

Caracterización hidrodinámica de sistemas multifásicos por RMN

por

María Raquel Serial

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

Doctora en Física

de la

Universidad Nacional de Córdoba



Febrero 2018

©FAMAF – UNC 2018

Director: Dr. Rodolfo Acosta



Caracterización hidrodinámica de sistemas multifásicos por RMN por María Raquel Serial se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

*De todo quedaron tres cosas
la certeza de que estaba siempre comenzando,
la certeza de que había que seguir
y la certeza de que sería interrumpido
antes de terminar.*

*Hacer de la interrupción un camino nuevo,
hacer de la caída, un paso de danza,
del miedo, una escalera,
del sueño, un puente, de la búsqueda,...un encuentro*

Fernando Pessoa

Agradecimientos

Y en un abrir y cerrar de ojos se fueron cinco años...

Desde que empecé a escribir esta tesis pienso en agradecer a todas aquellas personas e instituciones que me ayudaron durante este tiempo de doctorado. Ahora que llegó el momento, muchas veces las palabras no alcanzan o no expresan lo agradecida que estoy por estos cinco años.

En primer lugar quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca que me permitió realizar este doctorado.

Quiero expresar también mi más profundo agradecimiento a la Universidad Pública por brindarme la increíble oportunidad de formarme gratuitamente por diez años. Sé que es un regalo inmenso que espero algún día retribuir.

De la misma manera, quiero dar gracias a FAMAF y a toda su comunidad, por haberme dado una educación excelente y permitirme conocer a muchas personas que hoy quiero mucho. También agradezco al movimiento Sci-Hub por permitirme acceder a gran parte de los trabajos científicos que me ayudaron a desarrollar esta tesis.

Desde un punto de vista más personal, estoy agradecida especialmente a mi director Rodolfo Acosta por toda su ayuda y paciencia durante este tiempo. Quiero agradecer también a toda la gente del laboratorio del Lanais, con los cuales tuve la suerte de trabajar: A Emi y a Manu por haberme enseñado gran parte de lo poquito que sé hoy. A Flor y Nacho que ya terminaron su doctorado y los extrañé este último tiempito, a los nuevos y no tanto: Leo, Lu, Lichi, Yami, Belén y los Santis. Gracias a todos por estar a tres escaleras de distancia aunque sea para tomar unos mates.

A toda la gente de la oficina 418 que me acompañó durante este último tiempo de escritura y quizás escuchando demasiadas quejas.

A mis amigos de la carrera Fede y Mari! por toda su compañía y amistad desde hace ya diez añitos.

A mi familia por su apoyo infinito, en especial a mis viejos por haberme dado tantas oportunidades. Sé que hoy tengo la vida tan fácil porque ellos hicieron el trabajo duro antes.

Por último quiero agradecer a mi Fede por todo su amor y amistad durante este tiempo. Siempre que se termina una etapa miro un poco para atrás y estás desde el primer día, ya sea esperándome con algo rico después de medir hasta tarde, festejando el paper que por fin salió o simplemente dándome ánimos para hacer las cosas mejor. Gran parte de esta tesis también es tuya, gracias vida!

Resumen

Investigar el acoplamiento existente entre el transporte de reactivos y el desarrollo de una dada reacción química es de sumo interés en una gran variedad de campos como la ingeniería química, la electroquímica y la biología. En esta tesis se estudian los patrones de velocidad generados en celdas electroquímicas bajo la acción de un flujo convectivo, y se explora cómo éstos afectan al proceso de reacción. Existe una gran variedad de métodos que permiten caracterizar la dinámica de fluidos de sistemas complejos. Muchos de ellos, aunque poseen una alta resolución temporal y espacial, se basan en principios ópticos y necesitan de partículas trazadoras para seguir el movimiento del fluido. En contraposición, las imágenes por RMN (MRI-por sus siglas en inglés) permiten un estudio in-situ del sistema, a partir de mediciones del campo de velocidad en geometrías complejas y de flujos en regímenes tanto laminares como turbulentos.

En esta tesis se emplean diferentes técnicas de velocimetría por RMN, con el fin de caracterizar las velocidades generadas en celdas electroquímicas. De esta forma, es posible obtener información tanto de la simetría del patrón del flujo como de su estabilidad. Una vez caracterizadas las velocidades que tienen lugar en estos dispositivos, se estudia cómo el flujo generado en el interior de la celda influye en la cinética de una reacción electroquímica. Paralelamente, se implementan secuencias de imágenes ultra-rápidas que permiten la caracterización de velocidades transitorias.

En un primer punto caracterizamos el patrón de velocidades en celdas electroquímicas bifásicas, en donde dos soluciones electrolíticas inmiscibles desarrollan una interfaz (ITIES-por sus siglas en inglés). Este tipo de sistemas son comúnmente conocidos como sistemas líquido|líquido y están compuestos generalmente por una fase acuosa y por una fase orgánica, dada por un solvente de permitividad moderada o alta. El estudio electroquímico de la transferencia iónica en ITIES ha permitido la determinación de parámetros termodinámicos y de transporte relevantes. Sin embargo, para el estudio de parámetros cinéticos de reacción es necesario incrementar el transporte en el interior de la celda. Un método muy utilizado es la inducción de un flujo convectivo en una de las fases. Como resultado, el proceso de reacción es fuertemente influenciado por el patrón de velocidades del sistema. Mediante la adquisición de mapas de velocidad por RMN, se caracterizó la dinámica en celdas electroquímicas bifásicas conteniendo un sistema líquido|líquido compuesto por agua y 1,2-dicloroetano como fase orgánica. En particular, se obtuvo información de la forma y estabilidad de la interfaz, observándose un comportamiento difusivo

de la fase orgánica. Los resultados obtenidos fueron comparados con simulaciones de dinámica de fluidos computacional (CFD-por sus siglas en inglés) y con mediciones electroquímicas, exhibiendo una muy buena concordancia. Para ello se trabajó en conjunto con el grupo del Dr. Sergio A. Dassie de la Facultad de Físicoquímica de la Universidad Nacional de Córdoba.

Posteriormente nos centramos en el estudio del transporte de especies químicas generadas en una reacción, bajo condiciones de flujo. Más específicamente, caracterizamos el desarrollo de una reacción en el interior de una celda de electrodo rotatorio, empleada comúnmente en experimentos de voltametría cíclica. La RMN es una técnica ideal para el estudio de procesos electroquímicos in-situ debido a que permite detectar la presencia y concentración de iones metálicos en solución, ya sea directamente para núcleos activos como el ^7Li o el ^{23}Na , o indirectamente a través de la medición de los tiempos de relajación de las moléculas del solvente. En una primera etapa, caracterizamos la reacción mediante la adquisición de tiempos de relajación del sistema, revelando que la cinética de la misma es altamente dependiente de las velocidades generadas en las regiones cercanas al electrodo. A su vez, nos fue posible codificar espacialmente esta información a partir de la adquisición de imágenes por RMN, las cuales permiten obtener mapas de concentración de las especies involucradas en la reacción. Los estudios realizados mostraron que bajo la acción de un flujo convectivo, se produce una localización de la reacción en regiones inmediatas al electrodo.

El uso de la técnica de MRI para la caracterización de la dinámica de fluidos en sistemas complejos, requiere tener un mínimo conocimiento de la estabilidad de los mismos. Si el sistema bajo estudio se encuentra en un régimen estable (como es el caso de los sistemas líquido|líquido estudiados al principio de esta tesis) es posible emplear secuencias de imágenes estándar, las cuales son altamente eficientes y robustas, pero constan de tiempos de adquisición prologandos (del orden de unos varios minutos). Por el contrario, si se desea caracterizar un sistema que cambia rápidamente con el tiempo, es necesario la implementación de configuraciones que permitan capturar el comportamiento transitorio del sistema y no obtener una información promediada del mismo. Por esta razón, en la última parte de esta tesis nos enfocamos en la modificación de la secuencia EPI (Echo Planar EPI) codificada por velocidad, con el fin de minimizar los errores producidos en la adquisición de mapas de velocidad consecutivos, en un mismo experimento de excitación. Para ello, realizamos simulaciones de la señal de RMN para la nueva secuencia propuesta, en donde pudimos observar que los errores acumulados a lo largo del experimento son minimizados. Finalmente, la nueva secuencia es implementada experimentalmente en el estudio del régimen transitorio de una solución de agua y 2-propanol contenida en una celda Couette co-rotante.

Índice general

1	Introducción	1
2	Resonancia Magnética Nuclear	5
2.1	Conceptos básicos de RMN	6
2.2	Modelo semi-clásico	7
2.3	Señal de RMN: Free Induction Decay (FID)	8
2.4	Relajación	10
2.4.1	Relajación espín-red	10
2.4.1.1	Secuencia Saturación Recuperación (SR)	11
2.4.2	Relajación espín-espín	12
2.4.3	Ecos de Espín y secuencia CPMG	13
2.4.3.1	Secuencia CPMG	14
2.5	Principios de MRI	15
2.5.1	Gradientes de campo magnético	16
2.5.2	Codificación de la imagen y espacio k	18
2.5.3	Codificación en frecuencia y Eco de gradiente	19
2.5.4	Codificación en fase	19
2.5.5	Selección en el espacio	21
2.5.6	Contraste en Imágenes por RMN	21
2.5.6.1	Contraste por densidad de espines	22
2.5.6.2	Contraste por Relajación	23
2.6	Medición de flujo por RMN	24
2.6.1	Codificación de velocidades en imágenes por RMN	24
2.6.2	Propagador de velocidad	26
2.7	Equipamiento	29
2.7.1	Imán superconductor	29
2.7.2	Sistema de imágenes	30
2.7.3	Diseño sistema de transmisión de rotaciones	30
2.7.4	Software	31
3	Caracterización de la hidrodinámica en celdas electroquímicas	33
3.1	Introducción	33
3.2	Patrones de velocidad en una celda Couette	34

3.2.1	Mapas de velocidad	36
3.2.2	Propagadores de velocidad	40
3.3	Celda de electrodo de disco rotatorio (RDE)	41
3.3.1	Patrón de velocidad versus número de Reynolds	42
3.3.2	Propagador de velocidad en una celda RDE	46
3.4	Celdas electroquímicas bifásicas	49
3.4.1	Celda bifásica modelo	51
3.4.2	Celda bifásica con cuatro electrodos	57
3.5	Conclusiones	64
4	Visualización de reacciones por MRI en presencia de flujo	67
4.1	Introducción	67
4.2	Electrodos metálicos bajo la acción de campos magnéticos	68
4.2.1	Minimización de artefactos en imágenes por RMN	69
4.2.1.1	Placa paralela a B_0	70
4.2.1.2	Disco perpendicular a B_0	71
4.3	Reacción modelo empleada para los experimentos	72
4.3.1	Caracterización de la reacción por T_1	73
4.3.1.1	Resultados	74
4.4	Visualización espacial de la reacción por MRI	78
4.4.1	Calibración de la Intensidad de Imagen vs Concentración de Cu^{2+} para la celda RDE	79
4.4.2	Visualización de la reacción en función del tiempo	81
4.5	Conclusiones	85
5	Velocimetría de flujos no estacionarios mediante imágenes ultra-rápidas	87
5.1	Introducción	87
5.2	Secuencias de imágenes ultra-rápidas	88
5.2.1	Secuencia RARE (Rapid Acquisition Relaxation Enhanced)	89
5.2.2	Secuencia EPI (Echo Planar Imaging)	91
5.3	Medición de velocidades utilizando la secuencia EPI	92
5.3.1	Secuencia FLIESSEN-EPI	95
5.4	Celda Couette co-rotante	96
5.5	Simulaciones de la señal de RMN	98
5.5.1	Resultados	100
5.6	Acumulación de fase debido a gradientes de velocidad	103
5.6.1	Simulaciones	105
5.6.2	Límites de la secuencia	107
5.7	Implementación experimental de la secuencia FLIESSEN-EPI	107
5.7.1	Validación de la secuencia	107
5.7.2	Trenes consecutivos de imágenes	110
5.8	Caracterización de velocidades transitorias	112

5.8.1	Inicio de rotaciones	112
5.8.2	Apagado de rotaciones	114
5.8.3	Medición indirecta de la viscosidad en mezclas de agua/alcohol	115
5.9	Conclusiones	118
6	Conclusiones y trabajo a futuro	121
	Lista de figuras	129
	Lista de tablas	137
	Bibliografía	139

Capítulo 1

Introducción

Comprender la relación existente entre el desarrollo de una dada reacción química y los procesos de transporte de las especies involucradas, es de gran importancia para una amplia variedad de disciplinas como la ingeniería química y la ciencia de los materiales, entre otras [1, 2]. En particular, es de especial interés a esta tesis aquellas reacciones que tienen lugar en celdas electroquímicas, bajo la acción de un flujo convectivo. En este tipo de dispositivos, se busca incrementar el transporte del electrolito hacia el electrodo mediante la rotación de un vástago a una dada frecuencia angular. Las celdas electroquímicas con un electrodo de disco rotatorio (RDE) constituyen una de las configuraciones preferidas a la hora de caracterizar reacciones electroquímicas [3, 4]. Al controlar el transporte de las especies químicas dentro de la celda es posible determinar la cinética y el mecanismo de numerosas reacciones [5]. En particular, esta configuración permite estudiar la transferencia de iones en sistemas líquido|líquido, en donde dos soluciones electrolíticas con una baja miscibilidad mutua definen una interfaz (ITIES). Los trabajos que estudian las propiedades electroquímicas en ITIES han adquirido una enorme importancia debido a las características biomiméticas de estos procesos [6, 7, 8] y su implicancia en aplicaciones prácticas de electroanálisis [9] extracción de iones [10], catálisis de transferencia de fase y electrocatálisis [11]. Muchas de estas aplicaciones implican el uso de una configuración experimental en donde se genera un flujo convectivo en una de las fases, mientras la otra es mantenida estática. Debido a que la respuesta electroquímica en estos sistemas es altamente dependiente del patrón de velocidades generado dentro de la celda, es necesario obtener información cuantitativa acerca de la hidrodinámica del sistema como así también de la estabilidad de la interfaz líquido|líquido.

Existen una gran variedad de técnicas que permiten el estudio de la dinámica de fluidos en sistemas complejos. Entre ellos se encuentran la Velocimetría de Imágenes de Partículas (PIV-Particle Imaging Velocimetry) [12], Anemometría Láser Doppler (LDA-Láser Doppler Anemometry) [13] y ultrasonido [14]. Aunque estas técnicas poseen una gran resolución temporal, no pueden emplearse para realizar mediciones de sistemas ópticamente opacos, como es el caso de fluidos multifásicos. A su vez, dependen del uso de partículas trazadoras, que pueden afectar el patrón del flujo a menos que el tamaño de la partícula

se encuentre por debajo de la escala Kolmogorov [15]. Por otra parte, aunque se ha demostrado que es posible realizar experimentos PIV de alta resolución [16], en la actualidad no es aplicable al estudio de sistemas a gran escala.

En 1973 Lauterbur [17] y Mansfield y Grannell [18, 19] mostraron que aplicando un campo magnético variable espacialmente, se puede determinar la posición del núcleo que está emitiendo. Esto es la base de las imágenes de Resonancia Magnética (MRI-Magnetic Resonance Imaging), que en la actualidad se han convertido en uno de los métodos de diagnóstico médico más utilizados. Por este descubrimiento, Lauterbur y Mansfield recibieron en 2003 el premio Nobel de Medicina. Las imágenes por RMN y la codificación de flujo junto con la adquisición de una imagen, son técnicas no invasivas que permiten medir el campo de velocidad en geometrías complejas con condiciones de contorno estables o periódicas. La velocimetría por RMN es una técnica versátil capaz de medir flujos tanto laminares como turbulentos en geometrías complejas en las que ningún otro método puede ser aplicado. Por otra parte, no se requiere acceso óptico del sistema o marcadores de flujo ya que se utiliza la señal proveniente de los núcleos del fluido como agente detector. En particular, una aplicación interesante de la velocimetría por MRI es la de combinar los resultados obtenidos con simulaciones de dinámica de fluidos computacional (CFD). Debido a que las imágenes por RMN son capaces de proveer información espacialmente codificada, es posible obtener mapas de velocidad que permitan una comparación punto por punto con simulaciones CFD.

La técnica de MRI puede combinarse con otros métodos basados en principios de RMN, para medir cantidades adicionales tales como la concentración de especies químicas o diferentes propiedades asociadas a sistemas multifásicos. En la actualidad, la RMN es utilizada cada vez más para el estudio de reacciones químicas in-situ y en tiempo real, ya que permite estudiar la muestra de manera no invasiva y la señal de reactivos y productos pueden aislarse y cuantificarse [20, 21, 22, 23]. Típicamente, se espera que la distribución de los componentes químicos dentro de una mezcla de reacción tienda a la homogeneidad. Sin embargo, en sistemas alejados del equilibrio, es posible que se desarrollen gradientes de concentración. Los sistemas abiertos, como por ejemplo un reactor químico alimentado de forma continua, se mantienen lejos del equilibrio a través del flujo constante de reactivos y productos. Por otra parte, también pueden formarse gradientes de concentración en sistemas cerrados, a partir de una distribución inicialmente homogénea de reactivos. Esta situación se da en las celdas electroquímicas, donde pueden surgir gradientes en la concentración de especies electroactivas en las proximidades de cualquiera de los electrodos. Comprender la cinética de las reacciones electroquímicas y el transporte de especies electroactivas, es de suma importancia en el desarrollo de tecnologías electroquímicas en áreas como el almacenamiento de energía, y la prevención de corrosión.

En aquellas circunstancias en donde la distribución de reactivos, y/o la cinética de un sistema de reacción no es homogénea, resulta útil poder mapear y cuantificar espacialmente las especies químicas y su entorno físico. Esto se puede lograr mediante la adquisición de imágenes por RMN. Sin embargo, aunque esta técnica posee un enorme potencial

para el estudio in-situ de la movilidad y la distribución de especies químicas involucradas en sistemas electroquímicos, existen tan solo algunos ejemplos en los que se utilizan las imágenes por RMN para caracterizarlos. Esto se debe a los artefactos causados por la presencia de materiales metálicos, que pueden conducir a variaciones indeseables de radiofrecuencia y campos magnéticos [24]. Sin embargo, trabajos recientes han demostrado que es posible superar estos desafíos experimentales teniendo en cuenta la orientación del material metálico con respecto a los campos magnéticos empleados en RMN [25, 26], habilitando la técnica de MRI para el estudio de reacciones electroquímicas in-situ.

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar el transporte de las especies generadas en una reacción electroquímica bajo condiciones de flujo. En particular, nos interesa monitorear el desarrollo de una reacción en el interior de una celda de electrodo rotatorio, empleada comúnmente en experimentos de voltametría cíclica. Este tema ha sido caracterizado anteriormente mediante simulaciones numéricas del transporte de concentraciones químicas en el interior de la celda [27], pero hasta ahora la visualización de este proceso no ha sido abordado experimentalmente.

La implementación de la técnica de MRI para la caracterización de sistemas tanto monofásicos como bifásicos, implica tener un cierto conocimiento de la estabilidad de los mismos. Esto se debe a que la RMN es un método intrínsecamente lento para obtener mediciones. Esta característica es usualmente contrarrestada con los amplios beneficios de la técnica, pero sin embargo representa un problema para el estudio de sistemas que cambian rápidamente con el tiempo. En gran parte del trabajo de esta tesis, se implementan secuencias estándar basadas en el eco de espín [28] con las cuales se obtiene una muy buena resolución espacial pero no así temporal, debido a sus largos tiempos de adquisición. Dichas secuencias son ideales si el sistema bajo estudio es estable en el tiempo, ya que son altamente eficientes y robustas. Si la dinámica del fluido varía en el rango de los milisegundos, como es el caso de un sistema líquido|líquido en un régimen inestable, se deben implementar secuencias de imágenes conocidas como ultra-rápidas [29]. Las mismas, permiten alcanzar una resolución temporal del orden de unas decenas de milisegundos pero como resultado brindan imágenes con una baja resolución espacial. Aún así, estas secuencias han caracterizado exitosamente la dinámica de numerosos sistemas [30, 31, 32] y actualmente se implementan tanto en el campo clínico como el académico.

Una de las configuraciones más rápidas de adquisición de imágenes por RMN es la secuencia EPI (Echo Planar Imaging) [19]. La mayoría de las técnicas de velocimetría de RMN suelen combinar un período inicial de codificación de velocidad, seguido de un módulo de adquisición de MRI, en el que se puede emplear una técnica rápida o regular de imágenes, dependiendo del sistema bajo estudio. La secuencia EPI fue utilizada por primera vez por Firmin et al. en 1972 [33] para medir una sola componente del vector velocidad perpendicular al plano de la imagen. Estos experimentos fueron explorados más en profundidad por Kose, quien aplicó esta técnica a la visualización del flujo turbulento en tuberías circulares [34, 35]. En un trabajo posterior, Kose adquirió dos componentes de velocidad perpendiculares en un sólo experimento de excitación, para producir un mapa

de velocidad 2D de un flujo turbulento.

Si se desea adquirir un mapa de velocidad a lo largo de las tres componentes, a partir de un sólo experimento de excitación, normalmente la fase acumulada proporcional a la velocidad se acumula durante la secuencia de pulsos y luego se aísla en un procesamiento posterior siguiendo la acumulación de fase durante el tren de imágenes [36, 37]. Aunque esto no presenta un problema cuando se trabaja con bajas velocidades y aceleraciones, en sistemas que cambian rápidamente esto podría generar errores en los mapas de velocidad que no pueden ser corregidos. En esta tesis se explora la modificación de la secuencia estándar EPI codificada por velocidad, con el fin de minimizar los errores acumulados en la adquisición de mapas de velocidad en un sólo experimento de excitación.

En esta tesis se estudia el patrón de velocidades generado en celdas electroquímicas bifásicas conteniendo un sistema líquido|líquido, compuesto por agua (fase acuosa) y 1,2-dicloroetano (fase orgánica). Se aplican diferentes técnicas de velocimetría por RMN para la determinación del patrón de velocidades del sistema y se comparan los resultados obtenidos con simulaciones CFD y experimentos electroquímicos. Por otra parte, se estudia la influencia del patrón de velocidad generado en celdas electroquímicas en la cinética de una reacción electroquímica modelo. En particular, se explora la visualización del proceso de reacción en una celda de electrodo rotatorio en condiciones de flujo. Finalmente, se trabaja en la modificación de la secuencia EPI codificada por velocidad con el fin de minimizar los errores producidos en la adquisición de mapas de velocidad consecutivos en un sólo experimento de excitación.

Capítulo 2

Resonancia Magnética Nuclear

A finales de 1945, el trabajo de dos grupos de investigación encabezados por Bloch y Purcell, llevó a la creación de una nueva rama de la ciencia avocada al estudio de un fenómeno conocido como Resonancia Magnética Nuclear (RMN). En 1946, Purcell [38] observó por primera vez una absorción considerable de energía de radiofrecuencia por parte de una muestra sólida situada en un campo magnético. Por otro lado, el trabajo presentado por Bloch [39] demostró que aquellas sustancias irradiadas no solo absorbían sino que a su vez emitían ondas electromagnéticas a una frecuencia relacionada con la amplitud del campo magnético aplicado. Éstas fueron las primeras observaciones del fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear, por las cuales Bloch y Purcell recibieron el premio Nobel de Física en 1952. Desde entonces, la RMN se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas para el análisis químico, dando origen al campo de la espectroscopía por RMN. Años más tarde, en la década de 1970, los estudios realizados por Lauterur [17] y Mansfield y Grannel [18, 19] mostraron que al aplicar un campo magnético variable espacialmente, es posible determinar la posición del núcleo que está emitiendo. De esta manera, la RMN pudo ser utilizada para obtener información espacial del objeto bajo estudio, dando origen a la técnica que hoy se conoce como imágenes por RMN (MRI, por sus siglas en inglés). Por este descubrimiento, Lauterbur y Mansfield ganaron en 2003 el premio Nobel de Medicina.

En este capítulo se introducen las nociones básicas de RMN y de MRI, que luego serán utilizadas en los siguientes capítulos. Luego de una breve descripción del fenómeno de RMN, se explica el modelo semi-clásico de Bloch, el cual es de gran importancia para describir gran parte de los resultados de esta tesis. Por otra parte, se presentan las nociones básicas de MRI, como así también las diferentes técnicas de velocimetría por RMN. En particular, se pone especial énfasis en la descripción de secuencias de imágenes ultrarápidas que luego serán implementadas a lo largo de esta tesis.

2.1. Conceptos básicos de RMN

La RMN es un fenómeno físico que se basa en la propiedad cuántica de ciertos núcleos atómicos denominada *espín*. Cada núcleo con momento de espín \vec{I} no nulo posee un momento magnético $\vec{\mu}$, el cual está dado por:

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

donde \hbar es la constante de Planck y γ es la constante giromagnética característica del núcleo bajo estudio.

Si se tiene un núcleo con espín \vec{I} , el mismo puede adoptar cualquiera de los $2I + 1$ estados, en un intervalo entre $-I$ y I . En ausencia de un campo magnético externo todos los estados corresponden al mismo nivel de energía y por lo tanto se encuentran degenerados. Sin embargo, dicha degeneración se rompe si el núcleo está sujeto a la acción de un campo magnético externo \vec{B}_0 . Este efecto se conoce como efecto Zeeman y es el responsable del fenómeno de la RMN, ya que la diferencia de poblaciones entre estados vecinos es detectable.

Para aquellos núcleos con espín $I = 1/2$, como ser el átomo de hidrógeno, solo dos valores de energía son permitidos con una diferencia de energía:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0 \quad (2.2)$$

Un diagrama de los estados de energía para el átomo de hidrógeno es presentado en la Fig.2.1.

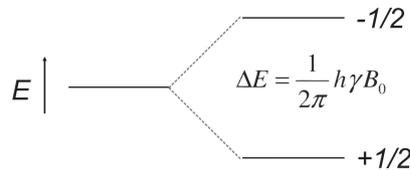


Figura 2.1: Diagrama esquemático de los estados de energía de 1H . El estado de energía más bajo se encuentra ligeramente más poblado.

La naturaleza de este fenómeno puede entenderse con más claridad al expresar el hamiltoniano de interacción entre el núcleo y el campo magnético externo \vec{B}_0 . El mismo se encuentra dado por,

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.3)$$

De aquí en adelante supondremos que el campo magnético \vec{B}_0 se encuentra siempre orientado a lo largo de la dirección z, por lo que el Hamiltoniano puede reescribirse como,

$$H_z = -\gamma \hbar \vec{B}_0 \vec{I}_z \quad (2.4)$$

con los siguientes autovalores de energía:

$$E_m = -\gamma m \hbar B_0, \quad (2.5)$$

donde m es el número cuántico magnético, el cual toma valores tal que $|m| \leq I$. De esta manera, se recupera la expresión para la diferencia de energía entre estados vecinos, dada por la ecuación 2.2. Por otra parte, la diferencia ΔE puede asociarse a una frecuencia $\omega_0 = \gamma B_0$, conocida como frecuencia de Larmor, la cual determina la frecuencia de resonancia de un espín bajo un cierto campo magnético.

Con el fin de obtener señal de RMN, se deben producir transiciones de un nivel a otro a través de la aplicación de un campo magnético oscilante \vec{B}_1 (campo de radiofrecuencia o rf) perpendicular al eje del campo estático B_0 .

$$\vec{B}_1(t) = B_1 (\cos(\omega t)\hat{x} + \text{sen}(\omega t)\hat{y}), \quad (2.6)$$

donde la amplitud máxima del campo de rf está denotada por B_1 .

De esta manera, aplicando el campo \vec{B}_1 por períodos cortos de tiempo, es posible perturbar el estado de equilibrio del sistema y a su vez detectar la respuesta del mismo. La forma en la cual el sistema de espines vuelve a su estado de equilibrio termodinámico brinda información acerca del sistema bajo estudio.

2.2. Modelo semi-clásico

Un modelo semi-clásico que ayuda a estudiar el efecto del campo de rf sobre la señal promedio de un sistema de espines, se describe en esta sección. Podemos considerar la magnetización neta \vec{M} de una muestra, como la suma de los momentos magnéticos individuales asociados a cada núcleo:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.7)$$

donde $\vec{\mu}_i$ representa el momento magnético asociado al i -ésimo núcleo del sistema. Bajo la acción de un campo magnético \vec{B}_0 , \vec{M} experimenta un torque de la forma:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0. \quad (2.8)$$

Esta última expresión describe el movimiento del vector magnetización bajo el campo \vec{B}_0 . Como B_0 se encuentra orientado con el eje z , la evolución temporal de la magnetización $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$ va a estar dada por:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x, \quad \frac{dM_z}{dt} = 0. \quad (2.9)$$

Si usamos la notación compleja para la magnetización transversal $M_+ = M_x + iM_y$, podemos escribir que

$$M_+ = |M_+| e^{-i\gamma B_0 t}. \quad (2.10)$$

Esta última ecuación nos dice que el vector magnetización \vec{M} experimenta un movimiento de precesión alrededor del eje z con una frecuencia $\omega_0 = \gamma B_0$ dada por la frecuencia de Larmor. Por simplicidad, no se incluyen en las ecuaciones anteriores términos relacionados a los efectos producidos por relajación. Los mismos se discuten en la sección 2.4.

Como se verá en la sección 2.3, el movimiento de la magnetización \vec{M} solo puede ser detectado en un plano perpendicular a \vec{B}_0 , es decir, en el plano $x - y$. La ecuación 2.8 nos dice entonces que para obtener información acerca de la magnetización de la muestra, la misma debe tener una componente transversal. Para esto, es necesario perturbar el vector magnetización del equilibrio, originalmente orientado en la dirección de \vec{B}_0 . Como fue explicado en la sección anterior, esto se logra aplicando un campo de radiofrecuencia \vec{B}_1 perpendicular a \vec{B}_0 , por cortos períodos de tiempo. A esto se le conoce como pulsos de rf.

Una representación matemática que ayuda a entender el efecto de un pulso de rf sobre la magnetización \vec{M} , es el sistema rotante. En este sistema de coordenadas el plano $x - y$ rota a una frecuencia angular ω_{rf} del pulso de radiofrecuencia. De esta manera, podemos reescribir la ecuación 2.10 como:

$$M_{+'} = |M_{+'}| \exp^{-i(\omega_0 - \omega_{rf})t} \quad (2.11)$$

donde $M_{+'}$ es la magnetización transversal en el sistema rotante. Si en cambio, el campo de rf se aplica en resonancia, es decir, con $\omega_{rf} = \omega_0$, el campo \vec{B}_1 permanece estacionario en el sistema rotante. Bajo estas condiciones, la aplicación de un pulso de rf rota la magnetización \vec{M} en un ángulo θ . El mismo depende de \vec{B}_1 de la forma:

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (2.12)$$

donde t_p es la duración del pulso de rf. De esta manera, es posible manipular la amplitud de \vec{B}_1 y la duración de t_p , con el fin de rotar el vector magnetización en un ángulo deseado. Si inicialmente la muestra se encuentra en equilibrio térmico, es decir, su vector magnetización \vec{M} se encuentra alineada con \vec{B}_0 , solo basta con rotar la magnetización en un ángulo de 90° para obtener señal de la misma. Este es uno de los experimentos más simples de RMN, denominado FID (Free Induction Decay) y se detalla en la siguiente sección.

2.3. Señal de RMN: Free Induction Decay (FID)

Luego de la aplicación de un pulso de excitación de 90° , el vector \vec{M} precesa libremente alrededor de la dirección z con la frecuencia de Larmor ω_0 . Por la Ley de Faraday este comportamiento induce una fuerza electromotriz (fem) en la bobina de RMN situada alrededor de la muestra y perpendicular a la dirección de \vec{B}_0 . La señal generada por este fenómeno se conoce como FID, la cual es amplificada y detectada por el espectrómetro.

En el sistema de laboratorio, se puede expresar la señal detectada como:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \cos(\Omega t) e^{-t/T_2^*} \\ M_y(t) &= M_0 \sin(\Omega t) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (2.13)$$

donde $\Omega = \omega_{rf} - \omega_0$ es la variación de frecuencia y T_2^* es la constante de decaimiento total de la magnetización transversal, el cual depende no sólo de la dinámica del sistema, sino también de las inhomogeneidades del campo \vec{B}_0 . La naturaleza de este decaimiento es explicado en mayor detalle en la sección 2.4.

La respuesta que se obtiene del espectrómetro está dada por una señal dependiente del tiempo $s(t)$, como puede observarse a la izquierda en la Fig. 2.2, donde la misma es detectada en resonancia $\omega_{rf} = \omega_0$. El espectro de RMN $S(\omega)$ puede obtenerse entonces, aplicando una Transformada de Fourier (FT - por sus siglas en inglés) a la señal dependiente del tiempo de la forma,

$$s(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.14)$$

en donde $s(\omega)$ ahora revela las diferentes frecuencias ω que están contenidas en la FID.

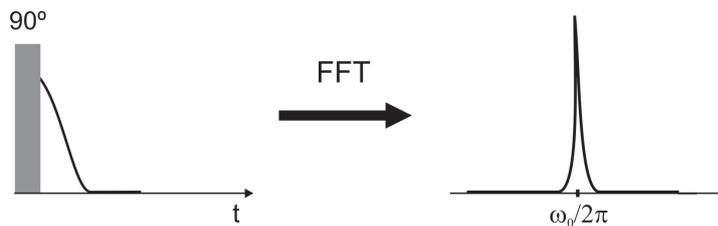


Figura 2.2: Secuencia de pulsos de RMN para detectar una Free Induction Decay (FID). La señal detectada luego de un pulso de rf de 90° , decae exponencialmente. El espectro se obtiene por medio de una Transformada de Fourier digital (FFT:Fast Fourier Transform).

En la práctica, la señal de RMN es digitalizada por un número finito de puntos N adquiridos cada un intervalo de tiempo denominado dwell-time (DW). Cuando los datos son digitalizados de esta manera, la frecuencia de muestreo dada por el tiempo DW , tiene asociada un ancho de banda de detección definido como $1/DW$ y conocido como Bandwidth (BW). A su vez la separación entre los puntos en el dominio de frecuencias es $1/NDW$. De esta manera, como la señal en función del tiempo es adquirida con un número finito de puntos, el espectro en frecuencias $s(\omega)$ se obtiene mediante una transformada de Fourier digital que no está definida como una integral en su representación ideal, sino como una sumatoria que se expresa como [40]:

$$s(n/NDW) = \sum_{m=-N/2}^{N/2-1} S(mDW) e^{-i2\pi mn/N} \quad (2.15)$$

donde la señal adquirida dependiente del tiempo es representada por $S(mDW)$. El panel derecho de la Fig. 2.2 muestra la parte real del espectro obtenido luego de aplicar una transformada de Fourier digital (FFT: Fast Fourier Transform).

2.4. Relajación

Como fue mencionado en las secciones anteriores, los pulsos de rf inducen transiciones entre los distintos niveles de energía del sistema, haciendo que las poblaciones se desvíen de sus valores de equilibrio. El proceso por el cual el sistema retorna a su estado inicial de equilibrio térmico se conoce como relajación.

Existen dos tipos de tiempos de relajación característicos. Uno de ellos se rige por la interacción entre el espín del núcleo y el ambiente térmico y se conoce como tiempo de relajación espín-red o longitudinal T_1 ; el segundo, se conoce como tiempo de relajación espín-espín o transversal T_2 , el cual se encuentra relacionado a la pérdida de coherencia de la magnetización transversal debido a interacciones entre espines.

Una breve descripción acerca de los diferentes mecanismos de relajación se da a continuación.

2.4.1. Relajación espín-red

En estado de equilibrio, el sistema de espines expuesto al campo estático \vec{B}_0 , determina una magnetización neta en la dirección del campo, que llamamos \vec{M}_0 . Si el sistema es perturbado mediante la aplicación de un pulso de rf, el tiempo característico que le toma a la magnetización en volver al valor M_0 , se denomina tiempo de relajación longitudinal T_1 . El mismo, describe el mecanismo por el cual el sistema de espines intercambia energía con el ambiente térmico. Este mecanismo de relajación puede describirse por la siguiente ecuación:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-(M_z - M_0)}{T_1} \quad (2.16)$$

donde M_z es la componente z del vector magnetización y T_1 es la constante de decaimiento de la componente axial de la magnetización. La solución a la ecuación 2.16 está dada por:

$$M_z(t) = (M_z(0) - M_0)e^{-t/T_1} + M_0 \quad (2.17)$$

donde se puede ver claramente que $M_z(t \rightarrow \infty) = M_0$. Por otra parte, la ecuación anterior nos dice que para $t = 5T_1$ la diferencia relativa entre M_z y M_0 es menor al 1 %, por lo que para $t > 5T_1$ se considera que el sistema se encuentra nuevamente en equilibrio .

Es importante recalcar, que la relajación espín-red está fuertemente relacionada con los movimientos moleculares de la muestra, debido a que el movimiento de cada espín genera un campo magnético local que interactúa con los espines vecinos. Es por esta

razón, que T_1 aumenta cuando se incrementan los movimientos moleculares y a su vez aumenta a mayor temperatura. Más aún, la relajación espín-red es sensible a la presencia de partículas paramagnéticas en el sistema.

Podemos decir que los átomos paramagnéticos son aquellos que poseen una estructura de banda de valencia que genera un momento dipolar permanente. En ausencia de interacciones externas, los momentos atómicos tienen una distribución aleatoria de orientaciones, mientras que cuando se aplica un campo magnético externo, estos tienden a alinearse con el mismo. Este movimiento genera un momento magnético neto con un correspondiente campo magnético que aumenta el campo local. Ya que el momento atómico es mucho más grande que el nuclear, el campo magnético local puede desviarse sustancialmente del valor del campo externo aplicado. En esta situación, los espines atómicos interactúan con los espines nucleares de los protones por medio de la interacción dipolar, lo que produce cambios en los tiempos de relajación.

Es posible expresar la dependencia del valor de T_1 con la presencia de iones paramagnéticos de la siguiente manera [41]:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{12\pi^2\gamma^2\eta N_{ion}\mu_{eff}^2}{5k_B T} \quad (2.18)$$

donde η es la viscosidad del medio, N_{ion} es el número de iones paramagnéticos por unidad de volumen, μ_{eff} el momento magnético de los iones, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. La ecuación 2.18 nos dice entonces, que $R_1 = \alpha N_{ion}$.

La constante de relajación T_1 puede ser cuantificada utilizando una variedad de métodos, los cuales han sido bien resumidos por Fukushima y Roeder [42]. Una de las secuencias de pulsos más utilizadas es la de Inversión-Recuperación. Un diagrama de la misma puede observarse en la Fig. 2.3. La secuencia emplea un pulso de 180° inicial, el cual invierte la magnetización a $t = 0$. Si previamente al pulso el sistema se encuentra en equilibrio térmico, se tiene: $M_z(0) = -M_0$. Transcurrido un tiempo de evolución τ , un pulso de 90° vuelve la magnetización al plano $x - y$ para ser detectada.

Reemplazando el valor de M_z a $t = 0$ en la ecuación 2.17 se tiene que la magnetización en la dirección z a tiempo τ está dada por:

$$M_z(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (2.19)$$

De esta forma, adquiriendo series de FIDs para diferentes valores de τ , es posible ajustar la ecuación 2.19 al decaimiento de la intensidad de señal y así obtener un valor para el tiempo de relajación T_1 . Para esto, antes de cada experimento, es importante que toda la magnetización longitudinal haya vuelto al equilibrio.

2.4.1.1. Secuencia Saturación Recuperación (SR)

Aunque la secuencia de Inversión-Recuperación es un método estándar en RMN, es posible medir el valor de T_1 utilizando una secuencia alternativa denominada Saturación-

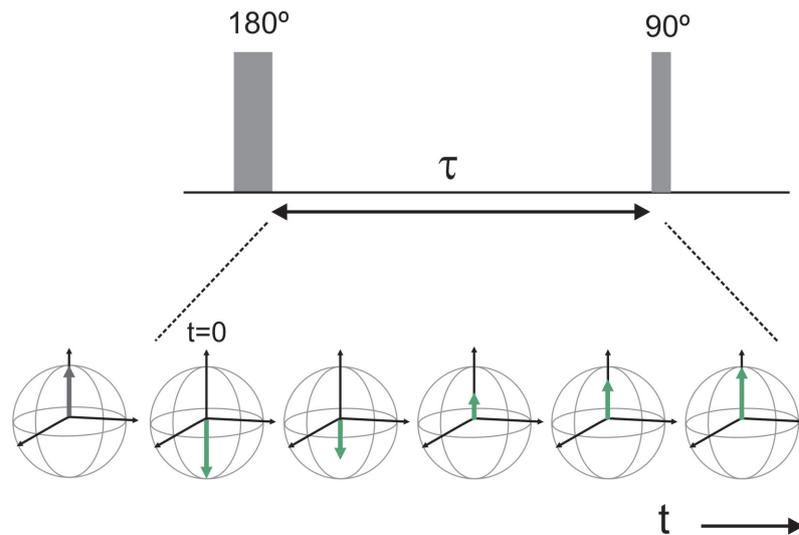


Figura 2.3: Secuencia de pulsos Inversión-Recuperación. Los vectores grises representan la magnetización antes del pulso, mientras que los vectores verdes indican la magnetización después del pulso.

Recuperación (SR). La misma, aplica inicialmente una serie de pulsos de 90° con el fin de desfasar la magnetización de forma tal que a $t = 0$, $\vec{M} = 0$. Posteriormente, de manera similar a la secuencia IR, se deja evolucionar la magnetización durante un tiempo τ y luego se detecta la misma en el plano $x - y$. La principal ventaja de este método, es que ya no es necesario que el sistema se encuentre en equilibrio previamente a la aplicación de la secuencia. Esto minimiza el tiempo de espera entre experimentos sucesivos. Si reemplazamos la condición inicial para la secuencia SR en la ecuación 2.19, obtenemos:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\tau/T_1}) \quad (2.20)$$

donde nuevamente es posible ajustar la intensidad de la señal para diferentes valores de τ y así determinar el valor del tiempo de relajación T_1 .

2.4.2. Relajación espín-espín

La relajación espín-espín o relajación transversal, es el proceso por el cual, un sistema de espines vuelve a su estado de equilibrio térmico debido a interacciones entre ellos mismos. Bajo la acción de un campo magnético externo, cada núcleo se encuentra expuesto a un campo magnético local influenciado por el movimiento de partículas vecinas. Como consecuencia, cada espín precesa a frecuencias de resonancia ligeramente distintas. Este comportamiento produce un desfase neto en el sistema responsable por la pérdida de magnetización en el plano $x - y$. La descripción fenomenológica de este proceso se puede expresar como:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.21)$$

cuya solución es,

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)e^{-t/T_2} \quad (2.22)$$

y donde T_2 es el tiempo característico que describe el decaimiento de la magnetización transversal causado por la relajación espín-espín.

Una fuente adicional de desfasaje entre espines es generada por las inhomogeneidades del campo magnético externo aplicado. En la práctica, es muy difícil lograr un campo perfectamente homogéneo y por lo tanto el desfasaje entre espines es acentuado. Generalmente, se denomina como T_2^* al tiempo característico que describe el decaimiento de la magnetización transversal debido a la relajación espín-espín influenciada por las inhomogeneidades de campo. El decaimiento T_2^* puede ser estimado por el ancho de línea en el dominio de frecuencias de una señal FID. De esta forma, T_2^* se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$T_2^* = \frac{1}{\pi\Delta\nu} \quad (2.23)$$

donde $\Delta\nu$ es el ancho del espectro a la mitad de la altura.

2.4.3. Ecos de Espín y secuencia CPMG

Las imperfecciones del campo magnético externo resultan en una distribución ΔB_0 , responsable de la pérdida de coherencia de la magnetización transversal. Para muchos de los experimentos de RMN, es importante maximizar el tiempo total disponible para la codificación de la señal y su posterior adquisición. Es por esta razón, que minimizar la influencia de las inhomogeneidades de campo sobre el decaimiento de la señal adquirida es de especial importancia. Una forma de solucionar este problema es implementando lo que se conoce como eco de espín.

Este fenómeno fue descubierto por Hahn en el año 1950, cuando observó que la pérdida de coherencia de la magnetización era reversible [28]. Si luego de un tiempo τ posterior a la aplicación de un pulso de excitación de 90° , se invierte la fase de los espines, se produce la refocalización de la señal al tiempo 2τ , como puede observarse en la figura 2.4.

La naturaleza del eco de espín puede apreciarse en más detalle siguiendo la evolución de la magnetización durante la secuencia de pulsos (Fig. 2.4). En equilibrio térmico, todos los espines de la muestra se encuentran alineados con el campo magnético externo en la dirección z . El primer pulso de rf, aplicado a lo largo de la dirección x , rota la magnetización al eje y . Luego del pulso, la magnetización transversal experimenta un desfasaje producto de las inhomogeneidades de campo (flechas naranja y verde). Si a un tiempo τ se invierten las fases de los espines mediante la aplicación de un pulso de 180° , el efecto producido por las inhomogeneidades de campo ahora producen la refocalización de la

señal luego de un tiempo 2τ . En el máximo del eco adquirido el desfase producido por las inhomogeneidades de campo es totalmente revertido.

La amplitud de la señal estará dada por la expresión:

$$M(\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}}. \quad (2.24)$$

De esta manera, midiendo el valor de la magnetización para diferentes valores de τ es posible obtener el valor de T_2 .

En sistemas que sólo experimentan interacción Zeeman, la secuencia de eco de espín no solo refocaliza los desfases producto de las inhomogeneidades de campo, sino también, el corrimiento químico y otras interacciones de espín. Es por esta razón, que esta secuencia es la base de las secuencias estándar en imágenes.

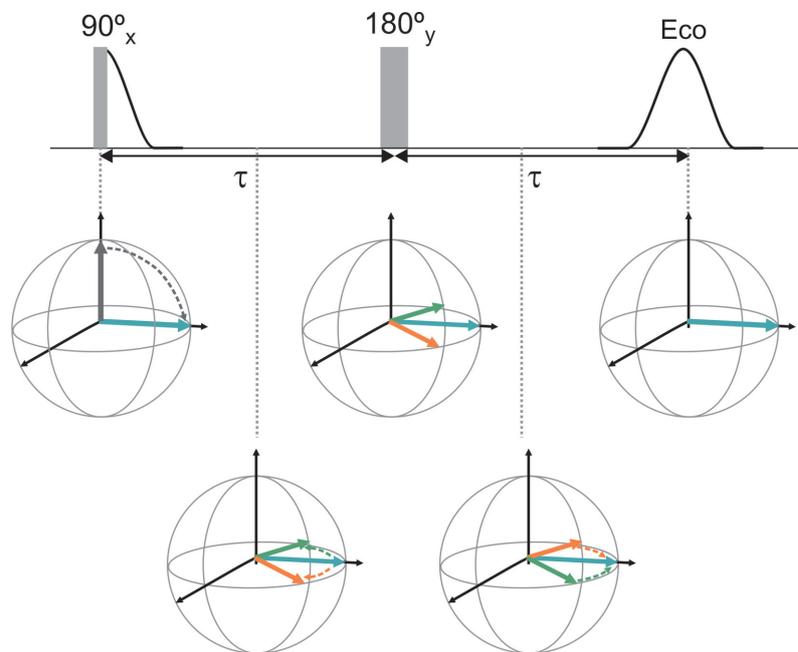


Figura 2.4: Secuencia de pulsos para la formación de un eco de espín junto con la correspondiente evolución del vector magnetización a lo largo de la secuencia. La inversión de las fases al tiempo τ permite la refocalización de la señal al tiempo 2τ .

2.4.3.1. Secuencia CPMG

Como fue mencionado en la sección anterior, la secuencia de espín eco permite determinar el tiempo de relajación T_2 . Esto es llevado a cabo en múltiples experimentos en donde se mide la atenuación de la señal para diferentes valores de τ (Fig. 2.4). Sin embargo, esta manera de medir T_2 asume que la inhomogeneidad de campo que siente una partícula durante el tiempo τ es constante. Si las moléculas se mueven ya sea por difusión o convección, no es posible una total refocalización de la señal a tiempo 2τ , resultando

en una pérdida de señal. Este problema es solucionado utilizando la secuencia CPMG [43, 44], la cual emplea un tren de pulsos de 180° de manera tal que la magnetización es continuamente refocalizada a lo largo de la secuencia. La fase con la que se aplican los pulsos es crucial, ya que si existen pequeños errores en los pulsos, estos se acumulan a lo largo del tren.

La implementación de un tren de pulsos de 180° con el fin de medir el tiempo de relajación T_2 fue por primera vez propuesta por H.Y. Carr y E.M. Purcell [43] en 1954. Sin embargo, una modificación a dicha secuencia fue introducida en 1958 por Meiboom y Gill [44], en donde se cambia la fase de los pulsos de 180° , por pulsos aplicados en la dirección y , con el fin de lograr una buena compensación. De estas dos contribuciones nace el nombre CPMG: Carr-Purcell-Meiboom-Gill.

Un esquema representativo de la secuencia CPMG estándar puede apreciarse en la Fig. 2.5. Los ecos se producen a los tiempos $t = 2n\tau$ y es por ello que se define el tiempo de eco como $t_E = 2\tau$, que es tiempo que separa a los pulsos de 180° . El tiempo de relajación T_2 puede ser determinado a partir de la atenuación de la señal a lo largo del tren de pulsos, la cual está dada por la siguiente expresión:

$$M_{x,y}(Nt_E) = M_0 e^{-Nt_E/T_2} \quad (2.25)$$

donde N es el número de ecos aplicado.

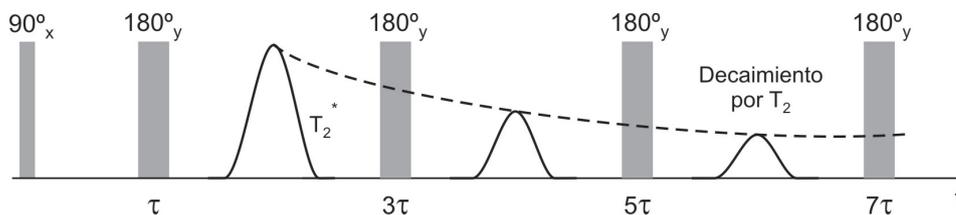


Figura 2.5: Secuencia de pulsos CPMG. Mediante la aplicación de un tren de pulsos de 180° la magnetización es refocalizada continuamente a lo largo de la secuencia a los tiempos $t = 2n\tau$.

2.5. Principios de MRI

Gran parte de esta tesis se centra en la adquisición de imágenes por RMN con el fin de brindar información acerca de la dinámica de fluidos del sistema. Los experimentos de imágenes en RMN son comúnmente conocidos como MRI (Magnetic Resonance Imaging). Mientras la espectroscopía por RMN brinda información del sistema a un nivel microscópico, las imágenes por RMN proporcionan información macroscópica del material bajo estudio. En particular, el uso de esta técnica para el estudio de la dinámica de fluidos, permite la investigación de fenómenos localizados que son de gran utilidad a diversos campos de aplicación.

Las imágenes dinámicas por RMN permiten obtener patrones de velocidad en medios opacos de forma no invasiva y en cualquier dirección. Esta herramienta permite estudiar

la dinámica de fluidos en numerosos sistemas, ya que utiliza el mismo fluido como agente de detección. Por otra parte, es capaz de medir el movimiento de flujo laminar y turbulento en geometrías altamente complejas en las que otras modalidades de medición (como ser Particle Tracking Velocimetry [12] y Laser Doppler anemometry [45]) no se pueden aplicar, ya que se basan en efectos ópticos o necesitan de partículas trazadoras para seguir la trayectoria del fluido. En particular las imágenes RMN pueden aplicarse al estudio de flujos de una o múltiples fases, como es explorado en esta tesis.

2.5.1. Gradientes de campo magnético

Los gradientes de campo magnético son una herramienta esencial para las imágenes por RMN. Para esto, se impone un campo magnético adicional a B_0 , generado por una bobina de gradiente que rodea la región de interés. El propósito del gradiente de campo es el de generar un campo estático no homogéneo, aunque de una manera conocida. En el capítulo 3 se encuentra detallada la bobina de gradientes utilizada en esta tesis.

En general un gradiente de campo magnético está dado por un tensor de rango 2:

$$\underline{\underline{G}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} & \frac{\partial B_x}{\partial y} & \frac{\partial B_x}{\partial z} \\ \frac{\partial B_y}{\partial x} & \frac{\partial B_y}{\partial y} & \frac{\partial B_y}{\partial z} \\ \frac{\partial B_z}{\partial x} & \frac{\partial B_z}{\partial y} & \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Si este campo magnético es pequeño en comparación con el campo estático $|\vec{r} \cdot \underline{\underline{G}}| \ll |\vec{B}_0|$, el tensor gradiente $\underline{\underline{G}}$ puede ser truncado a un vector gradiente \vec{G} , el cual contiene solo aquellos elementos del tensor alineados paralelamente al campo \vec{B}_0 ,

$$\vec{G} \approx \left(\frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_z}{\partial y}, \frac{\partial B_z}{\partial z} \right)^T = (G_x, G_y, G_z)^T. \quad (2.27)$$

Esta aproximación será adoptada ya que es válida para los casos que se presentan en esta tesis. Además, para el presente trabajo, sólo se consideran gradientes de campo constantes, que hacen que la intensidad del campo magnético sea linealmente dependiente de la posición a lo largo de la dirección del gradiente. En presencia de tal gradiente constante, la frecuencia de Larmor se convierte en una función de la posición espacial \vec{r} y puede escribirse como:

$$\omega_L(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r}. \quad (2.28)$$

donde \vec{r} es el vector posición $[xyz]$. Un ejemplo ilustrativo de cómo esta dependencia espacial de las frecuencias de resonancia es el principio básico de las imágenes por RMN, es presentado en la Fig. 2.6. Consideremos dos tubos de RMN que han sido llenados por un mismo fluido a diferentes alturas. Si ambos tubos son colocados bajo la acción de un campo magnético homogéneo B_0 en la dirección z y se mide un espectro de RMN, como resultado se obtendrá un sólo pico asociado a la frecuencia característica del núcleo

excitado. Si en cambio, se aplica un gradiente de campo constante a lo largo de la dirección x , G_x , la frecuencia de resonancia será dependiente de la posición espacial de la muestra $\omega_L = \gamma(B_0 + G_x x)$, y el espectro de RMN exhibirá la proyección de la densidad de la muestra a lo largo del eje del gradiente, lo que equivale a una imagen en una dimensión.

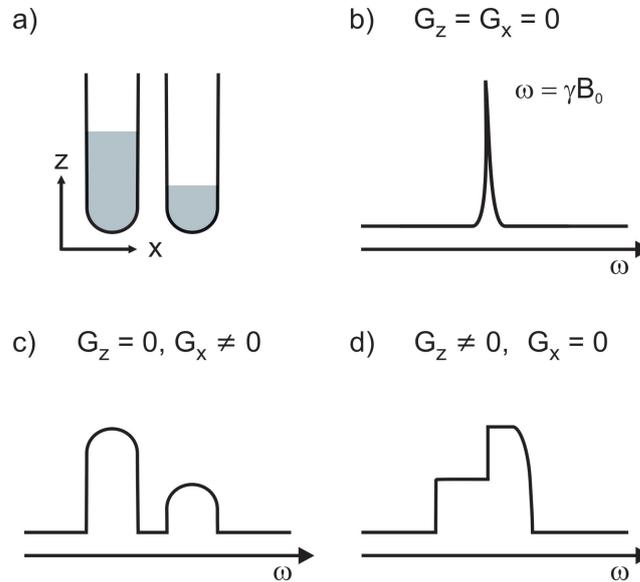


Figura 2.6: Principios básicos de codificación en frecuencias. a) Dos tubos de RMN son llenados por un mismo fluido a diferentes alturas. b) Bajo la acción de un campo magnético constante, se observa un sólo pico en el espectro de RMN, asociado a la frecuencia de resonancia de los espines de la muestra. Si en cambio se aplica un gradiente de campo magnético en la dirección c) x o d) z la distribución en frecuencias exhibe la proyección unidimensional de los objetos a lo largo de la dirección en la cual el gradiente fue aplicado.

La cantidad de gradientes necesarios para realizar una imagen depende de cuántas dimensiones se desee codificar, un gradiente para una imagen 1D, dos para una 2D y tres para una imagen 3D.

Suponiendo una imagen 3D, la señal que se obtiene en el sistema rotante tiene la forma:

$$S(\vec{G}, t) = \int \int \int \hat{\rho}(\vec{r}) e^{i\gamma \vec{G} \cdot \vec{r} t} d\vec{r}, \quad (2.29)$$

donde $\hat{\rho}(\vec{r})$ es la distribución de densidad de espín y $d\vec{r}$ es utilizado para representar la integración volumétrica.

Mansfield y Grannell [18] reconocieron que esta ecuación es de la forma de una transformada de Fourier. Ellos introdujeron el concepto de espacio \vec{k} el cual se ha transformado en una herramienta estándar para las imágenes y que está definido como:

$$\vec{k} = \frac{\gamma \vec{G} t}{2\pi}. \quad (2.30)$$

Substituyendo la ecuación 2.30 en la expresión que teníamos para la señal, se obtiene:

$$S(\vec{k}) = \int \int \int \hat{\rho}(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.31)$$

en donde se observa claramente que \vec{k} y \vec{r} pertenecen a espacios recíprocos. De esta manera es posible obtener $\hat{\rho}(\vec{r})$ mediante una Transformada de Fourier de $S(\vec{k})$:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \int \int \int S(\vec{k}) e^{-i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (2.32)$$

Por lo tanto, realizando un muestro del espacio \vec{k} , es posible obtener un mapa de densidad de espines, en otras palabras una imagen, mediante la aplicación de una transformada inversa de Fourier. Es preciso notar, que las ecuaciones 2.31 y 2.32, no tienen en cuenta los efectos producidos por relajación, los cuales influyen fuertemente en la intensidad de la imagen, generando así un contraste.

Por otra parte, es necesario tener en cuenta que la imagen obtenida a partir de la Ec. 2.32 es compleja: la magnitud de la señal presente en cada píxel está dada por el módulo de la imagen, mientras que el argumento contiene información de la fase acumulada por los espines.

2.5.2. Codificación de la imagen y espacio k

Como se mencionó anteriormente, la señal de RMN sólo se puede muestrear a una dada velocidad durante un periodo de tiempo finito. Por lo tanto, es necesario adquirir la señal $S(k)$ en un espacio \vec{k} discreto. Para esto, se muestrea en el espacio \vec{k} el mismo número de coeficientes de Fourier que son necesarios para la transformación y por lo tanto, comúnmente se adquieren imágenes con una grilla de $2^N \times 2^M$, aunque no es estrictamente necesario. La imagen es reconstruida mediante una transformada de Fourier digital al igual que para un espectro de RMN [46, 47].

Como el espacio \vec{k} es el recíproco del verdadero espacio, el campo de visión (FOV: Field Of View) de una imagen está determinado por el espaciamiento entre puntos adyacentes en el espacio \vec{k} . Si el incremento en el muestreo del espacio \vec{k} es demasiado largo y por lo tanto el FOV es demasiado pequeño para la muestra que se está estudiando, se produce la violación al teorema de Nyquist-Shannon [48] y se produce lo que se conoce como *aliasing*. Cuando esto sucede, la señal de afuera del FOV aparece en el lado apuesto de la imagen, la cual se confunde con la señal que efectivamente corresponde a esa posición. Este efecto de plegado impone un límite al mínimo FOV de las imágenes de RMN.

El concepto de espacio \vec{k} , introduce una unidad que depende linealmente de los parámetros \vec{G} y t en la dirección del gradiente (Ec. 2.30). Esto significa que el espacio de las fases puede ser recorrido ya sea variando la duración del gradiente aplicado o la amplitud del mismo. De esta manera, existen dos métodos para codificar la información espacial en

MRI: la **codificación en frecuencia**, o de lectura, en donde se varía t a amplitud \vec{G} constante y la **codificación de fase**, en donde la amplitud de \vec{G} es variable a tiempo constante. Como se explica a continuación.

2.5.3. Codificación en frecuencia y Eco de gradiente

El eco de gradiente constituye una forma de muestreo del espacio k , en donde una línea de la grilla (ver Fig.2.8b) del espacio \vec{k} es adquirida mediante codificación en frecuencia. El concepto de eco de gradiente puede ser esquematizado como se muestra en la Fig.2.7, donde la magnetización es inicialmente desfasada debido a la presencia de un gradiente y luego es refocalizada y vuelta a desfasar mientras se adquiere la señal cada un cierto intervalo de tiempo. El primer gradiente introduce una fase negativa que es refocalizada en la mitad del gradiente subsiguiente, en ese punto, la fase acumulada es nula. Este eco que se genera debido a la aplicación de dos gradientes opuestos, se puede hacer coincidir con el eco de espín y así los errores debido a inhomogeneidades de campo son minimizados. Combinando estos dos conceptos es posible obtener una imagen 1D.

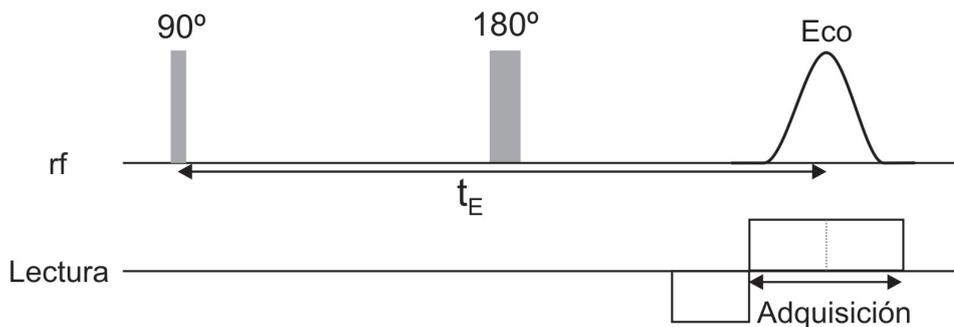


Figura 2.7: Secuencia de pulsos del eco de gradiente. Mediante esta secuencia es posible la adquisición de una línea del espacio \vec{k} , formando así una imagen 1D. Dado que la señal se adquiere en presencia de un gradiente, a este se le denomina gradiente de lectura.

2.5.4. Codificación en fase

El esquema presentado en la Fig. 2.7 muestra la adquisición de una imagen 1D por RMN. Si en cambio se desea obtener una imagen 2D, es necesario incorporar otro gradiente aplicado en una dirección ortogonal al gradiente de lectura. Aplicando un gradiente por un período de tiempo fijo se imparte un desfasaje que será proporcional a la posición en la dirección de aplicación del gradiente. Para un determinado valor del gradiente se adquiere la señal de RMN y luego el valor del gradiente cambia a otro, y nuevamente la señal es adquirida en un experimento subsiguiente. A esta forma de muestrear el espacio \vec{k} , se conoce como codificación en fase. Combinando el accionar de estas dos maneras de recorrer el espacio k , es posible obtener una imagen 2D. La secuencia de pulsos estándar para la adquisición de una imagen 2D es presentada en la Fig. 2.8 junto con el correspondiente

muestreo de una línea del espacio \vec{k} . La aplicación simultánea de los gradientes de fase y el primer gradiente de lectura, definen un punto en el espacio de las fases (flecha negra Fig. 2.8.b) y luego la línea de la grilla es adquirida simultáneamente a la aplicación del gradiente de lectura (flecha amarilla). Para recorrer otra línea del espacio \vec{k} se debe esperar entre 3 y $5T_1$ que el sistema retorne a su estado de equilibrio. Variando sucesivamente el valor del gradiente de fase, se cubre la región deseada del espacio \vec{k} .

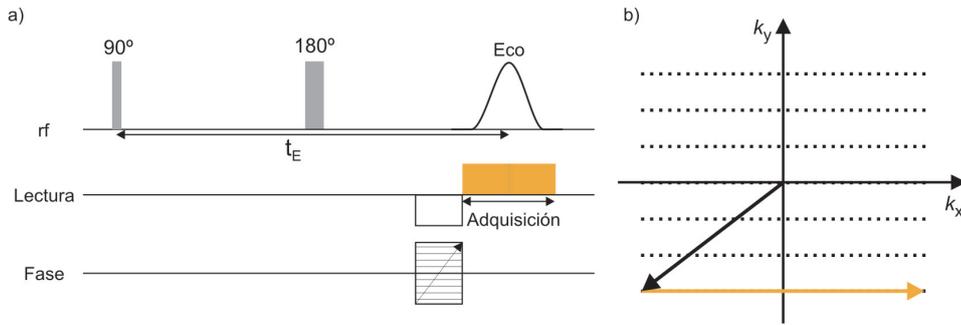


Figura 2.8: Secuencia de pulsos eco de espín utilizada para adquirir una imagen 2D.

Los FOVs de las imágenes adquiridas combinando estas dos codificaciones están dados por el incremento en el espacio recíproco \vec{k} y se pueden escribir como [47]:

$$FOV_l = \frac{2\pi}{\gamma G_l t_l} \quad (2.33)$$

en la dirección de lectura, y:

$$FOV_f = \frac{2\pi}{\gamma \Delta G t_f} \quad (2.34)$$

en la dirección de fase, donde G_l es la intensidad del gradiente utilizado en la dirección de lectura, ΔG es el incremento en la intensidad de gradiente en la dirección de fase y t_f es la duración de dicho gradiente. Existen otras secuencias de pulsos para codificar una imagen pero esta configuración es la más básica y robusta, y por otra parte, la más implementada en esta tesis.

La resolución de la imagen está dictada por la relación de Fourier entre el espacio real y espacio \vec{k} (o espacio inverso) y está dado por:

$$\Delta r_{l,f} = \frac{1}{2k_{l,f}^{max}}, \quad (2.35)$$

por lo que las resoluciones en la dirección de lectura y de fase, pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta r_l = \frac{FOV_l}{n_l} = \frac{2\pi}{\gamma G_l t_l n_l}, \quad (2.36)$$

donde n_l está dado por el número de puntos adquiridos a lo largo de la dirección de lectura, y

$$\Delta r_f = \frac{FOV_f}{n_f} = \frac{2\pi}{\gamma \Delta G t_f n_f}. \quad (2.37)$$

donde n_f está dado por el número de pasos en amplitud de gradiente, a lo largo de la dirección de fase.

Existen límites en la resolución espacial a la hora de codificar una imagen, por un lado la relación señal-ruido proveniente de un volumen del espacio y por otro lado el límite tecnológico está dado por la intensidad máxima de los gradientes que el equipo posea.

2.5.5. Selección en el espacio

Hasta ahora, se ha asumido que los pulsos de rf afectan a todos los espines de la muestra por igual. En la práctica, esto es llevado a cabo mediante la aplicación de pulsos de corta duración (y por lo tanto de amplio ancho de banda) y alta potencia, los que comúnmente se conocen como pulsos *hard*. En algunas situaciones, se requiere excitar solamente una cierta parte de la muestra bajo estudio. Esto es llevado a cabo mediante la aplicación de pulsos denominados *soft* en conjunto con la aplicación de un gradiente de campo magnético. Los pulsos *soft* se caracterizan por tener una potencia relativamente baja y una duración larga, tal que sólo aquellos espines situados en un cierto rango de frecuencias $\Delta\omega_s$ sean excitados. Para un gradiente constante de *slice* aplicado por ejemplo en la dirección x , el ancho de la tajada excitada está dado por:

$$\Delta x = \frac{\Delta\omega_s}{\gamma G_s}, \quad (2.38)$$

donde G_s es el gradiente aplicado simultáneamente con el pulso para seleccionar la región del espacio.

La forma de la tajada excitada puede ser controlada por la forma del pulso. Por ejemplo, si se quiere excitar una tajada rectangular debe aplicarse un pulso con forma de Sinc, ya que su transformada de Fourier es lo más parecido a un rectángulo. En esta tesis se han utilizado tanto pulsos Sinc como así también pulsos Gaussianos cuya transformada de Fourier es a su vez una función Gaussiana.

2.5.6. Contraste en Imágenes por RMN

Como se mencionó anteriormente, las imágenes por RMN poseen la flexibilidad de manipular la señal de la muestra de muchas maneras, lo que lleva a numerosos mecanismos de contraste. Dicha flexibilidad surge de la dependencia de la señal con los parámetros inherentes a la secuencia de pulsos de imágenes y a parámetros relacionados al sistema bajo estudio. Los mecanismos de contraste más básicos se basan en la densidad de espines, y las diferencias de T_1 y T_2 entre diferentes sustancias. En esta sección nos vamos a centrar en dos formas de generar contraste: *contraste por densidad de espines* y *contraste por relajación*.

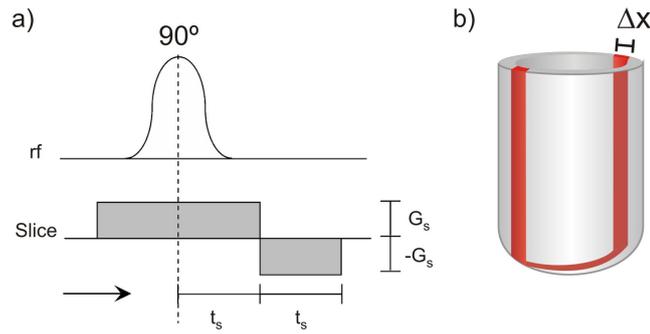


Figura 2.9: Selección de una tajada en el espacio. a) Gradientes de Slice aplicado simultáneamente a un pulso de excitación de 90° . b) Fluido entre dos tubos concéntricos. Si el gradiente de slice se aplica en la dirección x , se excitará una tajada de espesor Δx dado por la Ec. 2.38.

La expresión estándar para la intensidad de señal de una imagen, en una posición \vec{r} , está dada por:

$$S(t_E) = \rho_0(\vec{r})(1 - e^{-T_R/T_1(\vec{r})})e^{-t_E/T_2(\vec{r})} \quad (2.39)$$

donde se asume que la secuencia utilizada para la adquisición de la imagen es la de eco de espín, descrita en la Fig. 2.8. Los tiempos t_E y T_R , son los tiempos de eco y de repetición respectivamente, asociados a la secuencia de pulsos.

Podemos de esta manera, expresar el contraste entre dos sustancias A y B como,

$$C_{AB} = S_A(t_E) - S_B(t_E) \quad (2.40)$$

2.5.6.1. Contraste por densidad de espines

Con el fin de obtener un contraste basado principalmente en la densidad de espines, la dependencia con T_1 y T_2 de la señal debe ser minimizada. Para esto, se debe cumplir que:

$$t_E \ll T_{2,A,B} \Rightarrow e^{-t_E/T_2} \rightarrow 1, \quad (2.41)$$

$$T_R \gg T_{1,A,B} \Rightarrow e^{-T_R/T_1} \rightarrow 0, \quad (2.42)$$

De esta manera, se puede expresar el contraste entre ambas sustancias como:

$$\begin{aligned} C_{AB} &= (\rho_{0,A} - \rho_{0,B}) - \rho_{0,A} \left(e^{-T_R/T_{1,A}} + \frac{t_E}{T_{2,A}} \right) \\ &+ \rho_{0,B} \left(e^{-T_R/T_{1,B}} + \frac{t_E}{T_{2,B}} \right) + \mathcal{O} \\ &\simeq \rho_{0,A} - \rho_{0,B} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Por lo tanto, bajo esta aproximación el contraste no depende de T_R o t_E , sino simplemente de la diferencia de densidades entre ambas sustancias. Es decir que, para generar

un contraste por densidad de espines, debe asegurarse que T_R sea mucho mas grande que la mayor componente de T_1 y t_E mucho más corto que el tiempo T_2 más pequeño.

2.5.6.2. Contraste por Relajación

Para generar un contraste debido a efectos de relajación, se debe cumplir que los tiempos característicos de la secuencia sean comparables a los tiempos de relajación del sistema.

Con el fin de acentuar un contraste por T_1 en la imagen, se deben minimizar los efectos producidos por T_2 . Para esto, se debe emplear un tiempo t_E tal que:

$$t_E \ll T_{2A,B} \Rightarrow e^{-t_E/T_2} \rightarrow 1. \quad (2.44)$$

y por lo tanto, se obtiene la siguiente expresión para el contraste:

$$\begin{aligned} C_{AB} &= S_A(t_E) - S_B(t_E) \\ &\simeq \rho_{0,A}(1 - e^{-T_R/T_{1,A}}) - \rho_{0,A}(1 - e^{-T_R/T_{1,A}}), \quad t_E \ll T_{2A,B} \\ &= (\rho_{0,A} - \rho_{0,B}) - (\rho_{0,A}e^{T_R/T_{1,A}} - \rho_{0,B}e^{T_R/T_{1,B}}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

Con el fin de optimizar dicho contraste para un dado valor de T_R , es posible derivar $C_{A,B}$ con respecto a T_R y de esta forma obtener el tiempo de repetición óptimo:

$$T_{R_{opt}} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_{0,B}}{T_{1,B}}\right) - \ln\left(\frac{\rho_{0,A}}{T_{1,A}}\right)}{\left(\frac{1}{T_{1,B}} - \frac{1}{T_{1,A}}\right)}. \quad (2.46)$$

Análogamente, si se desea generar un contraste por T_2 , el tiempo t_E debe ser comparable a T_2 para lograr una atenuación significativa de la señal. Al igual que en el contraste por densidad de espines, los efectos producidos en la señal debido a la relajación longitudinal deben ser minimizados, es decir:

$$T_R \gg T_{1A,B} \Rightarrow e^{-T_R/T_1} \rightarrow 0. \quad (2.47)$$

en esta aproximación entonces, el contraste va a estar dado por:

$$C_{A,B} = \rho_{0,A}e^{-TE/T_{2,A}} - \rho_{0,B}e^{-t_E/T_{2,B}} \quad (2.48)$$

Finalmente, de la misma manera que en el contraste por T_1 , es posible encontrar un t_E tal que el contraste sea máximo:

$$T_{E_{opt}} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_{0,B}}{T_{2,B}}\right) - \ln\left(\frac{\rho_{0,A}}{T_{2,A}}\right)}{\left(\frac{1}{T_{2,B}} - \frac{1}{T_{2,A}}\right)}. \quad (2.49)$$

2.6. Medición de flujo por RMN

2.6.1. Codificación de velocidades en imágenes por RMN

Una de las grandes ventajas de RMN es el amplio espectro de información que puede detectar. Además de la posición espacial de los espines, la RMN puede producir mediciones cuantitativas de flujo. La ventaja de codificar velocidad por RMN es que no necesita ninguna alteración del flujo ya que solo utiliza la señal proveniente de los núcleos excitados (^1H por ejemplo) del fluido, y se pueden utilizar medios no transparentes, lo cual es una ventaja sobre los métodos ópticos.

La determinación de la velocidad en un experimento de RMN recae en la incorporación de gradientes bipolares [49]. Para entender la base de este tipo de mediciones, consideremos dos gradientes de igual intensidad \vec{G}_{vel} y duración δ pero aplicados en dirección opuesta separados por un tiempo Δ como se ve en la Fig. 2.10a. En ausencia de flujo, el primer gradiente desfasará los espines en la dirección de aplicación del mismo, cuya fase acumulada será perfectamente refocalizada por el segundo gradiente. Si, ahora existe algún movimiento coherente de los espines en la dirección del gradiente, el desfasaje debido al primer gradiente no será perfectamente cancelado por el segundo, y la fase remanente tendrá información de la velocidad de los espines [50]. Este desfasaje debido al desplazamiento molecular está presente en el argumento de la señal adquirida en el dominio de frecuencias. Cabe destacar, que la aplicación de un par de gradientes bipolares es análogo a aplicar dos pulsos de gradiente, antes y después de un pulso de 180° , como se puede apreciar en la Fig.2.10b. Sin embargo, si los pulsos de rf no son perfectos, es decir, si el campo de rf B_1 no es perfectamente homogéneo, el pulso de 180° puede acarrear errores en la codificación de la fase proporcional a la velocidad.

Ahora nos centramos en el caso particular de una imagen por RMN codificada por velocidad. Para ello, un par de gradientes de velocidad (Fig.2.10) es aplicado previamente a la adquisición de la imagen, de forma tal que cada pixel posea información de la velocidad de los espines en ese voxel. Formalmente, la señal de MRI puede ser reescrita como:

$$S(\phi, t) = \int \int \int \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-i\phi} d\vec{r}, \quad (2.50)$$

donde la fase de la señal está dada por:

$$\phi = \gamma \vec{r} \int \vec{G}(t) dt + \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} \int t \vec{G}(t) dt + \dots \quad (2.51)$$

El primer término representa la fase de la dependencia de la posición utilizada para la codificación espacial, mientras que el segundo término de esta ecuación es proporcional a la velocidad y es el que será utilizado para su codificación. Existen términos de mayor orden como por ejemplo el relacionado con la aceleración pero son despreciables comparados con los dos primeros en las aplicaciones que se mencionarán.

Por ejemplo, la fase introducida por un gradiente aplicado en la dirección z se puede escribir como:

$$\phi = \int_0^{\delta} \gamma G_{vel}(t) z(t) dt. \quad (2.52)$$

Para el caso de los pulsos de gradiente bipolares que se muestran en la Fig. 2.10, la fase que se imparte a la señal es:

$$\phi = \gamma G_{vel} \left[\int_0^{\delta} z(t) dt - \int_{\Delta}^{\Delta+\delta} z(t) dt \right] \quad (2.53)$$

ya que tanto γ como G_{vel} son constantes.

Evidentemente, si los núcleos están estáticos la fase total acumulada es cero ya que la posición $z(t)$ no varía. Sin embargo, si los núcleos se están moviendo con una velocidad estacionaria v , la fase neta se puede escribir como [51, 52] :

$$\phi = \gamma \delta \Delta G_{vel} v. \quad (2.54)$$

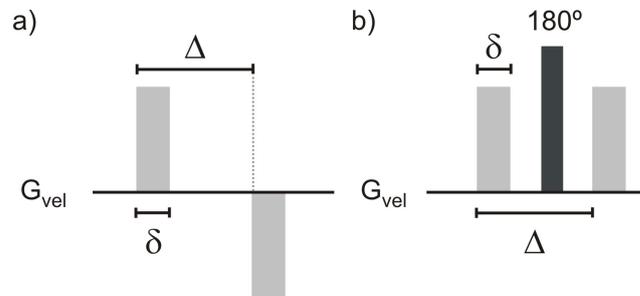


Figura 2.10: (a) Par de gradientes bipolares para codificar velocidad utilizados en los experimentos de RMN. Análogamente, es posible aplicar dos pulsos de gradiente antes y después de un pulso de 180° para impartir una fase proporcional a la velocidad en los espines de la muestra (b). Si los pulsos de rf no son perfectos (B_1 inhomogéneo) esto puede acarrear errores en la codificación de velocidades durante los experimentos.

De esta manera, anteponiendo un par de gradientes bipolares a una secuencia de imagen por RMN, cada elemento de la misma tendrá información tanto de la velocidad como de su posición espacial. El mapa de velocidad a lo largo de una dirección en particular se obtiene calculando la diferencia de fase de una imagen de referencia medida sin gradientes de velocidad y una segunda imagen con los pulsos de gradientes bipolares a lo largo de la dirección espacial deseada. Una resta de las respectivas fases píxel por píxel permite la cuantificación de las velocidades por medio de la Ec. 2.54 donde la velocidad de los núcleos contenida en un elemento de volumen o voxel, es considerada como estacionaria. Al realizar esta resta, la fase debida a la posición es cancelada y solo sobrevive la correspondiente a la velocidad. Un mapa de velocidades vectorial 3D puede ser obtenido midiendo los mapas de velocidad para las tres dimensiones. Por lo tanto, se necesitan 4 imágenes: una referencia y una por cada dirección ortogonal.

Limitaciones

El equipamiento empleado para los experimentos de RMN define un límite en las velocidades que pueden ser codificadas por MRI. En la siguiente sección se detalla el instrumental experimental utilizado durante el desarrollo de esta tesis.

En primer lugar, las velocidades mínimas que pueden medirse en un experimento se encuentran limitadas por la máxima amplitud de gradiente (1 T/m) alcanzada por los amplificadores de corriente. Por otra parte, para una correcta codificación de las velocidades, las partículas no deben moverse considerablemente durante el tiempo de adquisición de la imagen, es decir, deben desplazarse menos de la longitud de un pixel. Esto claramente limita las velocidades máximas que pueden detectarse. De la misma manera, si previamente a la adquisición de la imagen se selecciona una dada porción de la muestra mediante un gradiente selectivo, se debe poner especial cuidado en que las partículas no abandonen el volumen seleccionado desde el momento de excitación hasta su detección, es decir, hasta la adquisición de la imagen.

El tiempo total de adquisición de un mapa de velocidad (imagen de referencia e imagen codificada por velocidad) depende de la secuencia de imágenes utilizada. Si consideramos la configuración estándar para obtener una imagen 2D dada por la secuencia Eco de Espín (Fig.2.8), el tiempo de adquisición de una imagen bidimensional depende del tiempo de repetición T_R entre experimentos. Recordemos que para obtener una imagen 2D $m \times n$, se deben realizar n experimentos variando secuencialmente el valor del gradiente de fase. El tiempo T_R empleado va a depender del tiempo T_1 del sistema estudiado. En particular para una muestra de agua destilada bajo un campo magnético de 7 T, el tiempo de relajación longitudinal $T_1 \sim 3$ s, por lo que se debe esperar un tiempo $T_R = 5T_1 = 15$ s hasta que la magnetización vuelva a su estado de equilibrio.

La secuencia Eco de Espín es una de las configuraciones más robustas en MRI pero a su vez es una de las técnicas más lentas de adquisición de imágenes. Esto limita su aplicación al estudio de flujos que se mantienen estables durante el proceso de adquisición de la imagen. En los siguientes capítulos se emplea dicha secuencia para el estudio de la dinámica de fluidos dentro de celdas electroquímicas. Para ello, típicamente se adquieren imágenes con una resolución moderada de 0.313 mm x 0.313 mm. El tiempo de repetición depende del sistema bajo estudio, pero para los sistemas estudiados en esta tesis varía desde $T_R = 500$ ms hasta 20 s.

En la tabla 2.1 se presentan las principales ventajas y desventajas del uso de la secuencia Eco de Espín para la codificación de velocidades. Para dicha tabla se supone la adquisición de un mapa de velocidad (imagen de referencia + imagen codificada por velocidad) con una resolución moderada de 0.313 mm x 0.313 mm.

2.6.2. Propagador de velocidad

Como fue visto en la sección anterior, es posible obtener un desfase proporcional a la velocidad de los espines aplicando un par de gradientes bipolares. Siguiendo el mismo principio de las imágenes por RMN, se puede obtener una distribución de las velocidades

Cuadro 2.1: Resumen de las principales características de la secuencia Eco de Espín aplicada a la adquisición de mapas de velocidad. Se supone la adquisición de un mapa de velocidad (imagen de referencia + imagen codificada por velocidad) con una resolución moderada de 0.313 mm x 0.313 mm.

Secuencia	Adquisición mapa de velocidad	Velocidad	Comentarios
Eco de Espín	1-85 minutos	5 mm/s - 25 cm/s	Lenta adquisición, pero aplicable a un gran rango de tiempos de relajación. Adecuada para el estudio de sistemas con tiempos T_2 y T_2^* cortos. El tiempo de adquisición de la imagen disminuye a medida que T_1 disminuye ($T_R = 500$ ms - 20 s). Es posible obtener imágenes con una alta resolución espacial. Demasiado lenta para capturar comportamientos transitorios.

del sistema mediante la aplicación de una transformada inversa de Fourier de la señal. A dicha distribución se le conoce comúnmente como *propagador de velocidad*.

Análogamente al espacio de las fases \vec{k} utilizado en MRI, se puede introducir el concepto de un espacio \vec{q} recíproco, que depende únicamente del desplazamiento de los espines al tiempo δ :

$$\vec{q} = \frac{\gamma \vec{G}_v \delta}{2\pi} \quad (2.55)$$

En la Fig. 2.11 se muestra la secuencia estándar para la medición de propagadores de velocidad por RMN. La misma se basa en la implementación de un eco de espín que permite la refocalización de la señal al tiempo t_E . Con el fin de generar un desfase proporcional al desplazamiento de la partículas, se aplican dos gradientes de velocidad antes y después del pulso de refocalización. Experimento a experimento se varía la intensidad de los gradientes aplicados recorriendo así el espacio de las fases \vec{q} .

Análogamente al FOV asociado a las imágenes por RMN, podemos definir el FOF (field of flow) como la máxima velocidad que es posible codificar en los experimentos. El mismo puede expresarse de la siguiente manera:

$$FOF = \frac{1}{q_{inc} \Delta} = \frac{2\pi}{\gamma G_{v,inc} \delta \Delta} \quad (2.56)$$

donde $G_{v,inc}$ es el incremento en la intensidad de gradiente.

Stejskal [53] demostró que si la aproximación de pulsos cortos es válida ($\delta \ll \Delta$), el movimiento durante la aplicación de los gradientes es despreciable, y por lo tanto es posible caracterizar los desplazamientos moleculares utilizando el formalismo del propagador $\bar{P}(\vec{R}, t)$. El mismo está definido como la probabilidad de que una partícula se desplace una distancia \vec{R} en un tiempo t , y puede ser descrito mediante la siguiente expresión:

$$\bar{P}(\vec{R}, t) = \int \rho(\vec{r}) P(\vec{r} | \vec{r} + \vec{R}, t) d\vec{r} \quad (2.57)$$

donde $P(\vec{r} | \vec{r} + \vec{R}, t)$ es la probabilidad condicional de que una partícula que se encontraba en la posición \vec{r} se desplace a la posición $\vec{r} + \vec{R}$ en un tiempo t y $\rho(\vec{r})$ es la densidad

de espines del sistema.

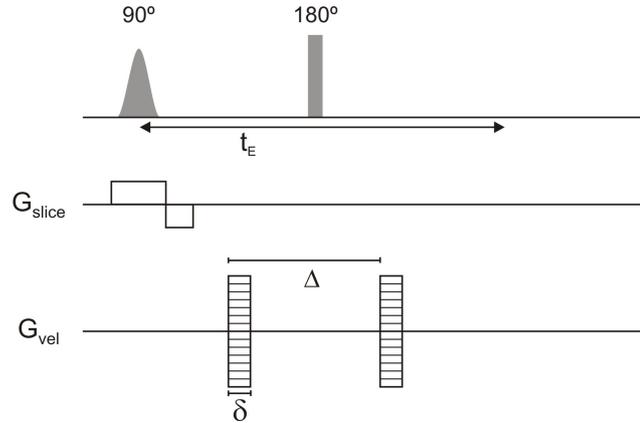


Figura 2.11: Secuencia de pulsos PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo) utilizada para medir propagadores de velocidad en una dada dirección. Como se puede observar se varía la intensidad del gradiente de velocidad G_{vel} N veces lo cual permite recorrer el espacio q de las fases.

Debido al movimiento de las partículas, la densidad de espines detectada en los experimentos de RMN va a estar modulada por la probabilidad de que un dado espín, inicialmente situado en la posición \vec{r} , se desplace a una \vec{r}' . De esta manera, podemos escribir la intensidad del eco como: [40]

$$E(\vec{g}, \Delta) = \int \rho(\vec{r}) P(\vec{r} | \vec{r}', t) \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r}' - \vec{r}]) d\vec{r}' d\vec{r} \quad (2.58)$$

donde puede observarse que el término $\exp(i\vec{q} \cdot [\vec{r}' - \vec{r}])$ obedece a la atenuación causada por el desplazamiento de las partículas. Utilizando la definición de propagador dada en la Ec. 2.57, podemos reescribir:

$$E(\vec{g}, \Delta) = \int \bar{P}(\vec{R}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) d\vec{R}. \quad (2.59)$$

La Ec. 2.59 expresa claramente que $E(\vec{g}, \Delta)$ y $\bar{P}(\vec{R}, t)$ se encuentran relacionados mediante una transformada de Fourier. De esta manera, repitiendo la secuencia descrita en la Fig. 2.11 para diferentes valores de intensidad de gradiente, es posible obtener el propagador $\bar{P}(\vec{R}, t)$. Los propagadores de flujo son de gran utilidad en el estudio de sistemas de flujo complejos, ya que a diferencia de las mediciones basadas en un sólo incremento en la codificación de la velocidad (que revelan sólo la velocidad promedio sobre el tiempo de codificación Δ), presentan la distribución completa de velocidades presentes en el sistema. En los capítulos posteriores de esta tesis se emplean los mismos para la caracterización de la dinámica de fluidos dentro de celdas electroquímicas.

2.7. Equipamiento

2.7.1. Imán superconductor

Muchos de los experimentos de RMN requieren un campo homogéneo que puede ser generado utilizando imanes permanentes, electroimanes o imanes superconductores. Una de las ventajas de utilizar estos últimos es que se puede lograr una mayor intensidad de campo magnético. En este tipo de imanes el campo magnético se genera con una bobina hecha de material superconductor que debe mantenerse a una temperatura muy baja, para lo cual es sumergida en Helio líquido. A presión atmosférica, la temperatura de ebullición del He es aproximadamente 4.22 K y para minimizar las pérdidas por evaporación de He líquido, el termo que lo contiene debe aislarse térmicamente del exterior. Para lograr una mayor eficiencia, los imanes se construyen con una serie de cámaras concéntricas. La cámara central contiene el imán a 4.2 K y se encuentra rodeada por una cámara de vacío. Cubriendo todo esto, se coloca una cámara fría que contiene nitrógeno líquido, cuya temperatura de ebullición es de 77.3 K, y luego una segunda cámara de vacío a temperatura ambiente, 300 K. Los experimentos realizados a campo alto en esta tesis fueron llevados a cabo en un imán Bruker con un campo de 7.05 T, operando con una consola Kea2 (Magritek GmbH) que corresponde a una frecuencia de ^1H de 300 MHz (Fig. 2.12a).

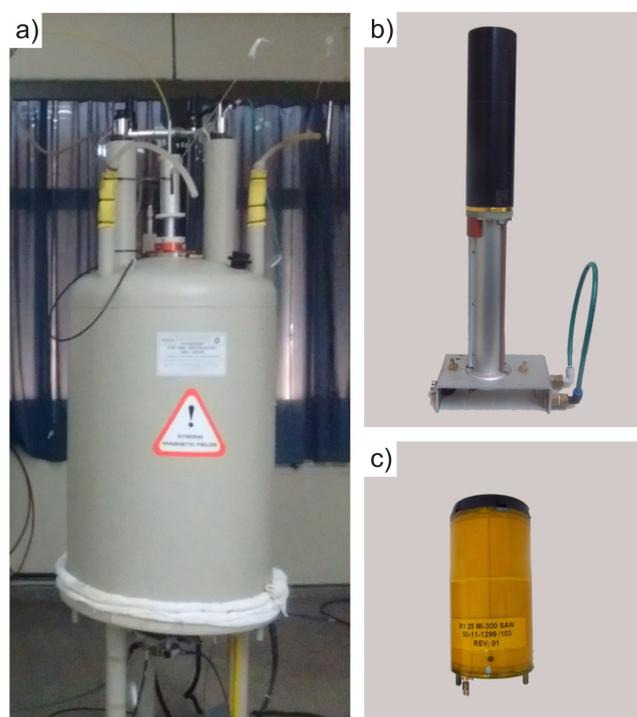


Figura 2.12: a) Imán superconductor Bruker de 7 T (300 MHz para ^1H), b) bobinas de gradientes con las cuales se pueden aplicar gradientes en tres direcciones ortogonales y c) bobina tipo birdcage para la excitación y detección de la señal.

2.7.2. Sistema de imágenes

Las imágenes de RMN recaen en la aplicación de gradientes externos para llevarlas a cabo. Para hacer uso de los gradientes a campo alto se utiliza un cabezal de microimágenes marca Bruker que permite aplicar un gradiente máximo de 1.5 T/m en tres direcciones ortogonales en forma independiente como se puede ver en la Fig. 2.12b. Estos gradientes son refrigerados con agua a 20°C utilizando una bomba LAUDA. Los amplificadores de corriente utilizados para controlar los gradientes son Techtron LVC 5050 y permiten generar un máximo de gradiente de 1 T/m. Para generar los campos de rf, tanto de excitación como de detección se utilizó una bobina tipo *birdcage* de diámetro interno 25 mm, ver Fig. 2.12c. Esta bobina, Bruker GmbH, tiene una longitud aproximada de 37 mm. El amplificador de corriente utilizado para excitar la muestra es TOMCO y permite un máximo de 100 W de potencia. Por lo tanto dos bobinas son necesarias, una *birdcage* para excitar la muestra y otra para aplicar los gradientes externos.

Este tipo de bobinas *birdcage* es muy utilizada en MRI ya que la muestra puede ingresar por su eje longitudinal y los campos que produce son extremadamente homogéneos en todo su volumen. La desventaja que tiene si se la compara con un solenoide de las mismas dimensiones es que, a igual corriente, produce un campo B_1 con intensidad de $\frac{1}{3}B_{1Sol}$, lo que implica que los pulsos de rf deben ser más largos que para un solenoide. Para las diversas aplicaciones se mencionarán los parámetros utilizados, que pueden no ser los mismos para todos los casos, pero en general los pulsos rectangulares tienen una duración $t_p = 250 \mu s$ y los gaussianos $t_p = 600 \mu s$. En todas las aplicaciones la duración se mantiene constante, de manera de excitar un ancho espectral constante, y se varía la atenuación para lograr los pulsos deseados.

2.7.3. Diseño sistema de transmisión de rotaciones

Gran parte del trabajo de esta tesis involucra la caracterización de la dinámica de fluidos en diversos sistemas, en particular, en el interior de celdas electroquímicas en donde se genera un flujo convectivo. Es por esta razón que era necesario diseñar un sistema capaz de generar rotaciones en la muestra, situada en la bobina de detección.

Generalmente para el estudio de sistemas similares, como por ejemplo en una celda Couette en donde es posible estudiar las propiedades reológicas de un dado material por RMN, se utiliza un sistema generador de rotaciones que se puede obtener comercialmente (*Rheo-NMR accessory*). Como dicho equipamiento no se encontraba disponible para el desarrollo de esta tesis, se diseñó y construyó el sistema de transmisión que puede observarse en la Fig. 2.13. El mismo consiste de un sistema mecánico que opera con un motor trifásico de 0.5 HP con control digital externo. El sistema permite trabajar en un amplio rango de frecuencias de rotación (1-50 rotaciones por segundo) gracias a un sistema de poleas conectado a la salida del motor, el cual permite reducir la velocidad en un factor 5 (2.13a). Esto permitió trabajar a bajas frecuencias de rotación sin perder potencia en la salida del motor. Las Fig. 2.13.b,c, muestran imágenes de las líneas de transmisión uti-

lizadas para llevar las rotaciones hacia el interior del superconductor. Las rotaciones se transmiten a la celda mediante una línea de transmisión compuesta por dos secciones, una horizontal que va desde el motor hasta la parte superior del imán y un eje vertical que alcanza la bobina de detección, y el cual fue construido imitando el diseño del kit comercial. Por otra parte, el control digital externo que regula la frecuencia de rotación del motor, se encuentra su vez conectado al espectrómetro de RMN. Esto permite controlar el inicio de las rotaciones mediante un comando en la secuencia de pulsos.

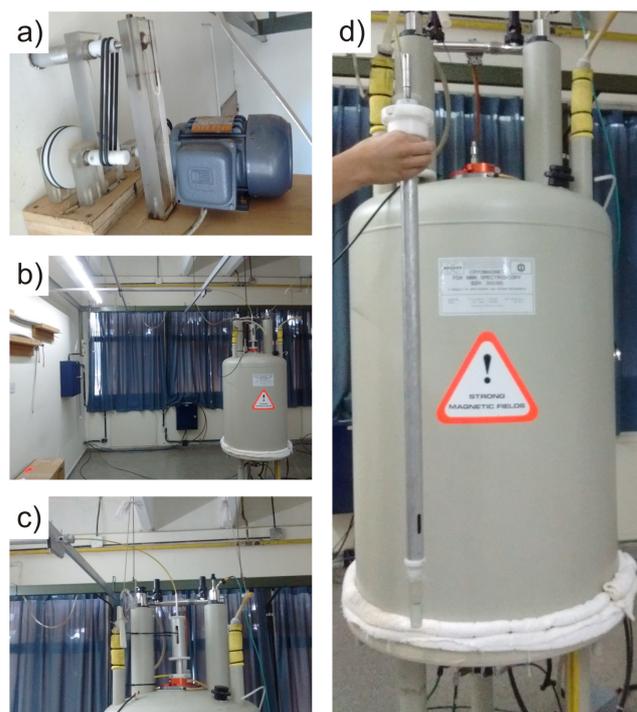


Figura 2.13: Sistema de transmisión de rotaciones diseñado e implementado durante esta tesis. (a) Las rotaciones son generadas por un motor trifásico situado en una habitación contigua al superconductor, en donde además se observa un sistema de poleas conectado a la salida del motor, el cual permite reducir la velocidad en un factor 5. Las rotaciones se transmiten a la muestra mediante una línea de transmisión compuesta por dos secciones: una horizontal que va desde el motor hasta la parte superior del imán (imágenes (b) y (c)) y una vertical que alcanza la bobina de detección.

2.7.4. Software

Los espectrómetros Kea utilizan el software llamado Prospa que se puede utilizar tanto para la adquisición de los datos de RMN y MRI como para su procesamiento. El software trae incorporadas algunas pocas secuencias estándar tanto de RMN como de imágenes. A partir de ello, fue necesario el desarrollo de todas las secuencias utilizadas durante la tesis y que se mencionarán en los capítulos correspondientes. Como así también los macros

necesarios para ejecutar diferentes secuencias a lo largo del tiempo, como por ejemplo para seguir el proceso de reacción detallado en el capítulo 4. Para el procesamiento de datos de algunos de los experimentos, se utilizó el programa MATLAB, el cual fue empleado además para simular la señal de RMN, como se verá en el capítulo 5. Dichas simulaciones fueron realizadas para estudiar el efecto del movimiento del sistema durante la aplicación de diferentes secuencias de pulsos.

Capítulo 3

Caracterización de la hidrodinámica en celdas electroquímicas

3.1. Introducción

En este capítulo se estudia la dinámica de fluidos dentro de celdas electroquímicas en donde se genera un flujo convectivo. En particular, es de especial interés a esta tesis, la caracterización de sistemas bifásicos, en donde dos soluciones electrolíticas inmiscibles desarrollan una interfaz, comúnmente conocidos como sistemas líquido|líquido. El uso de celdas electroquímicas en el estudio de sistemas bifásicos ha sido ampliamente utilizado en la caracterización de procesos tales como la transferencia de iones a través de una interfaz líquido|líquido, bajo la acción de un flujo convectivo [54, 55, 56, 57, 58]. Este tipo de procesos de transferencia de carga son inherentes a una amplia variedad de campos, tales como catálisis de transferencia de fase o electro-catálisis. Por otra parte, las características biomiméticas que proporciona un sistema bifásico permite caracterizar el transporte a través de membranas celulares, incluyendo sistemas de administración de fármacos [59, 8, 60].

Muchas de las aplicaciones anteriormente mencionadas, implican el uso de una celda particular cuya configuración es similar a la de un electrodo de disco rotatorio (RDE). En estos dispositivos, dos soluciones electrolíticas inmiscibles se colocan en diferentes compartimentos de la celda conectados por una pequeña sección circular, mientras se induce un flujo convectivo en uno de los compartimentos. Esto produce que la señal electroquímica detectada se vea influenciada por el patrón de flujo del sistema. De esta manera, para obtener un correcto modelado de la respuesta electroquímica, es necesario conocer la hidrodinámica del sistema. Comúnmente el problema es abordado desde la dinámica de fluidos computacional (CFD), la cual permite generar simulaciones a partir de la resolución numérica de las ecuaciones que gobiernan la dinámica del fluido. Sin embargo, un cierto conocimiento del sistema es necesario, ya que la exactitud y validez de los resultados depende fuertemente de las constantes físicas involucradas y de las condiciones de contorno. Las imágenes dinámicas por RMN han sido ampliamente utilizadas para el estudio

de sistemas en el ámbito intrustrial, químico y clínico [61, 62, 1, 63, 64, 65]. Más allá que la resolución alcanzada es mucho menor a aquella obtenida utilizando técnicas ópticas, las imágenes por RMN poseen la ventaja de ser totalmente no invasivas, ya que se utiliza el mismo fluido como agente detector.

En este capítulo se estudiará el patrón de flujo generado en celdas electroquímicas bifásicas utilizando técnicas de velocimetría por RMN. Para esto, se comenzará caracterizando el patrón de flujo en una celda Couette. Luego se pasará a estudiar una de las configuraciones más simples de una celda electroquímica, que es la de electrodo rotatorio o celda RDE. Finalmente se estudiará hidrodinámica de un sistema líquido|líquido situado en una celda bifásica.

3.2. Patrones de velocidad en una celda Couette

El patrón de velocidad observado en una celda electroquímica bajo la acción un flujo convectivo, comparte ciertas similitudes con aquel encontrado en una celda Couette. Varios estudios se han centrado en la caracterización del patrón de velocidad dentro de este dispositivo con el fin de recoger información reológica de fluidos complejos, como micelas de gusano [66] y suspensiones coloidales líquidas iónicas [67]. Por otra parte, varios trabajos han logrado estudiar la formación de flujos secundarios en una celda Couette utilizando técnicas de velocimetría por RMN [68]. Este dispositivo consta de dos cilindros coaxiales, los cuales giran a una dada velocidad angular albergando un fluido de interés en su interior (Fig. 3.1). Las geometrías de cilindros concéntricos de alta precisión fueron construidas por primera vez independientemente por Mallock [69] y Couette [70], con fines viscométricos. Su objetivo era medir la viscosidad del agua o del aire. Actualmente, el flujo producido entre cilindros concéntricos es estudiado rutinariamente en experimentos de reología. El objetivo de dichos experimentos es relacionar cambios observados a nivel macroscópico con variaciones a nivel microscópico en la estructura del material. Por otra parte, las inestabilidades de flujo producidas en este dispositivo, hacen del mismo un sistema de interés para disciplinas relacionadas a la dinámica de fluidos.

Dados dos cilindros de altura H , radio interior R_i , radio exterior R_o y $d = R_o - R_i$, es sabido que si la relación de aspecto $\Gamma \equiv H/d$ es grande y se cumple la condición de no deslizamiento, existe una solución analítica para un flujo puramente azimutal, conocido comúnmente como flujo Couette ('Couette flow'):

$$v_{\theta}^{CF} = Ar + \frac{B}{r} \quad (3.1)$$

con

$$A \equiv -\frac{(R_i/R_o)^2\Omega_i - \Omega_o}{1 - (R_i/R_o)^2}, \quad B \equiv -\frac{\Omega_i - \Omega_o}{1 - (R_i/R_o)^2}R_i^2 \quad (3.2)$$

donde $\Omega_{i,o}$ son las frecuencias de rotación del cilindro interno y externo, respectivamente.

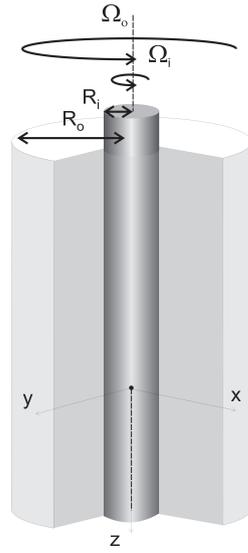


Figura 3.1: Representación esquemática de una celda Couette. Ambos cilindros de radios r_i y r_o pueden rotar a una dada frecuencia Ω_i y Ω_o respectivamente.

Si observamos la ecuación 3.1, podemos ver que cuando ambos cilindros giran a una misma frecuencia angular $\Omega = \Omega_{i,o}$, se obtiene una expresión lineal para la velocidad azimutal, dada por:

$$v_{\theta}^{CF} = \Omega r \quad (3.3)$$

Mientras que, si se mantiene el cilindro exterior estático ($\Omega_o = 0$) la velocidad posee la siguiente dependencia con la posición radial:

$$v_{\theta}^{CF} = \frac{\Omega_i R_i^2}{r} \frac{(R_o^2 - r^2)}{(R_o^2 - R_i^2)} \quad (3.4)$$

Es necesario notar que este comportamiento solamente se da para un pequeño rango de frecuencias de rotación. En 1923, Taylor [71] demostró teóricamente y experimentalmente, que se producía una inestabilidad en el fluido cuando la velocidad angular del cilindro interior Ω_i superaba un valor crítico Ω_c . Bajo estas condiciones, el flujo presentaba un patrón conocido como Taylor Vortex Flow (TVF). Este régimen se caracteriza por la presencia de pares de vórtices toroidales co-rotantes, que se repiten periódicamente a lo largo de la dirección axial (Fig. 3.2a). Generalmente, este patrón de flujo es caracterizado mediante una serie de constantes adimensionales:

- $\Gamma = L/d$ es el cociente entre el largo de la celda y el gap d generado por ambos cilindros.
- $\eta = R_i/R_o$ es el cociente entre los radios de los cilindros.
- λ dada por la longitud de periodicidad de los vórtices.

Por otra parte, el flujo de TVF puede ser descrito por los números de Reynolds y de Taylor del sistema. El número de Reynolds (Re) es un número adimensional utilizado comúnmente en el estudio de la dinámica de fluidos con el fin de caracterizar el comportamiento de un dado flujo. Este número relaciona la viscosidad, velocidad y dimensión de la cavidad que contiene al fluido y predice si el flujo será laminar (número de Reynolds ≤ 2000) o turbulento (> 2000). Para el caso particular de una celda Couette podemos definir el número de Reynolds asociado al cilindro interno (Re_i) o externo (Re_o) como:

$$Re_{i,o} = R_{i,o}(R_o - R_i)\Omega_{i,o}/\nu \quad (3.5)$$

donde ν es la viscosidad del fluido. La Fig. 3.2b exhibe la gran variedad de patrones de flujo generados para diferentes valores de números de Reynolds tanto del cilindro interno (Re_i) como del externo (Re_o). Es importante notar, que si ambos cilindros poseen el mismo número de Reynolds, es decir, ambos rotan a la misma velocidad angular, no se generan inestabilidades en el fluido sin importar el valor del número de Reynolds de los mismos.

Por otra parte, el número adimensional de Taylor da información acerca de la relación entre las fuerzas centrífugas (generadas por la rotación del cilindro interior) y la viscosidad, de manera similar al número de Reynolds, pero específico a la geometría de la celda Couette. El número de Taylor que surge de la solución del problema de estabilidad lineal para un dispositivo Taylor-Couette con un cilindro exterior estacionario [72, 73], está dado por:

$$Ta = \frac{2\eta^2(R_o - R_i)^4}{1 - \eta^2} \left(\frac{\Omega}{\nu} \right)^2 \quad (3.6)$$

Varias expresiones pueden encontrarse en la literatura, no siempre equivalentes. Para valores más altos que un valor crítico Ta_c , aparecerán los vórtices de Taylor característicos del régimen de TVF. Si además, se aumenta progresivamente la frecuencia de rotación del cilindro interior (y por lo tanto se incrementa Ta), se generan numerosos patrones de flujos. En la Fig.3.2b se presenta un mapa de estabilidad que infiere el amplio número y tipos de flujo obtenidos experimentalmente para un dispositivo de Taylor-Couette para $\eta = 0,883$ [74], donde a su vez, es importante destacar la gran gama de estudios tanto teóricos como experimentales que se han realizado sobre estos flujos [75, 76].

En esta sección nos enfocaremos en la caracterización de los patrones de flujo producidos bajo el régimen de flujo de Couette y de TVF, mediante la adquisición de mapas de velocidad y propagadores de flujo. Especificaciones acerca de la celda, la muestra y parámetros de las secuencias de pulsos de RMN empleados en los experimentos, pueden encontrarse en la subsección experimental detallada al final de esta sección.

3.2.1. Mapas de velocidad

Con el fin de estudiar los patrones de velocidad generados en una celda Couette, se adquirieron mapas de velocidad por RMN para una mezcla de agua/glicerol empleando la

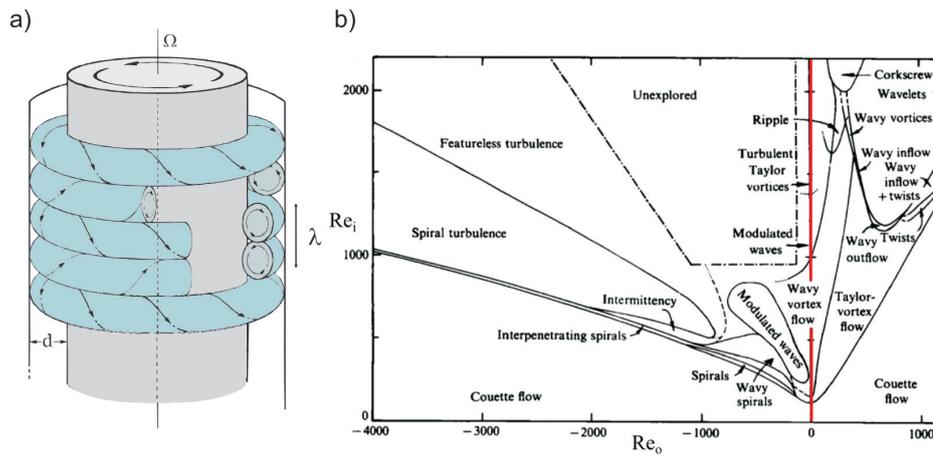


Figura 3.2: (a) Diagrama esquemático del patrón de flujo característico del régimen de TVF (Taylor Vortex Flow). Pares de vórtices co-rotantes se producen periódicamente a lo largo de la dirección axial de la celda Couette. (b) Diagrama experimental de estabilidad de los flujos que surgen en un dispositivo Couette de $\eta = 0.883$ en función del número de Reynolds del cilindro interior Re_i y del número de Reynolds del cilindro externo Re_o [74].

secuencia de eco de espín descrita en la Fig.2.8. En esta configuración, el cilindro exterior se deja estacionario mientras se hace girar el cilindro interior a una dada frecuencia Ω .

En las Figs. 3.3.b,c se presentan los mapas V_Z y V_X para $\Omega = 31.4$ Hz, correspondientes a un plano $Z - Y$ de 3 mm de espesor. El plano seleccionado en los experimentos se muestra en azul en la Fig.3.3a. Como se puede observar, aquellas velocidades perpendiculares al plano $Z - Y$ (V_X), corresponden a la componente azimutal de la velocidad del sistema, mientras que aquellas dadas a lo largo de las direcciones Y y Z se encuentran asociadas a las componentes radiales y axiales, respectivamente. Los mapas adquiridos para la mezcla de agua/glicerol muestran un patrón de flujo unidimensional. El mapa V_Z exhibe intensidades mínimas, las cuales se encuentran dentro del nivel del ruido, por lo que son asignadas a velocidad cero. Por otra parte, el mapa V_X presenta un patrón de velocidad el cual depende de la posición en el eje Y (Fig. 3.3b). Podemos notar que las velocidades a lo largo del eje X son negativas para el lado derecho de la celda y viceversa. Esto se debe a las partículas que entran y salen del plano seleccionado durante las imágenes, obedeciendo el sentido de rotación del cilindro. En la Fig.3.3d se compara un perfil unidimensional de V_X a lo largo del eje Y , con la expresión teórica para la velocidad azimutal en el régimen de flujo de Couette (3.4). Como es posible apreciar en la figura, ambos perfiles se encuentran en excelente concordancia. Finalmente, la falta de inestabilidades en las velocidades en la dirección Z , junto con la dependencia de V_X con Y , nos dice que el fluido se encuentra en el régimen de flujo de Couette, determinado por la ecuación 3.4.

El diagrama descrito en la Fig.3.2b, indica que para $Re_o = 0$ (línea roja), existe un número de Reynolds crítico asociado al cilindro interior, en donde el fluido pasa del régimen de flujo de Couette al régimen de TVF. La Fig.3.4a-c. presenta los mapas de velocidad

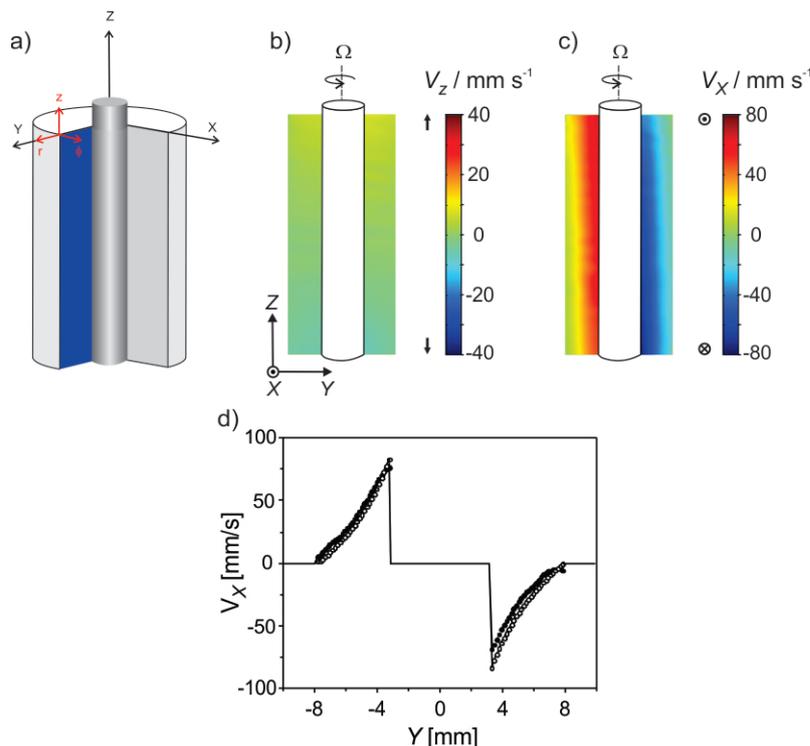


Figura 3.3: Mapas 2D de velocidad para una mezcla de agua y glicerol en el interior de una celda Couette para una frecuencia de rotación $\Omega = 31.4$ Hz. Se puede observar que el patrón de flujo no muestra señales de inestabilidad, mientras se observa el patrón característico de un flujo Couette.

a lo largo de las direcciones Z, Y, X , cuando se aumenta la frecuencia de rotación del cilindro interior a $\Omega = 62.8$ Hz, resultando en un número de Reynolds del fluido de $Re = 66$. De los mapas de velocidad adquiridos, se puede apreciar claramente la presencia de una inestabilidad de flujo en el sistema, correspondiente al régimen de TVF. Las principales características estructurales del flujo de TVF pueden identificarse claramente en los mapas adquiridos. El mapa V_Z muestra el movimiento circulante de los vórtices, con series de velocidades negativas y positivas alternantes. En las regiones entre vórtices las velocidades a lo largo de la dirección Z son varias veces más pequeñas que en el interior del vórtice, revelando las bajas propiedades de mezclado de este flujo. La variación periódica de V_Z con respecto a la posición en la dirección axial, corresponde a la longitud de onda del par de vórtices λ . La Fig. 3.4d muestra el perfil de velocidad V_Z para $Y \sim R_i$. Como se puede observar, los pares de vórtices son altamente simétricos con una periodicidad promedio de $\lambda = 11.2$ mm. De esta manera la adquisición de mapas de velocidad por RMN pueden ser implementados para obtener información acerca de la forma de los vórtices y de la simetría del patrón de flujo. Por otra parte, el mapa de velocidad radial, V_Y (Fig.3.4b), a su vez también resalta la longitud de onda del par de vórtices, con la presencia de altas amplitudes de velocidad que marcan la posición en la cual dos vórtices de dirección opuesta se encuentran. Esto tiene como resultado flujos salientes (comúnmente denominados "jets") en la dirección opuesta al interior de la celda. Finalmente, el mapa V_X (Fig. 3.4c) mues-

tra las velocidades azimutales del sistema. Se puede apreciar fácilmente el contorno de los pares vórtices de longitud λ . Nuevamente las velocidades del lado derecho de la celda son negativas mientras la región izquierda de la celda presenta velocidades positivas, indicando el sentido de rotación del cilindro interno.

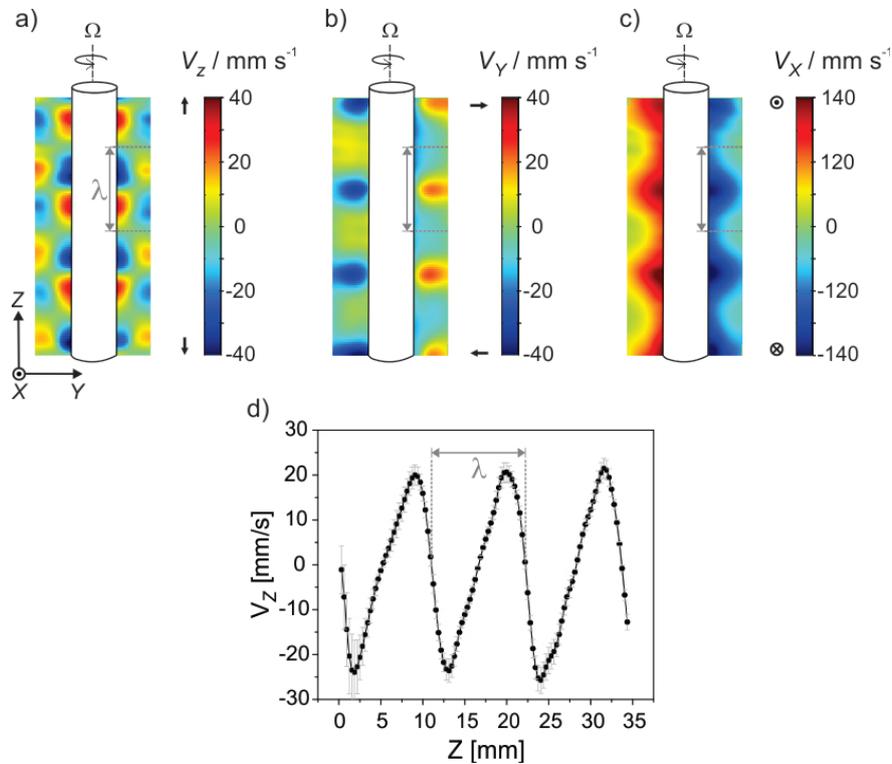


Figura 3.4: Mapas 2D de velocidad para una mezcla de en el interior de una celda Couette para una frecuencia de rotación $\Omega = 62.8$ Hz. Se puede observar que el patrón de flujo no muestra señales de inestabilidad, mientras se observa el patrón característico de un flujo Couette.

La presencia de los vórtices característicos del régimen de TVF al número de Reynolds empleado en los experimentos, se encuentra en concordancia con estudios previos. Como mencionamos anteriormente, existe un número de Taylor crítico (Ta_c) a partir del cual el fluido pasa de un régimen de flujo de Couette al régimen TVF. Roberts, et.al [77] determinó el valor del número de Taylor crítico Ta_c y la magnitud $a_c = 2\pi d/\lambda_c$ para una celda Couette a diferentes valores de $\eta = R_i/R_o$. La magnitud $a = 2\pi d/\lambda$ da información de la longitud de onda de los pares de vórtices en la dirección axial escalada al espaciado entre ambos cilindros (d). Para el dispositivo de Taylor-Couette utilizado en nuestros estudios, $\eta = 0.38$. En particular, en [77], para $0.36 < \eta < 0.5$ se tiene que $3099.57 < Ta_c < 4551.60$ y $3.1425 < a_c < 3.1355$.

Como se discutió anteriormente, los mapas de velocidad adquiridos a una frecuencia de rotación del cilindro interior de $\Omega = 31.4$ Hz demuestran que el sistema se encuentra en el régimen de flujo de Couette. Para dicha frecuencia, el fluido posee un número de Taylor de $Ta = 986.3$ menor al valor crítico reportado, justificando la ausencia de inestabilidades

en el fluido. Por el contrario, al aumentar la frecuencia de rotación a $\Omega = 62.8$ Hz, el flujo presenta el patrón característico del régimen de TVF. El número de Taylor asociado a esta frecuencia de rotación está dado por $Ta = 3945.2$, el cual se encuentra dentro del rango de los valores críticos reportados para este dispositivo, justificando así la presencia de vórtices co-rotantes que se repiten periódicamente a lo largo de la celda. Por otra parte, para la mezcla de agua/glicerol estudiada, $a = 2.7$ por debajo del valor crítico reportado por Roberts et.al [77]. Los resultados obtenidos demuestran que los mapas de velocidad por RMN permiten obtener información cuantitativa acerca del patrón de flujo del fluido, pudiéndose obtener información precisa tanto del tamaño de los vórtices co-rotantes como también acerca de la transición del régimen de flujo de Couette al régimen TVF.

3.2.2. Propagadores de velocidad

La información obtenida a partir de los mapas de velocidad se encuentra limitada por la resolución de la imagen adquirida. En particular, la caracterización de flujos tridimensionales mediante imágenes por RMN muchas veces no permite distinguir las diferentes asimetrías del flujo, ya que sólo observamos las velocidades promedio en un dado pixel y más aún, en un dado volumen de la muestra (como es el caso de la Fig.3.3). Por esta razón, en muchos casos resulta de especial utilidad la adquisición de propagadores de velocidad, detallados en la sección 2.6.2. Estos experimentos no poseen una resolución espacial, sino que brindan información acerca del desplazamiento molecular global en una dada dirección, en otras palabras, representan un histograma de las velocidades presentes en el fluido.

Los propagadores de velocidad representan una herramienta contundente para determinar si el fluido analizado se encuentra bajo el régimen de flujo de Couette o de TVF. La Fig. 3.5a muestra la distribución de velocidades a lo largo del eje Z , para una frecuencia de rotación del cilindro interior $\Omega = 31.4$ HZ, adquiridos empleando la secuencia descrita en la Fig.2.11. El propagador $P(V_Z)$ exhibe claramente una distribución de velocidad nula para dicha frecuencia de rotación, confirmando que el sistema se encuentra bajo el régimen de flujo de Couette, como fue discutido en la subsección anterior. Cuando se aumenta la frecuencia de rotación, el sistema supera el número de Taylor crítico para esta configuración y el fluido presenta los vórtices característicos del régimen de TVF (Fig.3.4). La Fig.3.5b muestra el propagador $P(V_Z)$ para $\Omega = 62.8$ Hz. La distribución de velocidades adquirida muestra claramente la presencia de velocidades tanto negativas como positivas, centrada alrededor de $V_Z = 0$. Es importante destacar que el propagador $P(V_Z)$ presenta una estructura simétrica, consistente con la recirculación de flujo en un par de vórtices de longitud λ . La intensidad del propagador $P(V_Z)$ a velocidad cero revela el número de partículas que no se desplazan a lo largo del eje Z durante el tiempo de observación Δ . Este pico entonces, corresponde tanto a las moléculas cercanas al cilindro exterior, como así también a aquellas partículas que se desplazan en una dirección perpendicular a la dirección Z . Dicho comportamiento explica la diferencia de intensidades entre el propagador a 31.4 Hz y 62.8 Hz. Debido a que la integral de $P(V_Z)$ es proporcional a la cantidad de

partículas en el fluido, la intensidad del propagador a 31.4 Hz debe aumentar con el fin de mantener constante el área bajo la curva.

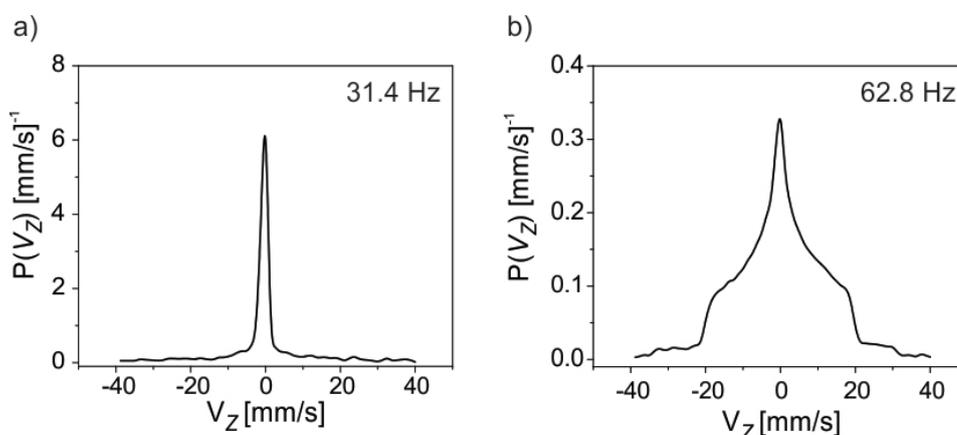


Figura 3.5: Propagador de velocidad a lo largo de la dirección Z para una mezcla de agua/glicerol en el interior de una celda Couette. Durante los experimentos, el cilindro exterior es mantenido estacionario, mientras el cilindro interior se hace girar a una frecuencia $\Omega = 31.4$ Hz (a) y $\Omega = 62.8$ Hz (b).

Parámetros experimentales utilizados

El sistema esquematizado en la Fig. 3.1 fue construido de resina polyacetil en el taller mecánico de la FaMAF. El cilindro exterior, con un radio interno $R_2 = 7.85$ mm es estático, mientras que el cilindro interno con radio $R_1 = 3$ mm puede rotar. La altura total de la celda es 77 mm mientras que el cilindro interno tiene un largo de 62 mm. Las velocidades de rotación fueron transmitidas a la bobina de detección mediante el sistema de transmisión de rotaciones descrito en el capítulo 3. La celda Couette fue llenado con una solución de agua/glicerol, con una viscosidad cinemática asociada de $\nu = 1.4 \times 10^{-5}$ a 20°C [78]. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en un imán superconductor de 7 T (300 MHz para ^1H) operado con una consola Kea2 de Magritek. Se utilizó un pulso de 90° de $250 \mu\text{s}$ de duración y un pulso selectivo Gaussiano de $600 \mu\text{s}$. Para la adquisición de los mapas 2D de velocidad, se empleó la secuencia descrita en la Fig.2.8, junto con la aplicación de un par de gradientes bipolares para la codificación de velocidades. El FOV fue elegido de 40×20 mm en las direcciones Z e Y . Un slice de 3 mm en la dirección X fue excitado y detectado. Se adquirieron 128 puntos en la dirección de lectura y 32 en la dirección de fase, dando una resolución de $(0.313 \times 0.625 \times 3) \text{ mm}^3$. Se adquirieron cuatro imágenes para cada frecuencia de rotación donde una es la referencia en la cual no se aplican gradientes de velocidad, y tres imágenes con los gradientes de velocidad en cada una de las direcciones. Los parámetros más relevantes utilizados en la secuencia de pulsos son: tiempo de eco $t_E = 14$ ms, $\delta = 1$ ms y $\Delta = 2.3$ ms. El dwell-time fue elegido $5 \mu\text{s}$ y el tiempo de adquisición es 0.640 ms. El tiempo experimental total para un mapa completo 3D de velocidad es de aproximadamente 2 min, en los cuales se adquirieron y promediaron 2 adquisiciones. Las mediciones de propagador de flujo se realizaron utilizando la secuencia de pulsos representada en la Fig.2.11. Los gradientes de codificación de velocidad se aplicaron con una duración (δ) y un tiempo de observación (Δ) de 2 ms y 17 ms, respectivamente. Para todos los experimentos, el espacio q se muestrea linealmente en 64 pasos y se promediaron 4 adquisiciones por experimento, con un tiempo de repetición $T_R = 3$ s.

3.3. Celda de electrodo de disco rotatorio (RDE)

Las celdas electroquímicas con una configuración de electrodo de disco rotatorio (RDE: Rotating Disk Electrode) son ampliamente utilizadas para caracterizar reacciones electroquímicas [79, 80]. Particularmente, estudiando la cinética de reacción con un electrodo,

se puede medir el número estequiométrico de transferencia de electrón en una reacción electroquímica, concentraciones y coeficientes de difusión, como así también constantes cinéticas de reacción, entre otros. La transferencia de masa y los perfiles de velocidad asociados a las regiones cercanas al electrodo, juegan un rol fundamental en el análisis de la información obtenida. Un esquema de la celda de electrodo de disco rotatorio (RDE) se muestra en la Fig.3.6. El electrodo se sitúa en la base de una varilla o vástago de teflon, que se hace girar a una dada frecuencia Ω . El movimiento del vástago arrastra el fluido a su superficie y, debido a la fuerza centrífuga, arroja el fluido desde el centro hacia el exterior en la dirección radial; mientras que el fluido en la superficie del disco es reemplazado por el fluido que llega con una velocidad normal a la superficie. Este comportamiento ha sido descrito hace varias décadas atrás por Levich [81] basado en la aproximación a la solución analítica introducida por von Kármán [82] y Cochran [83] quienes utilizaron un modelo simplificado bajo la suposición que tanto la celda como la base del electrodo poseen dimensiones infinitas y espesor despreciable. Como los parámetros experimentales de la celda no son tenidos en cuenta en estos modelos, se desea analizar cuán precisas son las ecuaciones en sistemas reales, donde el líquido se encuentra confinado y los flujos son altamente dependientes del setup experimental.

Esta cuestión ha sido principalmente estudiada utilizando la dinámica de fluidos computacional (CFD) [27, 84]. Para esto, pueden ser implementadas tanto simulaciones bidimensionales caracterizadas por una representación axisimétrica y simulaciones tridimensionales donde se realiza una representación de la celda completa. En estos trabajos, se comparan los resultados obtenidos con patrones de flujo calculados a partir de expresiones analíticas obtenidas por Cochran y se estudia la implicancia de diferentes factores a la simetría del flujo. Alexiadis et al. [27] demostraron que aunque la ecuación de Cochran no describe correctamente los perfiles de velocidad sobre la celda completa, sí proporciona una adecuada representación del flujo cerca del electrodo. Como esta región del espacio es la de mayor interés para las mediciones electroquímicas, en esta sección se estudian los patrones de velocidad en una celda RDE, enfocándonos además en la región inmediata al electrodo. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con las expresiones teóricas que describen las velocidades dentro de este sistema.

3.3.1. Patrón de velocidad versus número de Reynolds

La Fig.3.7 muestra los mapas de velocidad V_Z , V_Y , V_X correspondientes a un plano $Z - Y$ para dos valores de frecuencias de rotación del vástago. Para estos experimentos, la celda fue llenada con una muestra de agua destilada dopada con CuSO_4 para reducir el tiempo T_1 a aproximadamente 100 ms. Esto permite obtener imágenes en un menor tiempo experimental. Especificaciones acerca de la celda empleada como así también los parámetros de las secuencias de pulsos de RMN utilizados, pueden encontrarse en la sección experimental detallada al final de esta sección.

El análisis de los mapas de velocidad puede ser dividido en dos regiones de interés (ROI). La región ROI_1 está dada por el espacio alrededor del vástago, el cual gira a una

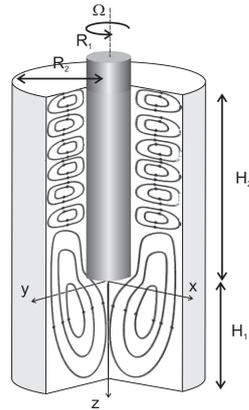


Figura 3.6: Representación esquemática de la celda RDE utilizada en los experimentos. En ambos planos se presenta un esquema del patrón de flujo característico para $Re > Re_c$.

frecuencia Ω , mientras que el ROI₂ comprende el espacio debajo del mismo. Para ambas frecuencias de rotación, ROI₁ exhibe un patrón de flujo similar al régimen de TVF para una celda Couette en donde $Ta > Ta_c$ (Fig.3.7a,b). Los mapas V_Z exhiben velocidades positivas y negativas alternantes, características de la presencia de vórtices a lo largo de la dirección axial. Nuevamente, los mapas de velocidad a lo largo de la dirección radial (V_Y) presentan flujos salientes o 'jets' desde el vástago hacia el exterior de la celda, mientras que las velocidades azimutales (V_X) exhiben el contorno de los pares de vórtices. Resultados similares fueron reportados en trabajos anteriores para diferentes frecuencias de rotación del vástago y dimensiones de la celda empleada [85, 27].

Cuando se incrementa la frecuencia de rotación del vástago a 62.8 Hz, los vórtices en ROI₁ comienzan a aumentar de tamaño y a deformarse. Sin embargo, el patrón de flujo en ROI₁ se mantiene simétrico para ambas frecuencias de rotación. En ROI₂ puede identificarse claramente una región de recirculación del fluido; el líquido va hacia el fondo de la celda (V_Z en la figura 3.7a,b) a través de la región exterior y retorna hacia el electrodo por el centro de la misma. Este flujo representa el proceso principal de transferencia de masa que tiene lugar en el sistema. Para $\Omega = 31.4$ Hz la región de circulación es altamente simétrica, lo cual puede apreciarse en más detalle en las líneas de flujo presentadas en la Fig.3.7c. Cuando se incrementa la frecuencia de rotación a $\Omega = 62.8$ Hz, el patrón de flujo en ROI₂ se torna asimétrico, mientras que la recirculación del fluido llega hasta la base de la celda, aumentando así la capacidad de mezclado del flujo. La característica más notable de ROI₁ es que los vórtices de Taylor aparecen interconectados en la dirección Z , aún para la frecuencia de rotación más baja. Para un número de Reynolds tan bajo, esto no es de esperarse en un régimen TVF y es consecuencia del patrón de flujo generado en ROI₂. El líquido ascendente que alcanza las regiones laterales del vástago se asemeja a una inyección de fluido en una celda Couette. Este comportamiento ha sido descrito en detalle por Vallatos et al. [86], en donde se añade un flujo de Poiseuille al patrón de flujo de TVF, inyectando líquido desde la base la celda. La principal diferencia con este estudio es

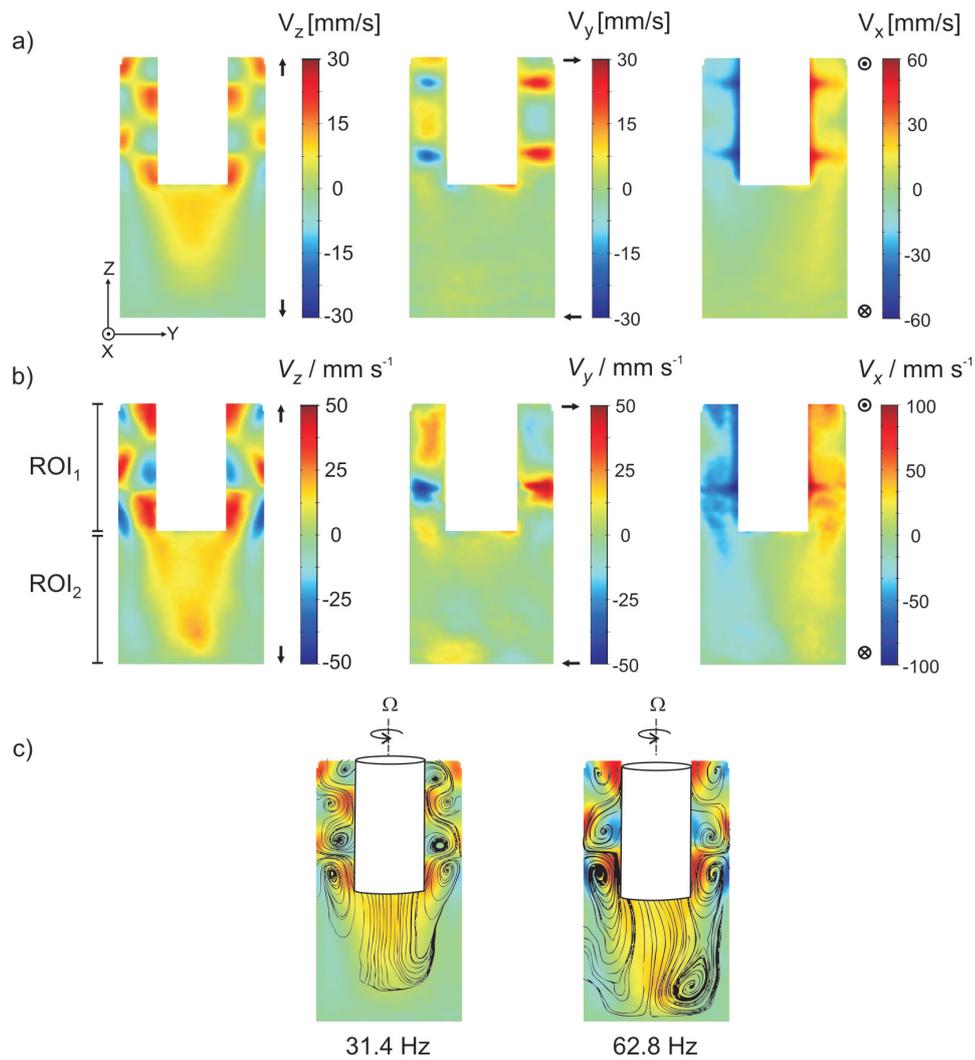


Figura 3.7: Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones X , Y , y Z para una celda RDE, para una frecuencia de rotación del vástago 31.4 Hz (a) 62.8 Hz (b), junto con las líneas de flujo asociadas a cada frecuencia de rotación (c). Se puede observar claramente una región de recirculación del fluido en el volumen situado por debajo de la base del vástago. A medida que Ω aumenta dicha recirculación se torna más asimétrica.

que en [86] el líquido sale de la celda a través de la parte superior, mientras que en nuestro caso recircula hacia ROI₂. Este patrón de flujo proporciona un mecanismo de mezcla muy eficaz el cual resulta esencial para las mediciones electroquímicas.

Comparación con modelos teóricos del sistema

Generalmente la señal electroquímica en la celda RDE es interpretada empleando la ecuación de Levich [81], la cual permite el cálculo de la corriente limitante durante los

experimentos. Dicha expresión supone una versión altamente simplificada del patrón de velocidades del sistema, propuesta por primera vez por Cochran en 1934 [174]. En dicho modelo no se tienen en cuenta las dimensiones de la celda, sino que se supone que el flujo es generado por un disco de diámetro infinito que gira a una dada frecuencia angular. De esta manera, no existe una región de recirculación en el patrón de flujo sino que todas las partículas del fluido impactan perpendicularmente sobre el disco infinito (ver Fig.3.8a). La descripción de este patrón de flujo es representado por la ecuación de Cochran, graficada en la Fig.3.8b. En el misma se muestra la velocidad axial adimensional $\psi = V_z/\sqrt{\Omega\nu}$ en función de la posición a lo largo de la dirección Z , $\zeta = Z/\sqrt{\Omega/\nu}$, normalizada a la frecuencia de rotación Ω y a la viscosidad del fluido ν . Se puede apreciar que la ecuación de Cochran tiende a cero para regiones cercanas a la superficie del vástago, como era de esperarse, mientras que alcanza un plateau a $\psi = 0.88$, para regiones lejanas.

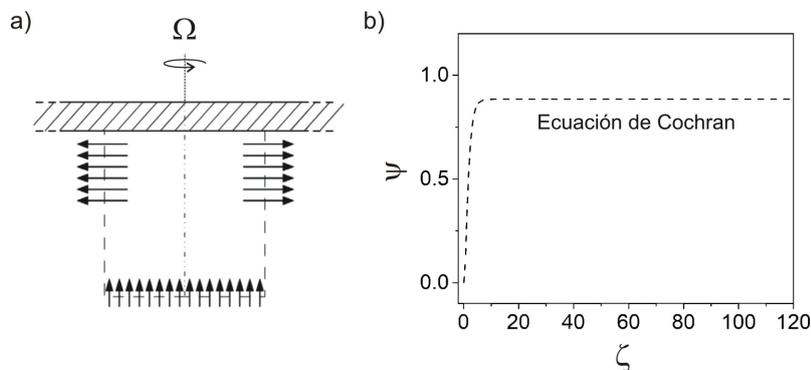


Figura 3.8: a) Representación esquemática del patrón flujo en el modelo idealizado de Cochran (b) Ecuación de Cochran en función de la posición axial adimensional ζ

Los perfiles de velocidad a lo largo de la línea central de la celda RDE para ambas frecuencias de rotación y por lo tanto para ambos números de Reynolds, se muestran en la Fig.3.9a. A su vez, se compara con la ecuación de Cochran para el menor número de Reynolds empleado en los experimentos ($Re = 283$) (línea punteada gris). La ecuación de Cochran predice un plateau a $\psi = 0.88$ mientras que los resultados experimentales muestran un máximo a $\psi = 2$ ($Re = 283$), en concordancia con el valor máximo reportado por Alexiadis et al. [27] para $Re = 300$. Para un número de Reynolds mayor $Re = 566$, ψ se extiende hasta $\zeta = 110$, presentando un máximo a $\psi=2.5$, asociado a la velocidad en la fondo de la celda. En esta posición se encuentran las recirculaciones laterales del fluido, resultando en un incremento de la velocidad en la dirección axial.

En la Fig. 3.9b se muestran los perfiles de velocidad experimentales para los dos números de Reynolds en la vecindad del electrodo comparados con el perfil calculado acorde a la ecuación de Cochran (línea punteada gris). Claramente, los perfiles de velocidad que determinan la llegada de especies electro-activas al electrodo son comparables a las predichas por la ecuación de Cochran para ambos números de Reynolds. Esto demuestra que aunque las simplificaciones del modelo de Cochran distan de la situación real, describe

una aproximación razonable a las velocidades en las cercanías del electrodo. Resultados similares fueron reportados por Carpinella et.al [85] a números de Reynolds comparables. Sin embargo los perfiles de velocidad presentados exhibían una importante dispersión en las regiones cercanas al electrodo. En esta oportunidad, las velocidades axiales adquiridas para ambos números de Reynolds del fluido muestran una clara tendencia en las cercanías del electrodo, presentando una alta concordancia entre los perfiles de velocidad y la ecuación de Cochran para $0 < \zeta < 2.5$, confirmando así las simulaciones realizadas por Alexiadis et al. [27].

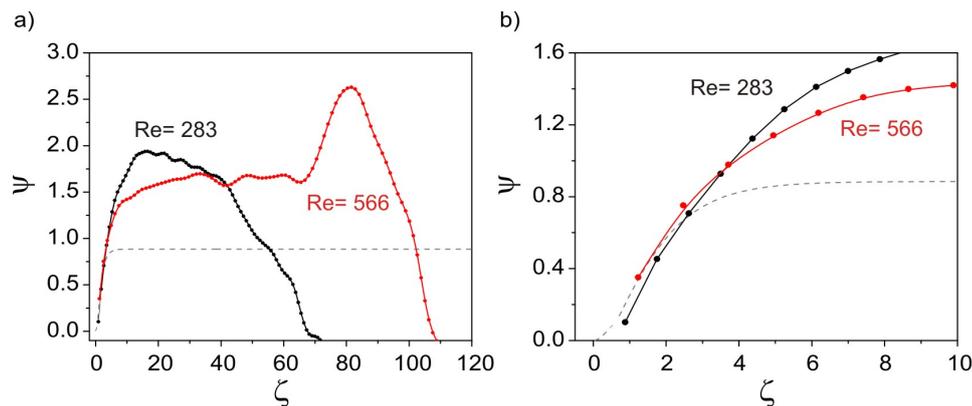


Figura 3.9: Velocidad axial adimensional para dos números de Reynolds del fluido a lo largo del eje central de la celda en su completitud (a) y para regiones cercanas al electrodo $0 < \zeta < 10$ (b). En línea de rayas gris se grafica la ecuación de Cochran. Para ambos números de Reynolds se observa una alta concordancia entre los perfiles de velocidad y la ecuación de Cochran para $0 < \zeta < 2.5$.

3.3.2. Propagador de velocidad en una celda RDE

El patrón de velocidad adquirido para la celda RDE puede analizarse de manera integrada con la inspección de las distribuciones de velocidad del fluido. En la Fig.3.10 se muestran los propagadores de velocidad para las direcciones Z e Y , obtenidos para el sistema RDE. A simple vista, no es directa la interpretación de los mismos: se puede observar que ambos propagadores no son simétricos, y poseen tanto velocidades positivas como negativas. Es aquí donde resulta útil dividir el volumen total de la celda en dos regiones de interés (ROI). El propagador a 31.4 Hz para un tiempo de desplazamiento $\Delta = 18$ ms en la dirección Z (Fig.3.10a) se adquirió para la celda entera y para ROI₁ y ROI₂, seleccionando diferentes cortes a lo largo de la dirección axial. En ROI₁ se observan velocidades máximas de 20 mm/s, mientras que la mayor intensidad a velocidad cero a lo largo de la dirección Z se debe a la gran cantidad de partículas con velocidades puramente azimutales. La distribución obtenida es simétrica alrededor de velocidades de amplitud cero, de acuerdo con resultados reportados anteriormente [86]. La distribución en ROI₂ muestra un máximo a una velocidad media $v_z = -0.94$ mm/s. Esto se debe a que el volu-

men de partículas que se desplaza hacia la base de la celda con velocidades negativas, es mayor que el ocupado por las moléculas que se mueven hacia la base del vástago con velocidades positivas. El máximo secundario de $v_z = 7.5$ mm/s corresponde a la región por debajo del vástago giratorio, según se determina mediante un análisis pixel por pixel del mapa de velocidad V_Z . Puede observarse además que el propagador adquirido para la celda completa coincide con la adición aritmética de los propagadores de ROI₁ y ROI₂.

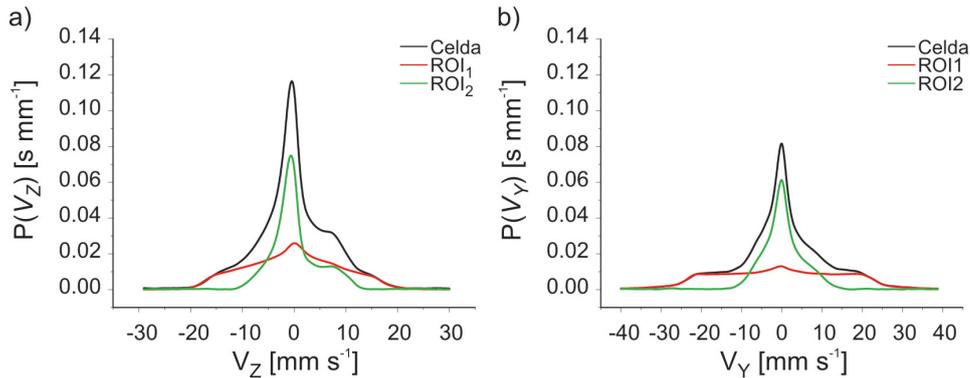


Figura 3.10: Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a) e Y (b) para la celda RDE a una frecuencia de rotación del vástago de 31.4 Hz.

Dado que los propagadores en las direcciones X e Y dan información equivalente debido a la simetría azimutal de la celda, sólo se muestra $P(V_Y)$ en la Fig.3.10b. En ROI₁, las velocidades máximas detectadas son de 40 mm/s en ambas direcciones, Y y $-Y$. A pesar de que se pueden apreciar amplitudes de velocidad más altas a partir de los mapas de velocidad adquiridos, la cantidad relativa de partículas asociada a esos valores de velocidad es demasiado pequeña y su contribución al propagador de flujo cae por debajo del nivel de ruido. En ROI₂ la componente de velocidad dominante está en Z , por lo que el propagador en Y presenta una gran intensidad en $V_Y = 0$. La ligera asimetría en el patrón de flujo observada en el ROI₂ $P(V_Y)$ es responsable de la asimetría observada en el propagador asociado a la celda entera. Este comportamiento se incrementa a medida que aumenta la velocidad de rotación, como se muestra en la Fig.3.11 para una rotación de 62.8 Hz. En esta dirección, la adición de los propagadores también coincide con los datos obtenidos de la adquisición de toda la muestra, que se muestra en la figura 3.10b.

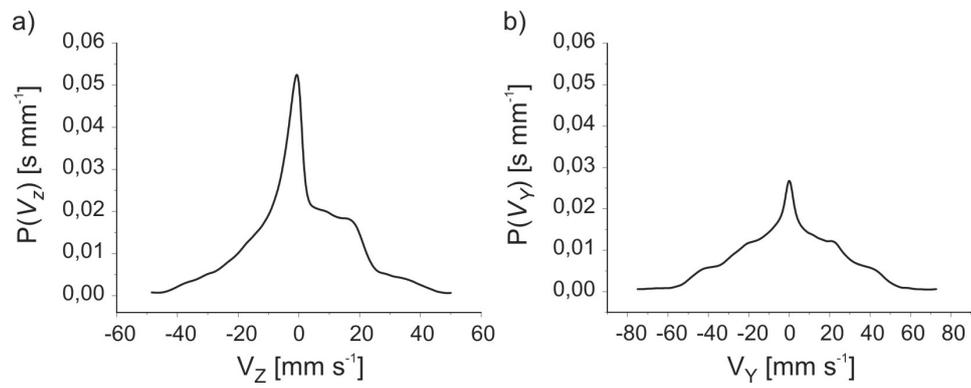


Figura 3.11: Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a) e Y (b) para la celda RDE a una frecuencia de rotación del vástago de 62.8 Hz.

Parámetros experimentales utilizados

El sistema esquematizado en la Fig.3.12 fue construido en su totalidad de acrílico en el taller mecánico de la FaMAF. Los siguientes parámetros definen las dimensiones de la celda empleada (Ver Fig.3.12): $r_1 = 7.6$ mm, $r_2 = 3$ mm, $H_1 = 28$ mm y $H_2 = 13.8$ mm. Las velocidades de rotación fueron transmitidas a la bobina de detección mediante el sistema de transmisión de rotaciones descrito en el capítulo 3. La celda RDE fue llenada con agua destilada con CuSO_4 de tal manera de alcanzar un tiempo de relajación $T_1 \sim 100$ ms. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en un imán superconductor de 7 T (300 MHz para ^1H) operado con una consola Kea2 de Magritek. Para la adquisición de los mapas 2D de velocidad, se empleó la secuencia descrita en la Fig.2.8, junto con la aplicación de un par de gradientes bipolares para la codificación de velocidades. El FOV fue elegido de 40×20 mm en las direcciones Z e Y . Un *slice* de 3 mm en la dirección X fue excitado y detectado. Se adquirieron 128 puntos en la dirección de lectura y 64 en la dirección de fase, dando una resolución de $(0.313 \times 0.313 \times 3)$ mm³. Se adquirieron cuatro imágenes para cada frecuencia de rotación donde una es la referencia en la cual no se aplican gradientes de velocidad, y tres imágenes con los gradientes de velocidad en cada una de las direcciones. Los parámetros más relevantes utilizados en la secuencia de pulsos son: tiempo de eco $t_E = 14$ ms, $\delta = 1$ ms y $\Delta = 2.2$ ms. El dwell-time fue elegido $5 \mu\text{s}$ y el tiempo de adquisición es 0.640 ms. El tiempo experimental total para un mapa completo 3D de velocidad es de aproximadamente 4.3 min, en los cuales se adquirieron y promediaron 2 adquisiciones. Las mediciones de propagador de flujo se realizaron utilizando la secuencia de pulsos representada en la Fig.2.11. Los gradientes de codificación de velocidad se aplicaron con una duración (δ) y un tiempo de observación (Δ) de 2.5 ms y 18 ms, respectivamente. Para todos los experimentos, el espacio q se muestrea linealmente en 32 pasos y se promediaron 8 adquisiciones por experimento, con un tiempo de repetición $T_R = 500$ ms.

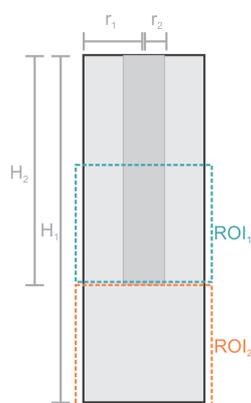


Figura 3.12: Representación esquemática de la configuración RDE. Las regiones de interés (ROIs) a su vez se indican en el gráfico.

3.4. Celdas electroquímicas bifásicas

La interfaz entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles, comúnmente conocida como ITIES ('interface between two immiscible electrolyte solutions'), tiene lugar cuando dos líquidos de miscibilidad mutua baja (idealmente cero) se ponen en contacto. Usualmente, uno de estos solventes es agua y el otro es un solvente orgánico polar de permitividad dieléctrica moderada o alta, tal como el nitrobenzono o 1,2-dicloroetano, que permite la di-

sociación al menos parcial de electrolitos disueltos en iones. Los procesos electroquímicos en ITIES han atraído mucho interés por dos razones. En primer lugar, las características biomiméticas de estos procesos han sido de gran interés durante más de un siglo [88]. En segundo lugar, las reacciones electroquímicas en ITIES representa un aspecto esencial de diversas aplicaciones prácticas en el ámbito de la química incluyendo electroanálisis, catálisis de transferencia de fase, extracción de iones y electrocatálisis.

En general, la polarización de una interfaz ITIES debe realizarse por medio de una celda electroquímica de cuatro electrodos [89, 90] con dos pares de electrodos de suministro de corriente (electrodos secundarios-Ce) y de medición de potencial (electrodos de referencia-Re), que se encuentran conectados a las fases acuosa y orgánica en la celda. Los electrodos de referencia están normalmente conectados a través de capilares Luggin, cuyas puntas están típicamente a aproximadamente 1 mm de la interfaz. Un esquema de la celda de cuatro electrodos se muestra en la Fig.3.13. La planicidad de la interfaz, delimitada por una pequeña área de contacto de aproximadamente 3 mm de diámetro, así como la configuración geométrica de los cuatro electrodos, es de crítica importancia para asegurar una polarización homogénea de la interfaz. Por esta razón, a menudo el espacio de contacto entre ambas fases situado en el interior de la celda, se hace hidrofóbica tratándola con dimetildiclorosilano [91]. Por otra parte, es posible obtener una ITIES plana y mecánicamente estable usando una membrana porosa fina inerte para separar las fases acuosa y orgánica [92], o haciendo que una de las dos soluciones electrolíticas inmiscibles sea un gel polimérico [93].

El estudio de la transferencia de iones en ITIES mediante experimentos de electroquímica, ha permitido determinar parámetros termodinámicos y de transporte relevantes, siempre que los procesos medidos se encuentren limitados por difusión. Sin embargo, para el estudio de parámetros cinéticos de reacción, se debe aumentar la velocidad de transferencia de masa. Para esto, se han implementado diferentes métodos, uno de ellos consiste en generar un flujo convectivo dentro de la celda de manera de aumentar el transporte de una fase a otra. Un enfoque común que ayuda en la simplificación del marco teórico que describe las respuestas electroquímicas, es mantener uno de los fluidos estático mientras el flujo es inducido en el otro. La agitación de la fase orgánica o acuosa requiere solo una barra de teflón cuya frecuencia de rotación puede controlarse y de esta manera permite utilizar la configuración de cuatro electrodos con casi ninguna modificación. Para la interpretación de dichos experimentos es de vital importancia no sólo conocer el patrón de velocidades dentro de la celda, sino también obtener información acerca de la estabilidad de la interfaz entre ambos fluidos.

En esta sección estudiaremos los patrones de velocidad de un sistema líquido|líquido formado por agua y 1,2 dicloroetano en el interior de una celda de cuatro electrodos típicamente utilizada en experimentos de electroquímica. Para esto primero se construyó una celda bifásica modelo sin la presencia de luggins y luego se prosiguió a la caracterización de los mapas de velocidad en el interior de la celda de cuatro electrodos.

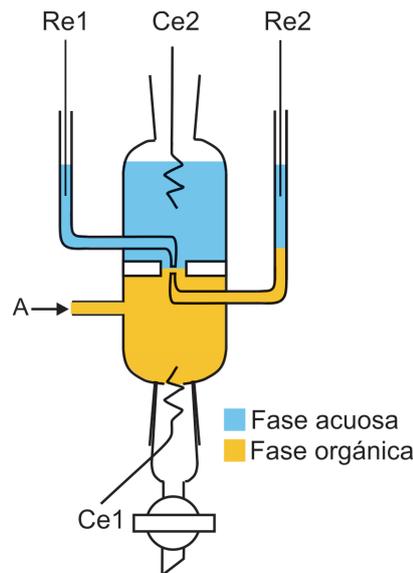


Figura 3.13: Esquema de la celda de cuatro electrodos utilizada para el estudio del transporte de iones en ITIES: Re1(Re2)-electrodo de referencia, Ce1(Ce2) electrodos secundarios, A-conexión a una microjeringa para ajustar la posición de la interfaz. Adaptado de [94]

3.4.1. Celda bifásica modelo

Sistema monofásico: Agua

En primer lugar, se estudió el patrón de velocidades de una muestra de agua destilada dopada con CuSO_4 en función de la frecuencia de rotación del vástago. La secuencia descrita en la Fig.2.8 fue empleada para la adquisición de todos los mapas de velocidad presentados en esta sección.

En la Fig.3.14a se muestra una imagen de la celda bifásica modelo utilizada para los experimentos. La misma consta de dos compartimientos conectados por una pequeña área la cual define la interfaz líquido|líquido en sistemas bifásicos. Dado que la longitud de la celda es mayor al volumen sensible delimitado por la bobina de rf, es necesario adquirir un total de cuatro imágenes variando la posición de la celda con el fin de caracterizar el sistema en su totalidad. En la Fig.3.14b,c se pueden observar los mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z para una frecuencia de rotación del vástago de 31.4 Hz y 62.8 Hz respectivamente. Para la frecuencia de rotación más baja, el sistema permanece estable mostrando el patrón usual de velocidades en un sistema RDE: se observa claramente la presencia de pares de vórtices característicos del régimen TVF en las regiones laterales al vástago, mientras que se puede apreciar una región de recirculación del fluido por debajo de la base del mismo. Es importante notar que en la sección de la interfaz no se detectan velocidades significativas para esta frecuencia de rotación. Al incrementar la frecuencia a 62.8 Hz, los vórtices aumentan de tamaño y pierden su forma redondeada, mientras que surgen velocidades en la sección de la interfaz. El flujo que emerge en esta región produce una inestabilidad en el fluido para frecuencias de rotación mayores (92.4 Hz) apartándose

del régimen estacionario y por ende mostrando inconsistencias entre experimentos sucesivos. Las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en este tipo de dispositivos requieren de altas frecuencias de rotación para inducir el transporte de una fase a la otra. Es por esto que la relación de densidades y viscosidades entre ambas fases es de vital importancia, de manera que la interfaz permanezca estable durante los experimentos. Si se desea caracterizar el sistema para frecuencias altas de rotación del vástago, es necesario implementar una secuencia de pulsos que permita obtener imágenes en el orden de los milisegundos. Dichas secuencias se conocen como secuencias de imágenes ultrarápidas descritas en la sección 5.2. El desarrollo e implementación de una secuencia de imágenes ultra-rápida para la adquisición de mapas de velocidad en el orden de los milisegundos es desarrollado en el capítulo 5.

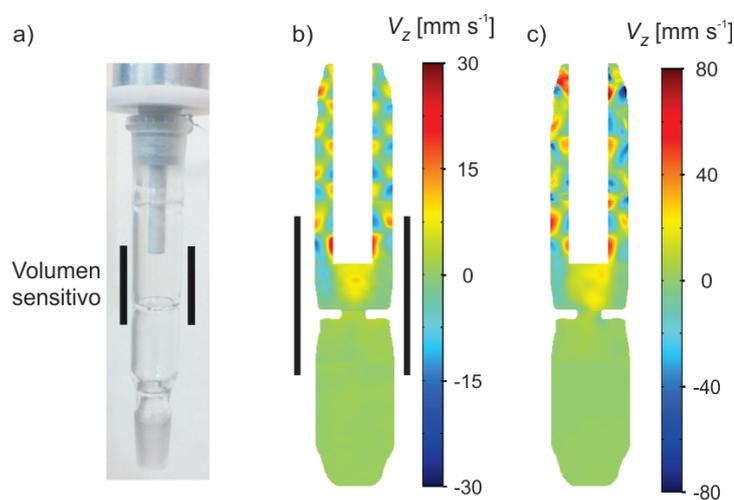


Figura 3.14: a) Imagen de la celda bifásica modelo utilizada para los experimentos de RMN. Mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z para agua en el interior de la celda bifásica modelo, a una frecuencia de rotación de 31.4 Hz (b) y 62.8 Hz (c). Los mapas de velocidad obtenidos son el resultado de la combinación de cuatro imágenes con el fin de caracterizar el patrón de flujo en su totalidad.

Sistema bifásico: Agua|1,2 dicloroetano.

En la Fig.3.15 se muestra una imagen estática del sistema agua|1,2dicloroetano, adquirida utilizando la secuencia descrita en la Fig.2.8. Dado que el 1,2-dicloroetano tiene una densidad de protones más baja que el agua, es posible apreciar una disminución en la intensidad de la imagen en el compartimiento inferior de la celda. Este contraste inherente entre una fase y otra permite delimitar la interfaz líquido|líquido, como así también monitorear su forma y estabilidad durante los experimentos.

Se estudiaron los patrones de velocidad generados en el interior de la celda bifásica modelo para dos frecuencias de rotación: 31.4 Hz y 62.8 Hz. Para ambas frecuencias, se monitoreó la forma y estabilidad de la interfaz líquido|líquido mediante la adquisición

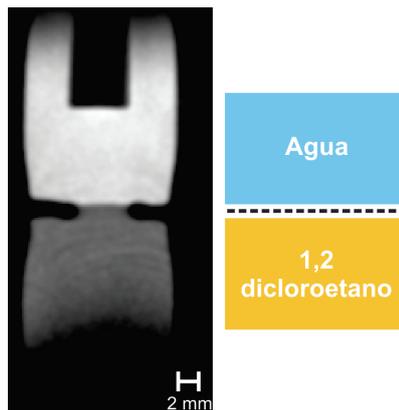


Figura 3.15: Imagen por RMN adquirida en la ausencia de flujo, para el sistema agua|1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica modelo, exhibiendo el contraste inherente entre la fase acuosa y orgánica. Se observa claramente una disminución en la intensidad de la imagen en el compartimento inferior de la celda debido a una menor densidad de protones del 1,2 dicloroetano.

de una imagen de referencia adquirida con amplitud de gradientes de velocidad cero. El contraste inherente entre ambas fases se utilizó para discriminar los mapas de velocidad asociados a cada fase. En la Fig. 3.16 se presentan los datos separados a lo largo de la dirección Z , con el fin de mostrar que la interfaz líquido|líquido permanece plana durante los experimentos de RMN.

En esta oportunidad solo se presentan los datos correspondientes a la parte inferior del vástago y la interfaz líquido|líquido. Como fue mencionado anteriormente, para una completa caracterización del sistema se deben adquirir un total de cuatro imágenes variando la posición de la celda con respecto a la bobina de rf. El patrón de velocidades adquirido, muestra que el flujo asociado al volumen por arriba de la bobina de detección se encuentra dominado por la presencia de vórtices de Taylor, de manera similar al observado para el sistema monofásico. Los mapas de velocidad a lo largo de las direcciones Z, Y, X se muestran en la Fig.3.16 para dos frecuencias de rotación. Nuevamente, para el análisis de los mapas de velocidad a su vez resulta conveniente dividir el volúmen estudiado en diferentes ROIs. Los mapas de velocidad asociados a la fase acuosa presentan un patrón de flujo similar al obtenido para la celda RDE. Para $\Omega = 31.4$ Hz se observa claramente una entrada de flujo de ROI₂ a ROI₁ (mapa V_Z Fig.3.16a), junto con la presencia de una región de recirculación en ROI₂. Las velocidades ascendentes situadas por debajo de la base del vástago, tienen un máximo de $v_Z = 14$ mm/s aproximadamente a la mitad entre la parte inferior del vástago y la interfaz, mientras que en las proximidades del vástago $v_Z = 8$ mm/s. Claramente, en la base del vástago, en donde se sitúa el electrodo en los experimentos de electroquímica, se tiene $v_Z = 0$. El mapa de velocidades en las direcciones Z, Y, X para una frecuencia de rotación de 62.8 Hz se presenta en la Fig.3.16b. Como se puede observar, cuando la frecuencia de rotación aumenta, los vórtices en ROI₁ comienzan a cambiar su tamaño y forma y la región de recirculación muestra una asimetría más notoria a lo largo de la dirección axial. Las velocidades de la corriente ascendente alcan-

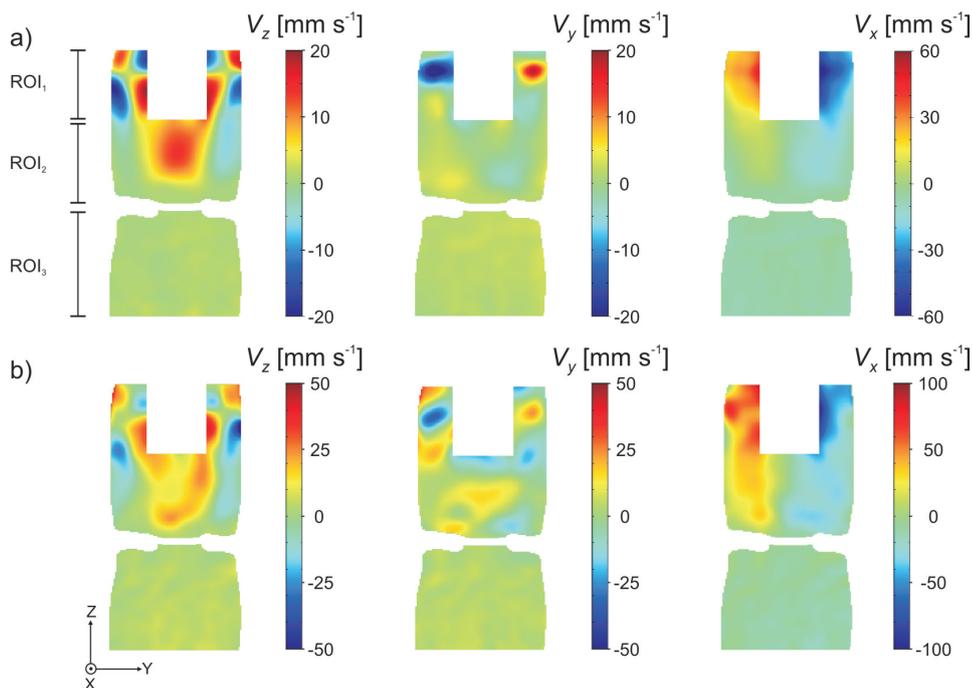


Figura 3.16: Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones Z, Y y X para $\Omega = 31.4$ Hz (a) y $\Omega = 62.8$ Hz (b), adquiridos para el sistema agua|1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica modelo. Las intensidades asociadas a los mapas de velocidad de la fase orgánica se encuentran dentro del nivel del ruido para ambas frecuencias de rotación, por lo que son asignadas a velocidad cero.

zan una velocidad $v_Z = 12$ mm/s en la región inmediata a la base del vástago, mientras se observa una velocidad máxima de $v_Z = 26$ mm/s.

Una característica particular de los mapas de velocidad obtenidos es que para una frecuencia de rotación baja la recirculación de fluido no alcanza la interfaz líquido|líquido, como se puede observar en el mapa V_Z de la Fig.3.16a. A medida que se genera un mayor flujo de convección, el fluido en la proximidad de la interfaz presenta una velocidad distinta de cero. En particular, para una velocidad de rotación de 62.8 Hz, cerca de la interfaz líquido|líquido, la velocidad a lo largo de la dirección axial es de aproximadamente 4 mm/s (V_Z Fig.3.16b).

El patrón de flujo fue caracterizado a su vez mediante la adquisición de distribuciones de velocidad para dos frecuencias de rotación del vástago. Las Figuras 3.17a y 3.17c muestran los propagadores a lo largo de Z e Y respectivamente, para una frecuencia de rotación de 31.4 Hz. La distribución de probabilidad en ROI_1 sigue siendo simétrica y se asemeja a la esperada para los vórtices de Taylor. Por debajo del vástago (ROI_2), el centro de la distribución de velocidad en la dirección Z se desplaza hacia velocidades negativas, correspondiendo al fluido que se mueve en sentido negativo en las regiones cercanas a las paredes de la celda, mientras que una población significativa recircula hacia valores positivos de Z con $v_Z = 8$ mm/s. Para $\Omega = 62.8$ Hz (Fig.3.17b,d) los propagadores de

la fase acuosa (ROI₁ y ROI₂) muestran que existe un alto número de partículas con una mayor amplitud de velocidad, donde el principal cambio es observado en el propagador asociado a las velocidades azimutales $P(V_Y)$.

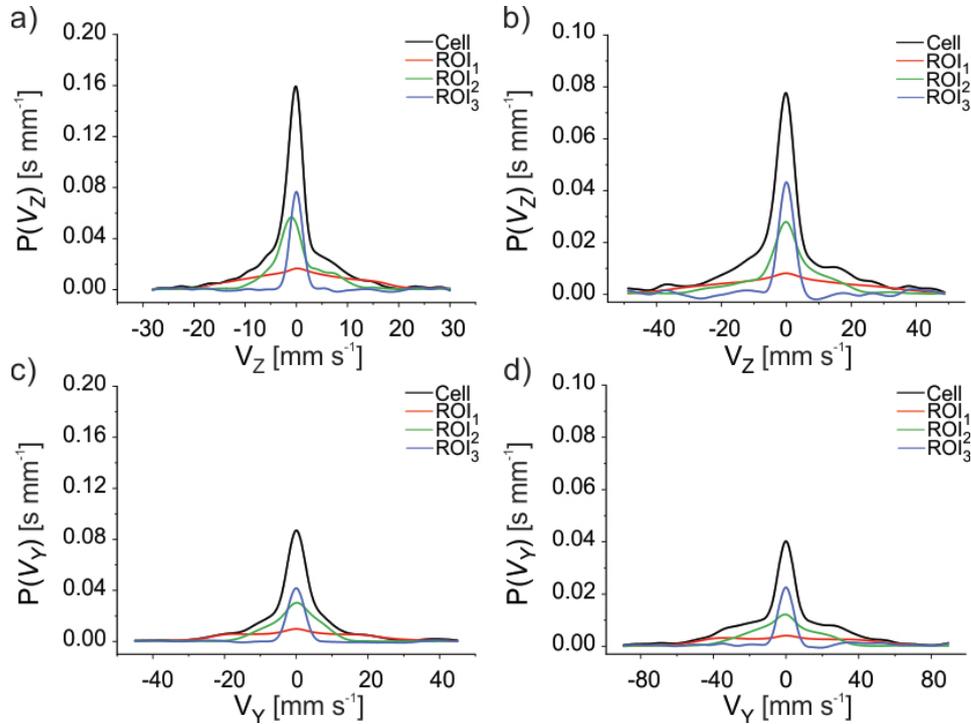


Figura 3.17: Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a,b) e Y (c,d) para $\Omega = 31.4$ Hz (a,c) y $\Omega = 62.8$ Hz (b,d), adquiridos para el sistema agua|1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica modelo.

Como fue discutido anteriormente, la respuesta electroquímica varía si el transporte de la fase orgánica es sólo difusivo, es decir, si la hidrodinámica de la fase orgánica no se ve afectada por el movimiento de la fase acuosa. Esta información se puede ver claramente a partir de los mapas de velocidad obtenidos en la Fig.3.16, donde la fase orgánica está representada por ROI₃. Se puede observar que en esta región todos los datos están dentro del nivel de ruido para ambas velocidades de rotación del vástago, por lo tanto asignada a velocidad cero. Los propagadores de flujo en ROI₃ se adquirieron mediante la sustracción aritmética del propagador total de la celda y el asociado a la fase acuosa. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig.3.17 y muestran una distribución de velocidad cero para ambas velocidades de rotación. Esto confirma la suposición de que se mantiene un comportamiento difusivo de la fase orgánica en el compartimiento inferior de la celda. El aumento en el ancho de las distribuciones para una frecuencia de rotación de 62.8 Hz se debe a un aumento en el FOF (Field Of Flow) empleado en los experimentos.

Con el fin de comparar los patrones de velocidad obtenidos para la celda bifásica modelo, se trabajó en colaboración con el Lic. Franco Zanotto y el Dr. Sergio A. Dassie del departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC. Por me-

dio de cálculos CFD utilizando el software comercial Comsol Multiphysics, se realizaron cálculos numéricos en un modelo 3D de la celda bifásica modelo utilizada en los experimentos de RMN. Para las simulaciones se impusieron condiciones de no deslizamiento tanto en las paredes como en la base de la celda. Debido a que los datos obtenidos por RMN muestran que la fase orgánica permanece estática mientras se agita la fase acuosa, solo se simuló el patrón de velocidades en la parte superior de la celda mientras se impuso una condición de no deslizamiento en la región de la interfaz. Desde el punto de vista de RMN, se adquirió un mapa de velocidad a lo largo de la dirección Z para el sistema agua|1,2 dicloroetano utilizando una secuencia 3D de imágenes. De esta manera, se pudo obtener información del patrón de velocidades a lo largo de todo el volumen de la celda, y no solamente en un plano. Sólo se compara el mapa de velocidad asociado a la fase acuosa con las simulaciones CFD. Para esto, se generó un contraste en las imágenes por RMN adquiridas utilizando un tiempo de repetición lo suficientemente corto con tal de obtener señal solamente de la fase acuosa. Esto se logró utilizando agua destilada dopada con CuSO_4 para los experimentos con el fin de alcanzar un tiempo de relajación $T_1 \sim 100$ ms. De esta manera, utilizando un tiempo de repetición corto para los experimentos, sólo se obtiene señal de la fase con un T_1 más corto (ver sección 2.5.6.2), ya que el tiempo de relajación T_1 del 1,2 dicloroetano es de aproximadamente 4.5 s.

En la Fig.3.18 se presenta una comparación entre los mapas de velocidades a lo largo de la dirección Z simulados y experimentales correspondientes a una frecuencia de rotación $\Omega = 62.8$ Hz. Los mapas experimentales, a la derecha, están limitados por el volumen sensitivo de la bobina de rf. El comportamiento hidrodinámico de las simulaciones obtenidas y las imágenes de velocidad muestran una muy buena concordancia, más allá que la escala de velocidad difiere ligeramente entre ambos mapas. Esto valida la suposición de que el régimen de flujo dentro de la celda es laminar y que el comportamiento de la fase orgánica es estrictamente difusivo. Tanto en las simulaciones, como en los mapas de velocidad obtenidos por RMN, se puede observar claramente una circulación de líquido debajo y en las regiones laterales al vástago giratorio; el líquido se mueve hacia el fondo de la celda a través del región externa, cerca de la pared de la celda, y regresa al cilindro a través de la sección central [85]. Este flujo representa el proceso principal de transferencia de masa que se lleva a cabo en el sistema. Debido a que las imágenes por RMN mostraron que el vástago no se encontraba perfectamente alineado con la celda de vidrio, el modelo 3D para las simulaciones CFD fue construido con un desplazamiento de 0.7 mm a lo largo del eje Y . Fig.3.18a y b corresponden al plano $X - Z$ y las Fig.3.18c y d corresponden al plano $Y - Z$, donde se observa el desplazamiento del vástago. Esto sugiere que la principal fuente de asimetría en el mapa de velocidad debajo del vástago se debe a este desplazamiento. Los cortes horizontales en la Fig.3.18e-h (Z_1), muestran que las condiciones hidrodinámicas forzadas contribuyen a mover el líquido (y eventualmente las especies disueltas) hacia y desde la interfaz. Los cortes más cercanos a la zona de la interfaz en la Fig.3.18g,h (Z_2) son de especial interés ya que esta región es la fuente de la señal electroquímica.

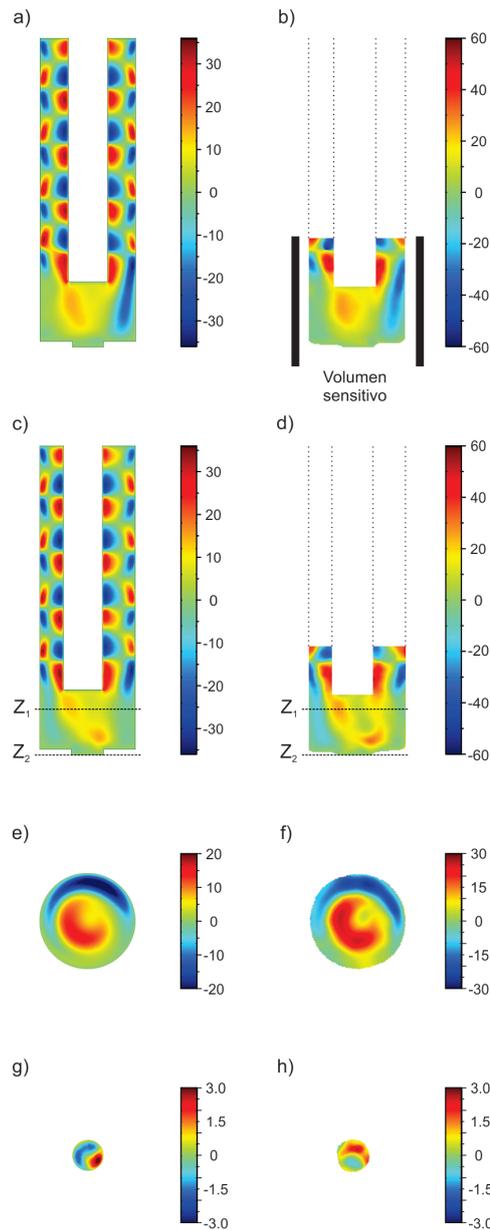


Figura 3.18: Mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z obtenidos mediante simulaciones CFD (panel izquierdo) y experimentos de RMN (panel derecho) para la celda bifásica modelo a una frecuencia de rotación de $\Omega = 62.8$ Hz. Solo se comparan los mapas de velocidad asociados a la fase acuosa. Los paneles (a) y (b) representan un corte a lo largo del plano $X - Z$ y mientras que los paneles (c) y (d) presentan un corte a lo largo del plano $Y - Z$. Los paneles (e)-(h) muestran un corte a lo largo de un plano $X - Y$ para $Z = Z_1$ y $Z = Z_2$ respectivamente. Parámetros de simulación: densidad = 0.9996 kg m^{-3} y viscosidad dinámica = $1.009 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$.

3.4.2. Celda bifásica con cuatro electrodos

Ahora dirigimos nuestra atención a la celda bifásica de cuatro electrodos, con aplicaciones en ITIES. En esta celda se realizaron experimentos tanto de electroquímica como

también de velocimetría por RMN. Como se muestra en la Fig.3.19a, se introducen dos capilares de Luggin, uno en contacto con la fase acuosa y el segundo situado en la fase orgánica. Con el fin de analizar el patrón de velocidades dentro de esta celda por RMN, la misma se adaptó para caber dentro de la bobina de detección de 25 mm. Debido a la asimetría de la celda, ambos planos axiales se visualizaron mediante imágenes por RMN. Una vez más, la interfaz líquido|líquido pudo determinarse adquiriendo una imagen de referencia que presenta un contraste inherente entre los dos fluidos (Fig.3.19b). Para todos los experimentos, se centró la interfaz líquido|líquido en la bobina de rf y sólo se analizó el volumen comprendido dentro de la bobina de detección.

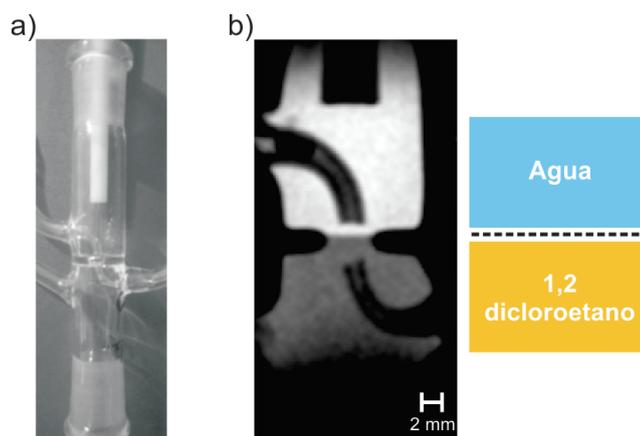


Figura 3.19: a) Imagen de la celda bifásica modelo utilizada para los experimentos de RMN. (b) Imagen por RMN adquirida en la ausencia de flujo, para el sistema agua|1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica con cuatro electrodos, exhibiendo el contraste inherente entre la fase acuosa y orgánica. Se observa claramente una disminución en la intensidad de la imagen en el compartimento inferior de la celda debido a una menor densidad de protones del 1,2 dicloroetano.

La Fig.3.20 muestra los mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z para dos frecuencias de rotación (31.4 Hz y 62.8 Hz) para los dos planos ortogonales de la celda. Para una velocidad de rotación baja, el efecto del capilar Luggin superior es proteger la parte inferior de la celda, ya que se puede observar claramente que la región de recirculación del fluido está restringida al área por encima del mismo. De la Fig.3.20a,b, se puede observar velocidades de amplitud casi nulas en la parte inferior de ROI₂. El efecto del capilar en la distribución de velocidades a una frecuencia de rotación de 31.4 Hz se aprecia con más detalle en los propagadores de flujo presentados en la Fig.3.21a-b. Se puede observar una mayor proporción de velocidades de amplitud cero en los propagadores ROI₂ a lo largo de las direcciones Z e Y . A medida que aumenta la velocidad de rotación, el flujo inducido por el vástago giratorio alcanza la parte inferior de ROI₂. A pesar de que el capilar Luggin desvía la corriente ascendente de fluido, el mapa de velocidad a lo largo de la dirección axial presenta un patrón de recirculación similar al obtenido para la celda electroquímica bifásica: el flujo desciende a lo largo de las paredes de la celda y recircula hacia la base del vástago (Fig.3.20c-d). Los propagadores de flujo asociados al fluido recirculante (ROI₂)

muestran una distribución de velocidad similar a los resultados obtenidos para la celda bifásica.

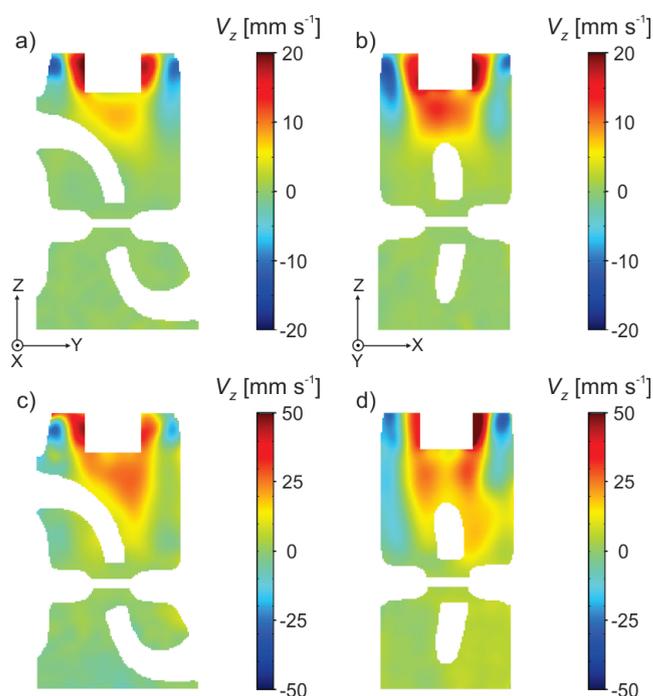


Figura 3.20: Mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z para $\Omega = 31.4$ Hz (a,b) y $\Omega = 62.8$ Hz (c,d), adquiridos para el sistema agua|1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica con cuatro electrodos. Para cada frecuencia de rotación, se adquirió un mapa de velocidad para el plano $Z - Y$ (a,c) y para el plano $Z - X$ (b,d).

El comportamiento de la fase orgánica cuando se impone un flujo convectivo a través de la agitación de la fase acuosa, se puede analizar mediante la inspección de mapas de velocidad en ROI₃ (Fig.3.20). Los patrones de flujo obtenidos muestran amplitudes de velocidad despreciables en el compartimiento inferior de la celda, lo que indica que la fase orgánica no se ve afectada por la agitación de la fase acuosa. Aun cuando hay un cambio aparente, particularmente para el fondo derecho de la Fig.3.20d, esto corresponde al nivel de ruido en estos mapas de velocidad particularmente. El aumento del nivel de ruido se debe al cambio en el valor de FOF utilizado en los experimentos. El estado de reposo de la fase orgánica se corroboró adicionalmente mediante la adquisición de propagadores de flujo (Fig.3.21), donde los resultados obtenidos presentan una distribución de velocidad cero, para ambas velocidades de rotación del vástago.

La estabilidad mecánica de la interfaz y el efecto de la convección sobre la fase orgánica también pueden ser probados en términos de la respuesta electroquímica. Para estos experimentos se trabajó en conjunto con el Lic. Franco Zanotto y el Dr. Sergio A. Dassie de la Facultad de Físico Química de la UNC. Una de las formas de caracterizar la estabilidad

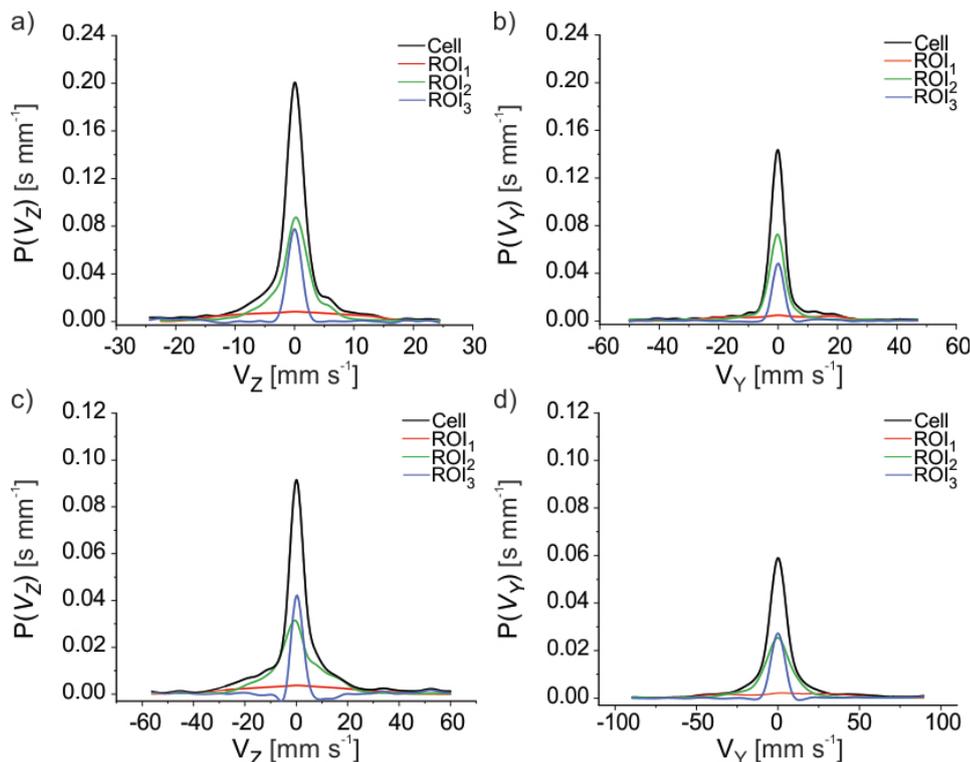
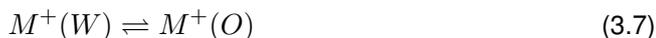
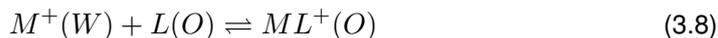


Figura 3.21: Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a,c) e Y (b,d) para $\Omega = 31.4$ Hz (a,b) y $\Omega = 62.8$ Hz (c,d), adquiridos para el sistema agua|1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica con cuatro electrodos.

de la interfaz líquido|líquido, es utilizando los procesos de transferencia de iones simple y facilitada como descriptores de la estabilidad de la interfaz. En primer lugar, podemos expresar una reacción de transferencia de iones simple que tiene lugar en una interfaz líquido|líquido como:



donde W representa la fase acuosa y O la fase orgánica. Mientras que la transferencia de iones facilitada por un ligando neutro (L) presente en la fase orgánica puede expresarse como:



El esquema presentado en la Fig.3.22 ilustra estas reacciones de transferencia de iones para tetraetilamonio y potasio asistido por un ligando neutro como ejemplos. En esta oportunidad, el ligando neutro usado es dibenzo-18-corona-6 (DB18C6). Estas dos reacciones de transferencia de iones se han usado ampliamente como reacciones modelo, ya que han sido estudiadas por muchos autores mediante diferentes enfoques experimentales y teóricos [95, 96, 97, 98, 99, 100]. En el caso de la transferencia iónica simple, la corriente es controlada por la difusión del ion en la fase acuosa, mientras que en la transferencia

de iones facilitada la corriente es controlada por la difusión del ligando neutro en el fase orgánica.

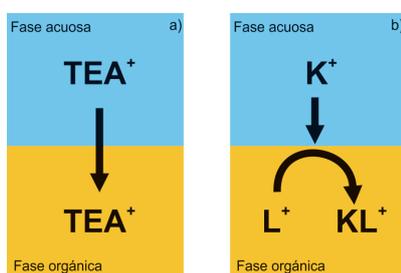


Figura 3.22: Esquema representativo de los procesos de transferencia de iones simple (a) y facilitada (b) a través de una interfaz líquido|líquido.

Para estos experimentos se utilizaron los procesos de transferencia iónica simple y transferencia de iones facilitada, como descriptores de la estabilidad mecánica de la interfaz líquido|líquido. La Fig.3.23a muestra los voltamogramas cíclicos con la misma velocidad de barrido en el sentido directo y diferentes velocidades de barrido en el sentido inverso para una transferencia de iones simple, mientras que la fase acuosa se agita a 62.8 Hz. De esta manera, al final del barrido en el sentido directo, la cantidad de iones transferidos es la misma. Se puede apreciar una buena concordancia entre los perfiles de potencial de corriente experimentales y simulados (considerando un mecanismo de transferencia de iones reversible y controlado por difusión). El análisis de los voltamogramas obtenidos bajo estas condiciones experimentales a diferentes velocidades de rotación indica que el pico de corriente asociado al barrido en sentido inverso, aumenta linealmente con la raíz cuadrada de las velocidades de barrido (Fig.3.23b). Esta dependencia lineal es una clara evidencia de que el transporte de masa en la fase orgánica solo se produce por difusión. A su vez, es muy importante señalar que las pendientes del pico de corriente presentadas en la Fig.3.23 aumentan con la velocidad de rotación. Esto es una consecuencia del aumento de la acumulación de iones en el lado orgánico de la interfaz.

Con el fin de estudiar la estabilidad mecánica de la interfaz, se estudió el comportamiento del pico de corriente para una reacción de transferencia de iones facilitada, para diferentes frecuencias de rotación del vástago (Ω). Para este proceso, se grafica el pico de corriente pico en función de Ω en la Fig.3.24. La misma, muestra el pico de corriente cuando se aplican condiciones hidrodinámicas forzadas a la fase acuosa para la transferencia facilitada de iones de potasio por un ligando. Cuando se agita la fase acuosa y la corriente es controlada por la difusión del ligando en la fase orgánica, mientras no ocurra una perturbación mecánica de la fase orgánica, la corriente pico coincide con la obtenida en condiciones de reposo. Este comportamiento se observó en muchas condiciones experimentales diferentes; sin embargo, se observa una desviación del valor esperado para velocidades de rotación altas (> 94.2 Hz (15 rps)). Estas condiciones marcan el límite para el cual se puede suponer que la fase orgánica permanece quieta durante todo el experimento para la celda de vidrio utilizada en este trabajo.

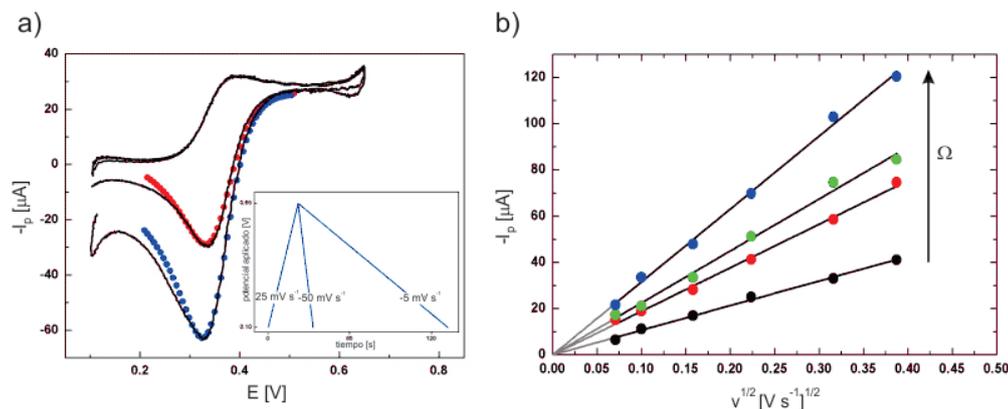


Figura 3.23: (a) Voltamogramas cíclicos para la transferencia de TEA⁺ (tetraetilamonio) obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa ($\Omega = 62.8$ Hz). Barrido en sentido directo: 0.025 V s⁻¹ y barrido en sentido inverso: (puntos rojos) 0.005 V s⁻¹ y (puntos azules) 0.050 V s⁻¹. Los círculos sólidos corresponden a un perfil de potencial-corriente simulado considerando solamente el transporte por difusión. El recuadro muestra los diferentes barridos de potenciales. (b) Pico de corriente versus la velocidad de barrido en sentido inverso, para la transferencia de TEA⁺ obtenida bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa. Velocidad de rotación: (puntos negros) 0.00 rps, (puntos rojos) 6.67 , (puntos verdes) 10.0 y (puntos azules) 13.3 rps.

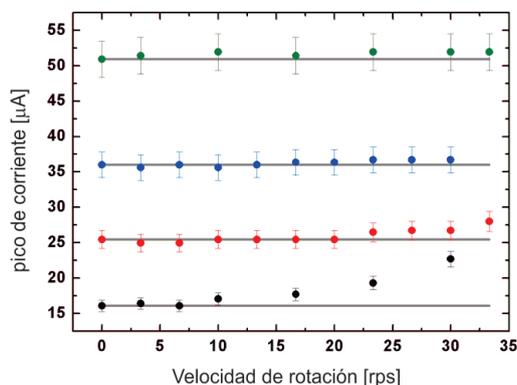


Figura 3.24: Pico de corriente para la transferencia de K⁺ asistida por DB18C6 obtenida bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa a diferentes velocidades de barrido: (puntos negros) 0.010 , (puntos rojos) 0.025 , (puntos azules) 0.050 y (puntos verdes) 0.100 V s⁻¹. Las líneas sólidas corresponden al pico de corriente obtenido para soluciones inactivas a diferentes velocidades de barrido. Las barras de error se estiman teniendo en cuenta una incertidumbre del 5% para la determinación de la corriente máxima.

Ambos experimentos electroquímicos, transferencia de iones simple y facilitada, están en total acuerdo con los resultados obtenidos por MRI. Para las velocidades de rotación

que se han utilizado en los experimentos, la fase orgánica, la cual no es agitada, no presenta ninguna perturbación mecánica medible. En el caso de los experimentos electroquímicos, la señal proveniente de la interfaz se controla directamente, lo que es altamente sensible a las inestabilidades mecánicas, mientras que las mediciones de velocimetría por MRI permiten la determinación de los campos de velocidad en toda la celda. La correlación de estas dos mediciones independientes, electroquímica y velocimetría por MRI, es una clara evidencia de la alta estabilidad mecánica de la interfaz bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Esta estabilidad garantiza que se mantengan las condiciones de reposo en la fase sin agitación. En este punto, la comparación entre los mapas de velocidad obtenidos por MRI y las mediciones electroquímicas es cualitativa. Sin embargo, en el siguiente capítulo se explora la correlación entre los mapas de flujo adquiridos y mediciones electroquímicas in-situ por RMN.

Parámetros experimentales utilizados

Un esquema representativo de las dos celdas bifásicas empleadas en los experimentos dicutidos en esta sección, se presentan en la Fig.3.25. Ambas fueron hechas de vidrio en la Facultad de Ciencias Exactas de la UNC. Las dimensiones de cada celda pueden encontrarse en la tabla presentada en la figura. Las velocidades de rotación fueron transmitidas a la bobina de detección mediante el sistema de transmisión de rotaciones descrito en el capítulo 3. Todos los experimentos fueron llevados a cabo en un imán superconductor de 7 T (300 MHz para ^1H) operado con una consola Kea2 de Magritek. Para la adquisición de los mapas 2D de velocidad, se empleó la secuencia descrita en la Fig.2.8, junto con la aplicación de un par de gradientes bipolares para la codificación de velocidades. El FOV fue elegido de 40×20 mm en las direcciones Z e Y . Un *slice* de 3 mm en la dirección X fue excitado y detectado. Se adquirieron 128 puntos en la dirección de lectura y 64 en la dirección de fase, dando una resolución de $(0.313 \times 0.313 \times 3)$ mm³. Se adquirieron cuatro imágenes para cada frecuencia de rotación donde una es la referencia en la cual no se aplican gradientes de velocidad, y tres imágenes con los gradientes de velocidad en cada una de las direcciones. Los parámetros más relevantes utilizados en la secuencia de pulsos son: tiempo de eco $t_E = 14$ ms, $\delta = 1$ ms y $\Delta = 2.2$ ms. El dwell-time fue elegido $5 \mu\text{s}$ y el tiempo de adquisición es 0.640 ms. El tiempo experimental total para un mapa completo 3D de velocidad es de aproximadamente 4.3 min, en los cuales se adquirieron y promediaron 2 adquisiciones. Para todos los experimentos de RMN, se utilizó agua destilada con CuSO_4 como fase acuosa, con un tiempo de relajación $T_1 \sim 100$ ms. Como el tiempo de relajación T_1 del 1,2-dicloroetano es ~ 4.5 s, se utilizó un tiempo de repetición de 20 s para obtener señal de ambas fases. Las mediciones de propagador de flujo se realizaron utilizando la secuencia de pulsos representada en la Fig.2.11. Los gradientes de codificación de velocidad se aplicaron con una duración (δ) y un tiempo de observación (Δ) de 2.5 ms y 18 ms, respectivamente. Para todos los experimentos, el espacio q se muestrea linealmente en 32 pasos y se promediaron 8 adquisiciones por experimento, con un tiempo de repetición $T_R = 20$ s. El propagador de flujo asociado a la fase orgánica, dado por ROI_3 , se obtuvo mediante la sustracción aritmética entre el propagador de la celda completa y el asociado a la fase acuosa. Para obtener solo señal de la fase acuosa, se utilizó un tiempo de repetición de 500 ms para la adquisición de los propagadores. Los experimentos de electroquímica se realizaron en un sistema de cuatro electrodos usando una celda de vidrio convencional de un área interfacial de 0.25 cm². Se utilizaron dos alambres de platino como contraelectrodos; los electrodos de referencia fueron Ag — AgCl — Cl⁻. El electrodo de referencia en contacto con la solución orgánica se sumergió en una solución acuosa de cloruro de tetrafenil-silanio (TPAsCl) de 1.0×10^{-2} M (Merck p.a.). Los valores potenciales informados (E) son los potenciales aplicados, incluida la transferencia del ion de referencia TPA^+ . Los electrolitos de soporte

son KCl (J.T. Baker p.a.), en agua ultrapura, y dicarbolilcobaltato de tetraphenylarsonium (TPAsDCC) en 1,2-dicloroetano, 1,2-DCE, (Dorwil p.a.). TPAsDCC se preparó como se describe en la referencia [101]. El bromuro de tetraetilamonio (TEABr) -Mallinckrodt- y dibenzo-18-corona-6 (DB18C6) -Sigma- estaban disponibles comercialmente y se usaron sin más purificación. La voltametría cíclica se llevó a cabo utilizando un potenciostato que eliminó automáticamente la caída de iR por medio de una técnica de interrupción de corriente periódica [102]. Se aplicaron condiciones hidrodinámicas forzadas (FHC) con un cilindro de politetrafluoroetileno (PTFE) (análogo a un electrodo de disco giratorio) controlado por un rotador de disco PINE.

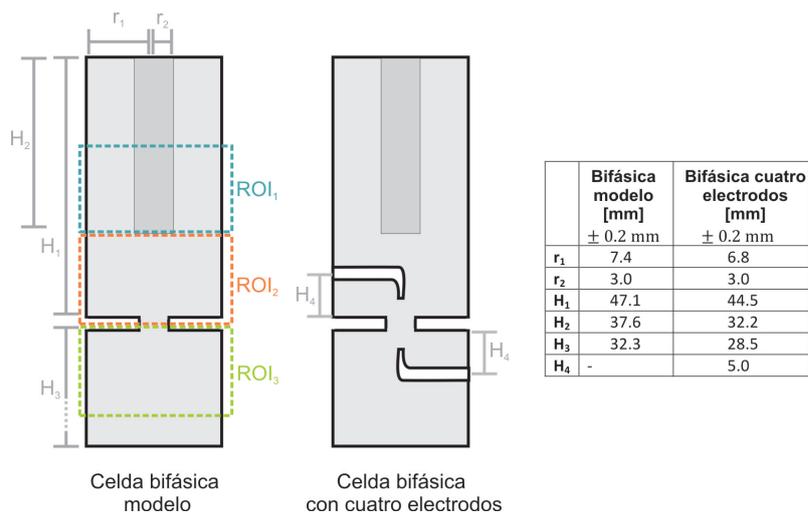


Figura 3.25: Representación esquemática de las celdas bifásica modelo (izquierda) y de cuatro electrodos (derecha). En la tabla se presentan las dimensiones para cada configuración.

3.5. Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo muestran que las imágenes por RMN representan una buena técnica para el estudio de los patrones de flujo generados en celdas electroquímicas. En primer lugar, se utilizaron técnicas de velocimetría por RMN para caracterizar el patrón de flujo en el interior de una celda Couette. En particular la combinación de los mapas de velocidad y los propagadores de flujo adquiridos, permitieron determinar la presencia de pares de vórtices co-rotantes característicos del régimen de TVF. Los mapas de velocidad en la dirección axial permiten obtener información tanto del tamaño como de la forma de los pares de vórtices, mientras que los propagadores de flujo brindan información acerca de la simetría del patrón de velocidad. Por otra parte, se caracterizó el patrón de flujo en el interior de una celda RDE para diferentes frecuencias de rotación del vástago. Los resultados obtenidos concuerdan con trabajos previos [85, 27]: en las regiones laterales al vástago se observan los pares de vórtices característicos de régimen TVF, mientras que por debajo de la base del mismo se genera una región de recirculación de fluido, la cual es la principal responsable del transporte de iones hacia el electrodo en los

experimentos de electroquímica. La simetría del patrón de flujo fue estudiada a su vez en función de la frecuencia de rotación del vástago y por lo tanto en función del número de Reynolds del sistema. Para el número de Reynolds más bajo estudiado, los mapas de velocidad adquiridos resultan altamente simétricos mientras que para un número de Reynolds mayor, el patrón de flujo se vuelve asimétrico, en concordancia con trabajos previos [27]. El estudio de sistemas líquido|líquido en el interior de celdas electroquímicas en donde se impone un flujo convectivo, fue abordado mediante la adquisición de mapas de velocidad y propagadores de flujo. Uno de los principales objetivos era obtener información acerca del patrón de velocidades generado en la fase orgánica cuando se agita la fase acuosa a una dada frecuencia Ω . Para esto, en primer lugar se estudió el flujo generado en una celda bifásica modelo en donde ambas fases se ponen en contacto mediante un pequeño agujero que conecta los dos compartimentos de la celda. Los resultados obtenidos muestran que la fase orgánica presenta un comportamiento difusivo para ambas frecuencias de rotación, mostrando una gran concordancia con simulaciones CFD tridimensionales respetando las dimensiones de la celda utilizada para los experimentos de RMN. Finalmente se estudió el sistema líquido|líquido situado en una celda bifásica de cuatro electrodos, en donde se sitúan dos capilares Lugging a aproximadamente 1 mm de la interfaz. Los mapas de velocidad adquiridos mostraron que el patrón de flujo no es sustancialmente perturbado por los capilares: el flujo desciende a lo largo de las paredes de la celda y recircula hacia la base del vástago. En particular, se encontraron velocidades insignificantes en la región de la interfaz para ambas frecuencias de rotación empleadas en los experimentos. De esta manera los resultados obtenidos confirman que la hidrodinámica de la fase orgánica no se ve afectada por el movimiento de la fase acuosa. Esta información fue corroborada adicionalmente con experimentos electroquímicos llevados a cabo usando la misma configuración de celda y trabajando en rangos de frecuencia de rotación similares.

Concluyendo, utilizando diferentes técnicas de velocimetría por RMN y electroquímicas, es posible caracterizar sistemas líquido|líquido dentro de celdas electroquímicas, bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. En el siguiente capítulo se explora cómo los patrones de velocidad generados en el interior de la celda, influyen en la cinética de una reacción electroquímica.

Los datos presentados en este capítulo han sido publicados en:

”Flow pattern characterization of Biphasic Electrochemical Cells by MRI under forced hydrodynamic conditions.”. Serial, M. R., Velasco, M. I., Silletta, E. V., Zanotto, F. M., Dassie, S. A., Acosta, R. H. *ChemPhysChem*. doi:10.1002/cphc.201700775 (2017)[103].

”Facilitated proton transfer across liquid— liquid interfaces under forced hydrodynamic conditions. Determination of partition coefficients of neutral weak bases”. Mercado, F. V., Ovejero, J. M., Zanotto, F. M., Serial, M. R., Velasco, M. I., Fernández, R. A., Acosta, R.H., Dassie, S. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 791, 64-74. (2017) [104].

Capítulo 4

Visualización de reacciones por MRI en presencia de flujo

4.1. Introducción

La espectroscopía por RMN es una de las técnicas más utilizadas en la determinación de la estructura molecular de compuestos químicos. Debido a que en estos experimentos la muestra es analizada de manera no invasiva y las señales de productos pueden ser aislados y cuantificados, la técnica de RMN es utilizada cada vez más para monitorear reacciones químicas [20, 21, 22, 23]. La monitorización de la reacción puede realizarse en un sistema cerrado, con la reacción simplemente contenida dentro de un tubo de RMN, o en un sistema abierto, donde la mezcla de reacción se bombea dentro del cabezal (*probe*), ya sea de forma continua o introducida en diferentes fracciones [22]. Para todos estos métodos, se espera que la reacción contenida en el volumen de detección se encuentre distribuida de manera uniforme. Sin embargo, hay situaciones en las que la distribución de reactivos, y/o la cinética de un sistema de reacción puede no resultar homogénea, por ejemplo cuando la misma se ve afectada por la hidrodinámica del sistema o el medio de reacción es heterogéneo. Esta situación se da en las celdas electroquímicas, donde pueden surgir gradientes en la concentración de especies electroactivas en las proximidades de cualquiera de los electrodos. Comprender la cinética de las reacciones electroquímicas y el transporte de especies electroactivas, es de suma importancia en el desarrollo de tecnologías en áreas como el almacenamiento de energía, y la prevención de corrosión. En éstas circunstancias, resulta sumamente útil poder mapear y cuantificar espacialmente las especies químicas y su entorno físico. Esto se puede lograr en RMN aplicando gradientes de campo magnético, que localizan espacialmente la señal de RMN y son la base la técnica de MRI.

Las imágenes por RMN han sido reconocidas durante mucho tiempo como la técnica líder en diagnóstico médico y la investigación biomédica. Lo que hace que esta técnica sea una excelente herramienta para obtener imágenes del cerebro, por ejemplo, también la hace altamente efectiva para el estudio no invasivo de sistemas químicos complejos

y espacialmente heterogéneos [65]. Aunque las imágenes por RMN poseen un enorme potencial para el estudio in-situ de la movilidad y la distribución espacial de moléculas e iones presentes en sistemas electroquímicos, existen tan solo algunos ejemplos en los que se utilizan las imágenes por RMN para caracterizarlos. Esto se debe en gran parte a las dificultades para realizar experimentos de MRI en muestras que contienen metales en estado bulk, debido a la presencia de artefactos de susceptibilidad magnética y la generación de corrientes parásitas en la superficie del metal [105]. Recientemente, algunos trabajos han demostrado que estos problemas pueden ser solucionados para experimentos de MRI, siendo posible obtener información in situ, cuantitativa y espacialmente codificada en experimentos electroquímicos [106, 25, 26]. Aún así, todavía no se reportan trabajos en donde se monitoree el proceso de una dada reacción bajo condiciones de flujo.

En el capítulo anterior se caracterizó la dinámica de fluidos en celdas electroquímicas bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. En esta parte de la tesis, se estudia cómo las velocidades generadas dentro de la celda afectan la cinética de una dada reacción. Para ello, se emplea la celda RDE o comúnmente denominada de electrodo rotatorio, cuyo patrón de velocidades fue caracterizado en el capítulo anterior. Finalmente, se busca complementar este estudio con la caracterización de una reacción modelo in-situ mediante imágenes por RMN.

4.2. Electrodo metálico bajo la acción de campos magnéticos

Debido a que uno de los principales objetivos es visualizar espacialmente el proceso de una dada reacción mediante imágenes por RMN, en primer lugar se estudian los efectos producidos por la presencia de objetos metálicos. Aunque la técnica de MRI posee muchas ventajas sobre los métodos de imagen ópticos, (principalmente porque permite estudiar muestras opacas) la misma es sensible a la presencia de materiales metálicos, produciendo artefactos locales que distorsionan las imágenes en regiones cercanas al mismo. Los artefactos generados se producen principalmente por (1) diferencias de susceptibilidad magnética (χ), (2) corrientes de Foucault inducidas por el encendido de los gradientes de campo magnéticos empleados en MRI o (3) corrientes de Foucault inducidas por el campo de radiofrecuencia (\vec{B}_1) [107, 108, 109].

Las distorsiones asociadas a diferencias de susceptibilidad surgen de las inhomogeneidades del campo estático local, causadas por las discontinuidades en la susceptibilidad magnética en los límites del material metálico y se caracterizan por generar distorsiones geométricas en la dirección de lectura de la imagen, perturbaciones en el volumen excitado ("slice") y variaciones en la intensidad de la señal adquirida. La gravedad de las distorsiones producidas depende de la geometría del objeto metálico, la orientación del mismo respecto a B_0 , la diferencia de susceptibilidad magnética y la intensidad del campo [110, 111, 112, 113]. En particular, se ha reportado una reducción de los artefactos alineando el eje de la superficie metálica paralelo a B_0 [110].

Como es de esperarse, los defectos suelen intensificarse cuando se utilizan metales con una alta susceptibilidad, como por ejemplo el titanio y el níquel (ver tabla 4.1). Esta situación es comúnmente encontrada en el ámbito del diagnóstico médico, en donde los artefactos son causados por la presencia de implantes metálicos, *stems* y amalgamas dentales. Sin embargo, los efectos producidos por los cambios de susceptibilidad entre la pieza metálica y el resto de la muestra, pueden minimizarse empleando materiales con susceptibilidad baja, como ser el cobre, zinc, aluminio y el magnesio.

Material	Susceptibilidad χ ($\times 10^6$)
Titanio	182
Níquel	600
Cobre	-9.63
Zinc	-15.7
Aluminio	20.7
Magnesio	11.7

Cuadro 4.1: Susceptibilidad magnética volumétrica χ para diferentes materiales obtenidas de la referencia [114].

La variación de \vec{B}_1 con respecto al tiempo altera el flujo magnético a través del material conductor e induce corrientes parásitas que se comportan de acuerdo la ley de Lenz. Dichas corrientes pueden resultar en un aumento del campo \vec{B}_1 o en la cancelación del mismo, cerca de la superficie del metal. Como es de esperarse, cualquier variación en el campo \vec{B}_1 produce un efecto tanto en la señal excitada como en la señal detectada. De esta manera, el campo causado por las corrientes parásitas se encuentra superpuesto al campo \vec{B}_1 aplicado originalmente. Para un conductor estático expuesto a un campo dependiente del tiempo \vec{B}_1 , el campo inducido B_{ind} se puede expresar como:

$$B_{ind} = -\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{B}_1 \cdot \vec{n} dS. \quad (4.1)$$

donde la B_{ind} es el campo inducido debido al flujo cambiante $\frac{\partial\phi}{\partial t}$ a través de un objeto conductor. \vec{B}_1 es el campo magnético aplicado y \vec{n} es el vector normal perpendicular a la superficie metálica S. La fuerza electromotriz inducida causa una corriente eléctrica en el material metálico. La Ec.4.1 muestra que si se alinea el campo de rf con la superficie metálica (\vec{B}_1 perpendicular a \vec{n}), el campo inducido es nulo.

4.2.1. Minimización de artefactos en imágenes por RMN

En esta sección se explora experimentalmente la reducción de las distorsiones generadas en imágenes por RMN cuando se introduce un material metálico no magnético en la muestra a analizar. Para ello se emplearon dos geometrías metálicas, ambas compuestas por metal Zn de 0.25 mm de espesor, en donde se optó por este material debido a su baja

susceptibilidad magnética. Ambas muestras metálicas se sumergieron en el interior de una celda RDE conteniendo agua destilada.

Para todos los experimentos se empleó la secuencia de pulsos de Eco de Espín 2D. La misma, es una de las configuraciones más robustas para obtener imágenes por RMN, sin embargo el tiempo mínimo de adquisición de una imagen es de aproximadamente unos pocos minutos. Existen otras secuencias de pulsos que permiten obtener imágenes en tiempos menores a 1 s, entre las más conocidas se encuentran las secuencias RARE y EPI, descritas en las secciones 5.2.1 y 5.2.2, respectivamente. Sin embargo, la severidad de las distorsiones depende del tipo de secuencia de pulsos utilizada. Aquellas configuraciones basadas en un eco de gradiente, como por ejemplo la secuencia EPI, son muy sensibles a la presencia de estructuras metálicas, mientras que las secuencias basadas en un eco de espín, como por ejemplo las secuencias Eco de Espín 2D y RARE, aplican pulsos de refocalización que corrigen la inhomogeneidad de campo a lo largo de la muestra. La secuencia RARE fue empleada recientemente para la caracterización de una reacción en tiempo real por MRI [26]. Sin embargo, la implementación de esta técnica bajo la presencia de flujo requiere que el volumen excitado no se desplace significativamente durante la adquisición de la imagen. Esto último, limita la aplicación de esta secuencia a nuestro sistema.

4.2.1.1. Placa paralela a B_0

En primer lugar se estudiaron las distorsiones producidas por una placa rectangular de Zn. El uso de láminas rectangulares como electrodos para el estudio de reacciones electroquímicas por MRI, fue propuesto por primera vez por M.M. Britton [25], en donde se demostró que las distorsiones son minimizadas cuando se orientan las placas con la dirección del campo de radiofrecuencia \vec{B}_1 . A continuación se corroboran los resultados obtenidos por Britton et. al para nuestra configuración experimental.

La lámina de Zn empleada para los experimentos es sumergida en el interior de una celda RDE conteniendo agua destilada, como puede apreciarse en la Fig.4.1. El eje central de la placa se encuentra orientado con el campo \vec{B}_0 , lo cual disminuye las distorsiones generadas por las diferencias de susceptibilidad magnética a lo largo de la muestra [110, 25].

La Fig.4.2 muestra las imágenes por RMN del sistema, en donde se varía la orientación de la lámina de Zn con respecto al campo de rf \vec{B}_1 . Para los experimentos se selecciona el volumen por debajo del vástago en donde la lámina se encuentra suspendida mediante un gradiente selectivo. El efecto de la orientación de la lámina con el campo de radiofrecuencia puede apreciarse claramente en las imágenes: cuando la placa se encuentra casi perpendicular a \vec{B}_1 se observan distorsiones en la superficie del metal, caracterizadas por la pérdida de señal en la dirección del campo (primer imagen a la izquierda), mientras que cuando la lámina se encuentra orientada paralelamente a \vec{B}_1 , se minimizan las distorsiones observadas.

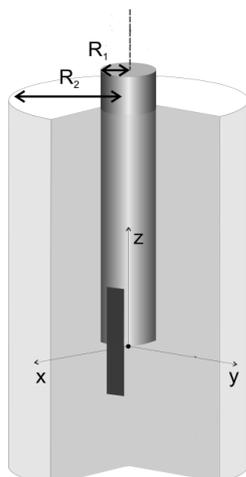


Figura 4.1: Esquema de la celda RDE en donde se coloca una placa rectangular de Zn paralela a B_0 . Las dimensiones de la lámina son: 3.2 mm x 18.9 mm. Los radios son $R_1 = 3$ mm y $R_2 = 7$ mm.

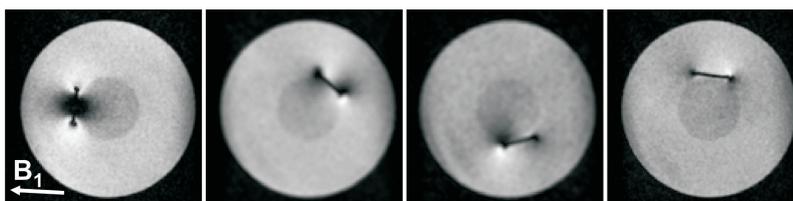


Figura 4.2: Imágenes de MRI en plano $x - y$ (ver Fig.4.1) de la celda RDE conteniendo la placa de Zn perpendicular al campo B_0 sumergida en agua destilada. La orientación del campo de radiofrecuencia (\vec{B}_1) polarizado linealmente se indica en la primera imagen. FOV = 20 mm en ambas direcciones, resolución 0.313 mm x 0.313 mm.

4.2.1.2. Disco perpendicular a B_0

La configuración RDE, es una de las celdas electroquímicas más empleadas en voltametría cíclica. En esta disposición, se coloca un electrodo en la base de un vástago compuesto de un material aislante, que gira a una dada frecuencia angular. Imitando esta disposición se coloca un disco de Zn en la base del vástago (ver Fig.4.3). El disco cubre la base por completo, como se observa en la imagen situada a la derecha. En esta configuración la orientación del disco es perpendicular a \vec{B}_0 , mientras que la normal a la superficie metálica es perpendicular a \vec{B}_1 (aplicado en el plano $x - y$).

La Fig.4.4 muestra las imágenes obtenidas. A la izquierda se muestra el plano $x - y$ de la celda. Para ello se seleccionó una tajada de 3 mm de espesor mediante un gradiente selectivo aplicado a lo largo de la dirección z y centrado en la base del vástago. Por otra parte, a la derecha se muestra un plano $z - y$ de 3 mm de espesor. En ambas imágenes se observa claramente que la presencia del disco de Zn no produce distorsiones en la imagen.

Esto nos dice que la interacción del campo de rf con el material metálico es la principal fuente de defectos en nuestro sistema. Debido a que la normal a la superficie metálica es perpendicular a \vec{B}_1 , el campo inducido por el campo de rf aplicado es minimizado (ver Ec.4.1).

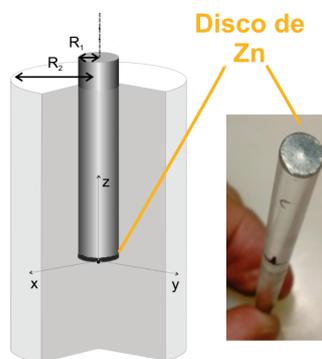


Figura 4.3: Esquema de la celda RDE en donde se coloca una placa rectangular de Zn paralela a B_0 . Las dimensiones de la lámina son: 3.2 mm x 18.9 mm. Los radios son $R_1 = 3$ mm y $R_2 = 7$ mm.

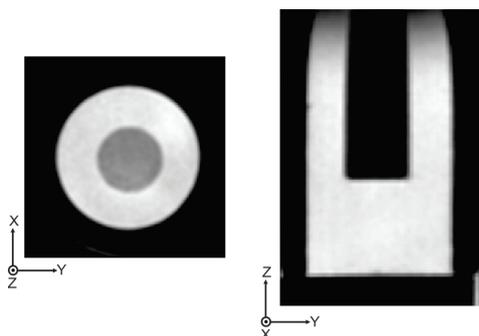


Figura 4.4: Imágenes de la celda RDE conteniendo agua destilada, en donde se sitúa un disco de Zn de 6 mm de diámetro en la base del vástago: (a) plano $x - y$ en donde se selecciona el volumen cercano al disco mediante un gradiente selectivo (b) plano $z - y$ en donde se selecciona una tajada de 3 mm a lo largo del eje x .

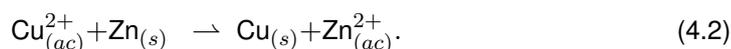
4.3. Reacción modelo empleada para los experimentos

Con el fin de monitorear un proceso electroquímico bajo la acción de un flujo convectivo, es necesaria la elección de una reacción que permita obtener una relación simple entre la intensidad de la señal adquirida y las concentraciones de las especies involucradas.

La técnica de RMN permite detectar la presencia y concentración de iones metálicos en solución, ya sea directamente para núcleos activos como ${}^7\text{Li}$ o ${}^{23}\text{Na}$ o, indirectamente, a

través de la medición de los tiempos de relajación (T_1 y T_2) de las moléculas del solvente, que pueden ser sensibles a la presencia y especiación de iones metálicos (ver sección 2.5.6.2). Las imágenes por RMN, por otra parte, permiten resolver espacialmente esta información [115]. Más allá de los defectos generados en las mismas debido a la presencia de materiales metálicos, otra limitación es la poca cantidad de núcleos que pueden observarse fácilmente mediante MRI. De hecho, para la mayoría de los núcleos detectables por RMN, resulta difícil o imposible obtener imágenes debido a su baja sensibilidad y abundancia. Por esta razón, la detección indirecta de iones metálicos en la muestra, por ^1H MRI, ofrece una buena oportunidad para la comprensión de muchos más sistemas de interés de los que son actualmente accesibles. Además, como ^1H posee una gran abundancia y sensibilidad, pueden obtenerse imágenes 2D de la muestra sin necesidad de promediar varios experimentos, lo cual es de vital importancia cuando se desea monitorear un dado proceso en función del tiempo.

Por ello, se decidió estudiar la reacción de óxido reducción de cobre con zinc metálico. La misma ocurre al introducir un zinc a una solución de sulfato de cobre, produciendo cobre metálico (Cu) y cationes de zinc (Zn^{2+}) en solución acuosa y se puede expresar de la siguiente manera:



Esta reacción resulta un excelente sistema de prueba para nuestros experimentos debido a la baja susceptibilidad magnética del cobre y a las propiedades paramagnéticas de los iones de Cu^{2+} . Por otra parte, debido a que se trata de una reacción espontánea, no es necesario aplicar un voltaje externo para realizar los experimentos, lo que simplifica la disposición experimental para las mediciones en condiciones de flujo.

4.3.1. Caracterización de la reacción por T_1

El proceso de la reacción enunciada en la Ec.4.2 puede ser cuantificado conociendo las concentraciones de iones de Cu^{2+} en la solución en función del tiempo. Como fue expresado anteriormente, los iones de Cu^{2+} son paramagnéticos, por lo que su consumo durante la reacción puede ser monitoreado mediante los tiempos de relajación del sistema (ver Ec.2.18). Es necesario destacar que los iones de Zn^{2+} producidos no son paramagnéticos, por lo tanto no influyen en los tiempos de relajación de la solución.

La secuencia estándar para medir el tiempo de relajación T_1 es la secuencia *Inversion Recovery*, descrita en la Fig.2.3. Sin embargo, esta técnica requiere que la magnetización se encuentre en equilibrio antes de iniciar cada medición ($\sim 5T_1$). Como resultado, el tiempo total del experimento dependerá del tiempo de relajación de la muestra a analizar, durando hasta aproximadamente 32 minutos para el caso de agua destilada ($T_1 \sim 3$ s). Dichas características no son deseables al momento de monitorear una reacción.

El tiempo de adquisición necesario para la medición del tiempo de relajación T_1 del sistema, puede ser minimizado empleando la secuencia de *Saturation Recovery* con una

modificación. La misma permite que la duración del experimento no dependa del tiempo de repetición empleado (ver Fig.4.5) y fue implementada por el Lic. Santiago Maldonado Ochoa en su Trabajo Final de Licenciatura en Física [116]. Los primeros dos pulsos tienen como objetivo anular la magnetización longitudinal. Luego, la misma evoluciona libremente durante un tiempo τ , el cual es variado experimento a experimento. Es necesario destacar que el tiempo τ^* debe ser mayor a $5T_2^*$ de manera tal que al momento de aplicar el segundo pulso de rf, no exista magnetización en el plano $x - y$. El ciclado de fases asociado a esta secuencia se puede encontrar en el Anexo.

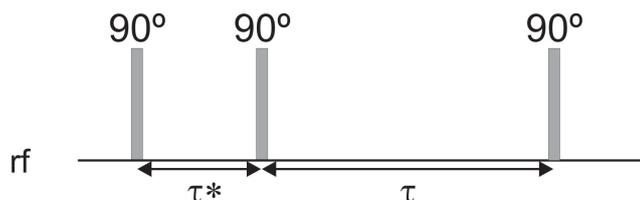


Figura 4.5: Secuencia de pulsos *Saturation Recovery* modificada. El tiempo $\tau^* > 5T_2^*$ se mantiene constante. El ciclado de fases asociado a esta secuencia se puede encontrar en el Anexo.

Para poder estudiar el proceso de reacción en tiempo real, es necesario en primer lugar calibrar el tiempo de relajación T_1 con una dada concentración de iones Cu^{2+} . Para ello se prepararon diferentes soluciones de CuSO_4 de distintas concentraciones entre 0 mM y 23.2 mM. Mediante la implementación de la secuencia *Saturation Recovery* (Fig.4.5) se obtuvo un valor T_1 para cada muestra, correspondiente al valor medio de tres mediciones. Estos experimentos se llevaron a cabo en un imán superconductor con una intensidad de campo de 7.05 T. Finalmente, se calibró la relaxividad $R_1 = 1/T_1$ de la solución de CuSO_4 en función de la concentración de Cu^{2+} . La Fig.4.6 muestra que existe una dependencia lineal entre la relaxividad R_1 y la concentración de iones paramagnéticos. Realizando un ajuste de cuadrados mínimos, se obtuvo la siguiente curva de calibración:

$$R_1 = 0.607 \text{mM}^{-1} \text{s}^{-1} [\text{Cu}^{2+}] + 0.413 \text{s}^{-1}. \quad (4.3)$$

La relaxividad de los iones Cu^{2+} en agua puede ser determinada mediante la pendiente de la curva de calibración anterior, siendo igual a $(0.607 \pm 0.007) \text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$ a 7T.

4.3.1.1. Resultados

En primer lugar se caracterizó la reacción dada por la Ec.4.2 bajo la acción de un flujo convectivo, mediante la adquisición de tiempos de relajación T_1 de la muestra.

Se monitoreó el tiempo de relación T_1 en función del tiempo de una solución de CuSO_4 de 23.2 mM situada en el interior de la celda RDE junto con el disco de Zn colocado en

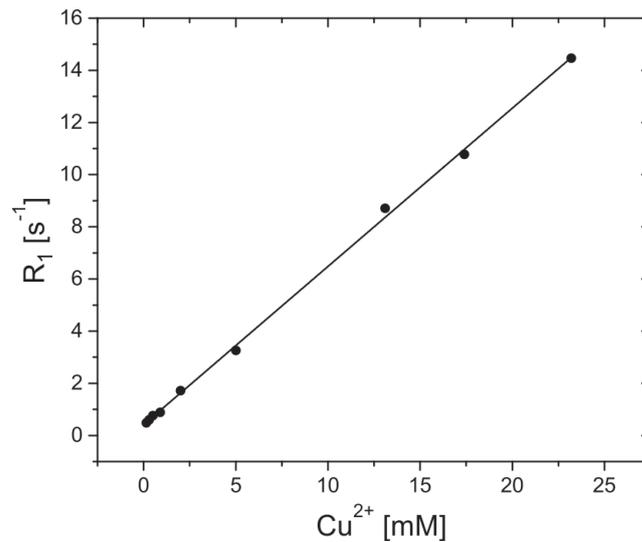


Figura 4.6: Curva de calibración de R_1 en función de la concentración de iones Cu^{2+} . Se observa claramente una relación lineal entre ambas variables.

la base del vástago (ver Fig.4.3) para diferentes frecuencias de rotación. En la Fig.4.7 se observan los tiempos de relajación longitudinal (panel izquierdo) y la correspondiente concentración de iones Cu^{2+} calculada a partir de la Ec.4.3 (panel derecho) en función del tiempo de reacción. Dichos experimentos se repitieron para diferentes valores de rotación del vástago. Los resultados obtenidos muestran que para la menor frecuencia de rotación ($\Omega = 6.3$ Hz), la reacción tarda aproximadamente 23 horas hasta que el tiempo T_1 alcanza un valor constante. Es necesario destacar que una vez finalizada la reacción, el tiempo T_1 puede no coincidir con el tiempo de relajación asociado al agua. Esto se debe a que la cantidad de iones de Cu^{2+} que reaccionan depende de la cantidad de Zn disponible, es decir de la superficie del disco. La concentración de Cu^{2+} en función del tiempo para $\Omega = 6.3$ Hz se muestra en el panel derecho y exhibe un decaimiento exponencial. La influencia del patrón de velocidades dentro de la celda sobre el perfil de T_1 en función del tiempo, se observa claramente al aumentar la frecuencia de rotación a 31.4 Hz. En la Fig.4.8 se observan los perfiles centrales de velocidad a lo largo de la dirección z , para $\Omega = 6.3$ Hz, 34.4 Hz y 62.8 Hz. El incremento de las velocidades en las regiones cercanas al disco de Zn ($z \sim 0$), se traduce en un aumento del flujo de partículas que impactan sobre la superficie metálica, y por lo tanto en una disminución del tiempo total de reacción. Esto explica la similitud en los tiempos de reacción entre $\Omega = 31.4$ Hz y 62.8 Hz. Debido a que la amplitud de la velocidad V_z en las regiones muy cercanas al vástago no difieren sustancialmente entre ambas frecuencias de rotación, la reacción se desarrolla en tiempos comparables.

Por otra parte, la determinación de la concentración de iones Cu^{2+} en función del tiempo, nos permite obtener información acerca de la velocidad de reacción para diferentes

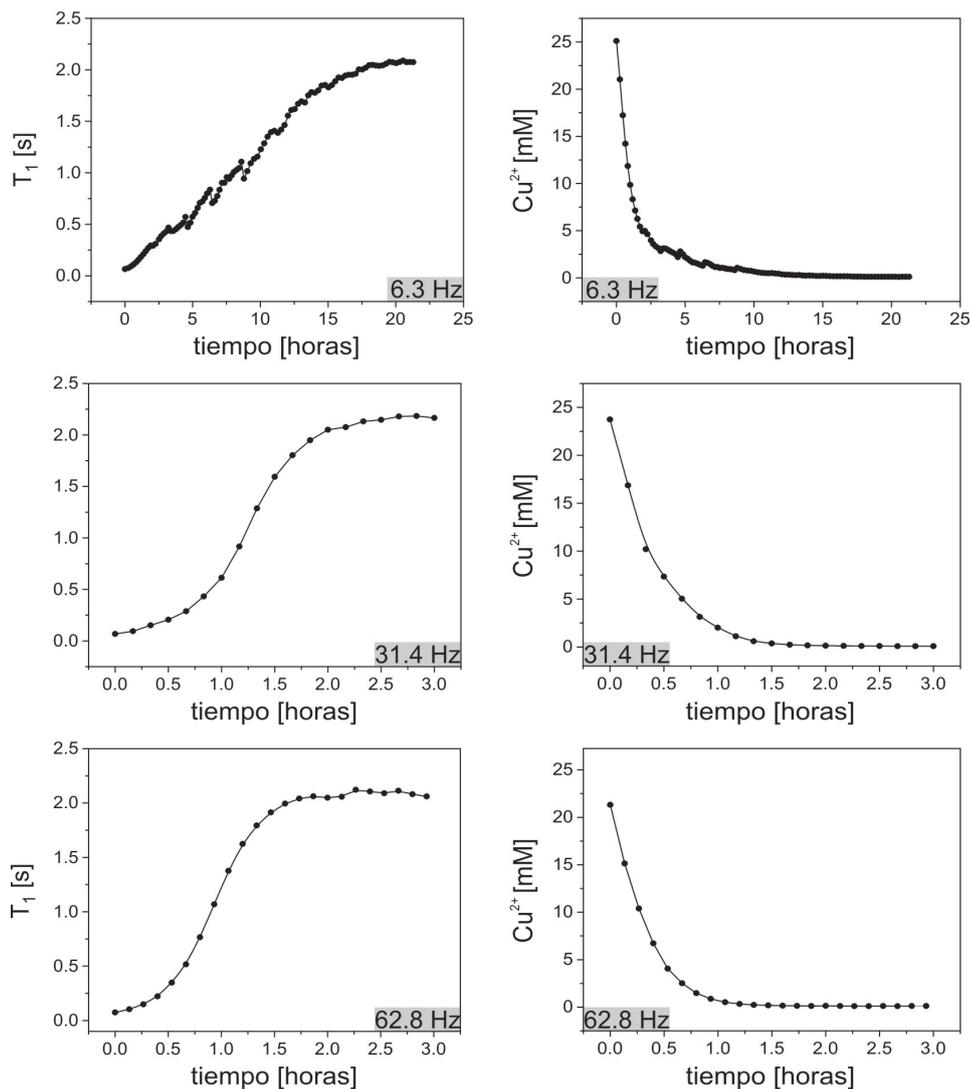


Figura 4.7: Curvas de T_1 (panel izquierdo) y concentración de Cu^{2+} (panel derecho) en función del tiempo de reacción, para diferentes valores de frecuencias de rotación del vástago.

valores de Ω .

Podemos decir que una dada reacción es de primer orden si la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una única especie A y es independiente de las concentraciones de las demás especies involucradas en la reacción. Por lo que se puede expresar la tasa de velocidad de reacción como:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.4)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción.

La solución a la ecuación anterior, está dada por:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (4.5)$$

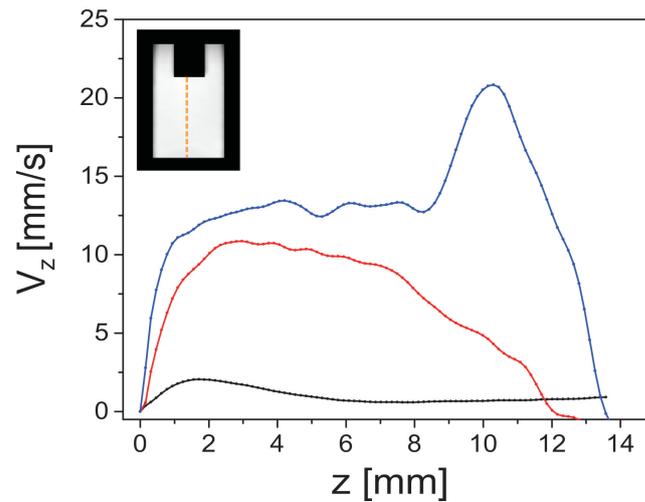


Figura 4.8: Perfiles centrales de velocidad a lo largo de la dirección z para diferentes frecuencias de rotación del vástago: $\Omega = 6.3$ Hz (línea negra), $\Omega = 31.4$ Hz (línea roja), $\Omega = 62.8$ Hz (línea azul).

donde $[A]_t$ y $[A]_0$ son las concentraciones del reactante A al tiempo inicial y al tiempo t respectivamente.

Para determinar si la cinética de la reacción estudiada en este capítulo es de primer orden, debe cumplirse entonces:

$$\ln \left(\frac{[Cu^{2+}](t)}{[Cu^{2+}](0)} \right) = -k t, \quad (4.6)$$

En la Fig.4.9 se grafica la cantidad $\ln \left(\frac{[Cu^{2+}](t)}{[Cu^{2+}](0)} \right)$ para las reacciones realizadas a $\Omega = 6.3$ Hz y $\Omega = 62.8$ Hz. Se puede observar que para ambos experimentos, el comienzo de la reacción posee una cinética de primer orden. Este comportamiento se da para todo el rango de frecuencias de rotación estudiadas (0 - 91.4 Hz).

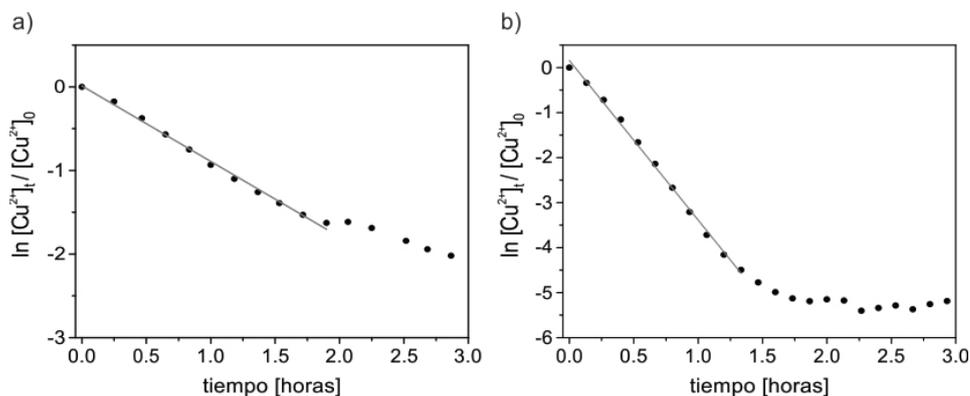


Figura 4.9: $\ln \left(\frac{[Cu^{2+}](t)}{[Cu^{2+}](0)} \right)$ en función del tiempo para (a) 6.3 Hz y (b) 63.8 Hz para tiempos cortos de reacción. En gris se grafica un ajuste de cuadrados mínimos de los datos.

En los regímenes de primer orden se puede comparar la constante k para cada velocidad de rotación. Se realizaron ajustes lineales mediante el método de cuadrados mínimos, utilizando los puntos del comienzo de cada reacción. Los resultados obtenidos para la pendiente de cada ajuste (línea gris en Fig.4.9) se muestran en la tabla 4.2, en donde se puede apreciar que la constante de velocidad k aumenta con la frecuencia de rotación Ω hasta que llega un máximo en donde las velocidades en las regiones cercanas al electrodo (disco de Zn) no varían sustancialmente.

Ω [rps]	k [h^{-1}]	u_k [h^{-1}]
0.0	0.58	0.02
6.3	0.90	0.02
31.4	2.6	0.1
62.8	3.5	0.1
94.2	3.6	0.1

Cuadro 4.2: Valores de ajuste de la constante de velocidad k para diferentes valores de Ω . u_k es el error estándar.

4.4. Visualización espacial de la reacción por MRI

En esta sección se explora la posibilidad de visualizar espacialmente el proceso de una reacción bajo la acción de un flujo convectivo. Para ello, se utilizó la secuencia eco de espín 2D precedida por un período de preparación, como se muestra en la Fig.4.10. El período de preparación, ejerce un contraste por T_1 en la señal empleada para las imágenes. De esta manera, cada pixel de la imagen adquirida se encuentra codificado por el tiempo T_1 asociado a ese voxel. A esto se le conoce como mapa de T_1 .

Como fue mencionado en la sección 2.5.6.2, para generar un contraste por T_1 se debe elegir un tiempo τ óptimo tal que permita obtener un buen contraste entre los diferentes tiempos de relajación presentes en la muestra. Este tiempo está dado por la Ec.2.46. A manera de ejemplo ilustrativo, en la Fig.4.11a se muestra un set de siete tubos de 5 mm de diámetro, conteniendo soluciones de $CuSO_4$ a distintas concentraciones. La imagen es adquirida empleando un tiempo óptimo $\tau = 240$ ms, el cual permite generar un contraste entre las diferentes concentraciones de Cu^{2+} . De esta manera, conociendo los valores de los tiempos de relajación para cada solución, es posible calibrar la intensidad de la imagen asociada a cada tubo, y de esta forma obtener un mapa de T_1 de la muestra (Fig.4.11b). Este procedimiento será utilizado para obtener mapas de T_1 durante el proceso de reacción para una dada frecuencia de rotación del vástago.

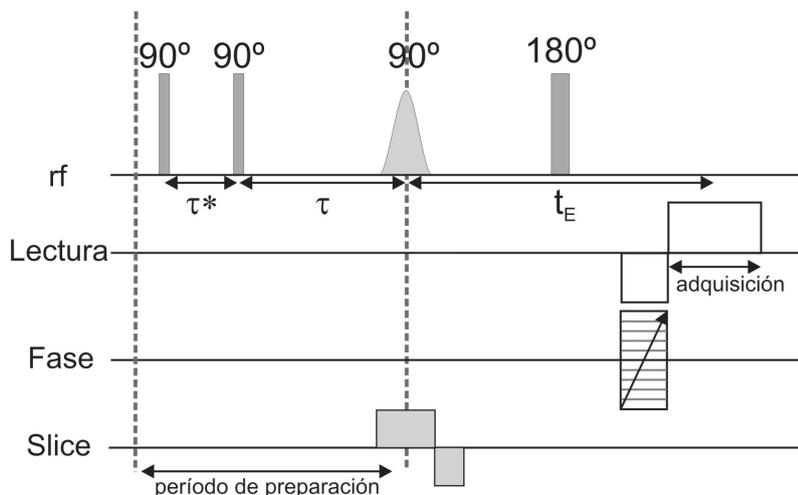


Figura 4.10: Secuencia Eco de Espín precedida por un período de preparación, empleada para los experimentos. El período de preparación permite obtener un contraste por T_1 en las imágenes adquiridas. El ciclado de fases utilizado se detalla en el anexo. Para los experimentos desarrollados en esta sección $\tau^* = 100 \mu s$ y $\tau = 240 ms$.

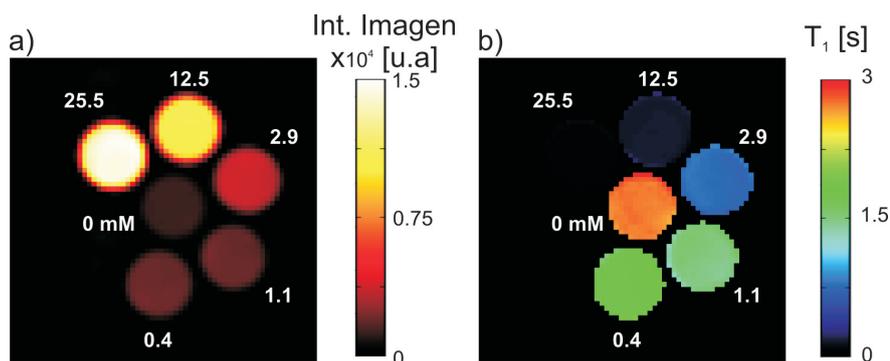


Figura 4.11: Intensidad de la imagen (a) y correspondiente mapa de T_1 (b) para un set de siete tubos de RMN de 5 mm, conteniendo diferentes soluciones acuosas de $CuSO_4$. En blanco se indica las concentraciones asociadas a cada tubo.

4.4.1. Calibración de la Intensidad de Imagen vs Concentración de Cu^{2+} para la celda RDE

Aunque la secuencia descrita en la Fig.4.10 es robusta a los efectos producidos por materiales metálicos, el tiempo mínimo de adquisición de una imagen es de ~ 1 minuto. Como se vió en la sección 4.3.1, el tiempo total de la reacción disminuye con la frecuencia de rotación del vástago Ω . Por esta razón se decidió emplear una baja frecuencia de rotación del vástago ($\Omega = 6.3 Hz$) para los experimentos de MRI, con el fin de poder monitorear todos los detalles posibles en las imágenes adquiridas.

En primer lugar se estudian los efectos producidos en la intensidad de la imagen de-

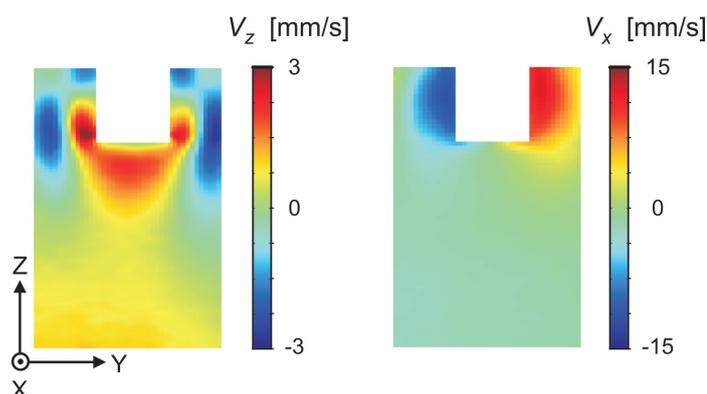


Figura 4.12: Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones z (izquierda) y x (derecha) para una muestra de agua contenida en una celda RDE a $\Omega = 6.3$ Hz.

bido al movimiento del fluido para el valor Ω elegido. Los mapas V_z y V_x para un plano $z - y$ de 3 mm de espesor de la celda RDE se muestran en la Fig.4.12. Los parámetros de la secuencia empleada se detallan al final de la sección. Como se puede apreciar, el mapa V_z exhibe el patrón de velocidades esperado para esta configuración, en donde se observa una región de recirculación de fluido hacia la base del vástago, como fue ampliamente caracterizado en el capítulo anterior. Las velocidades detectadas en la dirección axial exhiben una amplitud máxima de aproximadamente 2.5 mm/s. Es necesario aclarar, que las intensidades observadas en el fondo de la celda corresponden al error producido al determinar velocidades cercanas a cero al usar un FOF= 10 mm/s. Por otra parte, las mayores amplitudes de velocidad se observan en el mapa V_x (~ 12 mm/s), correspondientes a la componente azimutal del vector velocidad. Para el tiempo de eco t_E empleado en la secuencia descrita en la Fig.4.10, las partículas se mueven aproximadamente 0.150 mm en la dirección azimutal (V_x), mientras, las velocidades observadas el plano producen un desplazamiento menor a 0.020 mm durante t_E (en donde las velocidades en la dirección radial son despreciadas). Como resultado, para la resolución empleada ($\text{Res}_{z,y,x} = 0.313$ mm x 0.625 mm x 3 mm) las partículas no se mueven considerablemente durante la adquisición, lo cual nos permite calibrar la intensidad de la imagen con el tiempo de relajación T_1 de la misma manera en que lo haríamos en el caso estático.

Se prepararon diferentes soluciones de CuSO_4 a diferentes concentraciones, contenidas en la celda RDE sin la presencia del disco de Zn. Para cada una de las concentraciones se adquirió una imagen empleando la secuencia descrita en la Fig.4.10 para $\tau = 240$ ms.

Podemos expresar la intensidad de un pixel de la imagen para un tiempo τ óptimo, como:

$$S = S_0(1 - \exp(-\tau/T_1)). \quad (4.7)$$

donde S_0 , es la intensidad de la imagen cuando se deja que la magnetización recupere su estado de equilibrio térmico y T_1 es el tiempo de relajación longitudinal de cada muestra.

Graficando la intensidad de las imágenes (S) para diferentes concentraciones de Cu^{2+} en función de $(1-\exp(-\tau/T_1))$ se obtiene una relación lineal, la cual se puede apreciar en la Fig.4.13. Esta relación simple entre S y la concentración de Cu^{2+} , nos permite obtener mapas de T_1 en función del tiempo y por lo tanto, mapas de concentración durante la reacción empleando el ajuste dado por la Ec.4.3.

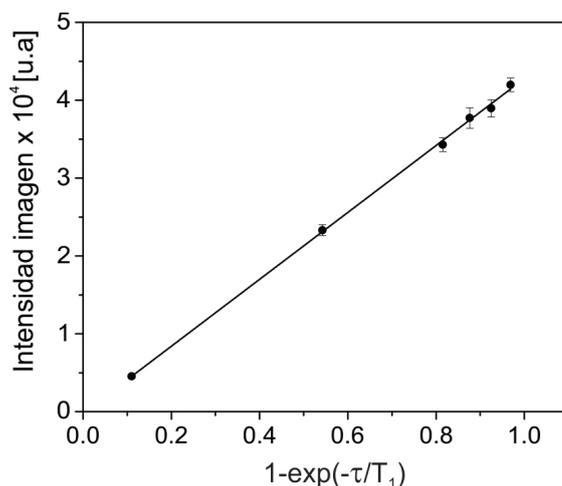


Figura 4.13: Gráfico de calibración de la intensidad de cada imagen en función del tiempo de relajación T_1 , para la obtención de mapas 2D de T_1 . Los experimentos fueron llevados a cabo para una frecuencia de rotación $\Omega = 6.3$ Hz.

4.4.2. Visualización de la reacción en función del tiempo

El proceso de la reacción dada por la Ec.4.2 para $\Omega = 6.3$ Hz fue monitoreada mediante la adquisición de imágenes 2D cada 90 s por un tiempo total de 4500 s. La reacción fue llevada a cabo en el interior de una celda RDE, con un disco de Zn de 0.25 mm de espesor situado en la base del vástago, como es descrito en la Fig.4.3. La celda se llenó con una solución de CuSO_4 con una concentración inicial de 23.5 mM. Mediante la calibración de la señal obtenida en la sección anterior, cada imagen fue convertida a un mapa de relajación T_1 . Los parámetros de la secuencia de imágenes utilizada se detallan al final de la sección.

En la Fig.4.14a se muestran los mapas de T_1 obtenidos para diferentes tiempos durante el proceso de reacción. El primer mapa (extremo izquierdo) correspondiente al tiempo $t = 270$ s, exhibe una distribución homogénea a lo largo de todo el volumen de la celda, la cual se encuentra dentro del nivel de ruido de las imágenes adquiridas. Para tiempos mayores de reacción, puede observarse claramente un aumento en el tiempo T_1 de la solución de CuSO_4 . En particular, es posible apreciar un leve incremento en la intensidad de T_1 en las cercanías de la base del vástago, a medida que la reacción se desarrolla (Fig.4.14b para $t = 3690$ s). Por otra parte, al tiempo $t = 3150$ se observa cobre en estado sólido que ha sido depositado en el fondo de la celda. Debido a que las velocidades en

la parte inferior de la celda son mínimas, el cobre precipitado se mantiene inmóvil durante los experimentos.

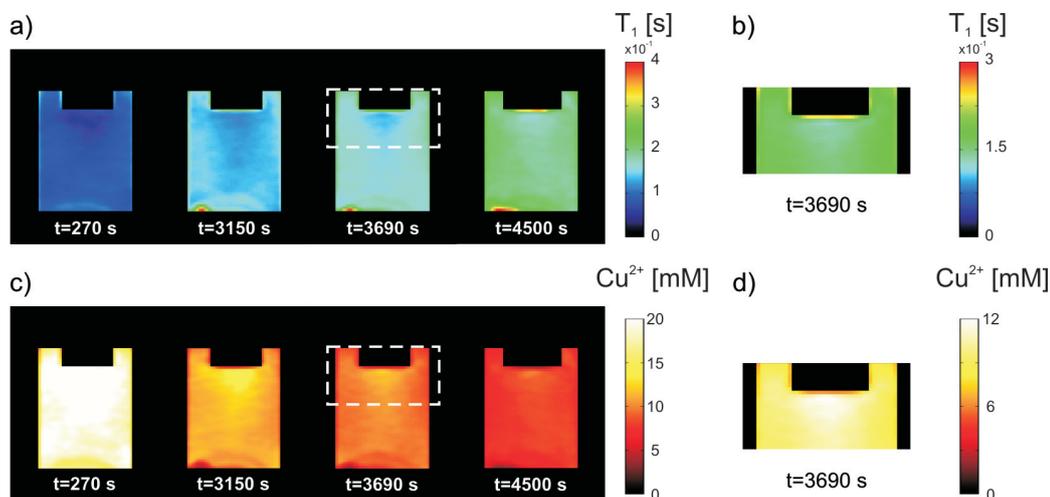


Figura 4.14: Mapas de T_1 (a)-(b) y de concentración de iones de Cu^{2+} (c)-(d) para un plano $z - y$ del esquema presentado en la Fig.4.3 para una frecuencia de rotación del vástago de 6.3 Hz. En cada mapa se indica el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción. Resolución 0.313 mm x 0.625 mm. $\tau = 240$ ms.

Empleando la Ec.4.6, los mapas de T_1 son convertidos a mapas de concentración de iones Cu^{2+} (Fig.4.14c). La información obtenida es análoga a la adquirida mediante los mapas de T_1 . A medida que se desarrolla la reacción, la concentración de iones Cu^{2+} disminuye en gran parte del volumen de la solución, mientras se observa una leve disminución de las concentraciones de Cu^{2+} en las cercanías del disco de Zn (Fig.4.14d para $t = 3690$ s). Esta localización de la reacción puede apreciarse más claramente en los perfiles centrales extraídos de los mapas de T_1 y de concentración de Cu^{2+} , y se muestran en la Fig.4.15a y b, respectivamente. La posición $z = 0$ corresponde a la ubicación del disco de Zn. El aumento de los valores de T_1 para $z \sim 0$ muestran que la reacción se desarrolla de manera localizada en las regiones cercanas al disco de Zn. Como resultado, los perfiles de concentración obtenidos muestran una disminución de iones de Cu^{2+} para $z \sim 0$. Este comportamiento concuerda con el trabajo presentado por Alexiadis et. al, en donde se simula una reacción modelo en una celda RDE bajo condiciones hidrodinámicas forzadas [27].

Con el fin de monitorear la localización de la reacción en función del tiempo, en la Fig.4.16a se muestran las concentraciones asociadas a la región inmediata al disco de Zn ($z = 0.313$ mm) (línea negra) y para el resto de la solución de $CuSO_4$ tomando como punto representativo la posición a la mitad de la celda ($z = 7$ mm) (en gris) en función del tiempo. Como se puede observar, para $t < 540$ s la concentración de iones Cu^{2+} para $z = 0.313$ mm y para $z = 7$ mm poseen valores similares dentro del nivel de ruido de los

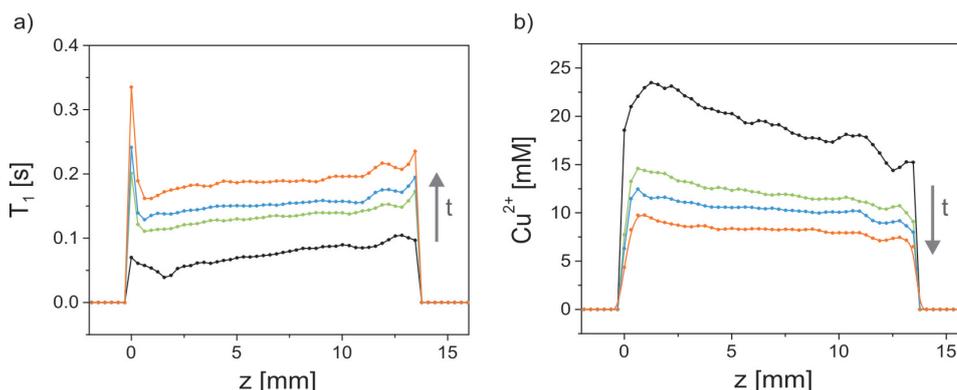


Figura 4.15: Perfiles de T_1 (a) y de concentración de iones Cu^{2+} (b), tomados del centro de la celda a lo largo de la dirección axial, para distintos tiempos durante la reacción: 270 s (negro), 3150 s (verde), 3690 s (celeste) y 4500 s (naranja).

perfiles adquiridos. Pasado este tiempo, las concentraciones asociadas a ambas posiciones decaen de manera similar a las curvas de concentración obtenidas en la sección 4.3.1 para $\Omega = 6.3$ Hz. Sin embargo, para $t > 540$ s es posible apreciar una disminución en la concentración de Cu^{2+} para $z = 0.313$ mm que se mantiene a lo largo de todo el tiempo de observación de la reacción. Para tiempos mayores a 5000 s, las imágenes adquiridas muestran la acumulación de cobre sobre la superficie del disco de Zn. Como resultado, los valores de concentración obtenidos para tiempos mayores a 4500 s son descartados.

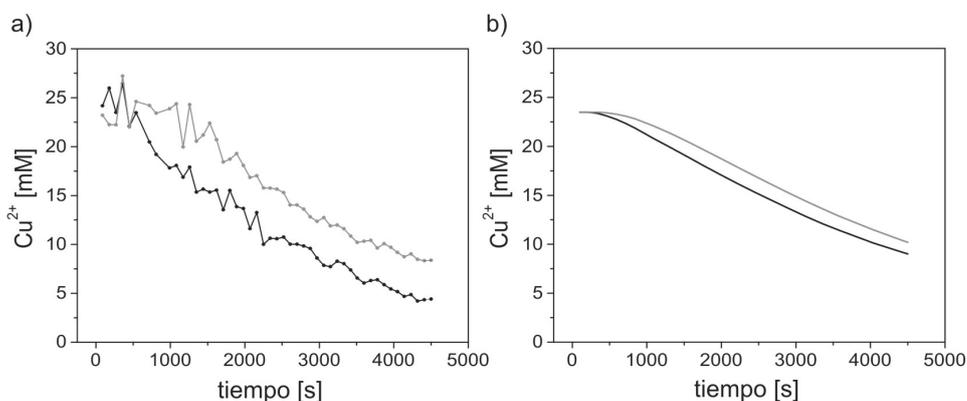


Figura 4.16: Concentración de iones Cu^{2+} para $z = 0.313$ mm (negro) y $z = 7$ mm (gris) a lo largo del eje central de la celda para $\Omega = 6.3$ Hz, obtenida mediante imágenes por RMN (a) y simulaciones numéricas (b).

El comportamiento observado en los experimentos de RMN es comparado con simulaciones del proceso de reacción bajo condiciones hidrodinámicas forzadas. Para esto se trabajó nuevamente en colaboración con el Lic. Franco Zanotto y el Dr. Sergio A. Dassie del departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC. Para ello se consideró una reacción electroquímica simple del tipo:



La distribución de A en el sistema se puede calcular resolviendo la ecuación,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}c) - D\nabla^2 c = 0 \quad (4.9)$$

donde c y D están dados por la concentración y el coeficiente de difusión de A. \vec{u} es la velocidad del fluido y se obtiene mediante la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes en todo el volumen de la celda. Para la resolución de la Ec.4.9 se supone que la reacción química es rápida con respecto a la velocidad a la que se mueve el fluido y que toda especie A reacciona para dar producto.

Se realizaron simulaciones CFD en donde se resolvió la Ec.4.9 para una celda RDE bajo la acción de un flujo convectivo dado por la rotación del vástago a una frecuencia de 6.3 Hz. Para ello se consideraron las mismas dimensiones de la celda empleada para los experimentos de RMN. En la Fig.4.16b se muestran las concentraciones en función del tiempo, obtenidas para los puntos $z = 0.313$ mm (línea negra) y $z = 7$ mm (línea gris) a lo largo del eje central de la celda. Como se puede apreciar, las concentraciones asociadas a ambas posiciones exhiben una tendencia similar a las observadas en los experimentos de RMN. Para $t < 380$ s las posiciones $z = 0.313$ mm y $z = 7$ mm presentan iguales concentraciones, pasado este tiempo la concentración asociada a la posición $z = 0.313$ mm decae más rápidamente que aquella relacionada al resto de la solución, manteniéndose este comportamiento a lo largo de la reacción. Aún así, puede apreciarse claramente que las concentraciones obtenidas mediante los experimentos de RMN decaen más rápidamente que aquellas determinadas mediante simulaciones numéricas. Esto puede deberse en primer lugar a la idealización de la reacción para el desarrollo de las simulaciones, como así también al volumen que es promediado para los experimentos de RMN. Es necesario recordar que los mapas de T_1 y de concentración de Cu^{2+} corresponden a un plano $z - y$ de 3 mm de espesor, mientras que las concentraciones presentadas en la Fig.4.16 corresponden a posiciones exactas a lo largo del eje central la celda.

Parámetros experimentales utilizados

Celda RDE empleada para los experimentos:

Ambos cilindros concéntricos fueron hechos de acrílico, con radios interno y externo $r_1 = 3$ mm y $r_2 = 7$ mm, respectivamente. La longitud del vástago $H_1 = 10$ mm y la distancia desde la base del vástago hasta el fondo de la celda $H_2 = 14$ mm. Para la transmisión de las rotaciones desde el motor hacia la celda, se empleó un sistema de transmisión de rotación desarrollado en esta tesis y descrito en la sección 2.7.3.

Parámetros de la secuencias de pulsos empleadas:

Los experimentos presentados en este trabajo se llevaron a cabo con una intensidad de campo de 7.05 T en un imán superconductor Oxford operado con la consola Kea2 (Magritek GmbH). Se utilizó un sistema de bobina de gradiente 3D (Bruker GmbH) con un gradiente máximo de 1.5 T/m y una bobina de jaula

de pájaro de 25 mm de diámetro interno. Para la adquisición de los tiempos de relajación T_1 se empleó la secuencia de pulsos descrita en la Fig.4.5, en donde se adquirieron 32 puntos. Los parámetros más relevantes empleados en esta secuencia de pulsos son: $p90_{dur} = 300 \mu s$, $\tau^* = 100 \mu s$. Los mapas de T_1 y de concentración de Cu^{2+} fueron adquiridos con la secuencia descrita en la Fig.4.10. Los parámetros más relevantes empleados en esta secuencia de pulsos son: $t_E = 8 \text{ ms}$, $p90_{dur} = 250 \mu s$, $p180_{dur} = 700 \mu s$, $\tau^* = 100 \mu s$, $\tau = 240 \text{ ms}$, $FOV_{z-y} = 40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, Resolución= $0.313 \text{ mm} \times 0.625 \text{ mm}$.

4.5. Conclusiones

En este capítulo se explora la posibilidad de monitorear una reacción electroquímica in-situ por RMN y MRI. En primer lugar se estudiaron los artefactos generados en imágenes por RMN debido a la presencia de objetos metálicos. Aquellos defectos causados por las diferencias de susceptibilidad magnética entre los límites del metal y el resto de la muestra, fueron minimizados empleando un material con una baja susceptibilidad como es el Zn. Por otra parte, se observó que la presencia de un disco metálico cuya normal es paralela al campo estático \vec{B}_0 y perpendicular a \vec{B}_1 , no genera distorsiones apreciables en las imágenes adquiridas empleando la secuencia Eco de Espín. Esto nos permitió utilizar la configuración de electrodo rotatorio (celda RDE) para los experimentos (ver Fig.4.3).

La reacción dada por la Ec.4.2, se caracterizó en una primera etapa, mediante la adquisición de tiempos de relajación T_1 para diferentes frecuencias de rotación del vástago. Para ello, previamente se calibró la relaxividad R_1 de diferentes soluciones de $CuSO_4$ en función de la concentración de iones Cu^{2+} , obteniéndose una relación lineal entre ambas cantidades. Los resultados obtenidos demostraron que la cinética de la reacción es fuertemente influenciada por el patrón de velocidades generado dentro de la celda RDE. En particular, se observó que la constante de velocidad de reacción aumenta con la frecuencia de rotación Ω hasta alcanzar un máximo en donde las velocidades en las regiones cercanas al electrodo (disco de Zn) no varían sustancialmente.

Finalmente se visualizó el proceso de reacción para $\Omega = 6.3 \text{ Hz}$, mediante la adquisición de imágenes 2D cada 90 s. Para ello se empleó la secuencia Eco de Espín precedida por un período de preparación, el cual permite generar un contraste por T_1 y de esta forma obtener mapas de concentración de iones Cu^{2+} durante el desarrollo de la reacción. Los resultados obtenidos mostraron que la reacción se produce de manera localizada en las regiones cercanas al disco de Zn. En particular, la disminución de la concentración de iones Cu^{2+} en la superficie del electrodo se mantiene durante todo el tiempo de observación (4500 s). Un comportamiento similar fue observado en simulaciones numéricas en donde se calcula las concentraciones para una celda RDE bajo las mismas condiciones hidrodinámicas. Sin embargo, las concentraciones obtenidas mediante los experimentos de RMN decaen más rápidamente que aquellas determinadas mediante simulaciones numéricas. Aún así, creemos que esto puede solucionarse ajustando los parámetros de contraste en las imágenes para visualizar los primeros momentos de la reacción (lo que mejoraría

el nivel de ruido de los perfiles de concentración obtenidos) y disminuyendo el espesor del plano $z - y$ excitado durante los experimentos.

Más allá que se pudo obtener información espacialmente codificada de la concentración de iones Cu^{2+} bajo condiciones de flujo, la secuencia de pulsos empleada para los experimentos no es lo suficientemente rápida para capturar el desplazamiento inicial de las concentraciones en gran parte del volumen de la solución de CuSO_4 . En particular, es de gran interés poder caracterizar con mayor precisión el momento en el cual las concentraciones asociadas a las regiones cercanas al electrodo y al resto del volumen de la solución se apartan entre sí (ver Fig.4.16). En el futuro, esto puede ser abordado empleando una secuencia rápida de imágenes como ser la secuencia RARE (descrita en la sección 5.2.1) junto con la implementación del método de *Compressed Sensing* [117]. El mismo permite la reconstrucción de mapas de concentración cuantitativa a partir de imágenes sub-muestreadas, como fue demostrado recientemente [118].

El siguiente manuscrito se encuentra en preparación en donde se presentan los resultados descritos en este capítulo:

“MRI visualization of a model chemical reaction under forced hydrodynamic conditions”.
M. R. Serial, M.I. Velasco, S. Maldonado Ochoa, F.M. Zanotto, S.A. Dassie, R.H. Acosta.

Capítulo 5

Velocimetría de flujos no estacionarios mediante imágenes ultra-rápidas

5.1. Introducción

El compromiso entre la resolución temporal y espacial de una imagen es una de las consideraciones más importantes a la hora de implementar cualquier técnica tomográfica. El uso de imágenes por RMN en el estudio de sistemas inestables, requiere encontrar un equilibrio viable entre estos dos factores y representa en la actualidad uno de los principales desafíos de esta técnica. Las secuencias de imágenes convencionales (como por ejemplo la secuencia de eco de espín implementada en los capítulos 3 y 4) pueden emplearse para el estudio de aquellos sistemas que son inestables pero periódicos en el tiempo. Esto se logra mediante la aplicación de algún tipo de activación o 'trigger', de modo tal que ciertos puntos del espacio de las fases \vec{k} , solo se adquieran mientras el sistema se encuentra en un cierto punto de su ciclo. Este enfoque se utiliza comúnmente en las imágenes cardíacas y técnicas de angiografía, donde las adquisiciones se activan mediante electrocardiograma y los datos solo se muestrean en un cierto punto del ciclo cardíaco (conocido como activación cardíaca) [119, 120]. Una técnica similar se puede utilizar para obtener imágenes del sistema respiratorio cuando las mediciones de retención de la respiración no son adecuadas [121].

Sin embargo, si no existe una periodicidad en el flujo, se vuelve necesario restringir el uso de secuencias de imágenes a solo a aquellas capaces de adquirir una imagen completa dentro de las escalas de tiempo del sistema. Esta situación se encuentra comúnmente en el estudio de sistemas de flujo inestables. En este contexto, la baja resolución temporal es uno de los principales problemas de MRI. En los últimos años, se ha dedicado un gran esfuerzo en el desarrollo y la mejora de nuevas técnicas de velocimetría, lo que permite medir cambios en el campo de velocidad, de una manera más precisa y en el menor tiempo de adquisición posible [2, 122, 123, 124, 125, 31]. Hoy en día, varias secuencias de imágenes

nes ultra-rápidas (ver sección 5.2) aplicadas para la medición de flujo, se implementan en campos académicos, industriales y clínicos.

Una de las configuraciones más rápidas de adquisición de imágenes por RMN es la secuencia EPI (Echo Planar Imaging) [19]. El primer trabajo en donde se reporta la adquisición de las tres componentes del vector de velocidad utilizando la secuencia EPI, fue presentado por Sederman et al. mediante el desarrollo de una nueva secuencia de pulsos conocida como GERVAIS [126]. La misma es aplicada al estudio de flujos turbulentos en tuberías cilíndricas. El método se mejoró más tarde mediante la adquisición de un total de 5 imágenes para cada conjunto 3D de velocidad en el mismo tren de eco. Esta secuencia recibió el nombre de snap-shot GERVAIS (ssGERVAIS) [37].

En este capítulo se explora la modificación a la secuencia EPI codificada por velocidad estándar, minimizando los errores durante la adquisición de múltiples mapas de velocidad en un sólo experimento de excitación. Para esto, se realizan simulaciones de la acumulación de fase durante la secuencias de pulsos, tanto para la nueva secuencia propuesta, como para la secuencia ssGERVAIS. Finalmente, se implementa la nueva secuencia de pulsos a la caracterización de las velocidades transitorias de un fluido de interés en el interior de una celda Couette.

5.2. Secuencias de imágenes ultra-rápidas

En esta sección se presentan aquellas secuencias de pulsos utilizadas comúnmente para el estudio de flujos inestables. La mayoría de las técnicas de velocimetría por MRI suelen combinar un período inicial de codificación de velocidad, seguido de un módulo de adquisición de MRI, en el que se puede emplear una técnica rápida o regular de imágenes, dependiendo del sistema bajo estudio. Las secuencias convencionales requieren típicamente varios minutos para la codificación de imágenes, y son claramente incapaces de producir imágenes temporalmente resueltas de aquellos sistemas en los que la dinámica del fluido cambia rápidamente con el tiempo. Para minimizar el error producido por un mal muestreo del patrón de velocidades, la codificación de la imagen debe realizarse lo más rápidamente posible. En este sentido, estamos limitados a las llamadas técnicas de imagen 'ultra-rápidas'. Las mismas, son aquellas capaces de adquirir imágenes en tiempos menores a un segundo.

Existen muchos ejemplos de secuencias ultra-rápidas que se han combinado con la incorporación de gradientes para codificar velocidad, algunos ejemplos son: la secuencia FLASH (Fast Low Angle SHot) [127], la secuencia llamada RARE (Rapid Acquisition Relaxation Enhanced) [128], y la secuencia EPI (Echo Planar Imaging) [29]. Las dos últimas configuraciones se encuentran relacionadas al trabajo de esta tesis y son presentadas a continuación.

5.2.1. Secuencia RARE (Rapid Acquisition Relaxation Enhanced)

La secuencia RARE permite adquirir una imagen 2D en un sólo experimento de excitación. Esto es llevado a cabo mediante la aplicación de un tren de pulsos, comúnmente conocido como CPMG (sección 2.4.3) donde en cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k} (Fig. 5.1). Gracias a esto la secuencia es robusta a los efectos producidos por espines fuera de resonancia y a inhomogeneidades de campo. La adquisición del espacio \vec{k} asociada a la secuencia RARE se muestra en la Fig.5.1b. Luego de la aplicación del primer pulso de 180° , la magnetización es desfasada por los gradientes de fase y de lectura, los cuales definen un punto en la grilla (Fig. 5.1b). Posteriormente, la señal es adquirida durante la acción del gradiente de lectura, y nuevamente la magnetización es devuelta a su estado inicial $\vec{k} = 0$. De esta manera, al aplicar el siguiente pulso de 180° se produce la refocalización de la señal permitiendo la adquisición de la siguiente línea del espacio \vec{k} . Como se discutió en la sección 2.4.3, la magnitud de la señal en un tren de pulsos de 180° (CPMG) está limitada por el decaimiento T_2 de la magnetización transversal. Por lo tanto, es deseable que el tiempo necesario para la adquisición de la imagen no supere el tiempo T_2 considerablemente. De lo contrario, aquellas líneas que son adquiridas a tiempos posteriores durante la secuencia podrían ser filtradas debido a la baja intensidad de la señal.

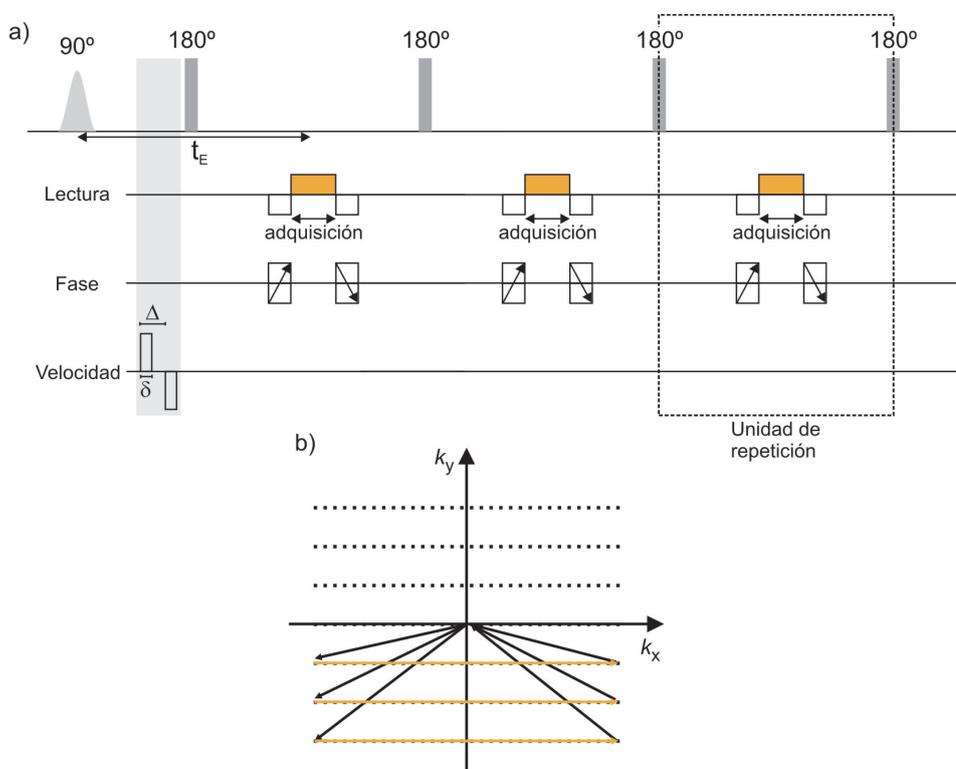


Figura 5.1: Secuencia de pulsos RARE precedida por un par de gradientes bipolares para codificar la velocidad en la fase de la señal (a) y correspondiente muestreo del espacio \vec{k} (b). Como puede observarse en cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k} .

Una de las desventajas de la secuencia RARE, se encuentra relacionada al uso de pulsos imperfectos durante el tren de CPMG (principalmente debido a inhomogeneidades del campo de rf). Esto produce una pérdida de la magnetización perpendicular a la dirección de aplicación de los pulsos de 180° . Mientras que esto no representa un gran problema si uno se encuentra interesado simplemente en la magnitud de la señal, por otra parte produce severas consecuencias cuando previamente al tren de pulsos, se codifica la velocidad mediante la aplicación de un par de gradientes bipolares (ver Fig.5.1a). Debido a que la codificación de las velocidades de los espines se realiza previamente a la adquisición de las líneas del espacio \vec{k} , se requiere que las partículas no se desplacen considerablemente durante todo el tren de pulsos. La pérdida de la información de la fase a lo largo del tren de pulsos, impide un correcto cálculo de la fase acumulada, lo cual es esencial para la obtención de la velocidad asociada a un dado pixel de la imagen. Este problema se puede superar generando y sumando dos imágenes, donde las fases del pulso de refocalización están desplazadas en 90° . Esencialmente, este procedimiento conocido como "ciclado de fase", mide la componente paralela y perpendicular de la magnetización transversal individualmente. La adición de ambos componentes restaura la información de la fase original. El tiempo de adquisición típico de una imagen de 64×32 puntos empleando la secuencia RARE es de aproximadamente 80 ms (asumiendo $t_E=2.5$ ms), sin embargo la adquisición de un mapa de velocidad requiere usualmente 4 experimentos de excitación, separados por un tiempo de repetición T_R el cual depende del sistema bajo estudio. Con respecto a los límites de esta secuencia para la codificación de velocidades, se debe tener especial cuidado en que las partículas no se muevan considerablemente durante el tren de ecos. Esto limita la implementación de esta secuencia a sistemas que cambian lentamente con el tiempo. Para la adquisición de un mapa de velocidad (imagen de referencia + imagen codificada por velocidad) con una resolución de $0.313 \text{ mm} \times 0.625 \text{ mm}$ (64×32 puntos, con $t_E = 2.5$ ms) se requieren de 2.5 s - 1 minuto.

Por otra parte es posible mantener la información de la fase a lo largo del tren de CPMG, empleando la secuencia FLIESSEN (Flow Imaging Employing a Single-Shot Encoding), propuesta por Amar et.al en el año 2010 [129] (ver Fig.5.2). En la misma la codificación de velocidades es aplicada en cada eco mediante la aplicación de un par de gradientes bipolares, justo después del pulso de refocalización. Luego de la adquisición de una dada línea del espacio \vec{k} , la fase proporcional a la velocidad es cancelada mediante la aplicación de un par de gradientes bipolares de sentido opuesto. De esta manera, la información relacionada a la fase de los espines es actualizada en cada eco. Aunque la codificación y correspondiente decodificación en cada eco de espín requiere aumentar el tiempo entre pulsos de 180° , y por lo tanto incrementar el tiempo de adquisición de la imagen, esto permite minimizar los errores producidos por aceleración en los mapas de velocidad adquiridos. Empleando esta nueva técnica, Amar et. al obtuvo mapas de velocidad a lo largo de tres direcciones ortogonales en un sólo experimento de excitación, caracterizando así el patrón de velocidades de una gota de tolueno levitando en una columna de agua.

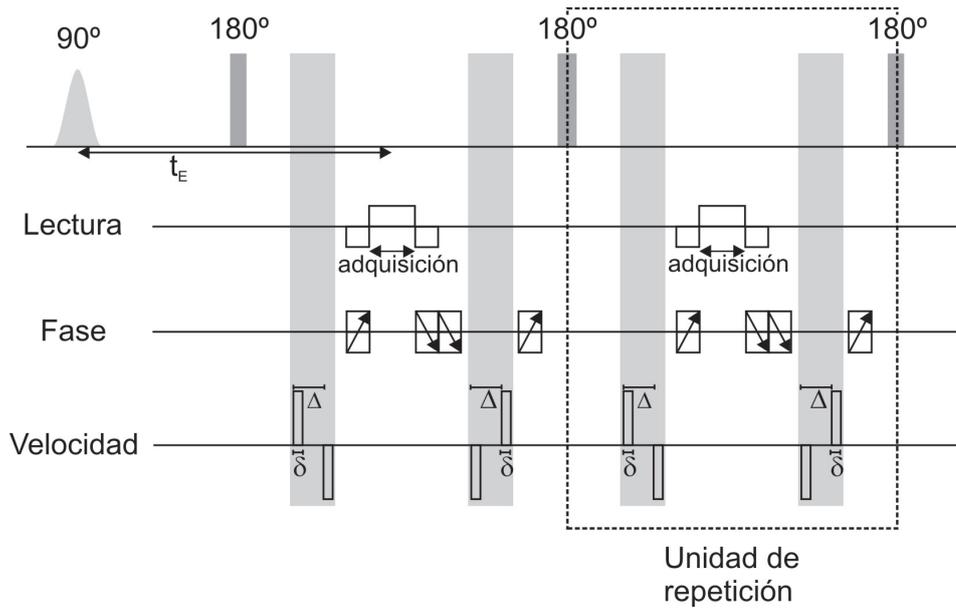


Figura 5.2: Secuencia de pulsos FLIESSEN donde la velocidad es codificada y decodificada antes y después de cada eco. En cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k} .

5.2.2. Secuencia EPI (Echo Planar Imaging)

Entre todas las técnicas de RMN, la secuencia EPI (Echo Planar Imaging) es probablemente el método más rápido para adquirir imágenes. La eficiencia y rapidez de esta secuencia, se debe principalmente a la disposición de sets de gradientes de campo magnético, que permiten la adquisición de la imagen en un solo experimento. Combinando esta secuencia de pulsos con un período previo de codificación de velocidad antes de la imagen, presenta grandes ventajas en el estudio de estados transitorios de sistemas que cambian rápidamente con el tiempo. Este método ha sido exitosamente utilizado para medir múltiples mapas de velocidad en un solo experimento [126] sin necesidad de promediar adquisiciones y es capaz de monitorear velocidades transitorias [130]. Sin embargo, como el máximo tiempo de adquisición en esta secuencia está limitado por la homogeneidad del campo magnético, la secuencia EPI usualmente proporciona una resolución espacial moderada y es preferiblemente aplicada a sistemas con muy pequeñas variaciones de susceptibilidad magnética a través de la muestra.

Un esquema de la secuencia EPI estándar se muestra en la figura 5.3a, junto con el correspondiente muestreo del espacio de las fases 5.3b. La misma adquiere la totalidad del espacio \vec{k} en un sólo eco de espín. Para esto, luego de la aplicación del pulso de 180° , se invierte el signo de los gradientes de lectura mientras el gradiente de fase cambia su intensidad mediante pequeños gradientes de corta duración, conocidos como blips. Es importante tener en cuenta, que la imagen completa debe ser adquirida antes que la señal decaiga completamente, es por esto que la muestra debe tener un tiempo T_2^* lo suficientemente largo con el fin de obtener una imagen con la resolución espacial deseada.

Como resultado, no es posible adquirir imágenes con una alta resolución espacial con esta secuencia. En particular, el tiempo de adquisición típico para una imagen de 64×32 puntos empleando la secuencia EPI es de aproximadamente 17 ms. Sin embargo para la adquisición de un mapa de velocidad se deben realizar dos experimentos: uno con $G_{vel} = 0$ y otro de codificación de velocidad. En la siguiente sección se discutirá más en detalle la implementación de la secuencia EPI para medir velocidades, en donde la necesidad de una imagen de referencia adquirida en un experimento de excitación previo es eliminada.

Una ventaja adicional sobre la secuencia RARE es que la pérdida de información de la fase debido a la inferencia de los caminos de coherencia no es un problema, debido a que la imagen es adquirida en un solo eco de espín. Sin embargo, la alta resolución temporal de la secuencia EPI se da a expensas de la robustez a efectos producidos por espines fuera de resonancia y una tendencia a acumular otros artefactos. Uno de ellos es producido debido a las diferencias entre la adquisición de las líneas pares e impares del espacio \vec{k} . Debido a que algunas líneas son adquiridas mediante la aplicación de un gradiente de lectura negativo, es necesario invertir las mismas antes de realizar una transformada de Fourier con el fin de obtener la imagen. Como consecuencia, el eco no se produce exactamente al mismo tiempo entre líneas consecutivas de la grilla, lo cual genera un artefacto en la imagen conocido como fantasma de Nyquist.

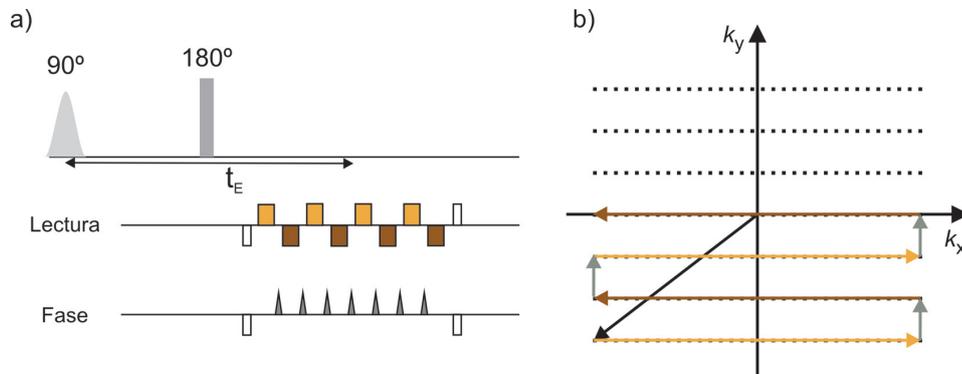


Figura 5.3: Secuencia de pulsos EPI y correspondiente muestreo del espacio \vec{k} . En amarillo y marrón se resaltan las líneas de la grilla adquiridas mediante la aplicación de los gradientes de lectura, mientras que el incremento en la fase k_y dada por la aplicación de los gradientes conocidos como 'blips', se muestran en gris.

5.3. Medición de velocidades utilizando la secuencia EPI

La secuencia EPI fue utilizada por primera vez por Firmin et al. en 1972 [33] para medir una sola componente del vector velocidad perpendicular al plano de la imagen. Estos experimentos fueron explorados más en profundidad por Kose, quien aplicó esta técnica

a la visualización del flujo turbulento en tuberías circulares [34, 35]. En un trabajo posterior, Kose adquirió dos componentes de velocidad perpendiculares en un sólo experimento de excitación, para producir un mapa de velocidad 2D de un flujo turbulento. Además, se mostró que la magnitud de la imagen proporciona información sobre la deformación del fluido en flujos turbulentos, comúnmente denominado 'shear' [131, 132]. Más recientemente, Sederman et al. [126] amplió el trabajo de Kose mediante la adquisición de las tres componentes del vector de velocidad. La nueva secuencia fue denominada GERVAIS (Gradient Echo Rapid Velocity and Acceleration Imaging Sequence) y se muestra en la Fig.5.4. La misma adquiere tres imágenes consecutivas codificadas por velocidad en un solo experimento de excitación, utilizando un eco de espín para refocalizar la magnetización antes de la adquisición de cada imagen. De esta forma, siempre que el fluido no se mueva de forma significativa en el transcurso de la adquisición, se puede reconstruir un vector de velocidad de tres componentes "instantáneo". En particular en este trabajo se caracterizó la evolución temporal de un flujo turbulento mediante la adquisición de 16 mapas de velocidad a lo largo de la dirección axial, en un tren CPMG (ver sección 2.4.3) con un intervalo de 20 ms. La secuencia GERVAIS a su vez fue utilizada en la caracterización de velocidades transitorias en una celda Couette [133]. La implementación de esta técnica requiere la adquisición de dos experimentos: uno del sistema en condición de flujo y otro de referencia en ausencia del mismo. La imagen de referencia adquirida permite eliminar las fases acumuladas debido a corrientes parásitas (que se generan por los gradientes de codificación de velocidad y los gradientes de imágenes). Después de la adquisición, cada imagen contiene la información de la fase codificada por velocidad de todas las imágenes previas, que han sido invertidas después de cada pulso de 180° .

En particular, si se adquieren tres imágenes consecutivas codificadas por velocidad a lo largo de las direcciones x , y y z , luego de haber sustraído la fase asociada la imagen de referencia, se tiene que la fase asociada a cada imagen está dada por:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \phi_x \\ \phi_2 &= \phi_y - \phi_x \\ \phi_3 &= \phi_z - \phi_y + \phi_x\end{aligned}$$

De esta manera, la fase proporcional a la velocidad en cada dirección puede expresarse como:

$$\begin{aligned}\phi_x &= \phi_1 \\ \phi_y &= \phi_1 + \phi_2 \\ \phi_z &= \phi_3 + \phi_2\end{aligned}$$

Por lo tanto, la fase proporcional a la velocidad para cada imagen puede discriminarse simplemente sumando la fase de la imagen anterior.

Posteriormente, se extendió la secuencia GERVAIS con el fin de adquirir las imágenes de referencia ($G_{vel} = 0$) y aquellas codificadas por velocidad en el mismo experimento

de excitación, dando lugar a la secuencia ssGERVAIS (snap-shot GERVAIS) [37]. Para obtener las tres componentes del vector velocidad, es necesario adquirir 5 imágenes: dos imágenes de referencia, es decir no codificadas por velocidad, seguidas por tres imágenes codificadas una por cada dirección ortogonal. Ambas imágenes de referencia son necesarias ya que la fase de los espines se invierte después de cada pulso de 180° , lo que introduce una asimetría en las fases acumuladas entre los ecos pares e impares.

La fase proporcional a la velocidad en estos experimentos puede discriminarse siguiendo la fase acumulada durante el transcurso de la secuencia, siempre recordando que la fase es invertida entre imágenes sucesivas debido a la acción de los pulsos de 180° . Si asumimos que la fase acumulada por los gradientes de imágenes es igual para los ecos impares que para los pares, y se aplican gradientes de velocidad a lo largo de las direcciones x , y y z para los ecos 3, 4 y 5, respectivamente, se tiene:

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \phi_{impar} \\
 \phi_2 &= \phi_{par} \\
 \phi_3 &= \phi_x + \phi_{impar} \\
 \phi_4 &= \phi_y - \phi_x + \phi_{par} \\
 \phi_5 &= \phi_z - \phi_y + \phi_x + \phi_{impar}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

donde ϕ_n con $n = 1-5$ para la adquisición de 5 imágenes, es la fase acumulada asociada a la n -ésima imagen, ϕ_{par} y ϕ_{impar} son las fases impartidas durante la adquisición de las imágenes pares e impares, respectivamente, y $\phi_{x,y,z}$ es la fase proporcional a la velocidad. De esta manera, se obtiene que:

$$\begin{aligned}
 \phi_x &= \phi_3 - \phi_1 \\
 \phi_y &= \phi_4 + \phi_3 - \phi_2 - \phi_1 \\
 \phi_z &= \phi_5 + \phi_4 - \phi_2 - \phi_1
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

La adquisición de mapas de velocidad a lo largo de las tres direcciones x , y y z en un sólo experimento de excitación empleando la secuencia ssGERVAIS, fue aplicado al estudio del patrón de velocidades de una gota de aceite ascendiendo en una columna de agua [37]. Trabajos posteriores relacionados al tema se centraron en el desarrollo de nuevas estrategias para recorrer el espacio de las fases \vec{k} [134], como también en la implementación de algoritmos que permitan reducir el tiempo de adquisición de la imagen [135, 136], dejando inalterado el período de codificación de velocidades.

Si se desea aplicar la secuencia ssGERVAIS para seguir el comportamiento de un dado sistema en tiempo real, se aplica la unidad de repetición (Fig.5.4a) las veces necesarias dando lugar a la adquisición de largos trenes de imágenes. En estos casos, normalmente la fase proporcional a la velocidad es acumulada durante la secuencia de pulsos y es discriminada posteriormente siguiendo la acumulación de fase durante el tren de imágenes. Aunque esto no representa un problema cuando se trabaja con bajas aceleraciones,

en sistemas que cambian rápidamente con el tiempo esto genera errores que no pueden corregirse restando la fase de una imagen de referencia o de imágenes anteriores.

Un incremento en la aceleración máxima tolerada en una secuencia RARE codificada por velocidad, fue logrado por Amar et al. con la implementación de la secuencia FLIESSEN (Flow Imaging Employing Single-Shot Encoding) (Fig.5.4b) [129]. En ese trabajo, la fase proporcional a la velocidad fue refocalizada en cada eco, permitiendo la adquisición de un mapa de velocidad de tres componentes de una gota de tolueno levitando en agua, en un solo experimento de excitación. Por otra parte, mediante un adecuado muestreo del espacio \vec{k} , se redujo al mínimo la acumulación de fase debido a las aceleraciones en el sistema. Siguiendo el mismo principio, presentamos una modificación de la secuencia EPI codificada por velocidad estándar, en donde la fase proporcional a la velocidad impartida por el primer par de gradientes bipolares se elimina después de la adquisición de la imagen. Nos referimos a esta nueva técnica como FLIESSEN-EPI. Este trabajo es una continuación del realizado en colaboración con la Dra. Emilia Silletta durante su tesis doctoral.

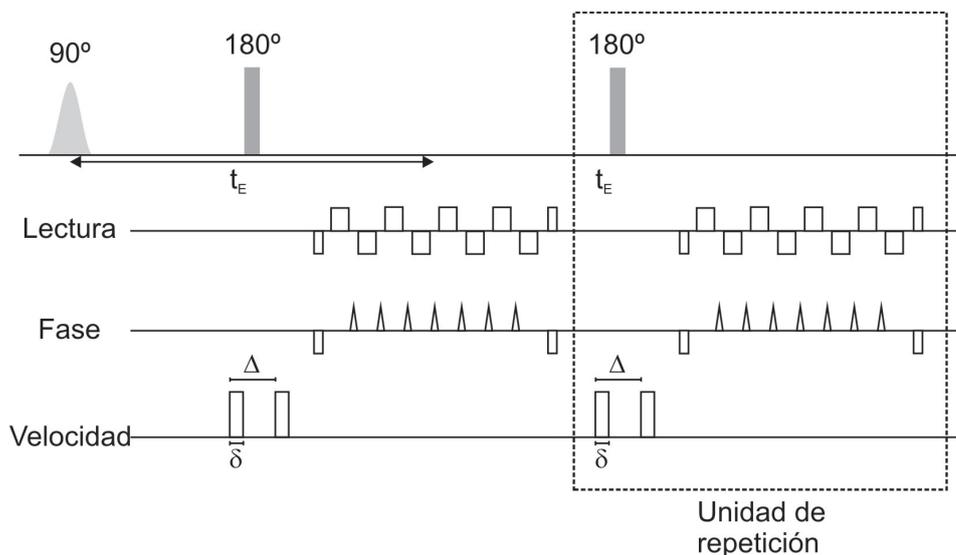


Figura 5.4: Representación esquemática de la secuencia GERVAIS. La fase proporcional a la velocidad de los espines es impartida antes y después de cada pulso de 180° mediante la aplicación de gradientes de velocidad separados por una distancia Δ . Como resultado cada imagen contiene la información de la fase codificada por velocidad de todas las imágenes previas, que han sido invertidas después de cada pulso de 180° .

5.3.1. Secuencia FLIESSEN-EPI

La secuencia de pulsos FLIESSEN-EPI se muestra en la Fig.5.5. El módulo de imágenes de la misma se basa en la configuración M-BEST EPI (o blipped EPI) [137], la cual constituye la configuración estándar de adquisición del espacio \vec{k} (ver sección 5.2). Como se mencionó anteriormente, antes de la adquisición de cada imagen se aplica un módulo

de codificación de velocidad. La manera estándar de impartir un desfase proporcional a la velocidad de los espines de la muestra, se da mediante dos pulsos de gradientes separados por un tiempo Δ aplicados antes y después de un pulso de refocalización, como se puede observar en la secuencia ssGERVAIS (Fig.5.4a). Como fue mencionado en la sección 2.6.1, si el campo de rf no es perfectamente homogéneo, múltiples pulsos de 180° pueden provocar artefactos en la imagen adquirida y a su vez una pérdida de señal durante la aplicación de la secuencia [138]. Este efecto se vuelve importante cuando el objetivo es medir las velocidades transitorias en un solo experimento de excitación y es necesaria la adquisición de largos trenes de imágenes. Una forma de evitar los errores producidos por pulsos imperfectos de rf, es postergando el módulo de codificación de velocidad al intervalo entre dos pulsos de 180° . Esta modificación requiere el uso de pulsos de gradientes bipolares, como se puede apreciar en la Fig.5.5. Con el fin de minimizar el desfase proporcional al movimiento de las partículas acarreado al siguiente eco, se aplica un segundo par de gradientes bipolares de sentido opuesto al primero luego de la adquisición de la imagen. Como resultado, la fase proporcional a la velocidad es codificada y decodificada antes del siguiente pulso de 180° . Sin embargo, si la velocidad de las moléculas varía con el tiempo, como es el caso de las partículas en movimiento circular, posteriormente a la aplicación del segundo par de gradientes bipolares, se obtiene una fase remanente proporcional a la aceleración de las partículas, la cual es acumulada a la siguiente imagen. Este es el principal factor de error en los mapas de velocidad adquiridos y será discutido en detalle en las secciones posteriores.

Para la adquisición de un mapa de velocidad a lo largo de las direcciones x , y y z en un único experimento de excitación, se requiere de la adquisición de cinco imágenes: dos imágenes de referencia ($G_{vel} = 0$) y tres imágenes codificadas por velocidad, una por cada dirección ortogonal [37]. Las dos imágenes no codificadas son necesarias para compensar la asimetría generada por el tren de pulsos de 180° en la secuencia, introduciendo errores de fase entre ecos impares y pares y, por lo tanto, entre mapas de velocidad consecutivos [138]. Debido a que luego de la adquisición de la imagen se revierte la codificación por velocidad impartida a los espines de la muestra, la fase proporcional a la velocidad en cada pixel de las imágenes adquiridas se calcula independientemente de las imágenes anteriores. Es decir, cada mapa de velocidad es obtenido de la manera usual, restando la fase de cada pixel con la fase de una imagen de referencia de la misma paridad. Al refrescar la información de velocidad en cada eco, se requiere que las velocidades permanezcan similares solo durante un tiempo de eco y no durante todo el conjunto de cinco imágenes, minimizando así los errores producidos por aceleración. En la sección 5.5 se explorarán los beneficios de esta nueva secuencia, como así también los límites de la misma.

5.4. Celda Couette co-rotante

El desempeño de la secuencia FLIESSEN-EPI fue estudiado mediante simulaciones y experimentos de RMN, en donde se caracterizaron las velocidades estacionarias y tran-

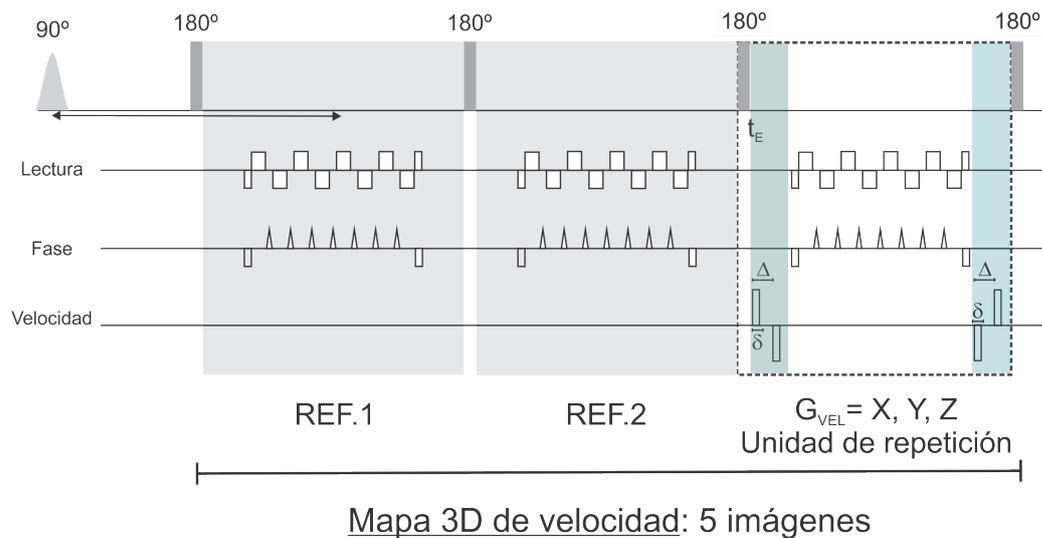


Figura 5.5: Representación esquemática de la secuencia FLIessen-EPI. En verde y celeste se resaltan los bloques de codificación y decodificación de velocidad correspondientes, compuestos por dos pares de gradientes de velocidad aplicados en sentido opuesto. Para la adquisición de un mapa 3D de velocidad se requieren cinco imágenes. Las dos primeras corresponden a imágenes de referencia resaltadas en gris, y luego el gradiente G_{vel} es aplicado a lo largo de las direcciones x , y y z en la tercera, cuarta y quinta imagen respectivamente.

sitorias en una celda Couette co-rotante. Como fue discutido en la sección 3.1 existe una gran variedad de patrones de flujo generados en el interior de una celda Couette, los cuales dependen tanto de las dimensiones de la celda en sí, como también de los números de Reynolds asociados a cada cilindro que componen la celda. En el capítulo 3 vimos que para la configuración en donde el cilindro exterior se deja en reposo, y se hace rotar el cilindro interno a una frecuencia Ω , esto da lugar a una gran variedad de regímenes de flujo, tanto laminares como turbulentos. Sin embargo, cuando ambos cilindros rotan a una misma frecuencia angular, el flujo inducido es estable independientemente del número de Reynolds de los cilindros (ver Fig.3.2) [74]. Desde un punto de vista analítico, es posible examinar la estabilidad del flujo entre dos cilindros rotantes utilizando un método simple que es descrito por Landau [139]. El mismo consiste en considerar un pequeño elemento que es levemente desplazado de su posición de equilibrio y, como resultado, aparecen fuerzas de restauración que actúan sobre el elemento. Para un flujo estable, estas fuerzas deben tender a retornar al elemento a su posición inicial. Si el flujo no es perturbado, cada elemento de volumen se mueve en una trayectoria circular, con radio r debido a la simetría cilíndrica. Si el elemento de volumen tiene una masa m y una velocidad angular ω , el momento angular está expresado como: $\mu(r) = mr^2\omega$, y la fuerza centrífuga que actúa sobre el elemento es μ^2/mr^3 . Asumiendo que el elemento de volumen es desplazado desde r_0 a r , las fuerzas centrífugas que actúan son: μ_0^2/mr_0^3 y μ^2/mr^3 . La fuerza en la nueva posición debe ser menor que la del equilibrio para que el elemento pueda retornar a su posición original. Con esta condición y utilizando la expresión para la velocidad angular

para partículas de fluido moviéndose en este tipo de sistemas [139], se llega a la siguiente condición de estabilidad:

$$(\Omega_o R_o^2 - \Omega_i R_i^2)\omega > 0. \quad (5.3)$$

Ω_i y Ω_o son las frecuencias angulares de los cilindros y R_i y R_o sus respectivos radios. De esta manera, si las moléculas del fluido satisfacen esta condición en todo punto de la muestra, se puede asegurar que el flujo es estable. Dependiendo de las velocidades a las que roten los cilindros se encontrarán diferentes condiciones de flujo.

* Si los cilindros giran en sentido opuesto, por ejemplo $\Omega_i > 0$ y $\Omega_o < 0$, la velocidad ω del fluido en algún punto cambia de signo, ya que las moléculas cercanas a cada uno de los cilindros alcanzan su velocidad de rotación. Si ω cambia de signo, entonces la condición 5.3 no puede satisfacerse para todos los puntos del fluido y por lo tanto el flujo es inestable.

* Si ambos cilindros giran en el mismo sentido pero no necesariamente a la misma velocidad, es decir $\Omega_i > 0$ y $\Omega_o > 0$, entonces la velocidad del fluido $\omega > 0$ para todo punto, y la condición puede reescribirse:

$$\Omega_2 R_2^2 > \Omega_1 R_1^2. \quad (5.4)$$

Por lo tanto, el flujo será estable siempre y cuando se cumpla esta condición.

* Si el cilindro exterior está en reposo, es decir $\Omega_2 = 0$, la condición 5.3 no es cumplida en todo punto de la muestra y el flujo solo es estable para números de Reynolds bajos.

* Finalmente, si ambos cilindros giran a la misma velocidad angular $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$, la condición 5.3 se puede reescribir:

$$(\Omega R_2^2 - \Omega R_1^2)\omega = \Omega\omega(R_2^2 - R_1^2) > 0, \quad (5.5)$$

pero $R_2 > R_1$ por definición, por lo tanto la condición es cumplida siempre y el flujo es estable. De esta manera, el sistema formado por dos cilindros concéntricos co-rotando a la misma velocidad angular es un modelo apropiado para evaluar la eficiencia de nuevas secuencias de pulsos para un amplio rango de velocidades angulares. La distribución de velocidades tiene una dependencia lineal con el radio, cumpliendo que:

$$\begin{aligned} v_\theta(r) &= \Omega r \\ v_r &= 0 \\ v_z &= 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

5.5. Simulaciones de la señal de RMN

El principal objetivo de las simulaciones llevadas a cabo en esta sección es el estudio de los defectos o errores en los mapas de velocidad adquiridos, producidos por el movimiento de las partículas durante la aplicación de la secuencia FLIESSEN-EPI. En particular, se estudia un fluido newtoniano situado en el interior de una celda Couette co-rotante.

Aunque las simulaciones están optimizadas a las características mencionadas anteriormente, otras secuencias de pulsos de imágenes (por ejemplo la secuencia RARE) u otros tipos de flujo (por ejemplo, el flujo laminar en una tubería) pueden implementarse dentro del marco de la simulación. En la presente sección se describirá el funcionamiento general de la rutina MATLAB utilizada para las simulaciones, como así también se presentarán los resultados obtenidos.

En primer lugar se realizaron simulaciones de la señal de RMN asociada a la secuencia FLIessen-EPI. Las mismas se llevaron a cabo utilizando una rutina en MATLAB 2012b. Como la implementación del programa está orientada al estudio de un flujo en el interior de una celda Couette, la muestra se rasterizó usando una grilla cilíndrica 2D, donde cada elemento se consideró como un elemento de volumen o 'isocromato' con un vector de magnetización asociado (ver Fig.5.6). Dicha grilla fue construida de manera tal que la densidad de isocromatos ρ en un anillo de radio \vec{r} se mantenga constante a lo largo de toda la celda Couette. De esta manera, la señal de RMN total se obtiene luego a partir de la suma de todos los puntos de la grilla.

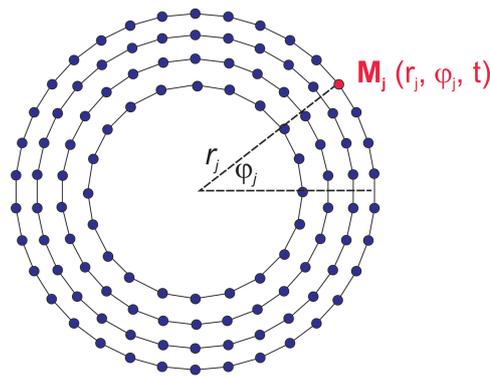


Figura 5.6: Representación esquemática de la grilla 2D utilizada para las simulaciones.

El programa sigue la evolución de la magnetización de cada elemento j de la grilla durante la aplicación de la secuencia de pulsos. En el sistema rotante y excitando en resonancia, el vector magnetización del elemento de volumen evoluciona bajo la influencia de un gradiente de campo magnético \vec{G} , de acuerdo con la siguiente expresión [140]

$$M_{+j}(\vec{r}_j, t) = M_{+j}(\vec{r}_j, 0)e^{-i\gamma\vec{r}_j \cdot \vec{G}t} \quad (5.7)$$

donde $M_{+} = M_x + iM_y$ es la componente transversal de la magnetización total \vec{M} , \vec{r} es la posición de un dado elemento de volumen y t es el tiempo durante el cual se aplica el gradiente \vec{G} . El programa simula la aplicación de gradientes de lectura a lo largo del eje x y gradientes blips a lo largo de la dirección y . El muestreo del espacio \vec{k} se da mediante la aplicación de gradientes opuestos de lectura de manera alternada y de gradientes blips que permiten pasar de una línea del espacio \vec{k} a la siguiente, como se observa en la Fig.5.5. Generalmente se adquieren trenes de imágenes formados por ciclos de cinco imágenes: las primeras dos sirven de referencia y las tres subsiguientes son codificadas

por velocidad en una dada dirección, en donde cada imagen es adquirida cada un tiempo t_E . Para todas las simulaciones se adquieren imágenes de 32 x 16 puntos, resultando en una resolución total de 0.781 mm x 1.563 mm. Para las simulaciones realizadas en esta sección, se adquirieron trenes de imágenes de un sólo ciclo (5 imágenes - 3 mapas de velocidad) y de 20 ciclos (100 imágenes - 60 mapas de velocidad).

Los procesos de relajación fueron a su vez incluidos en los cálculos mediante decaimientos exponenciales en la evolución de la magnetización. Durante la aplicación de los gradientes pulsados y a lo largo de los tiempos de evolución libre de la secuencia, la posición de cada elemento de volumen es actualizada al tiempo t de acuerdo al patrón de flujo que rige el comportamiento del sistema. En el caso particular de un flujo de Couette, sólo se tiene velocidad tangencial en la dirección azimutal (Ec.5.6). Cabe destacar que para estas simulaciones los pulsos de rf se consideran como rotaciones perfectas del vector magnetización.

5.5.1. Resultados

En la Fig.5.7 se exhiben los mapas de velocidad a $\Omega = 6.3$ Hz en las direcciones x , y y z obtenidos a partir de las simulaciones realizadas implementando la secuencia FLIESSEN-EPI. Para esto, se simuló la adquisición de un tren de cinco imágenes, dos de referencia ($G_{vel} = 0$) y tres codificadas por velocidad a lo largo de las direcciones x (tercer imagen), y (cuarta imagen) y z (quinta imagen). Para el cálculo de los mapas de velocidad, la fase del pixel i, j de cada imagen codificada por velocidad es sustraída con la fase de una imagen de referencia de su misma paridad. Es decir:

$$\begin{aligned}\phi_x(i, j) &= \phi_3(i, j) - \phi_1(i, j) \\ \phi_y(i, j) &= \phi_4(i, j) - \phi_2(i, j) \\ \phi_z(i, j) &= \phi_5(i, j) - \phi_1(i, j)\end{aligned}\tag{5.8}$$

donde ϕ_n es la fase acumulada asociada a la n -ésima imagen y $\phi_{x,y,z}$ es la fase proporcional a la velocidad a lo largo de las direcciones x, y, z . Como se discutió en la sección 5.4, para esta configuración en donde se hacen rotar ambos cilindros a una misma frecuencia Ω , el patrón de flujo es estable sin importar el número de Reynolds de los cilindros, exhibiendo una velocidad unidimensional a lo largo de la dirección azimutal que depende linealmente con r . Si la reescribimos Ec.5.6 en coordenadas cartesianas obtenemos:

$$\begin{aligned}V_x &= \Omega \sqrt{x^2 + y^2} \sin(\varphi) \\ V_y &= \Omega \sqrt{x^2 + y^2} \cos(\varphi) \\ V_z &= 0\end{aligned}\tag{5.9}$$

en donde se recupera el comportamiento lineal con la posición radial para V_x para $x = 0$ y $\varphi = \phi/2$ y para V_y con $y = 0$ y $\varphi = 0$.

Los mapas V_x (Fig.5.7a) y V_y (Fig.5.7b) muestran un comportamiento lineal a lo largo de las direcciones y y x respectivamente, mientras que V_z (Fig.5.7c) presenta bajas intensidades, en concordancia con la Ec.5.9. La precisión de los mapas de velocidad simulados puede apreciarse en más detalle graficando la línea central de los mapas. Dichos perfiles de velocidad dan información de la velocidad tangencial durante la adquisición de la tercera y cuarta imagen. En las Figs.5.7d-e se muestran los perfiles de velocidad para el mapa V_x (a lo largo del eje y) y para V_y (a lo largo del eje x) respectivamente. Por otra parte, si graficamos a su vez el perfil de V_z a lo largo de cualquiera de los ejes, en este caso a lo largo del eje x , la magnitud observada nos da información del error acumulado durante las imágenes previas (Fig.5.7f). En todos los perfiles se grafica a su vez en gris el comportamiento teórico asociado a cada componente dado por la Ec.5.9. Como se puede observar, existe una buena concordancia entre los perfiles de velocidad simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI y la descripción teórica para las tres componentes componentes de la velocidad. Sin embargo, es posible apreciar que la dispersión entre el primer mapa de velocidad (V_x) y el perfil simulado es ínfima, con un error < 0.8 mm/s, mientras que para el segundo mapa (V_y) se observa una discrepancia apreciable entre ambos perfiles, con un error < 2.9 mm/s. El perfil asociado a V_z exhibe mínimas intensidades, sin embargo existe una discrepancia con el valor esperado para la velocidad axial < 3.0 mm/s. Este comportamiento puede explicarse de la siguiente manera: luego de la adquisición del primer mapa (V_x) se decodifica la fase proporcional a la velocidad de los espines mediante la aplicación de un segundo par de gradientes bipolares de sentido inverso al primer par, previamente a la adquisición de la imagen. Si durante el tiempo de separación entre ambos pares de gradientes bipolares la velocidad del sistema es constante, la fase proporcional a la velocidad es anulada antes de la aplicación del siguiente pulso de 180° (ver esquema de la secuencia FLIESSEN-EPI Fig.5.5). Sin embargo, si la velocidad de las partículas no es constante, es decir si el fluido se encuentra acelerado (como es el caso de un flujo circular) la decodificación de la fase proporcional a la velocidad de los espines no es perfecta. Como resultado, una fase remanente proporcional a la aceleración de las partículas es acarreada a la imagen siguiente.

Este comportamiento puede apreciarse claramente en la Fig.5.8a, en donde se grafican los perfiles simulados de V_y (segundo mapa de velocidad) para diferentes valores de Ω , empleando la secuencia FLIESSEN-EPI. A su vez se presentan los perfiles teóricos de velocidad asociados a cada valor de Ω empleando el mismo código de colores. Como se puede observar, a medida que la frecuencia de rotación de ambos cilindros aumenta y por lo tanto también lo hace la aceleración del fluido, se produce un aumento en la dispersión entre los perfiles simulados y teóricos. Aunque los perfiles simulados exhiben un comportamiento lineal a lo largo de la celda, la pendiente de los mismos disminuye debido al error acumulado en el mapa de velocidad anterior. Esto representa la principal limitación de la secuencia FLIESSEN-EPI para obtener información precisa de las velocidades de la muestra.

Por otra parte es posible simular la adquisición de tres mapas sucesivos de velocidad

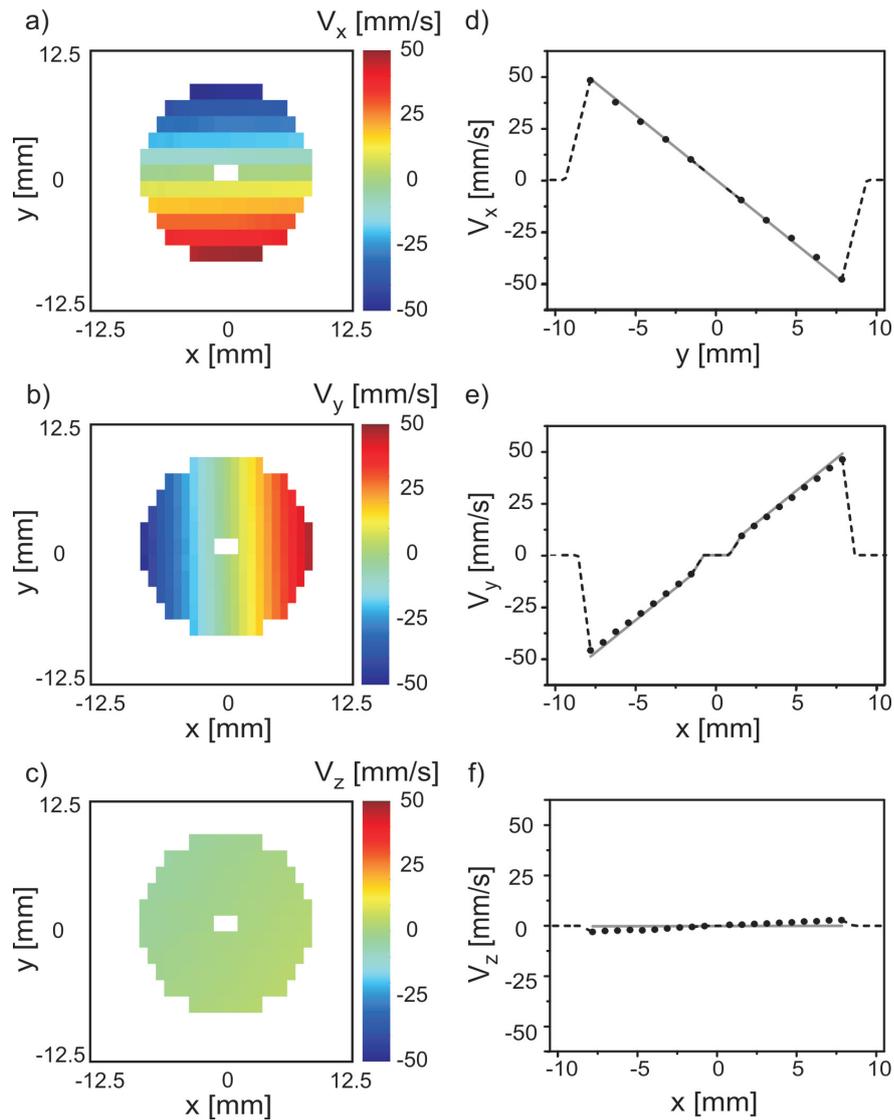


Figura 5.7: Mapas de velocidad simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI para $\Omega = 6.3$ Hz a lo largo de las direcciones x (a) y z (c) y perfiles de velocidad en la dirección x (d) y z (f).

implementando la secuencia ssGERVAIS (Fig.5.4). Para esto, se simuló la adquisición de cinco imágenes: dos de referencia y tres codificadas por velocidad a lo largo de las direcciones x , y y z respectivamente. La Ec.5.2 fue utilizada para el cálculo de la fase proporcional a la velocidad para cada pixel de las imágenes adquiridas. En la Fig.5.8b se presentan los perfiles de V_y obtenidos a partir de las simulaciones, para diferentes valores de Ω . Nuevamente, se grafican los perfiles teóricos asociados a cada frecuencia de rotación de ambos cilindros. Los datos presentados exhiben la misma tendencia que aquellos obtenidos mediante las simulaciones empleando la secuencia FLIESSEN-EPI: para el menor valor de $\Omega = 6.3$ Hz la dispersión entre los datos simulados y el perfil teórico es mínima, sin embargo para valores mayores la dispersión aumenta significativamente. Aún así, es posible

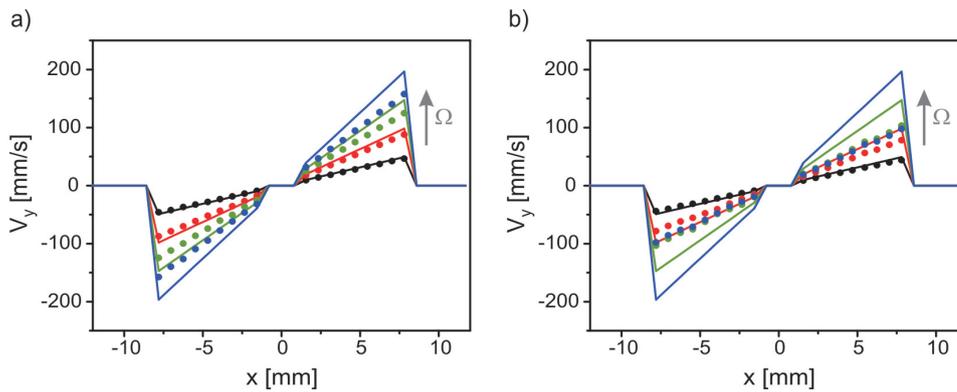


Figura 5.8: Perfiles de velocidad V_y simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI (a) y la secuencia ssGERVAIS (b), para $\Omega = 6.3$ Hz (puntos negros), 12.6 Hz (puntos rojos), 18.9 Hz (puntos verdes) y 25.2 Hz (puntos azules). A su vez se grafican los perfiles teóricos asociados a cada valor de Ω .

apreciar que el error entre los perfiles simulados y teóricos es significativamente mayor al observado en la Fig.5.8a. Como fue discutido en la sección 5.3, la secuencia ssGERVAIS codifica la velocidad de las partículas en cada eco sin un período de decodificación. Como resultado, la fase acumulada en cada eco es acarreada a la siguiente imagen. Luego de la adquisición del tren de imágenes, la fase proporcional a la velocidad es discriminada restando la fase de las imágenes anteriores empleando la Ec.5.2. Si los espines de la muestra no modifican su posición considerablemente entre imágenes consecutivas, es decir si las partículas no recorren más de la longitud de un pixel de la imagen en ese tiempo, la velocidad es calculada correctamente para la totalidad de los mapas de velocidad. Sin embargo si esto no se cumple, el desplazamiento de las partículas durante la adquisición del tren de imágenes genera que el cálculo de la fase (la cual posee información de la velocidad) se de entre conjuntos de espines distintos. Esto produce el aumento de los errores observados en la Fig.5.8b. Por otra parte, es necesario recalcar que los errores producidos en los mapas de velocidad dependen de la resolución de las imágenes adquiridas, mientras que al decodificar la información de la velocidad en cada eco se pierde la dependencia de la fase con la resolución de la imagen.

La influencia del movimiento de los espines sobre el cálculo de la velocidad asociado a las secuencias FLIESSEN-EPI y ssGERVAIS es estudiado con mayor detalle en la sección siguiente.

5.6. Acumulación de fase debido a gradientes de velocidad

La principal modificación de la secuencia FLIESSEN-EPI a la secuencia EPI estándar codificada por velocidad, es la codificación y decodificación de velocidades antes y después de la adquisición de cada imagen. Por esta razón en esta sección se calcula la acumulación de fase durante la aplicación de la secuencia FLIESSEN-EPI y ssGERVAIS, solo

debido a los gradientes de velocidad, es decir, sin tener en cuenta el efecto de los gradientes de imágenes. Por otra parte, para las simulaciones realizadas a continuación se asumen rotaciones perfectas para todos los pulsos de radiofrecuencia. Aunque este es un enfoque muy simplificado del problema, resulta muy útil a la hora de obtener información sobre el diseño de la secuencia.

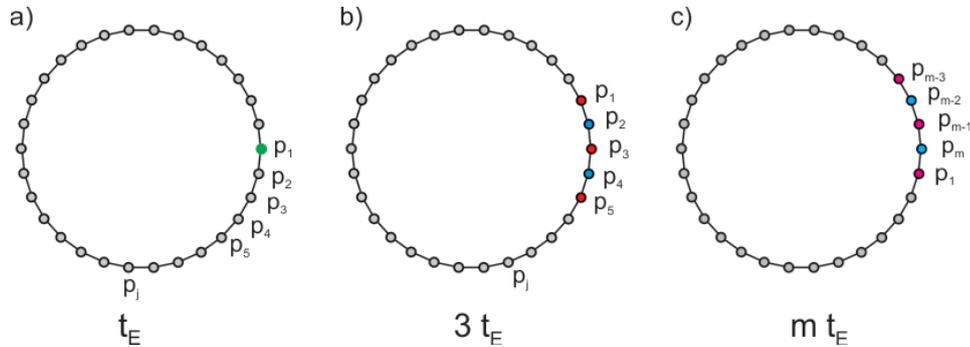


Figura 5.9: Representación esquemática del anillo de isocromatos de radio R , empleado para las simulaciones de acumulación de fase durante las secuencias FLIessen-EPI y ssGERVAIS, sin tener en cuenta los gradientes de imágenes. Cada partícula posee una posición p al tiempo $t = 0$, separadas por un ángulo $\Delta\varphi$. La velocidad angular del anillo es tal que, transcurrido un tiempo t_E cada partícula se mueve una cantidad $\Delta\varphi$.

En primer lugar, nos enfocaremos en calcular la fase acumulada durante la adquisición de tres mapas de velocidad consecutivos, asociada a un vóxel arbitrario ($\varphi = 0$ en la Fig.5.9). Para ello, se considera un conjunto discreto de partículas p_i equiespaciadas en una cantidad $\Delta\varphi$ en un anillo de radio R . La velocidad angular del anillo de isocromatos es tal que una partícula siempre se ubicará en $\varphi = 0$ para los tiempos que son múltiplos de t_E . De esta forma, se consideran partículas individuales que acumulan una fase dada por desplazamientos en lugar de tratar con la adquisición de la señal de la muestra completa. La Fig.5.9a representa el instante de tiempo del primer eco ($t = t_E$), en el que la partícula p_1 (señalada en verde) se encuentra en $\phi = 0$. En este caso, la fase acumulada es cero ya que no se aplican gradientes de velocidad. A medida que el tiempo aumenta y los gradientes de codificación de velocidad se encienden y apagan, la partícula acumulará la fase correspondiente a su posición en el espacio, que se invertirá eco a eco por la acción de los pulsos de 180° . Estas fases se almacenan en una matriz $m \times n$, que corresponde a m partículas y n ecos, como se esquematiza en la figura 5.10a. El primer instante relevante de tiempo es $t = 3t_E$, donde el primer gradiente de velocidad se encuentra activo. En el caso de la secuencia FLIessen-EPI el desplazamiento de fase que es proporcional a la velocidad es la diferencia entre la fase que la partícula p_3 adquirió en este instante menos la fase de la partícula que ocupó este punto del espacio en su correspondiente instante de tiempo, es decir, en el primer mapa de referencia (p_1 en $t = t_E$). Esto es equivalente a restar las fases voxel a voxel de las dos imágenes correspondientes, adquiridas a distintos tiempos. Por lo tanto la fase asociada a la velocidad está dada por $\phi_{3,3} - \phi_{1,1}$. En el

caso de la secuencia ssGERVAIS, esto se cumple solamente para el primer mapa de velocidad. La submatriz correspondiente a las cinco primeras imágenes del tren, es decir a los primeros tres mapas de velocidad adquiridos, se muestra en la Fig.5.10b. Las fases asociadas al segundo y tercer mapa de velocidad implementando la secuencia FLIESSEN-EPI están dadas por: $\phi_{4,4} - \phi_{2,2}$ y $\phi_{5,5} - \phi_{1,1}$ respectivamente. Por otra parte, empleando la secuencia ssGERVAIS se puede expresar la fase asociada al segundo y tercer mapa de velocidad como: $\phi_{4,4} + \phi_{3,3} - \phi_{2,2} - \phi_{1,1}$ y $\phi_{5,5} + \phi_{4,4} - \phi_{2,2} - \phi_{1,1}$, respectivamente.

El segundo conjunto de cinco imágenes involucra los elementos diagonales de la submatriz que van desde $\phi_{6,6}$ a $\phi_{10,10}$. Al tiempo $t = mt_E$ los isocromatos del anillo dan una vuelta completa como se observa en la Fig.5.9c. En este caso, los elementos diagonales de las diferentes submatrices ($m \times m$) se deben combinar para el cálculo de los desfases proporcionales a la velocidad a cada tiempo. Luego, al tiempo $t = (m + 1)t_E$ el primer isocromato vuelve a la posición inicial $\varphi = 0$ por lo que la fase acumulada en esta posición va a estar dada por el elemento de matriz $m + 1, m + 1$ correspondiente a la fase $\phi_{1,m+1}$ (fase del isocromato 1 al tiempo $t = (m + 1)t_E$). Los elementos diagonales utilizados para el cálculo de la velocidad se resaltan en gris. Alternativamente, las m filas de la matriz de fase se pueden agregar para crear una matriz $m' \times n$, con $m' \sim n$ cuya diagonal tenga todas las fases proporcionales a la velocidad en la posición φ , como se muestra en la Fig.5.10c.

5.6.1. Simulaciones

Para las simulaciones llevadas a cabo en esta sección se adquirieron una totalidad de 100 ecos. De la misma manera que se realizaron las simulaciones de adquisición de imágenes por RMN empleando la secuencia FLIESSEN-EPI, cada cinco imágenes se adquieren las tres componentes del vector velocidad asociado a cada isocromato del anillo representado en la Fig.5.9. De esta manera, durante los dos primeros ecos no se aplican gradientes de velocidad y en los tres ecos siguientes se codifica la velocidad a lo largo de los ejes x , y y z respectivamente. En el caso de la secuencia FLIESSEN-EPI se codifica y decodifica la velocidad de los isocromatos en un mismo eco de espín, mientras que la secuencia ssGERVAIS no posee un período de decodificación.

Como se explicó en la sección 5.6, al tomar la diagonal de la matriz descrita en la Fig.5.10, se obtiene información de la fase acumulada por los isocromatos en la posición $\varphi = 0$ del anillo de radio R . Debido a que se desean conocer los errores producidos en el cálculo de la velocidad de los isocromatos causados por el movimiento de los mismos durante la secuencia de pulsos, se determinaron las velocidades asociadas a los desfases calculados.

Las simulaciones de acumulación de fase a lo largo de 100 ecos, se realizaron implementando la secuencia FLIESSEN-EPI y ssGERVAIS, para diferentes frecuencias de rotación del anillo. En la Fig.5.11 se muestran las velocidades para la posición $\varphi = 0$ normalizadas a la velocidad tangencial máxima $V_0 = \Omega R$. Es necesario recordar, que para la posición del anillo estudiada, se tiene $V_x = V_z = 0$ y $V_y = V_0$. La Fig.5.11a muestra las velocidades determinadas mediante del cálculo de la fase acumulada implementan-

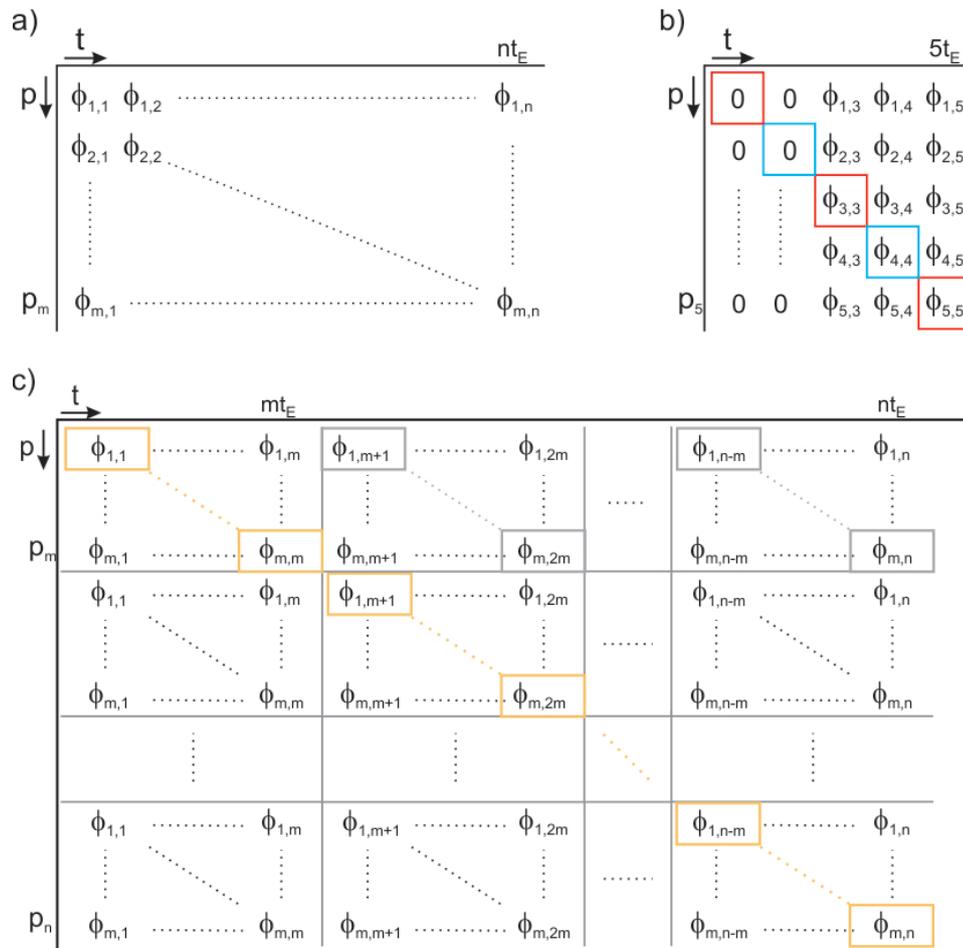


Figura 5.10: a) Representación esquemática de la matriz obtenida luego de las simulaciones de acumulación de fase. Las fases acumuladas asociadas a cada isocromato del anillo esquematizado en la Fig.5.9 se ordenan en una matriz $m \times n$, en donde m es el número de isocromatos del anillo y n es el número total de ecos implementados durante las simulaciones. (b) Matriz de acumulación de fase para los cinco primeros isocromatos

do la secuencias ssGERVAIS (bloque izquierdo) y FLIESSEN-EPI (bloque derecho) para $\Omega = 8.3$ Hz a lo largo de 1.6 s. Como se puede observar, las velocidades a lo largo del eje y (puntos rojos) presentan amplitudes similares al valor teórico para ambas secuencias, apreciándose una leve menor diferencia con el valor esperado (V_0) para la secuencia FLIESSEN-EPI. Aún más, esta tendencia se intensifica para valores mayores de Ω , en concordancia con la aproximación analítica obtenida para ambas secuencias. La mayor diferencia entre ambos gráficos presentados en la Fig.5.11a, se observa en la dispersión de las amplitudes obtenidas para las direcciones x (puntos negros) y z (puntos verdes). Mientras que los valores obtenidos mediante la secuencia FLIESSEN-EPI muestran una mínima dispersión ($< 2\%$), las velocidades V_x y V_z obtenidas con la secuencia ssGERVAIS presentan una dispersión estándar $\sim 13\%$. Esto se debe nuevamente al movimiento del anillo de isocromatos durante el ciclo de 5 ecos necesarios para el cálculo de las tres

componentes del vector de velocidad. Debido a que la posición de los isocromatos cambia de un eco a otro, no se produce una cancelación perfecta de los desfases generando errores en los valores de velocidad obtenidos. A medida que se incrementa la frecuencia de rotación del anillo de isocromatos, los defectos en las velocidades calculadas aumentan. Para el valor más alto de Ω (5.11c) ninguna de las dos secuencias de pulsos produce valores de velocidad dentro de un rango de dispersión tolerable. Sin embargo, se puede observar claramente que la dispersión en los valores de velocidad obtenidos es mucho menor empleando la secuencia FLIESSEN-EPI, para los valores de Ω estudiados. Dicha dispersión en los datos obtenidos establece un límite a partir del cual ambas técnicas producen valores de velocidad fuera de un rango de error aceptable.

5.6.2. Límites de la secuencia

La desviación estándar porcentual de las velocidades V_y calculadas para diferentes valores de Ω se presenta en la Fig.5.12 en función de la velocidad tangencial V_0 esperada. Los resultados obtenidos empleando la secuencia FLIESSEN-EPI se muestran en negro, mientras que aquellos determinados mediante la secuencia ssGERVAIS se grafican en rojo. Se observa claramente que la dispersión de V_y aumenta exponencialmente con V_0 para ambas secuencias, en donde para el valor máximo de V_0 correspondiente a una frecuencia de rotación del anillo de isocromatos de 22 Hz la desviación estándar asociada a la secuencias FLIESSEN-EPI y ssGERVAIS es del 7.6 y 15.2 % respectivamente. En particular, para la implementación experimental de la secuencia FLIESSEN-EPI determinamos el valor de $V_0 = 104$ mm/s (asociada a $\Omega = 13.2$ Hz) como la máxima velocidad que puede ser medida en un dispositivo Couette co-rotante empleando esta técnica. Por otra parte, es posible apreciar que para el rango de frecuencias estudiadas, la dispersión de los valores de V_y obtenidos mediante simulaciones empleando la secuencia ssGERVAIS es aproximadamente el doble que la observada en aquellos determinados utilizando la secuencia FLIESSEN-EPI. Esto infiere que la nueva secuencia propuesta en este capítulo representa una mejor opción a la hora de estudiar sistemas altamente acelerados, como es el caso de un fluido sujeto a las rotaciones de dos cilindros co-rotantes.

5.7. Implementación experimental de la secuencia FLIESSEN-EPI

5.7.1. Validación de la secuencia

Para la validación experimental de las consideraciones descritas en la sección 5.5 se utilizó agua destilada situada en el interior de una celda Couette co-rotante. Las dimensiones de la misma se detallan al final del capítulo.

Inicialmente se realizaron experimentos a una frecuencia de rotación Ω constante para determinar el rendimiento de la secuencia de pulsos para un flujo Couette estacionario. Como fue mencionado anteriormente, para un fluido newtoniano, se espera que la velocidad

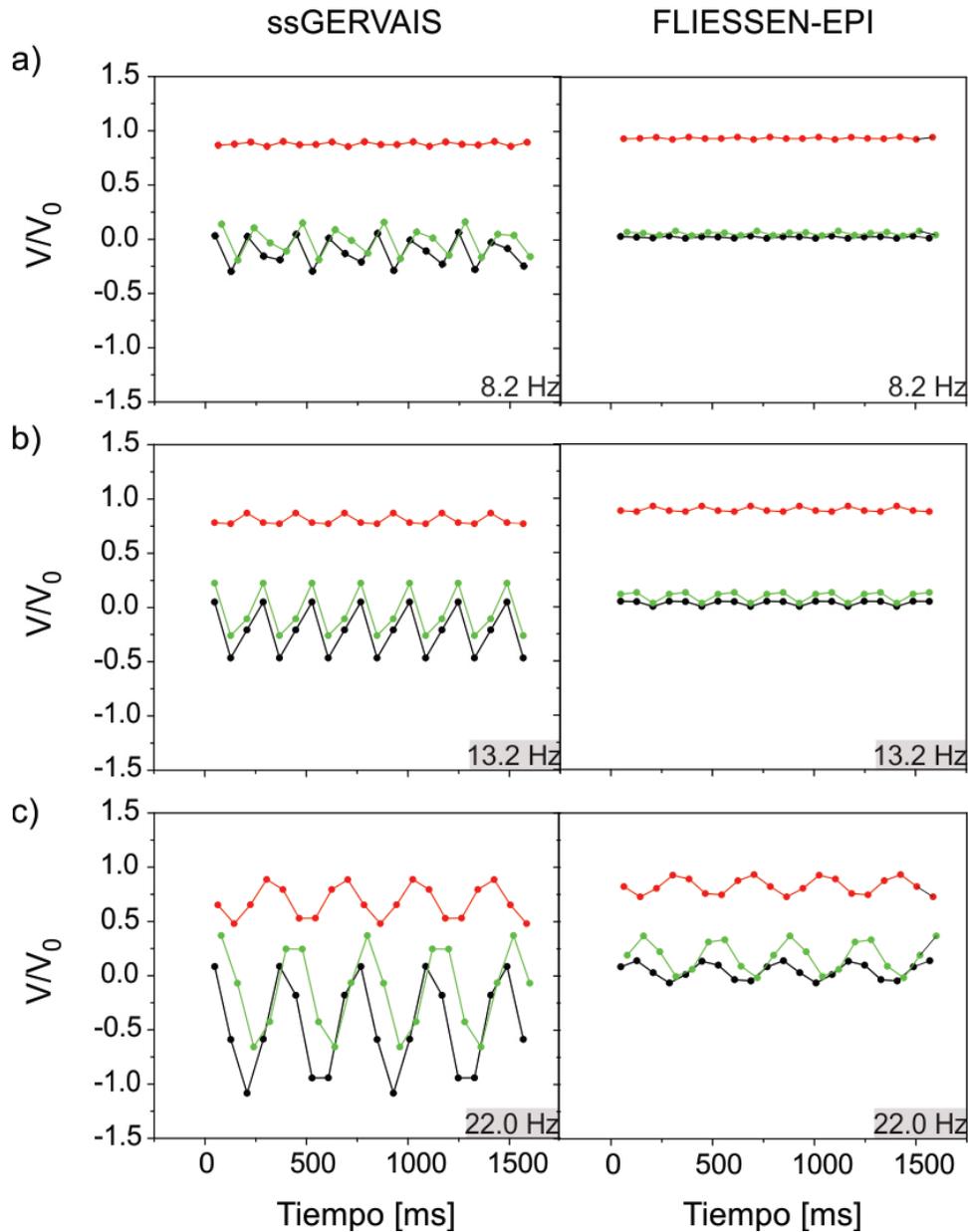


Figura 5.11: Velocidades a lo largo de los ejes x (puntos negros), y (puntos rojos) y z (puntos verdes), normalizadas a la velocidad tangencial V_0 para la posición $\varphi = 0$ (Fig.5.9). Las mismas son obtenidas mediante simulaciones empleando la secuencia FLIESSEN-EPI (panel izquierdo) y ssGERVAIS (panel derecho) con gradientes de imágenes apagados, durante la adquisición de 100 ecos, para diferentes valores de Ω : 8.2 Hz (a), 13.2 Hz (b) y 22.0 Hz (c).

tangencial en el estado estacionario $v_\phi(r)$ posea una dependencia lineal con la posición radial que satisface la Ec.5.6. Al no presentarse inestabilidades en fluido sin importar la velocidad de rotación de los cilindros, es posible trabajar en un amplio rango de velocidades angulares.

En la sección 5.6.2 se evaluaron los límites de la secuencia FLIESSEN-EPI y se determinó la velocidad máxima tolerada por la misma asociada a una frecuencia de rotación de

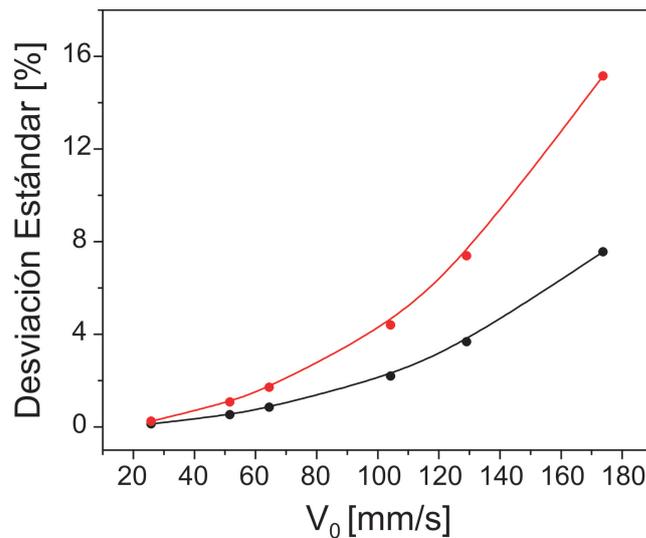


Figura 5.12: Desviación estándar porcentual observada en las velocidades V_y obtenidas mediante simulaciones empleando las secuencias FLIESSEN-EPI (puntos negros) y ssGERVAIS (puntos rojos) para diferentes valores de Ω , en función del valor de velocidad V_0 esperado.

12.6 Hz para las dimensiones de la celda Couette empleada. Por ello, para la validación de la secuencia se decidió trabajar en el límite de la técnica. Para cada experimento, se adquirieron tres mapas 2D de velocidad consecutivos a lo largo de las direcciones x (tercer imagen), y (cuarta imagen) y z (quinta imagen). Para esto, 5 imágenes fueron adquiridas en un sólo experimento de excitación, empleando la secuencia FLIESSEN-EPI descrita en la Fig.5.5. Se empleó un FOV de 25 mm x 25 mm en el plano x-y y se adquirieron matrices de 32 x 16 puntos, teniendo como resultado una resolución de 0.781 mm x 1.563 mm. Los demás parámetros empleados en la secuencia de pulsos se encuentran detallados en la sección experimental al final de este capítulo.

Los mapas de velocidad en las direcciones x , y y z para la celda Couette co-rotacional llena de agua, para $\Omega = 12.6$ Hz, se muestran en la Fig.5.13a, 5.13b y 5.13c, respectivamente. Cabe destacar, que para estos experimentos la muestra fue agitada previamente durante 5 minutos con el fin de garantizar un estado estable del flujo. Sin embargo la puesta en marcha de las rotaciones es estudiada en mayor detalle en la sección 5.8.1. Como puede observarse en la Fig.5.13 las velocidades a lo largo de las direcciones x e y muestran una dependencia lineal con las coordenadas y y x respectivamente, mientras que las velocidades en la dirección z presentan intensidades esperadas para esta frecuencia de rotación. Como fue discutido en la sección 5.5, debido a que el sistema no posee velocidades en la dirección axial, las amplitudes observadas en la Fig.5.13c se encuentran asociadas a las fases acumuladas por aceleración, devenidas de imágenes previamente adquiridas a lo largo del tren.

Las velocidades mínimas y máximas obtenidas en el plano $x - y$ (19.2 mm / s - 98.1 mm / s) se encuentran en concordancia con las simulaciones realizadas en la sección 5.5. Con el fin de conocer el funcionamiento de la secuencia FLIESSEN-EPI en función de la

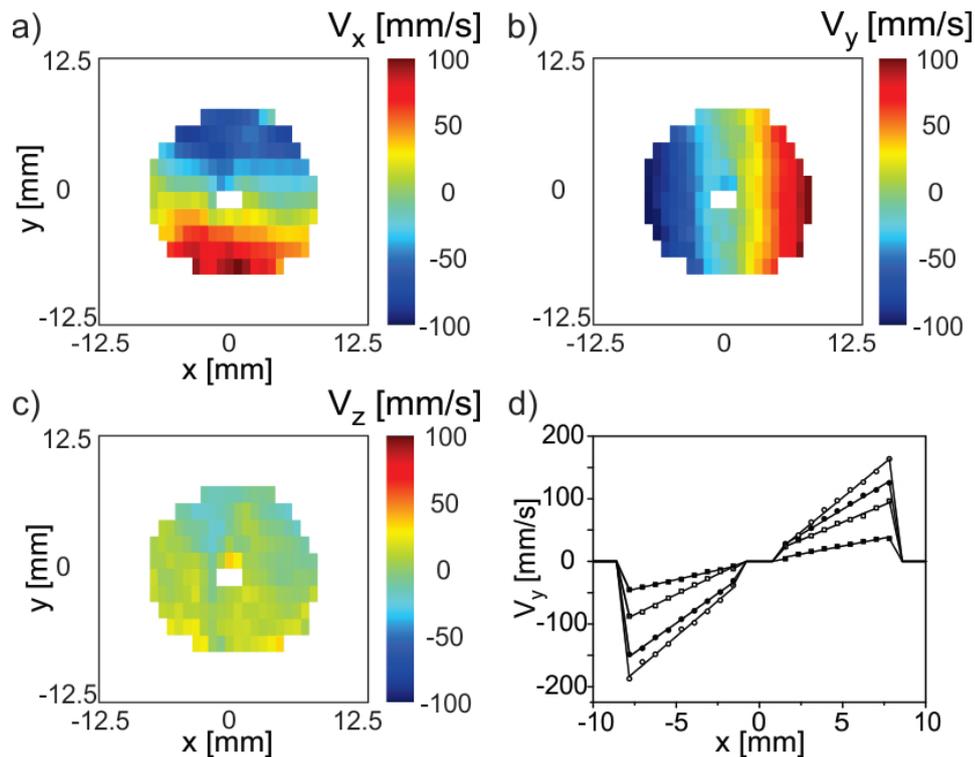


Figura 5.13: Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones x (a), y (b) y z obtenidos empleando la secuencia FLIESSEN-EPI para $\Omega = 12.6$ Hz. (b) Perfiles de velocidad V_y para diferentes valores de $\Omega = 6.3$ Hz (cuadrados sólidos), 12.6 Hz (cuadrados vacíos), 18.9 Hz (círculos sólidos) y 25.2 Hz (círculos vacíos).

frecuencia de rotación de los cilindros y por lo tanto la tolerancia de la misma a la aceleración del fluido, se adquirieron mapas de velocidad en las tres direcciones para un rango de $\Omega = 6.3$ Hz - 25.2 Hz. En la Fig.5.13d, se muestran los perfiles 1D centrales extraídos de los mapas de velocidad V_y . Como se puede observar existe una dependencia lineal de la velocidad con la posición a lo largo del eje x . Como se discutió en la sección 5.5, a medida que la frecuencia de rotación Ω aumenta, se produce un aumento en los errores producidos en los mapas de velocidad debido a la aceleración de las partículas durante la adquisición del tren de imágenes. Como resultado, la pendiente observada en los perfiles unidimensionales adquiridos es menor a la esperada. En la Fig.5.14 se comparan los perfiles V_y experimentales y simulados obtenidos mediante la implementación de la secuencia FLIESSEN-EPI, para diferentes valores de Ω . Claramente se observa una buena concordancia entre los datos experimentales y simulados, validando la implementación de la secuencia.

5.7.2. Trenes consecutivos de imágenes

El estudio de fenómenos transitorios requiere el uso de técnicas de adquisición rápidas, capaces de sondear los cambios en el vector velocidad del sistema de manera precisa

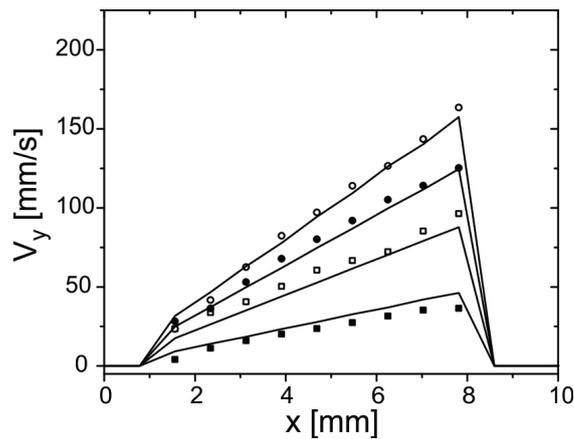


Figura 5.14: Perfiles de velocidad V_y simulados (líneas sólidas) y experimentales empleando la secuencia FLIESSEN-EPI para $\Omega = 6.3$ Hz (cuadrados sólidos), 12.6 Hz (cuadrados vacíos), 18.9 Hz (círculos sólidos) y 25.2 Hz (círculos vacíos).

y en tiempo real. Obtener esta información mediante la adquisición de un sólo experimento de excitación puede presentar ciertas dificultades. Como fue discutido en la sección 5.6, a medida que se adquieren imágenes sucesivas en un sólo tren de pulsos, se produce una acumulación de fase indeseada debido a una incorrecta codificación de la velocidad durante la adquisición de las imágenes. Aunque el segundo par de gradientes bipolares remueve la fase proporcional a la velocidad impartida por el primer par, una fase residual debido a la aceleración de los espines es acarreada a la siguiente imagen. Mediante las simulaciones presentadas en la sección 5.6, se determinó que dicha acumulación de fase resulta en un error en el cálculo de la velocidad del 6 %. Este es el máximo error producido a lo largo de la adquisición de 20 mapas de velocidad (100 imágenes) en un sólo experimento de excitación. Como consecuencia, se determinó una velocidad de 100 mm/s asociada a una frecuencia de rotación de los cilindros de 12.6 Hz, como la máxima velocidad tolerable que puede ser codificada empleando la secuencia FLIESSEN-EPI. Para valores mayores, el error generado en los mapas de velocidad crece exponencialmente.

En esta sección el error generado durante la adquisición de 60 mapas de velocidad consecutivos en un sólo experimento de excitación, es explorado experimentalmente. Para esto se adquirió una totalidad de 20 ciclos de 5 imágenes, resultando en 20 mapas 3D de velocidad para una muestra de agua destilada en el interior de una celda Couette co-rotante girando a una frecuencia $\Omega = 12.6$ Hz. Cada imagen es adquirida cada $t_E = 16$ ms, resultando en un tiempo total de adquisición de 1.6 s.

En la Fig.5.15a se muestra el primer mapa de velocidad a lo largo del eje y , mientras que en la Fig.5.15b se grafican los perfiles 1D de V_y a lo largo del eje x durante el tiempo de aplicación de la secuencia. En la figura se presentan los perfiles asociados a los tiempos: $t = 64$ ms, 384 ms, 784 ms, 1.2 s y 1.6 s. Como se observa, durante la implementación de la secuencia FLIESSEN-EPI, los perfiles de velocidad permanecen constantes dentro del error experimental, con una máxima desviación estándar entre los perfiles de

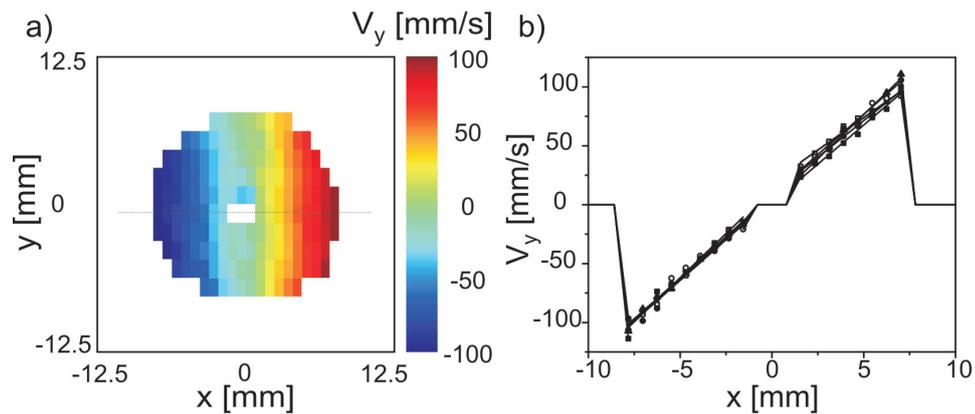


Figura 5.15: (a) Primer mapa de velocidad V_y de 20 mapas adquiridos en un mismo experimento de excitación para una frecuencia de rotación constante $\Omega = 12.6$ Hz. (b) Perfiles de velocidad V_y extraídos de los mapas de velocidad adquiridos (línea punteada) para $\Omega = 12.6$ Hz, a diferentes tiempos a lo largo de la aplicación de la secuencia FLIESSEN-EPI: $t = 64$ ms (cuadrados sólidos), 384 ms (cuadrados vacíos), 784 ms (círculos sólidos), 1.2 s (círculos vacíos) y 1.6 s (triángulos sólidos).

velocidad del 7 %. Los experimentos realizados revelan que la secuencia FLIESSEN-EPI es adecuada para la medición de las tres componentes del vector velocidad, exhibiendo un error tolerable en los mapas de velocidad dentro del rango esperado.

5.8. Caracterización de velocidades transitorias

5.8.1. Inicio de rotaciones

En esta sección se estudia la dinámica transitoria en una muestra de agua destilada ante el inicio de las rotaciones de una Couette co-rotante. Para el estudio de la dinámica del fluido, el motor se enciende y se espera un cierto tiempo τ hasta que el sistema haya llegado a un estado estacionario. El tiempo necesario para que se establezca este régimen depende de la velocidad de rotación de los cilindros y de las propiedades del fluido, como ser su densidad ρ y viscosidad ν . De esta manera, para llevar a cabo dichos experimentos es necesario controlar el motor desde la secuencia de pulsos para tener un control exacto del tiempo que transcurre desde el inicio de las rotaciones hasta el comienzo de la adquisición de la señal. Para ello, utilizando señales TTL del espectrómetro Kea2 se comanda el inversor de frecuencias Siemens y éste enciende las rotaciones del motor (ver sección 2.7.3). La secuencia de pulsos espera un tiempo τ entre el inicio de las rotaciones y el comienzo de la secuencia de pulsos, el cual es definido por el usuario y luego se adquiere el tren de imágenes. De esta manera, variando τ se puede apreciar cuándo se establece el régimen lineal en las velocidades. Para todos los experimentos presentados en esta sección se aplicó una frecuencia de rotación constante de 12.6 Hz.

En esta oportunidad, se adquirió un único conjunto de cinco imágenes por cada tiem-

po de espera τ . De esta manera, para cada tiempo de retardo se obtienen tres mapas de velocidad consecutivos a lo largo de las direcciones x , y , y z en 80 ms. Las velocidades transitorias observadas son luego comparadas con simulaciones numéricas del flujo bajo las mismas condiciones. Para esto se trabajó en colaboración con el Ing. Juan Pablo Giovacchini y el Dr. Omar Ortiz pertenecientes a la FAMAF de la Universidad Nacional de Córdoba, quienes realizaron simulaciones CFD del sistema bajo estudio.

La Fig.5.16a muestra los resultados obtenidos mediante simulaciones numéricas del flujo, en donde las áreas grises representan las paredes de la celda. Para estas simulaciones se utilizaron las siguientes propiedades del fluido: viscosidad cinemática $\nu = 1 \times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{s)}$ y $\rho = 1 \text{ g / (cm}^3\text{)}$. Como se puede observar, para tiempos de retardos τ cortos, del orden de cientos de milisegundos, el impulso del inicio de transmisión de rotaciones se manifiesta en el crecimiento de velocidad del fluido en contacto con las paredes de la celda de Couette (triángulos sólidos). La distribución lineal característica de un régimen estacionario en este sistema, se alcanza luego de varios segundos. Los perfiles de flujo obtenidos con los experimentos FLIESSEN-EPI presentan un comportamiento similar, como se puede apreciar en la Fig.5.16, donde se logra un estado estable después de 12 s, lo cual está en excelente acuerdo con los perfiles simulados. Debe tenerse en cuenta que la habilidad de esta secuencia para adquirir mapas de velocidad en tan sólo milisegundos, se obtiene a expensas de una buena resolución espacial. Se puede observar que para el vóxel correspondiente al radio interior de la celda, la velocidad no es determinada con precisión hasta el primer segundo. Resultados similares fueron obtenidos por Davies et al. [133], en donde se estudiaron las velocidades transitorias de una muestra de agua. En este trabajo, se reporta un estado estacionario luego de un tiempo de retardo $\tau = 5 \text{ s}$, en el que se empleó una celda Couette de dimensiones más pequeñas.

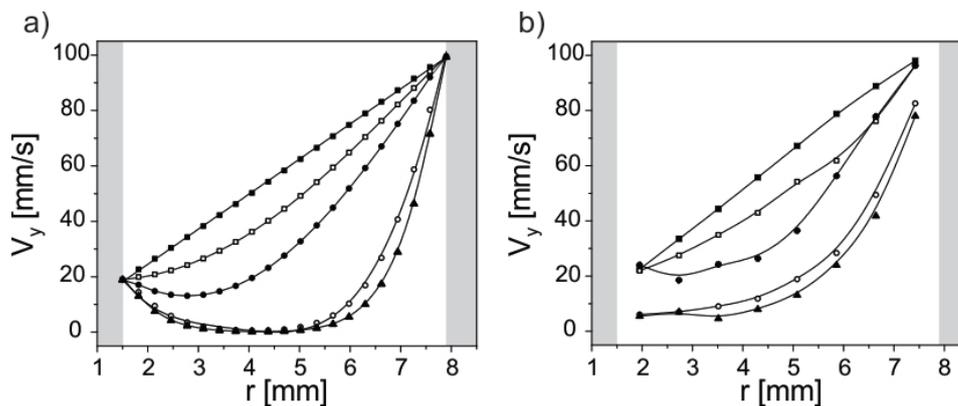


Figura 5.16: Perfiles de velocidad a lo largo de la dirección y , obtenidos mediante simulaciones numéricas de flujo (a) y empleando la secuencia FLIESSEN-EPI (b) luego del inicio de las rotaciones en un dispositivo Couette co-rotante. Se muestran los perfiles obtenidos para diferentes tiempos de retardo τ : 0.8 s (triángulos sólidos), 1 s (círculos vacíos), 3 s (círculos sólidos), 5 s (cuadrados vacíos) y 12 s (cuadrados sólidos). Para todos los experimentos se aplicó una frecuencia de rotación $\Omega = 12.6 \text{ Hz}$.

5.8.2. Apagado de rotaciones

En esta subsección se estudia el proceso de relajación de un dado fluido luego del cese de rotaciones en una celda Couette co-rotante. Como el tiempo característico de un experimento de desaceleración es de algunos pocos segundos, la secuencia FLIESSEN-EPI puede ser fácilmente empleada en la caracterización de este proceso en un sólo experimento de excitación. Para ello, se adquieren 100 imágenes teniendo como resultado 20 mapas de velocidad a lo largo de las tres direcciones, con un tiempo de observación total de 1.6 s. En una primera etapa, se empleó una muestra de agua destilada para los experimentos. Luego del encendido de las rotaciones del motor, la muestra fue agitada durante aproximadamente 5 s antes de que se llevaran a cabo los experimentos de desaceleración. Las simulaciones numéricas se muestran en la Fig.5.17a y los resultados experimentales en la Fig.5.17b. De manera similar a la puesta en marcha de las rotaciones, el líquido que está en contacto con los cilindros es el primero en detener su movimiento, mientras que el que está en el centro de la celda continúa moviéndose hasta 1.6 s después de detener las rotaciones. Para reducir las inestabilidades mecánicas, las rotaciones se desaceleraron con una rampa de 20.7 Hz. En la Fig.5.17 se observa una buena concordancia entre los datos simulados y experimentales, lo que demuestra la capacidad de esta técnica para obtener información valiosa sobre el comportamiento transitorio, en un solo experimento de excitación. Resultados similares fueron obtenidos por Davies et.al [133] para una muestra de agua destilada en el interior de una celda Couette empleando la secuencia GERVAIS. Sin embargo, el proceso de desaceleración del fluido fue monitoreado mediante la adquisición de varios experimentos variando el tiempo de retardo τ entre el cese de las rotaciones y la secuencia de pulsos. El monitoreo del proceso de relajación del fluido puede brindar información acerca de ciertas propiedades del mismo, como ser la viscosidad cinemática ν . Esto es explorado en más detalle a continuación.

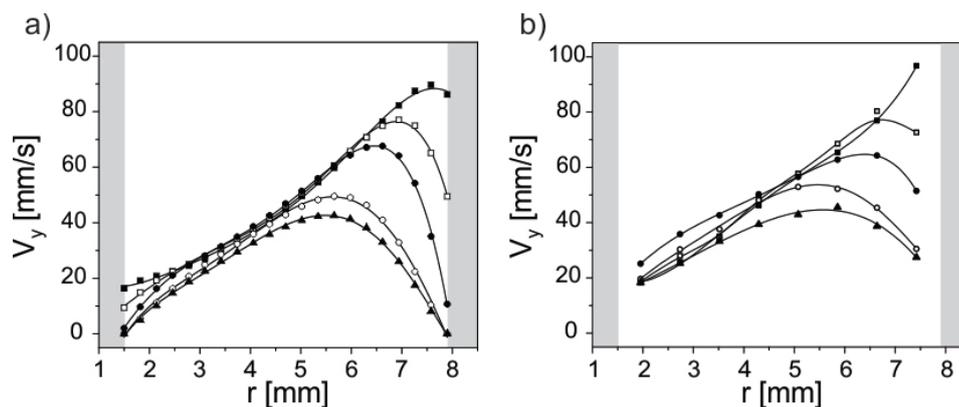


Figura 5.17: Perfiles de velocidad a lo largo de la dirección y , obtenidos mediante simulaciones numéricas (a) y empleando la secuencia FLIESSEN-EPI (b) para diferentes tiempos a lo largo de la aplicación de la secuencia de pulsos, luego del cese de las rotaciones en un dispositivo Couette co-rotante. Se grafican los perfiles para los tiempos: 64 ms (cuadrados sólidos), 304 ms (cuadrados vacíos), 544 ms (círculos sólidos), 1184 ms (círculos vacíos) y 1584 ms (triángulos sólidos).

5.8.3. Medición indirecta de la viscosidad en mezclas de agua/alcohol

Las mezclas líquidas acuosas, en particular aquellas que implican especies anfífilas, desempeñan un papel importante en muchos procesos físicos, químicos y biológicos. En particular, las soluciones acuosas de diferentes alcoholes son comunes a una gran variedad de campos de aplicación, incluyendo la tecnología de baterías de combustible y la biociencia [141, 142, 143, 144].

Las mezclas binarias de alcohol-agua han sido ampliamente estudiadas mediante varias técnicas, como densitometría [145], viscosimetría [145, 146], simulaciones de dinámica molecular [147, 148, 149, 150], y RMN [151, 152], entre otros. Dichos estudios muestran que se observan cambios característicos en las propiedades específicas de la mezcla cuando se varía la concentración de alcohol. A pesar de la simplicidad aparente de estos sistemas, los mismos exhiben un transporte y un comportamiento termodinámico anómalo. En particular, dichas soluciones presentan un máximo de viscosidad correspondiente a un mínimo en el coeficiente de difusión de la mezcla [153, 154]. Las particulares propiedades físicas y termodinámicas de las mezclas de agua/alcohol se deben principalmente a la estructura interna de la solución [155]. Cuando las moléculas de alcohol se disuelven, rompen localmente la estructura tetraédrica del agua, lo que resulta en un aumento de la viscosidad de la mezcla. Para alcoholes lineales, cuanto más larga es la cadena, menor es la concentración en la que se pierde la estructura tetraédrica del agua [156, 157, 158, 159, 160]. Por ejemplo, en soluciones acuosas de metanol, etanol y n-propanol, dicha estructura se conserva hasta 30 [158], 20 [159] y 10 % M de alcohol [160], respectivamente.

La viscosidad de las mezclas binarias de agua y alcohol ha sido estudiada exhaustivamente [155, 161, 162, 163, 164, 165]. En particular, la viscosimetría es uno de los métodos más utilizados en el estudio de las interacciones existentes entre el soluto y el solvente en diversas soluciones. Cuando se trata con sistemas complejos tales como mezclas binarias o micelares, la viscosidad proporciona información acerca de las interacciones entre los componentes de la mezcla a nivel molecular y a su vez, sus posibles aplicaciones tecnológicas.

En particular, la caracterización del proceso de desaceleración de un fluido permite medir indirectamente su viscosidad. Por ello, en esta parte de la tesis se implementa la secuencia FLIESSEN-EPI para caracterizar las velocidades transitorias durante el apagado de rotaciones de una mezcla de agua/2-propanol. Se optó por utilizar alcohol isopropílico (2-propanol) para la solución, debido a que el mismo posee una mayor influencia (en comparación con otros alcoholes como el etanol) en el aumento de la viscosidad del agua en función de la concentración molar de alcohol [163, 162]. De esta manera, se utilizó una solución acuosa de 2-propanol a una concentración de 0.52 %M, a $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La solución utilizada exhibe un corrimiento químico entre los protones del agua y aquellos asociados a la estructura del alcohol isopropílico. Como fue mencionado anteriormente, una de las desventajas de la secuencia EPI es la gran susceptibilidad a errores producidos por espines fuera de resonancia. Por esta razón, se empleó un pulso de radiofrecuencia selectivo de una duración de 3 ms con el fin de excitar solamente los protones asociados a las moléculas

las de agua de la solución. Como resultado, se debió utilizar un tiempo de eco $t_E = 18$ ms, mayor al utilizado en los experimentos anteriores.

Finalmente, el proceso de desaceleración de las rotaciones para la mezcla de agua/2-propanol se estudió mediante la adquisición de 100 imágenes empleando la secuencia FLIessen-EPI, resultando en 20 mapas de velocidad de tres componentes, con un tiempo total de observación de 1.8 s. Los resultados obtenidos se comparan con simulaciones numéricas del fluido imitando las condiciones experimentales. Para tanto las simulaciones realizadas y los experimentos RMN, se aplicó una velocidad de rotación constante hasta que se observó un estado estable en los perfiles de velocidad.

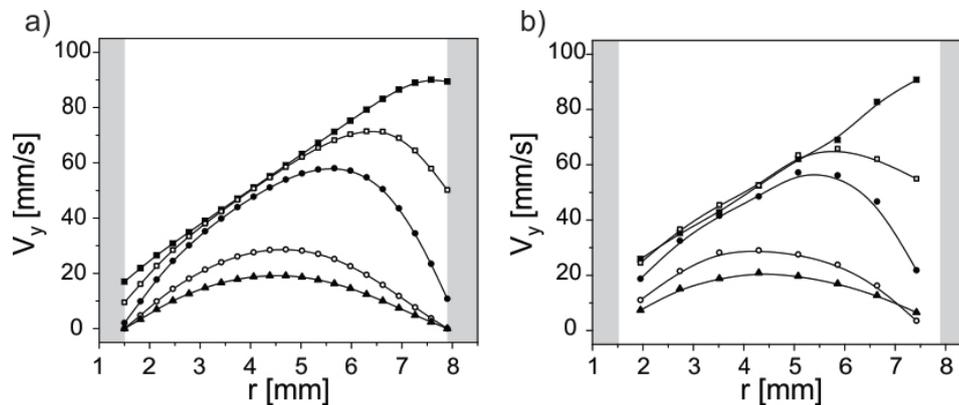


Figura 5.18: Perfiles de velocidad a lo largo de la dirección y para una mezcla de agua/2-propanol, obtenidos mediante simulaciones numéricas (a) y empleando la secuencia FLIessen-EPI (b) para diferentes tiempos a lo largo de la aplicación de la secuencia de pulsos, luego del cese de las rotaciones en un dispositivo Couette co-rotante. Se grafican los perfiles para los tiempos: 64 ms (cuadrados sólidos), 304 ms (cuadrados vacíos), 544 ms (círculos sólidos), 1184 ms (círculos vacíos) y 1584 ms (triángulos sólidos).

La Fig.5.18a muestra las simulaciones numéricas obtenidas para un fluido con una viscosidad cinemática $\nu = 3.76 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ y una densidad $\rho = 850 \text{ kg}/\text{m}^3$. En la figura se presentan los perfiles de velocidad asociados a diferentes tiempos luego del cese de las rotaciones. Los perfiles simulados exhiben el comportamiento de desaceleración esperado, en donde se observa una marcada disminución en las velocidades de las partículas cercanas a las paredes de la celda, de acuerdo con los resultados previamente obtenidos para una muestra de agua destilada 5.17. Los resultados experimentales se muestran en la Fig.5.18b. Tanto los datos simulados y como los experimentales muestran que el proceso de desaceleración del fluido se produce con mayor rapidez en la solución de agua/2-propanol, que en la muestra de agua destilada. La velocidad máxima para la mezcla de agua/2-propanol a $t = 1.6$ s después del cese de las rotaciones del motor, es de aproximadamente 25 mm/s, mientras que el agua muestra una velocidad de aproximadamente 45 mm/s al mismo tiempo. Claramente, este comportamiento denota el aumento en la viscosidad de la mezcla.

Con el fin de seguir el proceso de desaceleración de ambos sistemas, el valor máximo

de los perfiles de velocidad para diferentes momentos durante la aplicación de la secuencia se grafica en la Fig.5.19 en escala logarítmica. La diferencia en el decaimiento de las velocidades máximas entre ambos fluidos se observa claramente en el cambio en las pendientes de decaimiento. Las líneas sólidas graficadas en la figura, corresponden a los datos simulados para diferentes momentos a lo largo del cese de rotaciones. Como se puede observar, se encuentra una buena concordancia entre los datos experimentales obtenidos mediante la secuencia FLIESEN-EPI y aquellos determinados a través de simulaciones numéricas del fluido. Dicha concordancia implica que la viscosidad de la mezcla de agua/2-propanol analizada experimentalmente coincide con el valor de viscosidad cinemática utilizada para las simulaciones $\nu = 3.76 \times 10^{-6}$ m/s. El valor obtenido para la viscosidad coincide con el reportado por Kuchuk, et al. para una mezcla de agua/2-propanol a 0.5 % M, medida a 20 °C.

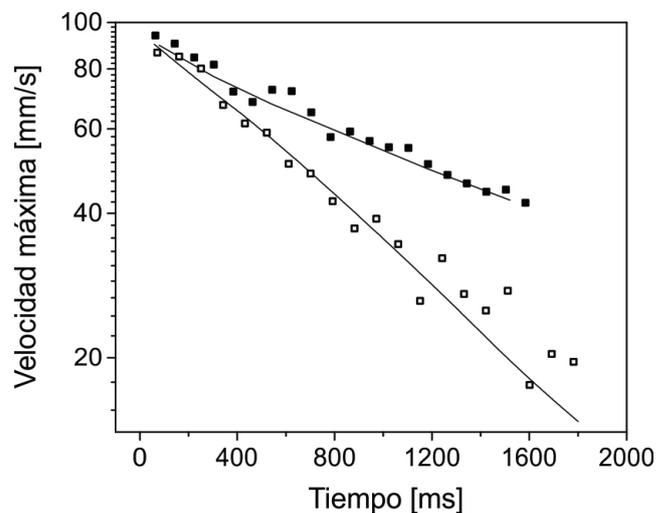


Figura 5.19: Máxima velocidad durante el proceso de desaceleración en función del tiempo, para una muestra de agua destilada (cuadrados sólidos) y una mezcla de agua/2-propanol (cuadrados vacíos).

Parámetros experimentales utilizados

Celda Couette:

Ambos cilindros concéntricos fueron hechos de acrílico, con radios interno y externo $r_i = 1.5$ mm y $r_o = 7.9$ mm, respectivamente. Para la transmisión de las rotaciones desde el motor hacia la celda, se empleó un sistema de transmisión de rotación desarrollado en esta tesis y descrito en la sección 2.7.3. Para los experimentos de flujo transitorio, el convertidor de frecuencias se activó con una señal TTL desde la consola de RMN, sincronizándose así con la adquisición de las imágenes por RMN. Para los experimentos de flujo transitorio, se empleó una aceleración de 6.3 s^{-2} una desaceleración de 20.8 s^{-2} para la puesta en marcha y el cese de las rotaciones, respectivamente.

Parámetros de la secuencia de pulsos:

Los experimentos presentados en este trabajo se llevaron a cabo con una intensidad de campo de 7.05 T

en un imán superconductor Oxford operado con la consola Kea2 (Magritek GmbH). Se utilizó un sistema de bobina de gradiente 3D (Bruker GmbH) con un gradiente máximo de 1.5 T/m y una bobina de jaula de pájaro de 25 mm de diámetro interno. Para todos los experimentos de imágenes, el FOV se ajustó a 25 x 25 mm y se adquirieron matrices de 32 x 16 puntos, dando lugar a una resolución de 781 μm x 1.562 mm por píxel. Para la codificación de velocidades, se usaron pulsos de gradiente bipolares de duración $\delta = 1$ ms y un tiempo de observación $\Delta = 1.2$ ms. Para los experimentos de validación, la secuencia de pulsos propuesta se aplicó en una primera instancia al estudio del régimen estacionario de una muestra de agua destilada sujeta a una dada frecuencia angular Ω en una celda Couette co-rotante. Finalmente, esta técnica se aplicó para la caracterización de velocidades transitorias de una solución acuosa de 0.52 %M de 2-propanol. El tiempo de eco empleado para la muestra de agua fue de 16 ms, lo que da un tiempo total de adquisición de 80 ms para obtener un mapa de velocidad de tres componentes. En el caso de la solución acuosa de 2-propanol, se utilizó un pulso selectivo en frecuencia de 3 ms de duración, con el fin de detectar solo los protones del agua, y se empleó un tiempo de eco más de 18 ms.

5.9. Conclusiones

En este capítulo se explora la modificación de la secuencia estándar EPI codificada por velocidad, dando lugar a una nueva secuencia que denominamos FLIESSEN-EPI. La misma se basa en versión estándar de la secuencia EPI, en donde se adquiere el espacio \vec{k} en su totalidad en un sólo eco de espín. Esto es posible mediante la aplicación de gradientes de lectura alternantes, separados por gradientes *blips* a lo largo de la dirección ortogonal. Si se desea obtener una imagen codificada por velocidad utilizando la secuencia EPI, se debe aplicar un par de gradientes bipolares en la dirección deseada previamente a la adquisición de la imagen. La secuencia FLIESSEN-EPI agrega además un período de decodificación de velocidades, previamente al siguiente pulso de 180°. Esto permite reducir los defectos en las velocidades medidas, producidos por el movimiento de las partículas durante el tren de imágenes.

La nueva secuencia propuesta fue comparada con la secuencia estándar para medir velocidades empleando el módulo de imagen EPI denominada ssGERVAIS, mediante simulaciones de la señal de RMN para un fluido newtoniano en el interior de una celda Couette co-rotante. Los resultados obtenidos revelaron una mayor tolerancia de la secuencia FLIESSEN-EPI a las aceleraciones del fluido. Este comportamiento fue estudiado más en detalle mediante simulaciones de acumulación de fases durante ambas secuencias de pulsos, sin la aplicación de gradientes de imágenes con el fin de explorar la influencia del segundo par de gradientes de velocidad implementado en la secuencia FLIESSEN-EPI. Nuevamente los datos obtenidos mostraron que la nueva técnica propuesta permite medir velocidades con mayor precisión que la técnica estándar, aplicada a sistemas altamente acelerados como es el caso de un flujo circular, pudiendo además medir mayores amplitudes de velocidad.

La secuencia FLIESSEN-EPI fue validada experimentalmente para una muestra de agua situada en el interior de una celda Couette co-rotante sujeta una frecuencia de rotación constante Ω . Se adquirieron tres mapas de velocidad consecutivos, a lo largo de

las direcciones x , y y z en 80 ms. Dichos experimentos fueron repetidos para diferentes valores de Ω , exhibiendo una buena concordancia con perfiles de velocidad simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI. Posteriormente, esta nueva técnica fue implementada en el estudio de velocidades transitorias en una celda Couette, tanto para el proceso de prendido de las rotaciones como para el cese de las mismas. Este último proceso fue caracterizado mediante un sólo experimento de excitación, adquiriendo una totalidad de 20 mapas 3D de velocidad en 1.6 s. Los datos obtenidos fueron corroborados con simulaciones numéricas de flujo realizadas por el Ing. Juan Pablo Giovacchini, exhibiendo una sorprendente similitud entre ambos resultados.

Finalmente, se caracterizó el proceso del cese de rotaciones para una solución de agua/2-propanol. Las velocidades obtenidas exhibieron una disminución en el tiempo de decaimiento de las velocidades de la muestra. Este comportamiento fue atribuido a la mayor viscosidad de la mezcla con respecto a la muestra de agua. Mediante simulaciones numéricas del fluido, fue posible encontrar un valor de viscosidad cinemática óptima para el cual los perfiles de velocidad simulados concuerdan con los obtenidos experimentalmente. Por otra parte, el valor obtenido de viscosidad coincide con trabajos anteriores.

Es necesario aclarar que la secuencia FLIESSEN-EPI resulta útil cuando se desea caracterizar un proceso que cambia rápidamente con el tiempo y el cual no requiere de una buena resolución espacial. En la actualidad existen varios métodos "post-processing" que permiten aumentar la resolución espacial de las imágenes adquiridas. El más conocido es el método de *Compressed Sensing* [117, 166, 167], el cual permite la reconstrucción precisa de una señal submuestreada. Este método fue aplicado al estudio de sistemas similares a los caracterizados en esta tesis [135, 168]. La combinación de esta técnica con la secuencia FLIESSEN-EPI desarrollada en este capítulo, permitiría incrementar la eficiencia de la misma para caracterizar procesos transitorios como los descritos en este capítulo o la dinámica de fluidos en celdas electroquímicas bifásicas (estudiada en el capítulo 3) en un régimen inestable.

El siguiente manuscrito se encuentra en preparación en donde se presentan los resultados descritos en este capítulo:

"Single shot velocity mapping with velocity rewinding Echo Planar Imaging". M. Raquel Serial, Emilia V. Silletta, Juan P. Giovacchini, Manuel I. Velasco, Ernesto Danieli, Bernhard Blümich, Federico Casanova, Rodolfo H. Acosta.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajo a futuro

Tradicionalmente, las imágenes por RMN (MRI-por sus siglas en inglés) han estado ligadas al ámbito médico. Sin embargo, la riqueza de la información química, física y espacialmente codificada que puede obtenerse mediante experimentos de MRI, hace que esta técnica sea cada vez más empleada en el ámbito de la química, ingeniería y la ciencia de materiales. La gran variedad de información que puede ser detectada en una imagen permite obtener mapas espacialmente codificados tanto del patrón de velocidades, como así también de la concentración de ciertas especies químicas presentes en el sistema. Dicha información es particularmente útil en sistemas donde existe un acoplamiento entre la distribución y la movilidad de especies químicas, como es el caso de muchos sistemas químicos complejos [169, 170, 171].

A lo largo de esta tesis se implementaron diferentes técnicas de velocimetría por RMN con el fin de caracterizar las velocidades dentro de celdas en donde se induce un flujo convectivo. En este tipo de dispositivos se busca aumentar el transporte del electrolito hacia el electrodo mediante la rotación de un vástago a una dada frecuencia angular. Al controlar el transporte de las especies químicas, es posible estudiar la cinética y el mecanismo de un amplio rango de reacciones [172]. Sin embargo, una correcta interpretación de la señal electroquímica implica conocer la hidrodinámica del sistema. De esta manera, si se posee información acerca del patrón de velocidades en el interior de la celda, es posible modelar el comportamiento del sistema y así determinar las constantes cinéticas de reacción a partir de la señal electroquímica detectada.

En primer lugar se caracterizó el patrón de velocidades en el interior de una celda RDE en función de la frecuencia de rotación del vástago. Esta es una de las configuraciones más simples de celdas electroquímicas, en donde el electrolito es contenido en un cilindro con un vástago rotante a una dada frecuencia angular. Los resultados obtenidos mediante imágenes por RMN, mostraron la presencia de pares de vórtices en las regiones laterales del vástago, característicos del régimen de TVF (Taylor Vortex Flow), mientras que por debajo del mismo se observó una región de recirculación de fluido. Esta última, es la principal responsable del transporte de iones hacia el electrodo en los experimentos electroquímicos. La presencia de asimetrías en el patrón de flujo fue estudiada además mediante la

adquisición de propagadores de velocidad a lo largo de las tres direcciones, en función de la frecuencia de rotación. Aunque la asimetría del flujo se incrementa con la frecuencia de rotación, es decir con el número de Reynolds del sistema, se mantiene la presencia de un flujo de partículas que impacta en la superficie de la base del vástago (en donde se sitúa el electrodo en los experimentos electroquímicos) para el rango de frecuencias estudiadas. Generalmente la señal electroquímica en la celda RDE es interpretada empleando la ecuación de Levich [173], que permite el cálculo de la corriente limitante. Dicha expresión supone que el patrón de velocidades es axisimétrico y se encuentra descrito por la ecuación de Cochran [174], en donde las velocidades en las regiones cercanas del electrodo tienden a cero y para distancias mayores es constante. Aunque los resultados obtenidos muestran que existe una región de recirculación de fluido que afecta el patrón de velocidades del sistema, para regiones cercanas al electrodo las velocidades obtenidas por RMN concuerdan con el perfil de Cochran.

Una vez caracterizado el patrón de velocidades generado en una celda RDE, se pasó al estudio de la dinámica de fluidos de sistemas líquido|líquido en celdas bifásicas. Un enfoque común que simplifica el marco teórico que describe las respuestas electroquímicas, es mantener una de las fases estática mientras se induce un flujo convectivo en la otra. Para la interpretación de estos experimentos, no solo es necesario conocer la dinámica de fluidos dentro de la celda electroquímica empleada, sino también obtener información acerca de la estabilidad de la interfaz. Las imágenes por RMN del sistema líquido|líquido permitieron determinar la posición y la forma de la interfaz debido a la diferencia de densidad de protones entre ambas fases. Previamente a la caracterización del patrón de velocidades generado en el interior de la celda de cuatro electrodos, se estudió el patrón de flujo generado en una celda bifásica modelo. Los mapas de velocidad adquiridos demostraron que la fase orgánica presenta un comportamiento netamente difusivo para las frecuencias de rotación del vástago empleadas. En particular, se observó una excelente concordancia con simulaciones CFD respetando las dimensiones de la celda utilizada para los experimentos de RMN. La influencia de los capilares Luggin situados a aproximadamente 1 mm de la interfaz líquido|líquido en la celda de cuatro electrodos, fue estudiada mediante la adquisición de mapas de velocidad 2D y propagadores de flujo. Los resultados obtenidos mostraron que el patrón de velocidades generado dentro de la celda no es sustancialmente perturbado debido a la presencia de los capilares, observándose una región de recirculación de fluido hacia la base del vástago, como se observó en las configuraciones previamente estudiadas. Finalmente, se corroboró que la hidrodinámica de la fase orgánica no se ve afectada por el movimiento de la fase acuosa mediante experimentos de electroquímica. Esta información es de suma importancia para el desarrollo de modelos matemáticos que permitan una mejor interpretación de la señal detectada durante los experimentos.

Luego de la caracterización de la dinámica de fluidos dentro de celdas electroquímicas, se estudió la influencia del patrón de velocidades sobre la cinética de una dada reacción. Para ello se realizaron mediciones in-situ por RMN y MRI de una reacción electroquímica

modelo bajo la acción de un flujo convectivo en la configuración de electrodo rotatorio. El transporte de las concentraciones de las especies generadas por una dada reacción electroquímica en un sistema RDE ha sido simulado en trabajos anteriores, pero a nuestro entender la visualización de este proceso no ha sido abordado experimentalmente. La RMN es una técnica ideal para el estudio de reacciones electroquímicas in-situ debido a que permite detectar la presencia y concentración de iones metálicos en solución, ya sea directamente para núcleos activos o indirectamente a través de la medición de los tiempos de relajación de las moléculas del solvente, que pueden ser sensibles a la presencia y especiación de iones metálicos.

En una primera instancia, se estudiaron los defectos producidos en imágenes por RMN debido a la presencia de materiales metálicos. Los resultados obtenidos mostraron que los artefactos son minimizados cuando se utiliza un metal de baja susceptibilidad magnética (Zn) y la normal a la superficie del metal es orientado con el campo de radiofrecuencia \vec{B}_1 . Esto nos permitió emplear la configuración RDE para los experimentos, en donde se decidió caracterizar la reacción de óxido reducción de cobre con zinc metálico. Esta reacción constituye un excelente sistema de prueba debido a la baja susceptibilidad magnética del cobre y a las propiedades paramagnéticas de los iones Cu^{2+} . La reacción se caracterizó en una primera etapa, mediante la adquisición de tiempos de relajación T_1 para diferentes frecuencias de rotación del vástago en función del tiempo. Las curvas de T_1 y de concentración de iones Cu^{2+} obtenidas, demostraron que la cinética de la reacción es fuertemente influenciada por el patrón de velocidades generado dentro de la celda RDE. En particular, se encontró que la constante cinética de reacción (calculada a partir de curvas de concentración de Cu^{2+}) aumenta con la frecuencia de rotación del vástago hasta alcanzar un valor máximo en donde las velocidades en las regiones cercanas al electrodo (disco de Zn) no varían sustancialmente.

Por otra parte, la visualización del proceso de reacción fue llevada a cabo mediante la adquisición de imágenes 2D cada 90 s, para una frecuencia de rotación $\Omega = 6.3$ Hz. Esto permitió obtener mapas de T_1 y de concentración de iones Cu^{2+} durante el desarrollo de la reacción electroquímica por un tiempo total de 4500 s. Los perfiles de concentración a lo largo del eje central de la celda, mostraron una marcada disminución en la concentración de iones Cu^{2+} en las regiones cercanas al electrodo de Zn. Este comportamiento fue reportado en trabajos anteriores, en donde se simula una reacción modelo en la configuración RDE bajo condiciones hidrodinámicas forzadas [27].

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos durante los experimentos in-situ por RMN, se realizaron simulaciones numéricas del proceso de reacción para $\Omega = 6.3$ Hz. Las curvas de concentración en función del tiempo obtenidas mediante simulaciones, exhibieron una tendencia similar a la observada en los experimentos de RMN. Sin embargo, las concentraciones de Cu^{2+} obtenidas mediante las mediciones de RMN decaen más rápidamente que aquellas determinadas mediante simulaciones CFD. Aún así, creemos que esto puede mejorarse ajustando los parámetros de contraste para la obtención de los mapas de concentración y disminuyendo el volumen promediado durante los experi-

mentos. Aunque las imágenes adquiridas permitieron obtener información espacialmente codificada acerca del transporte de las concentraciones de iones Cu^{2+} hacia el electrodo, de manera in-situ y bajo condiciones de flujo, la secuencia de imágenes utilizada no es lo suficientemente rápida para capturar el desplazamiento de las concentraciones en gran parte del volumen de la solución de CuSO_4 . A futuro, este problema puede ser abordado empleando una secuencia de imágenes rápida, junto con la implementación del método Compressed Sensing con el fin de disminuir la resolución temporal de los experimentos de RMN. Esto fue demostrado recientemente empleando una secuencia ultra-rápida denominada EPI (Echo Planar Imaging) [118]. Aunque esta secuencia no es lo suficientemente robusta como para obtener imágenes bajo la presencia de electrodos metálicos, pueden utilizarse configuraciones basadas en un eco de espín, como por ejemplo la secuencia RA-RE, que permitan una disminución de los defectos generados por las inhomogeneidades de campo magnético a lo largo de la muestra.

Los sistemas caracterizados por MRI a lo largo de esta tesis, permitieron el uso de secuencias de imágenes estándar. Las mismas, son extremadamente eficientes y robustas pero inherentemente lentas para captar cualquier comportamiento transitorio de la muestra. En particular, la caracterización del patrón de velocidades en celdas electroquímicas bifásicas fue llevada a cabo en un régimen en donde las velocidades del sistema exhiben un comportamiento estable en función del tiempo. Si se desea obtener información de la estabilidad de la interfaz líquido|líquido para frecuencias de rotación mayores a 91.4 Hz (rango en donde se pierde la estabilidad de la interfaz) se debe emplear una secuencia de pulsos que permita obtener imágenes en tan sólo milisegundos con el fin de capturar las velocidades transitorias del sistema y no obtener una información promediada.

La secuencia EPI (Echo Planar Imaging) es una de las configuraciones más rápidas para adquirir imágenes por RMN. Por esta razón, se trabajó en la modificación de la secuencia estándar EPI codificada por velocidad, dando lugar a una nueva secuencia que denominamos FLIESSEN-EPI. La misma se basa en la versión estándar de la secuencia EPI codificada por velocidad (ssGERVAIS), en donde se agrega un período de decodificación de velocidades, previamente al siguiente pulso de 180° . Esto permite reducir los errores en las velocidades medidas, producidos por el movimiento de las partículas durante el tren de imágenes.

La nueva secuencia propuesta fue comparada con la secuencia estándar para medir velocidades empleando el módulo de imagen EPI denominada ssGERVAIS, mediante simulaciones de la señal de RMN y de acumulación de fase a lo largo de la secuencia. Los resultados obtenidos revelaron una mayor tolerancia de la secuencia FLIESSEN-EPI a las aceleraciones del fluido. Es necesario aclarar que este método está particularmente diseñado para el estudio de geometrías cerradas, caracterizadas por la presencia de grandes aceleraciones a lo largo de las líneas de corriente, como es el caso de partículas circulando en un vórtice.

La secuencia FLIESSEN-EPI fue validada experimentalmente para una muestra de agua situada en el interior de una celda Couette co-rotante sujeta una frecuencia de ro-

tación constante Ω . Se adquirieron tres mapas de velocidad consecutivos, a lo largo de las direcciones x , y y z en 80 ms. Dichos experimentos fueron repetidos para diferentes valores de Ω , exhibiendo una buena concordancia con perfiles de velocidad simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI. Posteriormente, esta nueva técnica fue implementada en el estudio de velocidades transitorias en una celda Couette, tanto para el proceso de prendido de las rotaciones como para el cese de las mismas. Este último proceso fue caracterizado mediante un sólo experimento de excitación, adquiriendo una totalidad de 20 mapas 3D de velocidad en 1.6 s. Los datos obtenidos fueron corroborados además con simulaciones numéricas de flujo. Finalmente la técnica fue aplicada a la medición indirecta de la viscosidad de una solución de agua/2-propanol.

Es necesario aclarar que la secuencia FLIESSEN-EPI resulta útil cuando se desea caracterizar un proceso que cambia rápidamente con el tiempo y el cual no requiere de una buena resolución espacial. En la actualidad existen varios métodos "post-processing" que permiten aumentar la resolución espacial de las imágenes adquiridas. El más conocido es el método de *Compressed Sensing* [117, 166, 167], el cual permite la reconstrucción precisa de una señal submuestreada. Este método fue aplicado al estudio de sistemas similares a los caracterizados en esta tesis [135, 168]. La combinación de esta técnica con la secuencia FLIESSEN-EPI propuesta, permitiría incrementar la eficiencia de la misma para caracterizar procesos transitorios como la dinámica de fluidos en celdas electroquímicas bifásicas en un régimen inestable.

Los experimentos llevados a cabo en esta tesis permitieron caracterizar la dinámica de sistemas tanto monofásicos como bifásicos contenidos en celdas electroquímicas. La información obtenida demuestra que las técnicas de velocimetría por RMN representan una excelente herramienta para obtener información cualitativa y cuantitativa de los patrones de velocidad de diversos sistemas. En particular, las mediciones de visualización de una reacción electroquímica modelo bajo condiciones de flujo, abre la puerta hacia nuevos experimentos in-situ en donde se puedan obtener mediciones electroquímicas en simultáneo con mediciones del patrón de velocidades, en sistemas líquido|líquido.

Ciclados de fase

Ciclado de fase de la secuencia eco de espín

El ciclado de fase utilizado para la medición de la secuencia eco de espín es:

Escan	Fase del pulso de 90°	Fase del pulso de 180°	Fase del receptor
1	180°	90°	180°
2	0°	90°	0°

Ciclado de fase de la secuencia Saturación-Recuperación

El ciclado de fase utilizado para la medición de la secuencia Saturación-Recuperación :

Escan	Fase del 1 ^{er} pulso de 90°	Fase del 2 ^o pulso de 90°	Fase del 3 ^{er} pulso de 90°	Fase del receptor
1	0°	0°	0°	0°
2	0°	0°	180°	180°
3	0°	180°	0°	0°
4	0°	180°	180°	180°

Índice de figuras

2.1	Diagrama esquemático de los estados de energía de 1H . El estado de energía más bajo se encuentra ligeramente más poblado.	6
2.2	Secuencia de pulsos de RMN para detectar una Free Induction Decay (FID).	9
2.3	Secuencia de pulsos Inversión-Recuperación.	12
2.4	Secuencia de pulsos de eco de espín.	14
2.5	Secuencia de pulsos CPMG.	15
2.6	Principios básicos de codificación en frecuencias.	17
2.7	Secuencia de pulsos del eco de gradiente. Mediante esta secuencia es posible la adquisición de una línea del espacio \vec{k} , formando así una imagen 1D. Dado que la señal se adquiere en presencia de un gradiente, a este se le denomina <i>gradiente de lectura</i>	19
2.8	Secuencia de pulsos eco de espín utilizada para adquirir una imagen 2D.	20
2.9	Selección en el espacio	22
2.10	(a) Par de gradientes bipolares para codificar velocidad utilizados en los experimentos de RMN. Análogamente, es posible aplicar dos pulsos de gradiente antes y después de un pulso de 180° para impartir una fase proporcional a la velocidad en los espines de la muestra (b). Si los pulsos de rf no son perfectos (B_1 inhomogéneo) esto puede acarrear errores en la codificación de velocidades durante los experimentos.	25
2.11	Secuencia de pulsos PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo) utilizada para medir propagadores de velocidad en una dada dirección. Como se puede observar se varía la intensidad del gradiente de velocidad G_{vel} N veces lo cual permite recorrer el espacio q de las fases.	28
2.12	a) Imán superconductor Bruker de 7 T (300 MHz para 1H), b) bobinas de gradientes con las cuales se pueden aplicar gradientes en tres direcciones ortogonales y c) bobina tipo <i>birdcage</i> para la excitación y detección de la señal.	29

2.13	Sistema de transmisión de rotaciones diseñado e implementado durante esta tesis. (a) Las rotaciones son generadas por un motor trifásico situado en una habitación contigua al superconductor, en donde además se observa un sistema de poleas conectado a la salida del motor, el cual permite reducir la velocidad en un factor 5. Las rotaciones se transmiten a la muestra mediante una línea de transmisión compuesta por dos secciones: una horizontal que va desde el motor hasta la parte superior del imán (imágenes (b) y (c)) y una vertical que alcanza la bobina de detección.	31
3.1	Representación esquemática de una celda Couette. Ambos cilindros de radios R_i y R_o pueden rotar a una dada frecuencia Ω_i y Ω_o respectivamente.	35
3.2	(a) Diagrama esquemático del patrón de flujo característico del régimen de TVF (Taylor Vortex Flow). Pares de vórtices co-rotantes se producen periódicamente a lo largo de la dirección axial de la celda Couette. (b) Diagrama experimental de estabilidad de los flujos que surgen en un dispositivo Couette de $\eta = 0.883$ en función del número de Reynolds del cilindro interior Re_i y del número de Reynolds del cilindro externo Re_o [74].	37
3.3	Mapas 2D de velocidad para una mezcla de agua y glicerol en el interior de una celda Couette para una frecuencia de rotación $\Omega = 31.4$ Hz	38
3.4	Mapas 2D de velocidad para una mezcla de en el interior de una celda Couette para una frecuencia de rotación $\omega = 5$ rps	39
3.5	Propagador de velocidad a lo largo de la dirección Z para una mezcla de agua/glicerol en el interior de una celda Couette.	41
3.6	Representación esquemática de la celda RDE utilizada en los experimentos.	43
3.7	Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones X , Y , y Z para una celda RDE, para una frecuencia de rotación del vástago 31.4 Hz (a) 62.8 Hz (b)	44
3.8	(a) Representación esquemática del patrón flujo en el modelo idealizado de Cochran (b) Ecuación de Cochran en función de la posición axial adimensional ζ	45
3.9	Velocidad axial adimensional para dos números de Reynolds del fluido a lo largo del eje central de la celda en su completitud (a) y para regiones cercanas al electrodo $0 < \zeta < 10$ (b). En línea de rayas gris se grafica la ecuación de Cochran. Para ambos números de Reynolds se observa una alta concordancia entre los perfiles de velocidad y la ecuación de Cochran para $0 < \zeta < 2.5$	46
3.10	Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a) e Y (b) para una celda RDE a una frecuencia de rotación del vástago de 31.4 Hz. . . .	47
3.11	Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a) e Y (b) para una celda RDE a una frecuencia de rotación del vástago de 62.8 Hz. . . .	48
3.12	Representación esquemática de la configuración RDE. Las regiones de interés (ROIs) a su vez se indican en el gráfico.	49

3.13	Esquema de la celda de cuatro electrodos utilizada para el estudio del transporte de iones en ITIES.	51
3.14	a) Fotografía de la celda bifásica modelo utilizada para los experimentos de RMN. Mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z para agua en el interior de la celda bifásica modelo, a una frecuencia de rotación de 31.4 Hz (b) y 62.8 Hz (c).	52
3.15	Imagen por RMN adquirida en la ausencia de flujo para el sistema agua 1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica modelo, exhibiendo el contraste inherente entre las fases acuosa y orgánica.	53
3.16	Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones Z , Y y X para $\Omega = 31.4$ Hz (a) y $\Omega = 62.8$ Hz (b), adquiridos para el sistema agua 1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica modelo.	54
3.17	Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a,b) e Y (c,d) para $\Omega = 31.4$ Hz (a,c) y $\Omega = 62.8$ Hz (b,d), adquiridos para el sistema agua 1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica modelo.	55
3.18	Mapas de velocidad tridimensionales a lo largo de la dirección Z obtenidos mediante simulaciones CFD (panel izquierdo) y experimentos de RMN (panel derecho) para la celda bifásica modelo a una frecuencia de rotación de $\Omega = 62.8$ Hz. Solo se comparan los mapas de velocidad asociados a la fase acuosa.	57
3.19	a) Imagen de la celda bifásica con cuatro electrodos utilizada para los experimentos de RMN. (b) Imagen por RMN adquirida en la ausencia de flujo, para el sistema agua 1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica con cuatro electrodos, exhibiendo el contraste inherente entre la fase acuosa y orgánica.	58
3.20	Mapas de velocidad a lo largo de la dirección Z para $\Omega = 31.4$ Hz (a,b) y $\Omega = 62.8$ Hz (c,d), adquiridos para el sistema agua 1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica con cuatro electrodos. Para cada frecuencia de rotación, se adquirió un mapa de velocidad para el plano $Z - Y$ (a,c) y para el plano $Z - X$ (b,d).	59
3.21	Propagadores de velocidad a lo largo de las direcciones Z (a,c) e Y (b,d) para $\Omega = 31.4$ Hz (a,b) y $\Omega = 62.8$ Hz (c,d), adquiridos para el sistema agua 1,2 dicloroetano en el interior de la celda bifásica con cuatro electrodos.	60
3.22	Esquema representativo de los procesos de transferencia de iones simple (a) y facilitada (b) a través de una interfaz líquido líquido.	61

- 3.23 (a) Voltamogramas cíclicos para la transferencia de TEA⁺ (tetraetilamonio) obtenidos bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa ($\Omega = 62.8$ Hz). Barrido en sentido directo: 0.025 V s⁻¹ y barrido en sentido inverso: (puntos rojos) 0.005 V s⁻¹ y (puntos azules) 0.050 V s⁻¹. Los círculos sólidos corresponden a un perfil de potencial-corriente simulado considerando solamente el transporte por difusión. El recuadro muestra los diferentes barridos de potenciales. (b) Pico de corriente versus la velocidad de barrido en sentido inverso, para la transferencia de TEA⁺ obtenida bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa. Velocidad de rotación: (puntos negros) 0.00 rps, (puntos rojos) 6.67, (puntos verdes) 10.0 y (puntos azules) 13.3 rps. 62
- 3.24 Pico de corriente para la transferencia de K⁺ asistida por DB18C6 obtenida bajo condiciones hidrodinámicas forzadas aplicadas a la fase acuosa a diferentes velocidades de barrido: (puntos negros) 0.010, (puntos rojos) 0.025, (puntos azules) 0.050 y (puntos verdes) 0.100 V s⁻¹. Las líneas sólidas corresponden al pico de corriente obtenido para soluciones inactivas a diferentes velocidades de barrido. Las barras de error se estiman teniendo en cuenta una incertidumbre del 5 % para la determinación de la corriente máxima. 62
- 3.25 Representación esquemática de las celdas bifásica modelo (izquierda) y de cuatro electrodos (derecha). En la tabla se presentan las dimensiones para cada configuración. 64
- 4.1 Esquema de la celda RDE en donde se coloca una placa rectangular de Zn paralela a B_0 . Las dimensiones de la lámina son: 3.2 mm x 18.9 mm. Los radios son $R_1 = 3$ mm y $R_2 = 7$ mm 71
- 4.2 Imágenes de MRI en plano $x - y$ (ver Fig.4.1) de la celda RDE conteniendo la placa de Zn perpendicular al campo B_0 sumergida en agua destilada. La orientación del campo de radiofrecuencia (\vec{B}_1) polarizado linealmente se indica en la primera imagen. Ambas imágenes poseen una resolución de 0.313 mm x 0.313 mm. 71
- 4.3 Esquema de la celda RDE en donde se coloca una placa rectangular de Zn paralela a B_0 . Las dimensiones de la lámina son: 3.2 mm x 18.9 mm. Los radios son $R_1 = 3$ mm y $R_2 = 7$ mm 72
- 4.4 Imágenes de la celda RDE conteniendo agua destilada, en donde se sitúa un disco de Zn de 6 mm de diámetro en la base del vástago: (a) plano $x - y$ en donde se selecciona el volumen cercano al disco mediante un gradiente selectivo (b) plano $z - y$ en donde se selecciona una tajada de 3 mm a lo largo del eje x 72

4.5	Secuencia de pulsos <i>Saturation Recovery</i> modificada. El tiempo $\tau^* > 5T_2^*$ se mantiene constante. El ciclado de fases asociado a esta secuencia se puede encontrar en el Anexo.	74
4.6	Curva de calibración de R_1 en función de la concentración de iones Cu^{2+} . Se observa claramente una relación lineal entre ambas variables.	75
4.7	Curvas de T_1 (panel izquierdo) y concentración de Cu^{2+} (panel derecho) en función del tiempo de reacción, para diferentes valores de frecuencias de rotación del vástago.	76
4.8	Perfiles centrales de velocidad a lo largo de la dirección z para diferentes frecuencias de rotación del vástago: $\Omega = 6.3$ Hz (línea negra), $\Omega = 31.4$ Hz (línea roja), $\Omega = 62.8$ Hz (línea azul).	77
4.9	$\ln \left(\frac{[Cu^{2+}](t)}{[Cu^{2+}](0)} \right)$ en función del tiempo para (a) 6.3 Hz y (b) 63.8 Hz para tiempos cortos de reacción. En gris se grafica un ajuste de cuadrados mínimos de los datos.	77
4.10	Secuencia Eco de Espín precedida por un período de preparación, empleada para los experimentos. El período de preparación permite obtener un contraste por T_1 en las imágenes adquiridas. El ciclado de fases utilizado se detalla en el anexo. Para los experimentos desarrollados en esta sección $\tau^* = 100 \mu s$ y $\tau = 240$ ms.	79
4.11	Intensidad de la imagen (a) y correspondiente mapa de T_1 (b) para un set de siete tubos de RMN de 5 mm, conteniendo diferentes soluciones acuosas de $CuSO_4$. En blanco se indica las concentraciones asociadas a cada tubo.	79
4.12	Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones z (izquierda) y x (derecha) para una muestra de agua contenida en una celda RDE a $\Omega = 6.3$ Hz.	80
4.13	Gráfico de calibración de la intensidad de cada imagen en función del tiempo de relajación T_1 , para la obtención de mapas 2D de T_1 . Los experimentos fueron llevados a cabo para una frecuencia de rotación $\Omega = 6.3$ Hz.	81
4.14	Mapas de T_1 (a)-(b) y de concentración de iones de Cu^{2+} (c)-(d) para un plano $z - y$ del esquema presentado en la Fig.4.3 para una frecuencia de rotación del vástago de 6.3 Hz. En cada mapa se indica el tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción. Resolución 0.313 mm x 0.625 mm. $\tau = 240$ ms.	82
4.15	Perfiles de T_1 (a) y de concentración de iones Cu^{2+} (b), tomados del centro de la celda a lo largo de la dirección axial, para distintos tiempos durante la reacción: 270 s (negro), 3150 s (verde), 3690 s (celeste) y 4500 s (naranja).	83
4.16	Concentración de iones Cu^{2+} para $z = 0.313$ mm (negro) y $z = 7$ mm (gris) a lo largo del eje central de la celda para $\Omega = 6.3$ Hz, obtenida mediante imágenes por RMN (a) y simulaciones numéricas (b).	83

5.1	Secuencia de pulsos RARE precedida por un par de gradientes bipolares para codificar la velocidad en la fase de la señal (a) y correspondiente muestreo del espacio \vec{k} (b). Como puede observarse en cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k}	89
5.2	Secuencia de pulsos FLIESSEN donde la velocidad es codificada y decodificada antes y después de cada eco. En cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k}	91
5.3	Secuencia de pulsos EPI y correspondiente muestreo del espacio \vec{k}	92
5.4	Representación esquemática de la secuencia GERVAIS.	95
5.5	Representación esquemática de la secuencia FLIESSEN-EPI.	97
5.6	Representación esquemática de la grilla 2D utilizada para las simulaciones.	99
5.7	Mapas de velocidad simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI para $\Omega = 6.3$ Hz a lo largo de las direcciones x (a) y (b) z (c) y perfiles de velocidad en la dirección x (d) y (e) z (f).	102
5.8	Perfiles de velocidad V_y simulados empleando la secuencia FLIESSEN-EPI (a) y la secuencia ssGERVAIS (b), para $\Omega = 6.3$ Hz (puntos negros), 12.6 Hz (puntos rojos), 18.9 Hz (puntos verdes) y 25.2 Hz (puntos azules). A su vez se grafican los perfiles teóricos asociados a cada valor de Ω	103
5.9	Representación esquemática del anillo de isocromatos de radio R, empleado para las simulaciones de acumulación de fase durante las secuencias FLIESSEN-EPI y ssGERVAIS. Cada partícula posee una posición p al tiempo $t = 0$, separadas por un ángulo $\Delta\varphi$. La velocidad angular del anillo es tal que, transcurrido un tiempo t_E cada partícula se mueve una cantidad $\Delta\varphi$	104
5.10	(a) Representación esquemática de la matriz obtenida luego de las simulaciones de acumulación de fase. Las fases acumuladas asociadas a cada isocromato del anillo esquematizado en la Fig.5.9 se ordenan en una matriz $m \times n$, en donde m es el número de isocromatos del anillo y n es el número total de ecos implementados durante las simulaciones. (b) Matriz de acumulación de fase para los cinco primeros isocromatos	106
5.11	Velocidades a lo largo de los ejes x (puntos negros), y (puntos rojos) y z (puntos verdes), normalizadas a la velocidad tangencial V_0 para la posición $\varphi = 0$ (Fig.5.9). Las mismas son obtenidas mediante simulaciones empleando la secuencia FLIESSEN-EPI (panel izquierdo) y ssGERVAIS (panel derecho) con gradientes de imágenes apagados, durante la adquisición de 100 ecos, para diferentes valores de Ω : 8.2 Hz (a), 13.2 Hz (b) y 22.0 Hz (c).	108
5.12	Desviación estándar porcentual observada en las velocidades V_y obtenidas mediante simulaciones empleando las secuencias FLIESSEN-EPI (puntos negros) y ssGERVAIS (puntos rojos) para diferentes valores de Ω , en función del valor de velocidad V_0 esperado.	109

5.13	Mapas de velocidad a lo largo de las direcciones x (a), y (b) y z obtenidos empleando la secuencia FLIESSSEN-EPI para $\Omega = 12.6$ Hz. (b) Perfiles de velocidad V_y para diferentes valores de $\Omega = 6.3$ Hz (cuadrados sólidos), 12.6 Hz (cuadrados vacíos), 18.9 Hz (círculos sólidos) y 25.2 Hz (círculos vacíos).	110
5.14	Perfiles de velocidad V_y simulados (líneas sólidas) y experimentales (puntos) empleando la secuencia FLIESSSEN-EPI para $\Omega = 6.3$ Hz (cuadrados sólidos), 12.6 Hz (cuadrados vacíos), 18.9 Hz (círculos sólidos) y 25.2 Hz (círculos vacíos).	111
5.15	(a) Primer mapa de velocidad V_y de 20 mapas adquiridos en un mismo experimento de excitación para una frecuencia de rotación constante $\Omega = 12.6$ Hz. (b) Perfiles de velocidad V_y extraídos de los mapas de velocidad adquiridos (línea punteada) para $\Omega = 12.6$ Hz, a diferentes tiempos a lo largo de la aplicación de la secuencia FLIESSSEN-EPI: $t = 64$ ms (cuadrados sólidos), 384 ms (cuadrados vacíos), 784 ms (círculos sólidos), 1.2 s (círculos vacíos) y 1.6 s (triángulos sólidos).	112
5.16	Perfiles de velocidad a lo largo de la dirección y , obtenidos mediante simulaciones numéricas de flujo (a) y empleando la secuencia FLIESSSEN-EPI (b) luego del inicio de las rotaciones en un dispositivo Couette co-rotante. Se muestran los perfiles obtenidos para diferentes tiempos de retardo τ : 0.8 s (triángulos sólidos), 1 s (círculos vacíos), 3 s (círculos sólidos), 5 s (cuadrados vacíos) y 12 s (cuadrados sólidos). Para todos los experimentos se aplicó una frecuencia de rotación $\Omega = 12.6$ Hz.	113
5.17	Perfiles de velocidad a lo largo de la dirección y , obtenidos mediante simulaciones numéricas (a) y empleando la secuencia FLIESSSEN-EPI (b) para diferentes tiempos a lo largo de la aplicación de la secuencia de pulsos, luego del cese de las rotaciones en un dispositivo Couette co-rotante. Se grafican los perfiles para los tiempos: 64 ms (cuadrados sólidos), 304 ms (cuadrados vacíos), 544 ms (círculos sólidos), 1184 ms (círculos vacíos) y 1584 ms (triángulos sólidos).	114
5.18	Perfiles de velocidad a lo largo de la dirección y para una mezcla de agua/2-propanol, obtenidos mediante simulaciones numéricas (a) y empleando la secuencia FLIESSSEN-EPI (b) para diferentes tiempos a lo largo de la aplicación de la secuencia de pulsos, luego del cese de las rotaciones en un dispositivo Couette co-rotante. Se grafican los perfiles para los tiempos: 64 ms (cuadrados sólidos), 304 ms (cuadrados vacíos), 544 ms (círculos sólidos), 1184 ms (círculos vacíos) y 1584 ms (triángulos sólidos).	116
5.19	Máxima velocidad durante el proceso de desaceleración en función del tiempo, para una muestra de agua destilada (cuadrados sólidos) y una mezcla de agua/2-propanol (cuadrados vacíos).	117

Índice de cuadros

2.1	Resumen de las principales características de la secuencia Eco de Espín aplicada a la adquisición de mapas de velocidad. Se supone la adquisición de un mapa de velocidad (imagen de referencia + imagen codificada por velocidad) con una resolución moderada de 0.313 mm x 0.313 mm. . . .	27
4.1	Susceptibilidad magnética volumétrica χ para diferentes materiales obtenidas de la referencia [114].	69
4.2	Valores de ajuste de la constante de velocidad k para diferentes valores de Ω . u_k es el error estándar.	78

Bibliografía

- [1] Siegfried Stapf and Song-I Han. *NMR imaging in chemical engineering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] L FI Gladden. Nuclear magnetic resonance in chemical engineering: principles and applications. *Chemical engineering science*, 49(20):3339–3408, 1994.
- [3] David R Gabe, GD Wilcox, J Gonzalez-Garcia, and FC Walsh. The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(8):759–780, 1998.
- [4] N Gregory, JT Stuart, and WS Walker. On the stability of three-dimensional boundary layers with application to the flow due to a rotating disk. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 248(943):155–199, 1955.
- [5] Allen J Bard, Larry R Faulkner, et al. Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods*, 2, 2001.
- [6] J Koryta, M Březina, A Hofmanova, D Homolka, Le Q Hung, W Khalil, V Mareček, Z Samec, SK Sen, P Vanýsek, et al. A new model of membrane transport: electrolysis at the interface of two immiscible electrolyte solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 116:61–68, 1980.
- [7] Z Samec and T Kakiuchi. *Charge-Transfer Kinetics at Water-Organic Solvent Phase Boundaries*, volume 4. VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- [8] AG Volkov, DW Deamer, DL Tanelian, and VS Markin. Liquid interfaces in chemistry and biology, 1998.
- [9] Mitsugi Senda and Yukitaka Yamamoto. Amperometric ion-selective electrode sensors. *Liquid-Liquid Interfaces. Theory and Methods*, CRC Press, Boca Raton, page 277, 1996.
- [10] AN Popov. Counterions and adsorption of ion-exchange extractants at the water/oil interface. In *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between two Immiscible Liquids*, pages 179–205. Springer, 1987.

- [11] ZDENĚK Samec. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions (iupac technical report). *Pure and applied chemistry*, 76(12):2147–2180, 2004.
- [12] C.J. Dimitriou, L. Casanellas, T.J. Ober, and G.H. McKinley. Rheo-piv of a shear-banding wormlike micellar solution under large amplitude oscillatory shear. *Rheologica Acta*, 51(5):395–411, 2012.
- [13] F. Dorn, F. Niedermeyer, A. Balasso, D. Liepsch, and T. Liebig. The effect of stents on intra-aneurysmal hemodynamics: in vitro evaluation of a pulsatile sidewall aneurysm using laser doppler anemometry. *Neuroradiology*, 53(4):267–272, 2011.
- [14] P.R. Hoskins. Simulation and validation of arterial ultrasound imaging and blood flow. *Ultrasound in Medicine and Biology*, 34(5):693 – 717, 2008.
- [15] S Balachandar and John K Eaton. Turbulent dispersed multiphase flow. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42:111–133, 2010.
- [16] Tomohiko Tanaka and John K Eaton. Sub-kolmogorov resolution partial image velocimetry measurements of particle-laden forced turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*, 643:177–206, 2010.
- [17] P.C. Lauterbur. Image formation by induced local interactions - examples employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature*, 242:190–191, 1973.
- [18] P. Mansfield and P.K. Grannell. NMR 'diffraction' in solids? *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 422:617–644, 1973.
- [19] P. Mansfield. Multi-planar image formation using NMR spin echoes. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10(3):L55–L58, 1977.
- [20] Flavien Susanne, David S Smith, and Anna Codina. Kinetic understanding using nmr reaction profiling. *Organic Process Research & Development*, 16(1):61–64, 2011.
- [21] Teresa Blasco. Insights into reaction mechanisms in heterogeneous catalysis revealed by in situ nmr spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 39(12):4685–4702, 2010.
- [22] David A Foley, Anna L Dunn, and Mark T Zell. Reaction monitoring using online vs tube nmr spectroscopy: seriously different results. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54(6):451–456, 2016.
- [23] Franz Dalitz, Markus Cudaj, Michael Maiwald, and Gisela Guthausen. Process and reaction monitoring by low-field nmr spectroscopy. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 60:52–70, 2012.

- [24] S Vashaee, F Goora, MM Britton, B Newling, and BJ Balcom. Mapping b 1-induced eddy current effects near metallic structures in mr images: A comparison of simulation and experiment. *Journal of Magnetic Resonance*, 250:17–24, 2015.
- [25] Melanie M Britton, Paul M Bayley, Patrick C Howlett, Alison J Davenport, and Maria Forsyth. In situ, real-time visualization of electrochemistry using magnetic resonance imaging. *The journal of physical chemistry letters*, 4(17):3019–3023, 2013.
- [26] Joshua M Bray, Alison J Davenport, Karl S Ryder, and Melanie M Britton. Quantitative, in situ visualization of metal-ion dissolution and transport using 1h magnetic resonance imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(32):9394–9397, 2016.
- [27] A. Alexiadis, A. Cornell, and M.P. Dudukovic. Comparison between cfd calculations of the flow in a rotating disk cell and the cochran/levich equations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669:55 – 66, 2012.
- [28] E. Hahn. Spin Echoes. *Physical Review*, 80(4):580–594, 1950.
- [29] P.T. Callaghan. *NMR Imaging in Biomedicine: Supplement 2 Advances in Magnetic Resonance*. Elsevier, 1982.
- [30] Lynn F Gladden. Recent advances in mri studies of chemical reactors: ultrafast imaging of multiphase flows. *Topics in catalysis*, 24(1-4):19–28, 2003.
- [31] Lynn F Gladden and Andrew J Sederman. Recent advances in flow mri. *Journal of Magnetic Resonance*, 229:2–11, 2013.
- [32] Lynn F Gladden and Andrew J Sederman. Magnetic resonance imaging and velocity mapping in chemical engineering applications. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8(1), 2017.
- [33] DN Firmin, RH Klipstein, GL Hounsfield, MP Paley, and DB Longmore. Echo-planar high-resolution flow velocity mapping. *Magnetic resonance in medicine*, 12(3):316–327, 1989.
- [34] Katsumi Kose. Nmr imaging of turbulent structure in a transitional pipe flow. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23(7):981, 1990.
- [35] Katsumi Kose. Instantaneous flow-distribution measurements of the equilibrium turbulent region in a circular pipe using ultrafast nmr imaging. *Physical Review A*, 44(4):2495, 1991.
- [36] A.J. Sederman, M.D. Mantle, C. Buckley, and L.F. Gladden. MRI technique for measurement of velocity vectors, acceleration, and autocorrelation functions in turbulent flow. *Journal of Magnetic Resonance*, 166(2):182–189, 2004.

- [37] Alexander B Tayler, Andrew J Sederman, Benedict Newling, Mick D Mantle, and Lynn F Gladden. 'snap-shot' velocity vector mapping using echo-planar imaging. *Journal of Magnetic Resonance*, 204(2):266–272, 2010.
- [38] E M Purcell, H C Torrey, and R V Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69(1-2):37–38, 1946.
- [39] W.W. Hansen F. Bloch and M. Packard. Nuclear Induction. *Physical Review*, 69:127, 1946.
- [40] Paul. T. Callaghan. *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*. Oxford University Press, 2011.
- [41] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73:679–712, Apr 1948.
- [42] E. Fukushima and S.B.W. Roeder. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. Addison-Wesley, 1981.
- [43] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 94:630–638, May 1954.
- [44] S. Meiboom and D. Gill. Modified spin echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), 1958.
- [45] T. Gallot, C. Perge, V. Grenard, M.A. Fardin, N. Taberlet, and S. Manneville. Ultrafast ultrasonic imaging coupled to rheometry: principle and illustration. *The Review of scientific instruments*, 84(4):045107, 2013.
- [46] P.T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford, 1991.
- [47] E.M. Haacke M.R. Thompson R.W. Brown, Y-C.N. Cheng and R. Venkatesan. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. Wiley-Liss, 1999.
- [48] H. Nyquist. Certain topics in telegraph transmission theory. *Trans. AIEE*, 47, 1928.
- [49] Paul R Moran. A flow velocity zeugmatographic interlace for nmr imaging in humans. *Magnetic resonance imaging*, 1(4):197–203, 1982.
- [50] K. Kose. One-Shot Velocity Mapping Using Multiple Spin-Echo EPI and Its Application to Turbulent Flow . *Journal of Magnetic Resonance*, 92:631–635, 1991.
- [51] M.O. Donnell. NMR blood flow imaging using multiecho , phase contrast sequences. *Medical Physics*, 12, 1985.
- [52] P.R. Moran. A flow velocity zeugmatographic interlace for NMR imaging in humans. *Magnetic Resonance Imaging*, 1:197–203, 1982.

- [53] EO Stejskal. Use of spin echoes in a pulsed magnetic-field gradient to study anisotropic, restricted diffusion and flow. *The Journal of Chemical Physics*, 43(10):3597–3603, 1965.
- [54] José A Manzanares, Riikka Lahtinen, Bernie Quinn, Kyösti Kontturi, and David J Schiffrin. Determination of rate constants of ion transfer kinetics across immiscible electrolyte solutions. *Electrochimica acta*, 44(1):59–71, 1998.
- [55] Brett Kralj and Robert AW Dryfe. Hydrodynamic voltammetry at the liquid/liquid interface: the rotating diffusion cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(26):6732–6739, 2002.
- [56] Kentaroh Fujii, Shuhei Tanibuchi, and Sorin Kihara. Development of rotating liquid membrane disk electrode and rotating liquid membrane ring-liquid membrane disk electrode and evaluation of characteristics of ion transfer reactions at the rotating aqueous—organic solution interface. *Analytical sciences*, 21(12):1415–1420, 2005.
- [57] Brett Kralj and Robert AW Dryfe. Hydrodynamic voltammetry at the liquid—liquid interface: facilitated ion transfer and the rotating diffusion cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 560(2):127–133, 2003.
- [58] Matej Velicky, Kin Y Tam, and Robert AW Dryfe. Permeation of a fully ionized species across a polarized supported liquid membrane. *Analytical chemistry*, 84(5):2541–2547, 2012.
- [59] Robert B Gennis. *Biomembranes: molecular structure and function*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [60] K Arai, F Kusu, K Takamura, AG Volkov, and DM Deamer. Liquid–liquid interfaces: Theory and methods. *Edited by AG Volkov, DW Deamer*, page 375, 1996.
- [61] Victor Lim, Alexander M Hobby, Michael J McCarthy, and Kathryn L McCarthy. Laminar mixing of miscible fluids in a smx mixer evaluated by magnetic resonance imaging (mri). *Chemical Engineering Science*, 137:1024–1033, 2015.
- [62] Melanie M Britton. Applications of magnetic resonance imaging to probe chemistry and flow in complex systems. In *Nuclear Magnetic Resonance*, pages 164–189. Royal Society of Chemistry, 2016.
- [63] Josefina Perlo, Emilia V Silletta, Ernesto Danieli, Giorgio Cattaneo, Rodolfo H Acosta, Bernhard Blümich, and Federico Casanova. Desktop mri as a promising tool for mapping intra-aneurismal flow. *Magnetic resonance imaging*, 33(3):328–335, 2015.
- [64] Christian Binter, Utku Gülan, Markus Holzner, and Sebastian Kozerke. On the accuracy of viscous and turbulent loss quantification in stenotic aortic flow using phase-contrast mri. *Magnetic resonance in medicine*, 76(1):191–196, 2016.

- [65] Melanie M Britton. Mri of chemical reactions and processes. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2017.
- [66] MR Lopez-Gonzalez, WM Holmes, and PT Callaghan. Rheo-nmr phenomena of wormlike micelles. *Soft Matter*, 2(10):855–869, 2006.
- [67] Jan Novak and Melanie M Britton. Magnetic resonance imaging of the rheology of ionic liquid colloidal suspensions. *Soft Matter*, 9(9):2730–2737, 2013.
- [68] Joseph D Seymour, Bertram Manz, and Paul T Callaghan. Pulsed gradient spin echo nuclear magnetic resonance measurements of hydrodynamic instabilities with coherent structure: Taylor vortices. *Physics of Fluids*, 11(5):1104–1113, 1999.
- [69] A Mallock. Determination of the viscosity of water. *Proceedings of the Royal Society of London*, 45(273-279):126–132, 1888.
- [70] MM Couette. Sur un nouvel appareil pour l'étude du frottement des fluides. *Comptes Rendus*, 107:388390, 1888.
- [71] G. I. Taylor. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 223(605-615):289–343, 1923.
- [72] and. Experiments on the stability of viscous flow between rotating cylinders - vi. finite-amplitude experiments. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 283(1395):531–556, 1965.
- [73] Harry L Swinney and Jerry P Gollub. Hydrodynamic instabilities and the transition to turbulence. *Hydrodynamic instabilities and the transition to turbulence*, 1981.
- [74] C David Andereck, SS Liu, and Harry L Swinney. Flow regimes in a circular couette system with independently rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics*, 164:155–183, 1986.
- [75] Ernst L Koschmieder. *Bénard cells and Taylor vortices*. Cambridge University Press, 1993.
- [76] Pascal Chossat and Gérard looss. *The Couette-Taylor Problem*, volume 102. Springer Science & Business Media, 2012.
- [77] PH Roberts. The solution of the characteristic value problem. In *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, volume 283, pages 550–556, 1965.
- [78] Nian-Sheng Cheng. Formula for the viscosity of a glycerol- water mixture. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(9):3285–3288, 2008.
- [79] K.F. Blurton and A.C. Riddiford. Shapes of practical rotating disc electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pages 457–464, 1965.

- [80] F. Opekar and P. Beran. Rotating disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 69(1):1 – 105, 1976.
- [81] B. Levich. The theory of concentration polarisation. *Discuss. Faraday Soc.*, 1:37–49, 1947.
- [82] Th. V. Karman. Über laminare und turbulente reibung. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1(4):233–252, 1921.
- [83] W.G. Cochran. The flow due to a rotating disc. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 30:365–375, 7 1934.
- [84] J. Gonzalez, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda, and F. Cervantes. Characterization of the hydrodynamics inside a practical cell with a rotating disk electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651(2):150–159, 2011.
- [85] Mariela Carpinella, Manuel I Velasco, Emilia V Silletta, Juan M Ovejero, Sergio A Dassie, and Rodolfo H Acosta. Determination of flow patterns in a rotating disk electrode configuration by mri. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 750:100–106, 2015.
- [86] Antoine Vallatos, Mark CT Wilson, Annette F Taylor, and Melanie M Britton. Characterising stationary and translating vortex flow using magnetic resonance. *EPL (Europhysics Letters)*, 99(6):68001, 2012.
- [87] V.G. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1962.
- [88] W Nernst. Über die löslichkeit von mischkristallen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 9(1):137–142, 1892.
- [89] Zdeněk Samec, Vladimír Mareček, and Jan Weber. Charge transfer between two immiscible electrolyte solutions: Part ii. the investigation of cs⁺ ion transfer across the nitrobenzene/water interface by cyclic voltammetry with ir drop compensation. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 100(1-2):841–852, 1979.
- [90] Claude Gavach and François Henry. Chronopotentiometric investigation of the diffusion overvoltage at the interface between two non-miscible solutions: I. aqueous solution-tetrabutylammonium ion specific liquid membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 54(2):361–370, 1974.
- [91] Toshiyuki Osakai, Tadaaki Kakutani, and Mitsugi Senda. Ac polarographic study of ion transfer at the water/nitrobenzene interface. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57(2):370–376, 1984.

- [92] B Hundhammer, SK Dhawan, Alemseged Bekele, and HJ Seidlitz. Investigation of ion transfer across the membrane-stabilized interface of two immiscible electrolyte solutions: Part i. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 217(2):253–259, 1987.
- [93] Toshiyuki Osakai, Tadaaki Kakutani, and Mitsugi Senda. Ion-transfer voltammetry with the interfaces between polymer-electrolyte gel and electrolyte solutions. *Bunseki Kagaku*, 33(9):E371–E377, 1984.
- [94] V Mareček, Z Samec, and J Koryta. Charge transfer across the interface of two immiscible electrolyte solutions. *Advances in colloid and interface science*, 29(1-2):1–78, 1988.
- [95] Natalia Wilke, Rodrigo Alejandro Iglesias, Sergio Gustavo Chesniuk, Sergio Alberto Dassie, and Ana María Baruzzi. Ion-transfer processes across liquid/liquid interfaces promoted by a convective flux. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 75(2):235–240, 2002.
- [96] T Wandlowski, V Mareček, and Z Samec. Galvani potential scales for water—nitrobenzene and water-1, 2-dichloroethane interfaces. *Electrochimica Acta*, 35(7):1173–1175, 1990.
- [97] Alfonso Berduque, Amanda Sherburn, Mihaela Ghita, Robert AW Dryfe, and Damien WM Arrigan. Electrochemically modulated liquid- liquid extraction of ions. *Analytical chemistry*, 77(22):7310–7318, 2005.
- [98] Qing Li, Shubao Xie, Zhongwei Liang, Xin Meng, Shujuan Liu, Hubert H Girault, and Yuanhua Shao. Fast ion-transfer processes at nanoscopic liquid/liquid interfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(43):8010–8013, 2009.
- [99] Y Shao, MD Osborne, and HH Girault. Assisted ion transfer at micro-ities supported at the tip of micropipettes. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 318(1-2):101–109, 1991.
- [100] Michael J Stephenson, Andrew J King, Stuart M Holmes, and Robert AW Dryfe. Size selective and volume exclusion effects on ion transfer at the silicalite modified liquid-liquid interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41):19377–19384, 2005.
- [101] Ana Maria Baruzzi and Hartnurt Wendt. Interfacial phase transfer of amino-complexed ni (ii) cations: A model for solvent extraction of transition metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 279(1-2):19–30, 1990.
- [102] AM Baruzzi and J Ühlken. Current interruption potentiostat for elimination of the ir drop in four-electrode systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 282(1-2):267–273, 1991.

- [103] MR Serial, MI Velasco, EV Silletta, FM Zanotto, SA Dassie, and RH Acosta. Flow pattern characterization of biphasic electrochemical cells by mri under forced hydrodynamic conditions. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2017.
- [104] F Vega Mercado, JM Ovejero, FM Zanotto, MR Serial, MI Velasco, RA Fernández, RH Acosta, and SA Dassie. Facilitated proton transfer across liquid— liquid interfaces under forced hydrodynamic conditions. determination of partition coefficients of neutral weak bases. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 791:64–74, 2017.
- [105] Melanie M Britton. Magnetic resonance imaging of electrochemical cells containing bulk metal. *ChemPhysChem*, 15(9):1731–1736, 2014.
- [106] Alison J Davenport, Maria Forsyth, and Melanie M Britton. Visualisation of chemical processes during corrosion of zinc using magnetic resonance imaging. *Electrochemistry communications*, 12(1):44–47, 2010.
- [107] Andrew J Ilott, S Chandrashekar, Andreas Klöckner, Hee Jung Chang, Nicole M Trease, Clare P Grey, Leslie Greengard, and Alexej Jerschow. Visualizing skin effects in conductors with mri: 7li mri experiments and calculations. *Journal of Magnetic Resonance*, 245:143–149, 2014.
- [108] LH Bennett, PS Wang, and MJ Donahue. Artifacts in magnetic resonance imaging from metals. *Journal of applied physics*, 79(8):4712–4714, 1996.
- [109] Avshalom Shenhav and Haim Azhari. Gradient field switching as a source for artifacts in mr imaging of metallic stents. *Magnetic resonance in medicine*, 52(6):1465–1468, 2004.
- [110] Hansjörg Graf, Günter Steidle, Petros Martirosian, Ulrike A Lauer, and Fritz Schick. Effects on mri due to altered rf polarization near conductive implants or instruments. *Medical physics*, 33(1):124–127, 2006.
- [111] Stefan Posse and Walter P Aue. Susceptibility artifacts in spin-echo and gradient-echo imaging. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 88(3):473–492, 1990.
- [112] M O'donnell and WA Edelstein. Nmr imaging in the presence of magnetic field inhomogeneities and gradient field nonlinearities. *Medical physics*, 12(1):20–26, 1985.
- [113] Haruki Imai, Yoji Tanaka, Naoyuki Nomura, Yusuke Tsutsumi, Hisashi Doi, Zuisai Kanno, Kikuo Ohno, Takashi Ono, and Takao Hanawa. Three-dimensional quantification of susceptibility artifacts from various metals in magnetic resonance images. *Acta biomaterialia*, 9(9):8433–8439, 2013.
- [114] John F Schenck. The role of magnetic susceptibility in magnetic resonance imaging: Mri magnetic compatibility of the first and second kinds. *Medical physics*, 23(6):815–850, 1996.

- [115] Melanie M Britton. Magnetic resonance imaging of chemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(11):4036–4043, 2010.
- [116] Santiago Agustín Maldonado Ochoa. Estudio de cinética química bajo condiciones de flujo forzado mediante RMN. Trabajo Final de Licenciatura en Física., 2017.
- [117] David L Donoho. Compressed sensing. *IEEE Transactions on information theory*, 52(4):1289–1306, 2006.
- [118] Erik von Harbou, Hilary T Fabich, Martin Benning, Alexander B Tayler, Andrew J Sederman, Lynn F Gladden, and Daniel J Holland. Quantitative mapping of chemical compositions with mri using compressed sensing. *Journal of Magnetic Resonance*, 261:27–37, 2015.
- [119] Gerald W Lenz, E Mark Haacke, and Richard D White. Retrospective cardiac gating: a review of technical aspects and future directions. *Magnetic resonance imaging*, 7(5):445–455, 1989.
- [120] Peter D Gatehouse, Jennifer Keegan, Lindsey A Crowe, Sharmeen Masood, Raad H Mohiaddin, Karl-Friedrich Kreitner, and David N Firmin. Applications of phase-contrast flow and velocity imaging in cardiovascular mri. *European radiology*, 15(10):2172–2184, 2005.
- [121] Richard Lorne Ehman, MT McNamara, M Pallack, H Hricak, and CB Higgins. Magnetic resonance imaging with respiratory gating: techniques and advantages. *American journal of Roentgenology*, 143(6):1175–1182, 1984.
- [122] Eiichi Fukushima. Nuclear magnetic resonance as a tool to study flow. *Annual review of fluid mechanics*, 31(1):95–123, 1999.
- [123] MD Mantle and AJ Sederman. Dynamic mri in chemical process and reaction engineering. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 43(1):3–60, 2003.
- [124] Stefan Kuczera and Petrik Galvosas. Advances and artefact suppression in rare-velocity for flow with curved streamlines. *Journal of Magnetic Resonance*, 259:135–145, 2015.
- [125] Andrea Amar, Bernhard Blümich, and Federico Casanova. Rapid multiphase flow dynamics mapped by single-shot mri velocimetry. *ChemPhysChem*, 11(12):2630–2638, 2010.
- [126] A.J. Sederman, M.D. Mantle, C. Buckley, and L.F. Gladden. Mri technique for measurement of velocity vectors, acceleration, and autocorrelation functions in turbulent flow. *Journal of Magnetic Resonance*, 166(2):182 – 189, 2004.
- [127] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hänicke, and K.-D. Merboldt. FLASH imaging: Rapid NMR imaging using low flip-angle pulses. *Journal of Magnetic Resonance*, 213(2):533–541, 1986.

- [128] J. Hennig, A. Nauerth, and H. Friedburg. Rare imaging: A fast imaging method for clinical mr. *Magnetic Resonance in Medicine*, 3(6):823–833, 1986.
- [129] A. Amar, B. Blümich, and F. Casanova. Rapid multiphase flow dynamics mapped by single-shot MRI velocimetry. *ChemPhysChem*, 11:2630–2638, 2010.
- [130] C.J. Davies, A.J. Sederman, C.J. Pipe, G.H. McKinley, L.F. Gladden, and M.L. Johns. Rapid measurement of transient velocity evolution using gervais. *Journal of Magnetic Resonance*, 202(1):93 – 101, 2010.
- [131] Katsumi Kose. Visualization of local shearing motion in turbulent fluids using echo-planar imaging. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 96(3):596–603, 1992.
- [132] JC Gatenby and JC Gore. Echo-planar-imaging studies of turbulent flow. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 121(2):193–200, 1996.
- [133] Colin J Davies, Andrew J Sederman, Chris J Pipe, Gareth H McKinley, Lynn F Gladden, and Mike L Johns. Rapid measurement of transient velocity evolution using gervais. *Journal of Magnetic Resonance*, 202(1):93–101, 2010.
- [134] Alexander B Tayler, Daniel J Holland, Andrew J Sederman, and Lynn F Gladden. Time resolved velocity measurements of unsteady systems using spiral imaging. *Journal of Magnetic Resonance*, 211(1):1–10, 2011.
- [135] Alexander B Tayler, Daniel J Holland, Andrew J Sederman, and Lynn F Gladden. Exploring the origins of turbulence in multiphase flow using compressed sensing mri. *Physical review letters*, 108(26):264505, 2012.
- [136] Alexander B Tayler, Martin Benning, Andrew J Sederman, Daniel J Holland, and Lynn F Gladden. Ultrafast magnetic-resonance-imaging velocimetry of liquid-liquid systems: Overcoming chemical-shift artifacts using compressed sensing. *Physical Review E*, 89(6):063009, 2014.
- [137] AM Howseman, Michael K Stehling, B Chapman, R Coxon, Robert Turner, Roger J Ordidge, MG Cawley, Paul Glover, Peter Mansfield, and RE Coupland. Improvements in snap-shot nuclear magnetic resonance imaging. *The British journal of radiology*, 61(729):822–828, 1988.
- [138] S Ahola, J Perlo, F Casanova, S Stapf, and B Blümich. Multiecho sequence for velocity imaging in inhomogeneous rf fields. *Journal of Magnetic Resonance*, 182(1):143–151, 2006.
- [139] E.M. Lifshitz L.D. Landau. *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, 1959.
- [140] Paul T Callaghan. *Translational dynamics and magnetic resonance: principles of pulsed gradient spin echo NMR*. Oxford University Press, 2011.

- [141] Carmelo Corsaro, Jeroen Spooren, Caterina Branca, Nancy Leone, Matteo Broccio, Chansoo Kim, Sow-Hsin Chen, H Eugene Stanley, and Francesco Mallamace. Clustering dynamics in water/methanol mixtures: a nuclear magnetic resonance study at 205 K; 295 K. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(34):10449–10454, 2008.
- [142] Daniel R Palo, Robert A Dagle, and Jamie D Holladay. Methanol steam reforming for hydrogen production. *Chemical Reviews*, 107(10):3992–4021, 2007.
- [143] Pradeep Kumar, Z Yan, L Xu, Marco G Mazza, SV Buldyrev, S-H Chen, S Sastry, and HE Stanley. Glass transition in biomolecules and the liquid-liquid critical point of water. *Physical review letters*, 97(17):177802, 2006.
- [144] S-H Chen, Li Liu, Emiliano Fratini, Piero Baglioni, Antonio Faraone, and Eugene Mamontov. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(24):9012–9016, 2006.
- [145] Fernando Rived, Marti Roses, and Elisabeth Bosch. Densities, refractive indices, absolute viscosities, and static dielectric constants of 2-methylpropan-2-ol+ hexane,+ benzene,+ propan-2-ol,+ methanol,+ ethanol, and+ water at 303.2 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(5):1111–1114, 1995.
- [146] Kenneth R Harris and Hanh Ngoc Lam. Mutual-diffusion coefficients and viscosities for the water–2-methylpropan-2-ol system at 15 and 25 °C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(22):4071–4077, 1995.
- [147] Hideki Tanaka, Koichiro Nakanishi, and Hidekazu Touhara. Computer experiments on aqueous solutions. vii. potential energy function for urea dimer and molecular dynamics calculation of 8 mol % aqueous solution of urea. *The Journal of chemical physics*, 82(11):5184–5191, 1985.
- [148] Chris J Benmore and Yen L Loh. The structure of liquid ethanol: A neutron diffraction and molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13):5877–5883, 2000.
- [149] Tomasz Dlugoborski, Ewa Hawlicka, and Dorota Swiatla-Wojcik. Effect of a solute on water properties—md simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 85(1-2):97–104, 2000.
- [150] Isao Akiyama, Masaya Ogawa, Keiichi Takase, Toshiyuki Takamuku, Toshio Yamaguchi, and Norikazu Ohtori. Liquid structure of 1-propanol by molecular dynamics simulations and x-ray scattering. *Journal of solution chemistry*, 33(6-7):797–809, 2004.
- [151] Kazuko Mizuno, Yasue Miyashita, Yohji Shindo, and Hideo Ogawa. Nmr and ft-ir studies of hydrogen bonds in ethanol-water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(10):3225–3228, 1995.

- [152] Masaru Matsugami, Ryohei Yamamoto, Takashi Kumai, Miho Tanaka, Tatsuya Umecky, and Toshiyuki Takamuku. Hydrogen bonding in ethanol–water and trifluoroethanol–water mixtures studied by nmr and molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 217:3–11, 2016.
- [153] M Akramova, O Sh Shokirov, and T Nuritdinov. The study of acoustic relaxation in the system isopropyl alcohol-water. *Doklady Akademii Nauk Respubliki Tajikistan*, 19(11):27–29, 1976.
- [154] Manazael Z Jora, Marcus VC Cardoso, and Edvaldo Sabadini. Correlation between viscosity, diffusion coefficient and spin-spin relaxation rate in 1 h nmr of water-alcohols solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 238:341–346, 2017.
- [155] NJ Hayden, J Diebold, and G Noyes. Phase behavior of chlorinated solvent+ water+ alcohol mixtures with application to alcohol flushing. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(5):1085–1090, 1999.
- [156] Toshiyuki Takamuku, Kensuke Saisho, Sachiko Aoki, and Toshio Yamaguchi. Large-angle x-ray scattering investigation of the structure of 2-propanol–water mixtures. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 57(12):982–994, 2002.
- [157] Koji Yoshida, Toshio Yamaguchi, Andriy Kovalenko, and Fumio Hirata. Structure of tert-butyl alcohol- water mixtures studied by the rism theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(19):5042–5049, 2002.
- [158] Toshiyuki Takamuku, Toshio Yamaguchia, Masaki Asato, Masaki Matsumoto, and Nobuyuki Nishi. Structure of clusters in methanol-water binary solutions studied by mass spectrometry and x-ray diffraction. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 55(5):513–525, 2000.
- [159] Kenji Iwasaki and Tsunetake Fujiyama. Light-scattering study of clathrate hydrate formation in binary mixtures of tert-butyl alcohol and water. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(20):1908–1912, 1977.
- [160] Toshiyuki Takamuku, Hirokazu Maruyama, Kenji Watanabe, and Toshio Yamaguchi. Structure of 1-propanol–water mixtures investigated by large-angle x-ray scattering technique. *Journal of solution Chemistry*, 33(6):641–660, 2004.
- [161] Urmaz Buhvestov, Fernando Rived, Clara Ràfols, Elisabeth Bosch, and Martí Rosés. Solute–solvent and solvent–solvent interactions in binary solvent mixtures. part 7. comparison of the enhancement of the water structure in alcohol–water mixtures measured by solvatochromic indicators. *Journal of physical organic chemistry*, 11(3):185–192, 1998.
- [162] Erik JW Wensink, Alex C Hoffmann, Paul J van Maaren, and David van der Spoel. Dynamic properties of water/alcohol mixtures studied by computer simulation. *The Journal of chemical physics*, 119(14):7308–7317, 2003.

- [163] VI Kuchuk, I Yu Shirokova, and EV Golikova. Physicochemical properties of water-alcohol mixtures of a homological series of lower aliphatic alcohols. *Glass Physics and Chemistry*, 38(5):460–465, 2012.
- [164] Kenneth Y Lee. Viscosity of high-alcohol content fuel blends with water: Subsurface contaminant transport implications. *Journal of hazardous materials*, 160(1):94–99, 2008.
- [165] Gokhan Kacar et al. Hydrogen bonding in dpd: application to low molecular weight alcohol–water mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(14):9554–9560, 2016.
- [166] Emmanuel J Candès, Justin Romberg, and Terence Tao. Robust uncertainty principles: Exact signal reconstruction from highly incomplete frequency information. *IEEE Transactions on information theory*, 52(2):489–509, 2006.
- [167] Michael Lustig, David Donoho, and John M Pauly. Sparse mri: The application of compressed sensing for rapid mr imaging. *Magnetic resonance in medicine*, 58(6):1182–1195, 2007.
- [168] A.B. Tayler, M. Benning, A.J. Sederman, D.J. Holland, and L.F. Gladden. Ultra-fast magnetic-resonance-imaging velocimetry of liquid-liquid systems: Overcoming chemical-shift artifacts using compressed sensing. *Phys. Rev. E*, 89:063009, Jun 2014.
- [169] Rosemary C Breton and William F Reynolds. Using nmr to identify and characterize natural products. *Natural product reports*, 30(4):501–524, 2013.
- [170] Ad Bax and Ray Freeman. Investigation of complex networks of spin-spin coupling by two-dimensional nmr. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 44(3):542–561, 1981.
- [171] AD Bax and Gareth A Morris. An improved method for heteronuclear chemical shift correlation by two-dimensional nmr. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 42(3):501–505, 1981.
- [172] LJ Sanchez Vallejo, JM Ovejero, RA Fernández, and SA Dassie. Simple ion transfer at liquid—liquid interfaces. *International Journal of Electrochemistry*, 2012, 2012.
- [173] Veniamin Grigorevich Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice hall, 1962.
- [174] WG Cochran. The flow due to a rotating disc. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 30, pages 365–375. Cambridge University Press, 1934.