

Dinámica de fluidos en sistemas complejos mediante estudios de Resonancia Magnética

por

Emilia Victoria Silletta

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

Doctor en Física
de la

Universidad Nacional de Córdoba

Diciembre de 2015
FaMAF- UNC

Director: Dr. Rodolfo Acosta



Resumen

El estudio de sistemas porosos es de gran importancia tanto en la naturaleza como en aplicaciones tecnológicas, su característica fundamental como materiales es que consisten de poros o huecos generalmente inter-conectados a manera de red dentro de una matriz sólida. Una herramienta de caracterización indirecta muy utilizada tanto en medicina como en la industria del petróleo es la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Con esta técnica es posible obtener información de los poros a través de las propiedades de fluidos confinados o fluyendo por los mismos. Existe una gran variedad de técnicas adecuadas para obtener información sobre los sistemas, las cuales son ampliamente utilizadas en el estudio de medios porosos inorgánicos. En esta tesis se implementaron diferentes métodos de RMN para obtener información sobre tamaño de poro, tiempos característicos de relajación e interacciones del líquido con la superficie para diferentes redes porosas poliméricas bajo distintas condiciones de síntesis. Paralelamente se trabajó en la implementación de secuencias de imágenes de flujos en cavidades complejas, tales como modelos de aneurismas y celdas electroquímicas.

Los sistemas poliméricos macroporosos que tienen una estructura porosa bien definida aun en el estado seco tienen un amplio rango de aplicaciones, ya sea como soporte para catalizadores, inmovilización de enzimas, columnas HPLC, absorbentes y liberación de sustancias activas entre muchas otras. Debido a su estructura porosa, diferentes solventes pueden difundir a través de la red polimérica y, dependiendo de la interacción entre el líquido y la matriz, ésta puede ser hinchada. En esta tesis se estudiaron redes poliméricas macroporosas sintetizadas en el laboratorio de la Dra. Miriam Strumia de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC, por el Dr. César Gómez. Las muestras fueron obtenidas por polimerización en suspensión combinando dos monómeros: 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y Dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA) variando la cantidad de este último, que actúa como entrecruzante. De esta manera se obtienen redes heterogéneas donde la porosidad y la estructura de poros varían dependiendo de las condiciones de síntesis. Debido a las características hidrofílicas de estas redes, el agua no solo difunde en el sistema poroso sino que también hincha la red, lo cual modifica su estructura porosa. Uno de los objetivos centrales de esta tesis es la implementación de metodologías de RMN que permiten caracterizar tanto a la red porosa como a la dinámica de los fluidos contenidos en la misma.

En la mayoría de las aplicaciones, la arquitectura del material poroso como también el fluido contenido en él puede ser optimizada para alcanzar un mayor rendimiento en

alguna determinada aplicación. Como es de esperar, la estructura y la conectividad de los poros juegan un rol fundamental en la dinámica que puede experimentar un fluido en confinamiento. Asimismo, el fluido en los poros puede estar estancado, como por ejemplo agua y petróleo en un reservorio, o puede fluir a través del sistema poroso. Entre los múltiples eventos que toman lugar cuando la fase líquida fluye, el proceso de secado en materiales orgánicos porosos es uno de los más interesantes. La dinámica del transporte de un líquido durante su evaporación de un material poroso depende de varios factores, entre los cuales están el tamaño promedio y la distribución de los poros, las interacciones físico-químicas entre el líquido y la matriz sólida y las condiciones del ambiente externo entre muchas otras. Adicionalmente, algunos materiales orgánicos porosos pueden también contraerse durante la evaporación de líquido lo cual lleva a una variable adicional para su estudio. En primer lugar se estudió la evaporación del líquido dentro de las matrices poliméricas utilizando la señal de RMN de los líquidos en un campo de 1.4 T. Monitoreando el comportamiento de los líquidos dentro de los diferentes poros presentes durante la evaporación y el deshinchamiento, se evidenció que existe migración interna de agua de un tamaño de poro a otro. Por lo que, el secado de un material polimérico con estructura jerárquica de poros se produce también de manera jerárquica. Más aún, se puede esperar que este evento tome lugar de manera anisotrópica ya que la tasa de evaporación es una función de la evaporación superficial principalmente de la capa expuesta al aire. Para ello se estudiaron diferentes porciones de la muestra utilizando un sensor unilateral NMR-MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer) para excitar y detectar la señal de RMN proveniente de un volumen sensitivo paralelo a la superficie del dispositivo. La finalidad de utilizar este equipo en esta tesis es analizar la evaporación de agua en las mismas matrices poliméricas porosas para entender los distintos fenómenos dinámicos que toman lugar durante el proceso de evaporación y analizar la influencia de la estructura porosa sobre la distribución de agua dentro de los poros durante el secado.

El desplazamiento de fluidos inmiscibles en un medio poroso afecta varios procesos de la sub-superficie como la recuperación de petróleo crudo o la contaminación de una fase no acuosa en las aguas subterráneas. El estudio del mecanismo de migración de un fluido de dos fases, como puede ser petróleo y agua, es importante para estudiar y entender tales procesos. Una primera aproximación es estudiar el comportamiento de un fluido uni-fásico fluyendo a través de un sistema poroso. Las imágenes de resonancia magnética (MRI: Magnetic Resonance Imaging) y la codificación de flujo junto con la adquisición de una imagen, son métodos no destructivos para monitorear el flujo a través de tales sistemas. Como un primer paso en esta dirección, se trabajó en la optimización de secuencias de imágenes junto con la codificación de velocidad en geometrías simples. Si los sistemas que se desean estudiar son estables, el patrón de velocidades se puede codificar utilizando secuencias estándar las cuales son muy eficientes y robustas. Utilizando estas secuencias se estudió la dinámica del fluido dentro de un aneurisma a campo bajo, 9 MHz para ^1H ; y el fluido dentro de una celda electroquímica a campo alto, 300 MHz para ^1H . Si el sistema cambia rápidamente con el tiempo con este tipo de secuencias se obtiene un promedio de las dinámicas ya que la secuencia es robusta pero demora mucho tiempo. Para estos casos, se simuló y midió la secuencia FLIESSEN (FLOW Imaging Employing Single-Shot

ENcoding) la cual está basada en un tren de ecos donde en cada uno se adquiere una línea del espacio \vec{k} que es el recíproco del espacio de la imagen. Esta secuencia fue implementada en el estudio de flujo dentro de aneurismas a campo bajo y en cilindros co-rotantes a campo alto. Con la secuencia estándar un mapa 3D de velocidades es obtenido en 1 h mientras que con esta secuencia multi-pulsos se obtiene en 800 ms. Si el sistema cambia rápidamente con el tiempo, esta secuencia no es la ideal y se necesita la aplicación de secuencias ultra-rápidas. Durante esta tesis se mejoró la secuencia conocida como EPI (Echo Planar Imaging) donde los mapas en tres direcciones ortogonales se pueden obtener en 80 ms. Esta secuencia fue implementada a campo alto, 300 MHz, en el estudio de la dinámica de fluidos dentro del sistema de dos cilindros co-rotantes.

Palabras clave: RMN, Polímeros porosos, Dinámica de evaporación, Imágenes, Flujo.

Clasificación(Pacs): 76.60.-k, 76.60.Es, 76.60.Pc.

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a quienes me ayudaron y compartieron conmigo estos hermosos años.

En primer lugar quiero agradecer a mi director, Rodolfo Acosta, quien me guió y acompañó a lo largo de este camino. Agradezco su paciencia, confianza y sobre todo su capacidad de crear un excelente ambiente de trabajo como también su buen humor y su calidez humana.

A la Universidad Pública.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca que me permitió realizar el doctorado.

A mis compañeros de trabajo, con los cuales he disfrutado mucho trabajar en equipo, en especial a Manuel Velasco y Belén Franzoni.

A los que me recibieron durante mis estadías en Alemania y de los cuales aprendí muchísimo, Josefina Perlo, Ernesto Danieli y Federico Casanova.

A quienes pertenecen al LaNAIS y a la oficina 324 con quienes compartí el día a día.

A mi familia, Alicia, Heraldó, Lucía y Augusto.

Y finalmente a Pablo, con quien comparto la vida.

Índice general

Resumen	III
Agradecimientos	VII
Glosario	XVII
1. Introducción	1
2. Teoría	7
2.1. Conceptos básicos de RMN	7
2.1.1. Interacciones externas de espín	8
2.1.2. El sistema rotante	9
2.2. Tiempos de relajación	9
2.2.1. Relajación espín-red o Longitudinal	9
2.2.2. Relajación espín-espín o Transversal	12
2.3. FID: Free Induction Decay y espectros de RMN	13
2.4. Eco de Espín	14
2.5. CPMG	16
2.6. Eco estimulado	17
2.7. Distribución de tamaños de poro mediante DDIF	18
2.7.1. Secuencia de pulsos	19
2.7.2. Ejemplo de datos de DDIF	20
2.7.3. Elección del tiempo de codificación óptimo	21
2.7.4. Limitaciones de la secuencia DDIF	22
2.8. Transformada Inversa de Laplace	24
2.8.1. Regularización de Tikhonov	25
3. Experimental	27
3.1. Mediciones a campos magnéticos altos	27
3.1.1. Imán superconductor	27
3.1.2. Sistema de imágenes	28
3.2. Campos magnéticos medios	28
3.3. MRI a campo bajo	31
3.4. Relajación por ciclado de campo	32

3.5. RMN unidireccional	33
3.6. Software	34
4. Polímeros porosos	35
4.1. Síntesis de redes poliméricas	36
4.1.1. Estudios previos	37
4.2. Preparación de las muestras	42
4.3. Caracterización de las muestras	43
4.3.1. Distribución de tamaños de poro	43
4.3.2. Tiempos de relajación transversal	45
4.3.3. Resultados	47
4.4. Estudio de las interacciones líquido-matriz	51
4.4.1. Relaxitividad superficial	56
4.4.2. Relajación por ciclado de campo	58
4.5. Conclusiones	62
5. Dinámica de evaporación	65
5.1. Teoría de la cinética de evaporación	66
5.2. Evaporación en un campo homogéneo de 60 MHz	67
5.2.1. Cinética de evaporación de líquidos no polares	67
5.2.2. Cinética de evaporación de líquidos polares	71
5.3. Evaporación resuelta espacialmente	76
5.3.1. Resultados	77
5.4. Conclusiones	86
6. Imágenes de Resonancia Magnética	89
6.1. Fundamentos de Imágenes de RMN	89
6.1.1. Gradientes de campo magnético	89
6.1.2. Codificación de la imagen y espacio \vec{k}	92
6.1.3. Eco de gradiente	92
6.1.4. Codificación en fase	93
6.1.5. Selección en el espacio	95
6.1.6. Mediciones de flujo y MRI	95
6.1.7. Número de Reynolds	97
6.2. Imágenes utilizando secuencias estándar	98
6.2.1. Flujo dentro de un aneurisma a campo bajo	98
6.2.2. Flujo dentro de celdas electroquímicas a campo alto	113
6.3. Imágenes utilizando secuencias rápidas	120
6.3.1. Secuencia FLIESSEN	121
6.3.2. Acumulación de fase inducida por movimiento	122
6.3.3. Límites de la secuencia FLIESSEN	125
6.3.4. Estrategias para codificar el espacio \vec{k}	127
6.3.5. Comparaciones de simulaciones y mediciones	131

6.3.6. Celda co-rotante	133
6.3.7. Flujo dentro de un aneurisma a campo bajo	136
6.3.8. Conclusiones	139
6.4. Imágenes utilizando secuencias ultra-rápidas	139
6.4.1. Resultados	141
7. Conclusiones	147
A. Ciclados de fase	151
A.1. Ciclado de fase de la secuencia FID	152
A.2. Ciclado de fase de la secuencia CPMG	152
A.3. Ciclado de fase de la secuencia eco de espín	153
A.4. Ciclado de fase de la secuencia DDIF	153
A.5. Ciclado de fase de la secuencia $T_1 - T_2$	153
Bibliografía	164

Índice de figuras

1.1. Resumen de técnicas que brindan información de materiales porosos.	2
2.1. Secuencia de pulsos inversión-recuperación.	11
2.2. FID.	14
2.3. Secuencia de pulsos del eco de espín.	15
2.4. Secuencia de pulsos CPMG.	17
2.5. Secuencia de pulsos del eco estimulado.	18
2.6. Secuencia de pulsos DDIF para obtener la distribución de tamaños de poro.	20
2.7. Señales obtenidas del experimento DDIF.	21
2.8. Elección del tiempo de codificación óptimo.	23
2.9. Transformada Inversa de Laplace.	26
3.1. Imán superconductor Bruker de 7 T (300 MHz para ^1H).	29
3.2. Imán permanente Varian de 1.4 T (60 MHz para ^1H).	30
3.3. Variación de la frecuencia a lo largo del tiempo.	30
3.4. Imán tipo Halbach.	32
3.5. Esquema del funcionamiento del espectrómetro de ciclado de campo.	33
3.6. Arreglo de imanes para el NMR-MOUSE.	34
4.1. Monómeros utilizados en la síntesis.	37
4.2. Representación esquemática de la arquitectura jerárquica de poros.	37
4.3. Imagen de microscopio de la red polimérica con 10 % de EGDMA.	38
4.4. Efecto del contenido de EGDMA sobre la porosidad de las redes sintetizadas.	39
4.5. Incremento de volumen de los poros y la red para las redes hinchadas como una función del contenido de EGDMA.	40
4.6. Modelo de las partículas poliméricas para explicar la acción de la retención de agua para redes con diferente grado de entrecruzamiento.	40
4.7. Distribución de tamaños de poro obtenida por porosimetría de intrusión de mercurio.	41
4.8. Diámetros del poro de las diferentes cavidades como una función del porcentaje de entrecruzante.	44
4.9. Secuencia de pulsos CPMG para medir los tiempos de relajación T_2	46
4.10. Distribuciones de T_2 variando el tiempo de eco.	47
4.11. Distribuciones de T_2 para las muestras embebidas en C_7H_{16}	48

4.12. Distribuciones de T_2 para las muestras embebidas en H_2O	49
4.13. Porcentaje de agua adsorbida por las redes.	50
4.14. Valores de T_2 para los diferentes poros en función del EGDMA.	50
4.15. Secuencia de pulsos para medir mapas $T_1 - T_2$	52
4.16. Ejemplos de datos obtenidos de una secuencia $T_1 - T_2$	52
4.17. Ejemplos de mapas $T_1 - T_2$	53
4.18. Mapa obtenido de un experimento $T_1 - T_2$ para la muestra con 33 % de EGDMA.	54
4.19. Mapa obtenido de un experimento $T_1 - T_2$ para la muestra con 6 % de EGDMA.	55
4.20. Cociente T_1/T_2 para los diferentes poros en función del contenido de EGDMA.	56
4.21. Dependencia de la inversa de los tiempos de relajación con la inversa del diámetro del poro.	57
4.22. Colapso de T_1 a medida que aumenta el campo magnético.	59
4.23. Esquema de los tiempos característicos cuando una molécula es adsorbida en la superficie.	60
4.24. Dispersión de relajación longitudinal de agua confinada en las cavidades P_3	61
5.1. Curva teórica de secado para un material poroso.	66
5.2. Distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación de un líquido no polar para la muestra con 33 % de EGDMA.	68
5.3. Ajustes de las distribuciones de T_2 utilizando PeakFit.	69
5.4. Variación de las áreas de las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 33 % de EGDMA utilizando C_7H_{16} como solvente.	70
5.5. Variación de las áreas de las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 6 % de EGDMA utilizando C_7H_{16} como solvente.	70
5.6. Variación del valor medio de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 33 % de EGDMA utilizando C_7H_{16} como solvente.	71
5.7. Distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 6 % de EGDMA embebida en agua.	72
5.8. Variación de las áreas de las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación utilizando H_2O	73
5.9. Variación de T_2 a lo largo de la evaporación utilizando H_2O	75
5.10. Simultáneo decrecimiento de $T_{2,s}$ e incremento de $T_{2,2}$ a lo largo de la evaporación utilizando H_2O	76
5.11. Representación esquemática de los perfiles esperados durante la evaporación.	78
5.12. Perfil adquirido para la muestra con 33 % de EGDMA utilizando un NMR-MOUSE.	79
5.13. Curva normalizada de evaporación.	80
5.14. Evolución de los perfiles durante el secado de las muestras.	81
5.15. Evolución de la capa del fondo y la capa superior durante el secado de las muestras.	82

5.16. Valor normalizado de saturación de la superficie para las diferentes redes poliméricas.	83
5.17. Cinética de evaporación para la matriz polimérica con 33 % de EGDMA. . .	84
5.18. Cinética de evaporación para la matriz polimérica con 6 % de EGDMA. . .	85
6.1. Principios de codificación en frecuencias.	91
6.2. Secuencia de pulsos del eco de gradiente.	93
6.3. Secuencia de pulsos eco de espín 2D.	94
6.4. Espacio \vec{k}	94
6.5. Par de gradientes bipolares para codificar velocidad.	97
6.6. Diferentes tipos de aneurismas.	99
6.7. Secuencia de pulsos eco de espín 3D.	101
6.8. Esquema del sistema utilizado para fluir a través del aneurisma.	102
6.9. Sistemas modelo de aneurismas.	102
6.10. Desviador de flujo.	103
6.11. Sensibilidad de las imágenes de RMN a la presencia de una malla metálica.	104
6.12. Sensibilidad de las mediciones de flujo a la presencia de una malla metálica.	105
6.13. Efecto de la geometría de la vena sobre el flujo dentro del aneurisma.	106
6.14. Vórtice rotacional para la vena curva.	107
6.15. Efecto del desviador de flujo sobre el flujo dentro del aneurisma en el sistema modelo de vena curva.	108
6.16. Clon de silicona de un aneurisma con y sin el desviador de flujo.	108
6.17. Imagen 3D estructural del aneurisma de silicona.	109
6.18. Velocidades en un plano zy en el aneurisma de silicona.	110
6.19. Velocidades en un plano yx en el aneurisma de silicona.	111
6.20. Representación esquemática de la celda utilizada en los experimentos.	115
6.21. Mapas de velocidad en la celda de disco rotante para velocidades de rotación de 5 rps y 15 rps.	116
6.22. Cálculos CFD de la velocidad para la celda de disco rotante.	117
6.23. Velocidad adimensional a lo largo del eje central para dos valores de número de Reynolds.	118
6.24. Velocidad adimensional a lo largo del eje central para dos valores de número de Reynolds en la vecindad del electrodo rotante.	119
6.25. Secuencia de pulsos RARE y FLIESSEN.	121
6.26. Fases acumuladas por velocidad debido a la presencia de gradientes.	124
6.27. Efecto del desplazamiento de las partículas en la codificación de las imágenes.	126
6.28. Efecto del desplazamiento de las partículas en la codificación de la velocidad.	128
6.29. Efecto del desplazamiento de las partículas en la intensidad de la señal.	129
6.30. Comparaciones entre diferentes métodos para adquirir el espacio \vec{k}	130
6.31. Comparaciones entre los métodos de 4 y 8 pasos para adquirir el espacio \vec{k}	131
6.32. Representación esquemática del sistema de cilindros co-rotantes.	132
6.33. Mediciones y simulaciones de la señal en el centro del espacio \vec{k}	134

6.34. Mapas de velocidad de los cilindros co-rotantes utilizando la secuencia FLIESSEN.	136
6.35. Velocidades dentro del aneurisma adquiridas utilizando la secuencia FLIESSEN sin desviador de flujo.	137
6.36. Velocidades dentro del aneurisma adquiridas utilizando la secuencia FLIESSEN con desviador de flujo.	138
6.37. Secuencia de pulsos EPI.	140
6.38. Mapas de velocidad del sistema de cilindros co-rotantes obtenidos con la secuencia EPI.	141
6.39. Perfiles de velocidad 1D obtenidos a lo largo del tren utilizando la secuencia EPI.	142
6.40. Simulaciones y mediciones del comportamiento del fluido durante el encendido de las rotaciones.	143
6.41. Simulaciones y mediciones del comportamiento del fluido durante el apagado de las rotaciones.	143

Glosario

BS	Bottom Slice	MOUSE	MOBILE Universal Surface Explorer
BT	BreakThrough	MRI	Magnetic Resonance Imaging
CFD	Computational Fluid Dynamics	PF	Posición del Frente
DCP	Desconexión del Clúster Principal	PRF	Período de Retroceso del Frente de secado
DDIF	Decay due to Diffusion in the Internal Field	PSI	Período de Secado Inicial
DF	Desviador de Flujo	PTC	Período de Tasa Constante
EPI	Echo Planar Imaging	PTD	Período de Tasa Decreciente
FFC	Fast Field Cycling	RARE	Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement
FFT	Fast Fourier Transform	RDE	Rotating Disk Electrode
FLIESSEN	FLow Imaging Employing Single-Shot ENcoding	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
FOV	Field Of View	RMTD	Reorientation Mediated by Translation Displacements
		SL	Saturación de Líquido
		SSn	Saturación Superficial normalizada
		TIL	Transformada Inversa de Laplace
		TS	Top Slice
		TTL	Transistor-Transistor Logic

Capítulo 1

Introducción

Los materiales porosos están presentes en la vida diaria, ya sea desde materiales naturales como rocas, madera y nieve, materiales hechos por el hombre como concreto y productos alimenticios, hasta tejidos biológicos como huesos y pulmones. La estructura porosa, incluyendo tamaños de poro, conectividad y heterogeneidad espacial son a menudo los factores más importantes a la hora de determinar las funciones de los materiales. Por ejemplo, los tamaños de poro y su conectividad en las rocas son esenciales para el flujo de petróleo crudo y el movimiento de agua en acuíferos. Los huesos en animales y humanos son también porosos, en particular los huesos esponjosos. Su estructura interna contribuye a la fuerza mecánica y la pérdida de tal estructura como también la reducción en la masa del hueso, puede llevar a la fractura y la deformación. La morfología de un material poroso determina sus características de transporte y por lo tanto su eficiencia en la catálisis, el diseño de pilas de combustible, desarrollo de baterías y electrodos, la ciencia de separación, o la extracción selectiva de gas y el almacenamiento. Por ejemplo, el transporte de masa desde y hacia los sitios superficiales activos en microporos y mesoporos suele ser puramente difusivo y pueden limitar las velocidades de reacción en la catálisis. Las relaciones cuantitativas entre la morfología de un material poroso y sus propiedades tanto locales como globales son importantes en diferentes áreas de investigación, abordando así escalas de longitud características de nanómetros, como con nanopartículas de catalizadores [1] hasta en campos del medio ambiente como por ejemplo en la ciencia del suelo [2].

Un gran conjunto de técnicas experimentales han sido desarrolladas para la caracterización morfológica de materiales porosos. En la Fig. 1.1 se recopila un conjunto de técnicas las cuales brindan información en distintas escalas, desde los nanómetros hasta decenas de micrómetros [3]. Existe un conjunto de técnicas ampliamente utilizadas para la medición de características microestructurales promedio, es decir, estas técnicas no brindan información detallada acerca de estructuras locales. La porosimetría y el *scattering* representan técnicas indirectas las cuales recaen en un modelo para producir estimaciones de propiedades microestructurales a partir de cantidades fácilmente medibles. Por ejemplo, en el caso de porosimetría de intrusión de mercurio se mide la presión necesaria para que el mercurio entre a los diferentes poros, y a partir de la presión externa necesaria que

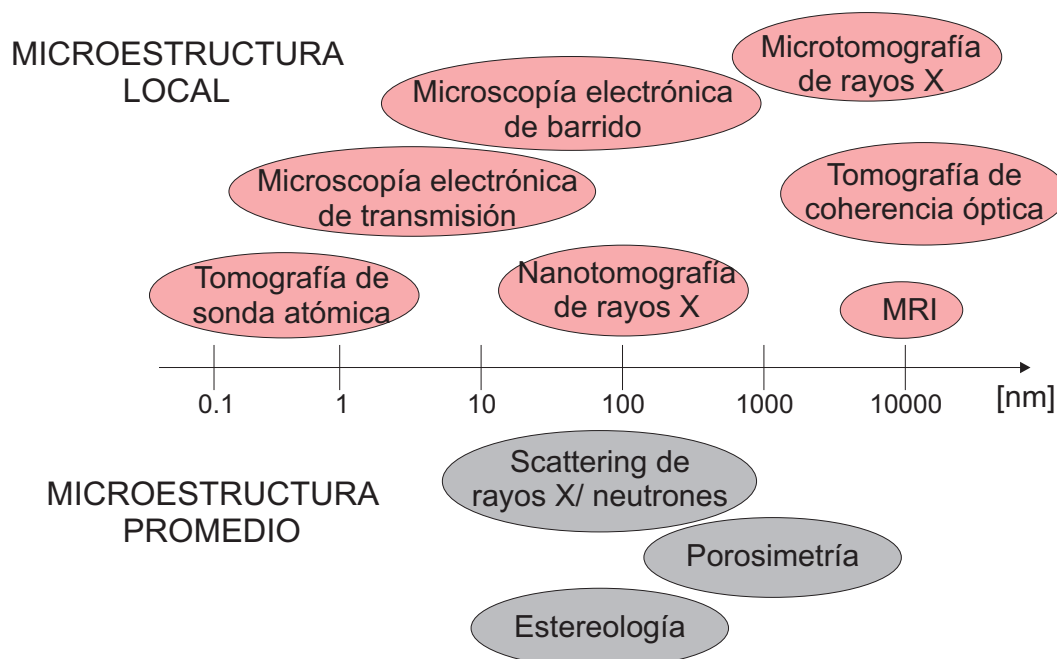


Figura 1.1: Resumen de técnicas que brindan información tanto local como promedio de materiales porosos. La resolución de cada técnica es mostrada en un rango aproximado.

debe aplicarse, se infieren las propiedades del poro. Otro ejemplo es la estereología, que involucra la estimación de propiedades del sistema poroso a partir de las características de imágenes de secciones transversales del material. Con estas técnicas es posible obtener información en el orden de las decenas de nanómetros hasta micrómetros. La porosimetría de intrusión de mercurio es una técnica comúnmente utilizada que brinda una buena estimación de la distribución de poros pero presenta la desventaja que altas presiones deben aplicarse sobre el material, produciendo su deformación o ruptura.

Durante la última década, las técnicas tridimensionales para la caracterización directa de la microestructura local en materiales, se han vuelto cada vez más accesibles. Estas técnicas son capaces de medir tanto en la escala del micrómetro, por ejemplo: la tomografía de coherencia óptica, imagen de resonancia magnética y microtomografía de rayos X; como en la escala del nanómetro: nanotomografías de rayos X, microscopía electrónica de barrido y transmisión y tomografía de sonda atómica. De esta manera, es posible obtener información detallada con una excelente resolución espacial. La mayoría de estas técnicas que permiten obtener información en la escala nanométrica, recaen en métodos tomográficos, los cuales son métodos cuantitativos para determinar la estructura interior de un objeto, correlacionando la radiación atenuada por el objeto en sus tres dimensiones. En algunos casos, por ejemplo la microscopía, a pesar de tener excelente resolución espacial, las altas energías pueden dañar la muestra, al igual que los métodos que involucran rayos X. Por otro lado, debido a los protocolos necesarios, la información que se obtiene es de la muestra seca. Estas técnicas son ampliamente utilizadas en el estudio de sistemas

inorgánicos los cuales no se ven afectados cuando son embebidos en diferentes solventes. En esta tesis se ha estudiado una familia de polímeros porosos los cuales sufren deformaciones cuando se los embebe en agua y la mayoría de sus aplicaciones los utilizan en estado parcialmente o completamente saturados. Es por ello que se requiere caracterizarlos en el mismo estado en el que serán utilizados. A pesar de que la resolución espacial no es la óptima, las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) son adecuadas para el estudio de ese tipo de sistemas ya que permite obtener información del material en el mismo estado en el que será utilizado.

En la década de 1940, Purcell [4] y casi simultáneamente Bloch [5], mostraron que ciertos núcleos pueden absorber y subsecuentemente emitir energía de radiofrecuencia cuando se los ubica en un campo magnético. Estas fueron las primeras observaciones del fenómeno conocido como RMN que se ha convertido en una técnica estándar para el análisis químico, y en 1952 Purcell y Bloch ganaron el premio Nobel de Física por este descubrimiento. Años más tarde, en la década de 1970, Richard Ernst contribuyó al desarrollo de la Transformada de Fourier en la espectroscopía de RMN y el subsecuente desarrollo de las técnicas multi-dimensionales de RMN [6], por esta contribución, en 1991 ganó el premio Nobel de Química. La RMN resulta ser una herramienta de caracterización indirecta muy utilizada tanto en medicina como en la industria del petróleo debido a su carácter de no invasiva y no destructiva. Desde que fue propuesto en la década de 1980 [7, 8], la relajación longitudinal T_1 y la transversal T_2 , han sido extensamente utilizadas para determinar el cociente superficie/volumen de materiales porosos.

Materiales basados en polímeros con escalas características morfológicas de micrones y submicrones se utilizan intensivamente debido a su bajo costo y su superficie químicamente flexible [9, 10]. Hoy en día se pueden preparar redes poliméricas porosas con una estructura jerarquía de micro, meso y macro dominios espaciales [11, 12, 13]. Los sistemas poliméricos macroporosos que tienen una estructura bien definida aún en el estado seco, tienen un amplio rango de aplicaciones, ya sea desde soporte para catalizadores [14], inmovilización de enzimas [15], columnas HPLC [16], liberación de sustancias o adsorbentes [17], entre muchas otras. Su estructura porosa mejora la difusión de diferentes solutos a través de la red polimérica [18]. Como estas redes tienen propiedades particulares tal como alto grado de entrecruzamiento y una estructura rígida tanto en el estado seco como hinchado, el estudio de sus condiciones de síntesis es por lo tanto, de considerable interés. Acorde con la literatura [19], se sabe que las reacciones de entrecruzamiento y separación de fase toman lugar durante el proceso de copolimerización. Una de las características de este fenómeno es la formación de una estructura porosa, la cual depende del tipo y concentración de diluyentes y monómeros utilizados como así también de la temperatura [20] y velocidad de agitación [21]. En la mayoría de los casos, la utilidad del sistema poroso es una función sensitiva del diámetro de los poros internos, su distribución [22] y morfología [23]. Dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas en la polimerización en suspensión, se pueden obtener redes macroporosas y expandidas como una consecuencia de la separación de fase antes o después del punto gel [24]. Cuando la cantidad de entrecruzante es baja las redes resultantes son expandibles tipo gel y se pueden utilizar como sensores de temperatura, pH, fuerza iónica o geles de electroforesis y para la implementación en

pañales. Si la cantidad de entrecruzante es alta se forman redes poliméricas porosas que se utilizan como soporte de catalizadores, cromatográficos y resinas de intercambio iónico entre otros. Debido a su estructura porosa, diferentes solventes pueden difundir a través de la red polimérica y, dependiendo de la interacción entre el líquido y la matriz, ésta puede ser hinchada. Tanto el grado de entrecruzamiento como las interacciones entre la matriz y el líquido circundante pueden regular el grado de hinchamiento.

En esta tesis se utilizaron principalmente redes poliméricas macroporosas sintetizadas en el laboratorio de la Dra. Miriam Strumia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, por el Dr. César Gómez. Previamente se ha reportado la síntesis de redes heterogéneas obtenidas con diferente grado de entrecruzamiento por polimerización en suspensión de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) variando también la velocidad de rotación [25]. Ya se sabe que las condiciones de síntesis utilizadas en la polimerización influyen en la porosidad y en el área de superficie de las redes [26] y también se ha estudiado el desempeño en la adsorción de albúmina de suero bovino [27]. Debido a las características hidrofílicas de estas redes poliméricas, el agua no solo difunde en el sistema poroso sino que también hincha la red, lo cual modifica su estructura porosa. Como las propiedades estructurales de las muestras pueden diferir del estado seco al mojado, el estudio en ambas condiciones debe ser realizado.

Con las técnicas de RMN es posible obtener información de los poros a través de las propiedades de fluidos confinados o fluyendo por los mismos. Existe una gran variedad de métodos adecuados para obtener información sobre los sistemas, los cuales son ampliamente utilizados en el estudio de medios porosos inorgánicos pero que no han sido explorados en el estudio de materiales orgánicos. En esta tesis se implementaron diferentes métodos para la caracterización de sistemas poliméricos macroporosos. Cuando un material poroso es ubicado en presencia de un campo magnético externo, surgen gradientes internos debido a la diferencia en las susceptibilidades entre la matriz sólida y el líquido circundante. Dichos gradientes son proporcionales al campo magnético aplicado y por lo tanto serán más intensos en la dirección del campo. Monitoreando la difusión de las moléculas del líquido en presencia de tales gradientes y midiendo el decaimiento de la señal es posible obtener información del tamaño del poro. Dicho experimento fue propuesto por Y.Q. Song en el año 2000 [28] y la secuencia fue denominada DDIF (Decay due to Diffusion in the Internal Field). A partir de estos decaimientos y por medio de la Transformada Inversa de Laplace [29] es posible discriminar los diferentes entornos y así obtener la distribución de tamaños de poro en un sistema poroso. Por otro lado, existe una gran variedad de técnicas adecuadas para obtener información sobre los sistemas, por ejemplo, en los experimentos de relajación transversal las fuentes de relajación tales como la difusión dentro de los poros o la relajación inducida por las restricciones de movilidad de los líquidos cerca de las paredes, son extremadamente útiles en la determinación de propiedades tanto estructurales como funcionales [7, 8, 30].

En la mayoría de las aplicaciones, la arquitectura del material poroso como también el fluido contenido en él, pueden ser optimizados para alcanzar mayores rendimientos. Como es de esperar, la estructura y la conectividad de los poros juegan un rol fundamental en la

dinámica que puede experimentar un fluido en confinamiento. Asimismo, el fluido en los poros puede estar estancado, como por ejemplo agua y petróleo en un reservorio, o puede fluir a través del sistema poroso. Entre los múltiples eventos que toman lugar cuando la fase líquida fluye, el proceso de secado en materiales orgánicos porosos es uno de los más interesantes. La dinámica del transporte de un líquido durante su evaporación de un material poroso depende de varios factores, entre los cuales están el tamaño promedio y la distribución de los poros, las interacciones físico-químicas entre el líquido y la matriz sólida y las condiciones del ambiente externo entre muchas otras. Adicionalmente, algunos materiales orgánicos porosos pueden también contraerse durante la evaporación del líquido lo cual lleva a una variable adicional para su estudio. Existen diferentes enfoques para estudiar la evaporación de un líquido en un medio poroso. En primer lugar se puede estudiar utilizando técnicas de relaxometría de RMN en campos homogéneos monitoreando el comportamiento de los líquidos dentro de los diferentes poros presentes durante la evaporación y el deshinchamiento. Dado que el secado de un material polimérico con estructura jerárquica de poros se produce también de manera jerárquica, se puede esperar que este evento tome lugar de manera anisotrópica ya que la tasa de evaporación es una función de la evaporación superficial principalmente de la capa expuesta al aire. Para ello se pueden estudiar diferentes porciones de la muestra utilizando un sensor unilateral NMR-MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer) [31] para excitar y detectar la señal de RMN proveniente de un volumen sensitivo paralelo a la superficie del dispositivo. La finalidad de utilizar este equipo en esta tesis es analizar la evaporación de agua en las mismas matrices poliméricas porosas para entender los distintos fenómenos dinámicos que toman lugar durante el proceso de evaporación. Combinando ambos enfoques se puede analizar la influencia de la estructura porosa sobre la distribución de agua dentro de los poros durante el secado.

Otro ejemplo de fluidos en movimiento, al igual que la evaporación, es el desplazamiento de fluidos inmiscibles en un medio poroso, como por ejemplo la recuperación de petróleo crudo o la contaminación de una fase no acuosa en las aguas subterráneas. El estudio del mecanismo de migración de un fluido es importante para estudiar y entender tales procesos. Existen diferentes métodos para codificar las distribuciones de flujo, entre los más populares se encuentran la Velocimetría de Imágenes de Partículas (PIV: Particle Imaging Velocimetry) [32], Anemometría Láser Doppler (LDA: Laser Doppler Anemometry) [33] y ultrasonido [34]. Estas técnicas poseen una gran resolución temporal pero presentan algunas desventajas como la necesidad del uso de partículas trazadoras o agentes de contraste que pueden alterar el patrón de flujo. Por otro lado, solo se pueden aplicar a medios ópticamente transparentes.

En 1973 Lauterbur [35] y Mansfield y Grannell [36, 37] 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 ganaron en 2003 el premio Nobel de Medicina. Las imágenes de resonancia magnética y la codificación de flujo junto con la adquisición de una imagen, son métodos no destructivos

que permiten monitorear el flujo a través de diferentes sistemas [38].

La ventaja de codificar velocidad por MRI es que no necesita ninguna alteración del flujo ya que solo utiliza la señal proveniente de los núcleos ^1H del fluido, y se pueden utilizar medios no transparentes como por ejemplo la sangre, lo cual es una ventaja sobre los métodos ópticos. Por lo tanto MRI es un método ideal ya que es no invasivo y permite medir flujo sin alteraciones [39]. Además, es sensible a parámetros asociados con movilidad molecular o densidad, lo cual no se puede distinguir utilizando otras técnicas [30]. En aplicaciones clínicas, MRI es un método estándar que ha atraído gran interés en diagnósticos neurovasculares debido a su condición de no invasivo. Las principales desventajas de MRI son la escasa sensibilidad y los largos tiempos de adquisición.

Dependiendo de las escalas en las cuales varía la dinámica del fluido se utilizan diferentes esquemas de adquisición. En esta tesis se implementan secuencias estándar basadas en el eco de espín [40] con las cuales se obtiene una buena resolución espacial pero no así temporal, debido a sus largos tiempos de adquisición. Dichas secuencias son ideales si el sistema que se quiere estudiar es estable en el tiempo ya que son eficientes y robustas. Si la dinámica del fluido varía en el rango de los segundos, esquemas de adquisición rápida son requeridos donde la resolución espacial se ve disminuida [41]. Finalmente, si el sistema que se quiere estudiar varía rápidamente con el tiempo es necesario implementar secuencias ultra-rápidas [42] con las cuales se puede obtener una resolución temporal del orden de los milisegundos, aunque la resolución espacial es baja. Con este conjunto de técnicas es posible explorar un rango amplio de dinámicas de fluidos.

En esta tesis se implementaron técnicas de RMN comúnmente utilizadas en el estudio de sistemas inorgánicos, para la caracterización morfológica y funcional de una familia de polímeros porosos. Se estudia la dependencia de las propiedades de los sistemas porosos de diferentes condiciones de síntesis que modifican el grado de entrecruzamiento. Por otro lado, estudiando la evaporación de distintos solventes embebidos en un medio poroso, se puede obtener información de la relación entre la dinámica de secado con la estructura porosa, como así también de la interconectividad de las diferentes cavidades. En relación al estudio de dinámica de fluidos, se implementaron diferentes secuencias de pulsos que brindan información de la dinámica en distintas escalas de tiempo. Dichas secuencias fueron mejoradas para optimizar la resolución espacial y temporal para poder ser aplicadas en un amplio rango de sistemas.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Conceptos básicos de RMN

A finales de 1945 un grupo de investigadores de la Universidad de Harvard encabezado por Purcell [4] y casi simultáneamente otro grupo encabezado por Bloch [5], mostraron que ciertos núcleos pueden absorber y subsecuentemente emitir energía de radiofrecuencia cuando se los ubica en un campo magnético. Estas fueron las primeras observaciones del fenómeno conocido como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) que hoy en día se ha convertido en una técnica estándar para el análisis químico, y en 1952 Purcell y Bloch ganaron el premio Nobel de Física por este descubrimiento. Años más tarde, en la década de 1970, Richard Ernst contribuyó al desarrollo de la Transformada de Fourier en la espectroscopía de RMN y el subsecuente desarrollo de las técnicas multi-dimensionales de RMN [6], por esta contribución, en 1991 ganó el premio Nobel de Química. En 1973 Lauterbur [35] y Mansfield y Grannell [36, 37] 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, que en la actualidad se han convertido en uno de los métodos de diagnóstico médico más utilizados. Por este descubrimiento, Lauterbur y Mansfield ganaron en 2003 el premio Nobel de Medicina.

En este capítulo se encuentra un breve resumen de los conceptos básicos de la RMN que serán utilizados en los siguientes capítulos. La RMN está basada sobre una propiedad cuántica de los núcleos denominada *espín*. El espín \vec{I} es el momento angular intrínseco de las partículas elementales, y en los núcleos resulta ser la suma de los espines de sus partículas constituyentes. Cada núcleo con un espín distinto de cero posee un momento magnético $\vec{\mu}$, el cual está dado por

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

donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ es la constante de Planck y γ es la razón giromagnética, un escalar que es característico del núcleo que se está estudiando.

Como es sabido, el comportamiento de un sistema de espines es descrito por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -i\hbar\mathcal{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

donde la evolución del estado $|\Psi(t)\rangle$ está determinada por el operador Hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$, el cual describe la energía del sistema. Para un núcleo en un campo magnético estático las principales interacciones de espín pueden ser expresadas en función de los siguientes términos:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q, \quad (2.3)$$

donde las interacciones que entran en juego pueden ser tanto internas como externas. Las principales interacciones externas son: \mathcal{H}_z que es la interacción Zeeman con el campo magnético externo aplicado y \mathcal{H}_{rf} que es la interacción con el campo de radio frecuencia (rf). Las internas son propias del sistema que esté bajo estudio, \mathcal{H}_D es el acoplamiento dipolo-dipolo entre espines, \mathcal{H}_{CS} la interacción debida al corrimiento químico, \mathcal{H}_J el acoplamiento indirecto espín-espín, el cual es logrado por los espines electrónicos y \mathcal{H}_Q el acoplamiento cuadrupolar [43].

2.1.1. Interacciones externas de espín

Cuando los espines son ubicados en un campo magnético externo \vec{B}_0 , éstos se alinean con el mismo, con lo cual la energía es igual a

$$E = \mathcal{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \vec{B}_0. \quad (2.4)$$

De aquí en adelante supondremos que el campo magnético está siempre orientado según la dirección z del sistema de referencia de laboratorio, con lo cual el Hamiltoniano queda escrito como:

$$\mathcal{H}_z = -\gamma\hbar B_0 I_z, \quad (2.5)$$

con los siguientes autovalores de energía:

$$E_m = -\gamma m \hbar B_0, \quad (2.6)$$

donde m es el número cuántico magnético, el cual toma valores tales que $|m| \leq I$. Para núcleos con $I = 1/2$ dos niveles de energía son permitidos, con una diferencia de energía ΔE , la cual puede ser asociada a una frecuencia ω_0 :

$$\Delta E = \hbar\omega_0. \quad (2.7)$$

La frecuencia ω_0 , denominada frecuencia de Larmor, está dada por $\omega_0 = \gamma B_0$ y determina la frecuencia de resonancia de un espín en un cierto campo magnético. Esto también puede ser entendido como la frecuencia de precesión del momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ alrededor de la dirección del campo magnético \vec{B}_0 .

Para producir transiciones de algún estado inicial a otro final se aplica un campo de rf \vec{B}_{rf} perpendicular al eje del campo estático, cuya magnitud oscila a una frecuencia ω

$$\vec{B}_{rf}(t) = B_1 (\cos(\omega t)\hat{x} + \sin(\omega t)\hat{y}), \quad (2.8)$$

donde la amplitud máxima del campo de rf está denotada por B_1 . Con esta expresión, el Hamiltoniano debido a la interacción de rf puede ser escrito como

$$\mathcal{H}_{rf} \approx -\gamma\hbar B_1 [\cos(\omega t)I_x + \sin(\omega t)I_y]. \quad (2.9)$$

Estos campos son la principal interacción entre el usuario y el sistema bajo estudio ya que la aplicación de campos de rf durante un cierto lapso de tiempo permite sacar al sistema de espines del equilibrio y se puede detectar la respuesta del mismo. La forma en la que el sistema vuelve a estar en equilibrio termodinámico con el campo externo aplicado, brindará información propia del sistema que se está estudiando. En general estos campos se aplican en forma pulsada variando la duración y la amplitud, y se observa la posterior respuesta del sistema.

2.1.2. El sistema rotante

El sistema rotante es una representación matemática que facilita el trabajo con las ecuaciones de movimiento de los espines en presencia del campo estático y del campo de rf. En presencia del campo de rf, el Hamiltoniano de espín es dependiente del tiempo. Para evitar esta dificultad, se hace un cambio de coordenadas y se pasa del sistema de referencia de laboratorio a un sistema de referencia rotante cuya frecuencia de rotación es ω en torno a \vec{B}_0 . En este nuevo sistema se logra que el campo \vec{B}_{rf} parezca estacionario, es decir, sea independiente del tiempo.

2.2. Tiempos de relajación

Cuando un sistema es perturbado llevándolo fuera de su posición de equilibrio éste retornará a su estado inicial. Dicho proceso es conocido como relajación. La relajación es una forma directa de entender los procesos dinámicos a un nivel molecular ya que los tiempos característicos con los cuales se vuelve al equilibrio dan información esencial del sistema, por lo tanto, conocer estos mecanismos y escalas de tiempo permite un buen entendimiento del sistema deseado.

Existen dos tiempos de relajación característicos de un sistema que son denominados tiempo de relajación espín-red o longitudinal T_1 , y el tiempo de relajación espín-espín o transversal T_2 . A continuación se darán detalles propios de cada uno de los tiempos de relajación para comprender qué tipo de información se puede obtener a partir de ellos.

2.2.1. Relajación espín-red o Longitudinal

El efecto de un pulso de rf es perturbar el sistema de espines desde su estado de posición de equilibrio. El tiempo en el que el equilibrio será recuperado es un proceso conocido

como relajación espín-red. Como el nombre lo indica, el proceso involucra un intercambio de energía entre el sistema de espín y el reservorio térmico circundante, el cual es conocido como “red”, con el que se encuentra en equilibrio. El equilibrio está caracterizado por un estado de polarización con magnetización M_0 a lo largo del campo magnético longitudinal \vec{B}_0 , es por ello el nombre de relajación longitudinal. La descripción fenomenológica de este proceso está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dM_z}{dt} = - (M_z - M_z^0) / T_1. \quad (2.10)$$

De esta ecuación se puede ver que el cambio de M_z es proporcional a la desviación de M_z de su valor de equilibrio, M_z^0 . Si $M_z = M_z^0$, lo que significa que el sistema se encuentra en equilibrio, el lado derecho de la ecuación es cero como así también el cambio de la magnetización, por lo tanto, el sistema sigue en equilibrio. Pero por otro lado, si M_z se desvía de M_z^0 , habrá un cambio en la magnetización que la llevará otra vez al equilibrio. Pasado el tiempo suficiente, $M_z = M_z^0$ y la constante de tiempo que define este proceso es el tiempo de relajación espín-red o longitudinal, conocido como T_1 . A temperatura ambiente este tiempo puede tomar valores desde unos pocos milisegundos hasta varios segundos para ^1H en materiales dieléctricos.

La constante de relajación T_1 puede ser cuantificada utilizando una variedad de métodos, los cuales han sido bien resumidos por Fukushima y Roeder [44]. Una de las secuencias de pulsos más comunes y que ha sido utilizada en esta tesis es la *Inversión - Recuperación* cuya secuencia de pulsos se puede ver en la Fig. 2.1. El pulso de 180° invierte la magnetización que inicialmente se encontraba alineada con el campo a lo largo del eje z (flecha roja), al eje $-z$ (flecha celeste). Si el tiempo τ es muy corto, al final de este período la magnetización no ha cambiado, y el pulso de 90° lleva la magnetización al plano donde será adquirida teniendo signo negativo. A medida que τ aumenta, la relajación toma lugar y la magnetización sobre el eje $-z$ va disminuyendo hasta cero, esto resulta en una línea negativa pero cuyo tamaño va decreciendo. Luego de ello, aumentando aún más τ , la magnetización comienza a crecer a lo largo del eje z positivo y da lugar a un espectro positivo. Así, adquiriendo los espectros para diferentes valores de τ se puede ver cómo la magnetización va creciendo exponencialmente con el tiempo característico T_1 :

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{-t/T_1}). \quad (2.11)$$

Para tiempos cortos la magnetización en z es $M_z = -M_0$ mientras que si se deja relajar el tiempo suficiente ésta ya retorna al equilibrio $M_z = M_0$. Antes de cada experimento, es importante que toda la magnetización longitudinal haya retornado al equilibrio, por lo que, acorde al comportamiento exponencial, un tiempo de $5T_1$ se considera suficiente.

Una característica interesante de esta técnica es que T_1 puede ser obtenido a partir de una medición de un solo punto, que corresponde al tiempo para el cual la señal cambia de su valor negativo a positivo, es decir $M_z(\tau) = 0$. Para este punto, la Ec. 2.11 da $T_1 = 1.443\tau$ y este método proporciona una buena estimación de T_1 . Es importante notar que este método forma la base de la técnica de supresión de señal, donde la magnetización de un cierto núcleo puede ser saturada aplicando un pulso de 180° a un tiempo $0.6931T_1$

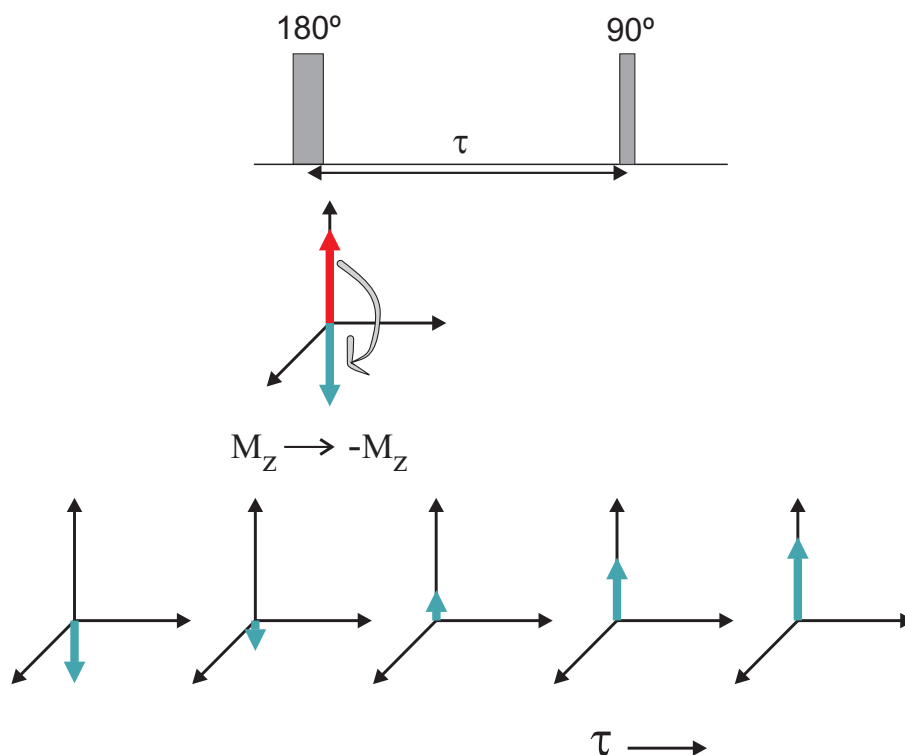


Figura 2.1: Secuencia de pulsos de RMN inversión-recuperación para medir el tiempo de relajación T_1 . El primer pulso de 180° rota la magnetización al eje $-z$ y, adquiriendo la magnetización luego del pulso de 90° para diferentes tiempos τ , se puede obtener la curva exponencial que crece con el tiempo característico T_1 .

antes de la secuencia que se quiera medir. Este método es muy utilizado en imágenes clínicas para saturar la señal proveniente del tejido adiposo.

La relajación espín-red está relacionada con los movimientos moleculares dentro de la muestra, es decir, el movimiento de cada espín individual que genera un campo magnético local que interactúa con los espines vecinos. Por esta razón, T_1 decrece cuando se aumentan estos movimientos y por lo tanto decrece cuando, por ejemplo, aumenta la temperatura. Por otro lado, si se introducen partículas paramagnéticas al sistema, el valor de T_1 también decrece ya que éstas generan fuertes campos magnéticos bien localizados durante los movimientos moleculares.

Formalmente, Hebel y Slichter [45] mostraron que la tasa de relajación espín-red puede ser escrita como:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{nm} W_{nm} (E_n - E_m)^2}{\sum_n E_n^2}, \quad (2.12)$$

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

[46]:

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma^4 \hbar^2 \frac{3}{2} I(I+1) [J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)]. \quad (2.13)$$

Para apreciar el significado físico de esta ecuación, es útil evaluarla para un modelo simple de difusión rotacional isotrópico, el cual es una buena representación de las fluctuaciones de las interacciones dipolares que ocurren en la mayoría de los líquidos [30]. En este caso $J^{(q)}$ están dadas por [46]:

$$\begin{aligned} J^{(1)}(\omega) &= \frac{4}{15r_{ij}^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \\ J^{(2)}(\omega) &= \frac{16}{15r_{ij}^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde τ_c es el tiempo de correlación rotacional. Esta descripción es sumamente útil en los experimentos que se muestran en la sección 4.4.2 para relacionar los valores obtenidos para los tiempos de relajación, con los tiempos de residencia de una molécula sobre la superficie.

2.2.2. Relajación espín-espín o Transversal

La relajación transversal, la cual está caracterizada por la constante de tiempo T_2 , es el proceso por el cual los espines nucleares vuelven al equilibrio térmico debido a interacciones entre ellos mismos. Es por ello que también se conoce como relajación espín-espín. Esta relajación, a diferencia de la longitudinal, es sensible a términos de interacciones que causan un desfase en los espines. Esto hace que este tiempo T_2 sea excesivamente rápido en comparación con T_1 cuando las interacciones entre los espines nucleares fluctúan muy lentamente como en el caso de los sólidos o macromoléculas muy rígidas y así $T_2 \leq T_1$. Por otro lado, para líquidos isotrópicos $T_1 = T_2$. La descripción fenomenológica de este proceso se puede escribir como

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2.15)$$

cuya solución es:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)e^{-t/T_2}. \quad (2.16)$$

Cabe mencionar que esta descripción exponencial solo se aplica en el caso en el que los términos de interacciones responsables para la relajación transversal son débiles. Este régimen es conocido como teoría de Bloembergen, Purcell y Pound (BPP) [47], una suposición cierta para los espines residentes en moléculas de estado líquido. Para sólidos y macromoléculas que experimentan movimientos muy lentos, el decaimiento es más complicado, ya que las interacciones internas descritas por la Ec. 2.16 se tornan más relevantes.

Una fuente adicional de desfase para T_2 son las inhomogeneidades de campo ya que en la práctica es difícil y casi imposible obtener campos \vec{B}_0 perfectamente homogéneos, y

así, los espines en diferentes posiciones espaciales estarán sujetos a diferentes frecuencias de Larmor. Se puede identificar una constante de tiempo T_2' con la razón de decaimiento debido a las inhomogeneidades de \vec{B}_0 , y por lo tanto el desfase total se puede definir como:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_2}. \quad (2.17)$$

Para un campo homogéneo, T_2^* se aproxima a T_2 . El decaimiento T_2^* puede ser estimado del ancho de línea en el dominio de las frecuencias como se mencionará más adelante, ya que este factor es el que genera una distribución de frecuencias. T_2^* se puede calcular mediante:

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Delta\nu} \quad (2.18)$$

donde $\Delta\nu$ es el ancho del espectro a la mitad de la altura. Otras técnicas para medir T_2 se discuten en las próximas secciones.

Los tiempos T_1 y T_2 caracterizan diferentes procesos y por lo tanto se espera que $T_1 \neq T_2$. De hecho, en sólidos donde los movimientos moleculares son fuertemente restringidos $T_1 > T_2$. Por el contrario, en líquidos y soluciones con rápidos movimientos moleculares, que es el caso de los sistemas estudiados en esta tesis, estos tiempos de relajación son muy similares, $T_1 = T_2$. En líquidos confinados en sistemas porosos se verá que T_1 y T_2 brindan información sobre tamaños de poro e interacciones del líquido con la superficie que lo contiene.

2.3. FID: Free Induction Decay y espectros de RMN

El experimento más simple de RMN es la detección de una FID: Free Induction Decay; la magnetización en equilibrio con el campo magnético \vec{M}_0 en la dirección z es rotada al plano xy con la aplicación de un pulso de rf a lo largo del eje y con un ángulo θ que se define como $\theta = \gamma B_1 t_p$. Tanto la duración del pulso t_p como su amplitud B_1 deben ser elegidas tal que el ángulo de rotación sea el deseado. En el caso de una FID $\theta=90^\circ$. Al finalizar el pulso, la magnetización \vec{M} comienza a realizar un movimiento de precesión alrededor del eje z con la frecuencia de Larmor ω_0 , e induce una corriente en la bobina de RMN, la cual es amplificada y detectada por el espectrómetro.

La señal detectada puede ser expresada como

$$\begin{aligned} M_{x'}(t) &= M_0 \sin(\theta) \cos(\Omega t) e^{-t/T_2^*} \\ M_{y'}(t) &= M_0 \sin(\theta) \sin(\Omega t) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (2.19)$$

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

La respuesta que se obtiene del espectrómetro es una señal en función del tiempo $s(t)$ como puede verse a la izquierda en la Fig. 2.2 donde $\theta = 90^\circ$ y el sistema se encuentra en

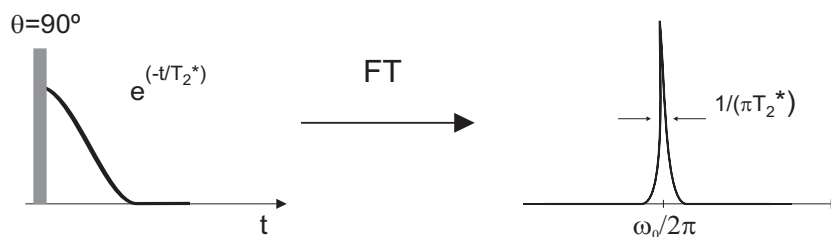


Figura 2.2: Secuencia de pulsos de RMN para detectar una FID. La señal detectada después del pulso de rf con un ángulo $\theta = 90^\circ$, decae con una función exponencial donde el tiempo de relajación se denota por T_2^* . El espectro se obtiene por medio de una Transformada de Fourier digital.

resonancia. El espectro de RMN $S(\omega)$ se puede obtener aplicando una Transformada de Fourier (FT) a la señal en función del tiempo:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.20)$$

por lo tanto el espectro revela las diferentes frecuencias ω que están contenidas en la FID.

En la práctica, las señales de RMN son digitalizadas por un número finito de puntos N en el dominio del tiempo que son adquiridos cada un intervalo llamado dwell-time (DW). Cuando los datos son digitalizados de esta manera, el ancho de banda de detección queda definido como la inversa del intervalo medido DW conocido como Bandwidth (BW). A su vez, la separación entre los puntos en el dominio de las frecuencias es $1/NDW$. Como la señal en función del tiempo es adquirida con un número finito de puntos, el espectro de RMN 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:

$$s(n/NDW) = \sum_{-N/2}^{N/2-1} S(mDW) \exp(-i2\pi mn/N), \quad (2.21)$$

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

En el panel derecho de la Fig. 2.2 se ve la parte real del espectro luego de aplicar una transformada de Fourier digital (FFT: Fast Fourier Transform), cuyo ancho a la mitad de la altura es $1/(\pi T_2^*)$.

2.4. Eco de Espín

Las inhomogeneidades de campo magnético provocan que los espines nucleares experimenten una precesión a diferentes frecuencias de Larmor dependiendo de la ubicación en la muestra, que es un efecto clave para los métodos de imágenes ya que se puede distinguir la región en la cual se encuentra cada espín. En los experimentos de RMN en

los cuales no se colocan adrede gradientes externos, las inhomogeneidades del campo de polarización resultan en una distribución de ΔB_0 . Si se aplica un pulso de 90° , luego de él la magnetización transversal se desfazará y se perderá la coherencia. En 1950 Erwin Hahn descubrió que esta pérdida de coherencia era reversible [40]. Si luego del pulso de excitación inicial de 90° se aplica otro de 180° separados por un tiempo τ , la señal se refocaliza al transcurrir un tiempo 2τ como se puede ver en la Fig. 2.3. Esta refocalización se conoce como *eco de espín*.

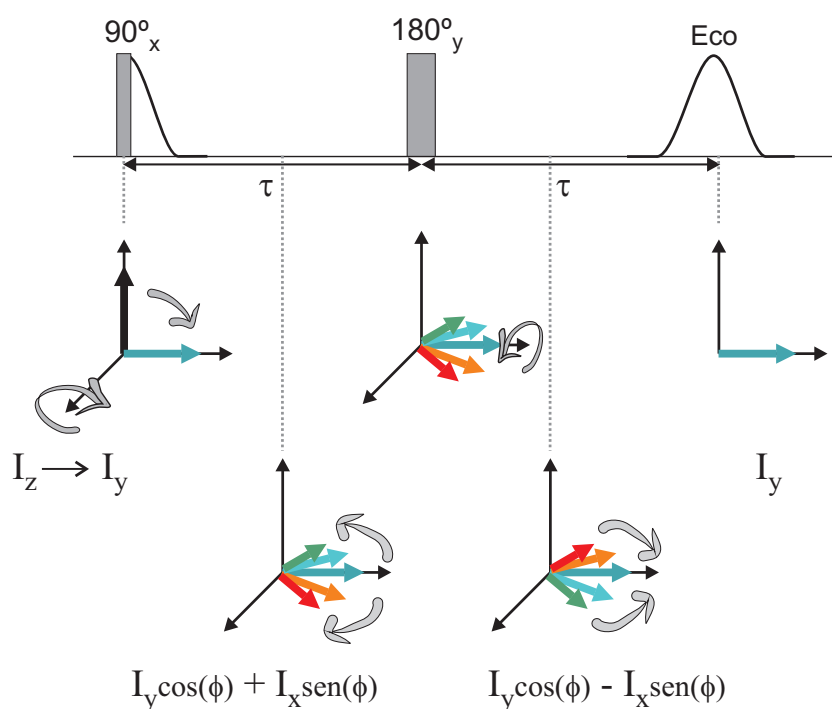


Figura 2.3: Secuencia de pulsos de un eco de espín y la correspondiente evolución de la magnetización. El pulso de 180° invierte la fase de cada espín por lo que una refocalización perfecta ocurre al tiempo $t = 2\tau$.

Una forma de describir el eco de espín es mediante la evolución de la magnetización. En equilibrio térmico el sistema tiene una polarización longitudinal con respecto al campo magnético aplicado, es decir, todos los espines de la muestra están alineados con el campo y su estado es proporcional a I_z . El primer pulso de rf, aplicado a lo largo del eje x corresponde al Hamiltoniano $-\gamma B_1 I_x$ el cual causa una rotación desde la posición de equilibrio I_z a I_y como se puede ver representado por flechas en la Fig. 2.3. Luego del pulso, la magnetización que está alineada con el eje y experimenta una precesión con diferentes frecuencias de Larmor debido a las inhomogeneidades de campo mencionadas anteriormente. De esta manera, la magnetización durante el tiempo τ tiene tanto componentes en x como en y : $I_y \cos(\phi) + I_x \sin(\phi)$ donde ϕ es la variación de fase debido a la precesión en el tiempo τ , es decir $\Delta\omega_0\tau$. El pulso de 180° , en este caso aplicado en y , invierte los términos de I_x pero deja inalterados los de I_y ya que el pulso se aplica

sobre el mismo eje (notar que los colores de las flechas se han invertido). Si el tiempo que se deja evolucionar los espines libremente antes de aplicar el pulso es τ , transcurrido ese mismo tiempo desde el segundo pulso, el desfase será nulo ya que cada espín ahora tiene un movimiento de precesión en la dirección opuesta, y por lo tanto se producirá una perfecta recuperación de la señal formando un eco. En el máximo del eco el desfase es completamente revertido y la fase ϕ es cero ya que ahí se completa el tiempo 2τ . La fase del pulso de 180° , es decir, la dirección en la cual se aplica, define el signo de la señal, en este caso, si se hubiese aplicado en x el eco resultaría con signo negativo.

En sistemas que solo experimentan Hamiltonianos Zeeman, la secuencia del eco de espín refocaliza todos los desfases debido a las inhomogeneidades como así también el corrimiento químico y otras interacciones heteronucleares de espines. Pero ciertas interacciones no se ven alteradas por el pulso de 180° y son las que modularán el eco, esta atenuación será debida a la relajación espín-espín. De hecho, esta secuencia puede ser utilizada para obtener dicho tiempo de relajación T_2 . Midiendo la intensidad de la magnetización $M_y(2\tau)$ para diferentes tiempos τ , el valor de T_2 se puede obtener de:

$$M_y(2\tau) = M_0 \exp(-2\tau/T_2). \quad (2.22)$$

Por otro lado, como se verá en el capítulo 6, esta secuencia es la base de las secuencias estándar de imágenes.

2.5. CPMG

Como se vio en la sección previa, el desfase debido a inhomogeneidades de campo se puede revertir al tiempo 2τ aplicando un pulso de 180° que revierta la precesión de los espines. Sin embargo, esa coherencia de fase recuperada es perdida luego de transcurrido un tiempo $t > 2\tau$. Sucesivas recuperaciones son posibles si en lugar de aplicar un solo pulso de 180° , se aplica un tren de pulsos como sugirieron Carr y Purcell en 1954 [48]. De esta manera se pueden aplicar sucesivos pulsos obteniendo así los correspondientes ecos. La fase con la que se aplican los pulsos de 180° es crucial, ya que si existen pequeños errores en los pulsos estos se puede acumular a lo largo del tren. Por ello, en 1958, Meiboom y Gill [49], modificaron el tren de pulsos para lograr una buena compensación. De estas dos contribuciones es que el nombre de esta secuencia fue elegido como CPMG: Carr-Purcell-Meiboom-Gill. En los subsiguientes ecos la intensidad decae y la envolvente de la señal está determinada por el valor de T_2 . De esta manera, con esta secuencia también es posible obtener el valor del tiempo de relajación transversal pero en un solo experimento, mientras que utilizando la secuencia del eco de espín, hay que repetir el experimento para cada tiempo τ . La secuencia estándar para medir T_2 es ilustrada en la Fig. 2.4. 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 el tiempo que separa a los pulsos de 180° .

La secuencia CPMG es la base de diferentes aplicaciones. Como se ve en el capítulo 4, donde se estudian líquidos confinados en un medio poroso, los tiempos de relajación de los líquidos se utilizan para obtener información de los poros que los contienen. Los tiempos

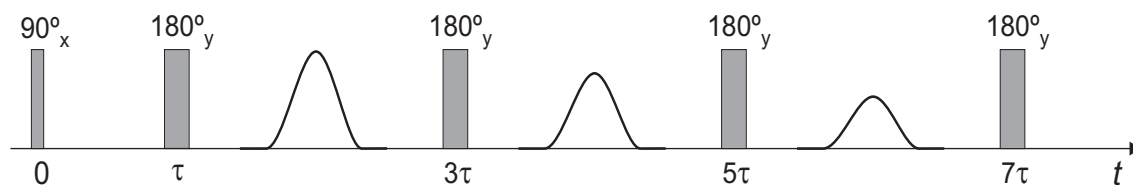


Figura 2.4: Secuencia de pulsos CPMG donde el primer pulso de 90° rota la magnetización al plano donde se desfazará debido a las inhomogeneidades. Mediante la aplicación de un tren de pulsos de 180° los desfases son revertidos y los diferentes ecos se forman a los tiempos $t = 2n\tau$.

de relajación tienen diferentes contribuciones como se ve en el capítulo 4, pero a primer orden se puede ver que: $T_i^{-1} \sim S/V$, donde S/V es el cociente superficie-volumen del poro que contiene al líquido. Por lo tanto, midiendo los tiempos de relajación de los líquidos se obtiene información del poro. Por otro lado, como se verá en el capítulo 6, la secuencia CPMG es la base de las secuencias de imágenes rápidas ya que se pueden utilizar los diferentes ecos de un mismo experimento, reduciendo así los tiempos de medición.

2.6. Eco estimulado

Un eco estimulado es formado luego de la aplicación de tres pulsos secuenciales de 90° . Como se puede ver en la Fig. 2.5, la magnetización es perturbada del equilibrio con un pulso de excitación de 90° después del cual la magnetización se desfaza en el plano transversal debido a las inhomogeneidades durante un tiempo τ . Con la aplicación de un pulso de 90° adicional, una componente de la magnetización es retornada a la dirección longitudinal en su estado desfazado. Como se vio en la discusión acerca del eco de espín, durante el tiempo τ la magnetización se desfaza teniendo componentes en las direcciones x e y , cuál de estas componentes será la almacenada en el eje z depende de la dirección en la que se aplique el segundo pulso de 90° . Como se ve en la Fig. 2.5, si el primer pulso es aplicado en la dirección y y el segundo en x , es decir, entre ellos hay una diferencia de 90° , la componente que se almacena es $I_z \sin(\phi)$ y se conoce como codificación seno. Si los primeros dos pulsos son aplicados en x la componente que se almacena es $I_z \cos(\phi)$ y es llamada codificación coseno. En esta tesis se ha utilizado la codificación seno ya que se ha encontrado que proporciona más información [50]. Durante el período de almacenamiento la magnetización solo experimenta relajación debido a T_1 lo cual puede ser muy útil en sistemas donde $T_1 \gg T_2$. Esta magnetización, que fue almacenada en el eje z , puede ser regresada al plano transversal por otro pulso de 90° . Como la magnetización fue almacenada en su estado de desfase debido al tiempo τ , luego del tercer pulso de 90° , cuando la magnetización vuelve al plano, ésta comenzará a refasarse y transcurrido el mismo tiempo τ se formará el *eco estimulado*.

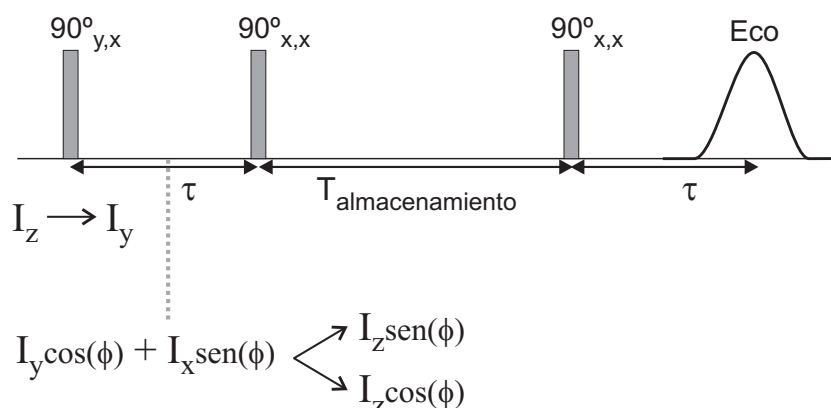


Figura 2.5: Secuencia de pulsos para formar un eco estimulado. La magnetización es perturbada del equilibrio con un pulso de excitación, después del cual la magnetización desfasa en el plano transversal debido a los inhomogeneidades. Con la aplicación de un pulso de 90° adicional, una componente de la magnetización es retornada a la dirección longitudinal en su estado desfasado. Después de algún tiempo de almacenamiento durante el cual el sistema experimenta solo relajación T_1 , la magnetización puede ser retornada al plano transversal con otro pulso de 90° . La magnetización desfasada luego se refasa para formar el eco estimulado.

2.7. Distribución de tamaños de poro mediante DDIF

Utilizando el concepto de eco estimulado se puede obtener información detallada del tamaño de poro de un medio poroso que es embebido en un líquido. Este método llamado DDIF (Decay due to Diffusion in the Internal Field) propuesto por Y.Q. Song en el año 2000 [28], detecta la difusión molecular del fluido en un espacio poroso bajo la acción de inhomogeneidades de campo magnético producidas por el contraste de susceptibilidad magnética entre el fluido y el material sólido.

El principio de la DDIF puede ser descrito como sigue. Si un material poroso es puesto en presencia de un campo magnético externo, gradientes internos de campo surgirán debido a la diferencia en las susceptibilidades entre el sólido y el líquido. Dichos gradientes internos son proporcionales al campo magnético aplicado, por lo tanto serán más intensos en la dirección del campo, que elegiremos como z , mientras que las otras componentes serán despreciables. Imaginemos entonces que B_z^i es mayor en una parte del poro y menor en otra. El primer paso de este método es crear un perfil de magnetización espacial que imite esos cambios de B_z^i , por ejemplo, magnetización positiva en las regiones donde B_z^i es mayor y negativa donde B_z^i es menor que el campo promedio. Luego de ello las moléculas difunden en el espacio del poro en presencia de estos gradientes y el experimento DDIF mide las escalas de tiempo de este proceso y así determina el tamaño del poro cuando la constante de difusión de las moléculas es conocida.

Este experimento puede ser explicado haciendo una analogía con una gota de tinta cayendo en un tubo lleno de agua. Justo después de que la gota cae en el agua, el límite entre la gota y el agua es bien claro y la gota puede adoptar diferentes formas dependiendo

de las densidades y viscosidades. A medida que el tiempo pasa, la gota de tinta crece y los bordes entre la tinta y el agua se hacen borrosos. Esto se debe al efecto del movimiento Browniano o difusión de la tinta y el agua. Además, el color de la gota de tinta será menos intenso a medida que la gota se va diluyendo. A medida que la difusión continúa, los detalles finos de la gota inicial desaparecen y la tinta se expande hasta alcanzar los límites del tubo. De esta manera, todo el tubo alcanza un color uniforme que es diluido del original. El tiempo que lleva alcanzar un color uniforme corresponde al tiempo de difusión para las moléculas de tinta que se mueven la longitud del tubo d y se puede escribir como: $\tau \sim d^2/D$.

En el experimento DDIF, el color de la tinta es representado por la magnetización de espín M . Al comienzo del experimento, M es uniforme en el espacio, correspondiendo al color uniforme de la gota. La primera parte de la secuencia de pulsos crea una magnetización modulada espacialmente dentro del poro correspondiendo a la distribución no uniforme de la gota. La no-uniformidad decae en el tiempo debido a la difusión y esta constante de decaimiento está relacionada al tamaño del poro vía la ecuación $\tau \sim d^2/D$.

2.7.1. Secuencia de pulsos

El experimento DDIF para obtener el tamaño de poro en un sistema poroso recae en la utilización de un eco estimulado como puede verse en la Fig. 2.6a. El primer pulso de 90° rota la magnetización inicialmente alineada con el campo magnético externo en z , al plano transversal. La magnetización a diferentes posiciones espaciales experimenta un movimiento de precesión a diferentes frecuencias debido a las inhomogeneidades de B_z^i . Después de un tiempo de codificación t_e una diferencia en la fase de precesión se produce entre los espines en las diferentes posiciones,

$$\Phi = \gamma B_z^i t_e. \quad (2.23)$$

Notar que Φ sigue las características espaciales de B_z^i , por lo tanto la fase tiene información de los gradientes internos y por ende de la forma del poro. Al final del tiempo t_e , otro pulso de 90° almacena parte de la magnetización transversal en la dirección longitudinal. Dependiendo de la fase relativa entre los dos primeros pulsos de rf de 90° , la magnetización M será modulada por las funciones seno o coseno dependiendo de la fase relativa entre los primeros dos pulsos. Más detalles del ciclado de fase se pueden encontrar en el Anexo A.

Este patrón de amplitud espacial experimenta decaimientos debido a la difusión molecular por un tiempo t_d . Si se aplica un tercer pulso de 90° se forma un eco estimulado que puede ser detectado. El decaimiento del eco es debido a los efectos de la difusión molecular sobre las variaciones de B_z^i en el espacio del poro. El experimento DDIF por lo tanto, consiste en adquirir los ecos estimulados utilizando una serie de tiempos t_d , $E(t_d)$. Esta señal está atenuada por la difusión bajo la acción de un gradiente la cual se puede escribir como:

$$E(t_d) = E_0 \exp\left(-\frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D t_d^3\right) \quad (2.24)$$

Esta señal está afectada por la difusión en presencia de los gradientes internos pero también por la relajación T_1 . De este decaimiento es necesario extraer la contribución de T_1 ya que la contribución de los gradientes internos es la única que tiene información del tamaño del poro.

Para calibrar el efecto de la relajación espín-red la secuencia utilizada es la que se muestra en la Fig. 2.6b con la cual se adquiere la señal de referencia $R(t_d)$. La presencia del pulso de 180° hace que en el eco de espín se cancelen los efectos de B_z^i y así la señal obtenida sea independiente de los campos magnéticos. Una secuencia convencional para calcular T_1 como la inversión-recuperación también puede ser utilizada como referencia.

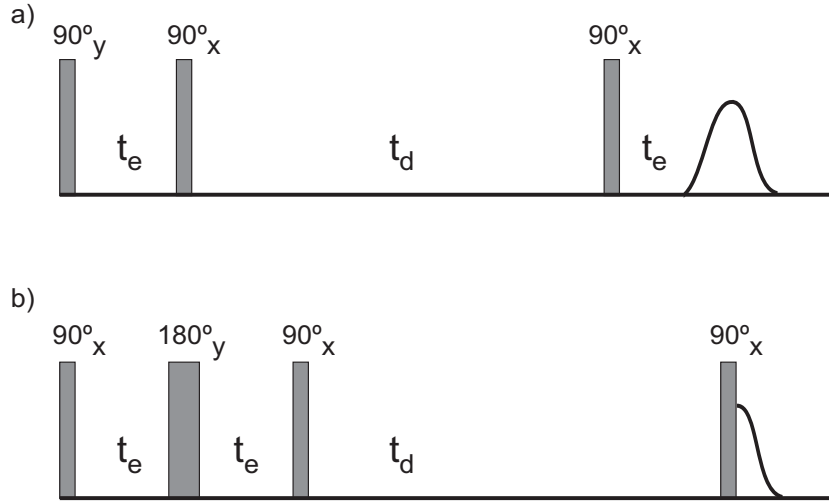


Figura 2.6: Secuencia de pulsos DDIF para obtener la distribución de tamaños de poro. a) Eco estimulado y b) referencia para sustraer el efecto del decaimiento debido a T_1 .

2.7.2. Ejemplo de datos de DDIF

En la Fig. 2.7 se ve un ejemplo de los datos adquiridos para agua en una red polimérica porosa como se describirá en el capítulo 4. Los cuadrados negros corresponden a las señales $E(t_d)$ y los círculos rojos a $R(t_d)$ medidos a un campo de 1.4 T variando t_d logarítmicamente desde $500 \mu\text{s}$ hasta 1.7 s. Como puede verse en la Fig. 2.7, cuando el tiempo de difusión aumenta, la razón de decaimiento de E se aproxima a la de la señal de referencia R, y los dos conjuntos de datos se vuelven paralelos cuando se grafican en escala semi-logarítmica. Para sustraer el efecto de T_1 en el decaimiento de la señal E y así obtener una señal solo con los decaimientos debido a los gradientes internos, se calcula $E(t_d) - a_0 R(t_d)$. El parámetro a_0 es determinado por el cociente E/R para t_d grandes, es

decir, cuando ambas curvas son paralelas [51]. Una vez obtenida la curva (recuadro en Fig. 2.7), los tiempos de decaimiento característicos pueden ser extraídos y el tamaño de poro puede ser obtenido utilizando la siguiente relación:

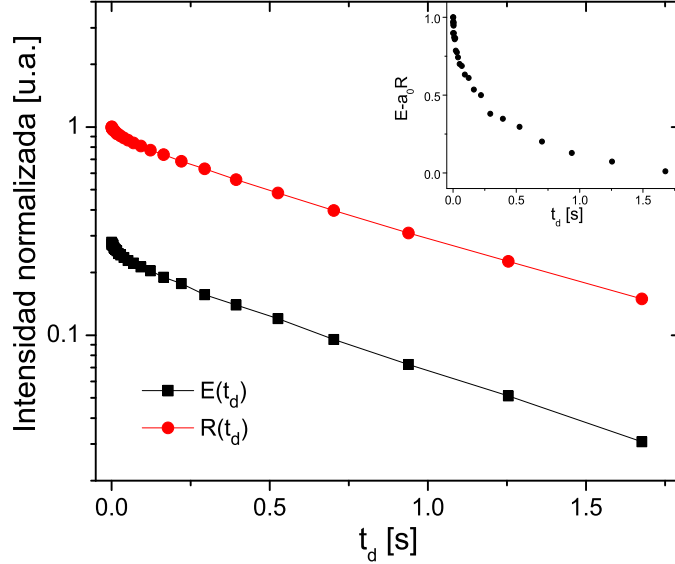


Figura 2.7: Señales obtenidas del experimento DDIF. Los círculos rojos corresponden a la señal obtenida de la secuencia de referencia y los cuadrados negros del eco estimulado. El recuadro corresponde a la señal obtenida luego de la sustracción.

$$d = \pi\sqrt{D\tau}, \quad (2.25)$$

donde D es el coeficiente de difusión del líquido que se encuentra en el poro a la temperatura a la que se está realizando el experimento. Esta fórmula teórica fue derivada de un poro unidimensional y fue luego confirmada por experimentos en muestras de esferas de vidrio[53].

Resumiendo, una distribución de tamaños de poro puede ser obtenida midiendo la señal $E(t_d)$, realizando el experimento de referencia, así obteniendo $R(t_d)$, sustrayendo las contribuciones de R en E , obteniendo los decaimientos característicos τ y finalmente rescaleando los decaimientos de tiempo para obtener los tamaños de poro utilizando $d = \pi\sqrt{D\tau}$.

2.7.3. Elección del tiempo de codificación óptimo

La elección del tiempo de codificación óptimo ha sido previamente estudiada [53]. La difusión de la magnetización nuclear de espín longitudinal M está gobernada por la ecuación de Torrey-Bloch [54]:

$$\frac{\partial}{\partial t}m(r, t) = D \Delta^2 m(r, t) - \mu m(r, t), \quad (2.26)$$

donde m es la diferencia de magnetización del equilibrio M_0 : $m = (M - M_0)/M_0$, D es la constante de difusión del *bulk* y μ es la tasa de relajación. La forma general de la solución es:

$$m(r, t) = e^{-\mu t} \sum_{n=0}^{n=\infty} \alpha_n \phi_n(r) e^{-t/\tau_n} \quad (2.27)$$

donde ϕ_n y τ_n son las autofunciones y autovalores ortogonales y normalizados.

La contribución de las diferentes autofunciones o automodos puede ser calculada como:

$$a_n = \int \phi_n(r) \text{sen}(\gamma B_z^i t_e) dr \quad (2.28)$$

La intensidad de la codificación de fase está caracterizada por $\alpha \equiv \gamma t_e \Delta B^i$, donde ΔB^i es la raíz cuadrada del segundo momento de B^i . Para $\alpha \ll 1$ se obtiene

$$a_n \propto \alpha \propto t_e. \quad (2.29)$$

De esta manera, en el límite de débil codificación, a_n crece linealmente con el tiempo de codificación. Este comportamiento proporciona una herramienta para la verificación experimental del límite de codificación débil. Esto es de importancia práctica ya que la distribución de a_n como una función del decaimiento en este límite, da una medida directa del tamaño del poro. Por lo tanto hay que asegurarse de estar en este límite para correlacionar estos valores de decaimiento con el tamaño de poro.

Una manera sencilla de corroborar que se esté en ese límite es midiendo el decaimiento y calculando el espectro para diferentes t_e . Si las intensidades en el espectro aumentan linealmente el límite es el de codificación débil. Realizar estas pruebas demoran mucho tiempo ya que para cada t_e hay que medir el eco estimulado para los diferentes tiempos de difusión y su respectiva referencia. Una prueba rápida es medir la señal para un valor fijo de t_d variando el tiempo de codificación t_e . La intensidad de la señal es proporcional a t_e del mismo modo que las amplitudes de los automodos. En el límite de codificación débil esa dependencia debe ser lineal y por lo tanto se elige un valor de tiempo de codificación dentro de la región lineal para asegurar que los tiempos característicos sean proporcionales al tamaño del poro. En la Fig. 2.8 se muestra la intensidad de la señal en función del tiempo de codificación y presenta un régimen lineal hasta 200 μs aproximadamente, por lo tanto, eligiendo un tiempo de codificación menor a éste, se puede asegurar que los tiempos característicos que se obtienen son proporcionales al tamaño del poro.

2.7.4. Limitaciones de la secuencia DDIF

Una limitación de esta secuencia es la codificación de tamaños de poro pequeños. Cuando la distancia media recorrida debido a la difusión durante el período de codificación es grande, es decir $\sqrt{Dt_e}$ es comparable con el tamaño del poro, el perfil de magnetización excitada decaerá también durante t_e lo que resulta en una falla en la sensibilidad del método. Por lo tanto el límite inferior de tamaño de poro que se puede codificar es $\sim \pi\sqrt{Dt_e}$ el cual depende del tiempo de codificación elegido y de la constante de difusión

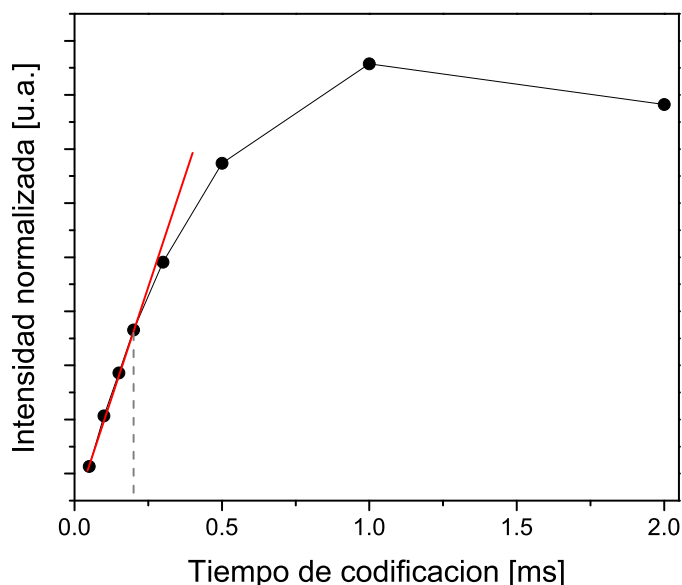


Figura 2.8: Elección del tiempo de codificación óptimo. Intensidad de la señal normalizada en función de t_e para un valor fijo de t_d .

del líquido utilizado. Es por ello que una vez elegido el solvente a utilizar, t_e se elige en la zona de linealidad y lo suficientemente chico como para no perder la codificación de los poros más pequeños presentes. Para el caso de agua a 30°C, que fue lo que se utilizó en esta tesis, $D = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ [55] y por lo tanto el tamaño mínimo de poro es del orden de $1 \mu\text{m}$.

En el otro límite existe la limitación de codificar poros demasiado grandes debido a la relajación del *bulk*. Como en todos los experimentos de RMN, la relajación del *bulk* impone un límite sobre las escalas de tiempo más largas sobre las cuales se puede manipular las coherencias de los espines. Para agua a temperatura ambiente, $T_1 \sim 3 \text{s}$, y así el poro más grande que puede ser detectado está dado por $\pi\sqrt{DT_1} \sim 300 \mu\text{m}$.

Cuando el sistema contiene un solo tamaño de poro, un solo decaimiento τ es obtenido, el cual es proporcional al diámetro del poro. Pero en la mayoría de los sistemas existe una distribución de tamaños que se reflejan en diferentes valores τ que pueden ser extraídos del decaimiento de la señal aplicando la Transformada Inversa de Laplace que se contará en detalle en la siguiente sección. Debido a su condición de mal condicionada, la inversión de Laplace es más sensitiva al ruido que la transformada de Fourier. Por lo tanto se pueden obtener errores sistemáticos en el espectro resultante si el cociente señal-ruido de los datos adquiridos es bajo. Fleury [56] calculó que un cociente señal-ruido de 300 es suficiente para que el algoritmo de la Transformada Inversa de Laplace se comporte bien. En algunas aplicaciones tal cociente señal-ruido requiere largos tiempos de medición que no se pueden llevar a cabo y por lo tanto un valor menor cercano a 200 es aceptable.

2.8. Transformada Inversa de Laplace

Cuando un experimento arroja como resultado un decaimiento multiexponencial se necesita una herramienta para poder discriminar las distribuciones de tiempos característicos. Por ejemplo, los diferentes tamaños de poro de una muestra se ven reflejados en diferentes tiempos de decaimiento característicos. Del mismo modo, esos diferentes entornos reflejan distintos tiempos de relajación que también tienen que ser discriminados. En todas estas aplicaciones se necesita una herramienta que sea capaz de resolver este decaimiento multiexponencial. Para estos casos la herramienta matemática clave es la Transformada Inversa de Laplace (TIL). La habilidad de convertir los decaimientos medidos en una distribución de tiempos es crucial para las aplicaciones que se mencionarán en los siguientes capítulos. Sin embargo, a diferencia de otras operaciones matemáticas, la inversión de Laplace es un problema mal condicionado, su solución no es única y además es muy sensible al ruido de los datos medidos.

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo [57]:

$$f(R) = \mathcal{L}^{-1}\{S(t)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} S(t) \exp(RT) dt, \quad (2.30)$$

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

La transformada de Laplace pertenece a una clase de integrales conocidas como Integrales de Fredholm de primera clase [58] de la forma:

$$S(t) = \int_a^b K(t, R) f(R) dR \quad (2.31)$$

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

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

$$S(t_i) = \sum_{j=1}^M K(t_i, R_j) f(R_j) \quad (2.32)$$

o matricialmente más compacto:

$$\underline{S} = \underline{K} \underline{f}. \quad (2.33)$$

A partir de esta ecuación se podría suponer que el vector \underline{f} se puede encontrar simplemente calculando \underline{K}^{-1} , pero esto no se puede resolver ya que la matriz \underline{K} es mal condicionada.

2.8.1. Regularización de Tikhonov

Supongamos que se desea atacar el problema utilizando cuadrados mínimos para encontrar la solución \underline{f} . Entonces la cantidad que se quiere minimizar es $\|\underline{K}\underline{f} - \underline{S}\|^2$. La regularización de Tikhonov [29] suma el término $\underline{\Gamma}\underline{f}$ en el proceso de minimización donde el residual a minimizar ahora es $\|\underline{K}\underline{f} - \underline{S}\|^2 + \alpha^2\|\underline{\Gamma}\underline{f}\|^2$, donde α^2 es la constante de regularización de Tikhonov. El operador Γ es elegido para favorecer la suavidad con el mínimo número de funciones, pero no es un parámetro que se pueda modificar a la hora de utilizar el algoritmo tal como es utilizado durante esta tesis. El parámetro libre que el usuario debe elegir a la hora de realizar la TIL es α .

Un aspecto a tener en cuenta es que, aunque soluciones estables cubran todo el rango temporal de interés, los datos no serán bien resueltos, esto es, que para un dado conjunto de datos y un determinado ruido, existe un límite para lo que se puede resolver. Por lo tanto es fundamental tener en mente este concepto de resolución espectral para interpretar los resultados de la transformación y no sobreentenderlos. El término de regularización que se incorpora para poder resolver el problema es crítico, debe elegirse con mucho cuidado porque puede alterar completamente los resultados. Para elegir el α óptimo se lleva a cabo la minimización de cuadrados mínimos utilizando un amplio rango de valores de α que define el usuario. Para cada α^2 se calcula $\chi^2 = \sum_i^N \sum_j^M (S_i - \exp(-t_i R_j) f_j)^2$. La curva típica que se obtiene para χ^2 en función de α^{-2} es la que se muestra en la Fig. 2.9a, donde el α óptimo se elige como el que primero minimiza a χ^2 . Tal solución tiene el menor grado de curvatura necesaria para representar los datos. Si se elige un α mayor se puede obtener una distribución que dista de la real. Por lo tanto, realizando el procedimiento con extremo cuidado se pueden descomponer los múltiples decaimientos en tiempos característicos. En la Fig. 2.9b se ve un decaimiento multiexponencial y en el panel c, se observa la distribución obtenida. En esta tesis se ha utilizado la herramienta de la TIL que permite invertir tanto datos 1D como también 2D. El software utilizado fue provisto por el Dr. Petrik Galvosas de la Victoria University de Wellington, Nueva Zelanda y es una rutina de MATLAB.

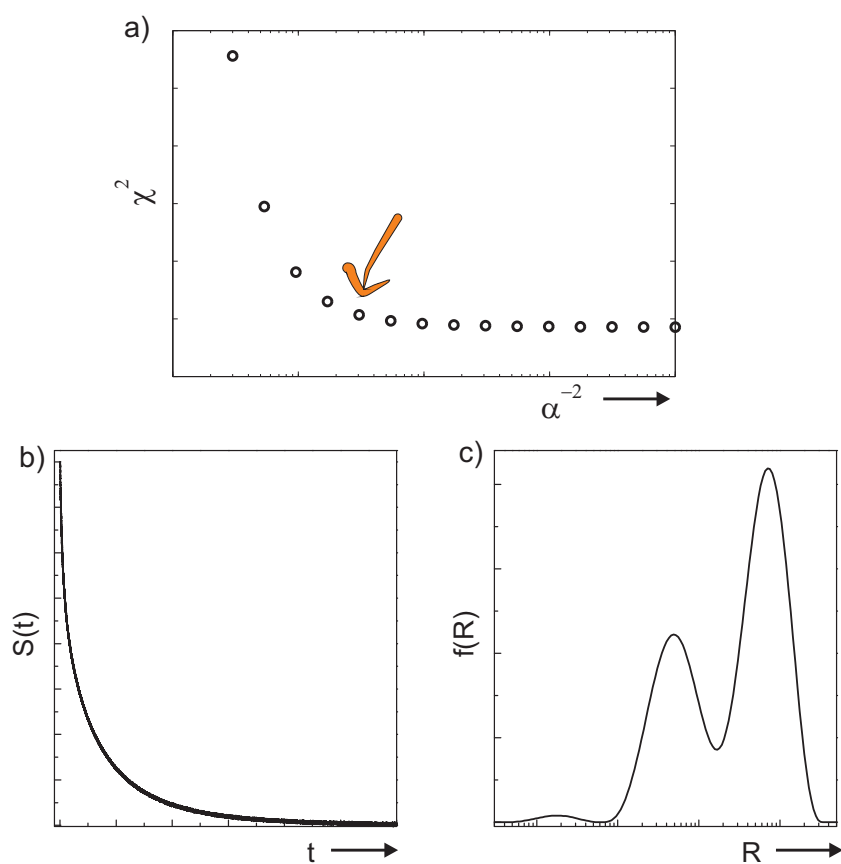


Figura 2.9: a) Ajuste del parámetro de regularización α^2 que minimiza χ^2 donde la flecha indica el valor elegido. b) y c) muestran la señal adquirida en el dominio del tiempo $S(t)$ y el espectro resultante de los tiempos característicos $f(R)$ respectivamente.

Capítulo 3

Experimental

A lo largo de esta tesis se han utilizado diferentes equipos de RMN, cada uno adecuado para las diferentes aplicaciones. En este capítulo se resumirán los aspectos más relevantes de cada uno de ellos como así también los parámetros utilizados en cada caso. Como se verá durante los siguientes capítulos, se ha trabajado con un imán superconductor con frecuencia de 300 MHz para ^1H , un imán permanente cuya frecuencia para los mismos núcleos es 60 MHz de la FaMAF, un tomógrafo de campo bajo a 9 MHz, que se utilizó en RWTH Aachen, Alemania, un relaxómetro de ciclado de campo magnético y un sensor unidireccional que realiza RMN *ex-situ* (MOUSE: MOBILE Universal Surface Explorer) utilizados en TU Ilmenau, Alemania.

3.1. Mediciones a campos magnéticos altos

3.1.1. 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. 3.1a.

3.1.2. Sistema de imágenes

Las imágenes de RMN requieren de 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. 3.1b. 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. 3.1c. 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, son necesarias dos bobinas, una *birdcage* para excitar la muestra y otra para aplicar los gradientes externos.

Este tipo de bobinas “jaula de pájaros” 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.

3.2. Campos magnéticos medios

Al comienzo de esta tesis, se encontraba en desuso un imán permanente de 1.4 T (Varian EM360) y en un estado de conservación precario. Cabe destacar que es un equipo obsoleto que pertenecía a la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC. Debieron llevarse a cabo muchos arreglos y mejoras para ponerlo en funcionamiento. Al circuito de detección fue necesario incorporarle una nueva bobina que realicé con alambre de cobre. Por otro lado, como la frecuencia es fuertemente dependiente de la temperatura y algunos experimentos requieren tiempos de adquisición largos, pequeños cambios en la temperatura del imán pueden verse reflejados en cambios en la frecuencia durante la adquisición de un experimento. Para reducir el efecto de los cambios en la temperatura ambiente sobre el imán, el Dr. Manuel Velasco lo aisló térmicamente con polipropileno expandido. Asimismo, el Ing. Fernando Zuriaga le incorporó un control de temperatura con un potenciómetro con el se puede ajustar la corriente y de esta manera controlar la temperatura deseada. El control de temperatura está formado por una fuente de alta estabilidad, un comparador y un amplificador de potencia para entregar la corriente necesaria a la bobina. Una termocupla con un pequeño amplificador fue incorporada para visualizar la temperatura a la que se encuentra el imán a través de una pequeña pantalla. Aunque los cambios en la

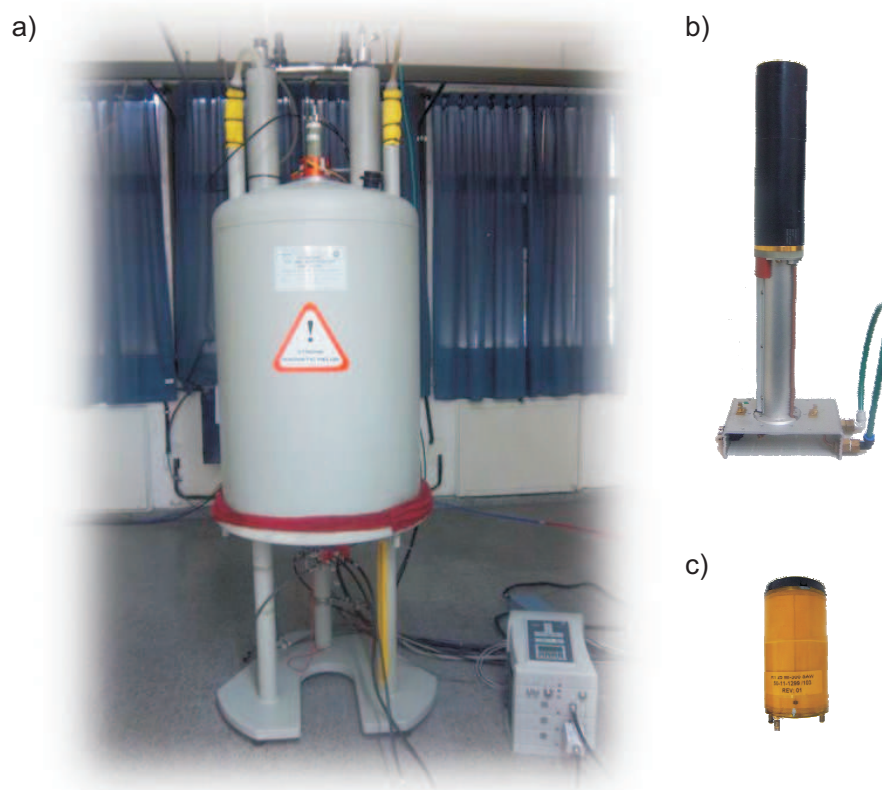


Figura 3.1: a) Imán superconductor Bruker de 7 T (300 MHz para ^1H), b) bobinas de gradientes con las cuales se pueden aplicar gradientes en tres direcciones ortogonales y c) bobina tipo birdcage para la excitación y detección de la señal.

temperatura son pequeños éstos se traducen en una diferencia en las frecuencias. En la Fig. 3.3 se grafica el valor de la frecuencia a lo largo del tiempo monitoreada durante un experimento de alrededor de 130 horas. Como se puede ver, los cambios son pequeños, del orden de los 300 Hz pero si no son corregidos durante el experimento, pueden interferir en la correcta adquisición de los datos. Para ello escribí un macro que, cada cierta cantidad de tiempo, adquiere una FID, calcula el espectro, busca la frecuencia del máximo, y si se ha corrido, la corrige y continúa con el experimento. De esta manera nos aseguramos que a lo largo de toda la medición la frecuencia sea siempre la correcta. Como resultado de esta tesis este imán permanente quedó funcionando y es utilizado permanentemente por distintos miembros del grupo de RMN.

Los experimentos de relajación fueron llevados a cabo en este imán, utilizando un espectrómetro Kea2 de Magritek operando a 60 MHz para protones, como se ve en la Fig. 3.2. La duración de los pulsos utilizados en esta tesis es $t_p = 16 \mu\text{s}$ variando las atenuaciones para lograr los pulsos deseados, utilizando un amplificador interno de 1 kW.



Figura 3.2: Imán permanente Varian de 1.4 T (60 MHz para ^1H) con la consola Kea2 de Magritek.

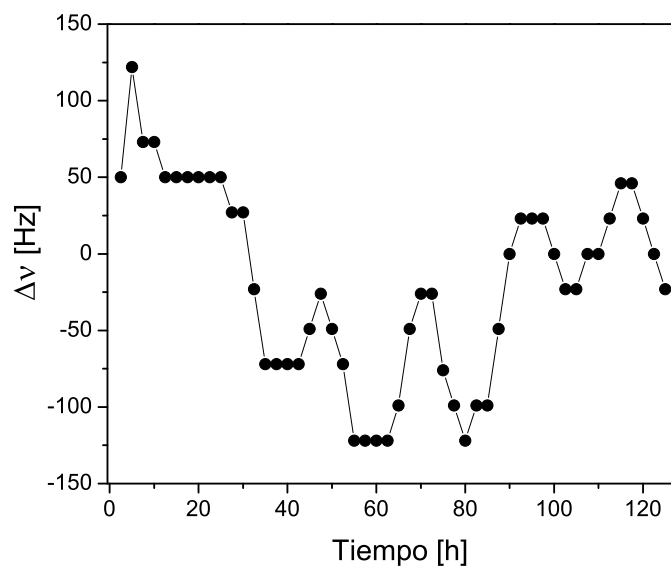


Figura 3.3: Variación de la frecuencia a lo largo del tiempo para el imán permanente Varian de 1.4 T (60 MHz para ^1H).

La utilización de imanes de campo medio o bajo para el estudio de sistemas porosos presentan ventajas frente a los imanes de campo alto. Si un sistema poroso tiene diferentes entornos y cada uno tiene un tiempo de relajación longitudinal T_1 diferente, éstos se podrán discriminar si las mediciones se realizan a un campo bajo ya que para campos altos, los distintos entornos arrojan el mismo resultado y los valores de T_1 colapsan. Un aspecto importante de los materiales porosos es la diferencia en la susceptibilidad magnética entre el líquido y la matriz sólida. A medida que el campo magnético es más intenso, los gradientes internos que surgen debido a esta diferencia en la susceptibilidad se hacen más intensos también. De hecho, los estudios de rocas y reservorios de petróleo se realizan a campos bajos, del orden de los 2 MHz para que la contribución de dichos gradientes sea despreciable. Es por ello que, para el estudio de sistemas porosos en general, se utilizan campos magnéticos medios o bajos.

3.3. MRI a campo bajo

Las mediciones de flujo codificado durante la adquisición de una imagen a campo bajo se llevaron a cabo en un imán tipo Halbach construido de bloques de imanes permanentes idénticos generando un campo magnético de 0.2 T, el cual corresponde a una frecuencia de resonancia de 9 MHz para protones. Este equipo fue diseñado y construido por los Dres. Federico Casanova, Juan Perlo y Ernesto Danieli de RWTH, Aachen, Alemania. En la Fig. 3.4a se puede ver el esquema de un anillo Mandhala el cual es una aproximación discreta de un arreglo Halbach construido de piezas polarizadas en diferentes direcciones [59]. Se apilaron seis de estos anillos para construir la unidad principal del imán. Las flechas indican la dirección de la polarización de cada imán permanente. El sistema de ejes cartesianos x e y están centrados en el imán donde el campo magnético resultante apunta a lo largo de la dirección del eje y . La excitación y detección de la señal de RMN es realizada con una bobina solenoide de seis vueltas, 42 mm de diámetro y 70 mm de longitud. La bobina es una hoja de cobre cuyo ancho fue calculado para maximizar la homogeneidad del campo de rf. El imán está equipado con un sistema de bobinas de gradientes en tres direcciones cuyas dimensiones son 68 mm de diámetro y 200 mm de longitud. La eficiencia de las bobinas transversales que generan los gradientes en los ejes x e y es $0,025 \text{ Tm}^{-1} \text{ A}^{-1}$, mientras que la bobina que genera el gradiente de campo a lo largo de z tiene una eficiencia de $0,013 \text{ Tm}^{-1} \text{ A}^{-1}$. Estas bobinas pueden ser encendidas y apagadas utilizando rampas de $50 \mu\text{s}$. La intensidad del gradiente máximo disponible es un parámetro clave ya que de él depende el rango de velocidades que se puede medir, en este equipo el valor máximo a lo largo de los ejes x e y es 0,5 T/m y 0,26 T/m a lo largo del eje z .

Los amplificadores utilizados fueron Techron LVC 5050 de doble canal, los cuales soportan un máximo de 20 A por canal. El espectrómetro utilizado fue un Kea2 Magritek operando a 9 MHz para ^1H .

Las mediciones con este equipo fueron realizadas en la Universidad RWTH de Aachen, Alemania, en el grupo del Prof. Bernhard Blümich. Las dos estadías de dos meses que

realicé en el grupo en los años 2012 y 2013 fueron en el marco de un proyecto de cooperación titulado: “Mass transfer in multi-phase systems studied by MRI” financiado por International Bureau of the BMBF y MinCyT.

En la Fig. 3.4b se ve el prototipo de imán junto con su espectrómetro Kea y el controlador de temperatura.

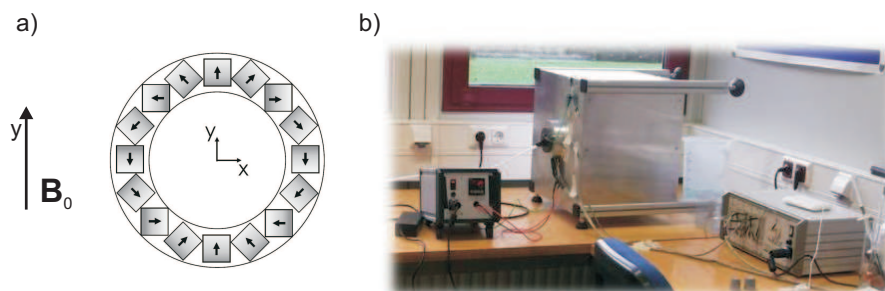


Figura 3.4: a) Esquema del conjunto de imanes permanentes tipo Halbach donde el campo resultante de 0,2 T (9 MHz para ^1H) apunta en la dirección y . b) Prototipo utilizado con el espectrómetro Kea y el controlador de temperatura.

3.4. Relajación por ciclado de campo

La relaxometría utilizando ciclado de campo (FFC: Fast Field Cycling) permite la medición de las constantes de tiempo de relajación longitudinal o espín-red como una función de la intensidad del campo magnético aplicado, que proporciona una caracterización única de las dinámicas moleculares locales sobre un amplio rango de frecuencias. Los tiempos de relajación T_1 caracterizan la dependencia temporal de la aproximación al equilibrio térmico para una magnetización de espín si ésta es perturbada del equilibrio en un campo magnético. El proceso envuelve un intercambio de energía y de otros grados de libertad del sistema colectivamente llamado “red”. Este intercambio de energía requiere fotones de energía que corresponden a las transiciones entre los niveles de energía de los espines nucleares que son una función lineal de la intensidad de los campos magnéticos. Las fluctuaciones que causan los acoplamientos se derivan de los movimientos moleculares en el sistema, que van desde vibraciones a frecuencias muy altas hasta fluctuaciones globales a frecuencias muy bajas. Cambiando la intensidad del campo magnético varían las frecuencias muestreadas por las mediciones de relajación. Por lo tanto, variando el campo magnético en un amplio rango es posible barrer un gran espectro de fluctuaciones presentes en el sistema, desde unos pocos kHz a cientos de MHz correspondiendo al rango en escala de tiempos desde decenas de microsegundos a cientos de picosegundos. De esta manera, si se quieren conocer las distintas dinámicas presentes en una muestra, ésta es una forma de obtenerlas, ya que en las mediciones a campos fijos se obtiene la dinámica solo en una cierta escala de tiempo.

Los experimentos de FFC consisten en ciclar el campo Zeeman B_0 el cual es aplicado al sistema en tres diferentes valores, como se esquematiza en la Fig. 3.5 [60]. En una primera etapa, un alto campo magnético (campo de polarización B_{pol}), es aplicado para pre-polarizar la muestra. Luego se la deja relajar en un segundo campo B_{relax} el cual puede ser establecido a algún valor deseado. Y finalmente, el campo se establece al valor de la detección B_{acq} para la adquisición de las señales.

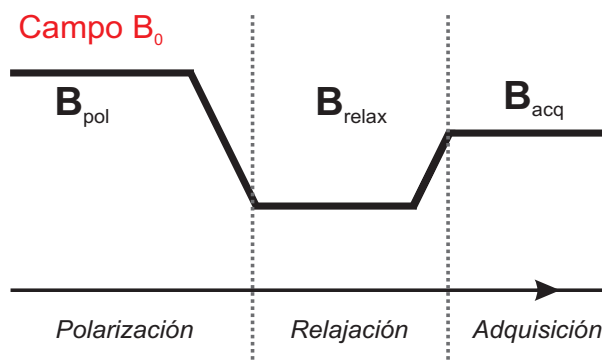


Figura 3.5: Esquema del funcionamiento del espectrómetro de ciclado de campo, donde el campo Zeeman que es aplicado al sistema cambia su valor en tres etapas.

El equipo utilizado para los experimentos mostrados en esta tesis fue un Stellar Spinmaster FFC2000 1T C/DC cuyo rango de frecuencias es de 10 kHz a 20 MHz y que fue operado por el Dr. Carlos Mattea en la Technische Universität de Ilmenau, Alemania, en el grupo del Prof. Siegfried Stapf.

En un equipo similar que pertenece a la FaMAF se realizaron pruebas preliminares en colaboración con el Dr. Esteban Anordo, con las cuales se determinaron los parámetros que fueron utilizados posteriormente por el Dr. Mattea para la adquisición de los datos.

3.5. RMN unidireccional

El estudio de diferentes capas de una muestra puede ser realizado utilizando el equipo conocido como NMR-MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer) [31]. El MOUSE es un equipo abierto y portable de RMN que está equipado con una geometría de imanes permanentes que generan un gradiente altamente uniforme perpendicular a la superficie del dispositivo, cuyo arreglo se puede ver esquematizado en la Fig. 3.6a. Este arreglo de imanes proporciona un gradiente constante en la dirección y y un campo constante en el plano xz para una determinada posición en y . Dado este perfil de campo, un volumen sensitivo plano es excitado y detectado por una bobina de rf superficial ubicada en la parte superior del imán, a una posición que define el máximo de penetración dentro de la muestra. Reposicionando la sección sensitiva a través del objeto, el equipo produce perfiles unidimensionales de la estructura de la muestra con una resolución espacial que depende

del equipo pero que puede llegar a ser $5\ \mu\text{m}$. En esta tesis se han utilizado datos adquiridos de un NMR-MOUSE PM25 ACT GmbH. Este equipo tiene un rango accesible vertical de $2,5\ \text{mm}$, la frecuencia de resonancia para ^1H es $11,7\ \text{MHz}$ y su gradiente estático es $11.5\ \text{T/m}$. Para este dispositivo el espesor de la tajada es de $100\ \mu\text{m}$. Este equipo fue utilizado en la Technische Universität de Ilmenau, Alemania por el Dr. Manuel Velasco durante una estadía que realizó en colaboración con el Dr. Mattea y el Prof. Stapf. El dispositivo completo junto con el espectrómetro Kea utilizado puede verse en la Fig. 3.6b.

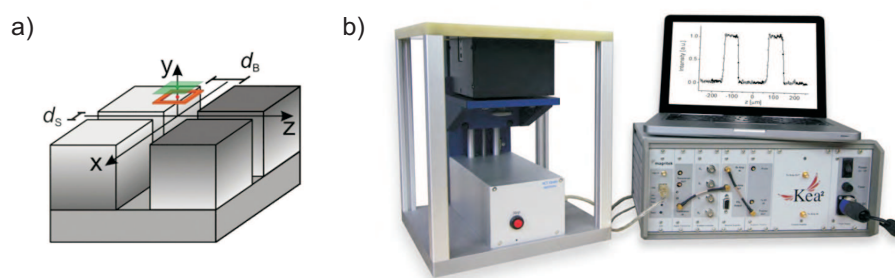


Figura 3.6: a) Arreglo de imanes para el NMR-MOUSE los cuales proporcionan un gradiente constante en la dirección y , además de un campo constante en el plano xz para una determinada posición en y . b) Equipo utilizado con su espectrómetro Kea y el mecanismo para mover la capa sensitiva a lo largo de la muestra.

3.6. 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 programación de todas las secuencias utilizadas durante la tesis y que se mencionarán en los capítulos correspondientes. También se desarrollaron los macros necesarios para ejecutar diferentes secuencias a lo largo del tiempo para corregir la frecuencia como se mencionó anteriormente o para monitorear un proceso, por ejemplo, el de la evaporación de un líquido de un medio poroso.

Para el procesamiento de datos de algunos de los experimentos, además del Prospa se utilizó el MATLAB. Este programa también fue utilizado para simular los isocromatos moviéndose como se mostrará en el capítulo 6. Dichas simulaciones fueron realizadas para estudiar el efecto de las secuencias de pulsos en un sistema en movimiento y fueron corroboradas con mediciones.

Capítulo 4

Polímeros porosos

Los sistemas poliméricos macroporosos que tienen una estructura porosa bien definida tienen un amplio rango de aplicaciones, ya sea como soporte para catalizadores, inmovilización de enzimas, columnas HPLC, absorbentes y liberación de sustancias activas, entre muchas otras. Debido a su estructura porosa, diferentes solventes pueden difundir a través de la red polimérica y, dependiendo de la interacción entre el líquido y la matriz, ésta puede ser hinchada. Tanto el grado de entrecruzamiento como las interacciones entre la matriz y el líquido circundante pueden regular el grado de hinchamiento.

En esta tesis se utilizaron principalmente redes poliméricas macroporosas sintetizadas en el laboratorio de la Dra. Miriam Strumia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, por el Dr. César Gómez. Previamente se ha reportado la síntesis de redes heterogéneas obtenidas con diferente grado de entrecruzamiento por polimerización en suspensión de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y etilenglicol dimetilacrilato (EGDMA) variando también la velocidad de rotación [25]. Ya se sabe que las condiciones de síntesis utilizadas en la polimerización influyen en la porosidad y en el área de superficie de las redes [26]. Luego de realizar algunos estudios preliminares de todas las muestras obtenidas de la síntesis, se ha elegido la familia de muestras obtenidas a la misma velocidad de rotación variando la cantidad de entrecruzante ya que esta familia de muestras presenta mayores diferencias en los entornos resultantes.

La calibración y puesta a punto de las secuencias utilizadas fueron realizadas en muestras que consisten en un empaquetamiento de esferas de borosilicato de diámetros entre 150 μm y 300 μm . Estas muestras modelo fueron utilizadas debido a que el tamaño de poro resultante es bien conocido y del orden del de las redes macroporosas. Estos datos solo fueron utilizados como calibración y no son incluidos en el presente texto.

Debido a las características hidrofílicas de las redes poliméricas, el agua no solo difunde en el sistema poroso sino que también hincha la red, lo cual modifica su estructura porosa. Como las propiedades estructurales de las muestras pueden diferir del estado seco al mojado, se debe realizar el estudio en ambas condiciones. Desafortunadamente, la mayoría de las técnicas empleadas para la caracterización de este tipo de materiales no son capaces de proporcionar información del estado hinchado, donde su organización estructural puede no estar correlacionada con el estado seco. Este no es un detalle menor ya que la mayoría

de las aplicaciones en las que se utilizan estas muestras involucran las redes poliméricas en estado parcialmente o completamente hinchadas, y en muchos casos su desempeño está íntimamente relacionado con la distribución de tamaños de poro. Por lo tanto, la incorporación de métodos que permitan el estudio de la arquitectura de poros en las redes hinchadas y cómo éstas cambian cuando se deshinchán es de sumo interés.

La RMN es una herramienta apropiada para el estudio de la dinámica molecular de líquidos confinados en los diferentes poros presentes en las muestras. Existe una gran variedad de técnicas adecuadas para obtener información sobre los sistemas, por ejemplo, en los experimentos de relajación transversal, las fuentes de relajación tales como la difusión dentro de los poros o la relajación inducida por las restricciones de movilidad de los líquidos cerca de las paredes, son extremadamente útiles en la determinación de propiedades tanto estructurales como funcionales. En este capítulo se muestran los resultados obtenidos utilizando métodos de RMN que brindan información como tamaño del poro, tiempos característicos de relajación e interacciones del líquido con la superficie para diferentes muestras sintetizadas variando la cantidad de entrecruzante. Se mostrará que los métodos de RMN son extremadamente útiles para obtener información de las muestras en las mismas condiciones en las que serán utilizadas.

4.1. Síntesis de redes poliméricas

Partículas de polímero de etilenglicol dimetilacrilato y 2-hidroxietil metacrilato [poly (EGDMA-co-HEMA)] fueron sintetizadas por polimerización en suspensión como se ha descrito en un trabajo previo [25]; el esquema de los monómeros utilizados puede verse en la Fig. 4.1. Las reacciones fueron llevadas a cabo a 85 °C en un balón de destilación de 250 mL equipado con un condensador y un agitador magnético sobre un baño de agua durante 2 horas. Para obtener 10 g de polímero seco, se utiliza una porción molar de 3.0:1.0:9.3:250 de HEMA (6,2 mL), EGDMA (3,2 mL), ciclohexano (17,2 mL) y agua (77,0 mL) agitando a una velocidad de 450 rpm. Diferentes redes poliméricas fueron obtenidas cuando se fue variando el contenido de agente entrecruzante (EGDMA) de 6, 10, 17, 25 y 33 % en mol. En todos los casos, se ha añadido BPO (0,411 g, 2,44 mol %) como iniciador radical libre utilizando PVP (0,777 g, 10 mg/mL de muestra total) como estabilizador de suspensión. Una vez finalizada la reacción, las partículas de polímero resultantes fueron lavadas con agua destilada y luego de ello, con etanol. Este procedimiento remueve el diluyente y los monómeros que no han reaccionado. Las muestras fueron luego secadas en un horno a 70 °C hasta alcanzar una masa constante. Como resultado se obtienen sistemas con una estructura jerárquica de poros como puede verse en el Fig. 4.2.

Las matrices resultantes consisten de partículas de polímero que contienen un gran aglomeramiento de esferas (100 - 200 nm). Cada una de estas esferas está compuesta de núcleos menores (10 - 20 nm) los cuales son no-porosos y representan las regiones del sistema más fuertemente entrecruzada. Los núcleos son combinados y forman interespacios entre ellos que dan lugar a pequeñas cavidades de poros los cuales son responsables del gran cociente superficie-volumen de este tipo de material y en donde el agua pro-

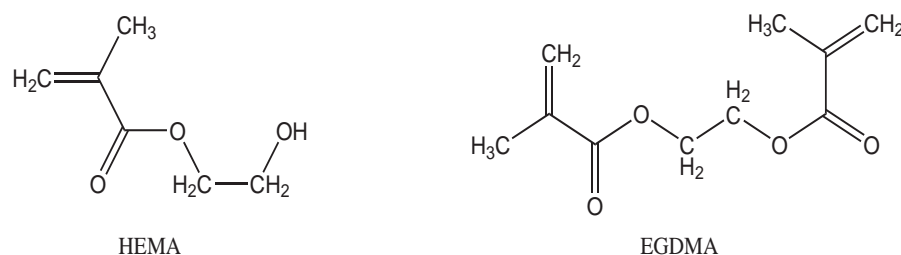


Figura 4.1: Representación esquemática de los monómeros utilizados para la síntesis de las redes. El monómero EGDMA actúa como entrecruzante.

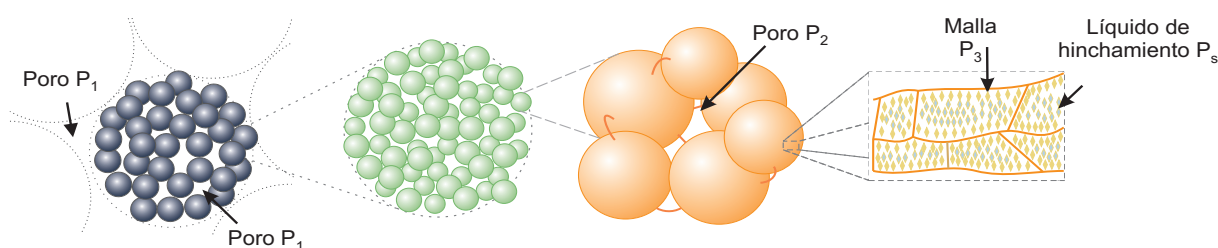


Figura 4.2: Representación esquemática de la arquitectura jerárquica de poros. Diferentes cavidades surgen debido a la aglomeración de las microesferas.

bablemente está adsorbida o en contacto con las cadenas poliméricas. Esta contribución será denominada P_3 . Las cavidades entre las microesferas producen un tipo de cavidades que denominaremos P_2 . Estas esferas se pueden aglomerar en mayores entidades irregulares de polímero. Cuando esto sucede, el espacio que queda entre las aglomeraciones da lugar a un poro más grande que denominaremos P_1 . Todas estas cavidades corresponden al estado seco de la matriz; si se las pone en contacto con un líquido polar éstas van a cambiar su forma y tamaño como ya fue estudiado anteriormente [61].

La Fig. 4.3 exhibe una imagen de microscopía SEM de la muestra que contiene 10% molar de EGDMA, la cual confirma la formación de superficies heterogéneas correspondientes al conglomerado de partículas esféricas (microesferas) y sus agregados. En este caso, la red muestra un ejemplo típico de partículas poliméricas obtenidas por polimerización en suspensión, la cual se asimila a un coliflor.

4.1.1. Estudios previos

Estas muestras han sido estudiadas previamente utilizando métodos gravimétricos y se ha obtenido un buen entendimiento de la influencia del entrecruzante en las diferentes matrices [25, 26, 27, 61]. Se entiende por análisis gravimétrico al conjunto de técnicas de análisis en las que se mide la masa de un producto para determinar la masa de un analito presente en una muestra. Una de las primeras características que se ha estudiado es la porosidad, y cómo estas redes pueden modificarse cuando se las pone en contacto

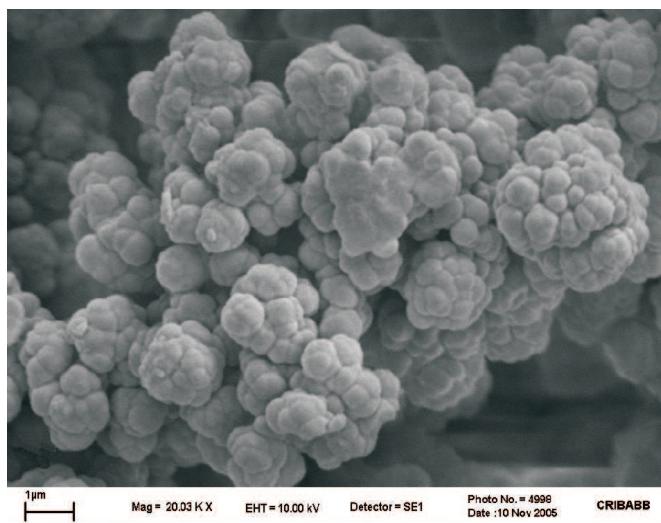


Figura 4.3: Imagen de microscopio electrónico de barrido del interior y superficie de una red polimérica con 10 % de EGDMA.

con un líquido polar, por lo tanto es interesante estudiar el cambio de la porosidad de un estado a otro. Como puede verse en la Fig. 4.4, los valores de la porosidad de las matrices hinchadas presentan una gran variación respecto a su estado seco cuando el contenido de EGDMA es menor al 17 %, lo cual es consistente con la formación de redes menos rígidas [61]. Mientras, para las redes más rígidas, la porosidad presenta solo pequeños cambios de un estado a otro. Vale la pena recalcar la alta porosidad obtenida en estas matrices, mientras que para una gran cantidad de rocas la porosidad promedio es entre el 20 y 30 % [62], en estas muestras se alcanzan porosidades del 80 %. Los pequeños núcleos que se aglomeran son los principales responsables de la alta porosidad.

Volviendo al cambio en la porosidad, se podría pensar que si ésta cambia es porque el volumen del poro cambió, pero también puede suceder que cambie el volumen de la red. Para entender esto se han calculado estos cambios de volumen, tanto para la red, ΔV^{red} , como para el poro, ΔV^{poro} , para las distintas muestras, cuando se pasa del estado seco al hinchado. Los resultados pueden verse en la Fig. 4.5. La variación del volumen del poro cambia cuando se aumenta la cantidad de agente entrecruzante, alcanzando su valor máximo de cerca del 30 % para la red con 17 % de EGDMA. Para concentraciones altas de entrecruzante, el cambio en el volumen del poro es gradualmente reducido ya que la estabilidad del sistema poroso aumenta como una consecuencia del incremento del grado de entrecruzamiento. Algo llamativo es que la red con el menor contenido de EGDMA muestra un valor negativo de ΔV^{poro} , lo cual indica un decrecimiento del tamaño del poro en el estado hinchado. Esto a priori podría resultar extraño ya que la idea que se tiene es que si aumenta el tamaño de la red también lo hace el tamaño del poro. Un ejemplo sencillo sería pensar en un arreglo de pelotas de tenis, en el que el espaciamiento entre ellas es proporcional al tamaño de la pelota; pero cuando se piensa ahora en un

arreglo de pelotas de básquet, cuyo tamaño es mayor al de la de tenis, uno pensaría que el espaciamiento entre ellas será más grande también. Esto se cumple para sistemas inorgánicos los cuales no se ven afectados por el líquido circundante, pero en este sistema lo que ocurre puede ser explicado teniendo en cuenta que el valor de ΔV^{red} en la Fig. 4.5, se incrementa más del 100 % para esta matriz. Por lo tanto, una red polimérica con bajo contenido de entrecruzante mostrará un mayor grado de hinchamiento de las cadenas poliméricas reduciendo el volumen del poro. Este tipo de redes es representado en la Fig. 4.6a, donde la red aumenta su tamaño, pero como ésta es blanda, se deforma y el poro decrece. Por otro lado, las redes con contenido de entrecruzante mayor al 17 % mostrarán un comportamiento del hinchamiento como el descrito por la Fig. 4.6b, donde la red aumenta su tamaño como también lo hace el tamaño del poro. En la Fig. 4.5 se ve que la muestra con mayor cantidad de entrecruzante, que es más rígida y estable que las demás, presenta pequeños cambios del estado seco al hinchado siendo la más cercana a la situación de la Fig. 4.6c, lo que evidencia una alta estabilidad del sistema de poros.

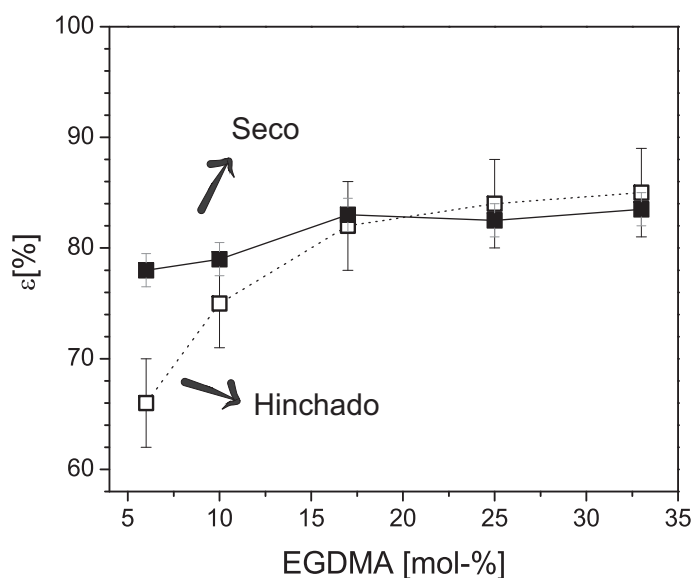


Figura 4.4: Efecto del contenido de EGDMA sobre la porosidad de las redes sintetizadas. El análisis fue realizado sobre las muestras secas (cuadrados cerrados) y las muestras hinchadas (cuadrados abiertos) [61].

Las distribuciones de tamaños de poro para las redes en estado seco fueron obtenidas por porosimetría de intrusión de mercurio. En la Fig. 4.7 se ve la distribución obtenida para la muestra preparada con 33 % de EGDMA donde se observa una curva bimodal. Los poros más pequeños cuyos diámetros están en el rango entre 100 nm - 10 μm tienen una alta área de superficie específica, mientras que aparece otra contribución de poros más grandes cuyos tamaños están entre 10-400 μm que corresponden a la aglomeración de las microsferas. Aquí se presenta la distribución obtenida para una de las muestras, en [26] se encuentran los datos para las cinco matrices, donde el mismo comportamiento

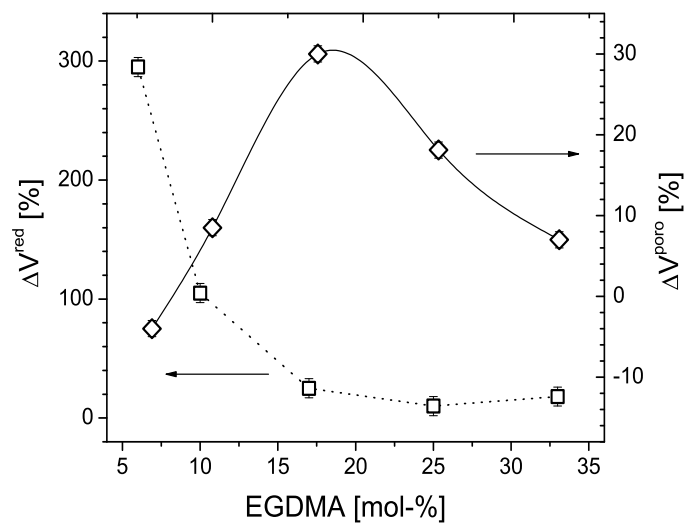


Figura 4.5: Incremento de volumen de los poros (rombos) y la red (cuadrados) para las redes hinchadas como una función del contenido de EGDMA [61].

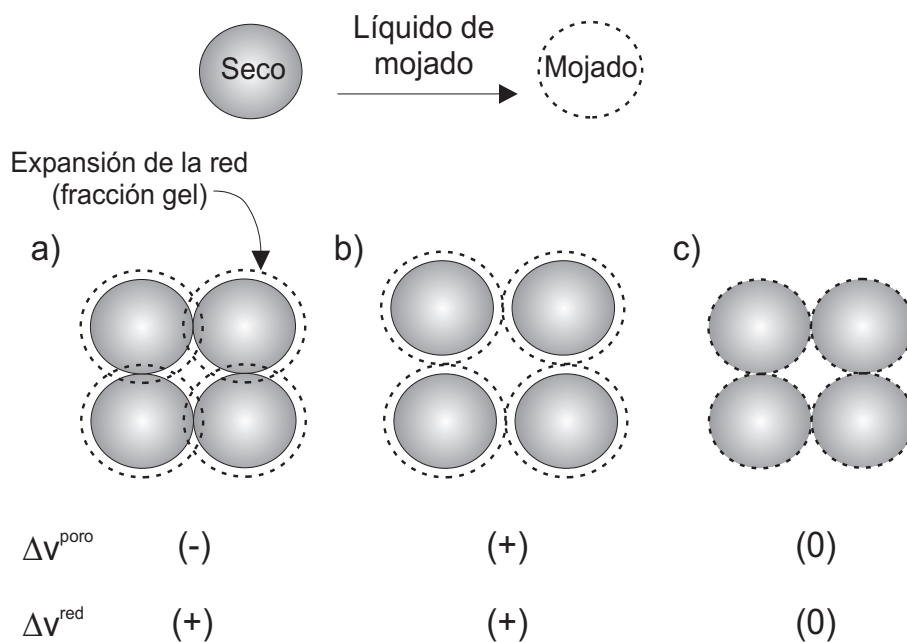


Figura 4.6: Modelo de las partículas poliméricas para explicar la acción de la retención de agua para redes con diferente grado de entrecruzamiento (reproducido de [61]).

bimodal es obtenido para todas.

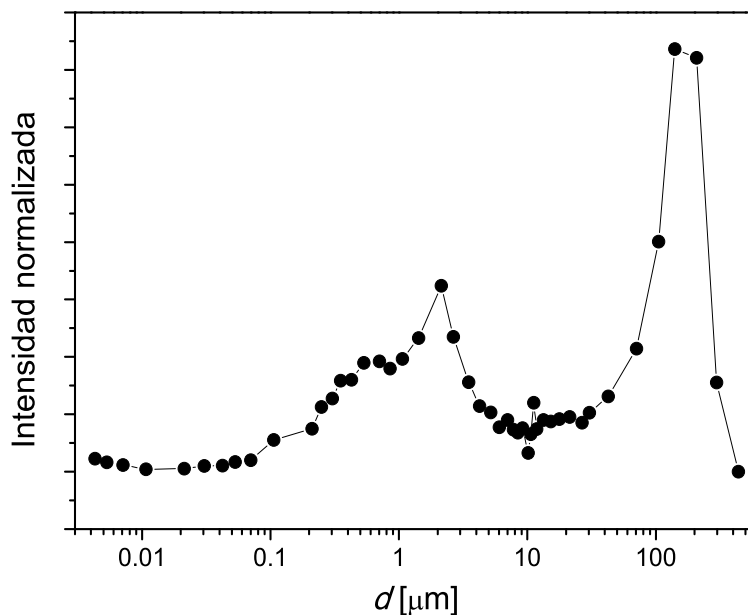


Figura 4.7: Distribución de tamaños de poro para la muestra con 33% de EGDMA obtenida por porosimetría de intrusión de mercurio sobre la muestra seca [26].

Tabla 4.1: Porcentaje de contenido de entrecruzante y cocientes de hinchamientos para agua y heptano.

EGDMA (%)	Q_w agua	Q_w heptano
6	4.5	2.9
10	4.7	3.2
17	5.6	3.7
25	5.4	3.5
33	5.4	4.0

Adsorción de agua

La cantidad de líquido que puede absorber una red depende de la afinidad de las cadenas poliméricas, la densidad de entrecruzante y su arquitectura porosa. En el caso del agua, ésta puede estar absorbida (w_{abs}) en el sistema poroso o adsorbida (w_{ads}) por la red. Una medida del contenido de líquido en una muestra saturada es el cociente de peso de la muestra hinchada respecto a la seca, Q_w^{bulk} , el cual puede ser obtenido de la masa total de la muestra saturada (w_{sat}) y la masa del polímero seco (w_{seco}) como sigue:

$$Q_w^{bulk} = \frac{w_{sat}}{w_{seco}} = \frac{w_{abs} + w_{ads} + w_{seco}}{w_{seco}}. \quad (4.1)$$

Los valores calculados de Q_w^{bulk} para el agua y el heptano están resumidos en la tabla 4.1.

De las mediciones que se han realizado se puede observar que el agua puede ser absorbida en las diferentes cavidades vacías que se forman, y también puede hinchar la red. Contrariamente, el heptano muestra una pobre tendencia para residir cerca de las superficies polares de la matriz polimérica; por lo tanto, la cantidad absorbida de heptano es menor que la encontrada para agua, como se puede ver en la tabla. Sin embargo, la tendencia con la cantidad de entrecruzante es similar. La ecuación que describe la variación del volumen del poro del estado seco al hinchado fue recientemente derivada [61]:

$$\Delta V^{poro} = \frac{(Q_w^{bulk} - Q_w^{ske})}{\delta^{agua} \left(\frac{1}{\delta_{seco}^{bulk} - \delta_{seco}^{ske}} \right)} - 1 \quad (4.2)$$

donde $Q_w^{ske} = (w_{ads} + w_{seco})/w_{seco}$ es el cociente de peso de hinchamiento para el esqueleto de las cadenas poliméricas, δ^{agua} es la densidad del agua, δ_{seco}^{bulk} es la densidad de la red seca y δ_{seco}^{ske} es la densidad esquelética de una muestra seca. El volumen de agua adsorbida por la red se puede calcular como $V_{ads}^{agua} = (Q_w^{ske} - 1)/\delta^{agua}$. En un trabajo previo, Q_w^{ske} fue obtenida midiendo el peso de una muestra durante el proceso de evaporación de agua [61].

Análogamente a la definición de Q_w^{bulk} que es el cociente de las masas, se puede definir Q_v^{bulk} que es el cociente de los volúmenes y se define:

$$Q_v^{bulk} = \frac{V_{sat}^{bulk}}{V_{seco}^{bulk}}. \quad (4.3)$$

4.2. Preparación de las muestras

La información obtenida a partir de los métodos gravimétricos brindan información sumamente útil para el entendimiento de los sistemas, pero el resultado corresponde al sistema como un todo. Es decir, si el sistema está compuesto por diferentes entornos y diferentes tamaños de poro, los métodos gravimétricos no son capaces de discriminar la información poro por poro. Para ello, se propuso utilizar diferentes métodos de relaxometría de RMN para obtener información más específica. Para estudiar las matrices, éstas se embeben en un líquido y a partir de las propiedades del líquido dentro de la matriz se obtiene información de la misma. Es importante recalcar que lo que se mide es el líquido y no el polímero, los tiempos en las secuencias de pulsos son elegidos de tal manera que la señal de la matriz haya decaído completamente y solo se vean los ^1H del líquido utilizado. Debido a las características hidrofílicas de la matriz, si se utiliza un solvente no polar, éste no tendrá interacción con la red y por lo tanto la matriz no será alterada de manera significativa. Es decir, utilizando este tipo de solventes se puede obtener información del sistema poroso no perturbado, que se puede entender como la matriz “seca”. Por otro lado, utilizando un líquido polar la matriz se va a modificar debido a su presencia y, si la matriz lo permite y se espera el tiempo suficiente, ésta se va a hinchar. Como líquido polar se ha utilizado agua (H_2O) mientras que como no polar se ha utilizado heptano (C_7H_{16}).

Para la preparación de las muestras se toman pequeñas cantidades de partículas de polímero que son inmersas en un recipiente conteniendo C_7H_{16} o agua destilada a temperatura ambiente por 24 h hasta alcanzar el completo hinchamiento de las muestras. Se comprobó que ese tiempo es necesario para las muestras embebidas en agua, pero cuando se utiliza C_7H_{16} basta con 30 minutos ya que este solvente no modifica la matriz debido a su característica hidrofílica. Se extraen aproximadamente 75 mg de muestra del recipiente y cuidadosamente se coloca en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Extremo cuidado debe tenerse a la hora del armado de la muestra ya que los polímeros son blandos y si se ejerce presión durante el envasado, se puede alterar el sistema de poros. En general se espera que el poro más grande presente una dispersión en tamaño ya que es sumamente dependiente del proceso de envasado, mientras que los poros más pequeños son característicos del sistema y no se deberían alterar si el proceso se realiza cuidadosamente.

4.3. Caracterización de las muestras

4.3.1. Distribución de tamaños de poro

Una vez que las diferentes muestras son sintetizadas, se desea conocer el tamaño de los diferentes espacios que se forman entre las microesferas y sus aglomeraciones, información muy útil pensando en las aplicaciones que podrían tener. Existen diversas técnicas para determinar el tamaño de poro en sistemas porosos, entre las más comunes se encuentran la porosimetría, adsorción de nitrógeno y métodos de imágenes de microscopía. La porosimetría involucra la intrusión de un líquido que sea no humectante, comúnmente mercurio, a alta presión dentro de la muestra utilizando un porosímetro. El tamaño del poro puede ser determinado basado en la presión externa necesaria para forzar al líquido a entrar en el poro contra la fuerza que se opone debido a la tensión superficial de dicho líquido. Debido a las altas presiones que son aplicadas, se pueden inducir cambios en la morfología del sistema para polímeros blandos. Por otro lado, la adsorción de nitrógeno o métodos de imágenes como microscopio electrónico de barrido o de transmisión, determinan las propiedades del sistema sobre el estado seco. Estas técnicas funcionan muy bien y son extremadamente útiles en sistemas inorgánicos donde la estructura de poros no se ve afectada cuando se los embebe en algún líquido. Pero dadas las características de estas muestras y que en la mayoría de las aplicaciones éstas se encuentran hinchadas, es necesario caracterizarlas en el mismo estado en el que se utilizarán. Un enfoque alternativo que es no invasivo para determinar espacios vacíos es la utilización de la secuencia DDIF que fue discutida en el capítulo 2 e introducida por Y.Q. Song et al. [28] en el año 2000. Este método recae en el hecho que debido a las variaciones en las susceptibilidades magnéticas entre la matriz sólida y el líquido confinado, aparecen pequeñas distorsiones en el campo magnético B_z^i dentro de una muestra heterogénea. Las moléculas del líquido difunden a través de estos gradientes de campo interno y se produce una pérdida de señal, la cual puede ser utilizada para obtener información sobre las dimensiones del poro.

Midiendo la secuencia de pulsos DDIF para las cinco muestras con diferente cantidad

de entrecruzante, se pueden discriminar las cavidades presentes en cada una cuando éstas son embebidas en agua. A 30°C y presión ambiente, el coeficiente de difusión del agua es $D = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ [55]. Para las redes con alto porcentaje de polímero entrecruzante se obtuvieron tres cavidades distintas. Los poros más grandes, denominados P_1 (correspondientes a los cuadrados grises en la Fig. 4.8) corresponden a los espacios vacíos entre las aglomeraciones de microesferas, con un diámetro medio de $100 \mu\text{m}$. La gran dispersión que presentan estos diámetros se debe a que éstos son susceptibles a las condiciones de empaquetamiento en el tubo de RMN. Un segundo tamaño de poro (P_2), representado con círculos naranjas, están asignados a los interespacios entre las microesferas y son del orden de $35 \mu\text{m}$, y P_3 (rombos negros), con un diámetro de $10 \mu\text{m}$ es el menor poro detectable. La determinación de esta última cavidad corresponde al agua en contacto con las cadenas de polímero, donde probablemente haya una pequeña capa de agua estructurada. A medida que la cantidad de entrecruzante es reducida el sistema incrementa la capacidad de hincharse y esto lleva a un cambio en la distribución de tamaños de poro. Se observa un máximo en el diámetro de P_2 y P_3 para la muestra con 17% de EGDMA. Para muestras con baja cantidad de entrecruzante, las partículas primarias sufren deformaciones llevando a un colapso en la estructura de poros. Esto es evidenciado por el decrecimiento en los tamaños de P_2 y P_3 así también como la presencia de un poro más grande (P_s , rombos celestes) de alrededor de $70 \mu\text{m}$, el cual es asignado a agua contenida en la matriz porosa hinchada. Estos resultados están de acuerdo con los reportados utilizando experimentos gravimétricos [61] y los obtenidos por porosimetría de intrusión de mercurio [26].

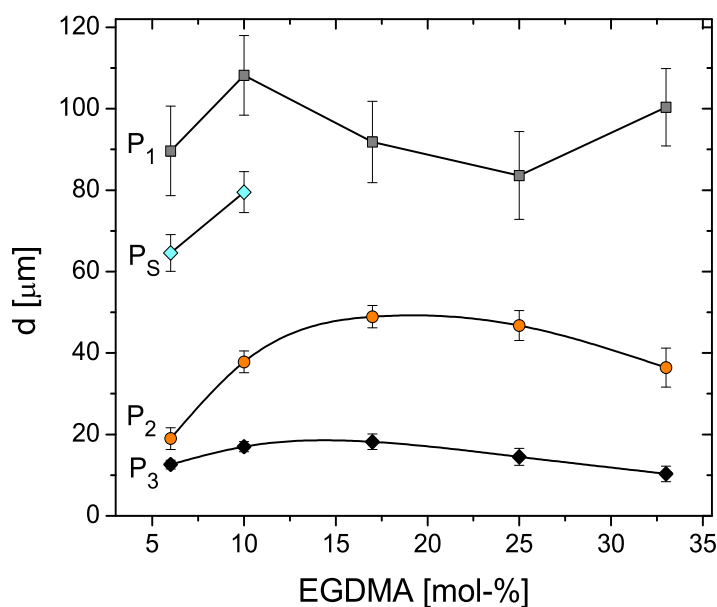


Figura 4.8: Diámetros del poro de las diferentes cavidades como una función del porcentaje de entrecruzante obtenidos con la secuencia DDIF.

Asimismo, concuerdan con la información previa que muestra una reducción en el vo-

lumen del poro para las muestras con baja cantidad de entrecruzante (ver Fig. 4.5). La ventaja de los datos obtenidos por RMN es que se puede discriminar el comportamiento de los poro individualmente. Con estos datos se puede asegurar que los poros más pequeños son los principales responsables de los cambios en ΔV^{poro} .

Experimental

Los experimentos fueron llevados a cabo en un imán permanente de 1,4 T cuya frecuencia para ^1H es 60 MHz. Para realizar estas mediciones, las muestras fueron colocadas en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Las muestras tienen una altura aproximada de 1 cm, y para evitar que el agua presente en los poros se evapore, se colocó un cilindro macizo de vidrio de 4 mm de diámetro para eliminar el volumen muerto remanente del tubo. Además, el tubo fue sellado con Parafilm para evitar la evaporación. Con este procedimiento se midieron las señales a lo largo de varias semanas y se comprobó que la muestra continuaba en las mismas condiciones en las que fue envasada. Los pulsos de 90° y 180° utilizados en esta secuencia tienen una duración $t_p = 16 \mu\text{s}$ donde la atenuación es de -34 dB y -27,5 dB respectivamente. Como el líquido utilizado fue agua cuyo $T_1 \sim 2,5$ s, se utilizó un tiempo de repetición entre experimentos $\text{RD} = 15$ s promediando 8 adquisiciones. El tiempo de codificación fue elegido $t_e = 500 \mu\text{s}$ mientras que el tiempo de difusión fue variado logarítmicamente en 32 pasos desde $500 \mu\text{s}$ hasta 5 s. El tiempo total de medición para obtener los dos conjuntos de datos fue de 30 min. Los ciclados de fase utilizados para ambas secuencias, el eco estimulado y la referencia pueden encontrarse en el Anexo A.

4.3.2. Tiempos de relajación transversal

Como se ha mencionado en la introducción, los experimentos de relajación transversal o T_2 , son extremadamente útiles para determinar propiedades tanto estructurales como funcionales de los sistemas bajo estudio, ya que la relajación es influenciada por la difusión dentro de los poros y las restricciones de movimiento. Por lo tanto, el comportamiento de la relajación de líquidos confinados en sistemas porosos es sensitivo al entorno molecular, y se espera que la tasa del decaimiento transversal sea la suma del *bulk*, la relajación superficial y una contribución debido a la difusión en presencia de gradientes de campo magnético [63, 64]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,b}} + \frac{1}{T_{2,s}} + \frac{1}{T_{2,D}}. \quad (4.4)$$

La secuencia de pulsos utilizada en esta tesis para medir T_2 es la secuencia estándar conocida como CPMG que fue discutida en el Capítulo 2, cuyo esquema se puede ver en la Fig. 4.9. Los diferentes ecos se forman a los tiempos $t = 2n\tau$, por lo que el tiempo de eco se define como $t_E = 2\tau$. El máximo del eco es adquirido a lo largo del tren cuya

Tabla 4.2: Valores de los tiempos de relajación longitudinal T_1 y transversal T_2 medidos en un imán permanente de campo 1,4 T que equivale a 60 MHz para ^1H . Los experimentos fueron llevados a cabo a 30°C y presión ambiente y fueron repetidos al menos cinco veces obteniendo incertezas del orden del 4%.

	H ₂ O	C ₇ H ₁₆
T_1 [s]	(2,9 ± 0,1)	(2,5 ± 0,1)
T_2 [s]	(2,5 ± 0,1)	(2,3 ± 0,1)

intensidad decae debido a las contribuciones mencionadas en la Ec. 4.4, con los tiempos característicos de cada muestra.

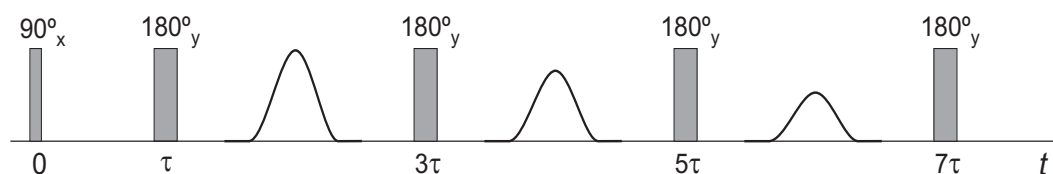


Figura 4.9: Secuencia de pulsos CPMG para medir los tiempos de relajación T_2 , donde los ecos se forman a los tiempos $t = 2n\tau$. El tiempo de eco se define como $t_E = 2\tau$.

Para estimar la contribución del *bulk*, se midieron ambos tiempos de relajación T_1 y T_2 para los solventes utilizados. T_1 fue adquirido utilizando la secuencia de pulsos inversión-recuperación que fue discutida en el capítulo 2 variando el tiempo de recuperación de 10 ms hasta 15 s. T_2 fue calculado a partir de los datos obtenidos de la CPMG utilizando un tiempo de eco $t_E = 1$ ms. Ambos experimentos fueron llevados a cabo a 30°C, presión ambiente y en un imán permanente de 1,4 T. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.2.

Como los tiempos de relajación que se obtuvieron son mayores a 2 s, esta contribución se puede desestimar en la Ec. 4.4, ya que es despreciable frente a las otras contribuciones.

Para estudiar cómo influye el término de la atenuación de la señal debido a la difusión en presencia de gradientes internos, se midieron distintas curvas de decaimiento utilizando la secuencia CPMG variando el tiempo de eco, para una muestra preparada con 33% de EGDMA y saturada en agua. Si la contribución del término correspondiente a la difusión es considerable, los decaimientos van a ser diferentes cuando se varíe el tiempo de eco, ya que ese término es fuertemente dependiente del tiempo en el cual se lo deja difundir [65]. En la Fig. 4.10a se puede ver el decaimiento de la señal adquirida con una CPMG con $t_E = 1$ ms. Por medio de una TIL como se mencionó en el capítulo 2, se obtiene una distribución de los tiempos de relajación presentes en la muestra. En la Fig. 4.10b se ven las distribuciones obtenidas para diferentes tiempos de eco, desde 400 μs hasta 1,5 ms. Como puede verse, las distribuciones resultaron indistinguibles dentro del error experimental. Se observan cuatro contribuciones a diferentes T_2 . La pequeña población que tiene un valor mayor a 1 s corresponde a agua libre mientras que las otras tres corresponden al

agua en diferentes entornos de la muestra como se discutirá a continuación. El valor de T_2 más corto es el más afectado, ya que su valor (1 - 3 ms) es similar al tiempo de eco, es por ello que el tiempo de eco no se puede elegir mucho mayor a 1 ms, debido a que esa contribución se pierde durante la adquisición.

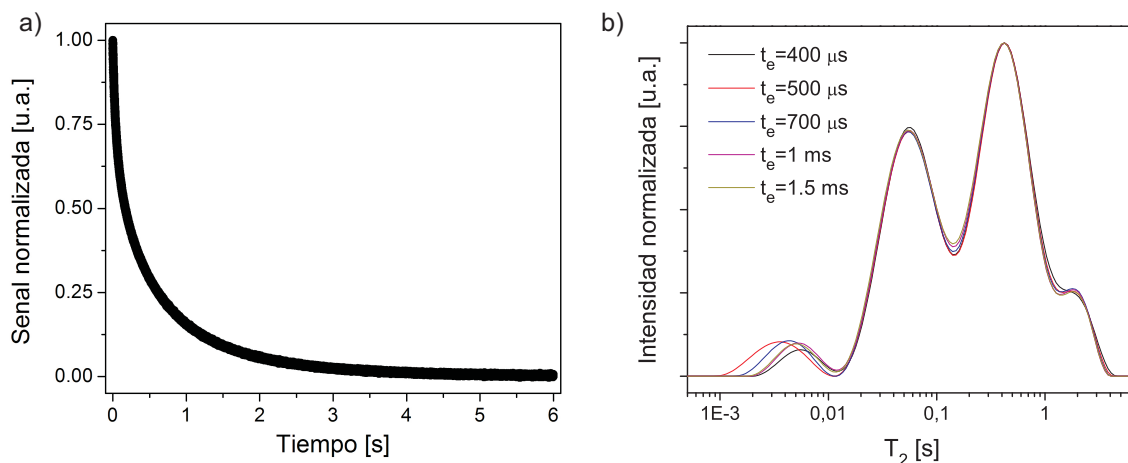


Figura 4.10: a) Decaimiento obtenido de la secuencia CPMG con $t_E = 1$ ms. b) Distribuciones de T_2 variando el tiempo de eco desde $400 \mu\text{s}$ a 1.5 ms para la muestra con 33 % de EGDMA.

Como las distribuciones de T_2 no mostraron ninguna dependencia con el tiempo de eco, la contribución del decaimiento de la señal debido a la difusión también puede ser descartada. Por lo tanto, la relajación superficial T_2 es proporcional, a primer orden, al cociente superficie volumen (S/V) del poro, donde la constante de proporcionalidad ρ_2 es la relaxitividad superficial transversal. Suponiendo un poro esférico, el diámetro del espacio del poro d puede ser determinado si la relaxitividad superficial es conocida, como se verá en la siguiente sección:

$$\frac{1}{T_{2,s}} \simeq \rho_2 \frac{S}{V} = \rho_2 \frac{6}{d} \rightarrow d = 6\rho_2 T_{2,s}, \quad (4.5)$$

donde S y V son la superficie y el volumen de un poro, respectivamente, y ρ_2 es la relaxitividad superficial transversal.

4.3.3. Resultados

La familia de muestras poliméricas macroporosas obtenidas variando la cantidad de entrecruzante fueron estudiadas y como se mencionó, la estructura de poros dentro de las matrices es dependiente del solvente que se utilice. Debido a la característica hidrofílica de estas matrices, se han medido en primera instancia las muestras embebidas en C_7H_{16} ya que al ser no polar la interacción con la matriz va a ser mínima y es una buena aproximación al estado seco de la misma. En segundo lugar, las muestras fueron embebidas en H_2O y se estudiaron los cambios del estado seco al mojado. Finalmente se estudiaron las

interacciones entre los líquidos y la superficie.

En la Fig. 4.11 se muestran los resultados de las distribuciones de T_2 para las cinco muestras con diferente cantidad de entrecruzante, las cuales fueron embebidas en C_7H_{16} [66]. Dado que el heptano tiene una interacción débil con la matriz, no la hincha y debido a la débil fuerza electrostática entre las moléculas del solvente con la matriz, éstas tienden a estar mayormente localizadas en los poros grandes P_1 , mientras que una menor población se puede observar en los poros intermedios o P_2 . Las cinco distribuciones solo muestran dos contribuciones que corresponden al heptano en esas cavidades y las distribuciones para las distintas muestras no arrojan ninguna dependencia con la cantidad del monómero entrecruzante utilizado durante la síntesis.

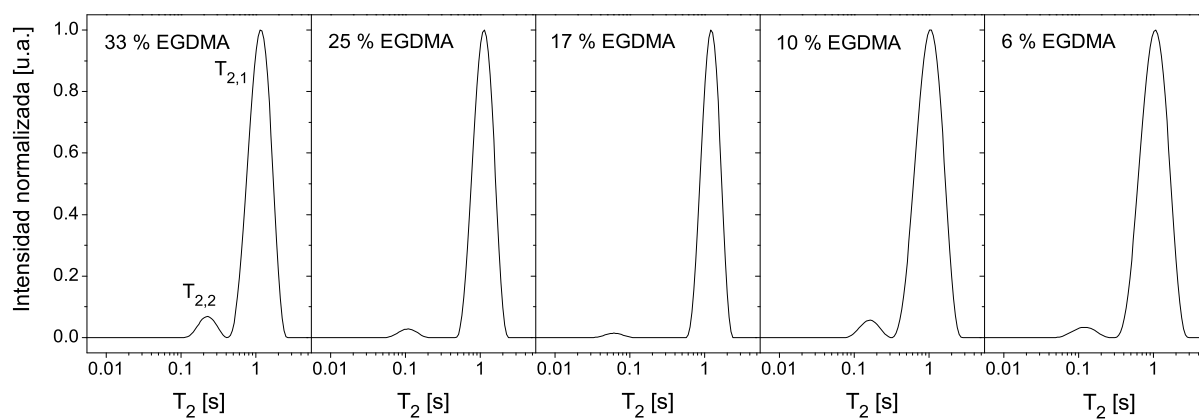


Figura 4.11: Distribuciones de T_2 para las muestras embebidas en C_7H_{16} variando la cantidad de entrecruzante.

En la Fig. 4.12 se ven las distribuciones de los valores de T_2 correspondientes a las diferentes muestras cuando éstas fueron embebidas en H_2O . Los tiempos de relajación son en general, más largos para el heptano que los observados para el agua debido a la débil interacción de los líquidos no polares con la malla polimérica. Para el poro de mayor tamaño se puede ver que utilizando heptano los valores de T_2 son del orden del segundo o más, mientras que para el agua los mayores valores de T_2 rondan los 800 ms.

Cuando las redes están completamente saturadas en agua, la distribución de los tiempos de relajación cambia significativamente. En particular, aparece una pequeña contribución con tiempos de relajación muy cortos, del orden de los milisegundos. Esta población puede ser asignada a agua adsorbida en la red polimérica o agua que está en contacto con ésta, ya que el frecuente contacto con la pared del poro acorta el valor de T_2 . Otro aspecto interesante a mencionar, es que a medida que el contenido de entrecruzante es reducido, el agua contenida dentro de la malla hinchada se comporta como un nuevo poro con tiempo de relajación T_s cuyo valor está entre los valores de P_1 y P_2 .

A partir de los datos de evaporación gravimétrica, Gómez et al. [61] obtuvieron el porcentaje de agua adsorbida para las diferentes matrices. Utilizando las distribuciones

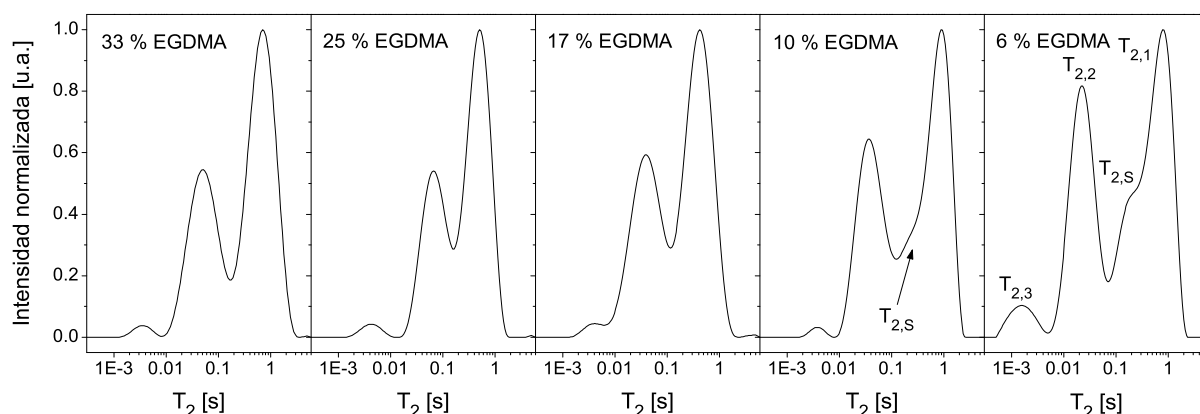


Figura 4.12: Distribuciones de T_2 para las muestras embebidas en H_2O variando la cantidad de entrecruzante.

de los tiempos de relajación y sabiendo que el área bajo la curva corresponde a la cantidad de moléculas de líquido que están en ese entorno, se puede suponer que el agua adsorbida es la suma de dos contribuciones: el agua que hincha la red, que solo se manifiesta en las muestras con menor cantidad de entrecruzante, y el agua en contacto con la red. En la Fig. 4.13 se pueden ver los resultados obtenidos por el método gravimétrico comparado con los datos obtenidos de las áreas bajo la curva de distribución de T_2 correspondientes a $T_{2,3}$ y $T_{2,s}$. Los círculos cerrados corresponden a los datos obtenidos por RMN mientras que los abiertos a los resultantes de métodos gravimétricos, como se discutió en la sección 4.1.1. La notable coincidencia de ambos conjuntos de datos indica que la asignación es correcta. Vale la pena resaltar que $T_{2,s}$ solo se puede distinguir en las últimas dos muestras, las cuales están poco entrecruzadas y tienen más capacidad de experimentar hinchamiento. El aspecto a destacar es que en el caso de la RMN se puede obtener dicha información sin la necesidad de recurrir a un modelo que describa el sistema.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento del diámetro de los poros en función de la cantidad de EGDMA presenta una excelente similitud con la información previa, por lo tanto puede en primer instancia asumirse que los valores de T_2 pueden tener el mismo comportamiento. Para ello, se tomó el valor medio de cada una de las poblaciones obtenidas y se graficó en función del entrecruzante. En la Fig. 4.14 se puede observar el comportamiento para los diferentes entornos. Como se mencionó, el poro más grande es fuertemente dependiente del empaquetamiento a la hora de preparar la muestra, por lo tanto, al igual que en la distribución de tamaño de poro, también se ve una dispersión en los valores $T_{2,1}$ de los cuales no se pueden inferir propiedades de la matriz. Tanto el agua en contacto con las cadenas poliméricas cuyo valor es $T_{2,3}$ como los poros intermedios con $T_{2,2}$ muestran el mismo comportamiento que la variación de volumen y el diámetro, primero creciendo y luego decreciendo su valor cuando disminuye el entrecruzamiento. La cuarta población que surge del hinchamiento, $T_{2,s}$, (que tiene solo dos puntos) presenta la misma tendencia. Es decir, el estudio de T_2 permite una descripción cualitativa de

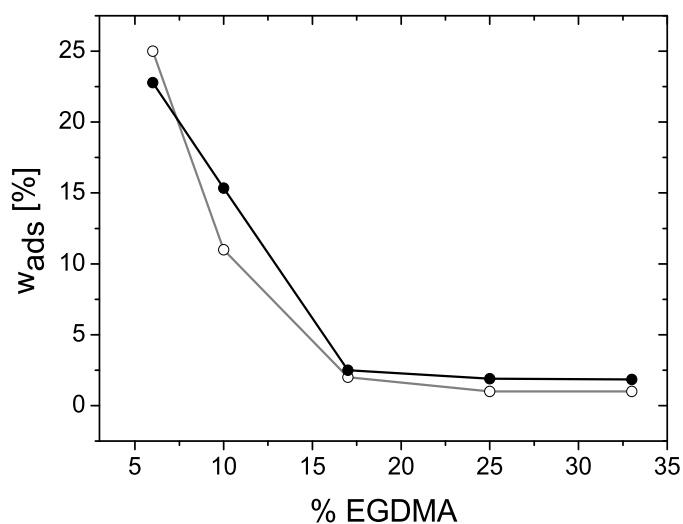


Figura 4.13: Porcentaje de agua adsorbida en función de la cantidad de entrecruzante. Los círculos cerrados corresponden a los datos obtenidos de RMN construidos como la suma de las áreas de $T_{2,3}$ y $T_{2,s}$, mientras que los círculos abiertos corresponden a métodos de pesado.

la dispersión de tamaños de poro. Sin embargo, una descripción cuantitativa requiere el conocimiento a priori de la relaxitividad superficial transversal ρ_2 , el que se estudia en la sección 4.4.1.

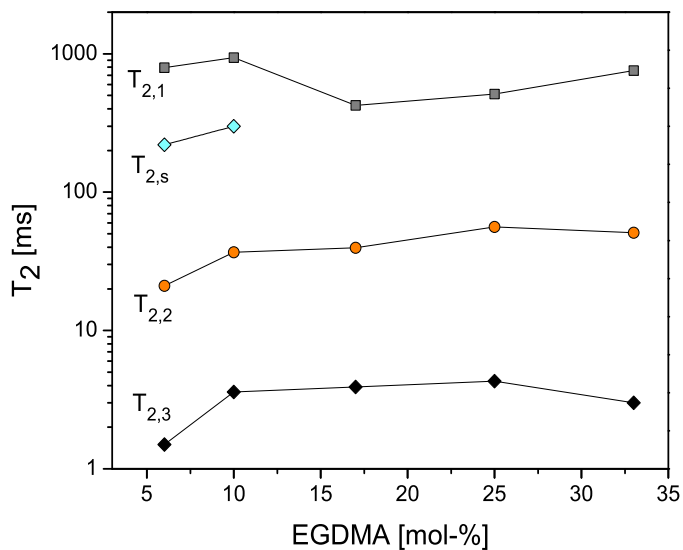


Figura 4.14: Valor medio de los tiempos de relajación de las distribuciones obtenidas para agua en los diferentes poros como una función del grado de entrecruzamiento.

Experimental

Los datos adquiridos de la CPMG fueron llevados a cabo en un imán permanente de 1,4 T cuya frecuencia para ^1H es 60 MHz. La preparación de las muestras es análoga a la discutida para las mediciones de la secuencia DDIF. El decaimiento de la CPMG se adquiere promediando 8 puntos en el máximo del eco separados por un tiempo $DW = 5 \mu\text{s}$, lo que resulta en una adquisición de $40 \mu\text{s}$ por cada eco. De esos 8 puntos se calcula un promedio y ese valor es asignado al eco correspondiente. El tiempo de eco es $t_E = 500 \mu\text{s}$ y se adquirieron 8000 ecos. La señal se promedió utilizando 8 adquisiciones y con un $RD = 15 \text{ s}$ resultando en un tiempo total de medición de 2,5 min. Una vez obtenido el decaimiento de la señal por medio de una TIL se obtienen las distribuciones de T_2 . El ciclado de fase utilizado en la CPMG puede encontrarse en el Anexo A.

4.4. Estudio de las interacciones líquido-matriz

Ya se ha mencionado que en RMN existen dos tiempos de relajación T_1 y T_2 que brindan información del sistema. Éstos son proporcionales al cociente superficie-volumen (S/V) del poro en donde se encuentra el líquido, pero también se ven influenciados por las interacciones entre la matriz sólida y el fluido circundante. Uno de los enfoques para el estudio de la relajación superficial es monitorear el comportamiento del cociente T_1/T_2 dado que este parámetro es sensitivo a la dinámica molecular. T_1 y T_2 tienen diferente dependencia sobre los movimientos rotacionales y traslacionales, y el cociente T_1/T_2 puede ser considerado análogo a la fuerza de interacción superficial [67] dependiendo del campo magnético utilizado. Cuando las moléculas son adsorbidas en la superficie, su dinámica rotacional y difusional es modificada llevando a un cambio en el valor de T_1/T_2 . Por lo tanto, es de sumo interés ver cómo cambia este cociente para los diferentes poros presentes en la muestra y estudiar su dependencia con el grado de entrecruzamiento, para lo cual es necesario obtener las distribuciones de ambos tiempos de relajación. Esto se puede llevar a cabo mediante la medición de dos experimentos 1D: CPMG para obtener T_2 y un experimento de inversión-recuperación para T_1 . Sin embargo, ha sido demostrado que un experimento bi-dimensional que codifica la relajación longitudinal, o T_1 en una dimensión indirecta y detecta la relajación transversal en la directa, brinda un mayor nivel de información [68]. La secuencia utilizada se muestra en la Fig. 4.15. El primer pulso de 180° invierte la magnetización ($M_z \rightarrow -M_z$) y se deja que recupere durante un tiempo t_v que varía de experimento en experimento. Con un pulso de 90° se retorna la magnetización al plano y se aplica una CPMG para adquirir los máximos de los ecos. Así, se obtiene un decaimiento para cada valor de t_v obteniendo como resultado una matriz de datos 2D. Si el tiempo t_v se varía N veces y se adquieren M ecos en cada CPMG, los datos obtenidos forman una matriz $N \times M$.

En la Fig. 4.16a se grafica una matriz de datos 2D adquirida con esta secuencia. La dirección en la cual se ve un cambio de magnetización negativa (azul) a magnetización positiva (roja) es la dirección que tiene información de T_1 dado que el comportamiento

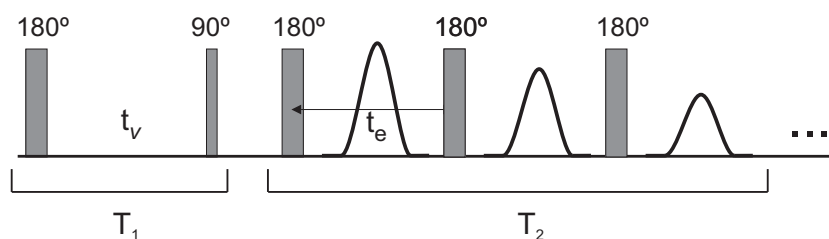


Figura 4.15: Secuencia de pulsos para medir mapas de correlación $T_1 - T_2$. En la dimensión indirecta se codifica T_1 mientras que en la directa se adquiere T_2 . Si el tiempo t_v se varía N veces y se adquieren M ecos en la CPMG, los datos obtenidos corresponden a una matriz $N \times M$.

es el esperado para una secuencia de inversión-recuperación 1D. Para cada uno de esos puntos en la dimensión indirecta, se ve el decaimiento correspondiente a la CPMG que corresponde a la dimensión directa. Esto indica que la CPMG se adquiere desde distintas condiciones iniciales variando el tiempo que se deja relajar la magnetización. A partir de estos datos y mediante una TIL en dos dimensiones, se obtiene el mapa $T_1 - T_2$ donde las contribuciones que aparecen corresponden a los valores de los tiempos de relajación para los diferentes entornos presentes en la muestra, Fig. 4.16b.

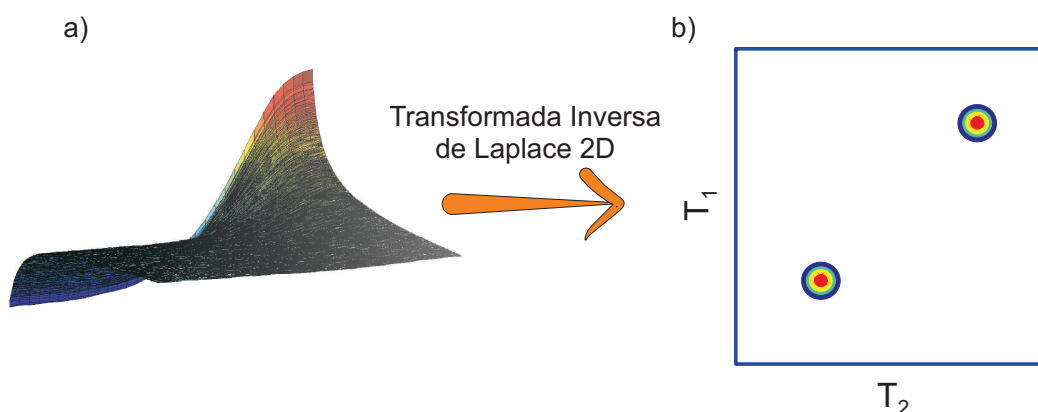


Figura 4.16: a) Matriz de datos obtenida utilizando la secuencia de pulsos 2D $T_1 - T_2$. b) Luego de la aplicación de una TIL se obtiene el mapa de correlación de ambos tiempos de relajación donde las diferentes contribuciones corresponden a distintos entornos presentes en la muestra.

Pensemos ahora algunos ejemplos para ver qué se espera como resultado de estos mapas bi-dimensionales. Si se tiene un líquido en un tubo de RMN por ejemplo, el resultado es una sola contribución que arroja el mismo valor para T_1 que para T_2 , por lo tanto cae en la línea de paridad en alguna determinada posición (Fig. 4.17a). Si ahora a este líquido se lo confina en un poro pequeño, cuyas paredes sean limpias en el sentido que el líquido interactúa débilmente con ella, el resultado es una sola contribución con $T_1 = T_2$ pero con otro valor, ya que los tiempos de relajación son proporcionales al diámetro donde está confinado. La contribución aparece en la línea de paridad pero en una posición

diferente al caso del líquido sin confinar (Fig. 4.17b). Ahora supongamos que en la pared del poro se ubican impurezas que ocasionan relajación, por ejemplo a través de interacción dipolar, los valores de T_1 y T_2 van a cambiar y no necesariamente de la misma manera. Por lo tanto la contribución ahora aparecerá en alguna otra línea que va a ser $T_1 = mT_2$, donde m será algún número real. Para el caso particular en el que en la pared del poro se ubiquen impurezas paramagnéticas Fe^{3+} se ha encontrado que $m = 4$ [69], Fig. 4.17c. Si ahora en la pared hay presente alguna otra fuente de relajación, ésta se verá reflejada tanto en T_1 como en T_2 pero de manera diferente. Por ende el cociente $n = T_1/T_2$ brinda información de las interacciones del líquido con la superficie (Fig. 4.17d). Es decir que, midiendo estos mapas 2D de correlaciones de ambos tiempos se puede obtener información útil de las muestras. Previamente se ha demostrado que es un buen método para comparar intensidades de interacciones superficiales de reactantes y solventes en catálisis heterogéneas [70] y el cociente T_1/T_2 es considerado análogo a la energía de absorción sobre la superficie [71]. En esta tesis nos centraremos en la determinación de los valores de relajación superficial.

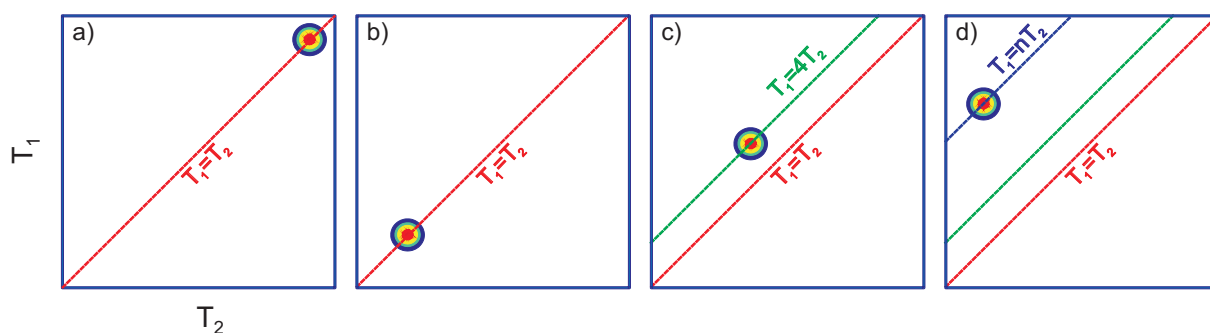


Figura 4.17: Ejemplos de mapas $T_1 - T_2$: a) Líquido libre, b) líquido confinado, c) líquido confinado en presencia de centros paramagnéticos y d) líquido confinado en un poro con alguna fuente de relajación desconocida.

El mapa que se muestra en la Fig. 4.18 corresponde al mapa de correlación $T_1 - T_2$ obtenido a 60 MHz para la muestra preparada con 33% de EGDMA embebida en agua. La curva azul representa la proyección de esta matriz 2D sobre el eje que tiene información de T_2 , y como puede verse, se recupera la información de los tres poros tal como en una CPMG 1D. Los diferentes entornos y los valores obtenidos para cada uno de ellos coinciden con los mostrados en la Fig. 4.12. Del mismo modo, la curva roja es la proyección sobre T_1 , donde otra vez se observan tres valores diferentes. Para cada contribución se puede asignar unívocamente tanto su valor de T_1 como de T_2 , y por lo tanto se puede estudiar su cociente. El agua presente en el poro P_1 presenta un cociente $T_1/T_2 = 5,4$, mientras que $T_1/T_2 = 13,5$ y 25 en P_2 y P_3 respectivamente. Es necesario tener presente que a medida que el cociente se acerque más a 1, el comportamiento es similar al de agua libre, cuanto más lejos de 1, existe más interacción entre el líquido y la pared que lo contiene. El cambio en este cociente para los diferentes poros podría deberse en principio a la influencia de los gradientes de campo internos en la determinación de T_2 [65]. Sin

embargo, el tiempo de eco utilizado en el experimento fue elegido muy corto justamente para minimizar ese efecto. Por lo tanto, esta diferencia en los valores de T_1/T_2 indica que las interacciones superficiales del líquido confinado en cada cavidad son diferentes, lo cual es una observación notable. En sistemas homogéneos, se observa que los picos se encuentran en líneas paralelas a la paridad $T_1 = T_2$, indicando así que un solo mecanismo de relajación está presente a través del sistema y que la relajación es debida solamente a variaciones locales de S/V . A continuación analizaremos las interacciones superficiales en función de la cantidad de entrecruzante.

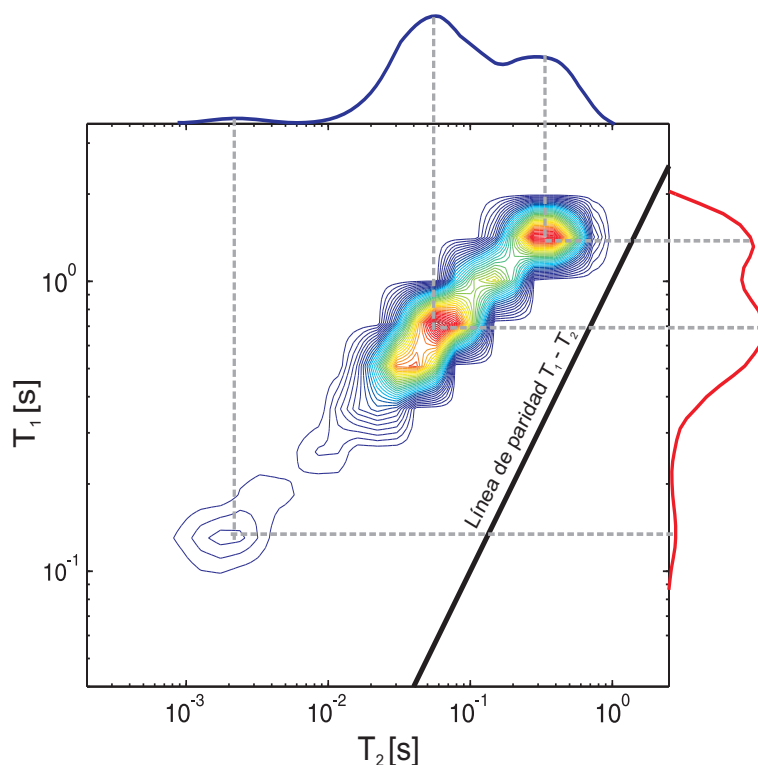


Figura 4.18: Mapa obtenido de un experimento 2D $T_1 - T_2$ para la muestra con 33 % de EGDMA embebida en agua, a 60 MHz.

En la Fig. 4.19 se puede ver el mapa $T_1 - T_2$ para la muestra con menor cantidad de entrecruzante, 6 %. En esa figura se pueden ver las cuatro contribuciones de los diferentes entornos, los dos centros rojos para los mayores valores de T_2 corresponden al agua que hincha la matriz y el más grande, pero cercano en valor, es el correspondiente a P_1 . Puede verse que a medida que el tamaño de poro disminuye, su contribución aparece cada vez más lejos de la línea de paridad, indicando que la interacción entre el líquido y la superficie es considerablemente mayor que para la muestra anterior. En este caso los valores obtenidos del cociente T_1/T_2 son los siguientes: para P_1 , $T_1/T_2 = 4,6$; para P_s , $T_1/T_2 = 10,8$; para P_2 , $T_1/T_2 = 20$ mientras que para el agua en contacto con las cadenas poliméricas P_3 , $T_1/T_2 = 123$. Claramente éste es el poro más afectado.

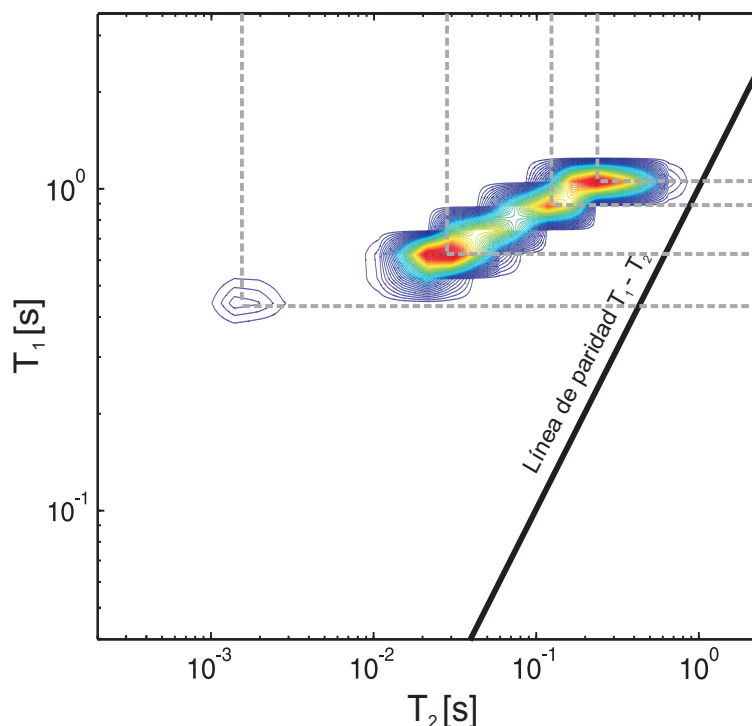


Figura 4.19: Mapa obtenido de un experimento $2D T_1 - T_2$ para la muestra con 6 % de EGDMA embebida en agua a 60 MHz.

En la Fig. 4.20 se muestran los resultados obtenidos para todas las muestras. Para los poros más grandes, se ve una pequeña diferencia cuando la cantidad de EGDMA varía, que es inversa a la dependencia con el tamaño del poro, como se vio en la Fig. 4.8. El agua contenida en el poro más pequeño es la que se ve fuertemente influenciada. Los valores van desde 25 a 123 a medida que disminuye la cantidad de entrecruzante. Cabe resaltar que los valores obtenidos para T_1 son dependientes del campo en el que se midan, como se verá en la siguiente sección.

Experimental

Los experimentos bi-dimensionales $T_1 - T_2$ fueron llevados a cabo en un imán permanente de 1,4 T cuya frecuencia para ^1H es 60 MHz. La preparación de las muestras es análoga a la discutida para las mediciones de la secuencia DDIF. El tiempo de recuperación t_v en la dimensión indirecta que codifica el tiempo de relajación longitudinal T_1 , fue variado desde 1 ms hasta 5 s en 32 pasos logarítmicamente. Mientras que el decaimiento de la CPMG en la dimensión directa fue adquirido análogo al experimento 1D, $t_E = 500 \mu\text{s}$ adquiriendo 8000 ecos y promediando 8 adquisiciones. El tiempo total del experimento es 40 min. El ciclado de fase utilizado puede encontrarse en el Anexo A.

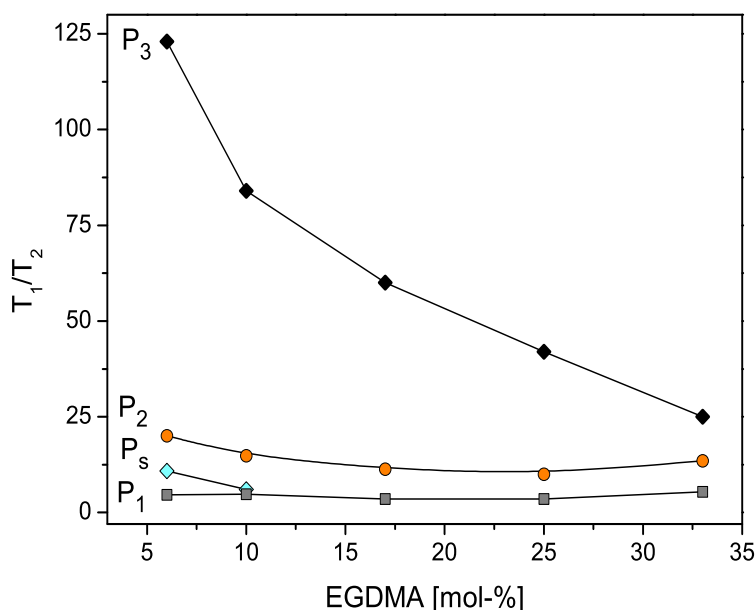


Figura 4.20: Cociente T_1/T_2 para los diferentes poros en función del contenido de EGDMA medidos a 60 MHz.

4.4.1. Relaxitividad superficial

Anteriormente se mencionó que los tiempos de relajación se ven influenciados por diversos factores, uno de ellos es el cociente S/V y otros factores que son fuentes extras de relajación, como puede ser la presencia de partículas paramagnéticas. Si la relajación solo se ve influenciada por S/V y se suponen poros esféricos: $T_i^{-1} = 6\rho_i/d$ donde la constante de proporcionalidad ρ_i es la relaxitividad superficial. Si esta asunción es correcta, T_i^{-1} tiene un comportamiento lineal con la inversa del diámetro. Como los tiempos de relajación responden en forma diferente a las interacciones superficiales, es necesario distinguir ρ_1 y ρ_2 que son las relaxitividades superficiales longitudinal y transversal respectivamente. Para la caracterización de los sistemas poliméricos se han realizado experimentos obteniendo información de d , T_1 y T_2 , y por lo tanto se pueden combinar para estudiar la dependencia de T_i con d .

La dependencia que se observa entre la inversa del tiempo de relajación longitudinal y la inversa del diámetro en la Fig. 4.21a es lineal, lo que indica que T_1 es proporcional solamente al cociente S/V . Es decir, varía T_1 y varía d para los diferentes poros pero el factor que los relaciona permanece constante, esto indica que a 1,4 T, T_1 es un proceso que solo está limitado por la superficie. Los diferentes símbolos indican las distintas muestras: cuadrados 33 % de EGDMA, círculos 25 % de EGDMA, triángulos 17 % de EGDMA, triángulos invertidos 10 % de EGDMA y rombos 6 % de EGDMA. En la Fig. 4.21b se gra-

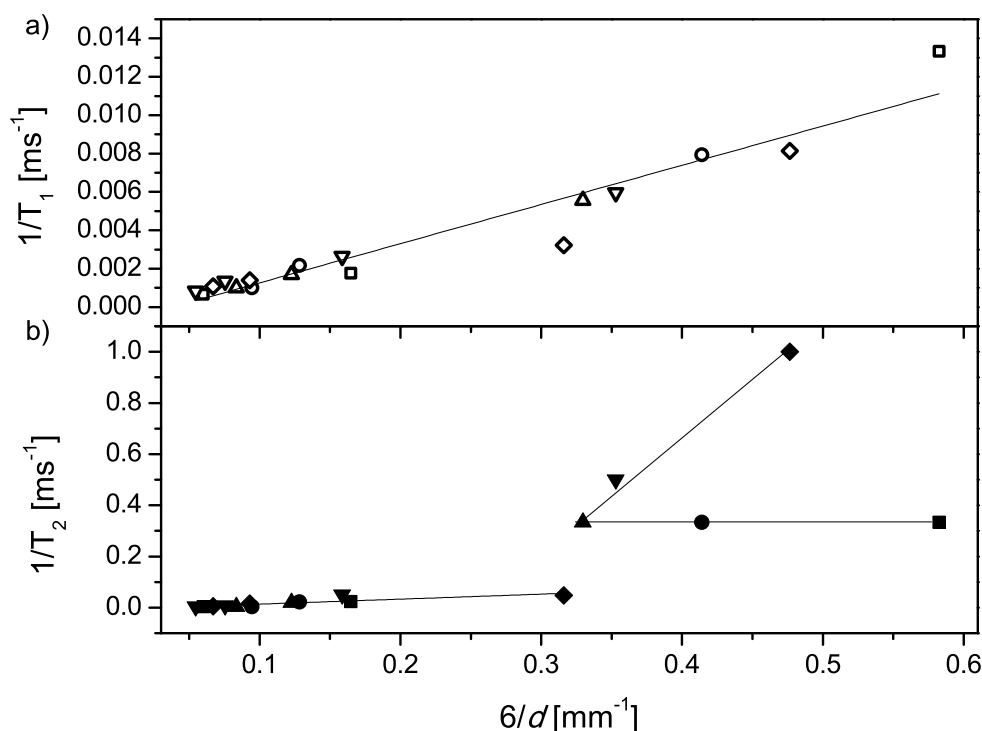


Figura 4.21: Dependencia de la inversa de los tiempos de relajación a) longitudinal y b) transversal con la inversa del diámetro del poro para las diferentes cavidades. Los diferentes símbolos indican las distintas muestras: cuadrados 33 % de EGDMA, círculos 25 % de EGDMA, triángulos 17 % de EGDMA, triángulos invertidos 10 % de EGDMA y rombos 6 % de EGDMA.

fica la inversa del tiempo de relajación transversal siguiendo el mismo código de símbolos. En este caso se observa una relación lineal para los poros más grandes, es decir $1/d$ más chicos, mientras que los cinco puntos que corresponden a las cinco muestras para el poro más pequeño tienen otro comportamiento. Notar que la escala vertical para el caso de T_1 es mucho menor que para T_2 y por lo tanto el factor de proporcionalidad ρ_1 , que resulta la pendiente, será más chico comparado con el transversal ρ_2 . El valor de ρ_1 puede ser calculado por medio de $\rho_1 = d/6T_1$ obteniendo $\rho_1 = (0,020 \pm 0,001)$ mm/s. Sin embargo el valor de ρ_2 no puede ser calculado de esta manera ya que se comprobó que no sigue una dependencia lineal para todos los poros, indicando que existe una fuente de relajación extra en las cavidades de menor tamaño. De todos modos, queda claro que los poros de mayor tamaño presentan un mismo comportamiento y son los pequeños los que se ven mayormente influenciados al igual que lo obtenido analizando el cociente T_1/T_2 .

Las mediciones de T_1 son sumamente dependientes del campo utilizado, en la Fig. 4.22 se observan las distribuciones de T_1 obtenidas para tres campos diferentes. Los datos a 2 MHz fueron medidos en un espectrómetro de ciclado de campo mientras que los de 60 MHz se obtuvieron en un imán permanente y los de 300 MHz en un imán superconductor. Se observa que a medida que el campo magnético aumenta, se produce un colapso de la

distribución en un valor cercano al del agua libre. Las distribuciones corresponden a la muestra preparada con 33 % de entrecruzante en la cual se diferencian tres entornos, a 2 MHz se obtienen las tres contribuciones bien diferenciadas, cuando el campo aumenta a 60 MHz, que es el utilizado para los experimentos mostrados anteriormente, los tres entornos se diferencian pero su valor de T_1 es mayor que para el menor campo y las dos poblaciones con mayor T_1 comienzan a acercarse; mientras que a 300 MHz se produce el colapso de las tres contribuciones. Es por este motivo que para el estudio de sistemas porosos inorgánicos como reservorios de petróleo por ejemplo, se utilizan campos magnéticos bajos del orden de 2 MHz ya que a campo alto se pierden las contribuciones de los diferentes entornos.

Como la relajatividad brinda información de la interacción entre el líquido y el sólido, en el poro más pequeño existe una mayor interacción o una fuente extra de relajación sobre la superficie con la cual el líquido está interactuando fuertemente. Pensando en los polímeros que componen la muestra, HEMA tiene un grupo hidroxilo y un funcional éster mientras que EGDMA solo tiene un grupo éster. Ambos monómeros son capaces de formar puente hidrógeno con la moléculas de agua a través del grupo carbonilo, pero solo HEMA puede actuar como donante. Como la cantidad total de monómeros es constante, a medida que el porcentaje de entrecruzante disminuye, aumenta la cantidad del otro monómero (HEMA) y por lo tanto aumenta la cantidad de grupos hidroxilos en las matrices resultantes. Es por ello que la fuente de relajación extra se atribuye a la presencia de estos grupos, que al formar puente hidrógeno con las moléculas de agua, los tiempos de relajación se ven fuertemente influenciados. Lo que ocurre con los poros más chicos es que las moléculas de agua experimentan más encuentros con la superficie que en los poros de mayor diámetro donde tienen que recorrer una mayor distancia para encontrar la superficie. A su vez, la interacción se ve más fuertemente influenciada cuando el porcentaje de EGDMA disminuye, es decir, aumenta la cantidad de grupos OH.

Ahora nos concentraremos solo en los poros que muestran mayor dependencia con la cantidad de monómero entrecruzante utilizado durante la síntesis.

4.4.2. Relajación por ciclado de campo

Los tiempos de relajación pueden ser afectados por la presencia de sitios de relajación en la superficie, como por ejemplo impurezas paramagnéticas [72]. La interacción entre la relajación superficial y la estructura del poro está gobernada por la dinámica molecular de los fluidos. Usualmente se utilizan dos tiempos característicos para describir la relajación superficial: el tiempo de residencia molecular en la superficie τ_s y el tiempo en el cual una molécula encuentra un sitio de relajación τ_m , como se puede ver esquematizado en la Fig. 4.23. La relación $\tau_s \gg \tau_m$ se satisface cuando una molécula experimenta difusión a través de la superficie antes de la desorción [67]. Se ha demostrado que la relajación por ciclado de campo (FFC) es una herramienta ideal para extraer esta información en un amplio rango de tiempos característicos [60]. Aplicaciones de estas técnicas de RMN se encuentran en diferentes campos de investigación, principalmente en matrices inorgánicas como las que se encuentran en la industria del petróleo [73, 74], en el estudio de pastas de cementos [69], estudios de permeabilidad del suelo [75] y en el campo de la catálisis. Sin

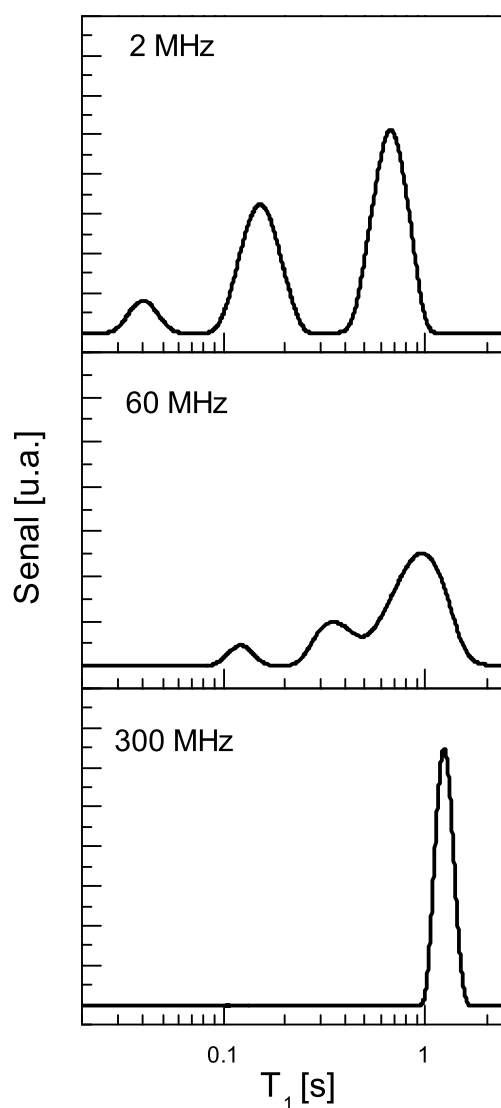


Figura 4.22: Colapso de T_1 a medida que aumenta el campo magnético. Se muestran las distribuciones obtenidas para la muestra con 33% de entrecruzante para 2 MHz, 60 MHz y 300 MHz

embargo, estas técnicas no suelen ser aplicadas al estudio de sistemas porosos orgánicos.

El tiempo de residencia de una molécula sobre la superficie está caracterizado por los tiempos de correlación determinados por los experimentos de relajación de ciclado de campo. A cada campo, la magnetización muestra un decaimiento multiexponencial del cual se extrae la distribución de tiempos de relajación por medio de la aplicación de una TIL que discrimina los diferentes entornos. Las tasas de la relajación como una función de la frecuencia de Larmor para el agua contenida en los poros más pequeños P_3 son mostrados en la Fig. 4.24, para las muestras con 6% (círculos cerrados) y 33% (círculos abiertos) de

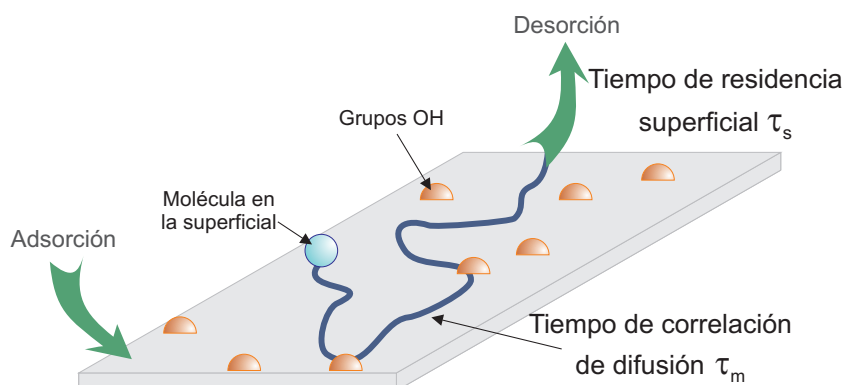


Figura 4.23: Ilustración que muestra el movimiento de una molécula adsorbida sobre la superficie del poro. Una molécula se adsorbe sobre la superficie y difunde a través de la superficie moviéndose entre los sitios de adsorción (a una tasa determinada por τ_m), y luego desorbe de nuevo en el líquido después de un tiempo τ_s .

contenido de EGDMA. Cuando las moléculas de líquido son adsorbidas sobre la superficie del poro, la tasa de relajación longitudinal T_1 medida a campos magnéticos relativamente bajos es sensitiva a procesos lentos de reorientación de las moléculas sobre la topología de la superficie. Estas reorientaciones están moduladas por los grados de libertad traslacional y da lugar al mecanismo de relajación llamado RMTD (Reorientation Mediated by Translation Displacements) [60]. Los símbolos representan los datos experimentales mientras que las curvas son los ajustes obtenidos con RMTD.

Cuando las funciones de auto-correlación para los modos difusivos k decaen exponencialmente con un tiempo característico $\tau_k = (Dk^2)^{-1}$, la densidad espectral puede ser considerada como una combinación lineal de contribuciones Lorentzianas para todos los modos difusivos k entre k_{min} y k_{max} , pesados por el factor estructural orientacional $P(k)$:

$$f_{k,RMTD}(\omega) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} P(k) \frac{2\tau_k}{1 + (\tau_k\omega)^2} dk. \quad (4.6)$$

Asumiendo que en el rango entre k_{min} y k_{max} todos los modos están pesados igual, la tasa de relajación inducida por RMTD está dada por:

$$T_1^{-1}(\omega) = A_{RMTD} \left\{ \frac{1}{\omega^{1/2}} \left[f\left(\frac{\omega_{max}}{\omega}\right) - f\left(\frac{\omega_{min}}{\omega}\right) \right] + \frac{4}{(2\omega)^{1/2}} \left[f\left(\frac{\omega_{max}}{2\omega}\right) - f\left(\frac{\omega_{min}}{2\omega}\right) \right] \right\} \quad (4.7)$$

con $\omega_{min,max} = 2\pi/\tau_{kmax,min}$. El tiempo de correlación máximo τ_{kmax} está asociado con el tiempo de residencia en la superficie, esto es, el tiempo que una molécula que originalmente estaba en el *bulk* interactúa con la superficie vía puente hidrógeno. Por otro lado, τ_{kmin} es el tiempo de correlación de difusión sobre la superficie del poro lo cual representa la tasa de saltos moleculares entre los grupos hidroxilos del monómero HEMA. Esta descripción se hace en analogía con modelos previamente introducidos para describir la dinámica

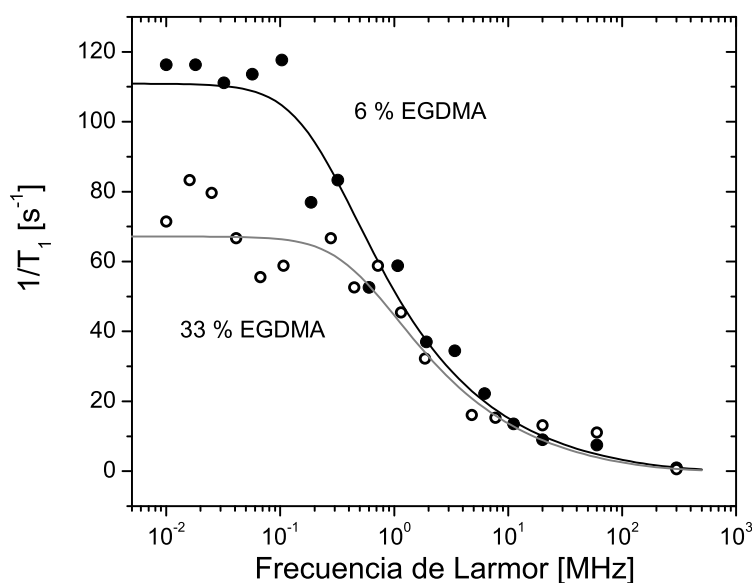


Figura 4.24: Dispersión de relajación longitudinal de agua confinada en las cavidades más pequeñas P_3 para la muestra con 6 % de EGDMA (círculos cerrados) y con 33 % de EGDMA (círculos abiertos). Las líneas sólidas corresponden a los ajustes utilizando un modelo RMTD.

de agua confinada en estructuras de poros inorgánicos que interactúan con grupos Si de la superficie [67, 69, 76]. En la siguiente tabla se resumen los tiempos característicos obtenidos para las muestras con 6 % y 33 % de EGDMA por medio del ajuste RMTD.

EGDMA (%)	τ_{kmax} (μs)	τ_{kmin} (ns)
6	$(3,0 \pm 0,3)$	$(1,3 \pm 0,1)$
33	$(1,3 \pm 0,1)$	$(2,0 \pm 0,2)$

El tiempo de residencia superficial (τ_{kmax}) se incrementa cuando se reduce el contenido de monómero entrecruzante; cuando la cantidad de EGDMA decrece, aumenta la cantidad de HEMA, es decir, el porcentaje de grupos OH superficiales es incrementado. Como la principal interacción líquido-superficie está gobernada por los enlaces de hidrógeno, hay una correlación entre la cantidad de grupos hidroxilos y la dinámica de adsorción del agua. El tiempo de residencia molecular es más del doble de largo para las redes con 6 % de EGDMA cuando se compara con las más entrecruzadas. Por otro lado, la distancia que la molécula de agua debe viajar para encontrar un grupo OH decrece cuando hay un incremento en cantidad de tales grupos, lo cual es representado por un decrecimiento en τ_{kmin} a medida que se reduce la cantidad de EGDMA. Combinando los dos tiempos de correlación se puede definir una medida de la afinidad superficial como el cociente $S_a = \tau_{kmax}/\tau_{kmin}$ [67], el cual representa el número de saltos moleculares durante la residencia en la superficie antes de la desorción. Para las redes con bajo contenido de entrecruzante $S_a = 2300$, mientras que para las redes con 33 % de EGDMA, $S_a = 650$, lo cual es consistente con toda la información previa. Para las redes con 6 % de EGDMA

la cantidad de grupos OH es mayor, las moléculas de agua permanecen más tiempo en la superficie y por lo tanto deben realizar más saltos antes de la desorción.

Experimental

Los experimentos de relajación por ciclado de campo fueron llevados a cabo en un equipo Stelar Spinmaster FFC2000 1T C/DC cuyo rango de frecuencias es de 10 kHz a 20 MHz. La secuencia utilizada es la de saturación-recuperación variando el rango de tiempo que se deja relajar desde 0,01 a 4,6 veces el valor estimado de T_1 . Esta variación se llevó a cabo logarítmicamente en 32 pasos promediando 2 adquisiciones con un $RD = 5T_1$. Como T_1 varía dependiendo del campo magnético, no se utilizó una misma escala de tiempos para cada experimento. Los tiempos característicos son discriminados del decaimiento multiexponencial de la señal por medio de una TIL.

4.5. Conclusiones

La utilización de la relaxometría de RMN se ha convertido en un método estándar a la hora de estudiar rocas sedimentarias y aplicaciones a la industria del petróleo. La aplicación de esta técnica es común para el estudio de sistemas inorgánicos, pero a nuestro entender, no se ha explorado esta técnica en el estudio de sistemas orgánicos. Estos sistemas difieren bastante en su comportamiento ya que, en el caso particular de los polímeros porosos estudiados en esta tesis, éstos pueden hincharse y modificar su estructura porosa con respecto al estado seco. Las técnicas convencionales que se utilizan para el estudio de sistemas inorgánicos no pueden ser aplicadas para el estudio de estas muestras ya que brindan información solo del estado seco. Es por ello que la RMN se convierte en un método ideal ya que es no invasivo y permite el estudio de los sistemas en las mismas condiciones en las cuales será utilizado. En primer lugar se pudieron caracterizar las diferentes muestras y corroborar con la información previa obtenida con otros métodos. Las muestras fueron embebidas en un líquido no polar (C_7H_{16}) para obtener información de los espacios vacíos sin producir alteraciones debido a las características hidrofílicas de las matrices; y se encontró que el heptano solo llena los poros más grandes y superficiales. Cuando se utilizó un líquido polar (H_2O) para embeber la matriz se obtuvo una distribución de entornos. El agua no solo llena los espacios vacíos formados por la aglomeración de las microesferas sino que también puede hinchar la matriz. En la distribución de tamaños de poro se encontró que existen tres diferentes entornos: los poros más grandes del orden de los 100 μm , poros intermedios de 35 μm y el menor poro detectable de 10 μm de diámetro, cuando las muestras fueron sintetizadas con una cantidad alta de entrecruzante. Cuando esta cantidad disminuye, se observa una disminución en los tamaños de poro indicando un colapso en la estructura, y adicionalmente, se encuentra otro poro

que corresponde al agua que hincha la matriz. Cuando la cantidad de entrecruzante es baja, 6 % y 10 %, las matrices resultantes son blandas y las partículas primarias sufren deformaciones llevando un cambio en los espacios vacíos. Estos mismos entornos y sus diferencias en las distintas muestras se evidenciaron en diferentes tiempos de relajación. De esta manera queda unívocamente determinado el tamaño del poro y el valor del tiempo de relajación para cada entorno en las diferentes muestras. Graficando las inversas de los tiempos de relajación en función de la inversa del diámetro se encontró que la dependencia para T_1 es lineal, indicando que T_1 al campo utilizado, 1,4 T, es solamente proporcional a S/V , o lo que es lo mismo, es un proceso que solo está limitado por la superficie. Contrariamente se encontró que ρ_2 es sumamente dependiente del tamaño del poro y de la cantidad de entrecruzante utilizada en la síntesis. Los poros más grandes presentan un comportamiento lineal con el diámetro pero el poro más pequeño presenta un comportamiento llamativo. Como la relaxitividad brinda información de la interacción entre el líquido y el sólido, que su valor cambie indica que hay mayor interacción o existe una fuente extra de relajación sobre la superficie con la cual el líquido está interactuando fuertemente. HEMA tiene un grupo hidroxilo y un funcional ester mientras que EGDMA solo tiene un grupo ester. Ambos monómeros son capaces de formar puente hidrógeno con las moléculas de agua a través del grupo carbonilo, pero solo HEMA puede actuar como donante. Y como la cantidad total de monómeros es constante, a medida que el porcentaje de entrecruzante disminuye, aumenta la cantidad del otro monómero (HEMA) y por lo tanto aumenta la cantidad de grupos hidroxilos en las matrices resultantes. Es por ello que la fuente de relajación se atribuye a la presencia de estos grupos que al formar puente hidrógeno con las moléculas de agua, influye fuertemente sobre los tiempos de relajación. A pesar de que los cambios en los diámetros no son muy diferentes entre el poro más chico y el siguiente, lo que ocurre es que el primero tiene la capacidad de formar gel, cambiando fuertemente su comportamiento. Además se encontró que este comportamiento se ve acentuado mientras disminuye la cantidad de entrecruzante, lo cual es consistente con que este tipo de matrices blandas son más capaces de formar gel. Para continuar el estudio de las diferentes interacciones entre el líquido y la matriz y su dependencia con el grado de entrecruzamiento, se utilizaron técnicas de relajación con ciclado de campo. Se puso especial atención en el poro más pequeño que es el que muestra la fuerte dependencia con la cantidad de entrecruzante. Por medio de un ajuste RMTD se obtuvieron los diferentes tiempos de correlación: el tiempo de residencia de una molécula sobre la superficie y el tiempo en el cual una molécula encuentra un sitio de relajación. Ambos tiempos están íntimamente relacionados con la cantidad de grupos hidroxilos y se obtuvo que el tiempo de residencia superficial se incrementa cuando se reduce el contenido de entrecruzante, es decir, cuando aumenta la cantidad de grupos hidroxilos. Del mismo modo, el tiempo que transcurre entre dos encuentros con dichos grupos disminuye y aumenta el número de saltos de la molécula en la superficie antes de la desorción.

Concluyendo, utilizando diferentes métodos de RMN es posible caracterizar sistemas tanto orgánicos como inorgánicos embebidos en una gran variedad de líquidos y obtener información de los diferentes entornos presentes y las interacciones entre las matrices sólidas y los líquidos circundantes.

Algunos de los datos presentados en este capítulo han sido publicados en: “Evaporation kinetics in swollen porous polymeric networks”. Emilia V. Silletta, Manuel I. Velasco, César G. Gómez, Rodolfo H. Acosta, Miriam C. Strumia, Gustavo A. Monti. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 30(14): 4129-4136, April 2014 [66].

El manuscrito con los datos obtenidos de las interacciones líquido-superficie, será enviado para su publicación en el corriente año: “Hydrogen bond induced surface relaxation of water confined in hierarchically porous polymers”. Emilia V. Silletta, Manuel I. Velasco, César G. Gómez, Siegfried Stapf, Carlos Mattea, Miriam C. Strumia, Gustavo A. Monti, Rodolfo H. Acosta.

Capítulo 5

Dinámica de evaporación

En la mayoría de las aplicaciones, la arquitectura del material poroso como también el fluido contenido en él, pueden ser optimizados para alcanzar un mayor rendimiento en alguna determinada aplicación. Como es de esperar, la estructura y la conectividad de los poros juegan un rol fundamental en la dinámica que puede experimentar un fluido en confinamiento. Asimismo, el líquido en los poros puede estar estancado, como por ejemplo agua y petróleo en un reservorio, o puede fluir a través del sistema poroso. Entre los múltiples eventos que toman lugar cuando la fase líquida fluye, el proceso de secado en materiales orgánicos porosos es uno de los más interesantes. La dinámica del transporte de un líquido durante su evaporación de un material poroso depende de varios factores, entre los cuales están el tamaño promedio y la distribución de los poros, las interacciones físico-químicas entre el líquido y la matriz sólida y las condiciones del ambiente externo entre muchas otras. Adicionalmente, algunos materiales orgánicos porosos pueden también contraerse durante la evaporación de líquido lo cual lleva a una variable adicional para su estudio. En primer lugar se estudió la evaporación del líquido dentro de las matrices poliméricas utilizando la señal de RMN de los líquidos en un campo de 1,4 T (60 MHz para ^1H). Monitoreando el comportamiento de los líquidos dentro de los diferentes poros presentes durante la evaporación y el deshinchamiento, se evidenció que existe migración interna de agua de un tamaño de poro a otro. Por lo que, el secado de un material polimérico con estructura jerárquica de poros se produce también de manera jerárquica. Más aún, se puede esperar que este evento tome lugar de manera anisotrópica ya que la tasa de evaporación es una función de la evaporación superficial principalmente de la capa expuesta al aire. Para ello se pueden estudiar diferentes porciones de la muestra utilizando un sensor unilateral NMR-MOUSE para excitar y detectar la señal de RMN proveniente de un volumen sensitivo paralelo a la superficie del dispositivo. La finalidad de utilizar este equipo en esta tesis es analizar la evaporación de agua en las mismas matrices poliméricas porosas para entender los distintos fenómenos dinámicos que toman lugar durante el proceso de evaporación. Combinando ambos enfoques se puede analizar la influencia de la estructura porosa sobre la distribución de agua dentro de los poros durante el secado.

5.1. Teoría de la cinética de evaporación

La cinética de secado en medios porosos ha sido estudiada en diversas oportunidades [77, 78] y las escalas de tiempo más representativas pueden ser esquematizadas como se muestra en la Fig. 5.1. Un primer período es asociado con una caída rápida en la velocidad de secado y se produce cuando la evaporación se produce solamente en la superficie del material, por ejemplo, si se deja una capa de líquido excedente. Este período es conocido como PSI: Período de Secado Inicial. Luego siguen dos períodos denominados PTC: Período de Tasa Constante y PTD: Período de Tasa Decreciente. En el PTC, la evaporación es producto de la capa superior de líquido y la capilaridad tiene la capacidad de entregar el flujo suficiente para mantener una película de líquido uniforme en la superficie hasta que esta continuidad se rompe. El período PTD comienza cuando se alcanza un umbral de percolación y el líquido en la superficie se rompe en diferentes parches. En este período, el secado se rige principalmente por la transferencia de masa a través del espacio de poros parcialmente saturados. La cuarta etapa se caracteriza por el retroceso del frente de secado PRF: Período de Retroceso del Frente de secado, donde una región seca se desarrolla cerca de la parte abierta y una región de líquido y gas lejos de ella.

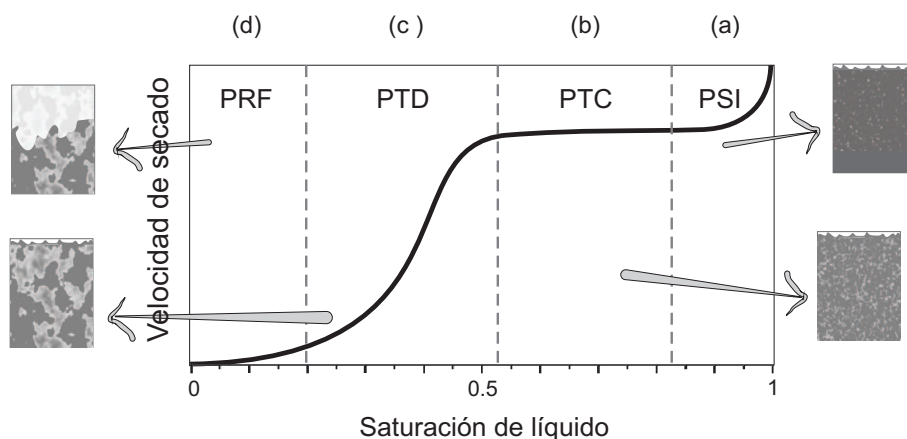


Figura 5.1: Curva teórica de secado para un material poroso. a) Corresponde al período de secado inicial, b) período de velocidad de secado constante, c) período de caída de la velocidad y d) período de retroceso del frente de secado.

Además de estas cuatro etapas, se pueden describir dos eventos típicos. Uno es la Desconexión del Clúster Principal (DCP), que se produce cuando el clúster de líquido pierde el contacto con el lado abierto de la muestra, y define el inicio de la etapa de PRF. El segundo acontecimiento notable es el avance (BT: BreakThrough) que se produce cuando una región seca se desarrolla en la parte inferior de la muestra. Como es de esperar, los aspectos morfológicos de la matriz porosa juegan un papel fundamental en la dinámica de secado. En consecuencia la aparición, duración y orden de estos eventos y regímenes está estrechamente asociada con los parámetros de los poros: tamaño, forma, conectividad y la hidrofobicidad entre otros; y de las condiciones de secado: límites abiertos al aire,

condiciones de flujo de gas, transferencia de calor y disposición de la muestra. En sistemas porosos complejos no siempre es posible determinar con precisión todos estos procesos desde una simple curva de evaporación. Por lo tanto, es esencial para la determinación de la dinámica de evaporación una buena resolución espacial, donde es claro que el tiempo de adquisición debe permitir una buena resolución espacial en un tiempo corto, tal que no se produzca un promedio significativo en la dinámica durante la adquisición.

Para estudiar la dinámica de evaporación se han llevado a cabo dos experimentos con diferente enfoque. Por un lado, utilizando las mismas herramientas que en el capítulo anterior se puede obtener información discriminada de los diferentes poros a lo largo del proceso de evaporación. De esta manera se puede conocer la distribución de líquido en los diferentes entornos para todo tiempo. El secado de los materiales poliméricos con una estructura jerárquica de poros muestra también una forma jerárquica, ya que el líquido de los poros más grandes comienza por evaporarse primero y luego sigue el líquido de los poros más pequeños. Sin embargo, como la velocidad de evaporación es una función de la evaporación superficial y no toda la muestra está igualmente expuesta al aire, se podría esperar que el evento de la evaporación resulte anisotrópico. Es por ello que otro enfoque para monitorear la evaporación es estudiar las diferentes capas que componen la muestra.

5.2. Evaporación en un campo homogéneo de 60 MHz

5.2.1. Cinética de evaporación de líquidos no polares

El proceso de evaporación se llevó a cabo sobre muestras completamente saturadas que fueron evaporadas a temperatura y presión ambiente. Para monitorear el proceso se obtienen sistemáticamente las curvas de decaimientos de relajación, es decir, se aplica una secuencia CPMG cada un determinado tiempo hasta cubrir todo el proceso. En este trabajo, se adquirió un decaimiento completo de T_2 cada 20 minutos. Inicialmente los datos deben coincidir con los medidos anteriormente para las muestras completamente saturadas, por ello se dejó un excedente de líquido para poder realizar la comparación. Una vez que el excedente se evapora, el proceso debe ser igual para las diferentes repeticiones de la misma muestra. En la Fig. 5.2 se pueden ver algunas de las curvas adquiridas en función de la evaporación. Como se había visto en el capítulo de caracterización de las muestras, el heptano solo llena los poros más grandes, aquí se ve que el heptano presente en el poro de mayor tamaño P_1 decrece en intensidad a lo largo de la evaporación, al igual que el heptano en el poro intermedio P_2 cuya intensidad es mucho menor a la del poro P_1 . En este caso se muestra solo la muestra con 33 % de EGDMA pero todas tienen básicamente el mismo comportamiento.

Debido a los tiempos de eco utilizados, la señal del polímero no es adquirida ya que su valor de T_2 es mucho menor al elegido y solo se adquiere la señal proveniente de ^1H del líquido utilizado. El valor de T_2 del polímero es $50 \mu\text{s}$, mientras que el tiempo de eco más corto utilizado fue $500 \mu\text{s}$. De esta manera, la señal de RMN es proporcional a la cantidad de líquido presente. Teniendo esto en cuenta, comparar datos de RMN con datos

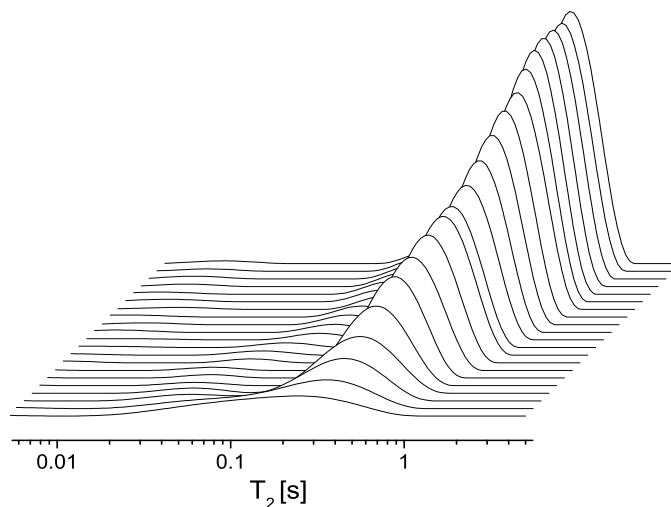


Figura 5.2: Distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación de un líquido no polar para la muestra con 33 % de EGDMA.

gravimétricos es muy simple ya que solo hace falta computar la intensidad de la señal a lo largo del tiempo de evaporación. Como se ha mencionado anteriormente, de la distribución de T_2 se pueden calcular las áreas bajo la curva de los diferentes entornos, en el caso del heptano eso equivale a la cantidad de líquido que hay en P_1 y en P_2 . Para extraer esa información se utilizó el programa PeakFit v4.12 que permite ajustar las distribuciones con diferentes funciones. En la Fig. 5.3 se puede ver una distribución que se desea ajustar graficada con línea negra y las funciones utilizadas para ajustar los diferentes entornos. De las funciones utilizadas para el ajuste se puede extraer información como su centro, que equivale al valor medio de T_2 y su área que es una medida cuantitativa de la cantidad de moléculas presentes en ese entorno. El programa permite utilizar una gran variedad de funciones, para cada caso en particular se debe elegir la función que mejor se adapte a los datos medidos. En este caso se utilizó la función conocida como Beta:

$$B(x, y) = 2 \int_0^{\pi/2} \cos^{2x-1}(\theta) \sin^{2y-1}(\theta) d\theta. \quad (5.1)$$

Para estas aplicaciones la función elegida no es muy relevante, solo debe parametrizar bien la curva ya que lo único que se utilizará es el centro y el valor del área.

La curva de evaporación total que se ve en la Fig. 5.4 con línea continua presenta tres diferentes etapas de decaimiento lineal (I, II y III) con distintas tasas de evaporación. La etapa I es la evaporación del exceso de heptano que se encuentra arriba de la muestra que corresponde al período conocido como PSI. Como ya se mencionó, el excedente se deja adrede para poder definir un tiempo cero en el proceso de evaporación y poder comparar distintas mediciones. Durante las etapas II y III, la velocidad de evaporación cambia respecto a la primera, que corresponden a los períodos definidos como PTD y

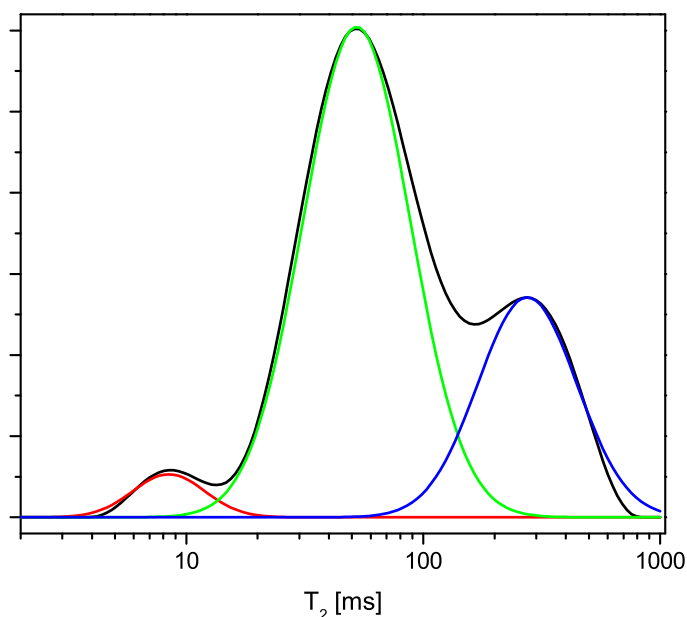


Figura 5.3: Ajustes de las distribuciones de T_2 utilizando *PeakFit* para obtener los valores de T_2 y sus áreas. Las diferentes funciones utilizadas están graficadas en rojo, verde y azul.

PRF; el heptano en la superficie se rompe en diferentes parches y luego se desarrolla una región seca cerca de la superficie y otra región que contiene líquido y gas. En el proceso de evaporación de este sistema no se observa el período de velocidad de evaporación constante (PTC). Como la velocidad de evaporación solamente depende del líquido, la variación puede ser atribuida a la combinación de las contribuciones del líquido contenido en poros de diferentes tamaños a la evaporación total. En la Fig. 5.4 los cuadrados grises corresponden a la cantidad de líquido presente en el poro P_1 y los círculos naranjas al líquido en P_2 . Si se suman esas dos contribuciones se obtiene la curva negra continua y se recupera la información obtenida por el método gravimétrico.

En el recuadro de la Fig. 5.4 se puede ver cómo cambia el área en función de la evaporación, donde el eje de las ordenadas está en escala logarítmica. Se puede observar que la cinética de evaporación para los dos diferentes entornos es la misma durante todo el tiempo. Como se mencionó anteriormente, debido a que la muestra es hidrofílica y el heptano es no polar, éste se ubica solo en los poros más grandes y superficiales y el proceso de evaporación es el mismo para toda la muestra. Además, se encontró el mismo comportamiento para todas las muestras variando el entrecruzante. En la Fig. 5.5 se ve la variación de las áreas de los dos poros a lo largo de la evaporación para la muestra con 6% de EGDMA que presenta el mismo comportamiento. Por lo tanto se puede asegurar que las muestras embebidas con líquidos no polares presentan el mismo mecanismo de evaporación independientemente de la cantidad de entrecruzante.

Del mismo modo que se estudia cómo varía el área en cada población, se puede analizar el comportamiento del valor medio de T_2 de las distribuciones de tiempos de relajación.

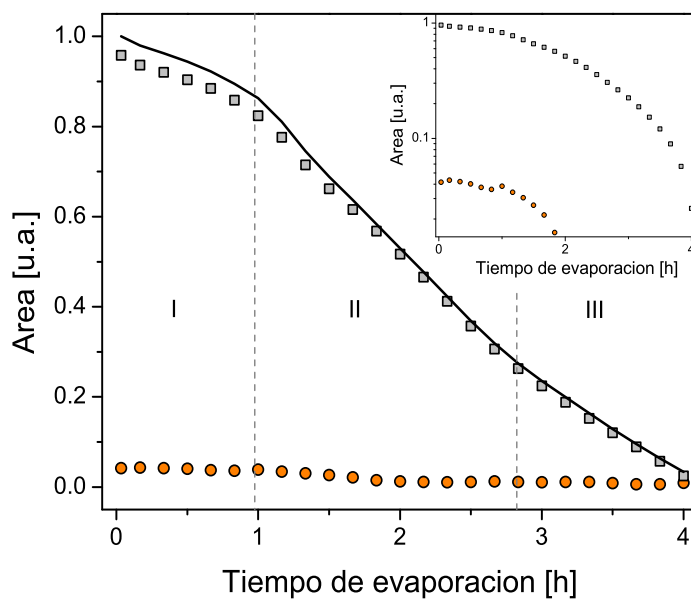


Figura 5.4: Variación de las áreas de las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 33 % de EGDMA utilizando C_7H_{16} como solvente.

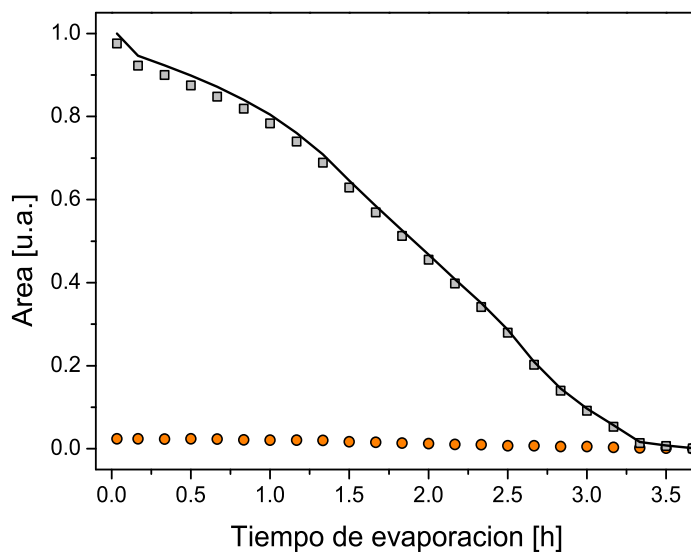


Figura 5.5: Variación de las áreas de las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 6 % de EGDMA utilizando C_7H_{16} como solvente.

En la Fig. 5.6 se grafican los valores medios de los dos T_2 presentes en la muestra con 33 % de EGDMA a lo largo de la evaporación. A medida que la capa de exceso de líquido se evapora, el valor del poro más grande cambia hacia valores más bajos de T_2 . En la transición de la etapa I a la II, el decaimiento de los tiempos de relajación se hace más

pronunciado, indicando que el heptano contenido en los microporos también se evapora simultáneamente. A medida que la evaporación toma lugar, los poros comienzan a estar parcialmente llenos y el espacio efectivo de los poros donde el líquido puede difundir se hace menor, y acorde con $1/T_2 \simeq \rho_2 S/V$, resulta en una disminución en los valores de T_2 . Con los resultados obtenidos de la evaporación de heptano no se puede obtener demasiada información ya que debido a su característica de no polar y la hidrofiliidad del material, el líquido llena solo los poros más grandes. Por lo tanto, como la matriz no se deforma, la disminución de T_2 es debida solamente a que la capa de líquido es cada vez menor, es decir, el poro está parcialmente lleno pero no se produce un colapso de la red disminuyendo el tamaño del poro.

Algo a tener en cuenta es que, a medida que el proceso de evaporación toma lugar, la señal de RMN se hace cada vez más chica disminuyendo la relación señal-ruído y por lo tanto, aumentando las incertezas en la deconvolución en el algoritmo numérico utilizado. Al igual que con el área, los tiempos de relajación tienen un comportamiento similar para todas las muestras.

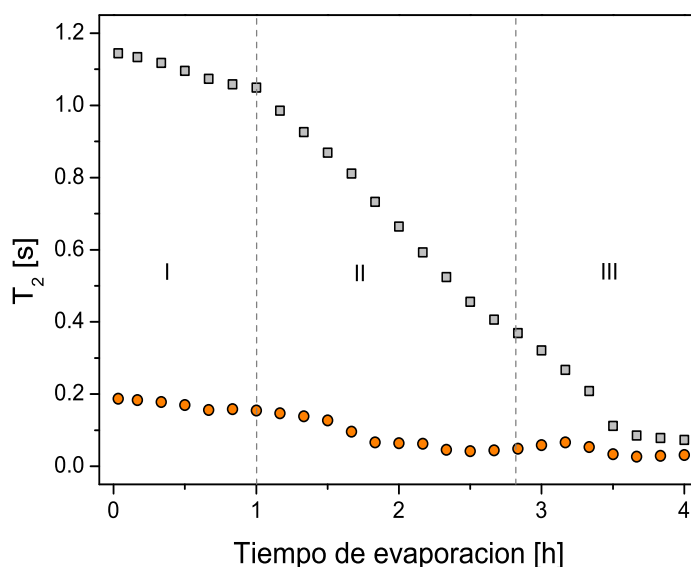


Figura 5.6: Variación del valor medio de T_2 para los dos poros presentes a lo largo de la evaporación para la muestra con 33 % de EGDMA utilizando C_7H_{16} como solvente.

5.2.2. Cinética de evaporación de líquidos polares

Cuando los sistemas son saturados con líquidos polares, agua en este caso, ésta llena el espacio total definido por la topología de la muestra y, adicionalmente, se puede producir el hinchamiento de la matriz. La dinámica de evaporación presente en este tipo de sistemas es bastante diferente a la de los líquidos no polares. En la Fig. 5.7 se pueden ver las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con menor cantidad

de entrecruzante. De la figura se puede inferir que, a diferencia de lo encontrado para el heptano donde ambas poblaciones se evaporan a la vez, la intensidad de agua en el poro intermedio permanece constante mientras se produce la evaporación de agua en las cavidades de mayor tamaño.

Un detalle importante a mencionar es el tiempo total de evaporación; debido a la diferencia en las volatilidades, la evaporación del heptano es considerablemente más rápida que la del agua. Mientras que el heptano en 4 h ya se había evaporado por completo, el agua demora cerca de 25 h.

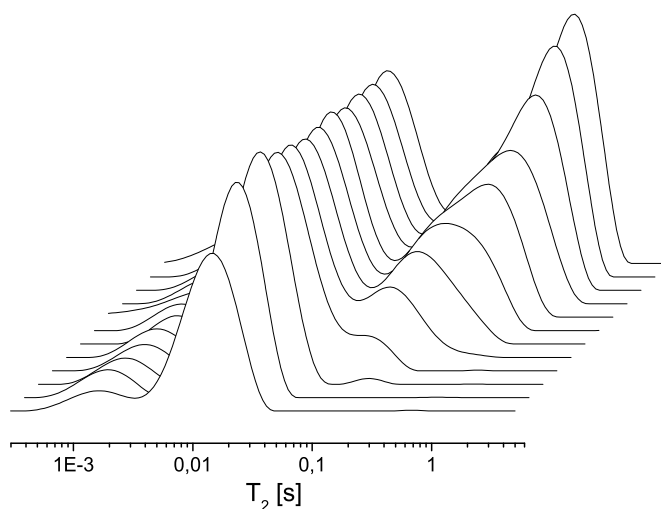


Figura 5.7: Distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para la muestra con 6% de EGDMA embebida en agua.

En el caso de la evaporación de líquidos polares, el comportamiento es muy dependiente de la muestra utilizada. Como ya se vio durante la caracterización de las matrices, para las redes con mayor porcentaje de entrecruzante se ven tres diferentes entornos mientras que para las otras, cuatro.

En la Fig. 5.8 se muestran las variaciones de las áreas correspondientes al agua en los diferentes poros. Los símbolos y colores siguen la asignación utilizada en el capítulo 4: los cuadrados grises corresponden al agua en los poros más grandes, P_1 ; los círculos naranjas a los intermedios, denominados P_2 ; los rombos negros al agua en contacto con las cadenas poliméricas P_3 y los rombos celestes, que solo aparecen para muestras con poco entrecruzante, corresponde al agua que hincha la matriz, asignado como P_s . En cada uno de los paneles se pueden ver las diferentes contribuciones de los poros presentes y la línea negra representa el decaimiento total de la señal. Todas las señales han sido normalizadas para poder comparar las diferentes contribuciones a la señal total.

Analicemos primero el comportamiento de las muestras con mayor cantidad de entrecruzante. Como se puede ver en la Fig. 5.8, el comportamiento es similar para las muestras con 17, 25 y 33% de EGDMA, lo cual es consistente con toda la información

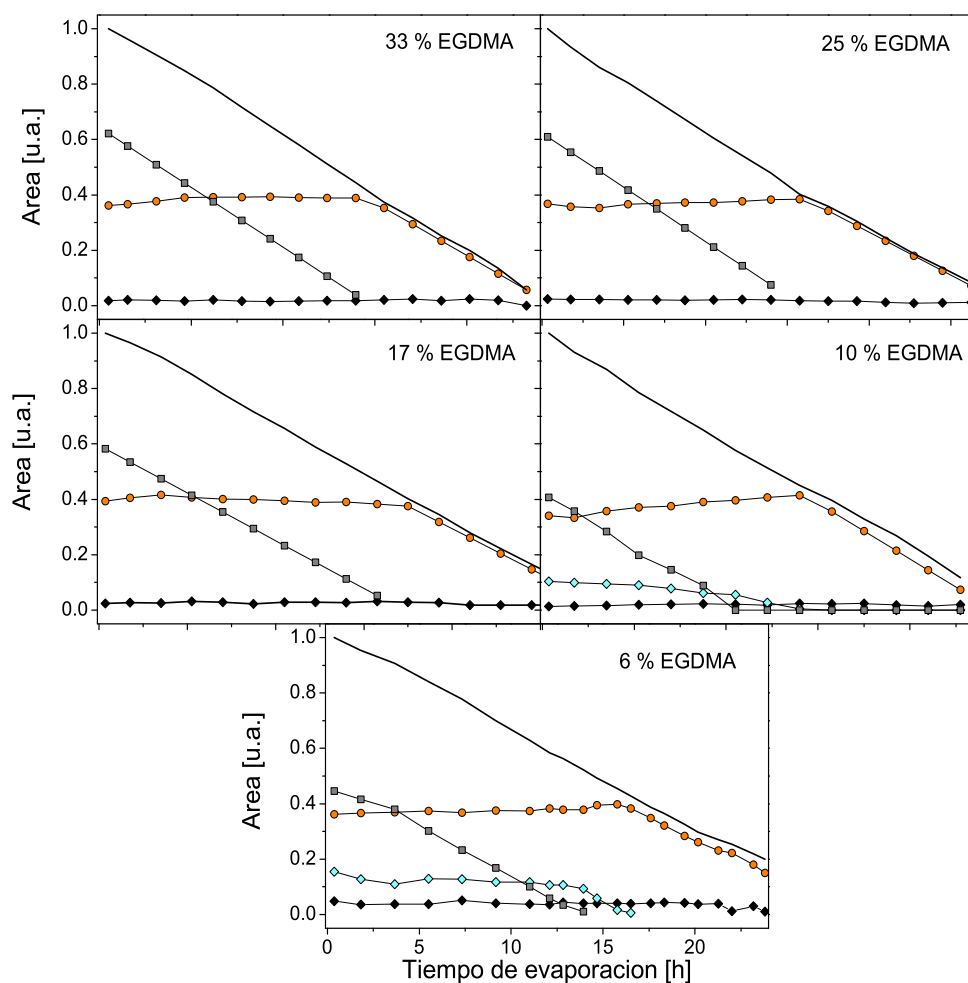


Figura 5.8: Variación de las áreas de las distribuciones de T_2 a lo largo de la evaporación para las cinco muestras variando el entrecruzante y embebidas en H_2O .

previa. Las muestras preparadas con mayor cantidad de entrecruzante presentan tres entornos diferentes, son estables y tienen porosidades similares, por lo tanto es de esperar que se comporten de manera similar. Se puede ver claramente que el agua presente en el poro más grande comienza a evaporarse mientras que la cantidad de agua en los otros poros permanece constante dentro del ruido experimental. El área de P_1 (cuadrados grises) decae linealmente y solo cuando este poro ya no tiene más agua y su intensidad ha decaído a cero, el agua del poro intermedio P_2 (círculos naranjas) comienza a evaporarse y el área comienza a decaer, haciéndolo también linealmente. Esto indica que para las redes con contenido de EGDMA mayor o igual a 17%, las moléculas en los diferentes dominios se evaporan inversamente a la fuerza de asociación con sus respectivos entornos moleculares. Primero, las moléculas de líquido que se encuentran como excedente, luego las moléculas de los poros más grandes, P_1 y P_2 . Finalmente las moléculas inmobilizadas por estar adsorbidas a la malla del polímero no se evaporan a la temperatura a la que se

midió, 30 °C y a presión ambiente, por lo que siempre permanece un remanente de señal. Para que se produzca la evaporación debe llevarse a una temperatura mayor, cercana a los 80 °C.

Por otro lado, cuando la cantidad de entrecruzante disminuye, aparece un nuevo poro debido al hinchamiento de la matriz. Como puede verse en los paneles que corresponden al 6 y 10 % de EGDMA, en una primera etapa la velocidad de evaporación es lineal para el agua en P_1 mientras que el resto de las áreas permanecen constante. Luego de 13 h, los poros más grandes de la muestra están completamente secos y comienza la evaporación del agua absorbida en los microporos y el deshinchamiento de la malla.

El comportamiento más interesante es el del agua absorbida en los poros P_2 . De las diferentes contribuciones de las áreas se puede ver que ese tipo de cavidades sufre un pequeño incremento en la cantidad de agua absorbida; esta agua está migrando desde la malla hinchada a los poros P_2 . Esto se corrobora viendo que la cantidad de agua que hincha la matriz (rombos celestes) decae mientras que los círculos naranjas van creciendo en intensidad. Errede et al. [79] encontraron que las redes expandibles muestran un gran espacio vacío dentro de su malla la cual puede almacenar una gran cantidad de líquido, entonces la temprana evaporación de moléculas con interacción líquido-líquido contribuyen fuertemente a la cinética de evaporación total. Para seguir entendiendo este hecho se puede ver el comportamiento de los tiempos de relajación T_2 a lo largo de la evaporación.

En la Fig. 5.9 se grafican los valores medios de T_2 para los diferentes entornos y las cinco muestras. Al igual que con el comportamiento de las áreas hay que diferenciar las muestras con mucho entrecruzante y tres poblaciones de las que tienen poco entrecruzante y presentan cuatro diferentes entornos. Para las muestras con mayor cantidad de EGDMA (17, 25 y 33 %) se observa un comportamiento similar al de las áreas. El T_2 del agua ubicada en los poros más grandes comienza a decaer, lo cual está en completo acuerdo con $1/T_2 \simeq \rho_2 S/V$; durante la evaporación los poros comienzan a estar parcialmente llenos y el espacio efectivo de los poros donde el líquido puede difundir se hace menor, y acorde mente T_2 disminuye. Este decaimiento tiene lugar mientras que los otros T_2 permanecen constantes. Una vez evaporados todos los poros P_1 , comienza la evaporación de P_2 y ahora su T_2 comienza a disminuir. El T_2 del agua adsorbida permanece casi constante a lo largo de la evaporación ya que la temperatura no es lo suficientemente alta. Esto indica que el comportamiento de los T_2 es análogo al de las áreas. Las muestras que experimentan hinchamiento presentan algunas diferencias como ya se vio previamente. Se puede observar que el valor medio de $T_{2,s}$ (rombos celestes) es monótonicamente decreciente durante todo el proceso, lo cual indica que el deshinchamiento está siempre presente a través de la evaporación de agua absorbida en los poros más grandes. De todos modos, del comportamiento de las áreas es claro que el proceso de deshinchamiento se acelera inmediatamente después que los poros P_1 están libres de agua. En la Fig. 5.10 se pueden ver los tiempos de relajación para el agua que hincha la red, $T_{2,s}$ y para los poros intermedios $T_{2,2}$ para la muestra con 6 % de EGDMA. Allí se ve el decaimiento monótono de $T_{2,s}$ indicando la reducción de las cavidades hinchadas mientras que el monótono incremento en $T_{2,2}$ revela que su tamaño es incrementado hasta que comienza la evaporación en tales poros. Es decir, el agua que hincha la matriz actúa como un reservorio, entregando agua hasta que

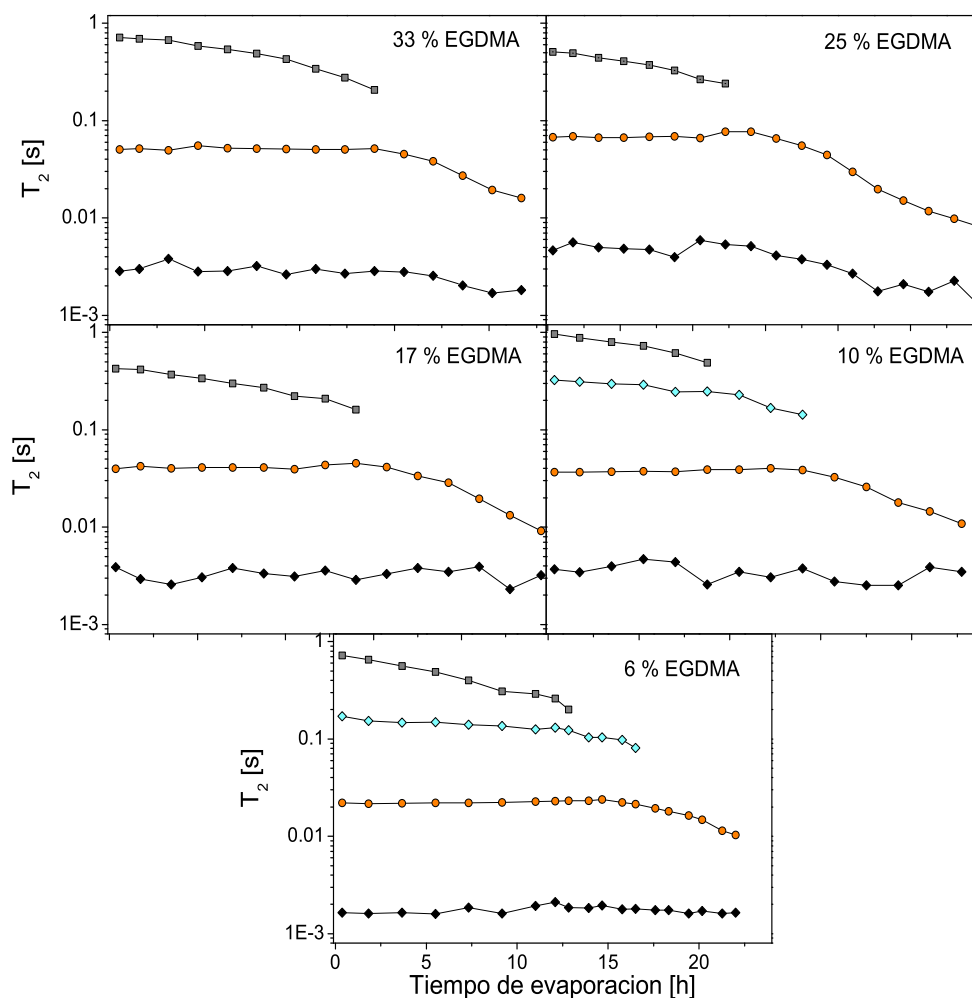


Figura 5.9: Variación del valor medio de T_2 a lo largo de la evaporación para las cinco muestras variando el entrecruzante y embebidas en H_2O .

se seca por completo. Luego de ello, la evaporación del agua en las cavidades P_2 continúa en una situación en la cual el agua que hincha la matriz ya no está presente o al menos es indetectable.

Experimental

Los experimentos de evaporación fueron llevados a cabo en un imán permanente de 1,4 T cuya frecuencia para 1H es 60 MHz. La muestra es ubicada en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro que fue cortado a la altura de 1 cm del fondo para favorecer la evaporación y evitar la condensación del líquido en las paredes del tubo. El decaimiento de la CPMG fue adquirido

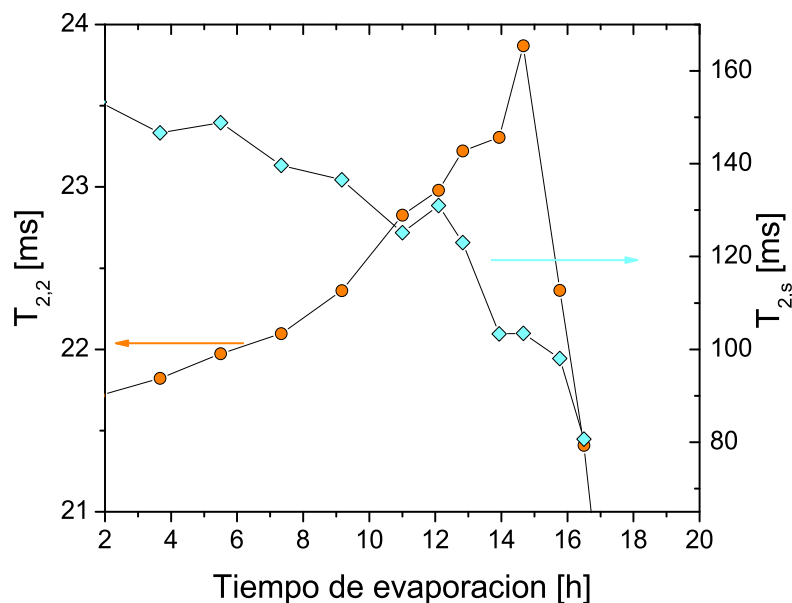


Figura 5.10: Simultáneo decrecimiento de $T_{2,s}$ e incremento de $T_{2,2}$ a lo largo de la evaporación utilizando H_2O .

utilizando un $t_E = 500 \mu s$ y 8000 ecos. Se promediaron 8 adquisiciones con un $RD = 15 s$ y se adquirió un decaimiento completo de la CPMG cada 20 min. El tiempo total de la evaporación fue 4 h para C_7H_{16} y 23 h para H_2O . El ciclado de fase utilizado en la CPMG puede encontrarse en el Anexo A.

5.3. Evaporación resuelta espacialmente

En la sección previa se ha reportado el estudio de la evaporación de H_2O saturada en polímeros porosos, utilizando las señales de RMN del líquido. Monitoreando el comportamiento de las diferentes poblaciones que saturan cada tamaño de poro durante la evaporación, se encontró que existe una migración interna de agua de un tamaño de poro a otro. El secado de los materiales poliméricos con una estructura jerárquica de poros mostró también una forma jerárquica, ya que el agua de los poros más grandes comienza por evaporarse primero. Sin embargo, como la velocidad de evaporación es una función de la evaporación superficial y no toda la muestra está igualmente expuesta al aire, se espera que la evaporación sea anisotrópica. Es por ello que lo ideal es monitorear durante la evaporación, las diferentes capas que componen la muestra para entender las diferentes dinámicas que toman lugar durante el proceso.

El estudio de diferentes capas de muestra puede ser realizado con un sensor unilateral NMR-MOUSE (MOBILE Universal Surface Explorer). Este equipo es abierto, portable y está formado por una geometría de imanes permanentes que generan un volumen alta-

mente sensible paralelo a la superficie del equipo [80]. Para excitar y detectar la señal de RMN de este volumen, una bobina de rf es ubicada en la parte superior del imán en la posición que define el máximo de penetración dentro de la muestra. La tajada sensible puede ser reposicionada a través del objeto y así este equipo unilateral produce perfiles unidimensionales de la estructura de la muestra con una resolución espacial del orden de $100 \mu\text{m}$ como se describe en la sección 3.5. La técnica estándar para medir los decaimientos de las señales en el tiempo en este tipo de dispositivos es mediante la secuencia CPMG, la misma que fue utilizada anteriormente, en la cual un pulso de 90° es seguido por sucesivos pulsos de 180° que refocalizan la señal y generan un tren de ecos. La intensidad de la señal a cada profundidad de penetración S_d correspondiente a la intensidad del eco durante la evaporación se puede escribir como:

$$S_d(m\tau, t) = A(d, t)e^{-\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{12}(\gamma G_0 \tau)^2 D\right)m\tau} \quad (5.2)$$

donde T_2 es la relajación transversal, G_0 es el gradiente de campo magnético, τ el tiempo de eco, D el coeficiente de difusión del agua y t el tiempo de la evaporación. Se asume que no se produce una evaporación significativa durante la adquisición de la señal, y así, tanto el tiempo de relajación como el coeficiente de difusión son independientes del tiempo. El coeficiente $A(d, t)$ es proporcional a la cantidad de agua en un determinado instante de tiempo en una de las capas de la muestra medida desde la superficie del imán.

Para seguir la dinámica de evaporación con este dispositivo, una señal CPMG es adquirida en cada capa o tajada y $A(d, t)$ es graficada como una función de la profundidad, obteniendo así el perfil de la muestra. En la Fig. 5.11 se puede ver una representación esquemática del perfil esperado durante la dinámica de evaporación. Por ejemplo, si la evaporación comienza desde la capa superior de la muestra, la señal que surge de esa capa decrece mientras que la del fondo permanece inalterada, (ver Fig. 5.11a). Con estos perfiles se puede conocer en todo momento el posición del frente de evaporación (PF) que indica dónde está la capa de agua que se está evaporando. Por otro lado, si el fluido se evapora del sistema poroso en forma pareja, la señal de todas las capas se reducirá en intensidad sin modificar la posición del frente de evaporación, (Fig. 5.11b). En particular, un cambio en la intensidad de la capa del fondo indicará el inicio del BT y el instante de tiempo en el cual la señal de la capa superior es despreciable indica la desconexión del clúster principal de la superficie de evaporación (DCP).

5.3.1. Resultados

En esta tesis se utilizó un equipo NMR-MOUSE PM25 ACT GmbH, con un rango vertical accesible de $2,5 \text{ mm}$ y frecuencia de resonancia para ^1H de $11,7 \text{ MHz}$ el cual tiene un gradiente estático de $11,5 \text{ T/m}$. Para este dispositivo el espesor de la capa es $100 \mu\text{m}$. La preparación de las muestras es similar a los experimentos anteriores donde las matrices poliméricas son remojadas en agua durante 24 h hasta alcanzar el estado de completa saturación. Una porción de muestra es ubicada en una placa de Petri de 50 mm de diámetro hasta obtener una muestra con aproximadamente $1,5 \text{ mm}$ de espesor. En los

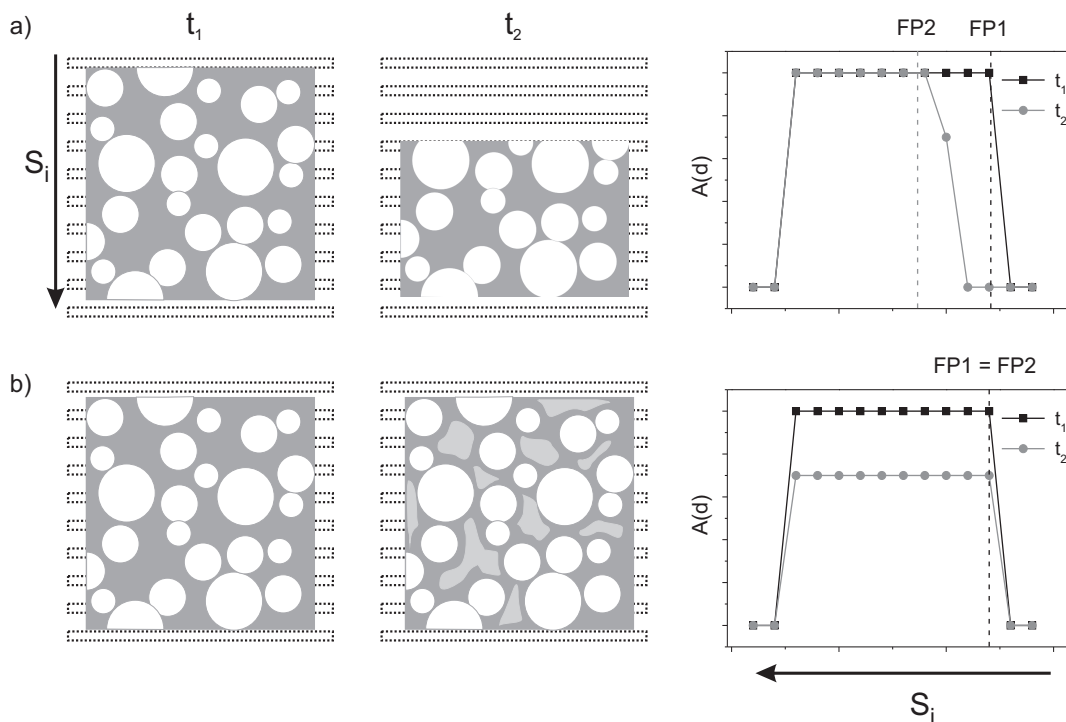


Figura 5.11: Representación esquemática de los perfiles esperados durante las diferentes dinámicas de evaporación. El líquido es esquematizado en gris y las partículas del material en blanco. Las tajadas detectadas son denotadas como S_i . a) La evaporación comienza de la parte superior, mientras que en b) la evaporación es pareja y una fase de vapor se desarrolla a través de la muestra.

sucesivos experimentos se ha comprobado que es difícil obtener la misma capa de muestra, pero se ha verificado, como se verá más adelante, que el comportamiento es el mismo aun teniendo diferente cantidad de muestra. Es por ello, que el espesor ronda entre 1,5 y 2 mm.

Un perfil representativo es el que se puede ver para la muestra con mayor cantidad de entrecruzante, 33% molar de EGDMA, antes de que comience la evaporación, en la Fig. 5.12. La tajada del fondo de la muestra corresponde a $d = 0,75$ mm ya que el cero corresponde a la superficie del equipo y encima de él se encuentra la placa de Petri, mientras que la parte superior corresponde a $d = 1,95$ mm. Se puede realizar un simple cambio de variables para que la profundidad sea la misma para todas las muestras sin importar si las placas de Petri fuesen distintas. Para ello, se define una nueva variable h tal que $h = 0$ describe la tajada más cercana al imán, o BS (Bottom Slice). Como se mencionó previamente, el h final no será el mismo para los distintos experimentos ya que depende de la cantidad de muestra colocada encima de la placa.

La intensidad de señal en cada capa es proporcional a la cantidad de agua confinada en ese volumen. Para el tiempo $t = 0$, antes que comience la evaporación, ésta puede

ser representada por $A(h, \theta)$. Es importante recalcar nuevamente que la señal de ^1H del polímero no es detectada ya que el tiempo de relajación de estos protones es muy corto comparado con el tiempo de eco utilizado.

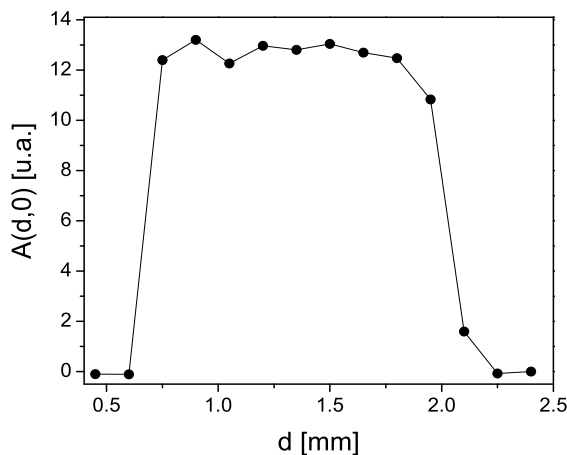


Figura 5.12: Perfil adquirido para la muestra con 33% de EGDMA utilizando un NMR-MOUSE.

Si se computa el decaimiento total de la señal de RMN a lo largo del tiempo, nuevamente se puede recuperar la información obtenida mediante el método gravimétrico, Fig. 5.13. Como las diferentes muestras tienen distinta cantidad de agua, la comparación entre ellas puede ser realizada inspeccionando la evolución del tiempo de una señal normalizada definida como:

$$nW_c(t) = \frac{\sum_i A(i, t)}{\sum_i A(i, 0)}, \quad (5.3)$$

donde i indica las diferentes tajadas que se van sumando. En la Fig. 5.13 se ve la evolución de la cantidad de agua normalizada para las muestras con 6% (círculos abiertos) y 33% de EGDMA (círculos cerrados). De estas curvas no se aprecian diferencias hasta el final del secado; sin embargo, es posible obtener información más detallada de la cinética de evaporación si se inspeccionan las tajadas individualmente.

Con esta herramienta se puede obtener un perfil a lo largo de la muestra como el mostrado en la Fig. 5.12 durante la evaporación. En la Fig. 5.14 se muestra la evolución de los perfiles durante el secado para las cinco muestras variando la cantidad de entrecruzante. Los experimentos fueron repetidos varias veces con pequeñas diferencias de altura de muestra y no se observan cambios significativos en la dinámica de evaporación. Las muestras con mayor cantidad de EGDMA presentan una forma similar de secado (Fig. 5.14a-c). Inicialmente se produce un decrecimiento en la intensidad de señal en forma pareja a lo largo de la muestra como se muestra en el esquema 5.11b, indicando una redistribución de agua a través del medio poroso. Hacia el final de la evaporación, la señal de las tajadas más bajas, es decir, más cerca del fondo, decrece con una velocidad más

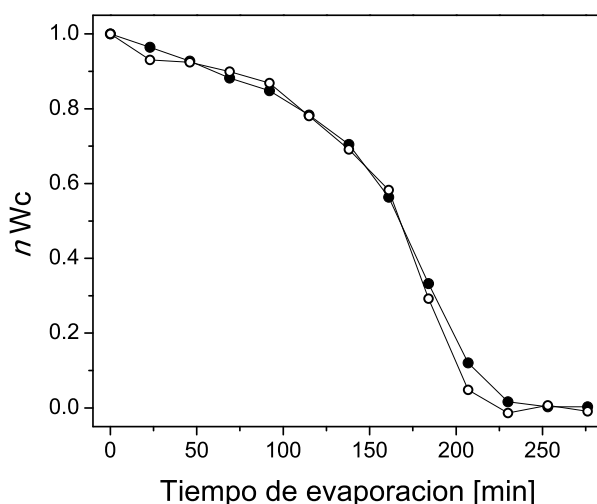


Figura 5.13: Curva normalizada de evaporación para las muestras con 6 y 33% de EGDMA.

alta que aquellas de la parte superior, entonces, un secado desde el fondo a la superficie es observado (ver círculos violetas y estrellas azules). Notar que la escala vertical en la Fig. 5.14 refleja la señal de cada capa que es directamente proporcional a la cantidad de agua presente, donde la capa del fondo de la muestra exhibe un comportamiento similar al Q_v (ver sección 4.1.1). Las muestras con menor cantidad de entrecruzante que pueden hincharse presentan un gradiente en intensidad a lo largo de la muestra en las etapas tempranas de la evaporación, donde el fondo de la muestra tiene una mayor cantidad de agua comparado con la superficie. Notar que éste no es un problema en la adquisición, como podría ser que la muestra se estuviera secando durante la medición, ya que al menos las primeras cinco curvas tienen exactamente el mismo comportamiento. Después de pasado un tiempo, donde una significativa cantidad de agua se ha evaporado, los perfiles se asemejan a aquellos iniciales de las muestras sin hinchamiento, en las cuales el contenido de agua es distribuido uniformemente. En la etapa final otra vez se observa el secado desde el fondo a la superficie.

La cinética de secado se puede describir mejor observando los cambios correspondientes a la señal en la tajada de la superficie (TS) y la tajada del fondo (BS) a lo largo de la evaporación. En la Fig. 5.15 se ven las intensidades de señal de las dos tajadas para las cinco muestras. Los círculos cerrados corresponden a la tajada del fondo y los círculos abiertos a la parte superior de la muestra. Para todas las muestras se observa un decaimiento rápido en la intensidad de señal de TS, seguido de un período de estabilización, o plateau. Consecuentemente, la intensidad de la señal en BS permanece constante durante el decaimiento inicial de TS, es decir, se evapora desde la superficie y el fondo permanece intacto. Cuando el plateau es alcanzado, BS decae monótonamente, de manera tal que durante el plateau la cantidad de agua es constante, es decir, que agua desde el fondo migra hacia las capas superiores. La evaporación final de la superficie TS ocurre cuando BS ya no tiene agua remanente y entonces, como se ve para todas las muestras, se produce

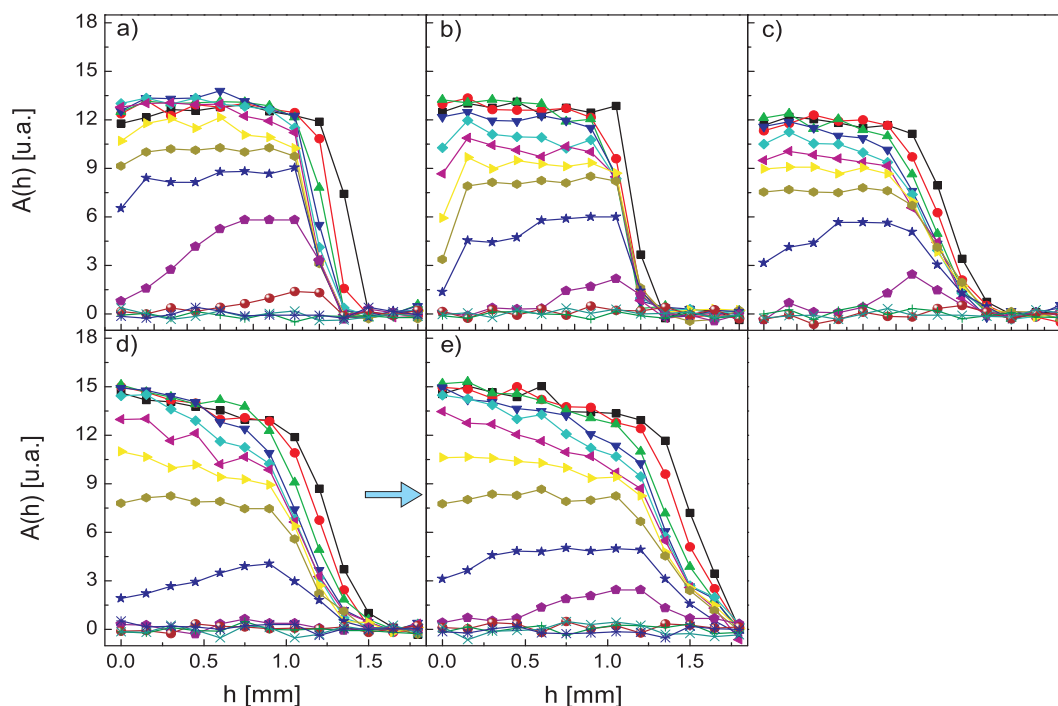


Figura 5.14: Evolución de los perfiles durante el secado de las muestras con a) 33 %, b) 25 %, c) 17 %, d) 10 % y e) 6 % de EGDMA.

el secado desde el fondo hasta la superficie. Para las tres muestras con mayor cantidad de entrecruzante, 5.15a-c, la señal en el fondo y en la superficie de la muestra antes de comenzar la evaporación, tienen intensidad similar, mientras que para las muestras con menor cantidad, 5.15d,e, las intensidades de ambas capas difieren significativamente. Esta diferencia se debe al gradiente en intensidad mencionado anteriormente, en la capa del fondo de la muestra la cantidad de agua es considerablemente mayor que en la superficie.

La cantidad de agua sobre la superficie que el sistema puede retener durante el período del plateau depende de la cantidad de entrecruzante. Definimos la cantidad: $SS_n = A(TS, t_p)/A(BS, 0)$ la cual representa la saturación de la superficie normalizada, donde la intensidad de la señal de la capa de la superficie es expresada relativa a la capacidad que tiene el sistema de adsorber agua. En el capítulo 4 se reportó que el volumen del poro cambia con la cantidad de entrecruzante mostrando una variación máxima en el tamaño del poro para la muestra con 17 % de EGDMA. Las redes con 33 % de EGDMA son las más estables presentando solo pequeños cambios en el tamaño del poro cuando son saturadas en agua, mientras que las que tienen 6 % de EGDMA muestran un cambio negativo en el tamaño del poro. En la Fig. 5.16 puede verse que la cantidad de agua retenida en la superficie durante este período de saturación sigue la misma tendencia que los tamaños de poro.

Para explorar la cinética de evaporación, la velocidad de secado es definida como la pérdida de agua del polímero húmedo por unidad de tiempo, esto también puede ser expre-

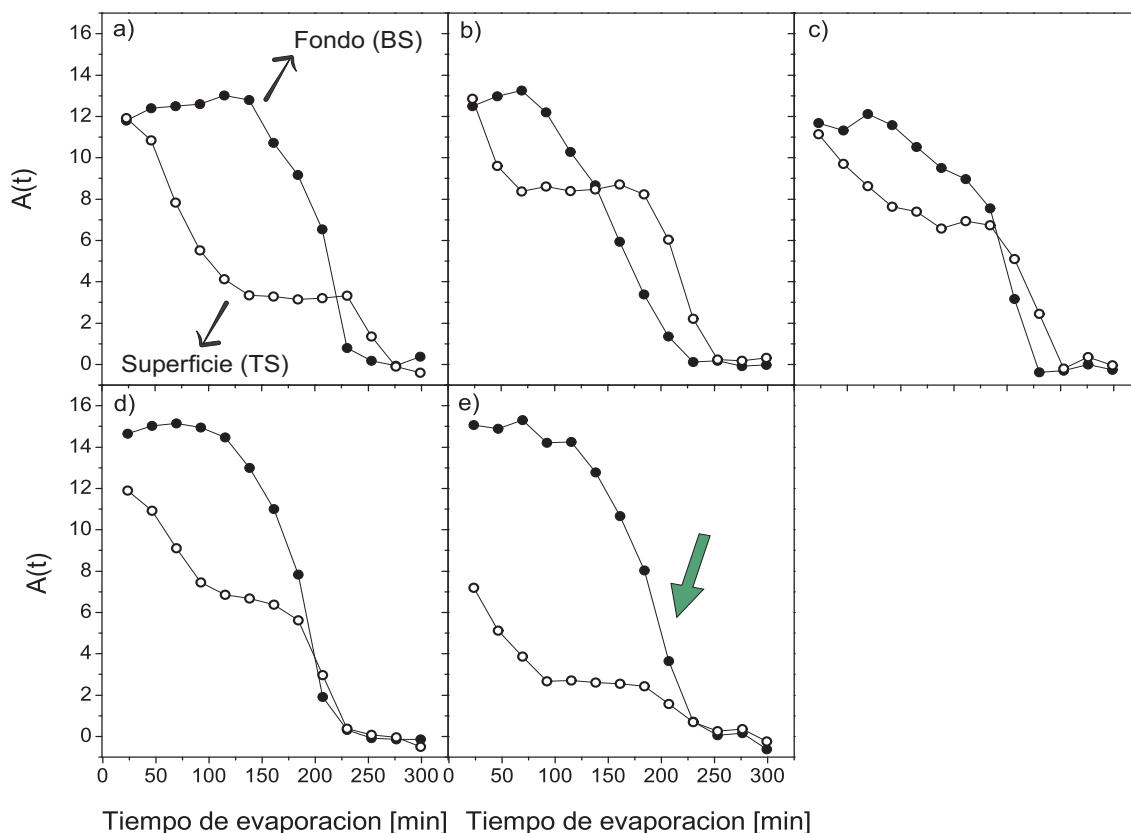


Figura 5.15: Evolución de los perfiles durante el secado de las muestras con a) 33 %, b) 25 %, c) 17 %, d) 10 % y e) 6 % de EGDMA. Los círculos cerrados corresponden a la capa del fondo y los círculos abiertos a la capa superior de la muestra.

sado como función del contenido del líquido. Como los datos del MOUSE revelaron que la evaporación se produce en una forma irregular, un parámetro relevante es la posición del frente de evaporación. Este valor es extraído directamente de los perfiles de evaporación, y los valores son normalizados tales que el valor cero corresponde con la superficie abierta de la muestra y el fondo equivale a uno. Dado que la evaporación no demora el mismo tiempo para todas las muestras, comúnmente se utiliza un parámetro llamado saturación de líquido (SL). SL es una forma apropiada de medir el tiempo para comparar los diferentes sistemas, para el cual $SL = 1$ representa el instante inicial de tiempo cuando los sistemas están completamente saturados y $SL = 0$ indica el tiempo cuando el proceso de evaporación ha concluido. Debe tenerse en cuenta que a la temperatura que se realizó el experimento queda remanente una fracción de agua ligada que no se evapora.

En la Fig. 5.17a se puede ver la velocidad de secado y la posición del frente de evaporación como una función de la saturación de líquido para la muestra con 33 % de EGDMA. El avance del frente de secado en el sistema con alto contenido de entrecruzante muestra que la evaporación comienza desde la parte superior de la muestra, con un valor bajo

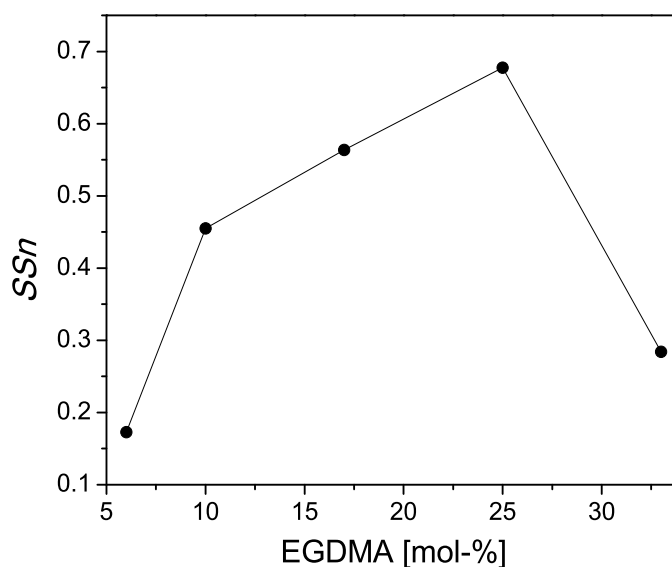


Figura 5.16: Valor normalizado de saturación de la superficie para las diferentes redes poliméricas.

de PF. Recordemos que $PF = 0$ indica la tajada superior TS y $PF = 1$ corresponde a BS. En una primera etapa, el agua es principalmente evaporada desde la superficie y la velocidad de secado incrementa debido a una rápida pérdida de agua en los poros hasta alcanzar una fase de gas saturado en el espacio de los macroporos. En este punto, $SL = 0,88$, se produce el DCP y la evaporación procede uniformemente de toda la muestra. Una inspección más cercana a la población de poros (Fig. 5.17b) sugiere que la fase de gas saturada es principalmente producida en los poros ocupados por las poblaciones P_1 , ya que de ellos proviene la principal contribución de masa a la evaporación, mientras que la cantidad de agua contenida en las cavidades más pequeñas P_2 permanece constante. Como los clústeres de gas crecen dentro de la muestra, la velocidad de evaporación cae mientras que la posición del frente de evaporación permanece constante. Esto sugiere que el proceso no es controlado por capilaridad ya que la evaporación no es mantenida constante en el borde abierto. El BT ocurre a $SL \sim 0,78$, y es asociado con el retroceso del frente de evaporación. Tan pronto como la fase de gas alcanza el fondo de la muestra, y como los clústeres de agua no tienen conexión con la superficie que se está evaporando, el agua en los poros P_1 se evapora principalmente desde el fondo. Como consecuencia, comienza el período PRF. La velocidad de secado se hace más lenta ya que la transferencia de masa toma lugar no solo desde el borde abierto sino de toda la muestra, entonces no hay PTC en el proceso de secado.

Si se inspecciona el comportamiento de la muestra con menor cantidad de entrecruzante mostrada en la Fig. 5.18, se encuentran algunas diferencias. La desconexión de los clústeres de líquido está altamente asociada con la estructura de poros y su distribución. Las muestras que tienen la capacidad de hincharse muestran un desarrollo tardío de es-

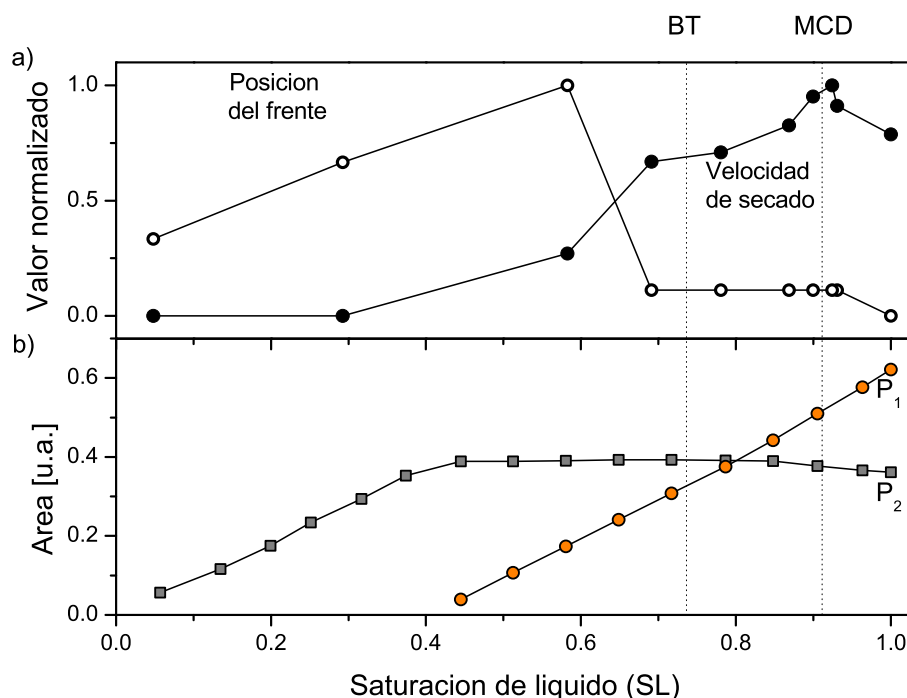


Figura 5.17: Cinética de evaporación para la matriz polimérica con 33% de EGDMA. En el panel superior se muestra el frente de evaporación y velocidad de secado como una función del contenido de líquido obtenido del NMR-MOUSE. En el panel inferior se muestra la evolución del contenido de agua discriminado por poro obtenido de las mediciones de relajación en un campo de 1,4 T. Los instantes donde ocurre la desconexión del clúster principal y el breakthrough están indicadas por las líneas rayadas.

te evento. Esto puede ser atribuido en principio a dos efectos: por un lado, el agua que hincha la matriz no está fuertemente ligada a ella y la capacidad de moverse libremente proporciona una evaporación constante de la muestra completa para valores mayores de saturación de líquido. Aún cuando el BT es alcanzado ($SL = 0,72$), la posición del frente no cambia significativamente, como se muestra en la Fig. 5.18. Cuando el agua contenida en los poros P_1 y el agua que hincha la matriz P_s es evaporada, la capacidad de interconectar la red de poros entera se pierde, el espacio de los poros es llenado por gas y los clústeres de líquido se desconectan. Este último evento es también asociado con el deshinchamiento de la matriz ($SL \sim 0,45$). Este instante de tiempo está señalado con una flecha verde en la Fig. 5.15 y se puede ver del gráfico que es el primer instante de tiempo para el cual tanto la intensidad de la parte superior como la inferior decaen en intensidad. Cuando los polímeros débilmente entrecruzados no se encuentran más en el estado hinchado, las matrices son más rígidas y el comportamiento es similar a aquellas que son altamente entrecruzadas. Este tiempo corresponde al cambio de pendiente en el perfil de evaporación y se encuentra marcado por una flecha celeste en la Fig. 5.14.

En resumen, se ha mostrado que la cinética de evaporación de agua en sistemas po-

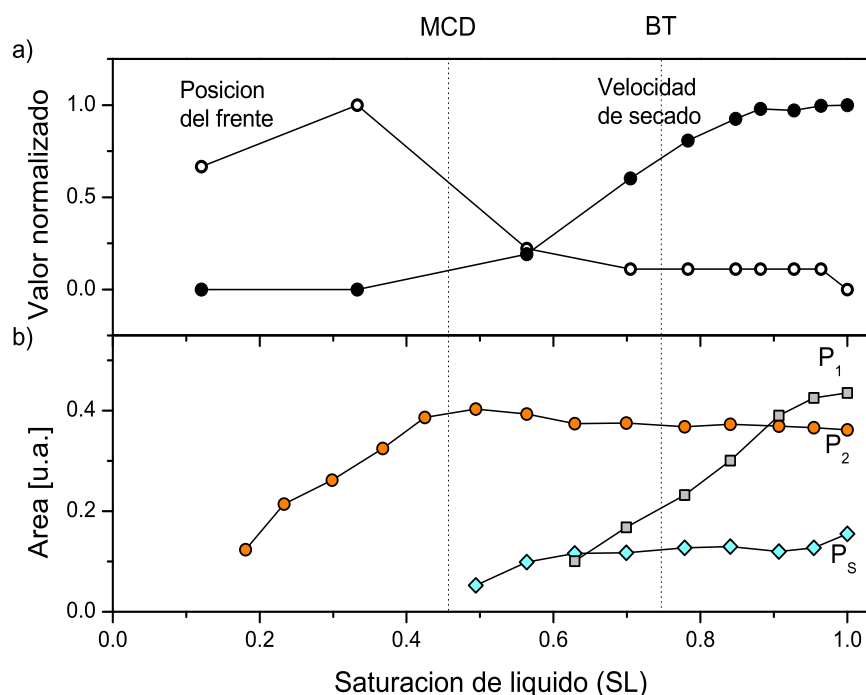


Figura 5.18: *Cinética de evaporación para la matriz polimérica con 6% de EGDMA. En el panel superior se muestra el frente de evaporación y velocidad de secado como una función del contenido de líquido obtenido del NMR-MOUSE. En el panel inferior se muestra la evolución del contenido de agua discriminado por poro obtenido de las mediciones de relajación en un campo de 1,4 T. Los instantes donde ocurre la desconexión del clúster principal y el breakthrough están indicadas por las líneas rayadas.*

liméricos porosos es influenciada no solo por el tamaño de poro del sistema, sino también por su capacidad de experimentar hinchamiento. Una vez hinchada la matriz se comporta como un gel, con el cual podría en principio regularse la entrega de agua, en completa analogía con los sistemas utilizados para entrega controlada de fármacos [81, 82] o hidratación de plantas [83].

La evaporación en los poros P_1 es gobernada por la distribución de agua microscópica. Inicialmente, la evaporación de agua es observada sobre el borde abierto, donde se desarrolla una fase de gas. La cantidad de agua retenida en esta capa está dada por el tamaño de poro de las estructuras más pequeñas. Un secado desde el fondo a la superficie sigue inmediatamente para las muestras con gran cantidad de entrecruzante, mientras que en las redes que experimentan hinchamiento este proceso es alcanzado solamente una vez que el sistema ha finalizado su deshinchamiento. Esto implica que para este tipo de sistemas, un reservorio de agua con gran movilidad determina las diferentes etapas de secado y los eventos.

Experimental

Los experimentos de evaporación fueron llevados a cabo utilizando un NMR-MOUSE el cual tiene un rango accesible vertical de 2,5 mm, la frecuencia de resonancia para ^1H es 11,7 MHz. Las muestras fueron embebidas en agua durante 24 h y luego fueron colocadas en una placa de Petri con aproximadamente 1,5 mm de altura. La duración del pulso es $t_p = 3 \mu\text{s}$ con atenuaciones de -6 dB y 0 dB para los pulsos de 90° y 180° respectivamente. Las muestras son evaporadas a temperatura y presión ambiente adquiriendo el decaimiento durante una secuencia CPMG con tiempo de eco de $80,75 \mu\text{s}$ y 1024 ecos. En cada experimento se promedian 128 adquisiciones para mejorar la relación señal-ruido. Los diferentes experimentos fueron adquiridos a 14 diferentes alturas comenzando desde la parte de arriba, con un tiempo de adquisición de 75 s para cada capa. El tiempo necesario para explorar la muestra completa es de aproximadamente 23 min, por lo tanto un conjunto completo de datos se obtiene cada ese tiempo hasta alcanzar las 5 h que es el tiempo total de evaporación.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se estudió la dinámica de evaporación utilizando dos enfoques diferentes. Por medio de relaxometría en un campo homogéneo de 60 MHz para ^1H , se midieron los decaimientos de la secuencia CPMG a lo largo de todo el proceso de evaporación. Los datos obtenidos presentan decaimientos multiexponenciales que por medio de la TIL se discriminan las contribuciones de los diferentes poros. Este experimento proporciona información acerca de la dinámica de evaporación de los líquidos en las redes poliméricas. Cuando el solvente utilizado fue heptano, se encontró un mismo mecanismo de evaporación, el líquido que está presente en los poros más grandes se evapora siguiendo la misma dinámica. Cuando el solvente utilizado es agua y la matriz tiene una cantidad alta de entrecruzante, se obtiene que la evaporación se produce de manera jerárquica, el agua presente en los poros de mayor tamaño comienza por evaporarse mientras que la cantidad de agua presente en los otros poros permanece constante. Una vez evaporada toda el agua de los poros más grandes comienza a evaporarse la del poro intermedio. El agua adsorbida en la matriz no se evapora a la temperatura a la que fue llevado a cabo el experimento, 30°C . Cuando disminuye la cantidad de monómero entrecruzante en el proceso de síntesis se logran matrices que son capaces de hincharse. La evaporación de agua de este tipo de matrices se produce también en forma jerárquica pero con una diferencia a las anteriores. El agua en los poros grandes se evapora mientras que la de los otros permanecen constantes, pero antes de comenzar a evaporar el agua en los poros intermedios se produce el deshinchamiento de la matriz que actúa como reservorio entregando agua a las cavidades intermedias. Eso se evidencia tanto en la cantidad de agua como en su valor de T_2 , y una vez que la matriz se ha deshinchado, se evapora el agua de los poros intermedios. Se ha demostrado que este método no solo puede individualizar los procesos de evaporación para cada poro sino que también se puede ver la migración interna del agua que hincha la matriz hacia otros poros. Otra ventaja del método es que este tipo de experimento puede

ser llevado a cabo en equipos de RMN compactos, los cuales presentan muchas ventajas cuando se comparan con imanes superconductores.

Como la tasa de evaporación depende de la superficie que está en contacto con el aire y la muestra no está igualmente expuesta, se espera que la evaporación sea anisotrópica. Es por ello que se monitorearon las diferentes capas que componen la muestra para entender las diferentes dinámicas que toman lugar durante el proceso, utilizando un dispositivo unilateral NMR-MOUSE. Por medio de los datos obtenidos se comprobó que el agua que hincha la matriz actúa como un reservorio migrando a los diferentes poros mientras se produce la evaporación. Analizando los perfiles que se obtienen durante el secado para las muestras con alto contenido de entrecruzante, se ve que inicialmente se produce un decrecimiento en la intensidad de la señal en forma pareja a lo largo de la muestra, indicando una redistribución de agua a través del medio poroso. Hacia el final de la evaporación se produce el secado desde el fondo hacia la superficie. Por otro lado, las muestras blandas con menor cantidad de entrecruzante presentan inicialmente un gradiente en intensidad, es decir, las capas del fondo de la muestra contienen más agua que las de la superficie. A medida que la evaporación avanza, este gradiente desaparece y una vez deshinchada la matriz, la evaporación es análoga a las muestras que no son capaces de hincharse. Por lo tanto, combinando ambos enfoques, se puede analizar la influencia de la estructura porosa sobre la distribución de agua dentro de los poros durante el secado.

Los datos obtenidos del proceso de evaporación a 60 MHz están publicados en: “Evaporation kinetics in swollen porous polymeric networks”. Emilia V. Silletta, Manuel I. Velasco, César G. Gómez, Rodolfo H. Acosta, Miriam C. Strumia, Gustavo A. Monti. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 30(14): 4129-4136, April 2014 [66].

El manuscrito con los datos obtenidos del proceso de evaporación resuelto espacialmente, será enviado para su publicación en el corriente año: “Spatially Resolved Monitoring of Drying of Hierarchical Porous Organic Networks”. Manuel I. Velasco, Emilia V. Silletta, César G. Gómez, Miriam C. Strumia, Siegfried Stapf, Gustavo A. Monti, Carlos Mattea, Rodolfo H. Acosta.

Capítulo 6

Imágenes de Resonancia Magnética

6.1. Fundamentos de Imágenes de RMN

La RMN es una técnica estándar en el estudio de diferentes materiales. Mientras la espectroscopía de RMN puede proporcionar información sobre el estado microscópico del material bajo estudio, las imágenes de RMN son útiles para el estudio de la estructura y la tasa de deformación sobre un nivel macroscópico [30]. Resolver espacialmente el flujo utilizando imágenes de RMN o MRI (Magnetic Resonance Imaging), permite la investigación de efectos localizados, los cuales son de gran interés en el entendimiento general de los comportamientos de los flujos en muchos sistemas. Con el fin de medir velocidades con alta resolución espacial y temporal para un fluido que está en movimiento, se ha desarrollado un gran conjunto de técnicas y son constantemente mejoradas con el paso del tiempo. Además de la velocimetría por RMN, existen otras técnicas como velocimetría ultrasónica [84], velocimetría de imágenes de partículas [32] y varios métodos ópticos [85, 86]. Mientras las técnicas que no utilizan RMN tienen una muy buena resolución tanto espacial como temporal, la velocimetría de RMN es más versátil ya que proporciona un amplio conjunto de métodos que pueden ser adaptados y combinados dependiendo del experimento. En particular, posee la ventaja que puede medir medios opacos.

En esta tesis se ha trabajado en la adquisición de imágenes de RMN y mediciones de flujo codificado durante la adquisición de una imagen. De esta manera es posible obtener mapas espaciales de la distribución de velocidades en una dada configuración experimental. En esta sección se recopila una breve descripción de los conceptos más relevantes utilizados. La base principal de MRI es la dependencia espacial de las frecuencias de resonancia, la cual surge de la aplicación de gradientes de campo magnético que permiten distinguir espines en diferentes posiciones espaciales.

6.1.1. Gradientes de campo magnético

En general, un gradiente de campo magnético está dado por el tensor de rango dos:

$$\underline{\underline{G}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} & \frac{\partial B_x}{\partial y} & \frac{\partial B_x}{\partial z} \\ \frac{\partial B_y}{\partial x} & \frac{\partial B_y}{\partial y} & \frac{\partial B_y}{\partial z} \\ \frac{\partial B_z}{\partial x} & \frac{\partial B_z}{\partial y} & \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

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 ,

$$\vec{G} \approx \left(\frac{\partial B_z}{\partial x}, \frac{\partial B_z}{\partial y}, \frac{\partial B_z}{\partial z} \right)^T = (G_x, G_y, G_z)^T. \quad (6.2)$$

Esta aproximación será adoptada ya que es válida para los casos que se presentan en esta tesis. Además se utilizará una pequeña región espacial en la cual los gradientes son lineales, (en el Capítulo 3 se encuentran detalles de las bobinas de gradientes que se han utilizado). En presencia de tales gradientes de campo, la frecuencia de precesión de Larmor varía espacialmente como:

$$\omega_L(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r}. \quad (6.3)$$

Un ejemplo ilustrativo para entender la diferencia entre la espectroscopía de RMN y las imágenes es el esquematizado en la Fig. 6.1. Pensemos en un cubo y una esfera del mismo material, es decir, de la misma composición. Si las dos muestras se ubican en un campo magnético homogéneo B_0 alineado en z y se mide un espectro de RMN, el resultado es un solo pico que tendrá la frecuencia característica del núcleo excitado, ^1H por ejemplo. Si ahora 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 revela la proyección de la densidad de la muestra a lo largo del eje del gradiente, lo que equivale a una imagen en una dimensión.

De este ejemplo queda claro que la base principal de la MRI es la dependencia espacial de las frecuencias de resonancia, la cual surge de la aplicación de gradientes de campo magnético. 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:

$$S(\vec{G}, t) = \int \int \int \hat{\rho}(\vec{r}) e^{i\gamma \vec{G} \cdot \vec{r} t} d\vec{r}, \quad (6.4)$$

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

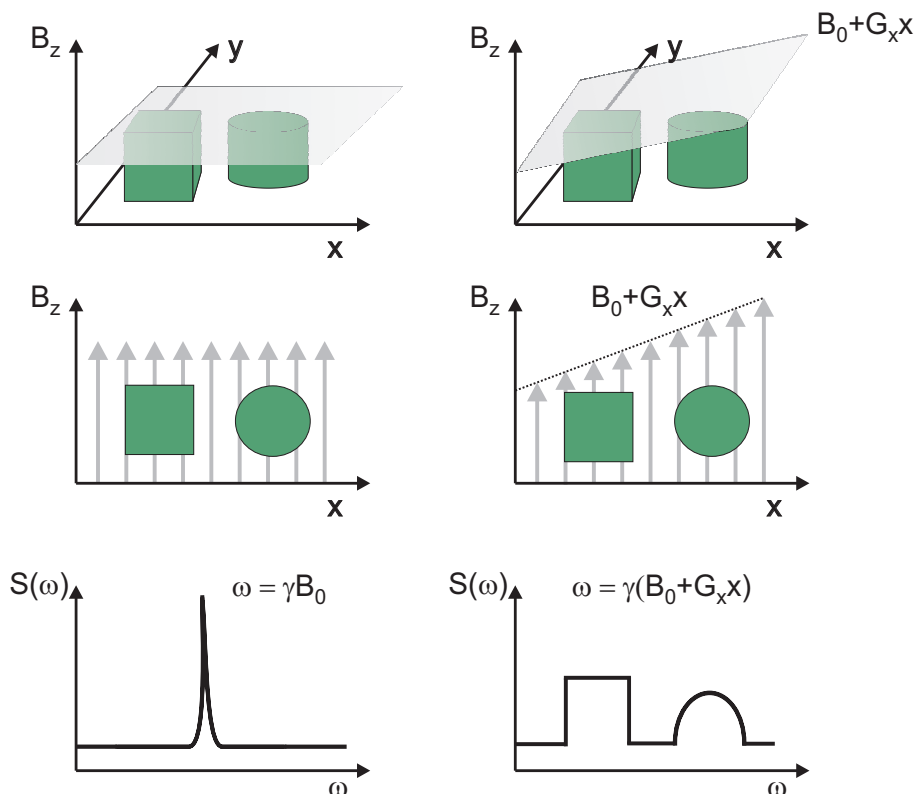


Figura 6.1: Principios de codificación en frecuencias. Dos muestras con diferente forma se colocan en un campo magnético homogéneo (izquierda) y con un gradiente de campo adicional (derecha). En el panel de arriba se ve la representación 3D de los objetos, en el medio el campo presente en cada configuración y abajo, un espectro de RMN a la izquierda y una imagen 1D a la derecha.

Mansfield y Grannell [36] 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:

$$\vec{k} = \frac{\gamma \vec{G} t}{2\pi}. \quad (6.5)$$

Con esta nueva definición, la señal se puede reescribir como:

$$S(\vec{k}) = \int \int \int \hat{\rho}(\vec{r}) e^{i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (6.6)$$

De la Ec. 6.6 se observa claramente que \vec{k} y \vec{r} son coordenadas recíprocas, por lo tanto una representación de la densidad del objeto en función de la posición puede ser obtenida mediante una Transformada de Fourier:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \int \int \int S(\vec{k}) e^{-i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}. \quad (6.7)$$

De esta manera, adquiriendo el espacio \vec{k} , se puede encontrar una mapa de densidad de espines, es decir, una imagen, por medio de una transformada inversa de Fourier. De la Ec. 6.7 se ve que la imagen 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 que es acumulada por las espines. El argumento de la imagen, o fase, proporciona la base de la codificación de información adicional en una imagen. En particular, puede utilizarse para la codificación de la velocidad como será discutido más adelante.

6.1.2. Codificación de la imagen y espacio \vec{k}

El espacio \vec{k} representa el dominio matemático en el cual las señales de MRI son adquiridas y reconstruidas por una transformación de Fourier. En general se adquiere en el espacio \vec{k} el mismo número de coeficientes de Fourier que son necesarios para la transformación y por lo tanto es común adquirir 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 [87, 39].

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 [88] y se produce lo que se conoce como *aliasing*. Cuando esto sucede, la señal de afuera del FOV aparece en el lado opuesto 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.

6.1.3. Eco de gradiente

El concepto de eco de gradiente puede ser esquematizado como se muestra en la Fig. 6.2, donde la magnetización es inicialmente desfasada debido a la presencia de un gradiente y luego es refasada 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, marcado por la línea de puntos la fase es cero. Este eco que se forma combinando dos gradientes, se puede hacer coincidir con el eco de espín y así la señal contiene mínimos errores debido a inhomogeneidades del campo magnético externo. Combinando estos dos conceptos se puede obtener una imagen 1D adquiriendo la señal en presencia del gradiente, lo que se conoce como **codificación en frecuencia**. La dirección en la cual está aplicado el gradiente es conocida como *lectura*.

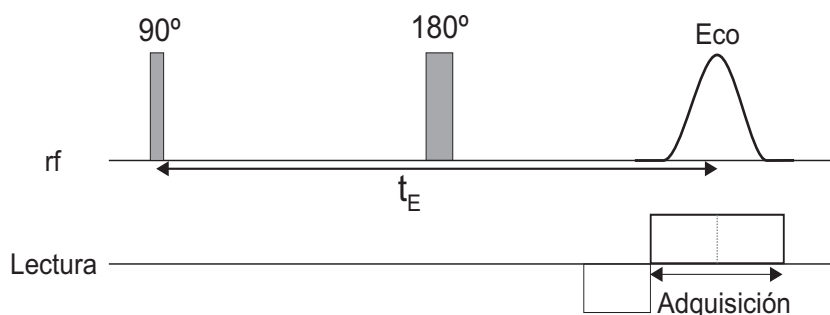


Figura 6.2: Secuencia de pulsos del eco de gradiente.

6.1.4. Codificación en fase

Con el esquema mostrado anteriormente es posible adquirir una imagen 1D, pero si se desea adquirir una imagen 2D, es necesario incorporar otro gradiente en una dirección ortogonal a la primera. Aplicando un gradiente por un período de tiempo fijo se imparte un cambio en la fase que será dependiente del espacio, esto es conocido como **codificación en fase**. Para un determinado valor del gradiente se adquiere la señal de RMN y luego el valor del gradiente de fase cambia a otro y nuevamente la señal es adquirida. De esta manera el gradiente cambia su intensidad hasta cubrir el rango deseado. La combinación de estos dos tipos de gradientes es la base de muchas técnicas de MRI o secuencias de pulsos. Una secuencia de pulsos típica es la mostrada en la Fig. 6.3, que es la misma que la mostrada en la Fig. 6.2 pero con un gradiente extra. El gradiente de lectura en este caso está dado en la dirección x mientras que el de fase en y . El gradiente de fase debe cambiar su valor entre un experimento y otro y cómo se realiza ese cambio es lo que define la manera en la que se recorre el espacio \vec{k} . El gradiente de fase con el primero de lectura que están aplicados simultáneamente, determinan un punto en el espacio \vec{k} que está representado por la flecha negra en la Fig. 6.4. Una vez definido ese valor, con el gradiente de lectura se barre toda la línea de k_x correspondiente a ese valor de k_y mientras se realiza la adquisición de datos, flecha roja. Posteriormente se espera entre 3 y $5T_1$ para asegurar que la magnetización haya retornado al equilibrio. Variando sucesivamente el valor del gradiente de fase se cubre la región deseada del espacio \vec{k} .

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 [39]:

$$FOV_l = \frac{2\pi}{\gamma G_l t_l} \quad (6.8)$$

en la dirección de lectura, y:

$$FOV_f = \frac{2\pi}{\gamma \Delta G t_f} \quad (6.9)$$

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

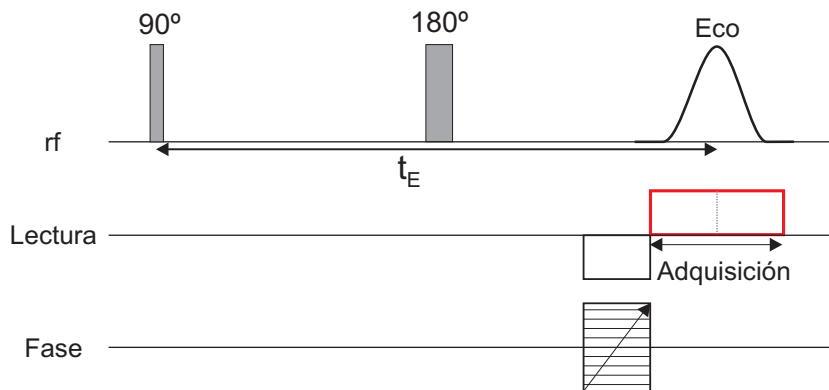


Figura 6.3: Esquema de la secuencia de pulsos eco de espín utilizada para adquirir una imagen 2D.

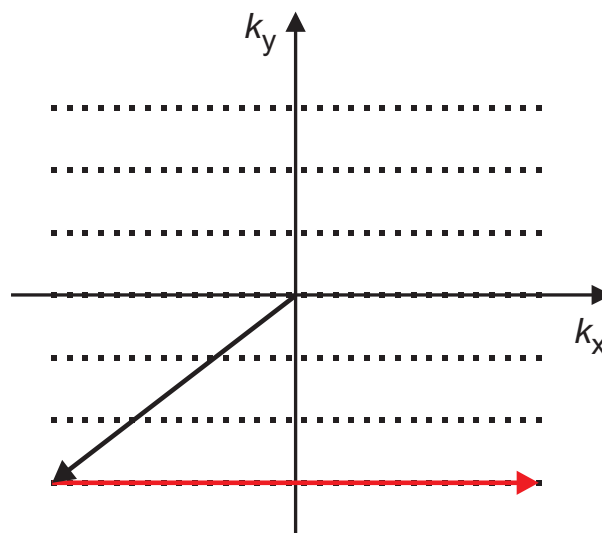


Figura 6.4: Espacio \vec{k} .

es la duración de dicho gradiente. Existen otras secuencias de pulsos para codificar una imagen pero esta mencionada es la más básica y robusta.

Una característica importante de las imágenes es su resolución, es decir, la distancia mínima que puede ser resuelta y está definida por el FOV y el número de puntos adquiridos. En principio los FOVs y la cantidad de puntos adquiridos en cada dirección pueden no ser los mismos y por lo tanto hay que distinguir la resolución en las dos direcciones:

$$\Delta r_l = \frac{FOV_l}{n_l} = \frac{2\pi}{\gamma G_l t_l n_l}, \quad (6.10)$$

$$\Delta r_f = \frac{FOV_f}{n_f} = \frac{2\pi}{\gamma \Delta G t_f n_f}. \quad (6.11)$$

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.

6.1.5. Selección en el espacio

En todas las discusiones mencionadas hasta el momento se ha asumido que los pulsos de rf de excitación y refocalización afectan a todos los espines en la muestra de la misma manera. Esto se logra en la práctica con pulsos de duración corta (y por lo tanto amplio ancho de banda) y alta potencia, los que comúnmente se conocen como pulsos *hard*. En algunos casos se requiere excitar selectivamente un pequeño rango de frecuencias de espines, por ejemplo en una muestra con espines con diferente corrimiento químico se desea excitar solo alguno de ellos, es decir, seleccionar químicamente. O, como se muestra en esta tesis, se desea excitar una tajada específica de la muestra. Esto se logra aplicando un gradiente simultáneamente a un pulso de rf y por lo tanto logrando una dependencia espacial de frecuencias. Para estas aplicaciones se hace uso de los pulsos conocidos como *soft* que tienen una potencia relativamente baja y una duración larga, tal que solo una banda estrecha de frecuencias $\Delta\omega_s$, sea excitada. El espesor de la tajada excitada está dado por:

$$\Delta z = \frac{\Delta\omega_s}{\gamma G_s}, \quad (6.12)$$

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 pulsos Gaussianos cuya transformada de Fourier es también una Gasussiana, y por lo tanto la región seleccionada en el espacio tiene esa forma.

6.1.6. Mediciones de flujo y MRI

Existen diferentes métodos para codificar las distribuciones de flujo, entre los más populares se encuentran la Velocimetría de Imágenes de Partículas (PIV: Particle Imaging Velocimetry) [32], Anemometría Láser Doppler (LDA: Laser Doppler Anemometry) [33] y ultrasonido [34]. Estas técnicas poseen una gran resolución temporal pero presentan algunas desventajas como la necesidad del uso de partículas trazadoras o agentes de contraste que pueden alterar el patrón de flujo. Por otro lado, solo se pueden aplicar a medios ópticamente transparentes. La ventaja de codificar velocidad por MRI 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 como por ejemplo la sangre, lo cual es una ventaja sobre los métodos ópticos. Por lo tanto MRI es un método ideal ya que es no invasivo y permite medir el flujo sin alteraciones. Además, es sensible a parámetros asociados con movilidad molecular o densidad, lo cual no se puede distinguir utilizando otras técnicas. En aplicaciones clínicas, MRI es un método estándar que ha atraído gran interés en diagnósticos neurovasculares debido a su condición de no invasivo. Mientras que las principales desventajas de MRI son la escasa sensibilidad y los largos tiempos de adquisición.

La determinación de la velocidad durante la adquisición de una imagen recae en la incorporación de gradientes que codifican velocidad incluidos en una secuencia de pulsos de imágenes. Para entender la base de estas 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. 6.5. En ausencia de flujo, el primer gradiente desfasará los espines en la dirección de su aplicación, la cual será perfectamente refocalizada por el segundo. Si ahora existe un movimiento de los espines en la dirección de los gradientes, el desfase debido al primer gradiente no será perfectamente refocalizado por el segundo, y la fase remanente tendrá información de la velocidad de los espines [38]. Esta variación en la fase de la señal debida al desplazamiento, es preservada a través de la transformada de Fourier y está presente en el argumento de los datos en el dominio de las frecuencias.

Formalmente, la señal de MRI puede ser reescrita como:

$$S(\phi, t) = \int \int \int \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-i\phi} d\vec{r}, \quad (6.13)$$

donde la fase de la señal está dada por:

$$\phi = \gamma \vec{r} \int \vec{G}(t) dt + \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} \int t \vec{G}(t) dt + \dots \quad (6.14)$$

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:

$$\phi = \int_0^\delta \gamma G_{vel}(t) z(t) dt. \quad (6.15)$$

Para el caso de los pulsos de gradiente bipolares que se muestran en la Fig. 6.5, la fase que se imparte a la señal es:

$$\phi = \gamma G_{vel} \left[\int_0^\delta z(t) dt - \int_\Delta^{\Delta+\delta} z(t) dt \right] \quad (6.16)$$

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

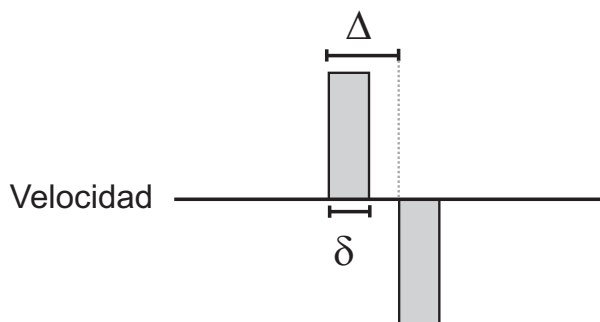


Figura 6.5: Par de gradientes bipolares para codificar velocidad que se anteponen a una secuencia de imágenes.

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 [89, 90] :

$$\phi = \gamma \delta \Delta G_{vel} v. \quad (6.17)$$

De esta manera, cada elemento de la imagen 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. 6.17, 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.

6.1.7. Número de Reynolds

Un concepto útil para caracterizar los diferentes flujos es el número de Reynolds. El número de Reynolds (Re) es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos, diseño de reactores y fenómenos de transporte para caracterizar el comportamiento de un fluido. El concepto fue introducido por George Stokes [91] pero popularizado por Osborne Reynolds [92]. Este número relaciona la viscosidad, velocidad y dimensión de un flujo y predice si el flujo será laminar (número de Reynolds pequeño) o turbulento (número de Reynolds grande). Por ejemplo, para un fluido que circula por el interior de una tubería circular recta, el número de Reynolds viene dado por:

$$Re = \frac{vD}{\nu} \quad (6.18)$$

donde v es la velocidad característica del fluido, D el diámetro de la tubería a través de la cual circula el fluido, o la longitud característica del sistema, y ν es la viscosidad cinemática del fluido.

El número de Reynolds permite predecir el carácter laminar o turbulento de los flujos. Si $Re \leq 2000$ el flujo es laminar y por encima de ello el flujo será turbulento. En cada aplicación particular mostrada en esta tesis se menciona el número de Reynolds. En general éste toma valores desde 0 hasta 400, con lo cual en todos los casos el flujo tiene un comportamiento laminar.

6.2. Imágenes utilizando secuencias estándar

Las secuencias estándar basadas en el eco de espín y eco de gradiente son muy utilizadas en sistemas estacionarios debido a que son simples y robustas. Si los sistemas cambian rápidamente con el tiempo, el resultado de estas secuencias será un promedio del comportamiento ya que consumen mucho tiempo de medición. En esta sección se muestran dos aplicaciones de la secuencia estándar eco de espín aplicada a campo bajo y a campo alto en sistemas estacionarios.

6.2.1. Flujo dentro de un aneurisma a campo bajo

En esta sección se evaluará el desempeño de un imán tipo Halbach de 0,2 T y 40 mm de diámetro para obtener mapas de velocidad 2D y 3D a campo bajo. El sistema elegido para medir velocidad codificada junto a imágenes de RMN, es el flujo dentro de un aneurisma en la presencia y ausencia de implantes de nitinol con la finalidad de optimizar la eficiencia del desviador de flujo. El desviador de flujo utilizado fue un prototipo desarrollado por Acandis GmbH con un diámetro de 4,5 mm hecho de 48 alambres de nitinol trenzados de diámetro 40 μm que forman un ángulo de 75°.

Aneurismas

Los aneurismas son pequeñas protuberancias con forma de globo y llenas de sangre que se forman en las paredes de los vasos sanguíneos y su formación se puede deber a diferentes factores. Cualquier vaso puede presentarlos pero es más común encontrarlos en la arteria aorta y los vasos cerebrales. Su forma puede variar dependiendo de la patología y la ubicación. En la Fig. 6.6 se muestran algunos ejemplos. El aneurisma sacular es uno de los más comunes y más sencillos de estudiar también ya que una buena aproximación puede ser pensarlos como esferas. Otro tipo de aneurismas son los llamados micóticos, los cuales resultan de un proceso infeccioso que involucra la pared arterial. Una persona con un aneurisma micótico tiene una infección bacteriana en la pared de una arteria, lo que resulta en la formación de un aneurisma. Estos son solo algunos ejemplos entre muchos

otros derivados de diferentes causas y pueden ser tanto hereditarios como causados por enfermedades que debilitan las paredes de los vasos sanguíneos. El mayor problema de los aneurismas es que, cuando su tamaño aumenta, hay un riesgo significativo de ruptura, lo que puede resultar en complicaciones como hemorragias graves o incluso la muerte. El crecimiento y la ruptura de los aneurismas están íntimamente relacionados con la distribución de flujo de sangre dentro de la cavidad y pueden tener un impacto adverso significativo sobre la vida de los pacientes, por lo tanto, es de suma utilidad estudiar el flujo de sangre dentro del aneurisma.

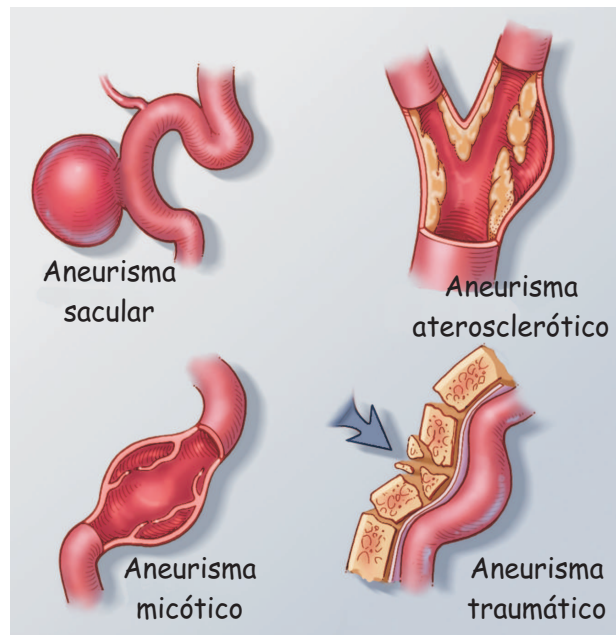


Figura 6.6: *Diferentes tipos de aneurismas.*

Existen diferentes técnicas para tratar esta patología donde un método con menores daños colaterales para los pacientes es la incorporación de un desviador de flujo (DF), comúnmente conocido como *stent*. Estos implantes tienen la finalidad de desacelerar el flujo dentro del aneurisma redirigiendo la sangre por la vena o arteria. Éstos son fabricados como una estructura tubular cuyo tamaño y porosidad dependen de cada patología. En la actualidad, la influencia de los desviadores de flujo sobre la distribución de flujo dentro del aneurisma, y sus consecuencias adicionales, no están completamente estudiadas. Los parámetros que entran en juego para conocer el grado o el tiempo en el cual se logrará la oclusión del aneurisma son muchos y dependen del aneurisma, de la sangre y del desviador de flujo utilizado. Algunos de estos parámetros son por ejemplo, la geometría, la localización y el tamaño del aneurisma, como así también las variables hemodinámicas tales como velocidad de la sangre, presión y tiempo de residencia, también la porosidad y tamaño del desviador de flujo. Como se puede ver, son muchos los parámetros que hay que optimizar en los desviadores de flujo para su eficiencia en cada paciente y cada patología.

Llevando a cabo una medición del flujo dentro del aneurisma una vez colocado el desviador, se puede corroborar si la velocidad disminuyó lo necesario. El problema es que para poder realizar estas mediciones el desviador ya tiene que haber sido colocado. Claramente este no es un método viable porque se le deberían incorporar a los pacientes diferentes desviadores de flujo encontrando el que resulte más eficiente. Una técnica muy utilizada es la medición de una angiografía 3D para obtener información detallada del aneurisma, forma y ubicación y luego se puede determinar la influencia de diferentes desviadores utilizando técnicas de dinámica de fluidos computacional (CFD). Con esa combinación de técnicas se encuentra cuál es el desviador que mejor se amolda a la situación y luego se lo coloca al paciente. Otro enfoque diferente es producir un *phantom* del aneurisma y estudiar el problema utilizando mediciones *in-vitro* con diferentes técnicas experimentales. De esta manera, se puede estudiar el problema utilizando distintos desviadores de flujo en diferentes posiciones y encontrar así la mejor combinación de parámetros para obtener la óptima reducción del flujo dentro del aneurisma. Es importante resaltar que la eliminación total de la sangre dentro del aneurisma no es el escenario óptimo, ya que éste puede coagular y soltarse de la vena. Los vórtices que se generan dentro de la cavidad son los responsables del continuo crecimiento del aneurisma ya que generan presión sobre las paredes y las debilita. Por lo tanto, hay un valor óptimo de velocidad de la sangre dentro del aneurisma que hace que la sangre siga fluyendo pero se evite el vórtice dentro de él.

En general estos estudios se realizan utilizando tomógrafos clínicos, lo cual conlleva un gasto significativo. Se propuso utilizar un equipo de campo bajo, de bajo costo y portable para realizar este tipo de estudios previos a la colocación de un desviador de flujo a los pacientes. Así, teniendo un clon del aneurisma se puede estudiar la influencia de los diferentes desviadores de flujo para encontrar el que mejor se amolda a la patología.

Sistema experimental

Los experimentos que se muestran en este capítulo fueron realizados en un imán tipo Halbach construido con bloques idénticos de imanes permanentes que generan un campo de 0,2 T [59]. La secuencia que se utilizó para realizar las imágenes es la estándar basada en el eco de espín. Esta secuencia tiene la ventaja de ser muy robusta frente a las inhomogeneidades de campo magnético pero consume mucho tiempo. Si el sistema que se quiere medir es estable esta secuencia es una de las más eficientes y robustas. Por el contrario, si el sistema cambia con el tiempo, al adquirir la imagen, se obtiene un promedio de los comportamientos. Como en este sistema el flujo es estable se utilizó la secuencia eco de espín 3D que se esquematiza en la Fig. 6.7.

Como la distribución de velocidades es fuertemente dependiente de las propiedades del líquido, se utilizó un fluido que emula las características de la sangre para evaluar el desempeño de la codificación de velocidad a campo bajo. Un parámetro fundamental es la viscosidad, por lo que se preparó una mezcla de agua y glicerina hasta alcanzar la viscosidad deseada. Con una proporción de 43/57 de glicerina/agua en unidades de masa, se logra una viscosidad de 3,6 cP a temperatura ambiente, la cual es similar a la de la sangre. Por otro lado, como este tipo de secuencias son lentas, lo óptimo es tener un fluido

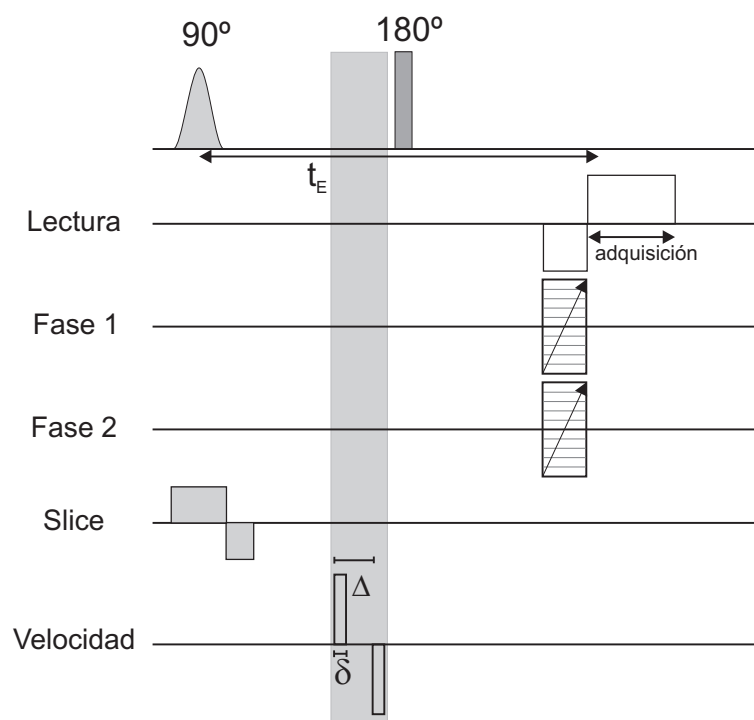


Figura 6.7: Secuencia de pulsos eco de espín 3D con un gradiente bipolar que codifica velocidad.

con un T_1 corto para que el tiempo de espera entre un experimento y otro sea corto. Para lograr esto, se incorpora Sulfato de Cobre (CuSO_4) reduciendo de esta manera el T_1 a 150 ms, resultando en un tiempo de repetición de 500 ms. En todos los casos que se mencionan en este capítulo se utilizó una bomba de engranajes marca Verder modelo VG-1000 con la cual se alcanza un caudal de flujo máximo de 80 mL/s en un sistema cerrado. Un esquema del sistema utilizado se puede ver esquematizado en la Fig. 6.8 y consiste de un reservorio de líquido ubicado entre la bomba y el imán para asegurar que el flujo sea constante a lo largo del experimento. Por otro lado, como las cavidades son pequeñas y el fluido se mueve relativamente rápido, se necesita pre-polarizar la magnetización, para lo cual se colocó un volumen de pre-polarización de aproximadamente 10 mL dentro del imán pero previo a la región de la bobina de rf, asegurando de esta manera que los espines en la solución permanecen aproximadamente $5T_1$ bajo la acción del campo magnético antes de entrar el volumen sensitivo. Las imágenes de velocidades fueron adquiridas utilizando la secuencia mostrada en la Fig. 6.7. El primer pulso es de forma gaussiana y junto con él se aplica un gradiente de *slice* cuya finalidad es seleccionar la región del espacio de la que se obtendrá información. En estas mediciones se colocó un slice en la dirección z de 50 mm, que es el largo de la bobina, para evitar que el fluido que queda fuera contribuya con magnetización e introduzca errores.

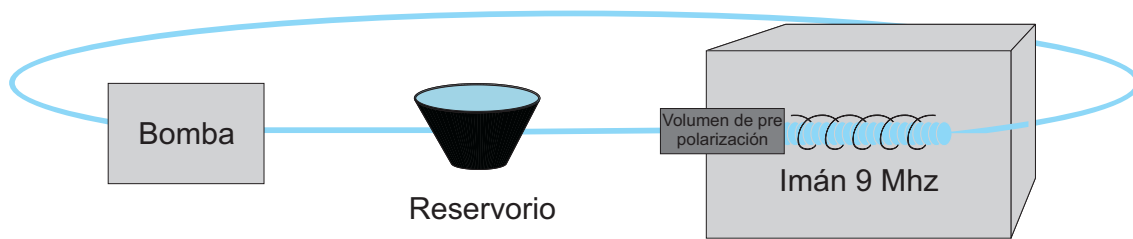


Figura 6.8: Esquema del sistema utilizado para fluir a través del aneurisma donde un reservorio de líquido es ubicado entre la bomba de engranajes y el imán. Un volumen de pre-polarización se ubica dentro del imán previo a la bobina de rf.

Resultados

En primer lugar se estudia el desempeño del equipo, secuencia, bomba y parámetros de medición en sistemas modelo. Como se mencionó anteriormente, una buena aproximación de un aneurisma sacular puede ser una esfera formada en una vena. Con esta geometría sencilla se pueden pensar dos configuraciones: una vena recta o una vena curva, con forma de V invertida, con el aneurisma lateral como pueden verse en la Fig. 6.9. En ambos casos el aneurisma es una esfera de 10 mm de diámetro interno y la vena es un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro interno fabricados de borosilicato.

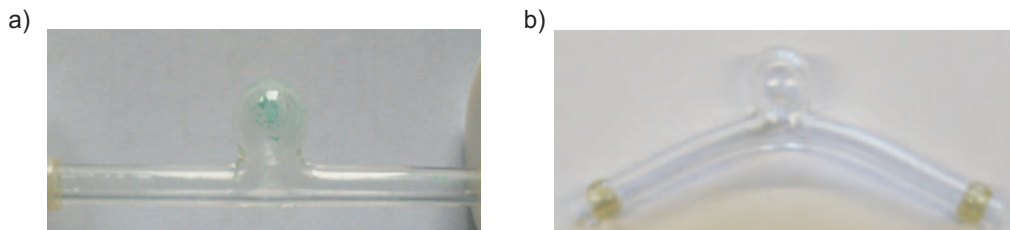


Figura 6.9: Sistemas modelo de borosilicato de aneurismas laterales en a) una vena recta y b) una vena con forma de V invertida.

El desviador de flujo utilizado fue un prototipo desarrollado por Acandis GmbH con un diámetro de 4,5 mm hecho de 48 alambres de nitinol trenzados, de diámetro 40 μm , que forman un ángulo de 75° (Fig. 6.10).

Efecto de la malla metálica

La finalidad de este trabajo es comparar el flujo dentro del aneurisma con y sin la colocación del desviador de flujo. Este desviador está fabricado de nitinol, que es una aleación de níquel y titanio, y su presencia puede en principio alterar las mediciones. La presencia de desviadores metálicos en las cercanías de la muestra puede distorsionar las mediciones de imágenes debido a distorsiones del campo B_0 , apantallamiento de la rf o inducción de corrientes parásitas. Este tipo de distorsiones se han observado a campos

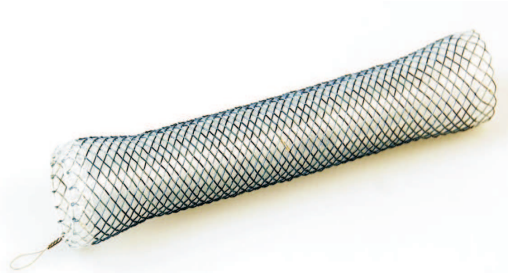


Figura 6.10: *Desviador de flujo.*

magnéticos típicos utilizados en clínicas de diagnóstico, 1,5 T y 3 T y por lo tanto, es necesario asegurarse de que la amplitud y la fase de la señal de RMN medida a 0,2 T sean precisas e independientes de la presencia de una malla metálica. Para corroborar si su presencia introduce errores en la imagen se midió una muestra que consiste de dos tubos de RMN concéntricos cuyos diámetros externos son 13 mm y 4 mm con un espesor de pared de 0,5 mm, abiertos en ambos extremos. Los tubos fueron llenados con la mezcla de agua y glicerina y por medio de la bomba se hizo circular el fluido por dentro del tubo interior o por los intersticios entre ambos tubos, logrando en ambos casos un flujo laminar. Para medir la respuesta a la presencia de una malla metálica, se colocó un desviador de flujo en el exterior del tubo interno y en primer lugar se realizaron imágenes estáticas para estudiar qué sucede, en primera instancia, con la amplitud de la señal. En la Fig. 6.11 se pueden ver la imágenes en el plano xy sin (6.11a) y con (6.11b) la incorporación del desviador de flujo y no se ve ninguna distorsión apreciable en la densidad de imágenes, la cual se puede corroborar con los perfiles 1D que se muestran en el panel c. El mismo análisis fue realizado en el plano xz (Fig. 6.11d,e) y se obtienen resultados similares donde no se ven variaciones entre las dos configuraciones, por lo tanto se concluye que la presencia de desviadores metálicos no introduce errores en la amplitud de la señal.

El otro aspecto a inspeccionar es la fase de la señal, la cual se utiliza para calcular los mapas de velocidad. Si la presencia de desviadores de flujo metálicos introduce errores en la fase de la señal, luego la velocidad calculada no es correcta. Para estudiar la fase se midió la velocidad en z fluyendo a través del tubo interior y luego por el espacio entre los tubos como se ve en la Fig. 6.12a y c, respectivamente. Para ambas situaciones, se observa el comportamiento parabólico esperado para el flujo en un tubo. En la Fig. 6.12b,d se puede ver la comparación entre los resultados obtenidos con y sin el desviador de flujo y se demuestra que no se producen distorsiones debido a la presencia de la malla metálica.

Sistemas modelo de aneurismas

Una vez corroborado que la presencia del desviador de flujo metálico no introduce errores en las mediciones, se estudió el efecto de la geometría de la vena sobre el flujo dentro del aneurisma. Para ello se utilizaron los dos sistemas modelo con la vena recta

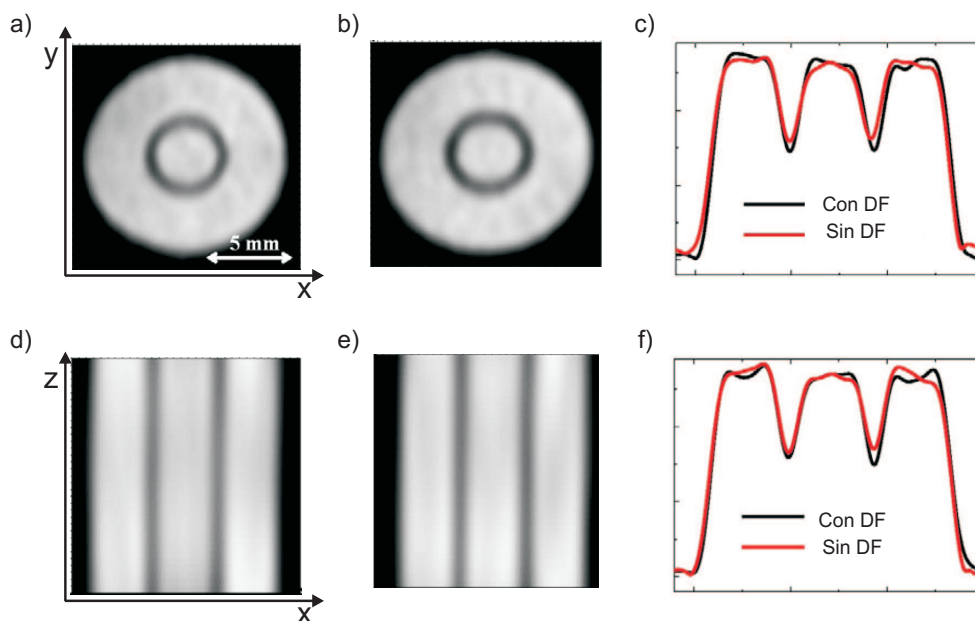


Figura 6.11: Sensibilidad de las imágenes de RMN a la presencia de un desviador de flujo metálico: a) y b) plano xy de la imagen 3D sin y con la presencia del desviador de flujo respectivamente. Las imágenes fueron adquiridas con una resolución espacial de $0,5 \times 0,5 \times 1 \text{ mm}^3$ promediando 4 escanes. c) Comparación de cortes 1D de la densidad a lo largo del eje y con y sin el desviador. d) y e) plano xz de una imagen 3D sin y con el desviador de flujo respectivamente. f) Perfil 1D a lo largo del eje x en ambas configuraciones.

y la curva y se obtuvieron los mapas de velocidad a lo largo de las direcciones y y z utilizando un caudal de $1,5 \text{ mL/s}$. En la Fig. 6.13 se puede ver una velocidad máxima de aproximadamente 180 mm/s a lo largo del eje de la vena, en este caso la dirección z . De los mapas obtenidos para la dirección y se pueden ver velocidades del orden de los 60 mm/s en la vena curva mientras que la velocidad es casi nula para la recta. Si nos centramos dentro del aneurisma se puede ver que para la vena recta la velocidad es casi nula mientras que para la vena curva se ve una pequeña distribución de velocidades. Como el máximo y el mínimo están definidos por las grandes velocidades presentes en la vena, la escala de colores no es la óptima. Por ello, contiguo a cada vena se muestra solo la región del aneurisma con su propia escala de color. Notar que para la vena recta, Fig. 6.13a, no se ven velocidades dentro del aneurisma, mientras que para la vena curva, Fig. 6.13b, se pueden ver velocidades del orden de 50 mm/s . A su vez, aumentando el caudal que entrega la bomba, también aumenta la velocidad dentro del aneurisma para la vena curva, mientras que para la recta no se observa ninguna velocidad. Previamente se ha demostrado utilizando PIV [93] que el flujo que entra al aneurisma para una vena curva es mayor que para una recta. Esto concuerda con los datos obtenidos y con el hecho que la mayoría de los aneurismas se producen en las bifurcaciones de las venas.

En la Fig. 6.14 se muestra la región de interés que es la que presentará diferencias

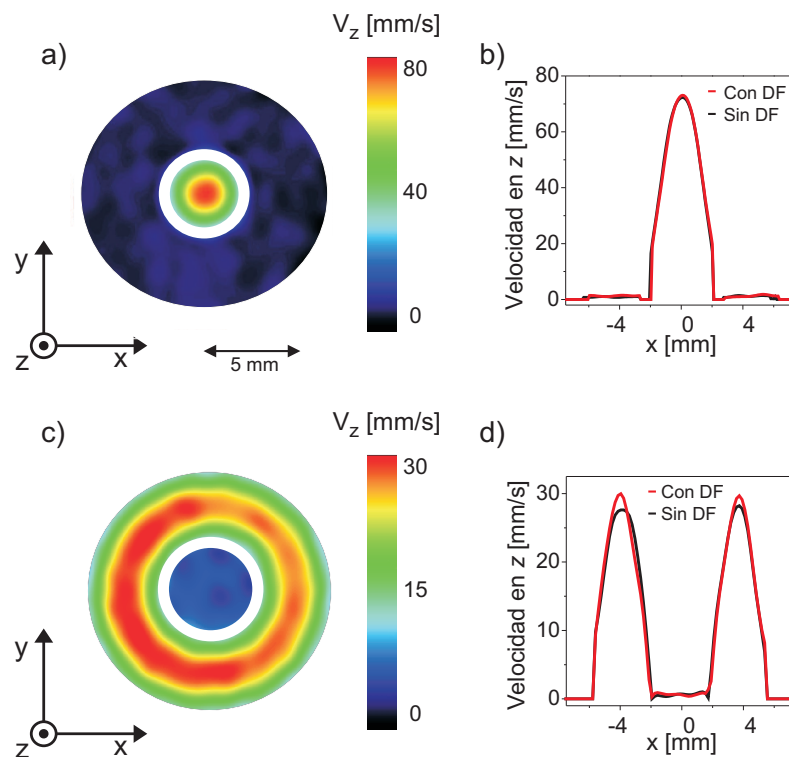


Figura 6.12: Sensibilidad de las mediciones de flujo a la presencia de un desviador de flujo metálico: mapas de velocidad en z medidos con la presencia del desviador, donde el fluido fluye a través de a) el tubo interior y c) el tubo exterior. b) y d) secciones 1D de los mapas de velocidad en z con y sin el desviador y tomadas bajo las condiciones de flujo a través del tubo interior y exterior respectivamente. El número de Reynolds fue de 100 y 40 para cada caso respectivamente.

cuando se le coloque el desviador de flujo. Además, combinando dos mapas de velocidad en dos direcciones ortogonales, se puede obtener un mapa vectorial de velocidades como se muestra en la Fig. 6.14. Estos mapas se forman utilizando flechas cuya dirección indica la dirección de la velocidad y el largo y el color indican la magnitud. Para la vena recta, en el panel inferior se ven flechas cortas orientadas en todas direcciones lo que indica una pequeña velocidad, mientras que para la vena curva se observa un perfecto vórtice rotacional cuyas velocidades llegan a 60 mm/s para un caudal de 1,5 mL/s. Este vórtice rotacional es precisamente el que genera el crecimiento del aneurisma. Por lo tanto, para estudiar el efecto del desviador de flujo solo se utiliza la vena curva que es la que presenta dicho vórtice.

Efecto del desviador de flujo

En la Fig. 6.15 se muestran los resultados obtenidos para los mapas de velocidad en las direcciones y y z para el sistema de la vena curva utilizando un caudal de 2,3 mL/s. Con este caudal la velocidad dentro del aneurisma alcanza valores cercanos a 200 mm/s

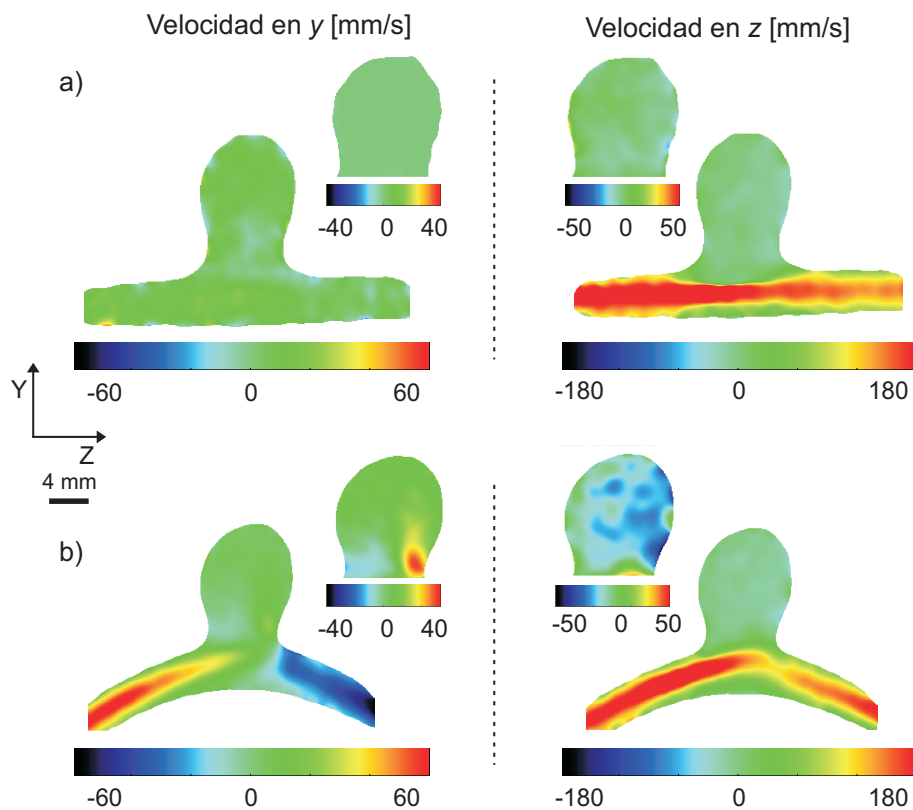


Figura 6.13: Efecto de la geometría de la vena sobre el flujo dentro del aneurisma: mapas de velocidad en y y z en las geometrías de a) vena recta y b) vena en forma de V. Utilizando un caudal de 1.5 mL/s los números de Reynolds resultaron ser 250 en la vena y 60 en el aneurisma. La resolución espacial es $0.9 \times 0.6 \times 0.8 \text{ mm}^3$ promediando 16 escanes resulta en un tiempo total por cada mapa de 68 min.

resultando en un número de Reynolds de 185. En la Fig. 6.15a se ve el mapa de velocidad en la dirección y sin la incorporación del desviador de flujo. En 6.15b se ve el mapa en la dirección z y en 6.15c el mapa vectorial combinando los dos primeros mapas. En este caso el mapa vectorial se graficó por encima del módulo, los colores de este último indican magnitud de la velocidad y las flechas la dirección. En este mapa se observa un vórtice rotacional en el patrón de flujo con una velocidad máxima de 200 mm/s dentro del aneurisma. Como se mencionó previamente, los desviadores de flujo pueden redirigir el flujo en la vena y reducir el flujo dentro del aneurisma. El desviador de flujo fue colocado y se midieron los mapas de velocidad obteniendo un máximo de velocidad de 20 mm/s dentro del aneurisma (Fig. 6.15d-f), mientras que el flujo de la corriente principal, es decir, dentro de la vena no fue alterado. Ese es otro aspecto a inspeccionar, la velocidad dentro del aneurisma se debe reducir pero en la vena la velocidad debe mantenerse constante, sino se podría producir un desbalance de presiones en el sistema circulatorio. Como puede verse en la Fig. 6.15f, el vórtice rotacional fue eliminado luego de la incorporación del

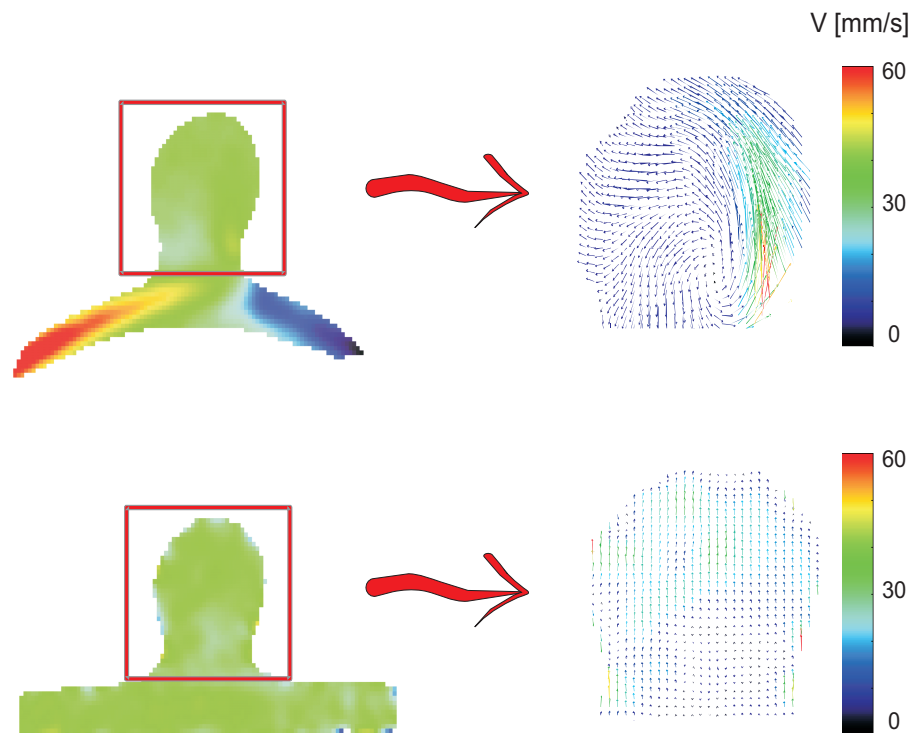


Figura 6.14: *Vórtice rotacional para la vena curva.*

desviador de flujo, y solo permanecen pequeñas velocidades.

Aneurisma mapeado de un paciente

Con estos sistemas modelo se ha corroborado la eficiencia de los desviadores de flujo en la reducción de la velocidad y los vórtices dentro del aneurisma. Pero hasta el momento solo se han estudiado sistemas que son aproximaciones a la realidad. Por lo tanto, para estudiar el desempeño del campo bajo en una situación más realista se ha utilizado una muestra de silicona que es un clon de un aneurisma de un paciente. Por medio de una angiografía 3D se pueden obtener las dimensiones y ubicación exacta de un aneurisma, y utilizando esta información se puede recrear con silicona esa misma situación. En la Fig. 6.16 se puede ver una foto del aneurisma mapeado de un paciente enfermo. Este trabajo fue realizado por Acandis GmbH. El método y la composición de la silicona se encuentran en proceso de patentamiento, por lo tanto no se brindan mayores detalles en esta tesis.

En primer lugar se midió una imagen 3D estructural de la muestra bajo condiciones estacionarias de flujo sin la presencia del desviador de flujo como puede verse en la Fig. 6.17. Como la representación 3D de las imágenes no es clara, lo ideal para ver los cambios debidos a la presencia del desviador es tomar diferentes cortes 2D y analizar los cambios en diferentes planos.

En primer lugar se eligió un plano zy como se puede ver en la parte superior de la

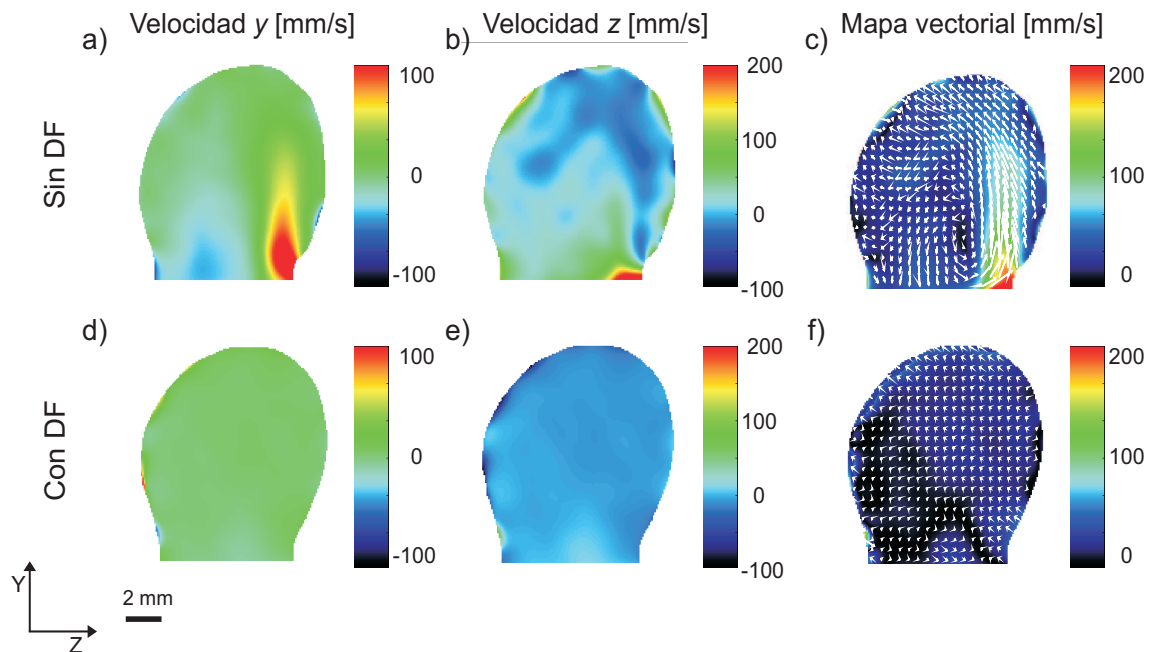


Figura 6.15: Efecto del desviador de flujo sobre el flujo dentro del aneurisma en el phantom de vena curva. a) Mapa de velocidad en y y b) en z medidos sin el desviador de flujo para un caudal de 2.3 mL/s. c) Mapa vectorial de velocidad en el plano yz. d) Mapa de velocidad en y, e) en z y f) mapa vectorial medidos con la presencia del desviador de flujo. En este sistema el número de Reynolds es 185. Cada mapa fue adquirido con una resolución espacial de $0.9 \times 0.6 \times 0.8 \text{ mm}^3$ y 16 escanes, resultando en un tiempo total experimental de 68 min.

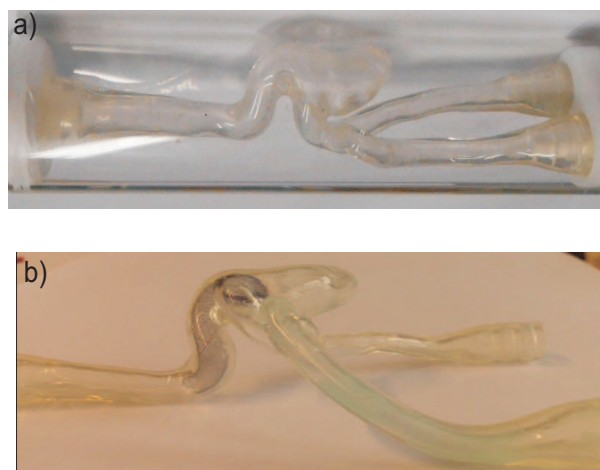


Figura 6.16: Clon de silicona de un aneurisma a) sin y b) con el desviador de flujo.

Fig. 6.18. Sobre la imagen 3D se superpone un plano que representa el plano del cual se muestran abajo las velocidades en las 3 direcciones. Las mediciones fueron realizadas

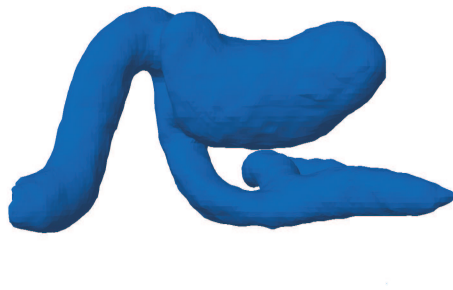


Figura 6.17: *Imagen 3D estructural del aneurisma de silicona.*

con y sin la incorporación del desviador de flujo utilizando un caudal de 1,5 mL/s y la misma mezcla de agua y glicerina. La distribución de velocidades en el plano transversal a la corriente principal, es decir la vena por la que entra el fluido, muestra un vórtice rotacional (región circular en el mapa vectorial) con velocidades que alcanzan los 100 mm/s. Cuando el desviador de flujo es colocado en el *phantom*, las velocidades dentro del aneurisma son reducidas a valores de aproximadamente 20 mm/s evitando la formación del vórtice. Algo para recalcar es el cambio en la velocidad en la dirección z , que es reducida de 100 mm/s a 10 mm/s cuando el desviador de flujo es colocado.

Tomando ahora un plano yx se obtienen los mapas de velocidad mostrados en la Fig. 6.19. Del mismo modo que para el plano zy se ve una disminución considerable en las velocidades cuando el desviador de flujo es colocado. Un detalle interesante para recalcar es que en ambos planos que se han mostrado, la velocidad disminuye dentro del aneurisma pero se mantiene constante en la vena, que como se dijo anteriormente es fundamental para la salud del paciente. Esto se puede ver fácilmente en la Fig. 6.18 en el lóbulo de la izquierda que es un corte transversal de la vena. Tanto con como sin la presencia del desviador de flujo el valor permanece inalterado.

Experimental

Las mediciones de codificación de flujo junto con la adquisición de una imagen se llevaron a cabo en un imán tipo Halbach cuya frecuencia es 9 MHz para protones. El barrido de los diferentes gradientes de fase se realizaron mediante uno de los métodos más simples que es conocido como *Spin-warp* y es la variación de la intensidad de gradiente en sucesivos experimentos desde $-G_{max}$ a $+G_{max}$. Como se puede ver en la Fig. 6.7, los gradientes de velocidad fueron aplicados previos al pulso de 180° en las tres direcciones espaciales. En la dirección de lectura se adquirieron 64 puntos complejos con un dwell-time de $10 \mu s$ y 48 puntos en las dos direcciones de fase. En las diferentes aplicaciones que se mencionan los FOVs son diferentes por lo que la

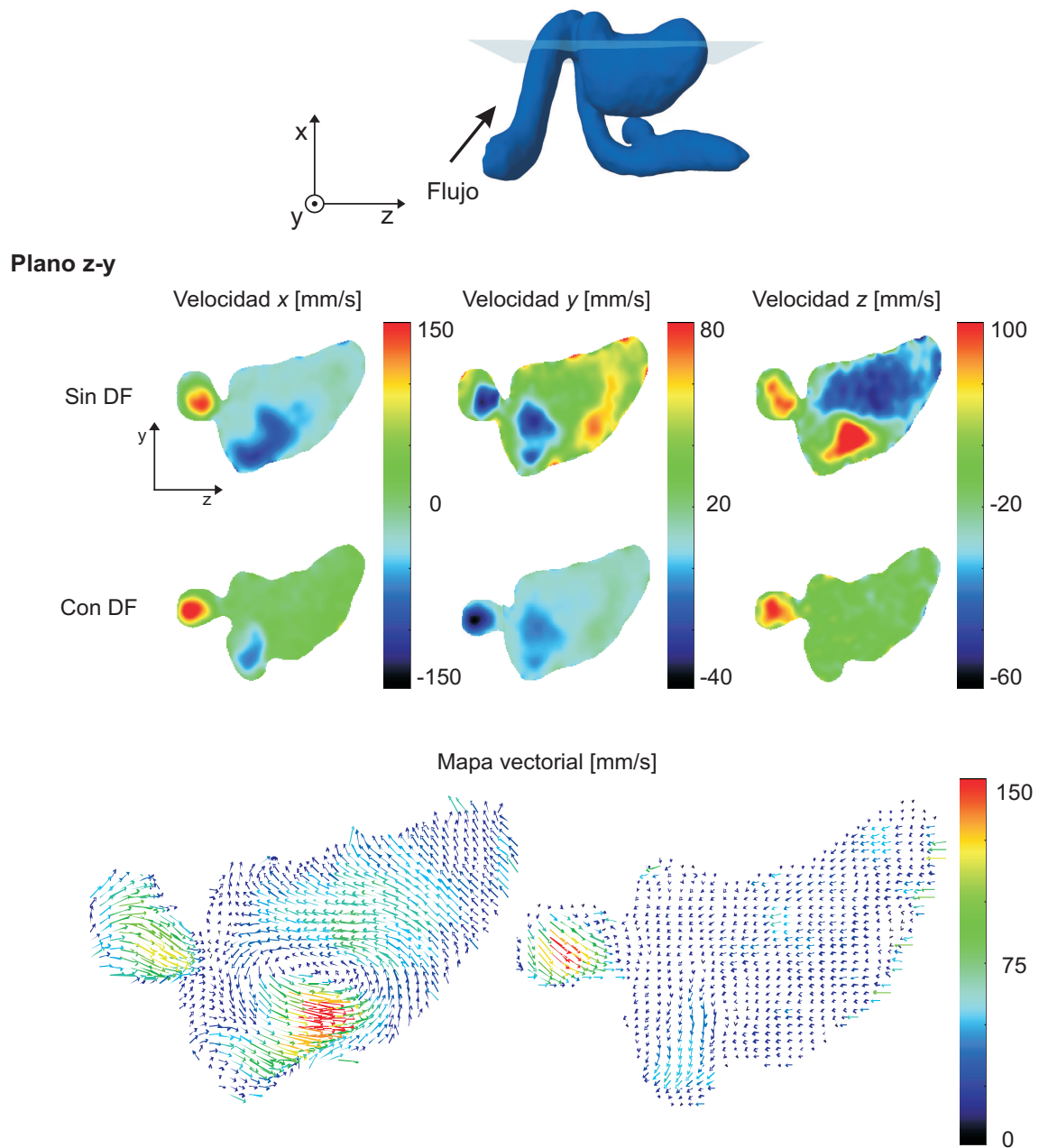


Figura 6.18: Mediciones del flujo dentro del aneurisma para un modelo de silicona clonado de un paciente. Imagen 3D estructural mostrando el plano zy para el cual se muestran las tres componentes de la velocidad y el mapa vectorial con y sin la incorporación del desviador. El número de Reynolds fue de 370. Cada mapa fue adquirido con una resolución espacial de $0,6 \times 0,6 \times 0,8 \text{ mm}^3$ y 4 escanes resultando en un tiempo total de experimento de 77 minutos.

resolución de la imagen obtenida es mencionada para cada sistema. Otros parámetros relevantes son: pulso gaussiano de 90° de duración $60 \mu\text{s}$, pulso cuadrado de 180° con duración de $35 \mu\text{s}$,

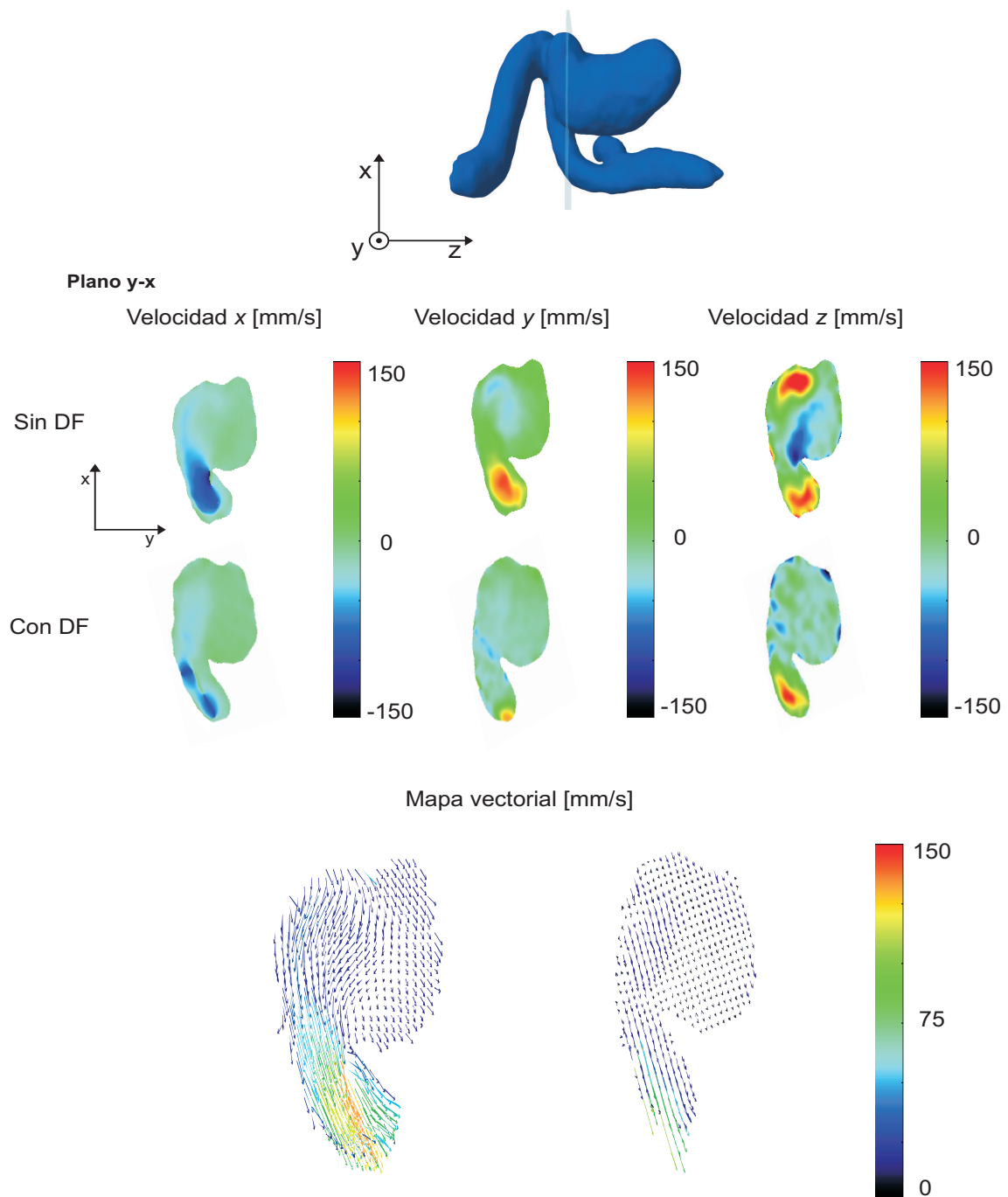


Figura 6.19: Mediciones del flujo dentro del aneurisma para un modelo de silicona clonado de un paciente. Imagen 3D estructural mostrando el plano yx para el cual se muestran las tres componentes de la velocidad y el mapa vectorial con y sin la incorporación del desviador. El número de Reynolds fue de 370. Cada mapa fue adquirido con una resolución espacial de $0,6 \times 0,6 \times 0,8 \text{ mm}^3$ y 4 escanes resultando en un tiempo total de experimento de 77 minutos.

tiempo de eco $t_E = 10$ ms, $\delta = 1.4$ ms y $\Delta = 1,802$ ms. El tiempo de relajación longitudinal para la mezcla de agua y glicerina es $T_1 = 150$ ms, por lo que el tiempo de espera es $RD = 500$ ms. Promediando 4 adquisiciones resulta en un tiempo experimental de 68 min por mapa. Las imágenes fueron adquiridas y procesadas utilizando el Software Prospa V3 para obtener los mapas de velocidad y el ciclado de fase del eco de espín se puede encontrar en el Anexo A.

Conclusiones

Los resultados presentados en esta sección muestran un buen desempeño del tomógrafo de 0,2 T con un volumen sensitivo de 40 mm para medir velocidad. A diferencia del campo alto comúnmente utilizado en las clínicas, una ventaja del campo bajo es que la presencia de una malla metálica no influye ni en la amplitud ni en la fase de la señal de RMN.

Los patrones de flujo medidos para aneurismas esféricos conectados a una vena recta y una curva están de acuerdo con lo encontrado previamente en la literatura, donde solo se encuentran velocidades dentro del aneurisma cuando la vena es curva. En el sistema modelo con la vena curva se obtiene un vórtice rotacional cuya velocidad disminuye en un orden de magnitud cuando se coloca el desviador de flujo. En esta misma situación, la velocidad de la corriente principal no se ve afectada.

Los mapas de velocidad dentro del aneurisma de silicona con una geometría clonada de un paciente fueron caracterizados con y sin la presencia de un desviador de flujo. En su ausencia, el patrón de flujo es bastante complejo. Una imagen estructural 3D fue adquirida como referencia y todas las componentes de la velocidad fueron mostradas para dos planos representativos en el aneurisma. Las mediciones fueron llevadas a cabo con un caudal constante de 1,5 mL/s, dando lugar a una velocidad en la corriente principal de la vena de 140 mm/s como se puede observar en la Fig. 6.18a. En esta figura se puede ver que el desviador de flujo no cambia la magnitud de la velocidad de entrada de la mezcla de agua y glicerina en la vena principal. Dentro del aneurisma se observa un vórtice rotacional en el plano zy con velocidades que alcanzan los 100 mm/s, la cual es principalmente observada en z . El flujo principal que entra al aneurisma se puede identificar en la región superior de la imagen correspondiente a la componente z en el plano yx (Fig. 6.19). Luego de la incorporación del desviador de flujo, este flujo de entrada es claramente reducido con velocidades máximas de 20 mm/s.

La mayoría de los experimentos *in-vitro* que estudian el efecto de los desviadores sobre el flujo dentro del aneurisma utilizan técnicas ópticas tal como Anemometría Doppler Láser y Velocimetría de Imágenes de Partículas las cuales presentan una mejor resolución espacial que MRI. Sin embargo, aquellas técnicas requieren que el fluido sea ópticamente transparente y requiere la inclusión de partículas externas como trazadores.

La resolución espacial y precisión de las técnicas para medir velocidad mostradas en este capítulo prueban que es un método adecuado para caracterizar la influencia de los desviadores de flujo sobre la distribución de velocidades dentro del aneurisma. Como el grado y el tiempo de oclusión dependen de varios factores fisiológicos y parámetros de los desviadores, encontrar el óptimo consume mucho tiempo y así, es impracticable en imanes

convencionales clínicos. El prometedor desempeño del método presentado acá es un punto de partida para el diseño y selección de los desviadores de flujo en el futuro para cada paciente en particular para evitar la rotura del aneurisma.

Es importante recalcar que el uso de sistemas de campo bajo para la determinación de flujo no es restrictivo a aplicaciones médicas como se describió en esta sección, sino también para el control de procesos y calidad, o mediciones de velocidad en sistemas de ingeniería química como micro-mezcladores o micro-reactores. Más aún, debido a la versatilidad del sistema de MRI utilizado, puede ser adaptado para diferentes escenarios experimentales. Por ejemplo, el imán puede ser fácilmente puesto en posición vertical para medir distribuciones de velocidad en sistemas tales como celdas Couette para la mezcla de fluidos. Finalmente, cabe resaltar que en este trabajo se utilizó un prototipo de tomógrafo. Actualmente se encuentra disponible en el mercado un tomógrafo de Magritek GmbH de 25 MHz, con 60 mm de diámetro disponible y un máximo de gradiente de 0,45 T/m. En este equipo comercial se han incorporado las secuencias detalladas en este capítulo.

Los resultados mostrados en esta sección han sido publicados en el siguiente artículo: “Desktop MRI as a promising tool for mapping intra-aneurismal flow”. Josefina Perlo, Emilia V. Silletta, Ernesto Danieli, Giorgio Cattaneo, Rodolfo H. Acosta, Bernhard Blümich, Federico Casanova. *Magnetic Resonance Imaging*, 33: 328-335, 2015 [94].

6.2.2. Flujo dentro de celdas electroquímicas a campo alto

Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas con una configuración de electrodo de disco rotante (RDE: Rotating Disk Electrode) son ampliamente utilizadas para caracterizar reacciones electroquímicas [95, 96]. Particularmente, estudiando la cinética de reacción con un electrodo y sus mecanismos, se puede medir el número estequiométrico de transferencia de electrón en una reacción electroquímica, concentraciones y coeficientes de difusión, constante cinética de reacción y reacciones intermedias. La transferencia de masa y los perfiles de velocidad asociados a la vecindad del electrodo, juegan un rol fundamental en el análisis de la información obtenida. El disco giratorio arrastra al fluido a su superficie y, debido a la fuerza centrífuga, arroja la solución hacia el exterior desde el centro en dirección radial; mientras que el fluido en la superficie del disco es reemplazado por un flujo normal a la superficie. Este comportamiento ha sido descrito varias décadas atrás por Levich [97] basado en la aproximación a la solución analítica introducida por von Kármán [98] y Cochran [99] quienes utilizaron un modelo simplificado bajo la asunción de que la celda es infinita y el electrodo de dimensiones sin fin y espesor despreciable. Como los parámetros experimentales de la celda no son tenidos en cuenta en estos modelos, se quiere ver cuán precisas son las ecuaciones en sistemas reales, donde el líquido está confinado y los flujos son altamente dependientes del arreglo experimental.

Esta cuestión ha sido principalmente estudiada utilizando dinámica de fluidos computacional (CFD: Computational Fluid Dynamics). Dos principales modelos de CFD pueden

ser utilizados: un modelo bi-dimensional el cual está caracterizado por una representación axisimétrica y un modelo tri-dimensional donde una representación de la celda completa es realizada. En estos trabajos, se comparan los resultados con patrones de flujo calculados con expresiones analíticas obtenidas por Cochran y se enfocan en establecer cuáles factores causan las asimetrías en los patrones de velocidad. Alexiadis et al. [100] mostraron 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, cerca del electrodo, es la de mayor interés para nosotros, en este capítulo se miden los patrones de velocidad utilizando una secuencia de imágenes estándar y se compara con tales expresiones haciendo hincapié en dicha región.

Sistema experimental

El sistema esquematizado en la Fig. 6.20 fue construido de resina polyacetal 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 de la celda fueron conducidas por un motor trifásico 1/2 HP el cual es controlado por un inversor de frecuencias Sinamics G110 (Siemens). El motor está ubicado en una habitación adyacente al imán para evitar interferencias debido al campo magnético. Las rotaciones son transmitidas a la celda por 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.

El sistema fue llenado con una muestra de agua destilada dopada con CuSO_4 para reducir el T_1 a aproximadamente 130 ms, resultando en un $T_2 = 100$ ms. La homogeneidad del campo magnético es tal que la señal de RMN decae con un tiempo característico de 10 ms.

Resultados

En la Fig. 6.21 se muestran los mapas de velocidades correspondientes a un plano xz de 2 mm de espesor para dos valores de velocidad diferentes. Se puede ver una circulación de fluido bajo estas condiciones del electrodo rotando; el líquido va hacia la parte inferior de la celda (velocidades z en Fig. 6.21c) a través de la región exterior y retorna al electrodo por el centro de la celda. Este flujo representa el principal proceso de transferencia de masa que toma lugar en el sistema. La característica más sorprendente es que para velocidades de rotación bajas se observa una gran asimetría en el flujo, mientras que cuando la velocidad de rotación incrementa, se obtiene un patrón más simétrico. En la figura también se puede ver cómo se comporta el fluido en el área de re-circulación cercano al electrodo rotante [100].

Para poder comparar estos datos con cálculos se trabajó en colaboración con los Dres. Juan M. Ovejero y Sergio A. Dassie del departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC. Por medio de cálculos CFD utilizando el software comercial

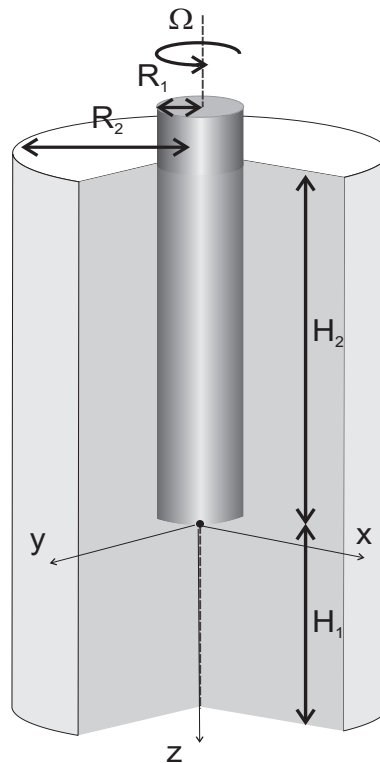


Figura 6.20: Representación esquemática de la celda utilizada en los experimentos. La altura $H_1 = 15 \text{ mm}$.

Comsol MultiPhysics, realizaron cálculos numéricos de la misma celda que fue medida. En la Fig. 6.22 se muestran los mapas de velocidad en z para el mismo plano mostrado en las mediciones, obtenidos de CFD. Se puede observar claramente una circulación de fluido bajo el electrodo rotante; el líquido va hacia la parte inferior de la celda a través de la región exterior y retorna al electrodo por el centro de la celda, al igual que lo obtenido experimentalmente. Claramente, el grado de asimetrías obtenido por CFD y MRI no son de la misma magnitud pero los cálculos demostraron que el origen de las asimetrías experimentales en los mapas de velocidad está más allá de la precesión del vástago o de las imperfecciones en la construcción de la celda. Aun con pequeña intensidad, las asimetrías están presentes en los cálculos.

Una representación cuantitativa del flujo resultante en el eje por debajo del centro del vástago rotante se puede entender mejor a través del uso de variables adimensionales [101]. Para describir el campo de velocidad, $u(r, \phi, z)$ en coordenadas cilíndricas, se necesitan seis variables dimensionales: $(H_1, H_2, R_1, R_2, \nu, \omega)$, donde ν y ω son la viscosidad del fluido y la velocidad de rotación respectivamente. El sistema de coordenadas y las componentes de la velocidad pueden ser expresados en una forma adimensional como (ρ, ϕ, ζ) y (γ, θ, ψ) respectivamente. Para la descripción de velocidades axiales el número de Reynolds ($Re = \omega R_1^2 / \nu$), la coordenada axial ($\zeta = z \sqrt{\omega / \nu}$) y la velocidad ($\phi = v_z / \sqrt{\omega \nu}$) fueron utilizadas.

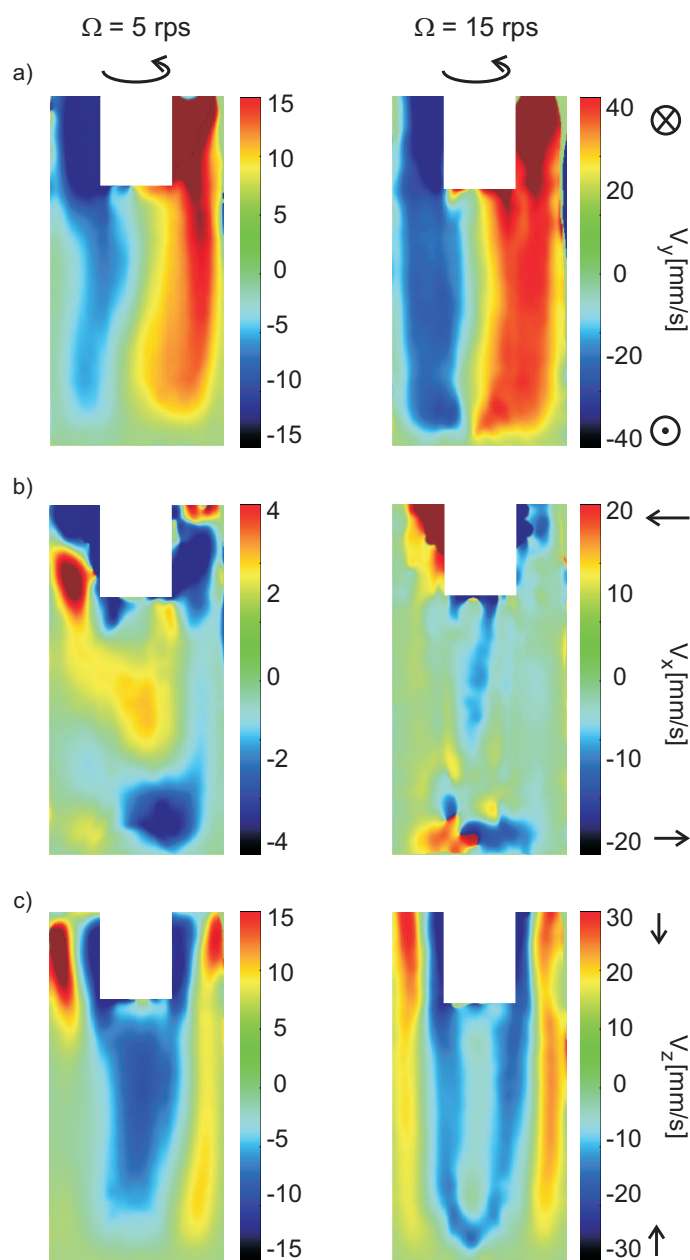


Figura 6.21: Mapas de velocidad en la celda de disco rotante para velocidades de rotación de 5 rps y 15 rps. a) Velocidad a lo largo de la dirección x , b) dirección y y c) en z . A medida que la velocidad de rotación aumenta, se observa un patrón de flujo más simétrico.

Los datos del píxel de la línea central del RDE fueron extraídos y se muestran en la Fig. 6.23. Las velocidades experimentales son mayores que las que predice la ecuación de Cochran para el número de Reynolds menor, $Re = 280$. La ecuación de Cochran predice un plateau a $\psi = 0,88$ mientras que los resultados experimentales muestran un máximo a $\psi = 2$, en acuerdo con el valor máximo reportado por Alexiadis et al. [100]. A medida

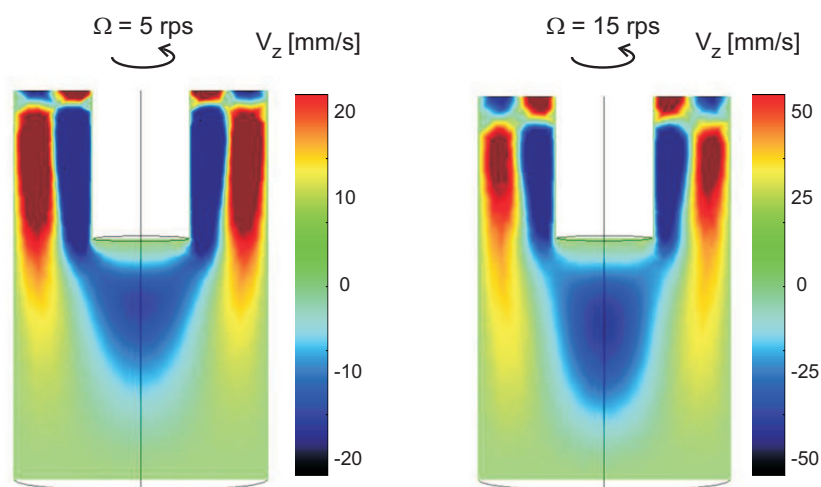


Figura 6.22: Cálculos CFD de la velocidad en la dirección z para la celda de disco rotante cuando el vástago rota a 5 rps y 15 rps.

que el número de Reynolds incrementa, la presencia de las asimetrías en el patrón de flujo se representa por un incremento en la velocidad en el fondo de la celda donde se cumple la condición de anti-deslizamiento sobre la superficie. Para $Re = 850$, la velocidad sigue la ecuación de Cochran hasta $\zeta = 120$. El incremento en las velocidades cerca del fondo de la celda surge debido a las asimetrías en el flujo. Este comportamiento mostró ser reproducible en diferentes repeticiones aún cuando la dirección de rotación es invertida. Gonzalez et al. [102] recientemente predijeron un patrón de flujo similar, como así también en el trabajo de Mandin et al. [103], quienes midieron oscilaciones en las amplitudes de la velocidad en el fondo de la celda.

La ecuación de Cochran que describe el perfil de velocidad en el sistema RDE ha sido utilizada para determinar la tasa de transferencia de carga de los datos experimentales. En el caso particular de tasas rápidas de reacción, la ecuación de Levich puede ser aplicada para calcular la corriente limitante. En este sentido, es importante remarcar que las señales electroquímicas son principalmente determinadas por el campo de velocidad en la vecindad del electrodo, ya que las reacciones electroquímicas están principalmente localizadas en esta región. Por esta razón, la ecuación de Levich es una aproximación para el cálculo de la corriente limitante en un sistema RDE porque cerca del electrodo el flujo no es necesariamente afectado por las regiones de recirculación. En la Fig. 6.24 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. Claramente, los perfiles de velocidad que determinan la llegada de especies electro-activas al electrodo son comparables a las predecidas por la ecuación de Cochran para ambos números de Reynolds. Por lo tanto, la ecuación de Levich puede ser utilizada para predecir las señales electroquímicas medidas con tasa de reacción muy rápida con la misma configuración

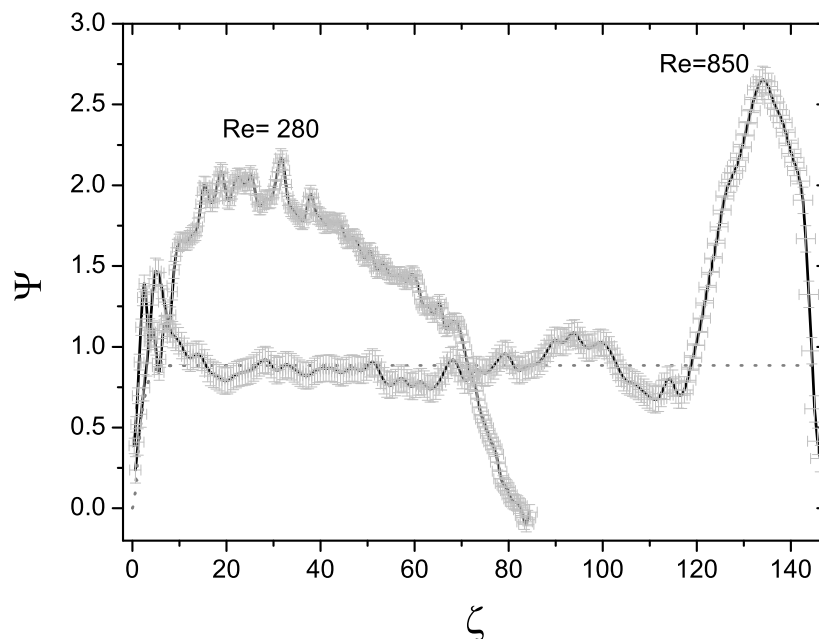


Figura 6.23: Velocidad adimensional a lo largo del eje central para dos valores del número de Reynolds. Las barras de errores fueron calculadas propagando las incertezas en la determinación de la velocidad y la velocidad rotacional. Para el número de Reynolds bajo (5 rps) un comportamiento como el predecido por Alexiadis [100] es observado. Para número de Reynolds mayores se encuentran velocidades grande en el fondo de la celda y una región significativa en el centro de la celda satisface el comportamiento constante de la ecuación de Cochran (línea rayada).

electroquímica que en el sistema estudiado.

Experimental

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 $600 \mu\text{s}$. El FOV fue elegido de $40 \times 20 \text{ mm}$ en las direcciones z y x . Un *slice* de 2 mm en la dirección y fue excitado y detectado. Se adquirieron 256 puntos en la dirección de lectura y 128 en la dirección de fase, dando una resolución de $(0,156 \times 0,156 \times 2) \text{ mm}^3$. Se adquirieron cuatro imágenes para cada velocidad 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 $t_E = 13 \text{ ms}$, $\delta = 1 \text{ ms}$ y $\Delta = 2,3 \text{ ms}$. El dwell-time fue elegido $5 \mu\text{s}$ y el tiempo de adquisición es $1,28 \text{ ms}$. El tiempo experimental total para un mapa completo 3D de velocidad es de 34 min , en los cuales se adquirieron y promediaron 8 adquisiciones. Los experimentos fueron repetidos al menos tres veces y mostraron ser reproducibles con una dispersión en el valor de la velocidad del 5%. El ciclados de fase del

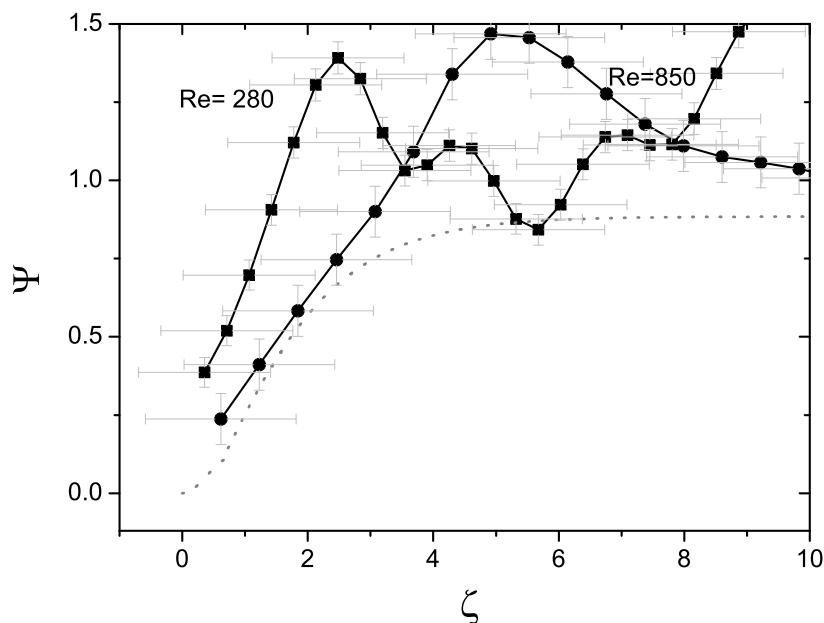


Figura 6.24: Velocidad adimensional a lo largo del eje central para dos valores de número de Reynolds en la vecindad del electrodo rotante. Los cuadrados corresponden a $Re = 280$ y círculos a $Re = 850$. La línea de puntos corresponde a la ecuación de Cochran.

eco de espín pueden encontrarse en el Anexo A.

Conclusiones

Los mapas de velocidad en las celdas electroquímicas de disco rotante pueden ser determinados por medio de la codificación de flujo con la adquisición de una imagen, y los resultados obtenidos están en un buen acuerdo con los obtenidos previamente con métodos CFD. Se encontró que el disco giratorio arrastra el fluido a su superficie y arroja la solución desde el centro hacia el cilindro exterior, mientras que el fluido en la superficie del disco es reemplazado por un flujo normal a ésta. Para velocidades de rotación baja los patrones de velocidad adquiridos resultan asimétricos mientras que a medida que aumenta la velocidad de rotación se hacen más simétrico aumentando la velocidad del líquido en el fondo de la celda. Para obtener estos mapas se utilizó una de las secuencias más robustas aunque consume demasiado tiempo. Sin embargo, esquemas de rápida determinación de la velocidad deben ser implementados en los que un mapa de velocidad completo puede ser adquirido en el orden de los cientos de milisegundos. De esta manera, la MRI se convierte en una poderosa herramienta para la determinación de propiedades del fluido en una configuración de celda con disco rotante donde el desempeño de diferentes diseños de celdas puede ser determinado para mejorar la transferencia de masa al electrodo. Este tema es el eje central de la tesis que está desarrollando la Lic. Raquel Serial en nuestro grupo.

Los resultados mostrados en esta sección han sido publicados en el siguiente artículo: “Determination of flow patterns in a rotating disk electrode configuration by MRI”. Mariela Carpinella, Manuel I. Velasco, Emilia V. Silletta, Juan M. Ovejero, Sergio A. Dassie, Rodolfo H Acosta. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 750: 100-106, 2015 [104].

6.3. Imágenes utilizando secuencias rápidas

Como se mencionó, la información de la velocidad o los desplazamientos es codificada en la fase de la señal de RMN debido a la aplicación de un par de gradientes bipolares. En la sección anterior se trabajó sobre una secuencia estándar basada en un eco de espín para adquirir la imagen con la información de la velocidad. Esta secuencia es robusta pero demanda mucho tiempo; para sistemas en los que la dinámica del fluido cambia rápidamente con el tiempo, la imagen debe adquirirse con una secuencia rápida. Existen muchos ejemplos de secuencias rápidas que se han combinado con la incorporación de gradientes para codificar velocidad, algunos ejemplos son: la secuencia llamada RARE (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement) [105] que está basada en una CPMG donde en cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k} . La secuencia FLASH (Fast Low Angle SHot) [106] que es básicamente la misma que la RARE donde la repetición entre experimentos se realiza rápido, sin tiempo de espera. Por último, la secuencia EPI (Echo Planar Imaging) [42] la cual también está basada en una CPMG pero en cada eco de espín se adquiere una imagen completa, reduciendo considerablemente los tiempos de adquisición. Una secuencia llamada GERVAIS (Gradient Echo Rapid Velocity and Acceleration Imaging Sequence) fue sugerida por Sederman et al. [107] en la que un esquema de adquisición tipo EPI permite obtener mapas de flujo 2D con una alta resolución temporal. Más recientemente, la incorporación de estrategias de bajo muestreo del espacio \vec{k} , hace posible aumentar aún más la resolución temporal ya que los tiempos experimentales son considerablemente reducidos [108]. Sin embargo, las secuencias basadas en la EPI son susceptibles a errores en la imagen, que proviene de las imperfecciones experimentales, y en general son más difíciles de implementar, mientras que las secuencias basadas en la RARE son más robustas y proporcionan alta resolución temporal y espacial [30].

En esta tesis se ha trabajado con dos tipos de secuencias, la primera es FLIessen (Flow Imaging Employing Single-Shot ENcoding) la cual es una mejora de RARE. En la Fig. 6.25a se puede ver esquemáticamente la secuencia RARE, la cual está basada en una CPMG donde en cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k} y la velocidad es codificada por la aplicación de un par de pulsos bipolares previo a las adquisiciones. Por este motivo, se requiere que las moléculas no se desplacen considerablemente durante todo el tren. En la Fig. 6.25b se muestra la secuencia de pulsos FLIessen, la cual presenta algunas mejoras con respecto a RARE. En primer lugar, la velocidad es codificada y decodificada antes y después de cada eco, con lo cual se requiere que las moléculas no se desplacen durante un tiempo de eco y no en todo el tren de adquisiciones como en RARE. Además, incorpora gradientes extras para compensar las fases generadas debido

a la velocidad por los gradientes de imágenes. Un estudio más detallado se encuentra en la siguiente sección.

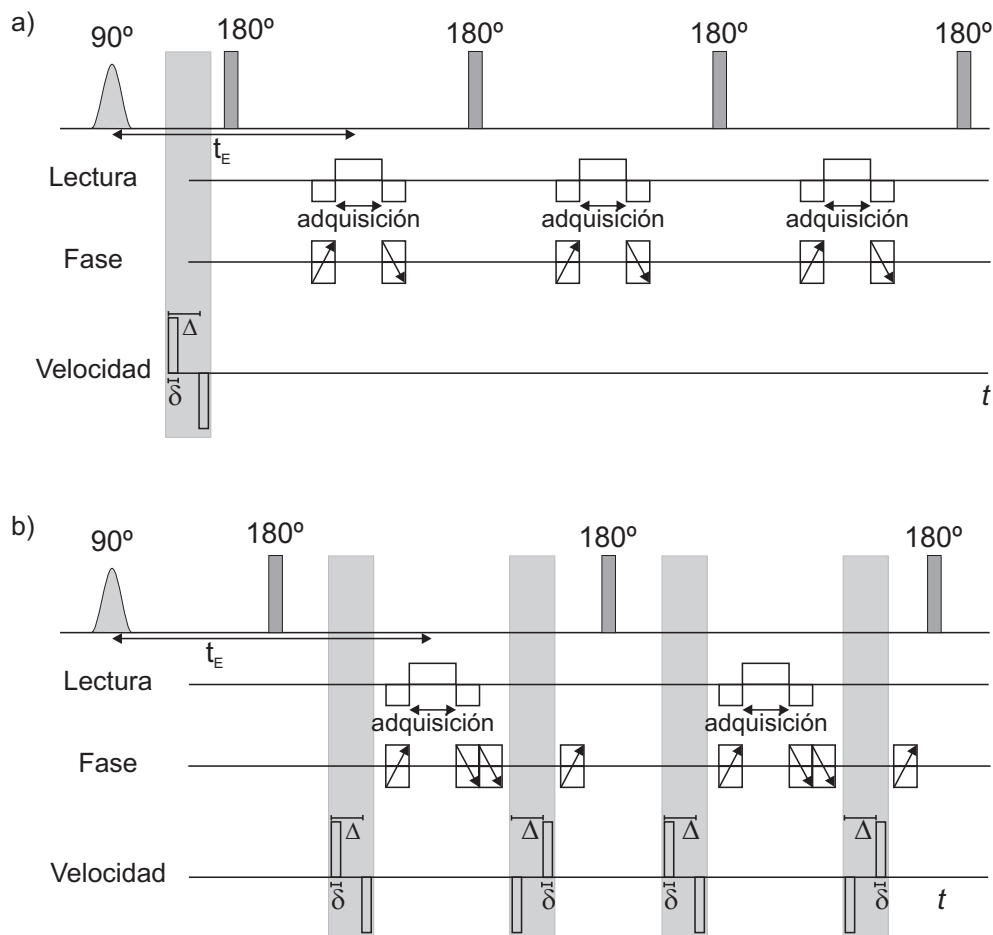


Figura 6.25: a) Secuencia de pulsos RARE precedida por un par de gradientes bipolares para codificar velocidad en la fase de la señal. b) Secuencia de pulsos FLIESSEN donde la velocidad es codificada y decodificada independientemente antes y después de cada eco. En ambos casos, en cada eco de espín se adquiere una línea del espacio \vec{k} .

Por otro lado se trabajó sobre la secuencia EPI a la que se le han incorporado gradientes de codificación y decodificación en cada imagen, para reducir los errores que se acumulan y poder adquirir la mayor cantidad de mapas para poder monitorear algún proceso que cambie con el tiempo.

6.3.1. Secuencia FLIESSEN

La secuencia FLIESSEN fue previamente utilizada para visualizar la dinámica interna de una gota de tolueno levitando en agua [41]. La principal diferencia entre esta secuencia y otras técnicas que miden flujo, es que en cada eco la codificación introducida por los

gradientes bipolares es, a un cierto nivel, decodificada antes de la siguiente adquisición. El esquema de la secuencia FLIESSEN puede verse en la Fig. 6.25b. Un pulso selectivo de 90° es utilizado para seleccionar el volumen del espacio donde las velocidades serán codificadas. En cada uno de los ecos de espín a lo largo del tren, se adquiere una línea completa del espacio \vec{k} en la dirección definida por el gradiente de lectura, el cual también puede ser pensado como un par de gradientes bipolares. El efecto del segundo par de gradientes es refocalizar la fase introducida por el primer par. El gradiente de fase codifica la dirección ortogonal a la de lectura cuyo primer gradiente es utilizado para seleccionar la línea del espacio \vec{k} que va a ser codificada. Después de la adquisición de la señal, la fase es vuelta a cero por un gradiente de la misma intensidad y duración pero con signo opuesto, formando así un par de gradientes bipolares, el cual, en presencia de desplazamientos moleculares introduce una fase proporcional a la velocidad. Por esta razón, un segundo par de pulsos bipolares opuestos es introducido para cancelar dicha fase. Finalmente, los gradientes de velocidad bipolares son aplicados antes de la adquisición y un par invertido es aplicado después de la adquisición y antes de la excitación del siguiente eco de espín. De esta manera las fases que se introducen para codificar la velocidad y posición, son parcialmente compensadas antes del siguiente eco. A continuación se verán más en detalle los efectos de cada gradiente.

6.3.2. Acumulación de fase inducida por movimiento

Estudiar las distorsiones de MRI a través de cálculos numéricos no es sencillo. Como cada elemento de volumen de la muestra, o isocromato, puede tener velocidades diferentes, la influencia sobre la imagen final es una superposición de todas las acumulaciones de fase adquiridas de la muestra completa. En el caso de un fluido rotante, como el vórtice dentro de un aneurisma o dentro de dos cilindros rotantes, la densidad de isocromatos con diferentes velocidades varía a través de la muestra, con lo cual el peso de la imagen final también varía. Para cuantificar la acumulación de fase debido a desplazamientos moleculares durante la codificación de velocidad en MRI, se llevaron a cabo cálculos de un solo isocromato. Estas simulaciones fueron llevadas a cabo utilizando una rutina de MATLAB.

Un elemento de volumen adquiere una fase debido a la presencia de un gradiente aplicado de amplitud constante y duración t que se puede escribir:

$$\phi(\vec{G}, \vec{r}, t) = \gamma \vec{G} \cdot \vec{r}t, \quad (6.19)$$

la cual depende de la duración del gradiente t , su amplitud G y la posición a cada instante \vec{r} . En primer lugar se estudiará la influencia de los gradientes de velocidad y los de imágenes sobre la acumulación de fase. Para realizar los cálculos se va a considerar un isocromato que se mueve en una trayectoria circular con radio constante ya que este sistema es una simple aproximación de un vórtice rotante.

Para obtener un mapa completo de velocidades se deben adquirir 4 imágenes: una como referencia y tres imágenes adquiridas en la presencia de un gradiente de velocidad. En este capítulo por simplicidad nos vamos a restringir a estudiar flujos con simetría axial

en la cual solo dos velocidades en el plano deberán ser adquiridas. Por lo tanto, se van a adquirir en el mismo tren tres imágenes, la primera sin gradiente de velocidad y las otras dos con los gradientes en las direcciones x e y . Si una fase se acumula a lo largo del tren, las mediciones pueden verse alteradas. Es por ello que es de suma utilidad estudiar las fases que se acumulan debido a la presencia de los diferentes gradientes.

En el estudio que se hará a continuación se considerará un tren de pulsos en el cual se adquiere una imagen de referencia de 32×32 puntos en cada dirección y dos con los gradientes de velocidad encendidos de las mismas dimensiones. Por lo tanto esto resulta en la adquisición de un tren de 96 ecos de espín. Lo que se estudiará a continuación es la acumulación de fase, es decir, la fase residual introducida por los gradientes antes de la aplicación de los pulsos de 180° cuando el isocromato gira a una velocidad de 0,5 rps en un radio de 7,9 mm, lo que equivale a una velocidad de 25 mm/s. El valor de la fase acumulada depende de la posición inicial del isocromato. Para el gradiente de lectura que está aplicado en la dirección x se toma como posición inicial angular 0, mientras que para el de fase la posición inicial es $\pi/2$, de esta manera, en ambos casos el isocromato comienza su movimiento perpendicular a la dirección del gradiente. La base de la secuencia es una CPMG, sin ningún gradiente encendido, la fase debe ser cero sin importar a la velocidad a que se haga rotar el isocromato como se puede ver en la Fig. 6.26a. Consideremos ahora el desempeño del gradiente de lectura. Si el isocromato tiene velocidad constante, la fase introducida por el segundo par de gradientes es opuesta a la introducida por el primer par y antes del siguiente pulso la fase se ha compensado. En el caso de una trayectoria circular, el módulo de la velocidad permanece constante pero la orientación del vector cambia con el tiempo. En este caso, la velocidad durante el segundo par es diferente a la del primero y queda remanente una fase indeseada. Este efecto será repetido por el subsiguiente eco, y la magnitud de la fase remanente será igualada por la del segundo eco si la aceleración es constante. Como la fase generada durante el primer eco cambia de signo debido a la aplicación del pulso de 180° , la acumulación de fase es cero cada dos ecos, siempre y cuando la aceleración sea constante. Este efecto se puede ver en la Fig. 6.26b donde una fase distinta se cero se observa para los ecos impares mientras que es refocalizada para los pares.

Como se dijo previamente, la secuencia FLIESSEN incorpora un segundo par de gradientes para refocalizar la fase introducida por velocidad en la dirección de fase. Sin embargo, como el gradiente de fase cambia su intensidad en los sucesivos ecos, la cancelación cada dos ecos ya no es efectiva y un incremento en la fase acumulada a lo largo de la secuencia está presente, como se puede ver en la Fig. 6.26c. En este caso el espacio \vec{k} es recorrido variando la intensidad del gradiente de fase desde $-G_{max}$ a $+G_{max}$ para cada imagen, donde un número par de puntos son adquiridos para las líneas positivas y negativas, en este caso 16 en cada lado. Para los parámetros que se utilizan la acumulación de fase es cien veces mayor que para el gradiente de lectura. Además, después de que la adquisición de la primera imagen es concluida, un incremento en la fase acumulada aparece debido al cambio en la intensidad del gradiente de G_{max} , correspondiente a la última línea adquirida de la primera imagen, a $-G_{max}$ que corresponde a la primera línea de la segunda imagen. Diferentes estrategias para evitar este problema se discuten en la

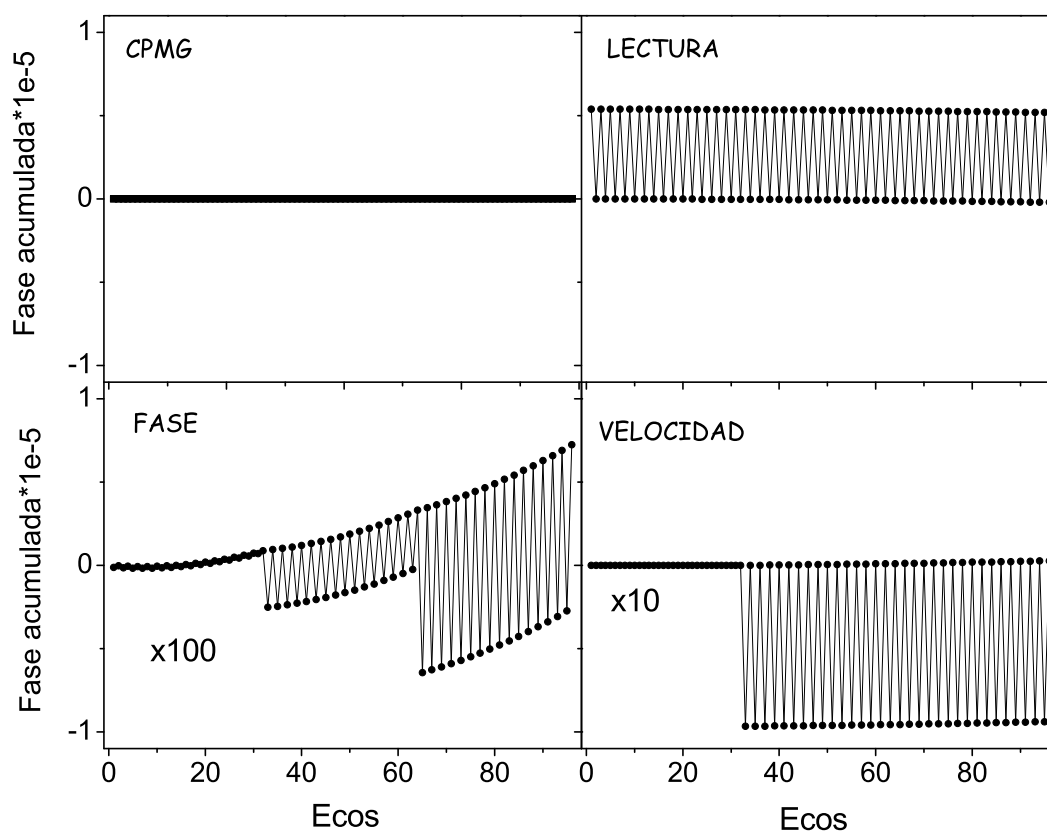


Figura 6.26: Fases acumuladas a lo largo de la secuencia FLIessen por velocidad debido a la presencia de diferentes gradientes. a) CPMG donde ningún gradiente es aplicado y no se acumula ninguna fase a lo largo del tren. b) Los gradientes de lectura están encendidos y la fase acumulada es compensada cada dos ecos. c) Para los gradientes de fase existe una fase que se acumula a lo largo del tren y es cien veces mayor que la obtenida para los gradientes de lectura. d) El gradiente de velocidad se comporta como el de lectura, donde la primera imagen es utilizada como referencia.

siguiente sección.

El efecto de los gradientes que codifican la velocidad sobre la acumulación de fase es el mismo que el discutido para el gradiente de lectura. La fase acumulada es mostrada en la Fig. 6.26d, donde el primer período, sin acumulación de fase, corresponde a la imagen de referencia y los últimos dos períodos codifican dos velocidades ortogonales. Durante la segunda imagen, la fase acumulada es cancelada cada dos ecos como en la dirección de lectura. En la tercera imagen se ve una fase residual adicional del orden del 1 % de la fase acumulada durante la segunda imagen.

6.3.3. Límites de la secuencia FLIESSEN

Cuando se quiere medir un sistema en movimiento se deben tener en cuenta dos aspectos: por un lado la fase acumulada antes de la siguiente codificación y por otro lado la fase introducida por la velocidad durante la adquisición, para lo que se deben tener en cuenta todos los isocromatos que componen la muestra. Las simulaciones se llevaron a cabo considerando 1024 partículas rotando en un anillo de 8 mm de radio. Este sistema fue elegido para poder comparar con las mediciones como se muestra a continuación.

Se simularon tres imágenes adquiridas a lo largo del mismo tren y en primera instancia se estudió el efecto de los desplazamientos de las partículas en la correcta codificación de las imágenes. Debido a que las partículas se mueven y los gradientes de imágenes introducen una fase debido a la velocidad, las imágenes resultantes pueden sufrir alteraciones. En la Fig. 6.27 se ven las imágenes variando la velocidad de rotación desde 0 rps a 10 rps. Para cada velocidad se muestran las tres imágenes obtenidas y se espera que el efecto sea más notorio en la última imagen ya que las fases espurias se acumulan a lo largo del tren. Cuando el sistema se encuentra en reposo, Fig. 6.27a, se obtienen tres imágenes iguales sin alteraciones. Cuando la velocidad de rotación es baja, a 3 rps como se muestra en la Fig. 6.27b, se obtiene prácticamente la misma información que cuando el sistema está en reposo, es decir, a esta velocidad las fases introducidas debido al movimiento son insignificantes. Cuando se aumenta la velocidad de rotación a 6 rps, Fig. 6.27c, comienzan a verse los errores debido al desplazamiento durante la adquisición de la imagen. Para las tres imágenes, además del anillo principal, se observan fantasmas que copian la muestra pero que se encuentran desplazados en la dirección de fase. Aumentando aún más la velocidad de rotación, Fig. 6.27d, los fantasmas aparecen cada vez con mayor intensidad y los anillos se multiplican. Claramente esto tiene consecuencias nefastas sobre la codificación de las velocidades ya que aparece intensidad de señal donde no hay muestra. Para velocidades de rotación altas el efecto se ve acentuado en la tercera imagen. Es por ello, que a partir de estos datos se puede imponer un límite en 6 rps para los parámetros de imagen establecidos.

Cuando se encienden los gradientes de velocidad, en las imágenes no se ven grandes cambios, lo cual está de acuerdo con lo visto previamente, que la fase inducida por los gradientes de velocidad son compensadas prácticamente en su totalidad. Se simularon las mismas imágenes con los gradientes de velocidad encendidos y en la Fig. 6.28 se muestran los mapas de velocidad correspondientes. Cuando el sistema se encuentra en reposo las velocidades que se obtienen están dentro del ruido, pero mientras la velocidad aumenta se obtienen los patrones de velocidad esperados. Las velocidades que se esperan son $v = 2\pi\Omega r$ que resulta ser ~ 50 mm/s cuando el sistema rota a 1 rps. Para el sistema rotando a 3 rps se obtienen los patrones esperados con velocidades máximas de 150 mm/s. Cuando el sistema rota a 6 rps se obtienen las velocidades esperadas con algunos pequeños píxeles con errores, por ejemplo en el mapa de velocidades en y se ven dos píxeles con velocidad negativa (azules) cuando deberían tener velocidad positiva (rojos). Estos puntos coinciden con la intersección de la imagen con el fantasma (ver Fig. 6.27). Cuando la velocidad aumenta, para el caso de 10 rps, la velocidad en la dirección x presenta el patrón

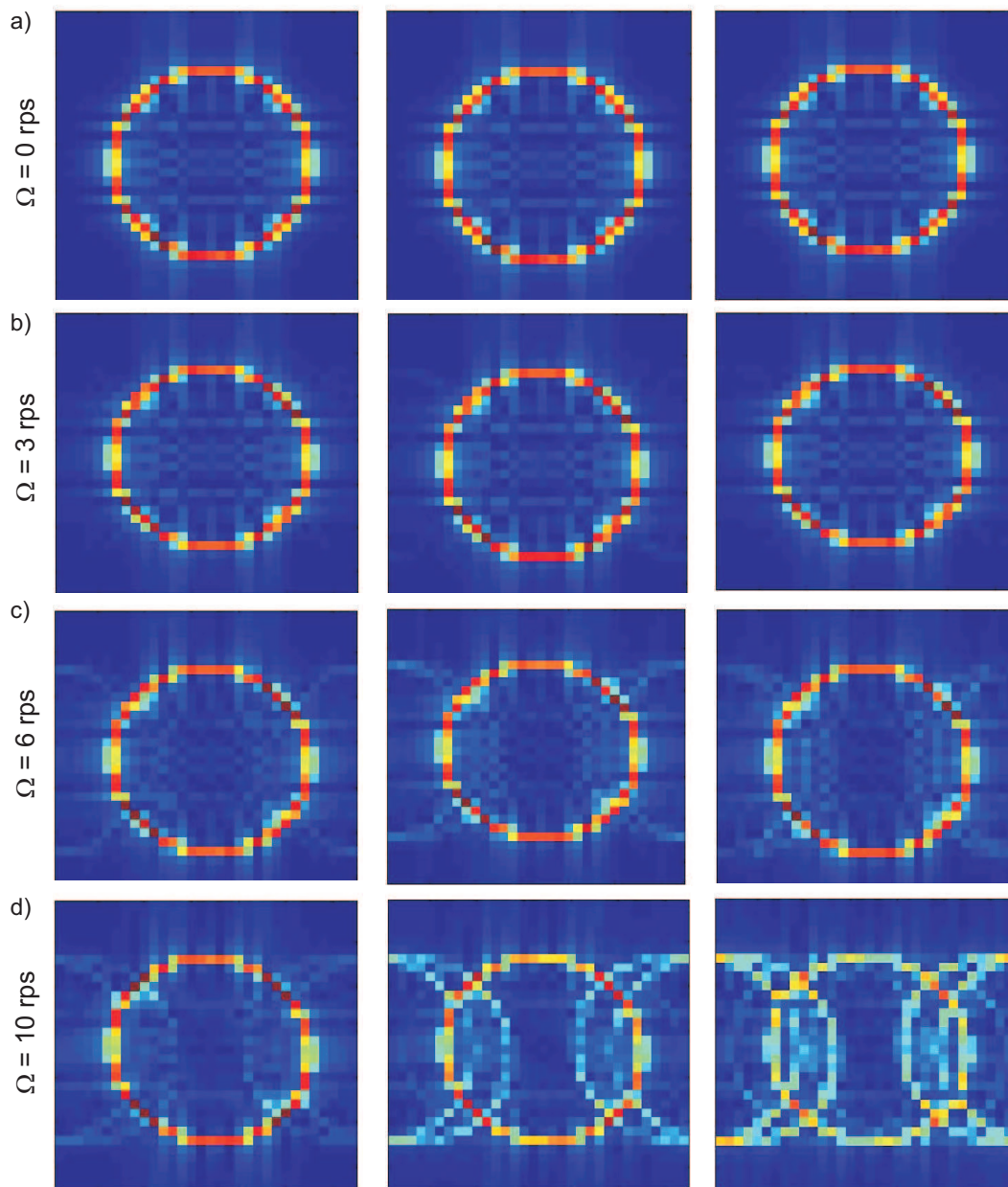


Figura 6.27: Efecto del desplazamiento de las partículas en la codificación de las imágenes. a) Tres imágenes simuladas en un mismo tren cuando el sistema se encuentra en reposo. b), c) y d) imágenes obtenidas cuando el sistema rota a 3 rps, 6 rps y 10 rps respectivamente. Para las dos últimas velocidades aparecen fantasmas en las imágenes cuya intensidad y cantidad aumenta cuando aumenta la velocidad de rotación.

esperado, mientras que la velocidad y se ve fuertemente influenciada por los fantasmas. Con esto se corrobora que la velocidad de rotación de 6 rps es un buen límite para obtener mapas de velocidad que se condicen con la realidad. Con esta velocidad de rotación las

moléculas presentan una velocidad máxima de 300 mm/s, las cuales en un tiempo de eco sufren un desplazamiento de 2.4 mm, lo que equivale a 3 píxeles (0.78 mm el píxel). Si se piensa solamente en el módulo de la imagen que equivale aproximadamente a 1.5 ms, las moléculas se desplazan 0.45 mm que representa la mitad del píxel. Por lo tanto, un buen límite independientemente de la velocidad, es que las moléculas no se desplacen más que medio píxel durante la adquisición de la imagen.

Este mismo límite puede estudiarse escogiendo un píxel de la imagen y viendo cómo decae su intensidad a medida que aumenta la velocidad. En la Fig. 6.29 se grafica la intensidad del píxel para las tres imágenes a lo largo del tren a medida que aumenta la velocidad de rotación. Los símbolos cerrados corresponden a la intensidad de la imagen donde solo los gradientes para codificar posición están encendidos. A su vez, los cuadrados corresponden a la primer imagen del tren, los círculos a la segunda y los triángulos a la tercera. Los símbolos abiertos corresponden a la intensidad de la señal cuando los gradientes que codifican velocidad son incorporados. Como se puede observar, la intensidad de la primera imagen del tren sin y con gradientes de velocidad (cuadrado negro cerrado y abierto respectivamente) no se ve afectada en el rango de velocidades estudiado. Para la segunda imagen a lo largo del tren, que es representada con los símbolos rojos, se ve que la intensidad de la imagen comienza a verse reducida a medida que aumenta la velocidad. Para 10 rps la intensidad decae un 10% y se ve más afectada cuando los gradientes de velocidad son aplicados (círculos abiertos). En la tercera imagen los errores se acumulan y la intensidad decae más del 30% cuando la velocidad de rotación es 10 rps. Nuevamente se puede ver que hasta 6 rps las intensidades de las tres imágenes en el tren permanecen inalteradas y a partir de esa velocidad las fases acumuladas debido al desplazamiento comienzan a perturbar la correcta adquisición de los datos.

6.3.4. Estrategias para codificar el espacio \vec{k}

En esta sección vamos a considerar los efectos del gradiente de fase en el muestreo del espacio \vec{k} para un isocromato rotando a 0,5 rps en un anillo de radio 7,9 mm. La acumulación de fase para un muestreo del gradiente de fase desde $-G_{max}$ a $+G_{max}$ durante el tren de pulsos se puede ver en la Fig. 6.30a, donde, como se discutió previamente, hay un incremento en la fase acumulada para cada imagen. Este efecto es observado con mayor claridad en el panel de la derecha de la Fig. 6.30 donde los datos reordenados del espacio \vec{k} son mostrados para todas las imágenes. Esta estrategia no es muy eficiente ya que la fase es continuamente acumulada a lo largo del tren. Una estrategia alternativa para mitigar esta acumulación de fase puede ser adquirir el espacio \vec{k} desde el centro hacia los bordes, esto es, comenzar con valores de gradiente de fase pequeños los cuales incrementan en magnitud a medida que el tren de pulsos evoluciona. Los gradientes de fase son aplicados alternando su signo como: +1, -1; +2, -2. La fase residual después del primer eco es invertida por el segundo pulso de 180°. Como el segundo gradiente de fase es negativo, la fase residual tendrá el signo opuesto comparado con la primera y estas dos contribuciones se sumarán sistemáticamente, por lo tanto se introduce un incremento veinte veces mayor en la acumulación de fase durante la secuencia de pulsos (ver Fig. 6.30b).

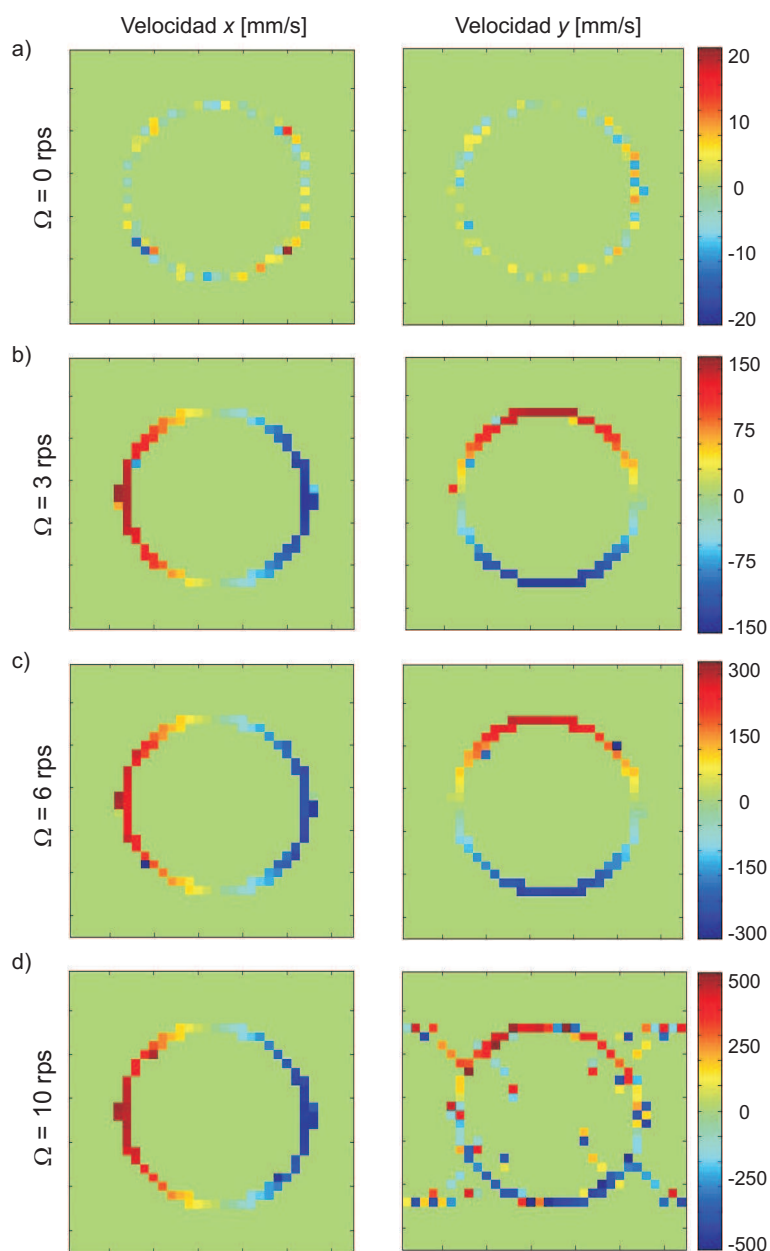


Figura 6.28: Efecto del desplazamiento de las partículas en la codificación de la velocidad. a), b), c) y d) mapas de velocidad en las direcciones x y y cuando el sistema se encuentra en reposo y rotando a 3 rps, 6 rps y 10 rps respectivamente. Cuando el sistema rota a 10 rps los fantasmas interfieren en la correcta codificación del patrón de velocidades en la dirección y .

En la implementación original de la secuencia FLIESSEN [41], se presenta una forma adecuada de recorrer el espacio \vec{k} desde el centro hacia los bordes, utilizando el siguiente esquema de alternación de signos: +1, +2, -2, -1; +3, +4, -4, -3. Esto es, adquiriendo el espacio \vec{k} en ciclos de cuatro pasos. A diferencia del método de alternación de signos, la

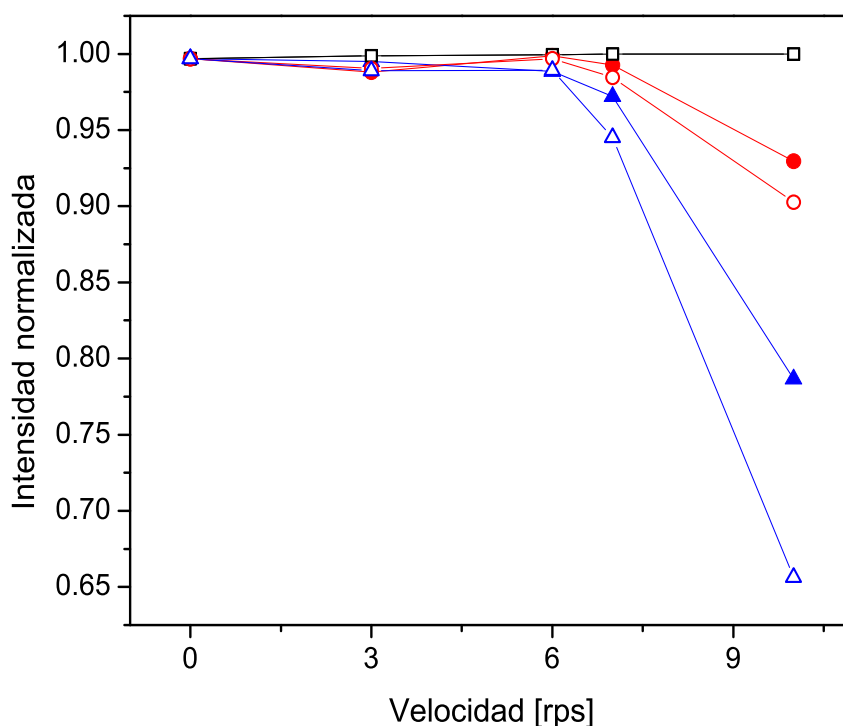


Figura 6.29: Efecto del desplazamiento de las partículas en la intensidad de la señal. Los símbolos cerrados corresponden a la intensidad de la imagen donde solo los gradientes para codificar posición están encendidos y los cuadrados corresponden a la primera imagen del tren, los círculos a la segunda y los triángulos a la tercera. Los símbolos abiertos corresponden a la intensidad de la señal cuando los gradientes que codifican velocidad son incorporados.

fase remanente entre dos ecos sucesivos tiene el mismo signo y es parcialmente cancelada por el pulsos de 180° (ver Fig. 6.30c). Como en el primer caso, se introduce un error después de que el conjunto completo de datos de una imagen es adquirido, y cada cuatro pasos la fase acumulada retorna a ese valor. Notar que la acumulación total de fase es comparable con la obtenida para el *spin-warp*, sin embargo, con esta estrategia de cuatro pasos, la fase en las líneas centrales del espacio \vec{k} es reducida. Mientras que las líneas externas del espacio \vec{k} contienen las frecuencias espaciales más altas y producen el detalle de la imagen, las líneas centrales son cruciales ya que tienen la parte más importante de información de la señal y el contraste.

Este problema de las fases acumuladas puede ser abordado intercalando la adquisición de cada imagen, es decir, adquiriendo un conjunto de cuatro líneas del espacio \vec{k} para cada imagen antes de cambiar al próximo conjunto de valores. Con esta estrategia, cada cuatro ecos el error es cancelado y al comienzo de la adquisición de la siguiente imagen, la fase acumulada es cero. En la Fig. 6.31 se pueden ver las tres imágenes cuyos espacios \vec{k} han sido reordenados (representados con símbolos abiertos), donde el centro de cada espacio \vec{k} está libre de acumulación de fase. La asimetría en la fase acumulada es debido al hecho

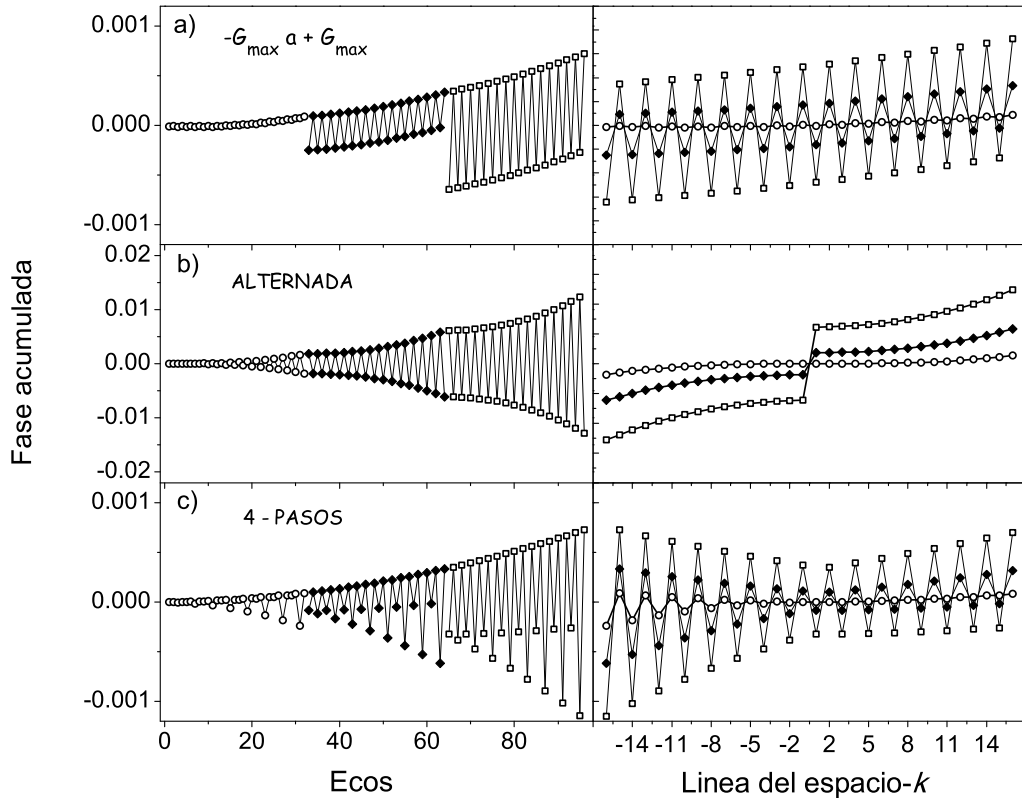


Figura 6.30: Comparaciones entre diferentes métodos para adquirir el espacio \vec{k} . a) Spin-warp que varía la intensidad del gradiente desde $-G_{max}$ a $+G_{max}$, b) desde el centro hacia los bordes alternando el signo y c) con el esquema de 4 pasos. En los paneles de la derecha se grafican los datos reordenados en el espacio \vec{k} para los tres métodos.

que ésta es cancelada cada cuatro ecos, de esta manera el error de la fase es cero solo para las líneas positivas e impares del espacio \vec{k} . Esto es, la fase es cero para las líneas que comienzan el ciclo: 1,3,5,7,9,11,13 y 15. Mientras que las líneas con signo opuesto (-1,-3,-5,...) presentan mayor fase acumulada. Aquí nosotros proponemos un esquema de alternación de signo con el siguiente orden: +1, +2, -2, -1, -3, -4, +4, +3; +5, +6, -6, -5, -7, -8, +8, +7; esto es, en ciclos de ocho pasos. Con este nuevo esquema, la acumulación de fase es simétrica alrededor del centro del espacio \vec{k} y el error total es reducido en un factor dos, como se muestra con símbolos cerrados en la Fig. 6.31. Ahora las líneas con fase cero son: 1,-3,5,-7,9,-11,13 y -15. Se puede ver el mismo efecto en todas las imágenes asegurando que no hay acumulación de fase a lo largo del tren. Claramente esta nueva estrategia reduce el error acumulado permitiendo adquirir una mayor cantidad de ecos a lo largo del tren, mejorando la resolución espacial recordando que cada punto en fase

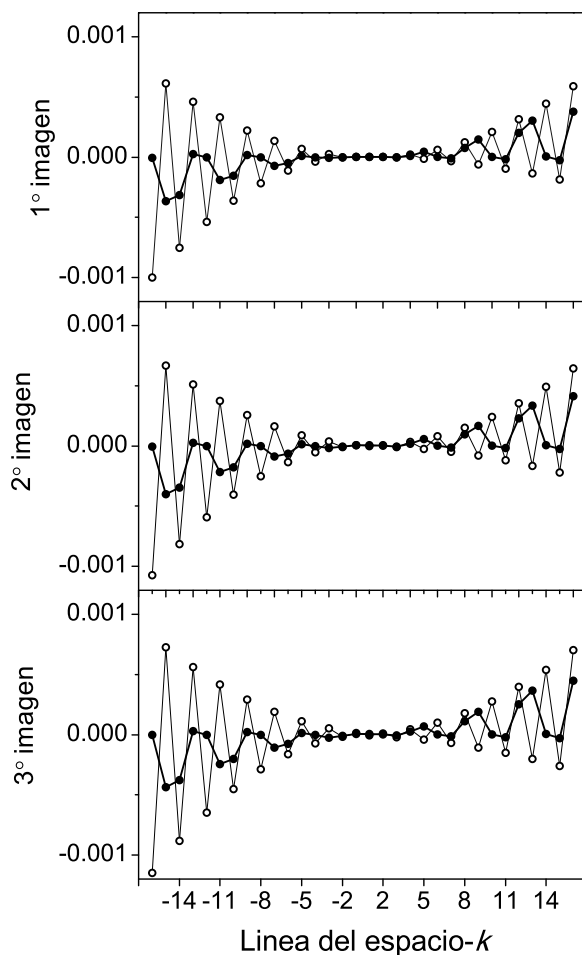


Figura 6.31: Comparaciones entre los métodos de 4 (círculos abiertos) y 8 pasos (círculos cerrados) para adquirir el espacio \vec{k} aplicados en tres bloques de imágenes consecutivos cuando el gradiente de lectura es mantenido apagado.

corresponde a un nuevo eco. Una vez analizado mediante cálculos, se comparan estos resultados con mediciones.

6.3.5. Comparaciones de simulaciones y mediciones

Para poder comparar simulaciones con mediciones se considera un conjunto de isocromatos moviéndose en un anillo. Para ello, se construyó una muestra que consiste en dos cilindros co-rotantes como se muestra en la Fig. 6.32, cuyos radios son $R_1 = 6,9$ mm y $R_2 = 7,9$ mm, alcanzando de esta manera un espacio vacío disponible para el líquido, el

cual es del orden de la dimensión del píxel. La longitud de la celda es 60 mm, y el fluido en contacto con las tapas del cilindro tiene velocidad relativa cero respecto a ellas. Las simulaciones de la señal obtenida en esta celda fueron llevadas a cabo considerando un anillo de 1024 partículas rotando en él.

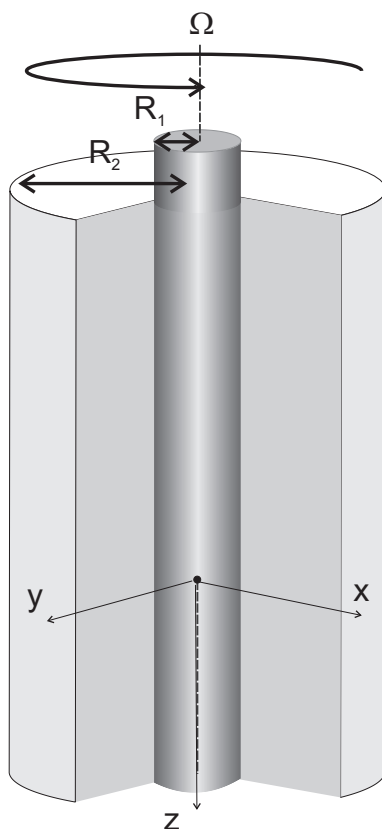


Figura 6.32: Representación esquemática del sistema de cilindros co-rotantes donde el interno puede cambiarse variando el espacio disponible para el fluido.

Las comparaciones de las señales en el dominio del tiempo para un sistema de agua en una celda Couette con un espacio de 1 mm fueron consideradas, donde se monitorea la línea central del espacio \vec{k} en la dirección de lectura, esto es, el máximo del eco de gradiente durante la adquisición de cada línea del espacio \vec{k} . El límite del tiempo de adquisición para secuencias de muchos pulsos está en principio establecido por el valor de T_2 del líquido utilizado. Sin embargo, cuando se considera la velocidad, la homogeneidad del campo magnético tiene que ser tenida en cuenta. El ancho de línea de la muestra es ~ 80 Hz, por lo tanto, durante la evolución de la secuencia de pulsos un dado elemento de volumen puede explorar diferentes campos magnéticos. El decaimiento de la secuencia CPMG con $t_E = 8,2$ ms lleva a un decaimiento con $T_2 = 500$ ms, como se muestra con cuadrados cerrados en la Fig. 6.33a para una velocidad axial de 50 mm/s (lo que equivale a 1 rps). Este decaimiento fue asumido para las simulaciones que se muestran en la Fig.

6.33b. En un primer paso, solo fueron considerados los gradientes de lectura. La señal cuando estos gradientes son encendidos (cuadrados abiertos) es similar al decaimiento de la CPMG, con una amplitud apenas menor debido a la acumulación de fase previamente discutida. Notar que las simulaciones que consideran un anillo lleno de agua (Fig. 6.33 cuadrados abiertos) presentan el mismo comportamiento. En un segundo paso, los gradientes de lectura son apagados y solo los gradientes de fase son aplicados y los datos experimentales y simulados están representados por círculos abiertos. La amplitud de estos datos para las tres imágenes es levemente más baja que en el caso previo, indicando que aun cuando la acumulación de fase debido a los gradientes de fase es mayor en la presencia de velocidades, la secuencia FLIESSEN es muy robusta para la velocidad considerada. Finalmente tanto los gradientes de imágenes como los de velocidad son aplicados, esto es, una imagen codificada por velocidad. Como se mostró previamente para un solo isocromato, la acumulación de fase debido a los gradientes de velocidad tiene una pequeña influencia sobre la intensidad de la señal, como se ve en los círculos cerrados de la Fig. 6.33.

6.3.6. Celda co-rotante

Estabilidad de la celda co-rotante

Las celdas Couette son comúnmente utilizadas en RMN tanto como sistema modelo para el estudio de dinámicas de fluidos como para examinar el funcionamiento de nuevas secuencias de pulsos. En general estos sistemas están compuestos de un cilindro estático externo con uno interior rotante. Esta configuración da lugar a una variedad de regímenes de flujo tal como laminar y vórtices giratorios entre muchos otros [109, 110]. La característica principal de una celda Couette co-rotante es que el flujo inducido es estable independientemente del número de Reynolds. Para examinar la estabilidad del flujo entre dos cilindros rotantes, se puede utilizar un método simple que es descrito por Lifshitz y Landau [111]. 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 [111], se llega a la siguiente condición:

$$(\Omega_2 R_2^2 - \Omega_1 R_1^2)\omega > 0. \quad (6.20)$$

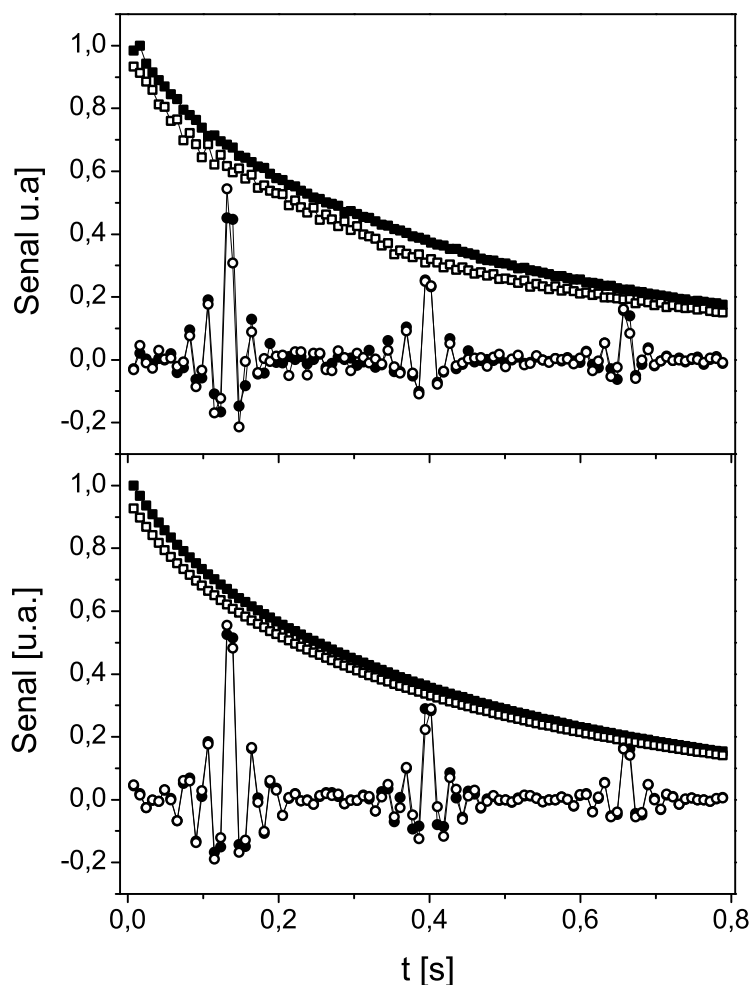


Figura 6.33: a) Mediciones y b) simulaciones de la señal en el centro del espacio \vec{k} . Cuadrados cerrados corresponden a la señal de la CPMG, cuadrados abiertos cuando los gradientes de lectura son aplicados, círculos cerrados cuando los gradientes de fase están encendidos y círculos abiertos cuando los gradientes de imágenes y velocidad son considerados.

Ω_1 y Ω_2 son las velocidades angulares de los cilindros y R_1 y R_2 sus 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 $\Omega_1 > 0$ y $\Omega_2 < 0$, 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 6.20 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 $\Omega_1 > 0$ y $\Omega_2 > 0$, entonces la velocidad del fluido $\omega > 0$ para todo punto, y la condición puede reescribirse:

$$\Omega_2 R_2^2 > \Omega_1 R_1^2. \quad (6.21)$$

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 6.20 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 6.20 se puede reescribir:

$$(\Omega R_2^2 - \Omega R_1^2)\omega = \Omega\omega(R_2^2 - R_1^2) > 0, \quad (6.22)$$

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 perfecto para probar secuencias para un amplio rango de velocidades angulares. La distribución de velocidades tiene una dependencia lineal con el radio, cumpliendo que: $v(r) = \Omega r$.

Resultados

Una segunda configuración para la celda fue utilizada cambiando el cilindro interno por uno de radio $R_1 = 1,5$ mm, (Fig. 6.32), y los patrones de velocidad fueron adquiridos para diferentes velocidades de rotación. En la Fig. 6.34a,b se muestran los mapas de velocidad en las direcciones x e y cuando el sistema está rotando a 3 rps. Las velocidades mínimas y máximas de 30 mm/s y 150 mm/s respectivamente, coinciden con las esperadas. Todas las imágenes fueron adquiridas con un solo promedio y a lo largo del mismo tren, con un tiempo total de adquisición de 788 ms. La precisión de las mediciones se puede ver mejor graficando la línea central para ambos mapas de velocidades. De esta manera, lo que se espera ver son rectas que corresponden al comportamiento lineal para este sistema. En la Fig. 6.34c,d se ven los perfiles 1D de las velocidades en ambas direcciones cuando el sistema rota a 2, 3, 4, 5 y 6 rps. Los valores mínimos y máximos obtenidos están en perfecto acuerdo con los esperados y la dependencia lineal con el radio es observada para todo el rango medido.

Experimental

Los experimentos fueron llevados a cabo en un campo de 7 T (300 MHz para ^1H). El pulso de 90° es gaussiano con una duración de $600 \mu\text{s}$ y un pulso cuadrado de 180° con duración de $250 \mu\text{s}$. En todos los experimentos el FOV es: $25 \times 25 \text{ mm}^2$ en las direcciones x e y . 32 puntos fueron adquiridos a lo largo de la dirección de lectura con un $\text{DW} = 10 \mu\text{s}$, y 32 puntos en la dirección de fase generando un tamaño de voxel de $0,78 \times 0,78 \text{ mm}^2$. Tres imágenes fueron adquiridas con una sola promediación en el mismo tren obteniendo de esta manera los mapas de

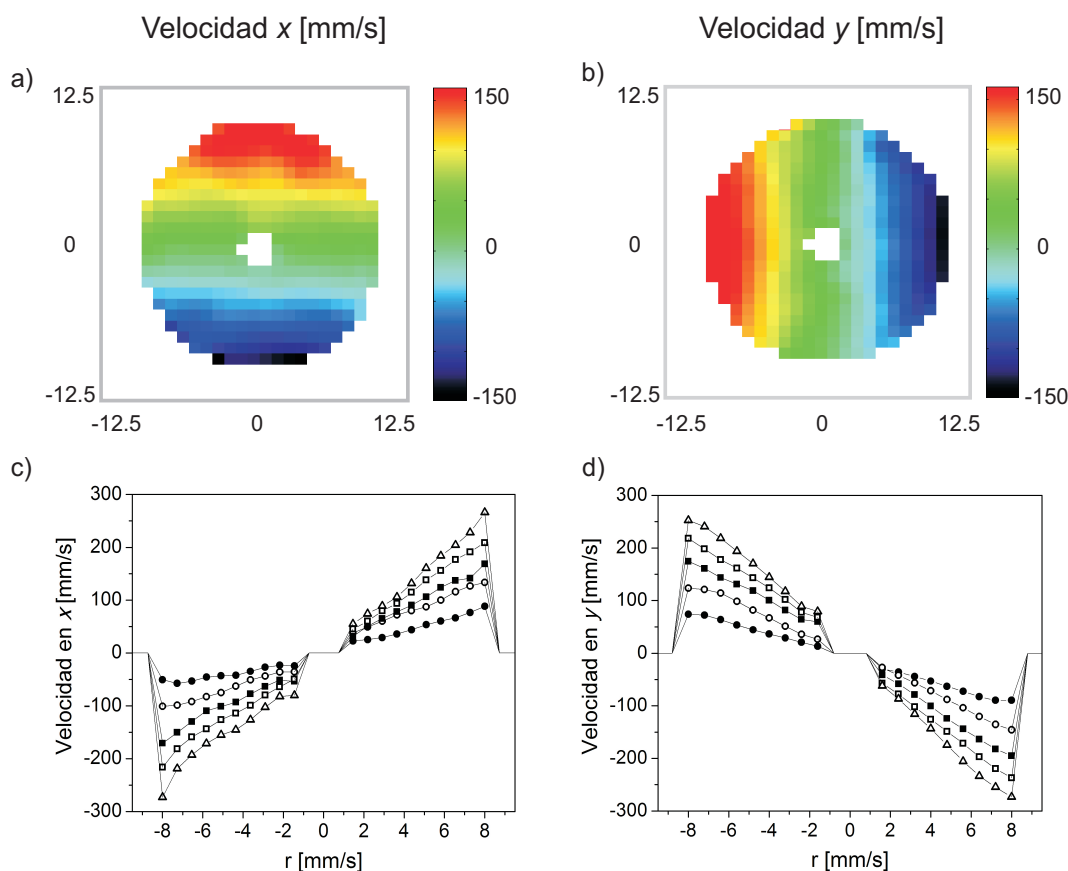


Figura 6.34: a) y b) mapas de velocidad en la dirección x e y respectivamente cuando los cilindros rotan a 3 rps. c) y d) perfiles de velocidad 1D en x e y variando la velocidad de rotación. Círculos cerrados 2 rps, círculos abiertos 3 rps, cuadrados cerrados 4 rps, cuadrados abiertos 5 rps y triángulos abiertos 6 rps.

velocidad en x e y en el mismo experimento, utilizando la primera imagen como referencia. Los parámetros más relevantes son: $t_E = 8.2$ ms, $\delta = 500$ μ s y $\Delta = 840$ μ s, dando un tiempo total experimental de 788 ms. Los gradientes de velocidad fueron elegidos de 94 mT/m permitiendo una velocidad máxima a codificar de 300 mm/s.

6.3.7. Flujo dentro de un aneurisma a campo bajo

La secuencia FLIESSEN fue implementada en el tomógrafo de campo bajo para estudiar el flujo dentro de los sistemas modelo de aneurismas que se utilizaron con la secuencia estándar del eco de espín. En este caso se utilizó solo el sistema modelo de la vena curva que es el que presenta un vórtice rotacional cuando el fluido utilizado tiene una viscosidad similar a la de la sangre. En la Fig. 6.35 se ven los mapas de velocidad en la dirección x y z variando la viscosidad del fluido y el correspondiente mapa vectorial combinando

ambos mapas. En el panel superior se utilizó una mezcla de agua y glicerina que resulta en una viscosidad de 1,4 cP la cual es similar a la de la sangre a temperatura ambiente. A medida que la cantidad de glicerina aumenta, la viscosidad del fluido resultante es mayor y el vórtice aparece en otra posición y las velocidades son menores. Por lo tanto, en ausencia de un desviador de flujo, se observa que la aparición, posición y velocidad del vórtice rotacional es fuertemente dependiente de la viscosidad del fluido.

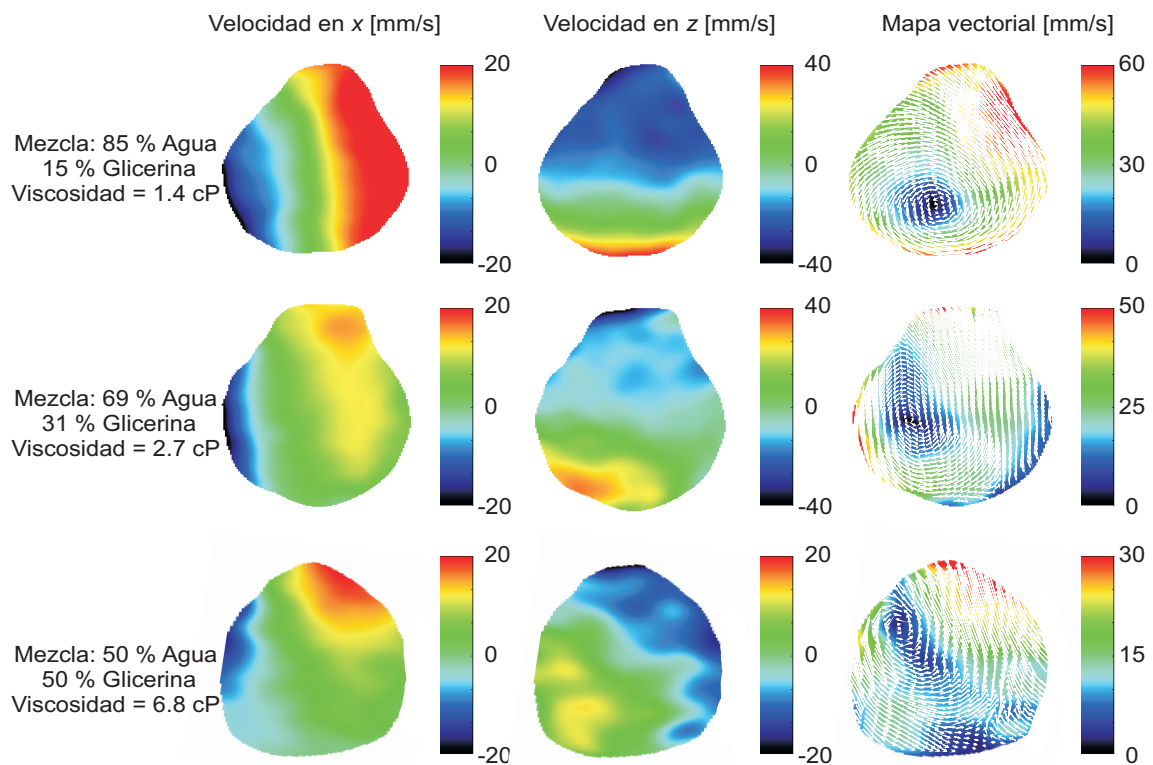


Figura 6.35: Mapas de velocidad en las direcciones x y z para el modelo de aneurisma de vena curva y su correspondiente mapa vectorial variando la viscosidad del fluido. Los mapas fueron adquiridos utilizando la secuencia FLIessen sin la incorporación del desviador de flujo. Los vórtices rotacionales son fuertemente dependientes de la viscosidad del fluido.

Al haber observado que aun cuando la viscosidad es grande, aparece un vórtice, se repitieron las mediciones en las mismas condiciones con la colocación de un desviador de flujo. En la Fig. 6.36 se ven las velocidades presentes en la cavidad del aneurisma y se observa una gran reducción en las velocidades para todos los casos. Las velocidades bajan de 60 mm/s a 12 mm/s impidiendo la formación del vórtice, corroborando que la presencia del desviador de flujo atenúa la velocidad dentro del aneurisma.

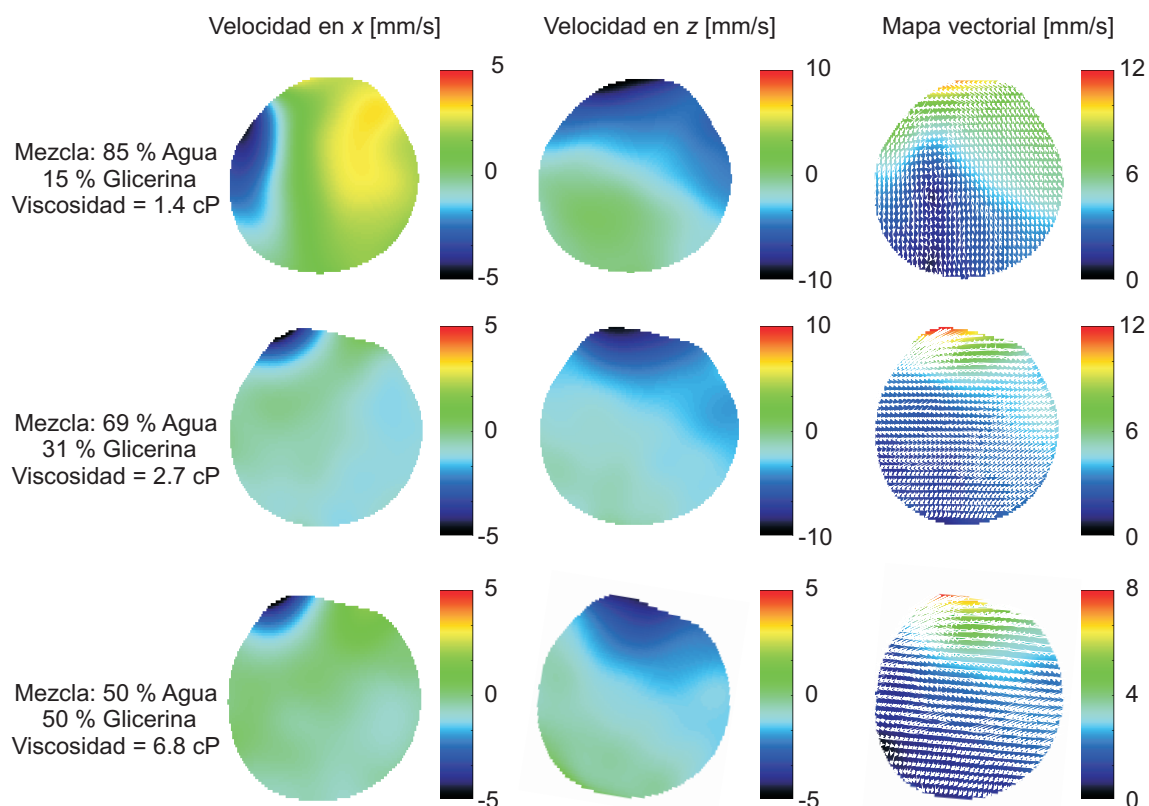


Figura 6.36: Mapas de velocidad en las direcciones x y z para el modelo de aneurisma de vena curva y su correspondiente mapa vectorial variando la viscosidad del fluido. Los mapas fueron adquiridos utilizando la secuencia FLIESSEN con la incorporación del desviador de flujo. Las velocidades son reducidas luego de la incorporación del desviador de flujo para todas las viscosidades.

Experimental

Los experimentos fueron llevados a cabo en un imán tipo Halbach de campo 0,2 T (9 MHz para ^1H). El pulso de 90° es gaussiano con una duración de $87 \mu\text{s}$ y un pulso cuadrado de 180° con duración de $55 \mu\text{s}$ con una atenuación de -13 dB para ambos casos. El FOV es: $40 \times 30 \text{ mm}^2$ en las direcciones z y x . 64 puntos fueron adquiridos a lo largo de la dirección de lectura con un $\text{DW} = 10 \mu\text{s}$, y 60 puntos en la dirección de fase generando un tamaño de voxel de $0,62 \times 0,5 \text{ mm}^2$. En esta aplicación, las tres imágenes fueron adquiridas en experimentos diferentes promediando 64 adquisiciones. Los parámetros más relevantes son: $t_E = 12,7 \text{ ms}$, $\delta = 1,3 \text{ ms}$ y $\Delta = 1,4 \text{ ms}$, $\text{RD} = 3 \text{ s}$ dando un tiempo total experimental de 3 min por imagen.

6.3.8. Conclusiones

Del análisis que se llevó a cabo de las fases acumuladas y las implementaciones experimentales, se puede concluir que la secuencia FLIESEN es un buen método para medir en un experimento con un solo promedio, patrones de velocidad en sistemas complejos. El método está particularmente diseñado para el estudio de geometrías cerradas con grandes aceleraciones a lo largo de las líneas de corrientes, como es el caso de moléculas circulando en un vórtice. La secuencia FLIESEN reduce considerablemente la acumulación de errores debido a las variaciones en la velocidad durante la adquisición de una imagen ya que codifica y decodifica la velocidad en cada eco. Esto presenta mejoras cuando se la compara con la secuencia RARE estándar ya que ésta codifica la velocidad al inicio del tren de ecos y requiere que las moléculas no se muevan durante toda la adquisición, con lo cual las velocidades que se pueden medir son bajas. La secuencia FLIESEN solo requiere que las moléculas no se muevan durante un tiempo de eco. De esta manera, se pueden estudiar sistemas no estacionarios que varían en la escala de tiempo de segundos, que es el tiempo necesario para medir un mapa de velocidad utilizando un solo promedio. Solo se requiere que el sistema tenga un T_2 lo suficientemente largo para que la señal no decaiga durante el tren de ecos. Un detalle importante para mencionar es que, como FLIESEN incorpora los gradientes de codificación y decodificación, éstos incrementan el tiempo de eco y por lo tanto la duración de la secuencia, en un factor 1,5 comparada con la RARE. Pero la ventaja es que se asegura una disminución en la fase acumulada y por lo tanto se pueden medir velocidades más altas. En esta sección se ha realizado un estudio sobre las fases acumuladas debido a la velocidad por la presencia de los diferentes gradientes y se propuso una nueva estrategia para mitigar este problema. Este nuevo método fue implementado para el estudio de la dinámica del fluido dentro de dos cilindros co-rotantes a un campo de 7 T. Finalmente la secuencia fue implementada a campo bajo, 0,2 T, para el estudio del flujo dentro de un modelo de aneurisma para estudiar la dependencia de la velocidad con la viscosidad del fluido utilizado. Si se compara con las secuencias estándar, la adquisición de tres imágenes que demoran 1 h con la secuencia del eco de espín, con la FLIESEN se obtienen en 800 ms, reduciendo considerablemente los tiempos de adquisición y ampliando el espectro de sistemas que pueden ser estudiados.

6.4. Imágenes utilizando secuencias ultra-rápidas

La secuencia EPI genera un tren de ecos de gradientes, dentro de un eco de espín, invirtiendo el signo de los gradientes de lectura. Además varía la intensidad del gradiente en la dirección de fase de negativo a positivo en una forma secuencial. Este muestreo eficiente hace a la secuencia EPI el método más rápido, el cual, combinado 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 [38, 112, 113]. Esta secuencia ha sido exitosamente utilizada para medir múltiples mapas de velocidad en un solo experimento [114] sin necesidad de promediar adquisiciones y es capaz de monitorear velocidades transitorias [115]. Sin embargo, como el máximo tiempo

de adquisición en esta secuencia está limitado por la homogeneidad del campo magnético, esto es, por el tiempo efectivo de relajación transversal T_2^* , la secuencia EPI usualmente proporciona una resolución espacial moderada y es preferencialmente aplicada en sistemas con muy pequeñas variaciones de susceptibilidad magnética a través de la muestra, que es una condición necesaria para definir tiempos largos de T_2^* .

El esquema de la secuencia EPI se puede ver en la Fig. 6.37. En cada eco de espín se adquiere la imagen completa, donde el gradiente de fase define el punto inicial y luego cambia su intensidad mediante los pequeños gradientes de corta duración conocidos como *blips*. Antes de que la señal del eco de espín decaiga completamente, se deben adquirir las diferentes líneas del espacio \vec{k} , es por ello que se quiere un T_2^* largo para obtener un eco ancho y poder tener una buena resolución espacial.

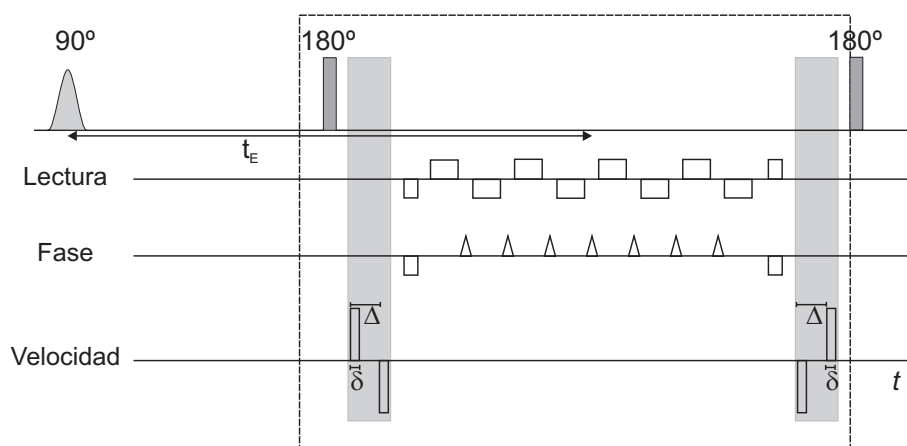


Figura 6.37: Secuencia de pulsos EPI. El recuadro indica la adquisición de una imagen completa en un eco de espín que se repite a lo largo del tren de ecos.

En la secuencia EPI estándar, un par de gradientes bipolares es aplicado previo al tren de imágenes, y por lo tanto se requiere que las moléculas del fluido no se muevan durante la adquisición de todas las imágenes. Es por ello, que en general se adquieren solo cinco, dos que se utilizan de referencia y tres con la codificación de velocidad en las tres direcciones ortogonales. Es necesario adquirir dos referencias, una que corresponde a un eco par y otra a uno impar. Esto proviene del hecho que la secuencia EPI está basada en una CPMG donde se ha comprobado experimentalmente que las fases de los ecos pares difieren de las impares [116], y por lo tanto pueden alterar el cálculo de los mapas de velocidad. Al momento de calcular los mapas de velocidad mediante la resta de las fases de las imágenes, se restan las pares y las impares entre sí. Es por ello que se necesitan bloques de cinco imágenes. En esta tesis se ha mejorado la secuencia estándar codificando y decodificando la velocidad en cada imagen, por lo que se requiere que las moléculas no se muevan considerablemente durante un tiempo de eco y no durante toda la secuencia, de esta manera se pueden codificar velocidades más altas y una mayor cantidad de imágenes a lo largo del tren.

6.4.1. Resultados

La secuencia EPI fue implementada para el estudio del sistema de cilindros co-rotantes. En primer lugar se midieron los mapas de velocidad en las tres direcciones cuando el sistema rota a 2 rps y 3 rps. En la Fig. 6.38a,b se muestran los mapas de velocidad en las direcciones x , y y z para el sistema rotando a 2 rps y 3 rps respectivamente. Como es de esperar, para ambas velocidades de rotación la velocidad obtenida en la dirección z es nula. Se recupera la misma información obtenida utilizando la secuencia estándar del eco de espín y la FLIESSEN pero en solo 80 ms.

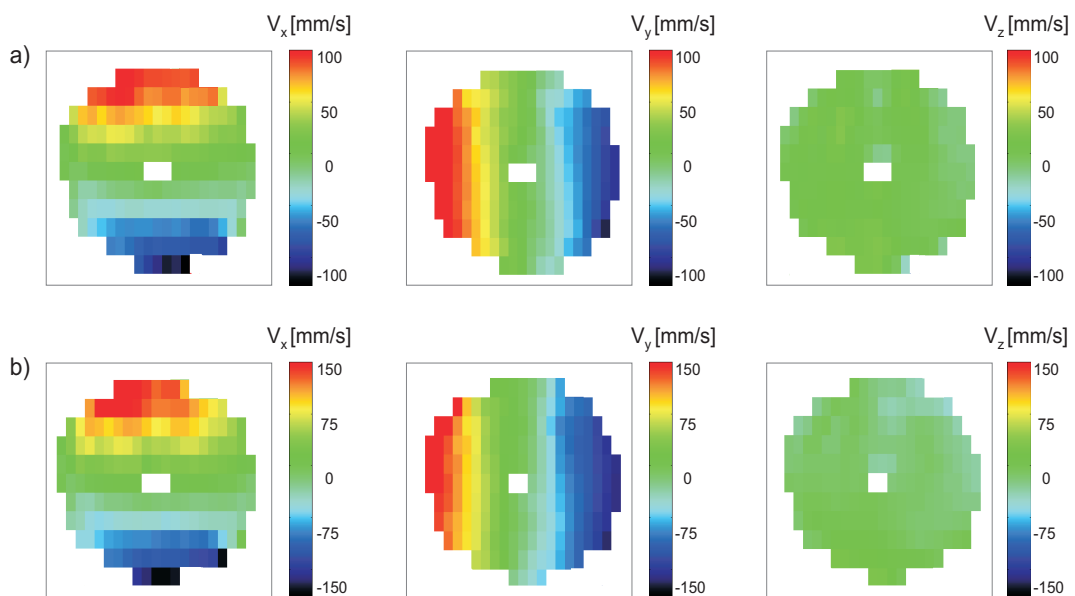


Figura 6.38: Mapas de velocidad del sistema de cilindros co-rotantes obtenidos con la secuencia EPI. a) y b) mapas de velocidad en las direcciones x , y y z para el sistema rotando a 2 rps y 3 rps respectivamente. Para ambas velocidades de rotación se obtiene el comportamiento lineal en las direcciones x e y y velocidad nula en z .

En primer lugar se adquirió un tren con cinco bloques de cinco imágenes para el sistema rotando a 2 rps y 4 rps. Para comprobar que no se acumulan errores a lo largo del tren, se grafica la línea central de los mapas de velocidad codificados en la dirección y para los cinco bloques. En la Fig. 6.39a,b se ve el comportamiento de la velocidad a lo largo del tren para el sistema rotando a 2 rps y 4 rps respectivamente, y se observa que los datos medidos son similares dentro del error experimental.

Para el estudio de la dinámica del fluido dentro del sistema co-rotante, el motor se enciende y se espera un tiempo hasta que haya llegado al equilibrio. El tiempo necesario hasta que se establezca el comportamiento depende de la velocidad de rotación y es necesario conocerlo para que, a la hora de realizar las mediciones, el sistema se encuentre en equilibrio. Para realizar este estudio es necesario controlar el motor desde la secuencia de pulsos para tener un control exacto del tiempo que transcurre desde el inicio de las rota-

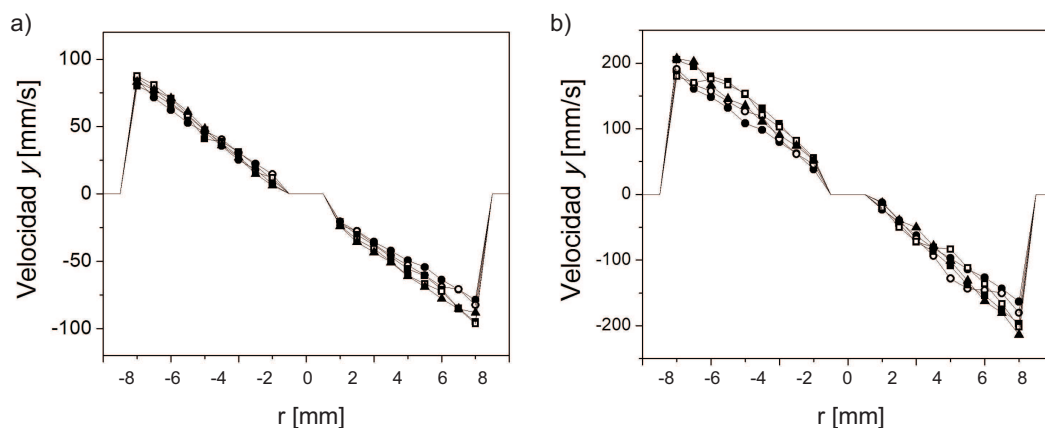


Figura 6.39: a) y b) perfiles de velocidad 1D obtenidos a lo largo del tren utilizando la secuencia EPI cuando el sistema rota a 2 rps y 4 rps respectivamente. El comportamiento que se observa es el mismo a lo largo del tren, asegurando que no se acumula ninguna fase espuria.

ciones al comienzo de la adquisición. Para ello, utilizando señales TTL del espectrómetro Kea2 se comanda el inversor de frecuencias Siemens y éste enciende el motor. La secuencia de pulsos, luego de encender el motor, espera un tiempo que define el usuario, y luego de ello se adquiere el tren de imágenes. Variando este tiempo se puede ver cuándo se establece el comportamiento lineal. Este tiempo fue variado entre 0,8 s y 12 s.

Para poder comparar estas mediciones con simulaciones, se trabajó en colaboración con el Ing. Juan Pablo Giovacchini y el Dr. Omar Ortiz que simularon este sistema utilizando métodos de CFD. En la Fig. 6.40 se muestran las simulaciones y las mediciones de las velocidades en la dirección y variando el tiempo de espera entre el encendido del motor y la adquisición de las imágenes para el sistema rotando a 2 rps. En este caso solo se muestra la mitad de la celda ya que debido a la simetría cilíndrica, el comportamiento es análogo. Como se puede ver tanto en las simulaciones (Fig. 6.40a) como en las mediciones (Fig. 6.40b), el líquido en contacto con los cilindros establece su velocidad antes que el resto de la celda. A medida que pasa el tiempo, el comportamiento se asemeja a una recta y cerca de los 12 s se puede asegurar que se establece el flujo estacionario. Cuanto más grande sea la velocidad de rotación, mayor será el tiempo necesario.

Finalmente, para estudiar un sistema que varíe en el tiempo se estudiaron los estados transitorios del líquido dentro de los cilindros luego de detenidas las rotaciones. Para ello, se enciende el motor y se apaga luego de un tiempo dado. Inmediatamente después, se adquieren las imágenes. Todos los procesos son controlados desde la consola de RMN. El movimiento del motor no se detiene de manera súbita sino con una rampa, a una tasa de desaceleración de 3,3 rps/s. En este caso se midió un tren de 100 imágenes, es decir, veinte bloques de cinco imágenes (dos referencias y tres codificadas por velocidad). El tiempo de eco utilizado es $t_E = 16$ ms, logrando en 80 ms un conjunto completo de tres mapas de velocidad y adquiriendo hasta 1,6 s. En la Fig. 6.41a se ven las simulaciones y en la Fig. 6.41b las mediciones cuando el sistema rota a 2 rps. Notar que el estado inicial no tiene un

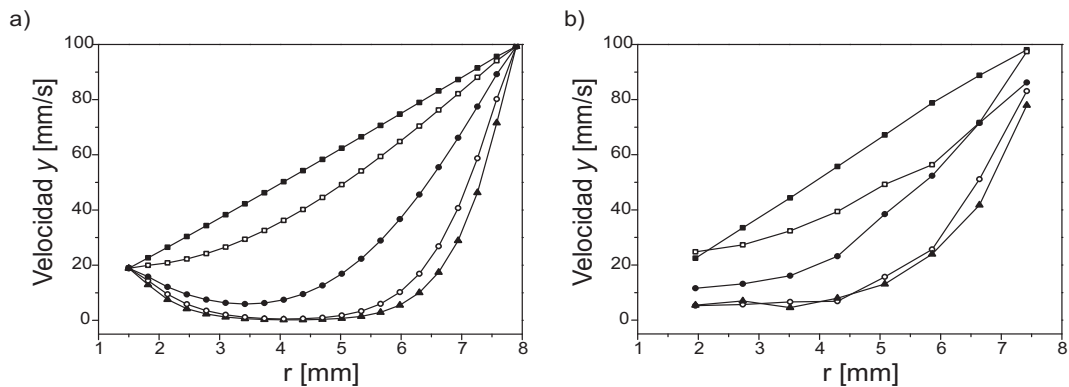


Figura 6.40: a) Simulaciones y b) mediciones del comportamiento del fluido variando el tiempo desde el encendido del motor hasta el comienzo de la adquisición. Velocidades en la dirección y para los tiempos 0,8 s (triángulos cerrados), 1 s (círculos abiertos), 2 s (círculos cerrados), 5 s (cuadrados abiertos) y 12 s (cuadrados cerrados) luego de encendidas las rotaciones.

comportamiento lineal con el radio ya que el tiempo de establecimiento de las rotaciones fue solo de 5 s. Luego de ese tiempo se adquirieron y calcularon los mapas de velocidad. En la Fig. 6.41 se muestran solo algunos de los perfiles de velocidad para los tiempos 64 ms (cuadrados cerrados), 540 ms (cuadrados abiertos), 1,184 s (círculos cerrados) y 1,584 s (círculos abiertos) después de detener las rotaciones. Se puede observar un buen acuerdo entre las simulaciones y mediciones. Se observa que el líquido en contacto con los cilindros es el que primero detiene su movimiento mientras que el líquido en el medio continúa en movimiento incluso hasta 1,6 s luego de detenidas las rotaciones.

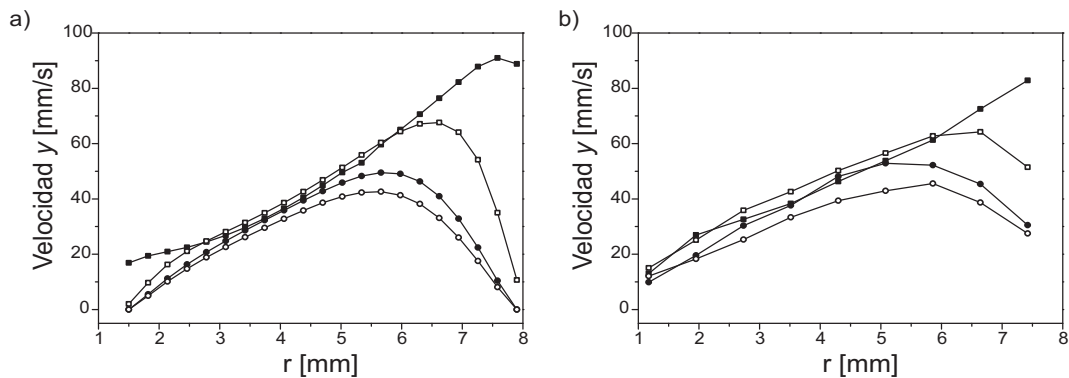


Figura 6.41: a) Simulaciones y b) mediciones del comportamiento del fluido a diferentes tiempos, desde que se detienen las rotaciones. Velocidades en la dirección y para los tiempos 64 ms (cuadrados cerrados), 540 ms (cuadrados abiertos), 1,184 s (círculos cerrados) y 1,584 s (círculos abiertos) luego de detenidas las rotaciones.

Experimental

Los experimentos fueron llevados a cabo en un imán superconductor cuyo campo es 7 T (300 MHz para ^1H). El pulso de 90° es cuadrado de duración $250 \mu\text{s}$ y un pulso gaussiano de 180° con duración de $700 \mu\text{s}$ cuyas atenuaciones son -6.3 y -1 dB respectivamente. El FOV es: $25 \times 25 \text{ mm}^2$ en las direcciones x e y . 32 puntos fueron adquiridos a lo largo de la dirección de lectura con un $\text{DW} = 5 \mu\text{s}$, y 16 puntos en la dirección de fase generando un tamaño de voxel de $0,78 \times 1,5 \text{ mm}^2$. Se adquirieron 100 imágenes con un tiempo de eco $t_E = 16 \text{ ms}$ resultando en una adquisición de 1,6 s y con un solo promedio. Otros parámetros relevantes son $\delta = 1,6 \text{ ms}$ y $\Delta = 1,9 \text{ ms}$.

Conclusiones

A la secuencia estándar EPI se le agregó, al igual que la FLIessen, la codificación y decodificación de la velocidad con la incorporación de dos pares de gradientes antes y luego de la adquisición. Esto permite reducir los efectos introducidos por acumulación de fases espurias y la posibilidad de medir velocidades más altas. La gran ventaja de esta técnica es la resolución temporal que presenta; en esta sección se adquirió un conjunto de mapas de velocidades en las tres direcciones en 80 ms, lo cual es un buen tiempo para monitorear un proceso que cambia rápidamente con el tiempo. Hay que recalcar que si bien este es el tiempo total para adquirir las velocidades en las tres direcciones, el movimiento debe ser estacionario solo durante 16 ms. Esto presenta una gran ventaja con la secuencia EPI estándar donde el movimiento debe ser estacionario durante todo el tren de pulsos. Se observó que no presenta una acumulación de fase significativa a lo largo del tren que pueda alterar las mediciones. Se lograron adquirir 100 imágenes en el mismo tren lo que equivale a 1,6 s de adquisición, que fue utilizado para estudiar el comportamiento del fluido dentro de los cilindros co-rotantes una vez detenidas las rotaciones.

Como la imagen completa se adquiere en un eco de espín, se requiere que éste sea lo suficientemente ancho como para poder adquirir la mayor cantidad de puntos en fase y así mejorar la resolución espacial. Teniendo en cuenta estos dos aspectos, dependiendo de las características del sistema bajo estudio, la secuencia FLIessen o la EPI se ajusta mejor a los requerimientos. Es decir, si se desea una muy buena resolución temporal ya que el sistema varía rápidamente con el tiempo y la resolución espacial no es tan relevante, la secuencia EPI es la óptima. Si se requiere una mejor resolución espacial, secuencias basadas en la RARE, como la FLIessen, son las indicadas. Sin embargo, si el sistema no cambia con el tiempo y se requiere una muy buena resolución espacial y los tiempos largos de adquisición no son un problema, sin dudas las secuencias estándar basadas en el eco de espín son inmejorables. Con estos tres diferentes esquemas, se cubre todo un rango de aplicaciones de codificación de velocidad junto con la adquisición de imágenes.

Los siguientes manuscritos se encuentran en preparación:

* "Optimization of k -space sampling in velocity determinations using FLIessen".
Emilia V. Silletta, Josefina Perlo, Ernesto Danieli, Bernhard Blumich, Rodolfo H. Acosta,

Federico Casanova.

* “Single shot velocity mapping with velocity rewinded Echo-Planar Imaging”. Emilia V. Silletta, Raquel Serial, Juan P. Giovacchini, Omar Ortiz, Ernesto Danieli, Bernhard Blümich, Federico Casanova, Rodolfo H. Acosta.

Capítulo 7

Conclusiones

La utilización de la relaxometría de RMN se ha convertido en un método estándar a la hora de estudiar rocas sedimentarias y aplicaciones a la industria del petróleo. La aplicación de estas técnicas es común para el estudio de sistemas inorgánicos, pero a nuestro entender, no se habían explorado estas técnicas en el estudio de sistemas orgánicos. Estos sistemas difieren bastante en su comportamiento ya que, en el caso particular de los polímeros porosos estudiados en esta tesis, éstos pueden hincharse y modificar su estructura porosa respecto al estado seco. Las técnicas convencionales que se utilizan para el estudio de sistemas inorgánicos no pueden ser aplicadas para el estudio de estas muestras ya que brindan información solo del estado seco. Es por ello que la RMN se convierte en un método ideal ya que es no invasiva y permite el estudio de los sistemas en las mismas condiciones en las cuales será utilizado. En esta tesis se implementaron diversos métodos de RMN para estudiar una familia de redes porosas poliméricas.

En primer lugar se caracterizaron las diferentes redes brindando información como el tamaño de los diferentes poros y tiempos de relajación longitudinal y transversal cuando las redes son embebidas en líquidos polares y no polares. Debido a la hidrofiliidad de las matrices, los líquidos no polares solo se ubican en los poros más grandes y superficiales, mientras que los líquidos polares llenan los intersticios que se forman debido a la aglomeración de las microesferas y también pueden hinchar la matriz. En la distribución de tamaños de poro se encontró que éstos se encuentran en un rango entre 10 - 100 μm de diámetro. Cuando la cantidad de entrecruzante disminuye se observa una disminución en los tamaños de poro debido a la deformación de las partículas primarias, indicando un colapso en la estructura, y adicionalmente, se encuentra otro poro que corresponde al agua que hincha la matriz. Estos mismos entornos y sus diferencias en las distintas muestras se evidenciaron en diferentes tiempos de relajación. De esta manera queda unívocamente determinado el tamaño del poro y el valor del tiempo de relajación para cada entorno en las diferentes muestras. Estudiando las inversas de los tiempos de relajación en función de la inversa del diámetro se encontró que la dependencia para T_1 es lineal, indicando que T_1 al campo utilizado, 1,4 T, es solamente proporcional a S/V , o lo que es lo mismo, es un proceso que solo está limitado por la superficie. Contrariamente se encontró que la relaxitividad superficial transversal ρ_2 es sumamente dependiente del tamaño del poro y

de la cantidad de entrecruzante utilizada en la síntesis. Los poros más grandes presentan un comportamiento lineal con el diámetro pero el poro más pequeño presenta un comportamiento llamativo. Como la relajividad brinda información de la interacción entre el líquido y el sólido, que su valor cambie indica que hay mayor interacción o existe una fuente extra de relajación sobre la superficie con la cual el líquido está interactuando fuertemente. HEMA tiene un grupo hidroxilo y un funcional ester mientras que EGDMA solo tiene un grupo ester. Ambos monómeros son capaces de formar puente hidrógeno con las moléculas de agua a través del grupo carbonilo, pero solo HEMA puede actuar como donante. Como la cantidad total de monómeros es constante, a medida que el porcentaje de entrecruzante disminuye, aumenta la cantidad del otro monómero (HEMA) y por lo tanto aumenta la cantidad de grupos hidroxilos en las matrices resultantes. Es por ello que la fuente de relajación se atribuye a la presencia de estos grupos que al formar puente hidrógeno con las moléculas de agua, los tiempos de relajación se ven fuertemente influenciados. El mayor cambio se produce para la muestra con menor cantidad de entrecruzante, y a pesar de que los cambios en los diámetros no son muy diferentes entre el poro más chico y el siguiente, lo que ocurre es que el primero tiene la capacidad de formar gel, cambiando fuertemente su comportamiento. Para continuar el estudio de las diferentes interacciones entre el líquido y la matriz, y su dependencia con el entrecruzante, se utilizaron técnicas de relajación con ciclado de campo. Especial atención se puso en el poro más pequeño que es el que muestra la fuerte dependencia con la cantidad de entrecruzante. Por medio de un ajuste RMTD se obtuvieron los diferentes tiempos de correlación: el tiempo de residencia de una molécula sobre la superficie y el tiempo en el cual una molécula encuentra un sitio de relajación. Ambos tiempos están íntimamente relacionados con la cantidad de grupos hidroxilos y se obtuvo que el tiempo de residencia superficial se incrementa cuando se reduce el contenido de EGDMA, es decir, cuando aumenta la cantidad de grupos hidroxilos y del mismo modo el tiempo que transcurre entre dos encuentros con dichos grupos disminuye.

Luego de caracterizadas las matrices se estudió la dinámica de evaporación desde dos enfoques diferentes. Por medio de relaxometría en un campo homogéneo de 60 MHz para ^1H , se midieron los decaimientos de la secuencia CPMG a lo largo de todo el proceso de evaporación. Los datos obtenidos presentan decaimientos multiexponenciales que por medio de la TIL se discriminan las contribuciones de los diferentes poros. Este experimento proporciona información acerca de la dinámica de evaporación de los líquidos en las redes poliméricas. Cuando el solvente utilizado fue agua se encontró que la evaporación de este líquido en sistemas con estructura jerárquica de poros se produce también de manera jerárquica. Para la evaporación de agua de matrices con baja cantidad de entrecruzante que permiten hinchamiento, se encontró que existe una migración de líquido de un poro a otro mientras la matriz se deshincha, es decir que el agua adsorbida actúa como un reservorio entregando agua a las cavidades intermedias. Se ha demostrado que este método no solo puede individualizar los procesos de evaporación para cada poro sino que también se puede ver la migración interna de agua. Otra ventaja del método es que este tipo de experimento puede ser llevado a cabo en equipos de RMN compactos, los cuales presentan muchas ventajas cuando se comparan con imanes superconductores.

Como la tasa de evaporación depende de la superficie que está en contacto con el aire y la muestra no está igualmente expuesta, se espera que la evaporación sea anisotrópica. Es por ello que se monitorearon las diferentes capas que componen la muestra para entender las diferentes dinámicas que toman lugar durante el proceso utilizando un dispositivo unilaterial NMR-MOUSE. Analizando los perfiles que se obtienen durante el secado para las muestras con alto contenido de entrecruzante, se ve que inicialmente se produce un decrecimiento en la intensidad de la señal en forma pareja a lo largo de la muestra, indicando una redistribución de agua a través del medio poroso. Hacia el final de la evaporación se produce el secado desde el fondo hacia la superficie. Por otro lado, las muestras blandas con menor cantidad de entrecruzante presentan inicialmente un gradiente en intensidad, es decir, las capas del fondo de la muestra contienen más agua que las de la superficie. A medida que la evaporación avanza este gradiente desaparece y una vez deshinchada la matriz, la evaporación es análoga a las muestras que no son capaces de hincharse. Combinando ambos enfoques se analizó la influencia de la estructura porosa sobre la distribución de agua dentro de los poros durante el secado.

En cuanto a la codificación de flujo junto con la adquisición de imágenes, se trabajó en la optimización de secuencias en geometrías simples. Si los sistemas que se desean estudiar son estables, el flujo se puede codificar utilizando secuencias estándar las cuales son muy eficientes y robustas. En primer lugar se estudió la dinámica del fluido dentro de distintos modelos de aneurismas utilizando un tomógrafo de 0,2 T, 9 MHz para ^1H . Se obtuvo que para aneurismas esféricos que se producen en la bifurcación de venas, es decir una vena curva, se produce un vórtice rotacional para velocidades y viscosidad similares a la de la sangre. Luego de la incorporación de un desviador de flujo se redujo considerablemente la velocidad y se evitó la formación del vórtice. Esto confirma que la incorporación de este tipo de desviadores puede ser una solución para estas patologías ya que los vórtices generan presión sobre las paredes debilitándolas y produciendo su ruptura. Para estudiar el desempeño del tomógrafo en una situación más realista se midieron y calcularon mapas de velocidad en un aneurisma de silicona con una geometría clonada de un paciente. Se midieron imágenes 3D con y sin la incorporación del desviador de flujo y se encontró que en su presencia, las velocidades son reducidas considerablemente impidiendo la formación del vórtice. Una segunda aplicación de las secuencias estándar fue la medición de patrones de velocidad dentro de una celda electroquímica. Si bien esta fue una primera aproximación al estudio utilizando una celda básica, este tema es el eje central de la tesis de la Lic. Raquel Serial extendiendo esto por ejemplo, al estudio del comportamiento del fluido dentro de celdas con interfases que permiten la transferencia de distintos solventes.

Si el sistema cambia rápidamente con el tiempo, con las secuencias estándar se obtiene un promedio de las dinámicas ya que la secuencia es robusta pero demora mucho tiempo. Para estos casos, se simuló y midió la secuencia FLIESSEN la cual está basada en un tren de ecos de espín donde en cada uno se adquiere una línea del espacio \vec{k} . Del análisis que se llevó a cabo de las fases acumuladas y las implementaciones experimentales, se puede concluir que la secuencia FLIESSEN es un buen método para medir patrones de velocidad en sistemas complejos en un experimento con un solo promedio. El método está particularmente diseñado para el estudio de geometrías cerradas con grandes aceleraciones a lo

largo de las líneas de corrientes, como es el caso de moléculas circulando en un vórtice. La secuencia FLIESSEN reduce considerablemente la acumulación de errores debido a las variaciones en la velocidad durante la adquisición de una imagen ya que codifica y decodifica la velocidad en cada eco. La secuencia FLIESSEN requiere que las moléculas no se muevan durante un tiempo de eco; de esta manera, se pueden estudiar sistemas no estacionarios que varían en la escala de tiempo de segundos, que es el tiempo necesario para medir un conjunto de mapas de velocidad, utilizando un solo promedio. En esta tesis se ha realizado un estudio sobre las fases acumuladas debido a la velocidad por la presencia de los diferentes gradientes y se implementó una nueva estrategia para mitigar este problema. Este nuevo método fue implementado para el estudio de la dinámica del fluido dentro de dos cilindros co-rotantes a un campo de 7 T. Finalmente la secuencia fue implementada a campo bajo, 0,2 T, para el estudio del flujo dentro de un modelo de aneurisma para estudiar la dependencia de la velocidad con la viscosidad del fluido utilizado. Si se compara con las secuencias estándar, la adquisición de tres imágenes que demoran 1 h con la secuencia del eco de espín, con FLIESSEN se obtienen en 800 ms, reduciendo considerablemente los tiempos de adquisición y ampliando el espectro de sistemas que pueden ser estudiados.

Si el sistema varía en la escala de los milisegundos, esta secuencia no es la ideal y se necesita la aplicación de secuencias ultra-rápidas. A la secuencia estándar EPI se le agregó, al igual que la FLIESSEN, la codificación y decodificación de la velocidad con la incorporación de dos pares de gradientes antes y luego de la adquisición, reduciendo los efectos introducidos por acumulación de fases espurias y la posibilidad de medir velocidades más altas. La gran ventaja de esta técnica es la resolución temporal que presenta, en esta tesis se logró medir un conjunto de mapas de velocidades en las tres direcciones en 80 ms, lo cual resulta óptimo para monitorear un proceso que cambia rápidamente con el tiempo. Se lograron adquirir 100 imágenes en el mismo tren lo que equivale a 1,6 s de adquisición, que fue utilizado para estudiar el comportamiento del fluido dentro de los cilindros co-rotantes una vez detenidas las rotaciones.

Si se desea una muy buena resolución temporal ya que el sistema varía rápidamente con el tiempo y la resolución espacial no es tan relevante, la secuencia EPI es la óptima. Si se requiere una mejor resolución espacial, secuencias basadas en RARE, como FLIESSEN, son las indicadas. Sin embargo, si el sistema no cambia con el tiempo y se requiere una muy buena resolución espacial y los tiempos largos de adquisición no son un problema, sin dudas las secuencias estándar basadas en el eco de espín son inmejorables. Con estos tres diferentes esquemas, se cubre todo un rango de aplicaciones de codificación de velocidad junto con la adquisición de imágenes.

Anexo A

Ciclados de fase

El ciclado de fase es una técnica de RMN en la cual se varían las fases de los pulsos y del receptor en las diferentes repeticiones del experimento, es decir, mientras la señal es promediada. Esta variación de las fases permite que algunas fuentes de errores se cancelen entre ellas.

Como la fase de la señal depende de la fase del pulso de rf, es posible distinguir la señal de RMN de la señal de interferencia de fondo alternando la fase del pulso de rf. Por ejemplo, incrementando la fase del pulso en 180° se invertirá el signo de la señal. Así, una sucesiva alternación en pasos de 180° llevará a la coherente superposición de la señal de la FID mientras que la interferencia de fondo será anulada. El proceso de adición y sustracción se puede pensar como una alternación de la fase del receptor y entonces el ciclado de fase quedaría como se muestra en la siguiente tabla:

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

Esta secuencia que representa la forma más simple de ciclar la fase es llamada cancelación coherente del ruido. Existen otras más sofisticadas para corregir por ejemplo la fase y la amplitud de anomalías en la detección en cuadratura, la interferencia de magnetización transversal debido a la repetición rápida de los pulsos [117] y errores en los ecos debido a errores en la amplitud de los pulsos, entre muchos otros.

Una de las principales causas de los errores en las imágenes de RMN son los errores en la detección en cuadratura. Cuando la fase relativa entre las señales en los dos canales (real e imaginario) no es exactamente 90° la transformada de Fourier introduce errores. Estos errores se pueden eliminar adquiriendo cuatro escanes en los cuales se va incrementando 90° la fase tanto en el pulso como en el receptor, tal que las componentes real e imaginaria de la magnetización son adquiridas de la misma manera en ambos canales. Este ciclado de fase se conoce como CYCLOPS (CYCLically Ordered Phase Sequence) y se resume en la siguiente tabla:

Escan	Fase del pulso	Fase del receptor
1	0°	0°
2	90°	90°
3	180°	180°
4	270°	270°

Otro ciclado de fase el cual es comúnmente utilizado en las secuencias de imágenes es conocido como exorcycle [118]. Este ciclado de fase es utilizado con las mediciones que están basadas en el eco de espín, y es muy eficiente para minimizar los efectos de los pulsos de excitación y de refocalización que no son perfectos, causados por la heterogeneidad del campo de rf B_1 , lo cual lleva a la formación de una FID debido al pulso de refocalización. Este ciclado de fase requiere el promedio de cuatro escanes y en cada uno se incrementa 90° la fase del pulso de refocalización (pulso de 180°), mientras que la fase del receptor es invertida. Este ciclado de fase se puede ver en la siguiente tabla y el efecto es preservar solo la magnetización excitada del primer pulso de 90°:

Escan	Fase del pulso de 90°	Fase del pulso de 180°	Fase del receptor
1	0°	0°	0°
2	0°	90°	180°
3	0°	180°	0°
4	0°	270°	180°

Los diferentes ciclados de fase se pueden unir para combinar sus efectos. Por lo tanto el ciclado de fase es una poderosa herramienta que tiene gran aplicación tanto en la espectroscopía como en la adquisición de imágenes cuando el tiempo de medición no es crítico, ya que esto requiere la adquisición de diferentes escanes lo cual consume tiempo. Mayores detalles de ciclado de fase se encuentran en [119].

A.1. Ciclado de fase de la secuencia FID

El ciclado de fase utilizado para la medición de la secuencia FID es:

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

A.2. Ciclado de fase de la secuencia CPMG

El ciclado de fase utilizado para la medición de la secuencia CPMG es:

Escan	Fase del pulso de 90°	Fase del pulso de 180°	Fase del receptor
1	180°	270°	180°
2	0°	90°	0°
3	180°	90°	180°
4	0°	270°	0°

A.3. 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°

A.4. Ciclado de fase de la secuencia DDIF

El ciclado de fase utilizado para la medición del eco estimulado de la DDIF es:

Escan	1° pulso de 90°	2° pulso de 90°	3° pulso de 90°	Receptor
1	90°	0°	0°	0°
2	270°	0°	0°	180°
3	90°	180°	0°	180°
4	270°	180°	0°	0°

Mientras que el ciclado de fase utilizado para la medición de la referencia de la DDIF es:

Escan	1° pulso de 90°	Pulso de 180°	2° pulso de 90°	3° pulso de 90°	Receptor
1	0°	90°	0°	0°	0°
2	180°	90°	0°	0°	180°
3	0°	90°	180°	0°	180°
4	180°	90°	180°	0°	0°
5	0°	270°	0°	0°	0°
6	180°	270°	0°	0°	180°
7	0°	270°	180°	0°	180°
8	180°	270°	180°	0°	0°

A.5. Ciclado de fase de la secuencia $T_1 - T_2$

El ciclado de fase del experimento bi-dimensional para obtener mapas de correlación de los tiempos de relajación $T_1 - T_2$ es:

Escan	1° pulso de 180°	Pulso de 90°	Tren de pulsos de 180°	Receptor
1	0°	180°	270°	180°
2	180°	180°	270°	180°
3	0°	0°	90°	0°
4	180°	0°	90°	0°
5	0°	180°	90°	180°
6	180°	180°	90°	180°
7	0°	0°	270°	0°
8	180°	0°	270°	0°

La sintaxis depende del software utilizado por los diferentes equipos y se suelen escribir en grados como se utilizó en este Anexo, con números que van del 0 al 3 o indicando el eje. En la siguiente tabla se resumen las diferentes formas de escribir, que son equivalentes.

0	0°	x
1	90°	y
2	180°	$-x$
3	270°	$-y$

Bibliografía

- [1] D. Astruc, F. Lu, and J. Aranzaes. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(48):7852–7872, 2005.
- [2] H.-J. Vogel and K. Roth. Moving through scales of flow and transport in soil. *Journal of Hydrology*, 272(1?4):95 – 106, 2003. Soil Hydrological Properties and Processes and their Variability in Space and Time.
- [3] A.P. Cocco, G.J. Nelson, W.M. Harris, A. Nakajo, T.D. Myles, A.M. Kiss, J.J. Lombardo, and W.K.S. Chiu. Three-dimensional microstructural imaging methods for energy materials. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 15(39):16377–407, 2013.
- [4] 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.
- [5] W.W. Hansen F. Bloch and M. Packard. Nuclear Induction. *Physical Review*, 69:127, 1946.
- [6] J. Jeener, B.H. Meier, P. Bachmann, and R.R. Ernst. Investigation of exchange processes by two-dimensional nmr spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 71(11):4546–4553, 1979.
- [7] M.H. Cohen and K.S. Mendelson. Nuclear magnetic relaxation and the internal geometry of sedimentary rocks. *Journal of Applied Physics*, 53(2):1127–1135, 1982.
- [8] P.G. de Gennes. Surface and interphase physics excitation transfer in random media. *CR Acad Sci II*, 295:1061–1064, 1982.
- [9] W.H. Binder and R. Sachsenhofer. Click chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(1):15–54, 2007.
- [10] T. Müllner, A. Zankel, F. Svec, and U. Tallarek. Finite-size effects in the 3D reconstruction and morphological analysis of porous polymers. *Materials Today*, 17(8):404–411, 2014.

- [11] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, and K. Matyjaszewski. Design and preparation of porous polymers. *Chemical Reviews*, 112(7):3959–4015, 2012.
- [12] R. Dawson, A.I. Cooper, and D.J. Adams. Nanoporous organic polymer networks. *Progress in Polymer Science*, 37(4):530 – 563, 2012. Topical Issue on Polymer Physics.
- [13] H. Sai, K.W. Tan, K. Hur, E. Asenath-Smith, R. Hovden, Y. Jiang, M. Riccio, D.A. Muller, V. Elser, L.A. Estroff, S.M. Gruner, and U. Wiesner. Hierarchical Porous Polymer Scaffolds from Block Copolymers. *Science*, 341(2013):530–534, 2013.
- [14] C. Liu, T. Tang, and B. Huang. Preparation of macroporous functionalized polymer beads by a multistep polymerization and their application in zirconocene catalysts for ethylene polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 41(7):873–880, 2003.
- [15] N. Mileti, Z. Vukovi, A. Nastasovi, and K. Loos. Macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) resins-versatile immobilization supports for biocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56(4):196–201, 2009.
- [16] L.L. Lloyd, M.I. Millichip, and J.M. Watkins. Reversed-phase poly(styrene-divinylbenzene) materials optimised for large scale preparative and process purification of synthetic peptides and recombinant proteins. *Journal of Chromatography A*, 944(1-2):169–177, 2002.
- [17] C.G. Gomez, C.I. Alvarez, and M.C. Strumia. Influence of the morphology of poly(egdma-co-hema) on the chemical modifications and retention of o-phosphothreonine. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 55(1):23–36, 2003.
- [18] E.S. Dragan, E. Avram, D. Axente, and C. Marcu. Ion-exchange resins. iii. functionalization morphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(10):2451–2461, 2004.
- [19] D. Horák, F. Lednický, and M. Bleha. Effect of inert components on the porous structure of 2-hydroxyethyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymers. *Polymer*, 37(19):4243–4249, 1996.
- [20] F. Svec and J.M.J. Fréchet. Temperature, a simple and efficient tool for the control of pore size distribution in macroporous polymers. *Macromolecules*, 28(22):7580–7582, 1995.
- [21] H.G. Yuan, G. Kalfas, and W.H. Ray. Suspension polymerization. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C31(2-3):215–299, 1991.

- [22] A. Imhof and D.J. Pine. Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating. *Advanced Materials*, 10(9):697–700, 1998.
- [23] D.C. Sherrington. Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chemical Communications*, (21):2275–2286, 1998.
- [24] O. Okay and T.I. Balkas. Heterogeneous styrene-divinylbenzene copolymers in collapsed and reexpanded states. *Journal of Applied Polymer Science*, 31(6):1785–1795, 1986.
- [25] C. G. Gomez, C. I. Alvarez Igarzabal, and M. C. Strumia. Effect of the crosslinking agent on porous networks formation of hema-based copolymers. *Polymer*, 45:6189–6194, 2004.
- [26] C.G Gomez and M.C. Strumia. Synthesis and Modification of Supports with an Alkylamine and Their Use in Albumin Adsorption. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, pages 14–22, 2007.
- [27] C.G. Gomez and M.C. Strumia. Study of Amino Ligands Fixation to Macroporous Supports and Their Influence on Albumin Adsorption. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, pages 6771–6782, 2009.
- [28] Y.Q. Song, S. Ryu, and P.N. Sen. Determining multiple length scales in rocks. *Nature*, 127:2–6, 2000.
- [29] A.N. Tikhonov and V.Y. Arsenin. *Solutions of ill-posed problems*, pages pp. 1320–1322, 1977.
- [30] Paul. T. Callaghan. *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*. Oxford University Press, 2011.
- [31] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümmler, and B. Blümich. The NMR MOUSE, a Mobile Universal Surface Explorer. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 122(1):104–109, 1996.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] P.R. Hoskins. Simulation and validation of arterial ultrasound imaging and blood flow. *Ultrasound in Medicine and Biology*, 34(5):693 – 717, 2008.
- [35] P.C. Lauterbur. Image formation by induced local interactions - examples employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature*, 242:190–191, 1973.

- [36] P. Mansfield and P.K. Grannell. NMR 'diffraction' in solids? *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 422:617–644, 1973.
- [37] P. Mansfield. Multi-planar image formation using NMR spin echoes. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10(3):L55–L58, 1977.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] E. Hahn. Spin Echoes. *Physical Review*, 80(4):580–594, 1950.
- [41] A. Amar, B. Blümich, and F. Casanova. Rapid multiphase flow dynamics mapped by single-shot MRI velocimetry. *ChemPhysChem*, 11:2630–2638, 2010.
- [42] P.T. Callaghan. *NMR Imaging in Biomedicine: Supplement 2 Advances in Magnetic Resonance*. Elsevier, 1982.
- [43] M. Levitt. *Spin Dynamics*. John Wiley & Sons, 2001.
- [44] E. Fukushima and S.B.W. Roeder. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. Addison-Wesley, 1981.
- [45] L. C. Hebel and C. P. Slichter. Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum. *Physical Review*, 113(6):1504, 1959.
- [46] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [47] R.V. Pound N. Bloembergen, E.M. Purcell. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, 73(7):679–712, 1947.
- [48] 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.
- [49] S. Meiboom and D. Gill. Modified spin echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), 1958.
- [50] Y.Q. Song. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. *Concepts in Magnetic Resonance*, 18A(2):97–110, jul 2003.
- [51] Y.Q. Song; E.E. Sigmund; N.V. Lisitza. *NMR Imaging in chemical Engineering*. Wiley: Weinheim, 2006.
- [52] N. V. Lisitza and Y. Q. Song. The behavior of diffusion eigenmodes in the presence of internal magnetic field in porous media. *Journal of Chemical Physics*, 114(20):9120–9124, 2001.

- [53] N. V. Lisitza and Y. Q. Song. The behavior of diffusion eigenmodes in the presence of internal magnetic field in porous media. *Journal of Chemical Physics*, 114(20):9120–9124, 2001.
- [54] H.C. Torrey. Bloch Equations with Diffusion Terms. *Physical Review*, 104(3):563–565, 1956.
- [55] M. Holz, S.R. Heil, and A. Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1h nmr pfg measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:4740–4742, 2000.
- [56] M. Fleury and J. Soualem. Quantitative analysis of diffusional pore coupling from T2-store-T2 NMR experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1):250–259, 2009.
- [57] B.J. Davies. *Integral transforms and their Applications*. Springer-Verlag, Berlín, New York, 2002.
- [58] E.I. Fredholm. Sur une classe d'equations fonctionnelles. *Acta Mathematica*, 27, 1903.
- [59] E. Danieli, J. Mauler, J. Perlo, B. Blümich, and F. Casanova. Mobile sensor for high resolution NMR spectroscopy and imaging. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, 198(1):80–7, May 2009.
- [60] R. Kimmich. *Principles of soft-matter dynamics : basic theories, non-invasive methods, mesoscopic aspects*. Springer: Dordrecht, 2012.
- [61] C.G. Gomez, G. Pastrana, D. Serrano, E. Zuzek, M.A. Villar, and M.C. Strumia. Macroporous poly (EGDMA-co-HEMA) networks : Morphological characterization from their behaviour in the swelling process. *Polymer*, 53(14):2949–2955, 2012.
- [62] Y.Q. Song. Pore sizes and pore connectivity in rocks using the effect of internal field. *Magnetic Resonance Imaging*, 19(3-4):417–421, 2001.
- [63] K.R. Brownstein and C.E. Tarr. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 26(1):17–24, 1977.
- [64] K. R. Brownstein and C. E. Tarr. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review A*, 19(6):2446–2453, 1979.
- [65] J. Mitchell, T.C. Chandrasekera, and L.F. Gladden. Obtaining true transverse relaxation time distributions in high-field NMR measurements of saturated porous media : Removing the influence. pages 1–10, 2010.
- [66] E.V. Silletta, M.I. Velasco, C.G. Gómez, R.H. Acosta, M.C. Strumia, and G.A. Monti. Evaporation kinetics in swollen porous polymeric networks. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 30(14):4129–36, April 2014.

- [67] S. Godefroy, J.-P. Korb, M. Fleury, and R. Bryant. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Physical Review E*, 64(2):021605, jul 2001.
- [68] Y-Q Song, L. Venkataramanan, M.D. Hürlimann, M. Flaum, P. Frulla, and C. Straley. T(1)–T(2) correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, 154(2):261–268, 2002.
- [69] P. McDonald, J.-P. Korb, J. Mitchell, and L. Monteilhet. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study. *Physical Review E*, 72(1):011409, July 2005.
- [70] D. Weber, J. Mitchell, J. Mcgregor, and L.F. Gladden. Comparing Strengths of Surface Interactions for Reactants and Solvents in Porous Catalysts Using Two-Dimensional NMR Relaxation Correlations. *Journal of Physical Chemistry C*, 113:6610–6615, 2009.
- [71] S. Godefroy, M. Fleury, F. Deflandre, and Jean Pierre Korb. Temperature effect on NMR surface relaxation in rocks for well logging applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(43):11183–11190, 2002.
- [72] I. Foley, S.A. Farooqui, and R.L. Kleinberg. Effect of Paramagnetic Ions on NMR Relaxation of Fluids at Solid Surfaces. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 123(1):95–104, 1996.
- [73] Y.Q. Song. Magnetic resonance of porous media (mrpm): A perspective. *Journal of Magnetic Resonance*, 229:12 – 24, 2013. *Frontiers of In Vivo and Materials MRI Research*.
- [74] R.L. Kleinberg, W.E. Kenyon, and P.P. Mitra. Mechanism of nmr relaxation of fluids in rock. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 108(2):206 – 214, 1994.
- [75] L.R. Stringaciu, A. Pohlmeier, P. Blümmler, L. Weihermüller, D. Van Dusschoten, S. Stapf, and H. Vereecken. Characterization of unsaturated porous media by high-field and low-field nmr relaxometry. *Water Resources Research*, 45(8), 2009.
- [76] J. Mitchell, L.M. Broche, T.C. Chandrasekera, D.J. Lurie, and L.F. Gladden. Exploring surface interactions in catalysts using low-field nuclear magnetic resonance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(34):17699–17706, 2013.
- [77] A.G. Yiotis, I.N. Tsimpanogiannis, A.K. Stubos, and Y.C. Yortsos. Pore-network study of the characteristic periods in the drying of porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2):738 – 748, 2006.

- [78] A. G. Yiotis, I. N. Tsimpanogiannis, and A. K. Stubos. Fractal Characteristics and Scaling of the Drying Front in Porous Media: A Pore Network Study. *Drying Technology*, 28(8):981–990, 2010.
- [79] V.A.N. Bogart. Desorption from Liquid Saturated. 26:3375–3389, 1988.
- [80] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümmler, and B. Blümich. The nmr mouse, a mobile universal surface explorer. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 122(1):104 – 109, 1996.
- [81] M.T. Peracchia V. Trubetskoy V. Torchilin R. Langer R. Gref, Y. Minamitake. Biodegradable long-circulating polymeric nanospheres. *Science*, 263(5153):1600–1603, 1994.
- [82] M. Asadian-Birjand, A. Sousa-Herves, D. Steinhilber, J.C. Cuggino, and M. Calderon. Functional nanogels for biomedical applications. *Current medicinal chemistry*, 19:5029–43, 2012.
- [83] J.M. Giussi, M.I. Velasco, G.S. Longo, R.H. Acosta, and O. Azzaroni. Unusual temperature-induced swelling of ionizable poly(N-isopropylacrylamide)-based microgels: experimental and theoretical insights into its molecular origin. *Soft Matter*, (October), 2015.
- [84] 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.
- [85] S. Jaradat, M. Harvey, and T.A. Waigh. Shear-banding in polyacrylamide solutions revealed via optical coherence tomography velocimetry. *Soft Matter*, 8:11677–11686, 2012.
- [86] J.B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, and F. Molino. Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 90:228303, Jun 2003.
- [87] P.T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford, 1991.
- [88] H. Nyquist. Certain topics in telegraph transmission theory. *Trans. AIEE*, 47, 1928.
- [89] M.O. Donnell. NMR blood flow imaging using multiecho , phase contrast sequences. *Medical Physics*, 12, 1985.
- [90] P.R. Moran. A flow velocity zeugmatographic interlace for NMR imaging in humans. *Magnetic Resonance Imaging*, 1:197–203, 1982.
- [91] G. Stokes. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, 9, 1851.

- [92] O. Reynolds. An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of the Law of Resistance in Parallel Channels. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 174(0):935–982, 1883.
- [93] L. Augsburger, M. Farhat, P. Reymond, E. Fonck, Z. Kulcsar, N. Stergiopoulos, and D.A. Rüfenacht. Effect of flow diverter porosity on intraaneurysmal blood flow. *Klinische Neuroradiologie*, 19(3):204–14, August 2009.
- [94] J. Perlo, E.V. Silletta, E. Danieli, G. Cattaneo, R.H. Acosta, B. Blümich, and F. Casanova. Desktop MRI as a promising tool for mapping intra-aneurysmal flow. *Magnetic Resonance Imaging*, 33(3):328–335, 2015.
- [95] K.F. Blurton and A.C. Riddiford. Shapes of practical rotating disc electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pages 457–464, 1965.
- [96] F. Opekar and P. Beran. Rotating disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 69(1):1 – 105, 1976.
- [97] B. Levich. The theory of concentration polarisation. *Discuss. Faraday Soc.*, 1:37–49, 1947.
- [98] Th. V. Kármán. Über laminare und turbulente reibung. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1(4):233–252, 1921.
- [99] W.G. Cochran. The flow due to a rotating disc. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 30:365–375, 7 1934.
- [100] 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.
- [101] V.G. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1962.
- [102] 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.
- [103] Mandin, Th. Pauporté, Ph. Fanouillère, and D. Lincot. Modelling and numerical simulation of hydrodynamical processes in a confined rotating electrode configuration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 565(2):159–173, 2004.
- [104] M. Carpinella, M.I. Velasco, E.V. Silletta, J.M. Ovejero, S.A. Dassie, and R.H. Acosta. Determination of flow patterns in a rotating disk electrode configuration by MRI. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 750:100–106, 2015.

- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] A.B. Tayler, M. Benning, A.J. Sederman, D.J. Holland, and L.F. Gladden. Ultrafast magnetic-resonance-imaging velocimetry of liquid-liquid systems: Overcoming chemical-shift artifacts using compressed sensing. *Phys. Rev. E*, 89:063009, Jun 2014.
- [109] 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.
- [110] C.D. Andereck, S.S. Liu, and H.L. Swinney. Flow regimes in a circular couette system with independently rotating cylinders. *Journal of Fluid Mechanics*, 164:155–183, 3 1986.
- [111] E.M. Lifshitz L.D. Landau. *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, 1959.
- [112] K. Kose. Nmr imaging of turbulent structure in a transitional pipe flow. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23(7):981, 1990.
- [113] K. Kose. Instantaneous flow-distribution measurements of the equilibrium turbulent region in a circular pipe using ultrafast nmr imaging. *Phys. Rev. A*, 44:2495–2504, Aug 1991.
- [114] 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.
- [115] 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.
- [116] L. Buljubasich, I. Prina, M. B. Franzoni, and R.H. Acosta. Discrimination of parahydrogen induced polarization signals with J - spectra acquisition in poorly hyperpolarized samples . *Microporous and Mesoporous Materials*, 205:21–23, 2014.
- [117] C.J. Turner and S.L. Patt. Artifacts in two-Dimensional NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, 85(3):492–505, 1989.

- [118] R. Freeman G. Bodenhausen and D. Turner. Suppression of artifacts in two-dimensional J spectra. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 27(3):511–514, 1977.
- [119] P.B. Kingsley. Product operators, coherence pathways, and phase cycling. part iii: phase cycling. *Concepts in Magnetic Resonance*, 7(3):167–192, 1995.