 0.60). Se observa que el decaimiento es más rápido a medida que aumenta la edad de los especímenes, lo cual es debido a los procesos de hidratación del cemento en el concreto que reduce el tamaño de los poros capilares.

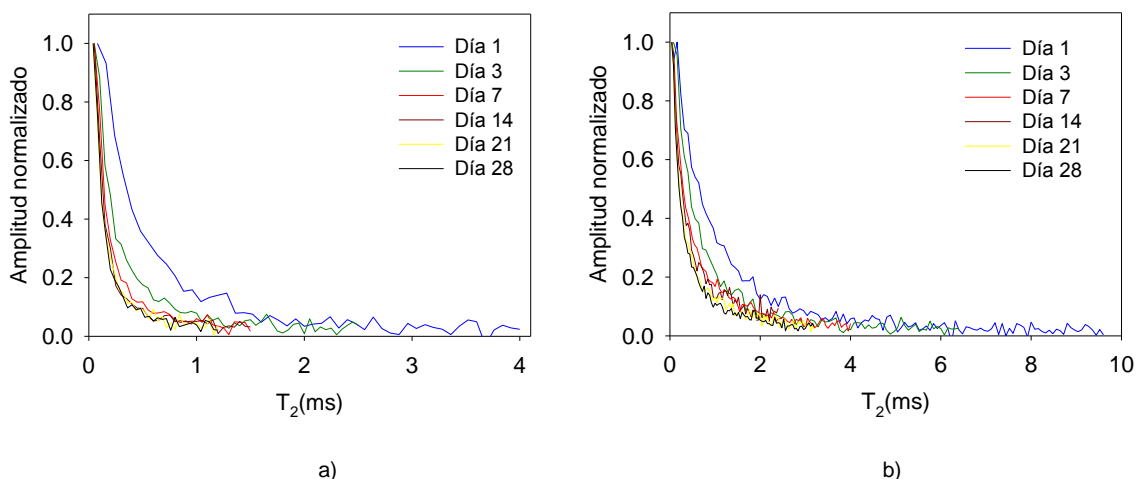


Figura 4. 12 Decaimiento de la magnetización transversal T_2 medido con los sensores D4T de NMR a) Concreto de relación a/c=0.30, b) Concreto con relación a/c=0.60

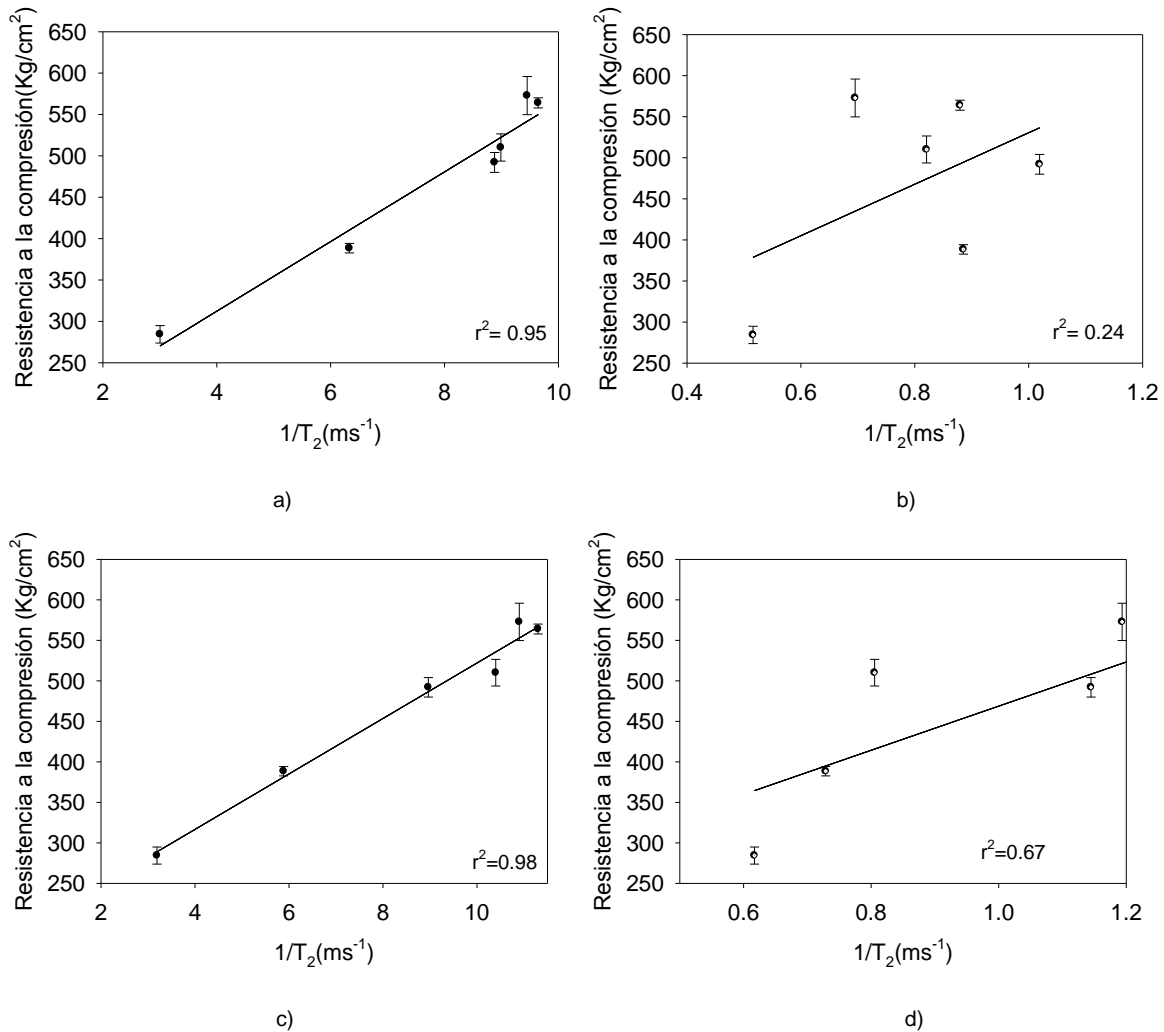


Figura 4.13 Rapidez de decaimiento de T_2 contra resistencia a la compresión obtenidos de probetas de concreto con relación $A/C=0.3$ a) Sensor D4T-1, T_2 corto, b) Sensor D4T-1, T_2 largo, c) Sensor D4T-4, T_2 corto, d) Sensor D4T-4 T_2 largo

La Figura 4.13 muestra la relación entre la rapidez de decaimiento $1/T_2$ contra la resistencia a la compresión de cilindros elaborados con mezcla de concreto de relación $a/c=0.30$. La curva de decaimiento de la magnetización transversal NMR obtenida se ajustó a dos exponenciales, por lo tanto se tienen dos componentes de T_2 que de acuerdo a su duración se han denominado componente larga y componente corta respectivamente. Para ambos sensores D4T (1 y 4) se observa que existe un mejor ajuste con la componente corta de T_2 , con las cuales se tiene una r^2 mayor o igual a 0.95. En cambio con la componente larga de T_2 se obtuvo una r^2 muy baja debido a que aparte de estar relacionada con tamaños de poro grandes también puede estar vinculada con micro grietas causadas por desecación de pasta

de cemento generada por las reacciones químicas durante el proceso de hidratación, hidratación, lo cual es significativa en concreto con relaciones a/c bajas (Neville, 1995).

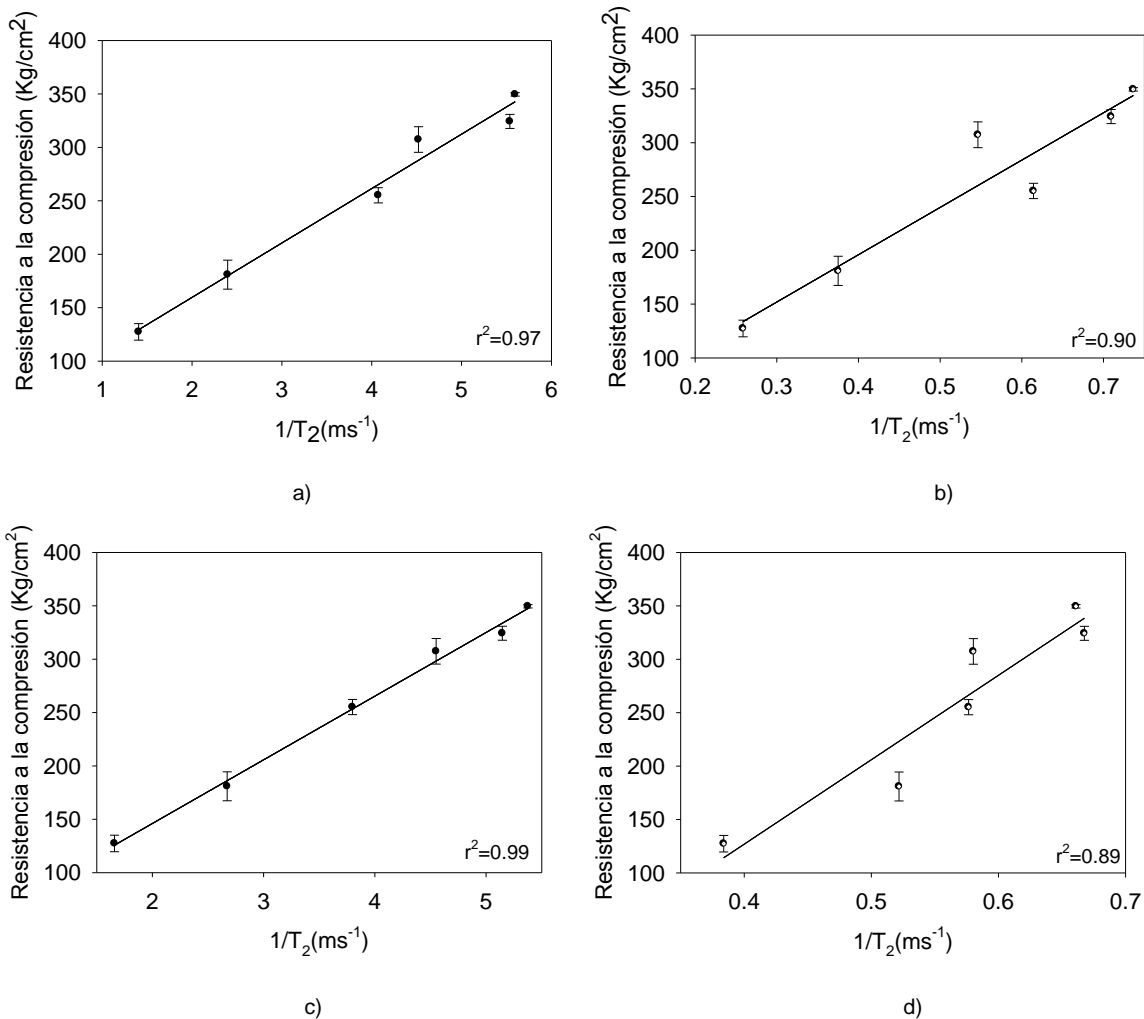


Figura 4. 14 Rapidez de decaimiento de T₂ contra resistencia a la compresión obtenidos de probetas de concreto con relación A/C=0.6 a) Sensor D4T-2, T₂ corto, b) Sensor D4T-2, T₂ largo, c) Sensor D4T-3, T₂ corto, d) Sensor D4T-3 T₂ largo

Esta relación entre la rapidez de decaimiento $1/T_2$ contra la resistencia a la compresión también se observa en la Figura 4.14 para mezcla de concreto de relación $a/c=0.60$. De igual manera en ambos sensores D4T (2 y 3) se observó un mejor ajuste con la componente corta de T_2 , con un r^2 mayor o igual a 0.97. En este concreto se observó una mejoría en el ajuste de la componente larga de T_2 con respecto al obtenido con el concreto con relación a/c de 0.30. Se conoce que el

efecto de la auto-deseccación es prácticamente inexistente en concreto con relación a/c alta ($a/c=0.60$) y por lo tanto no se desarrolla micro-agrietamiento (Neville, 1995).

Estos resultados son muy importantes por que demuestran la capacidad de los sensores miniatura D4T de NMR embebidos de proporcionar, a través de los tiempos de relajación T_2 , información relacionada con la resistencia a la compresión de concretos y de manera no destructiva.

Se obtuvieron resultados similares con los datos de la componente corta de T_2 medida con un sistema de MRI MARAN DRX-HF 12/50 (Figura 4.15) en concretos de relación $a/c=0.60$ con valor de r^2 superiores a 0.9. Sin embargo, para el concreto de relación $a/c=0.30$ el r^2 fue inferior (0.86). Por otra parte debido a que las muestras utilizadas ya habían sido sometidas a pruebas de resistencia a la compresión, lo cual les habría causado micro-grietas, por lo tanto los datos del componente largo de T_2 no fueron útiles para realizar el ajuste; donde se obtuvieron valores de r^2 muy bajos.

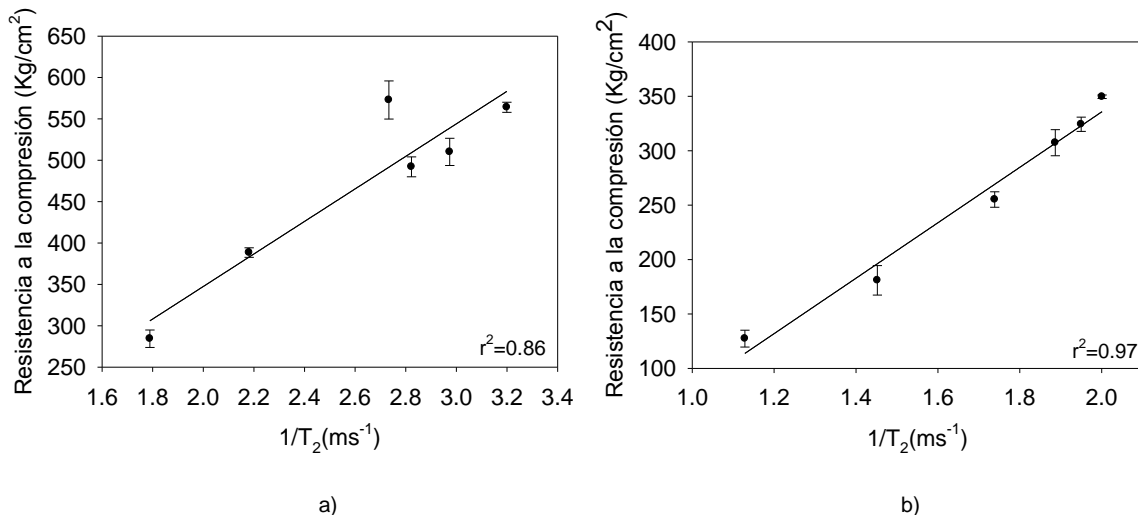


Figura 4. 15 Rapidez de decaimiento de T_2 contra resistencia a la compresión obtenidos con el sistema de MRI MARAN DRX-HF 12/50, a) concreto con relación $a/c=0.30$ y b) concreto con relación $a/c=0.60$

La Figura 4.16 muestra la correlación entre valores de T_2 corto medidos en el sistema de MRI MARAN DRX-HF 12/50 y los sensores D4T. Los valores de r^2 fueron superiores a 0.99 para el ajuste de los datos obtenidos en concretos con alta relación a/c (0.60), Sin embargo para los datos obtenidos en concretos de baja relación a/c

(0.30) no fueron buenos ($r^2= 0.78$ para el sensor D4T-1 y $r^2=0.85$ para el sensor D4T-4).

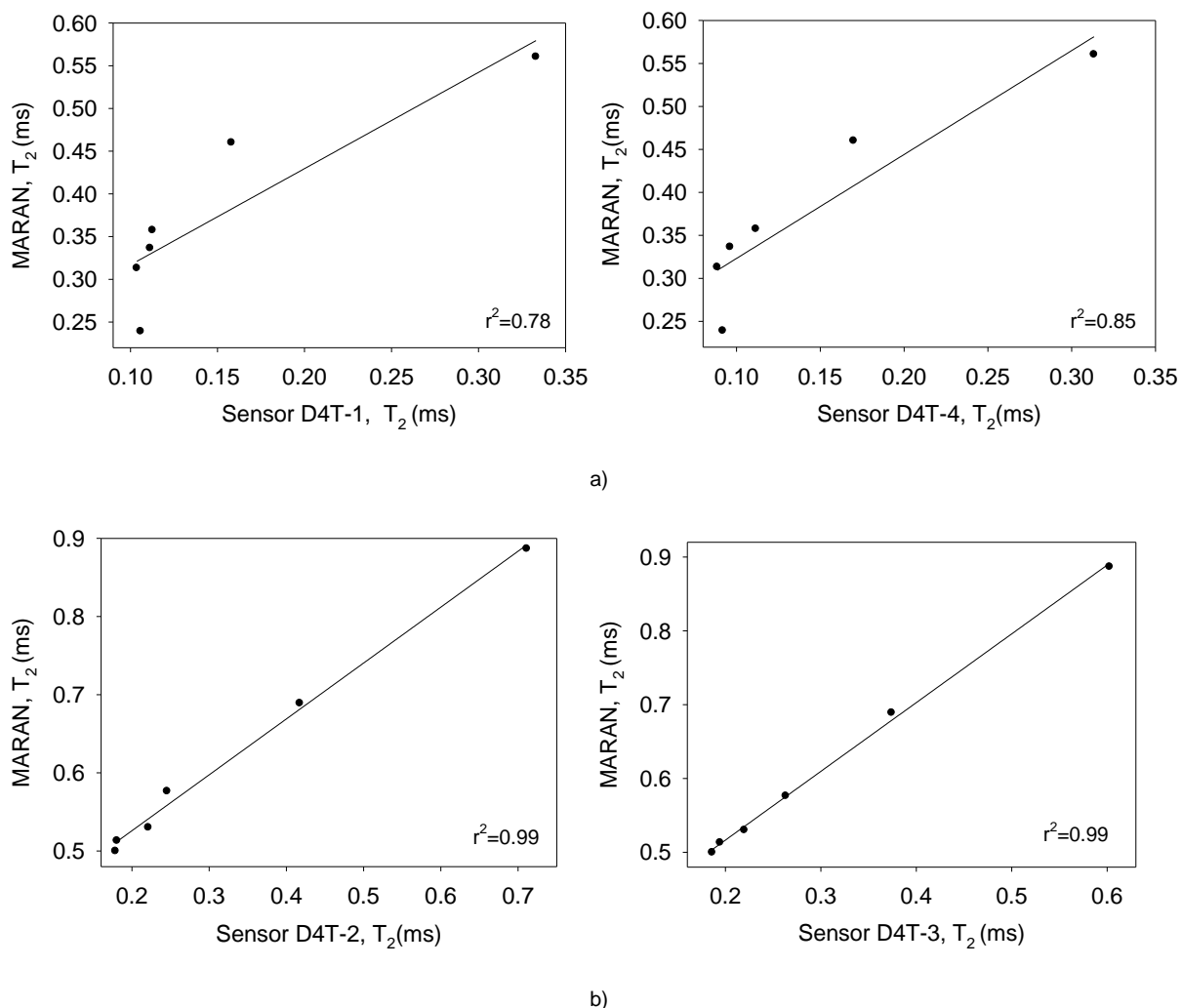


Figura 4. 16 Correlación entre valores de T_2 medidos en el sistema de MRI MARAN DRX-HF 12/50 y los sensores D4T. a) En concreto con relación $a/c=0.30$ y b) En concreto con relación $a/c=0.60$

4.6 CSR del sensor D4T de NMR y del sensor NMRMOLE

Los resultados obtenidos del cálculo del cociente señal a ruido (CSR) son presentados en la Tabla 4.3. Los cuatro sensores NMR embebibles (A, B, C y D) obtuvieron CSR mayores a 100 siendo el mínimo para el sensor A (139) y el mayor para el sensor D (260). Todos fueron superados por el sensor comercial NMRMOLE

que tuvo un CSR de 493. Debe mencionarse sin embargo, que el cociente señal a ruido mínimo que se recomienda en NMR es de 100.

Tabla 4. 3 CSR calculado para los sensores miniatura NMR embebibles y el sensor NMRMOLE

Sensor	CSR	F (MHz)
D4T-1	139	15.473
D4T-2	173	15.389
D4T-3	148	15.48
D4T-4	260	15.168
NMRMOLE	493	3.226

Es importante también señalar que con el NMRMOLE no fue posible detectar señal con el mismo tamaño de muestra utilizada para los sensores miniatura, debido a que el tamaño de muestra es pequeño y se presentó un sobrecalentamiento de la antena de RF. Debido a lo anterior se utilizó una muestra de 33 veces mayor. Por lo tanto esta comparación realizada no es equitativa

4.7 Desempeño del sensor D4T a diferentes temperaturas y al ser colocado cerca de una varilla de acero

La Figura 4.17 muestra cómo varía la frecuencia de NMR del sensor al ser sometido a cambios en la temperatura del ambiente. La frecuencia va decreciendo a medida que aumenta la temperatura lo cual es debido a la inestabilidad del campo magnético generado por los imanes permanentes (NdFeB) utilizados para la construcción del sensor. Este problema se puede resolver volviendo a sintonizar la antena del sensor a la frecuencia de NMR de acuerdo a la temperatura del ambiente con los capacitores variables del circuito de sintonía remota.

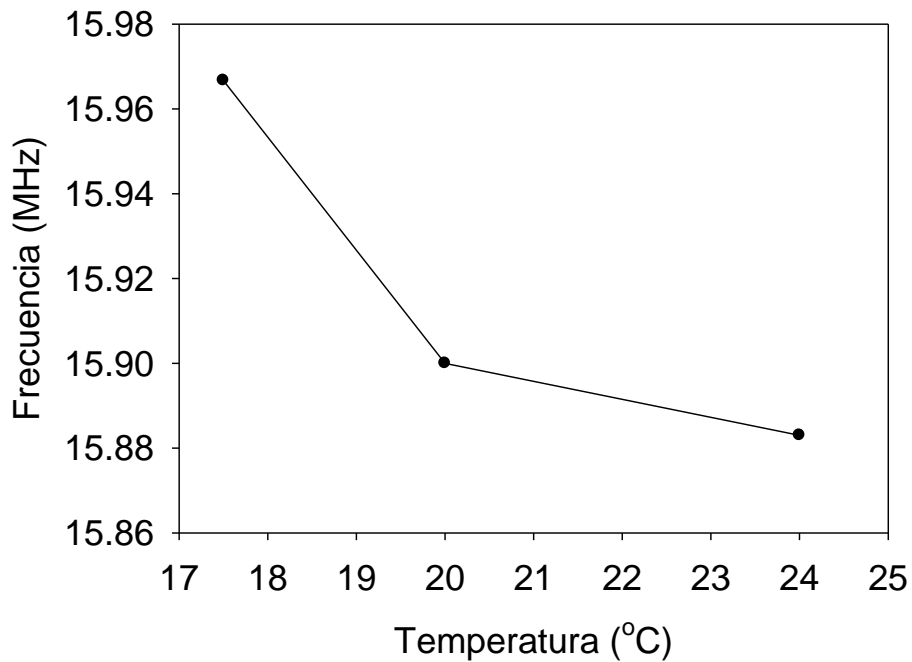


Figura 4. 17 Frecuencia de resonancia del sensor en función de la temperatura ambiente

Por otra parte, la Tabla 4.4 muestra el efecto en la frecuencia de NMR del sensor D4 cuando éste se coloca cerca de una varilla de acero. En ausencia de la varilla el sensor estaba operando a una frecuencia de 15.88MHz, cuando se colocó a una separación de 28 mm no se observó ningún efecto pero cuando se colocó a una separación de 14 mm de la varilla se observó que la frecuencia de NMR aumento a 16.13 MHz y finalmente cuando el sensor se colocó directamente sobre la varilla no fue posible encontrar la frecuencia de NMR. La causa de esta variación se debe a que la varilla por ser un material ferromagnético aumenta el campo generado por los imanes a medida que se reduce la distancia de separación entre ellos, resultando en un incremento en la frecuencia de NMR del sensor (Ec.2.1). De aquí se recomienda no colocar el sensor a una distancia menor a 28 mm de algún material ferromagnético.

Tabla 4. 4 Efectos de una varilla metálica en la frecuencia de NMR del sensor

Distancia (mm)	Frecuencia (MHz)
0	--
14	16.133
28	15.883

4.8 Evaluación del costo de fabricación del sensor D4T

Los costos para la fabricación del circuito de sintonía remota y del sensor miniatura de NMR se muestran por separado en la Tabla 4.5. Con un solo circuito de sintonización es suficiente para ajustar todos los sensores a la frecuencia de NMR requerida, dado que éste puede desconectarse e intercambiar sensores. Por lo tanto el circuito de sintonía más un sensor tendrían un costo de \$2,869.00 pesos, luego cada sensor adicional tendría un costo de \$1,205.00 pesos. Este valor es muy inferior con respecto a lo que puede costar un sensor NMRMOLE, el cual tiene un costo aproximado de \$15,000.00 dólares americanos. Obviamente también esta comparación no debe ser directa, ya que ambos difieren en versatilidad.

Tabla 4. 5 Costo de los materiales utilizados para la construcción de sensores miniatura NMR embebibles

	Material	Cantidad	Costo (pesos)	Costo (pesos)
Circuito de sintonía remota	Capacitores cerámicos	4	\$16.00	\$1,664.00
	Capacitores variables	4	\$800.00	
	Placa fenólica	300 cm ²	\$34.00	
	Cable coaxial RG58	120 cm	\$14.00	
	Costo de elaboración			
Sensor miniatura NMR embebible	imán circular de neodimio	2	\$400.00	\$1,205.00
	Tubo de teflón	1	\$75.00	
	Alambre de cobre	25 cm	\$10.00	
	Resina epóxica	1 L	\$100.00	
	Plastiloka	1 barra	\$20.00	
	Costo de elaboración			
Costo total: \$ 2,869.00 pesos				

CONCLUSIONES

Se diseñó, construyó y caracterizó un sensor miniatura de NMR (D4T) embebible que permite caracterizar la cantidad de agua evaporable y el refinamiento de la porosidad causada por la hidratación del cemento, aún en materiales de baja porosidad como pastas de cemento y concreto con relación $a/c = 0.30$.

El sensor D4T proporciona la mejor relación señal/ruido con respecto a los tres primeros diseños (D1, D2, y D3) debido a que presenta una mayor homogeneidad en el campo magnético estático.

La frecuencia de resonancia de NMR del sensor cambia por variaciones en la temperatura y por la cercanía de varillas de refuerzo, siendo la distancia mínima de 28 mm a la cual se debe colocar el sensor para evitar estos cambios de frecuencia.

Se requiere de un dispositivo de sintonía remota para ajustar la frecuencia del sensor cuando éste se embebe en el concreto.

El CSR calculado de señales obtenidas con los sensores es mayor de 100 utilizando 4096 escaneos.

Existe una relación lineal con un $r^2 > 0.95$ entre la rapidez de decaimiento $1/T_2$ de la componente corta y la resistencia a la compresión del concreto.

TRABAJO A FUTURO

Se recomienda explorar nuevos arreglos de magnetos y tipos de antenas para los sensores. De este modo se puede incrementar la zona homogénea del campo magnético y por consiguiente incrementar también la sensibilidad del mismo.

Buscar alternativas sobre materiales para el recubrimiento de los sensores con el propósito de optimizar su resistencia contra la humedad.

Diseñar y construir un sensor de bajo costo portable no embebible pero capaz de generar un volumen sensible de tal modo que se puedan realizar mediciones con una profundidad de al menos 30 mm de la superficie de una estructura de concreto.

Diseñar y construir un sensor para uso en laboratorio, utilizando materiales de bajo costo, que sea capaz de detectar el spin de núcleos de cloro lo cual puede tener importantes aplicaciones para obtener información acerca de la penetración de cloruros en materiales basados en cemento.

REFERENCIAS

Apih T., Lahajnar A., Sepe A., Blinc R., Milia F., Cvelbar R., Emri I., Gusev B. V., Titova L. A., 2001, Proton spin-lattice relaxation study of the hydration of self-stressed expansive cement, *Cement and Concrete Research* 31, pp. 263-269.

ASTM F 1869-04, 2004, Standard Test Method for Measuring Moisture Vapor Emission Rate of Concrete Subfloor Using Anhydrous Calcium Chloride, ASTM International, West Conshohocken.

ASTM F 2170-02, 2002, Standard Test Method for Determining Relative Humidity in Concrete Floor Slabs Using In-Situ Probes, ASTM International, West Conshohocken.

Blumich B, Blumler P, Eidmann G., Guthausen A, Haken R, Schmitz U, Saito K, and Zimmer G, 1998, Magnetic Resonance Center MARC, RWTH Aachen, D-52074 Aachen, Germany.

Blumich, S. Anferoya, R. Pechinig, H. Pape, J. Arnold, C. Clauser, (2004), Mobile NMR for porosity analysis of drill core sections, *Journal of Geophysics and Engineering* 1 177–180.

Cano-Barrita P. F. de J., Marble A. E., Balcom B. J., García J. C., Masthikin I. V., Thomas M. D. A., Bremner T. W., 2009, Embedded NMR sensors to monitor evaporable water loss caused by hydration and drying in Portland cement mortar, *Cement and Concrete Research* 39 324–328.

Coates G., Xiao L, and Prammer M 1999, *NMR LOGGING; Principles & Applications*, Halliburton Energy Services Houston.

Dogan N, Topkaya R, Subası H, Yerli Y, Rameev B, 2009, Development of Halbach magnet for portable NMR device, *Journal of Physics: Conference Series* 153 012047.
Gálvez, M M et al. 2005, "Calculo de T1 y T2 in vitro", *Revista Chilena de Radiología*, vol. 11, no. 3, pp. 109-115.

Geido D., 2009, Resonancia magnética, núcleo de ingeniería biomédica facultades de ingeniería y medicina universidad de la república de Uruguay

Malhotra, V. M., 1984, In situ/Nondestructive testing of Concrete, ACI SP-82, American Concrete Institute, Detroit, pp. 1-16.

Manz B, Coy A, Dykstra R, Eccles C.D, Hunter M.W., Parkinson B.J., Callaghan P.T., 2006, A mobile one-sided NMR sensor with a homogeneous magnetic field: The NMR-MOLE, *Journal of Magnetic Resonance* 183 25–31.

Moriel, N., 1997, All about MRI physics. USA. Simply Physics

Neville, A M, 1995, Properties of Concrete, Longman Group Limited.

Sillerud Laurel O., McDowell Andrew F., Adolphi Natalie L., Serda Rita E., Adams David P., Vasile Michael J., Alam Todd M., 2006, ^1H NMR Detection of superparamagnetic nanoparticles at 1 T using a microcoil and novel tuning circuit, Journal of Magnetic Resonance 181 181–190.

Vasquez de la Rosa, F, 2009, Antena volumétrica tipo magnetron para 7 Tesla, PhD Thesis, Universidad Autonoma Metropolitana unidad Iztapalapa. Retrieved Julio, 2009, from Universidad Autonoma Metropolitana unidad Iztapalapa.