

Estudio y caracterización de sistemas porosos por Resonancia Magnética Nuclear

por

Leonel Garro Linck

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

Licenciado en Física
de la

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo de 2016
FaMAF- UNC

Director: Dra. María Belén Franzoni



Índice general

1. Introducción	1
2. Conceptos teóricos	5
2.1. Conceptos básicos de RMN	5
2.1.1. Interacciones externas de espín	5
2.2. FID: Free Induction Decay y espectros de RMN	6
2.3. Relajación	7
2.3.1. Relajación Longitudinal	8
2.3.2. Relajación Transversal	9
2.3.3. Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)	9
2.3.4. Relajación en sistemas porosos	10
2.3.5. Efecto de la temperatura en los tiempos de relajación	12
2.4. Distribución de tamaños de poro mediante DDIF	13
2.4.1. Eco estimulado	13
2.4.2. DDIF	14
2.4.3. Secuencia de pulsos	15
2.4.4. Elección del tiempo de codificación óptimo	17
2.4.5. Limitaciones de la secuencia DDIF	17
2.5. Transformada Inversa de Laplace	18
2.5.1. Regularización de Tikhonov	19
3. Experimental	21
3.1. Sistemas a estudiar	21
3.1.1. Sistema poroso patrón	21
3.1.2. Preparación de la muestra	21
3.2. Sistema polimérico poroso	22
3.2.1. Preparación de la muestra	23
3.3. Equipos de RMN	24
3.3.1. Campos magnéticos altos: Imán superconductor. 300MHz	25
3.3.2. Campos magnéticos medios	25
3.4. Experimentos de RMN en muestras patrón	27
3.4.1. FID y espectros	27
3.4.2. Distribución de tamaños de poro por CPMG	28

3.4.3.	DDIF: Determinación del tiempo de codificación	29
3.4.4.	DDIF: Determinación del tamaño de poros	31
3.4.5.	Efecto de la temperatura en los tiempos de relajación	33
3.5.	Muestra de polímero poroso	34
3.5.1.	Distribución de tamaños de poros por CPMG	34
3.5.2.	Determinación del tamaño de poros mediante DDIF	36
3.5.3.	Efecto de la temperatura en los tiempos de relajación	37
4.	Conclusiones	43
	Bibliografía	50

Índice de figuras

1.1. Técnicas de caracterización morfológica	2
2.1. FID.	7
2.2. Secuencia de pulsos Inversión-Recuperación.	8
2.3. Secuencia de pulsos de un espín eco.	9
2.4. Secuencia de pulsos CPMG para la determinación de T_2	10
2.5. Movimiento molecular en la superficie	13
2.6. Secuencia de pulsos del eco estimulado.	14
2.7. Secuencia de pulsos DDIF para obtener la distribución de tamaños de poro.	16
2.8. Transformada Inversa de Laplace.	20
3.1. Espectros en el preparado de muestra.	22
3.2. Monómeros utilizados en la síntesis.	23
3.3. Representación esquemática de la arquitectura jerárquica de poros.	24
3.4. Imán superconductor Bruker de 7 T (300 MHz para ^1H).	26
3.5. Imán permanente Varian de 1.4 T (60 MHz para ^1H).	26
3.6. Espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 utilizado para realizar los experimentos con control de temperatura.	27
3.7. Espectros de muestras patrón	28
3.8. Transformadas de Laplace en decaimiento por T_2	29
3.9. Tiempos de relajación transversal en función del diámetro	30
3.10. Variación de los tiempos t_e a t_d constante	31
3.11. Distribución de tamaño según DDIF	32
3.12. Tiempos de relajación transversal en función de T de agua libre	35
3.13. Tiempos de relajación transversal en función de T de muestra patrón B	36
3.14. Decaimiento por T_2 y TIL para muestra polimérica	37
3.15. Tiempos de relajación transversal en función del diámetro	38
3.16. Diametros de polímero poroso	38
3.17. Decaimiento por T_2 en función de la temperatura en muestra polimérica	39
3.18. Decaimiento por T_2 en función de la temperatura en muestra polimérica	40
3.19. Decaimiento por T_2 en función de la temperatura en muestra polimérica	41

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

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.

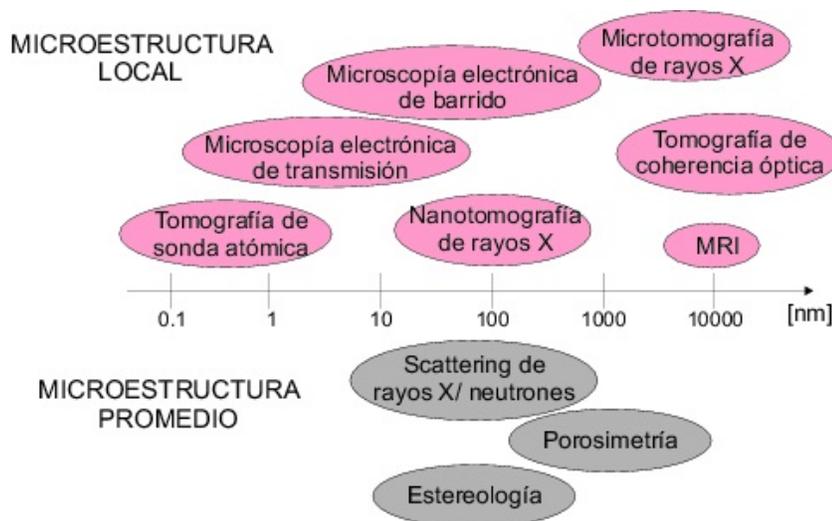


Figura 1.1: Técnicas de caracterización morfológica

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.

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 [4, 5]. Hoy en día se pueden preparar redes poliméricas porosas con una estructura

jerarquía de micro, meso y macro dominios espaciales [6, 7, 8]. 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 [9], inmovilización de enzimas [10], columnas HPLC [11], liberación de sustancias o adsorbentes [12], entre muchas otras. Su estructura porosa mejora la difusión de diferentes solutos a través de la red polimérica [13]. En la mayoría de los casos, la utilidad del sistema poroso es una función sensitiva del diámetro de los poros internos, su distribución [14] y morfología [15]. 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 [16].

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. 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 [17] 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 [18] 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 [19, 20, 21].

Como primera parte de este trabajo se prepararon muestras patrón utilizando esferas de vidrio de diámetro conocido, con el fin de lograr muestras porosas monodispersas en tamaño de poro. Con estas muestras se calibró la secuencia DDIF, que requiere de algunos cuidados especiales para asegurar la correcta interpretación de los datos. Estos experimentos se realizaron en un imán superconductor y en un imán de intensidad más débil con el fin de comparar las ventajas y desventajas de ambos para su aplicación en sistemas porosos. En las mismas muestras patrón se calibraron experimentos que permiten estudiar la variación de los tiempos de relajación en función de la temperatura. Estos experimentos son centrales para el aporte de este trabajo final.

En la segunda parte se trabajó con una red polimérica macroporosa sintetizada 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 [22]. 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 [23] y también se ha estudiado el desempeño en la adsorción de albúmina de suero bovino [24]. 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. Las propiedades estructurales de las muestras difieren del estado seco al mojado. El estudio en estado mojado es de suma importancia, trabajos de nuestro laboratorio en los que se desarrolla la técnica de RMN con ese fin lograron importantes resultados en la caracterización de estos sistemas [25]. Utilizando la secuencia DDIF se obtuvieron los tamaños de poros en estos sistemas [26], se estudió el proceso de evaporación del agua en los mismos, estudiando capa a capa lo que ocurre [27] y se caracterizó mediante la técnica de Field Cycling los procesos de relajación en los distintos sistemas porosos [25].

En este trabajo se realizaron experimentos en los que se estudiaron los tiempos de relajación en función de la temperatura. Estos experimentos dan información importante sobre los mecanismos de relajación del agua en las matrices porosas y la interacción del agua con las paredes de la matriz. Los experimentos realizados resultan complementarios con los recién introducidos [25], brindando información sobre las energías de activación involucradas en los procesos de relajación que no se pueden obtener de los experimentos con campo ciclado.

Capítulo 2

Conceptos teóricos

2.1. Conceptos básicos de RMN

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es un fenómeno físico que se basa en la interacción entre el momento angular intrínseco de los núcleos atómicos o momento de espín \vec{I} y el campo magnético externo. Cada núcleo con momento de espín no nulo posee un momento angular total \vec{J} relacionado con el momento magnético $\vec{\mu}$ de la forma:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$$

donde

$$\vec{J} = \hbar \vec{I}$$

y γ es la constante giromagnética única a cada tipo de átomo, por lo que resulta:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

2.1.1. Interacciones externas de espín

En ausencia de un campo magnético externo, los espines se encuentran orientados aleatoriamente y el momento magnético total es cero. Sin embargo, si se aplica un campo magnético estático \vec{B}_0 los momentos magnéticos de los núcleos tienden a alinearse con el campo, de manera de generar un momento magnético total neto $\vec{\mu}$.

Si se elige por convención la dirección del campo paralela al eje z, la energía de interacción del momento magnético $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ con un campo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ esta dada por

$$\hat{H} = -\gamma \hbar B_0 I_z,$$

siendo las energías asociadas

$$E_m = -m \hbar \gamma B_0,$$

donde m toma valores $|m| \leq I$. En particular para átomos con spin $I = 1/2$, como ser el átomo de hidrógeno, solo dos valores para m son posibles, dando lugar a dos niveles de energía distanciados entre sí en una cantidad $\Delta E = \gamma \hbar B_0$.

Esta expresión puede asociarse a una frecuencia ω_0 , conocida como frecuencia de Larmor, que se relaciona con el campo externo de la forma $\omega_0 = \gamma B_0$ y define la frecuencia de resonancia de un determinado átomo bajo 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 B_0 .

Macroscópicamente, el campo B_0 polariza la muestra siguiendo una distribución Boltzmann, induciendo una magnetización neta en la dirección del campo. Con el fin de obtener señal de RMN, es decir, para poder excitar a los espines fuera del equilibrio, es necesaria la aplicación de un campo magnético oscilante B_1 (campo de radiofrecuencia o rf) en el plano x-y, sintonizado a la frecuencia de resonancia de los espines. El Hamiltoniano debido a la interacción de radio frecuencia puede ser escrito como

$$H_{rf} \approx -\gamma \hbar B_1 [\cos(\omega t) I_x + \text{sen}(\omega t) I_y].$$

Con el fin de obtener una expresión independiente del tiempo para el Hamiltoniano total del sistema, se realiza una transformación de coordenadas, pasando del sistema de referencia del laboratorio a un sistema de referencia rotante. Este es un sistema que rota a frecuencia ω alrededor de la dirección del campo estático \vec{B}_0 .

2.2. 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 \vec{M}_0 , en equilibrio con el campo magnético en la dirección z , es rotada con la aplicación de un pulso de rf de amplitud B_1 y duración t_p a lo largo del eje y con un ángulo θ que se define como $\theta = \gamma B_1 t_p$. En el caso de una FID $\theta=90^\circ$, es decir la magnetización es volteada al plano xy . 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 , lo que induce una corriente en la bobina de RMN, la cual es amplificada y detectada por el espectrómetro.

La señal detectada puede ser expresada como

$$\begin{aligned} M_{x'}(t) &= M_0 \text{sen}(\theta) \cos(\Omega t) e^{-t/T_2^*} \\ M_{y'}(t) &= M_0 \text{sen}(\theta) \text{sen}(\Omega t) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde $\Omega = \omega - \omega_0$ es la variación de frecuencia y T_2^* es la constante de decaimiento total de la magnetización transversal. En la fig. 2.1 se muestra la secuencia de pulsos y se ejemplifica una señal FID.

La respuesta que se obtiene del espectrómetro es una señal en función del tiempo $s(t)$. El espectro de RMN $S(\omega)$ se obtiene aplicando una Transformada de Fourier (FT) a la señal en función del tiempo:

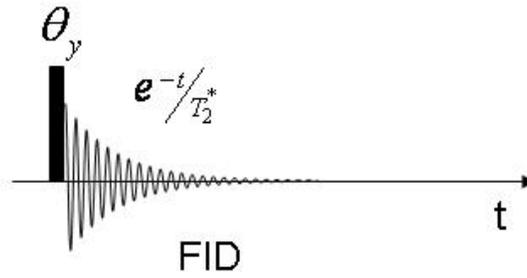


Figura 2.1: Secuencia de pulsos de RMN para detectar una FID. La señal detectada después del pulso de rf con un ángulo $\theta = 90^\circ$, decae con una función exponencial donde el tiempo de relajación se denota por T_2^* .

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.2)$$

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 DW, conocido como Bandwidth (BW). A su vez, la separación entre los puntos en el dominio de las frecuencias es $1/N\text{DW}$. 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:

$$s(n/N\text{DW}) = \sum_{-N/2}^{N/2-1} S(m\text{DW}) \exp(-i2\pi mn/N), \quad (2.3)$$

donde la señal FID adquirida en el tiempo es representada por $S(m\text{DW})$.

2.3. Relajación

Si el sistema es puesto en el campo magnético externo durante un cierto tiempo, alcanza un estado de equilibrio térmico. Esto implica que las poblaciones de los estados están dadas por la distribución de Boltzmann. Los pulsos de rf inducen transiciones entre los distintos niveles de energía, haciendo que las poblaciones se desvíen de sus valores de equilibrio. El proceso por el cual se recupera el estado de equilibrio mediante interacciones del sistema de espines con el ambiente térmico se conoce como *relajación longitudinal* o *proceso de relajación espín-red* y está caracterizado por un tiempo T_1 , mientras que la

relajación transversal, es decir la pérdida de coherencia en las fases debido a interacciones entre los mismo espines, se conoce como *relajación transversal* o *relajación espín-espín* caracterizada por un tiempo T_2 .

2.3.1. Relajación Longitudinal

En estado de equilibrio, el sistema de espines expuesto al campo estático \vec{B}_0 , determina una magnetización neta en la dirección del campo, que llamamos \vec{M}_0 . Si el sistema es perturbado mediante la aplicación de un pulso de rf, el tiempo característico que le toma a la magnetización en volver al estado M_0 se denomina tiempo de relajación longitudinal T_1 . Dicho tiempo de relajación puede ser medido, por ejemplo, por un experimento denominado Inversión-Recuperación. La secuencia de pulsos de rf está detallada en la figura 2.2. Se lleva la magnetización al eje $-z$ mediante un pulso de 180° a lo largo del eje x , y luego ésta comienza a volver a su valor de equilibrio durante un tiempo t . Finalmente, se observa la magnetización longitudinal resultante $M_z(t)$, rotando la misma al plano x - y mediante un pulso a lo largo del eje x de 90° .

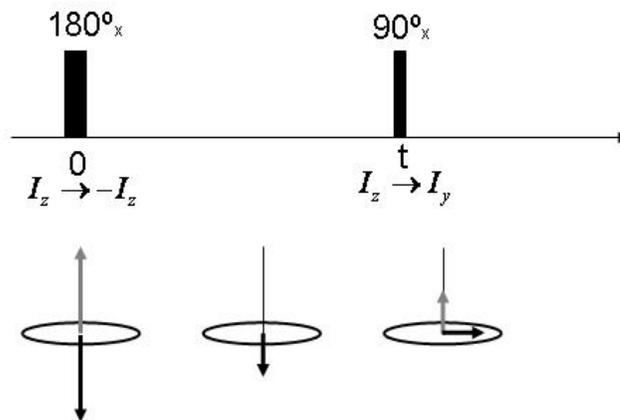


Figura 2.2: *Secuencia de pulsos Inversión-Recuperación. Los vectores grises representan la magnetización antes del pulso, mientras que los vectores negros indican la magnetización después del pulso.*

Repitiendo el mismo experimento para varios valores de tiempo t , la amplitud de la señal va a estar dada por:

$$M(t) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right)$$

Ajustando los datos experimentales con la expresión anterior se puede obtener un valor para el tiempo de relajación T_1 .

2.3.2. Relajación Transversal

La relajación espín-espín o relajación transversal tiene asociado un tiempo característico T_2 . Este es el proceso por el cual los espines nucleares pierden la coherencia en las fases debido a interacciones entre ellos mismos. Es por ello que también se conoce como relajación espín-espín. La secuencia del *eco de Hahn* [28] puede ser utilizada para medir el tiempo T_2 (Figura 2.3). Este eco está asociado con una inversión de las fases de los espines a un tiempo τ , la cual lleva a una reaparición de la señal al tiempo 2τ . El eco es generado por dos pulsos de rf separados por un tiempo τ . El primero es un pulso de 90° que rota la magnetización \vec{M} al eje y , originando una FID. Si luego de un tiempo τ se aplica un pulso de 180° que invierte las fases de los espines se genera un eco de la señal tiempo 2τ , la refocalización se da sobre el eje $-y$. La amplitud de la señal estará dada por la expresión:

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}}$$

Para poder obtener un valor de T_2 se debe realizar el experimento en función de τ y así ajustar los datos experimentales con la ecuación anterior.

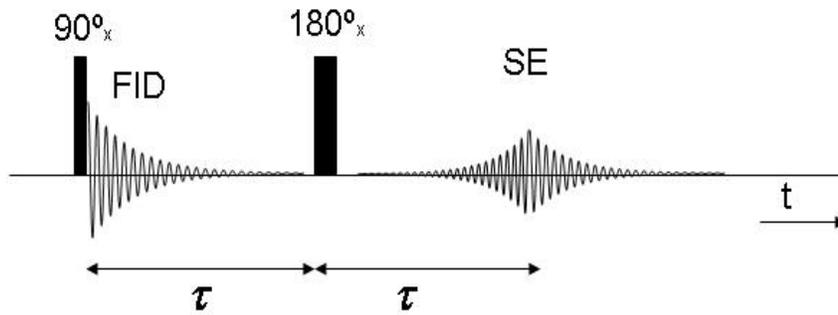


Figura 2.3: Secuencia de pulsos de un Eco de Espín, la cual refocaliza la magnetización al tiempo 2τ después del primer pulso.

2.3.3. Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)

La secuencia del eco de Espín requiere realizar múltiples experimentos incrementando la separación entre los pulsos de rf. Todo este proceso es muy lento, pues antes de hacer cada nueva medición debe esperarse un tiempo del orden de cinco veces T_1 para que el sistema relaje al equilibrio. Una variación al método del eco de Hann fue propuesta por H.Y. Carr y E.M. Purcell [29], que combina pulsos de 90° y 180° para medir el tiempo de relajación transversal T_2 a partir de un único tren de pulsos, es decir en un solo experimento.

Supongamos que al tiempo $t = 0$ aplicamos un pulso de $(\frac{\pi}{2})_x$, como ya sabemos este pulso rota la magnetización al plano $+y$. Luego, a $t = \tau$ damos un pulso de $(\pi)_x$ tendremos

un eco formado cuando $t = 2\tau$ con la magnetización en el eje $-y$. Si aplicamos un pulso $(\pi)_x$ al tiempo $t = 3\tau$, tendremos un nuevo eco en $t = 4\tau$ con la magnetización en el eje y . De esta forma continuamos aplicando pulsos de $(\pi)_x$ cada $(2n + 1)\tau$ y se formarán ecos cada $(2n + 2)\tau$ con la magnetización en $-y$ para n pares y en y para n impares. Como las componentes de la magnetización en el plano xy decaen exponencialmente con constante temporal T_2 , de la misma forma va a decaer esta secuencia de ecos. (ver figura 2.4)

Una variante de esta secuencia es la secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG) [30], donde se cambia la fase de los pulsos de 180° , por pulsos 180_y , en la dirección y . Esto hace que la refocalización se de siempre sobre el eje y .

Debido a la relajación espín-espín, la amplitud del eco al tiempo $t = 2n\tau$ estará dada por:

$$M(2n\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2n\tau}{T_2}\right)$$

donde M_0 es el módulo de la magnetización de equilibrio y $n=1,2,3..$

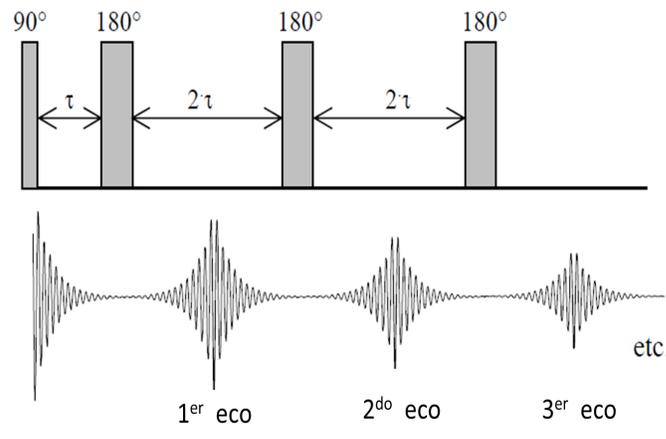


Figura 2.4: Secuencia de pulsos CPMG para la determinación de T_2

2.3.4. Relajación en sistemas porosos

El análisis de los tiempos de relajación longitudinal y transversal de líquidos contenidos en muestras porosas es de gran utilidad para conseguir información sobre la configuración de los poros de las mismas. Cuando se estudia la relajación del líquido contenido en un poro producida por la interacción con la superficie del mismo se tiene una relación entre los tiempos característicos T_1 entre una capa superficial de grosor ϵ (T_{1S}) y el tiempo característico del *bulk* (T_{1B}). Analizando la solución de la ecuación de difusión con relajación [31] a tiempos largos y bajo la condición de intercambio rápido, es decir para

$t \gg T_{1S} \gg \frac{1}{W}$ (donde W es la tasa de intercambio entre moléculas en la capa ϵ de la superficie y el *bulk*), se tiene:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{1}{\frac{a}{\alpha\rho} + \frac{a^2}{2\alpha D}} \quad (2.4)$$

donde a es la dimensión característica del poro modelo y $\alpha = 1, 2$ ó 3 es el factor de forma geométrica para poros planares, cilíndricos o esféricos respectivamente. La eficiencia de la relajación superficial es calificada por $\rho = \frac{\epsilon}{T_{1S}}$ y D es el coeficiente de difusión dentro del poro. La expresión para la relajación spin-spin es similar, intercambiando los índices 1 por 2. Cuando $\frac{\rho_{1,2} a}{2D} \gg 1$ la relajación es limitada por la difusión y la ecuación 2.4 se simplifica a

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \frac{2\alpha D}{a^2} \quad (2.5)$$

Por otro lado, cuando $\frac{\rho_{1,2} a}{2D} \ll 1$ la relajación es limitada por la superficie, quedandonos la ecuación 2.6

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \frac{\alpha\rho_{1,2}D}{a} \quad (2.6)$$

Las ecuaciones 2.5 y 2.6 nos dan una relación directa de los tiempos de relajación característicos con el diámetro de los poros, siendo estos cuadráticos con a si se encuentra en un régimen limitado por la difusión o lineal con respecto a a de estar en un régimen limitado por la superficie.

Bajo la suposición de que los poros pueden considerarse esféricos y que el diámetro del poro está dado por $d_{pore} = 2a$ la relación 2.5 se convierte en:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} + \frac{24D}{d_{pore}^2} \approx \frac{24D}{d_{pore}^2} \quad (2.7)$$

mientras que bajo estas mismas consideraciones, la ecuación 2.6 queda

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \frac{6\rho_{1,2}D}{d_{pore}} \quad (2.8)$$

De esta forma haciendo mediciones de los tiempos de relajación se puede tener una aproximación a la distribución de tamaños de poros.

Todas las muestras estudiadas en este trabajo fueron sometidas a experimentos de relajación transversal por medio de CPMG ya que resulta de mucha utilidad como primera aproximación a la distribución de poros en las muestras, para lo cual fue necesario analizar las señales con transformadas inversas de Laplace debido a los múltiples decaimientos exponenciales presentes en la señal correspondientes a los diversos tamaños de poros.

2.3.5. Efecto de la temperatura en los tiempos de relajación

En la literatura se encuentran disponibles muchos estudios de sistemas porosos a temperatura ambiente, pero resulta de gran importancia estudiar la dinámica de líquidos contenidos en poros a diferentes temperaturas ya que en la naturaleza se observan fenómenos en esas condiciones [32], [33], [34].

Para estudiar la dinámica molecular de estos medios es fundamental contemplar el intercambio entre las moléculas dentro de los poros y las moléculas sobre la superficie, sabiendo que los tiempos de relajación están relacionados por la ecuación 2.9.

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad (2.9)$$

Donde $T_{1,2B}$ es el tiempo de relajación del *Bulk* (en este trabajo agua libre) y $\rho_{1,2}$ es la relaxatividad transversal superficial.

Para modelar el comportamiento de una molécula en la superficie se considera un gran número de protones (I) difundiendo en un poro con densidad superficial σ_S de impurezas paramagnéticas de spin (S) y se tienen las siguientes consideraciones:

- El intercambio bifásico rápido entre las moléculas de la superficie y el *bulk* (en medios macroporosos donde la relación $\frac{S}{V}$ es muy pequeña) aumenta drásticamente la contribución superficial en la ecuación anterior.
- La principal contribución de la relajación de los protones está dada por el movimiento dos dimensional de las moléculas sobre la superficie del poro cerca de los fuentes fijas de relajación S .
- Los numerosos reencuentros moleculares dos dimensionales $I - S$ son responsables de la tasa de relajación de spin longitudinal y transversal.
- El tiempo de residencia del líquido estudiado en la superficie del poro depende de la existencia de potenciales enlaces químicos con grupos superficiales específicos.
- En la teoría se introducen dos tiempos de correlación. El tiempo de correlación traslacional τ_m asociado a saltos moleculares individuales en la superficie. El tiempo de residencia superficial τ_s es delimitado por la desorción molecular.

En la fig. 2.5 se puede ver un esquema del movimiento de una molécula en la superficie.

Con esas consideraciones se llega a una expresión para la relajación longitudinal superficial a bajas frecuencias:

$$\rho(\omega_I, T) = \alpha \tau_m \ln \frac{1 + \omega_I^2 \tau_m^2}{\left(\frac{\tau_m}{\tau_s}\right)^2 + \omega_I^2 \tau_m^2} \quad (2.10)$$

con

$$\alpha = \frac{N_S \pi \sigma_S}{N 20 \delta^4} (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \quad (2.11)$$

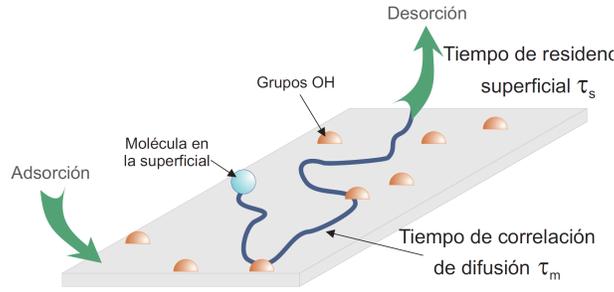


Figura 2.5: En el esquema se muestra el movimiento de una molécula adsorbida sobre la superficie del poro. Una molécula se mueve a través de la superficie entre los sitios de adsorción a una tasa determinada por τ_m . Luego desorbe en el líquido a un tiempo τ_s

donde $\frac{N_s}{N}$ es la relación entre el número de moléculas de líquido en la superficie y en el volumen respectivamente, δ es la distancia entre los spines I y S.

Y si nos focalizamos en la dependencia con la temperatura de la relaxitividad superficial, ella viene de la ley de Arrhenius de los tiempos de correlación.

$$\tau_m(T) = \tau_{m0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Donde $\Delta E = E_m - E_s$ es la energía de adsorción efectiva describiendo el movimiento traslacional superficial, R es la constante de los gases y T la temperatura. E_m es la energía asociada a los saltos moleculares difusivos individuales. E_s es la energía de adsorción asociada a la interacción superficial. Cuando $\Delta E > 0$ se obtiene una dependencia con la temperatura 'normal', es decir que ρ crece cuando T decrece, y al contrario, cuando $\Delta E < 0$ se espera un comportamiento anómalo de la dependencia con la temperatura, donde ρ crece con la temperatura. En el caso de la relaxitividad superficial transversal ρ_2 la dependencia con la temperatura es similar pero la dependencia con la frecuencia es mas débil.

$$\rho_2(T) \propto \alpha \tau_m(T) \quad (2.13)$$

2.4. Distribución de tamaños de poro mediante DDIF

2.4.1. Eco estimulado

Un eco estimulado es formado luego de la aplicación de tres pulsos secuenciales de 90° . Como se puede ver en la Fig. 2.6, la magnetización es perturbada del equilibrio con un pulso de excitación de 90° después del cual la magnetización se desfasa 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 desfasado. Como se vio en la discusión acerca del eco de hahn, durante el tiempo τ la magnetización se desfasa 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. 2.6, 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 $I_z \text{sen}(\phi)$ y se conoce como codificación seno. Si los primeros dos pulsos son aplicados en x la componente que se almacena es $I_z \text{cos}(\phi)$ y es llamada codificación coseno. En este trabajo se ha utilizado la codificación seno ya que se ha demostrado que proporciona más información [35]. 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 desfasaje 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*.

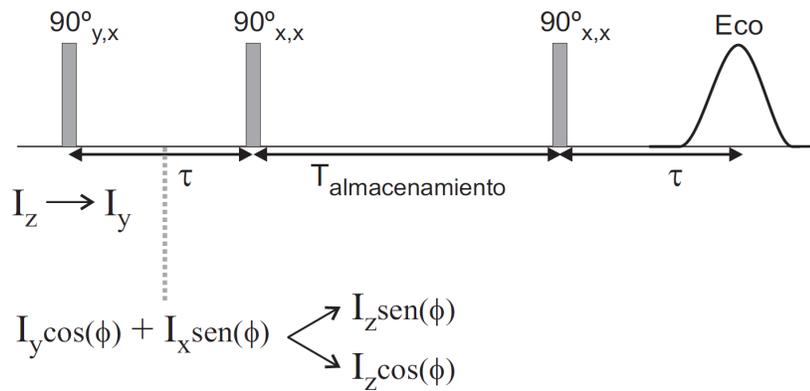


Figura 2.6: Secuencia de pulsos eco estimulado. La magnetización es perturbada del equilibrio con un pulso de excitación, después del cual la magnetización desfasa en el plano transversal debido a las inhomogeneidades. Con la aplicación de un pulso de 90° , una componente de la magnetización es almacenada 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.

2.4.2. 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 [17], 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.

2.4.3. Secuencia de pulsos

El experimento DDIF para obtener el tamaño de poro en un sistema poroso utiliza el eco estimulado, como puede verse en la Fig. 2.7a. 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,

$$\Phi = \gamma B_z^i t_e. \quad (2.14)$$

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.

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:

$$E(t_d) = E_0 \exp\left(-\frac{1}{3}\gamma^2 G^2 D t_d^3\right) \quad (2.15)$$

Siendo D el coeficiente de difusión. 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 sustraer el efecto de la relajación espín-red la secuencia utilizada es la que se muestra en la Fig. 2.7b 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.

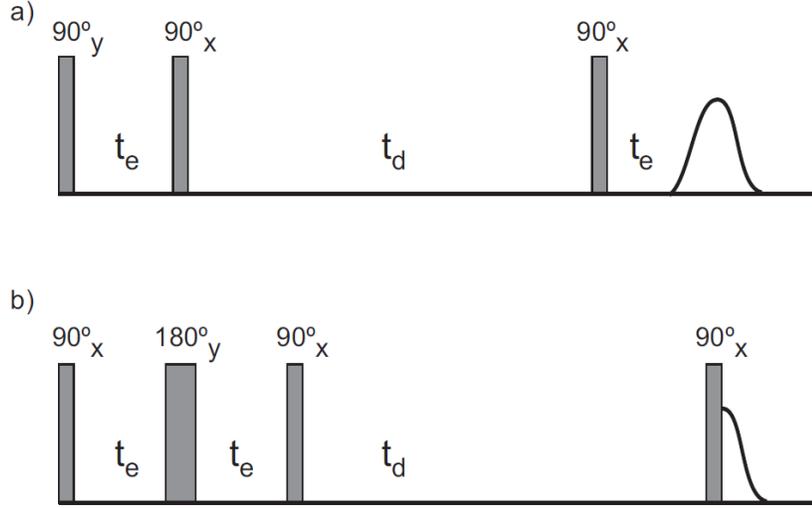


Figura 2.7: Secuencia de pulsos DDIF para obtener la distribución de tamaños de poro. a) Eco estimulado y b) referencia para sustraer el efecto del decaimiento debido a T_1 .

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 [36]. Una vez obtenida la curva a partir de una Transformada inversa de Laplace, los tiempos de decaimiento característicos pueden ser extraídos y el tamaño de poro se obtiene utilizando la siguiente relación:

$$d = \pi \sqrt{D\tau}, \quad (2.16)$$

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.

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

2.4.4. Elección del tiempo de codificación óptimo

La elección del tiempo de codificación óptimo (t_e) ha sido previamente estudiada [37]. La difusión de la magnetización nuclear de espín longitudinal M está gobernada por la ecuación de Torrey-Bloch [31]:

$$\frac{\partial}{\partial t} m(r, t) = D \Delta^2 m(r, t) - \mu m(r, t), \quad (2.17)$$

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:

$$m(r, t) = e^{-\mu t} \sum_{n=0}^{n=\infty} \alpha_n \phi_n(r) e^{-t/\tau_n} \quad (2.18)$$

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:

$$a_n = \int \phi_n(r) \text{sen}(\gamma B_z^i t_e) dr \quad (2.19)$$

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

$$a_n \propto \alpha \propto t_e. \quad (2.20)$$

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.

2.4.5. 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 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 este trabajo, $D = 2.6 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ [38] 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.

2.5. 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 a la relación señal-ruido de los datos medidos.

La forma analítica de la TIL es una integral de contorno en el plano complejo [39]:

$$f(R) = \mathcal{L}^{-1}\{S(t)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} S(t) \exp(RT) dt, \quad (2.21)$$

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 [40] de la forma:

$$S(t) = \int_a^b K(t, R)f(R)dR \quad (2.22)$$

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:

$$S(t_i) = \sum_{j=1}^M K(t_i, R_j)f(R_j) \quad (2.23)$$

o matricialmente más compacto:

$$\underline{S} = \underline{K}f. \quad (2.24)$$

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

2.5.1. Regularización de Tikhonov

Supongamos que se desea atacar el problema utilizando cuadrados mínimos para encontrar la solución f . Entonces la cantidad que se quiere minimizar es $\|\underline{K}f - \underline{S}\|^2$. La regularización de Tikhonov [18] suma el término $\underline{\Gamma}f$ en el proceso de minimización donde el residual a minimizar ahora es $\|\underline{K}f - \underline{S}\|^2 + \alpha^2\|\underline{\Gamma}f\|^2$, donde 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 utilizado durante este trabajo. 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 $\chi^2 = \sum_i^N \sum_j^M (S_i - \exp(-t_i R_j) f_i)^2$. La curva típica que se obtiene para χ^2 en función de α^{-2} es la que se muestra en la Fig. 2.8a, 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. 2.8b se ve un decaimiento multiexponencial y en el panel c, se observa la distribución obtenida. En este trabajo 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.

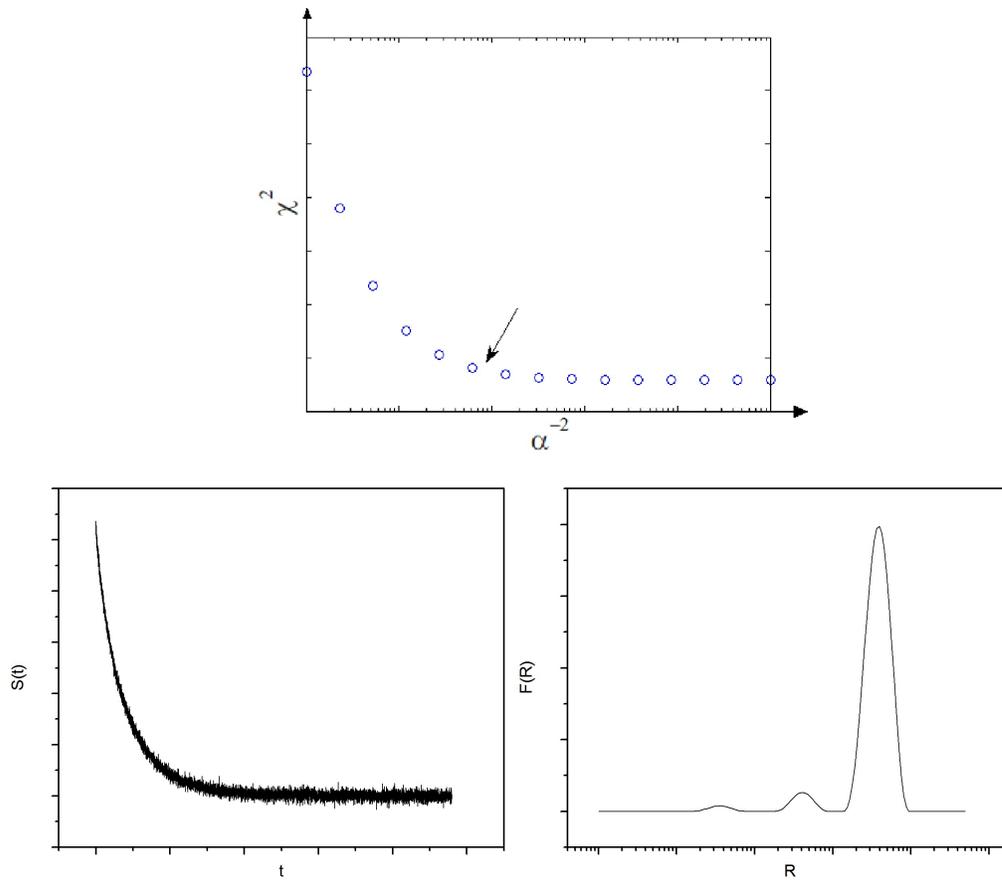


Figura 2.8: a) Ajuste del parámetro de regularización α^2 que minimiza χ^2 donde la flecha indica el valor elegido. b) y c) muestran la señal adquirida en el dominio del tiempo $S(t)$ y el espectro resultante de los tiempos característicos $f(R)$ respectivamente.

Capítulo 3

Experimental

3.1. Sistemas a estudiar

3.1.1. Sistema poroso patrón

Siendo el principal objetivo de nuestro trabajo el estudio de técnicas de RMN para la caracterización de poros, resultó conveniente preparar muestras patrón de características conocidas, a las que se puedan controlar principalmente la distribución y tamaño de poros en la misma. Con ese fin procedimos al preparado de tres muestras formadas por microesferas de vidrio inmersas en agua destilada. Las esferas de vidrio son producidas por la empresa SIGMA-ALDRICH la cual asegura una distribución de diámetros de $\leq 106 \mu m$; $150-212 \mu m$; $212-300 \mu m$, a lo largo del trabajo las llamaremos A, B y C respectivamente. Con estas especificaciones se buscó asegurar que en cada muestra se formara una distribución porosa cuya distribución de tamaños sea uniforme.

3.1.2. Preparación de la muestra

No sólo los componentes de la muestra interfieren en el tamaño y forma de los poros de la misma, sino que los métodos utilizados en la preparación cumplen un rol fundamental en ello. Por eso, y para garantizar homogeneidad en las sucesivas muestras preparadas, se diagramó el procedimiento detallado a continuación. Se colocaron 0,09 gr de muestra en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo, se agregó agua destilada hasta el nivel de las esferas y se llevó la muestra a un sonicador de baño BRANSON 3210 en donde se buscó quitar el aire depositado entre las esferas con la función degasificadora del aparato durante 30 min. A continuación se sometió la muestra a 30 min mas de sonicación para favorecer un ordenamiento compacto de las esferas. Luego de estos procesos se observó una capa de agua excedente por sobre la superficie de esferas lo que indica un ordenamiento mas compacto de la muestra respecto de la configuración original. El agua superficial excedente se quitó con la ayuda de papel absorbente. 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. Para estudiar los cambios en la muestra después de la utilización del sonicador de baño, se realizaron experimentos de RMN antes y después de someter la muestra al proceso, analizando el espectro de protones del agua en la muestra. Se observó un notable cambio entre ambos experimentos como se muestra en la Fig. 3.1, el cual es atribuido a que efectivamente el ordenamiento de las esferas es más compacto después de la sonicación quedando agua libre por sobre la muestra, y es la ausencia de esta agua libre lo que se aprecia como diferencia en los espectros.

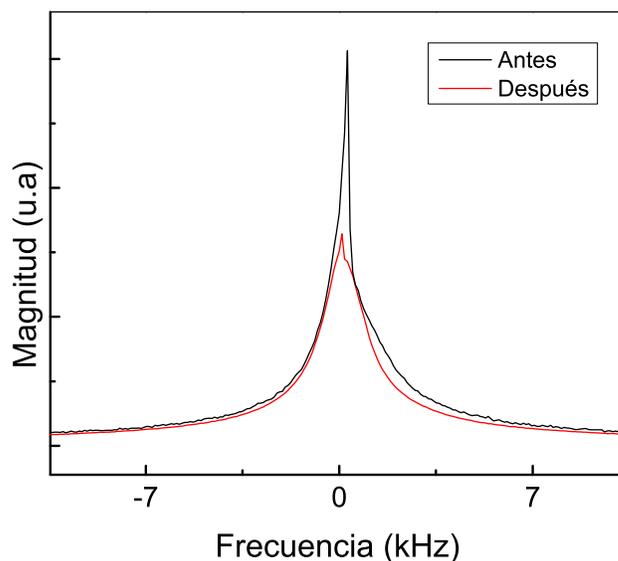


Figura 3.1: Espectros para la muestra B antes y después del proceso de sonicación y secado realizados en un imán superconductor de 7T cuya frecuencia para ^1H es 300 MHz. Se observa que la parte más angosta de la línea que corresponde al agua suelta fue removida del espectro con la sonicación y secado.

3.2. Sistema polimérico poroso

En este trabajo se utilizó una red polimérica macroporosa sintetizada 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). 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 [23]

3.2.1. Preparación de la muestra

Partículas de polímero de etilenglicol dimetilacrilato y 2-hidroxiethyl metacrilato [poly (EGDMA-co-HEMA)] fueron sintetizadas por polimerización en suspensión como se ha descrito en un trabajo previo [22]; el esquema de los monómeros utilizados puede verse en la Fig. 3.2. 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 este trabajo estudiaremos la muestra con un 33 % de entrecruzante. 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. 3.3.

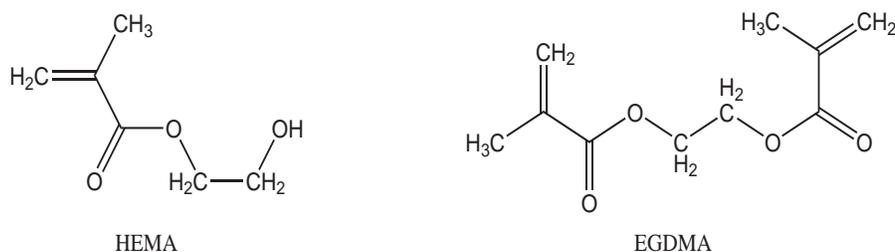


Figura 3.2: Representación esquemática de los monómeros utilizados para la síntesis de las redes. El monómero EGDMA actúa como entrecruzante.

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 probablemente está adsorbida o en contacto con las cadenas poliméricas. Esta contribución será denominada P_1 . Las cavidades entre las microsferas 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_3 . Todas estas cavidades corresponden al estado seco de la matriz; si se las pone en contacto con un líquido polar éstas van a

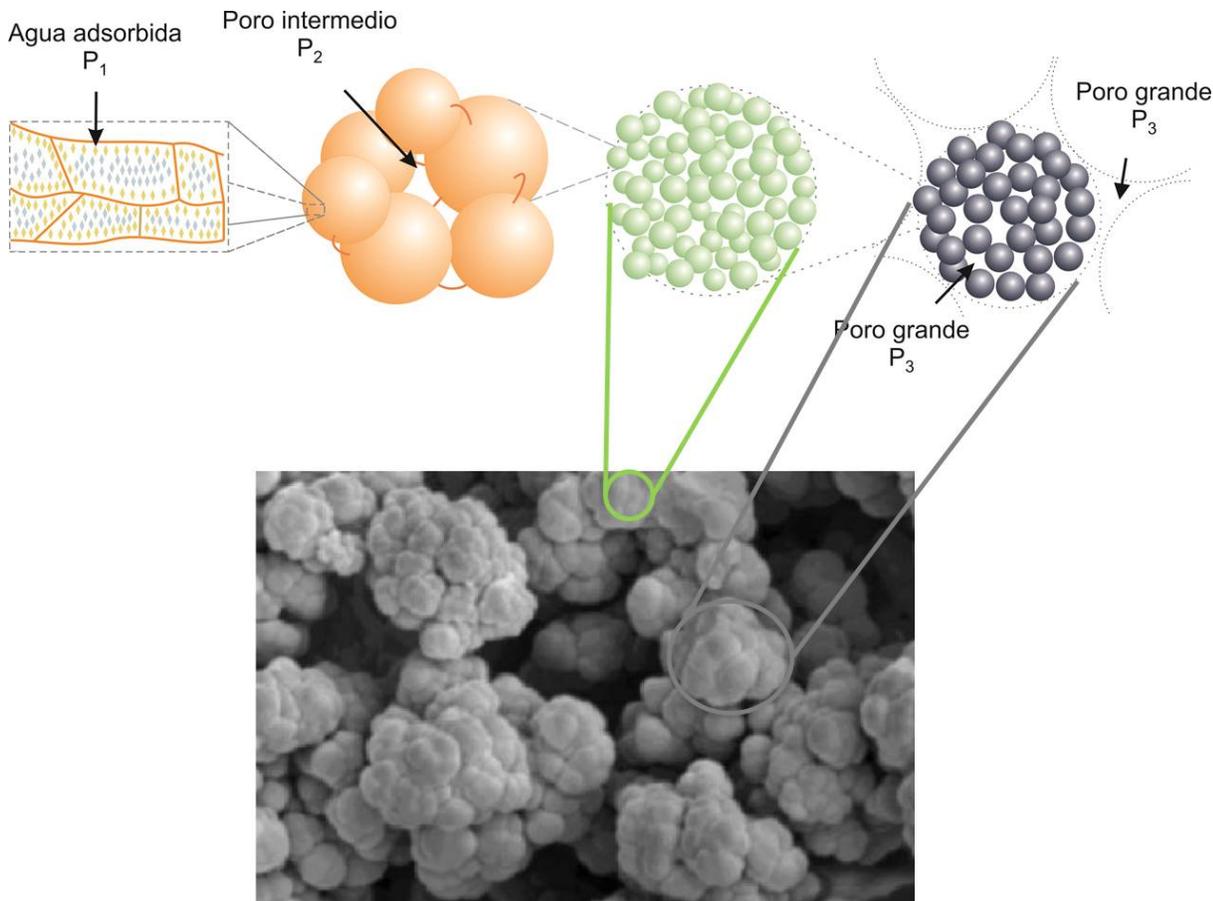


Figura 3.3: Representación esquemática de la arquitectura jerárquica de poros. Diferentes cavidades surgen debido a la aglomeración de las microesferas.

cambiar su forma y tamaño como ya fue estudiado anteriormente [41].

Para realizar las mediciones pertinentes a este trabajo se hidrató el polímero dejándolo sumergido en agua durante 24h, luego fue colocado en un portamuestra de 7 mm con la ayuda de una espátula. La presión ejercida en el envasado fue tenida en cuenta ya que los polímeros son blandos y si se ejerce mucha presión durante el envasado se puede alterar la morfología de los poros. Finalmente se quitó el agua excedente con un papel absorbente y se tapó para evitar la evaporación.

3.3. Equipos de RMN

A lo largo de este trabajo se utilizaron distintos equipos de RMN según las necesidades de cada experiencia. A continuación se detallarán los aspectos más importantes de cada uno de ellos.

3.3.1. Campos magnéticos altos: Imán superconductor. 300MHz

Para hacer un análisis exhaustivo sobre los parámetros que intervienen en los experimentos con la secuencia DDIF se realizaron experimentos a CAMPO MEDIO Y CAMPO ALTO. Estos últimos llevados a cabo en un imán superconductor. Una de las ventajas de utilizar este imán es que por su mayor intensidad de campo magnético se obtiene mayor señal y resolución. 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 este trabajo fueron llevados a cabo en un imán Bruker con un campo de 7.05 T (que corresponde a una frecuencia de ^1H de 300 MHz,) operado con una consola Kea2 (Magritek GmbH) Fig. 3.4 Los pulsos de 90° utilizados en este trabajo tienen una duración de $250\mu\text{s}$.

3.3.2. Campos magnéticos medios

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.

60MHz. Los experimentos realizados sobre las muestras patrón se efectuaron en un imán permanente de 1,4T (Varian EM360) utilizando un espectrómetro Kea2 de Magritek operando a 60 MHz. La duración de los pulsos utilizados en este trabajo fue $t_p = 16 \mu\text{s}$ variando las atenuaciones para lograr los pulsos deseados.

20MHz. También se utilizó un espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T (frecuencia de Larmor de protones de 19.9 MHz), equipo que consta de un imán permanente con temperatura de estabilización de $38.000 \pm 0,001^\circ\text{C}$ (figura 3.6). La forma de detección del espectrómetro es de dos canales en cuadratura, es decir, adquiere la señal real e imaginaria (a lo largo del eje 'x' y del eje 'y' del sistema rotante respectivamente).



Figura 3.4: a) *Imán superconductor Bruker de 7 T (300 MHz para ^1H).*



Figura 3.5: *Imán permanente Varian de 1.4 T (60 MHz para ^1H) con la consola Kea2 de Magritek.*

La duración del pulso de 90° es de $2.32 \mu\text{s}$ con un tiempo muerto de $18\mu\text{s}$.



Figura 3.6: *Espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 utilizado para realizar los experimentos con control de temperatura.*

En la utilización de este equipo se realizó un control de temperatura mediante una unidad Bruker-VT3000. Para lograr la temperatura deseada, se hace fluir una corriente de gas alrededor del portamuestra. Este gas ha pasado previamente por una resistencia eléctrica, cuya potencia es regulada por el control de temperatura para obtener la temperatura deseada. El equipo tiene una precisión de 0.1°C para el control de temperatura. En este trabajo se usó nitrógeno líquido (N_2), para alcanzar temperaturas mayores a los 50°C .

3.4. Experimentos de RMN en muestras patrón

3.4.1. FID y espectros

En un primer acercamiento a las muestras analizadas en este trabajo, se realizaron experimentos de un pulso sobre las mismas para luego analizar la FID y los espectros de frecuencia de los respectivos decaimientos. En el imán permanente de 1.4 T se realizaron experimentos de 1 pulso sobre las muestras A, B y C trabajando en condición de resonancia y mediante transformada de Fourier se analizaron los espectros de las mismas. Como se observa en la Fig. 3.7 las intensidades de los espectros son directamente proporcionales a los diámetros de las esferas presentes en la muestra ya que ésta está relacionada con el tamaño de los poros formados, es decir, por la cantidad de agua medida.

Experimental

Los experimentos fueron realizados en el imán permanente de 1.4 T . Los pulsos de 90° en estos experimentos tienen una duración de $t_p = 16 \mu\text{s}$ con una atenuación de -34 dB

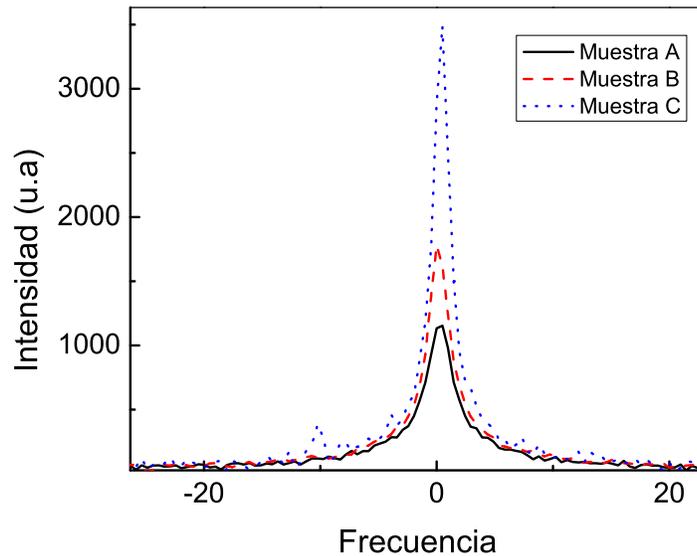


Figura 3.7: Espectros de las tres muestras patrón. Se puede verificar que a tamaños de poros más grande se obtiene mas señal de RMN

3.4.2. Distribución de tamaños de poro por CPMG

Como se explicó en el capítulo 2, el conocimiento del tiempo de decaimiento T_2 nos brinda información sobre la distribución de tamaños de poros presentes en la muestra. Se realizaron mediciones del tiempo de relajación transversal a cada muestra patrón y los decaimientos fueron sometidos a análisis mediante la transformada inversa de Laplace con el fin de tener un resultado cualitativo de la cantidad de tamaños de poros en las muestra. Al ser muestras realizadas con esferas de igual tamaño se esperaba obtener distribuciones de poros monodispersas en cada muestra.

Los análisis para las tres muestras mostraron la presencia de un solo tamaño de poro dominante, los tiempos característicos T_2 se observan en el panel derecho de la figura 3.8.

Un análisis que nos posibilita el conocimiento de los tiempos de relajación transversal es relacionar estos tiempos con los tamaños de los poros como se explica en la sección 2.3.4 para conocer el régimen de relajación en el cual se encuentra nuestro sistema. Se observa en la figura 3.9 la relación de los tamaños de los poros y los tiempos de relajación T_2 . Aún teniendo pocos tamaños de poros para realizar el análisis se puede ver que el comportamiento tiene tendencia lineal lo que indicaría que el sistema se encuentra en un régimen limitado por la superficie, hecho que se confirmará más adelante en este trabajo con análisis más exhaustivos.

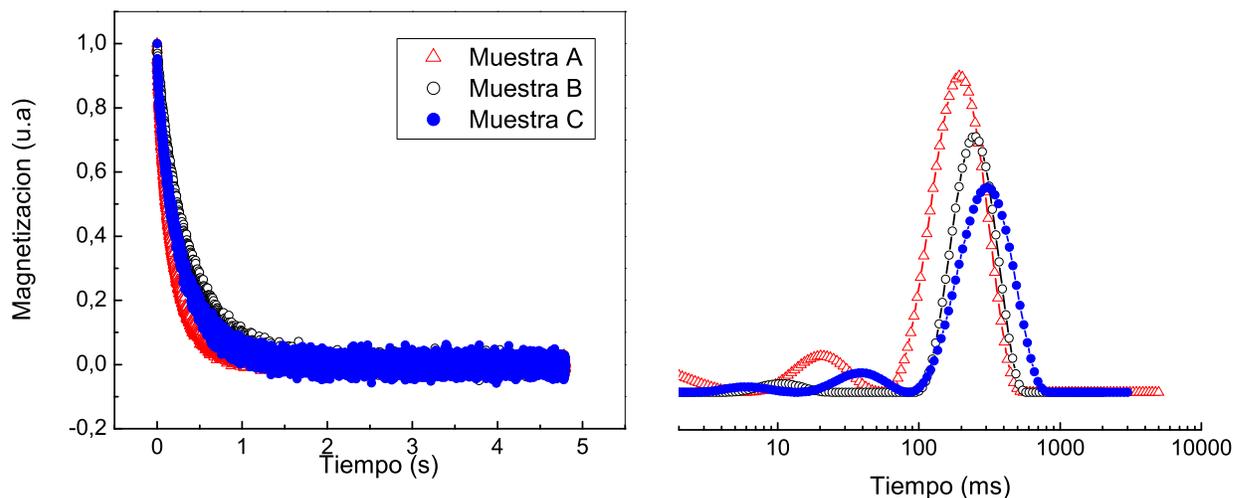


Figura 3.8: *Decaimientos por T_2 de las tres muestras patrón y sus respectivas transformadas inversas de Laplace.*

Experimental

Los datos adquiridos con la secuencia CPMG para las muestras patrón fueron llevados a cabo en un imán permanente de 1.4 T. El decaimiento de la magnetización se adquiere promediando 8 puntos en el máximo del eco separados por un tiempo $DW = 5 \mu s$, lo que resulta en una adquisición de $40 \mu s$ por cada eco. De esos 8 puntos se calcula un promedio y ese valor es asignado al eco correspondiente. El tiempo de eco es $t_E = 500 \mu s$ y se adquirieron 8000 ecos. La señal se promedió utilizando 8 adquisiciones y con un tiempo entre experimentos $RD = 5 s$.

3.4.3. DDIF: Determinación del tiempo de codificación

Como se mencionó en el capítulo 2, la elección del tiempo de codificación exige un estudio meticuloso ya que es de suma importancia a la hora de determinar tamaños de poros que se trabaje en el régimen de codificación débil. Una experiencia para asegurarse la permanencia en este régimen es realizar experimentos con la secuencia DDIF variando el tiempo de codificación t_e (figura 2.7). Las intensidades de los espectros en función de este tiempo deben comportarse de manera lineal si se encuentra en el régimen de codificación débil. Se realizaron experimentos utilizando la secuencia DDIF en el imán permanente de

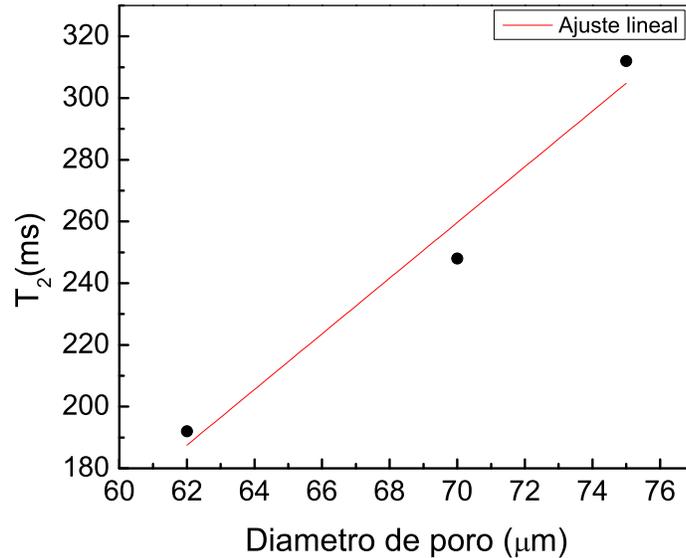


Figura 3.9: *Tiempos de relajación en función de los diámetros de los poros calculados mediante la implementación de la secuencia DDIF*

1,4 T sobre las muestras patrón A, B y C, variando el tiempo de codificación desde 100 μs hasta 1200 μs haciendo variaciones de a 100 μs , y para cada uno de estos tiempos t_e se varió el tiempo de difusión t_d de 500 μs hasta 2500 μs haciendo 60 pasos distribuidos logarítmicamente en ese intervalo. El análisis se realizó sobre un tiempo t_d fijo variando los t_e en todo el rango estudiado, así se consiguen las curvas que se muestran en la fig. 3.10 que muestra la intensidad de la señal para un t_d de 180 μs . Se obtuvo el comportamiento lineal correspondiente al rango de codificación débil, el cual varía según la muestra estudiada, siendo este más corto cuanto más pequeñas son las esferas de las muestras (poros más pequeños). Si nos limitamos al rango más acotado de las tres (muestra A), el tiempo de decodificación adecuado también funcionaría para las dos restantes. Es decir que se puede determinar un valor de t_e que corresponda a codificación débil para las tres muestras. Como se muestra en la figura 3.10 el rango de los tiempos de codificación que asegura el régimen de codificación débil a 60 MHz es $t_e < 600 \mu\text{s}$.

También se realizó el experimento en un imán superconductor de 7T cuya frecuencia para ^1H es 300 MHz utilizando los mismos rangos de t_e y t_d y se observó que en este caso el régimen de codificación débil se encuentra para valores de t_e más cortos como se observa en el recuadro de la figura 3.10 donde se aprecia que el rango de tiempos de codificación para este equipo es $t_e < 200 \mu\text{s}$. En la figura se marcaron las zonas donde la codificación se mantiene en régimen débil para cada campo. Esto ocurre debido a que a campo más alto los gradientes internos son mayores.

Este resultado fue muy importante porque a partir de él se tomó la decisión de utilizar

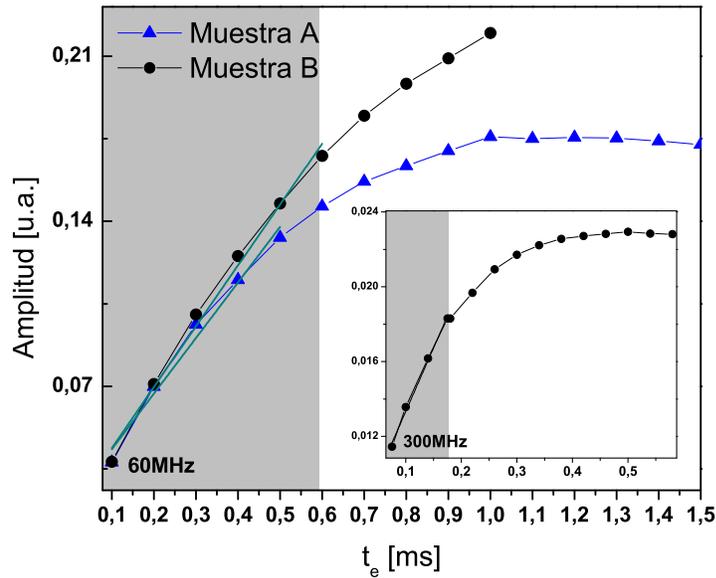


Figura 3.10: Variación de los tiempos t_e a un $t_d = 180\mu s$ para las muestras B y C medido en imán de $1,4T$. La región donde el ajuste lineal de los datos es bueno define el régimen de codificación lineal. En el recuadro se muestra el mismo experimento para la muestra B realizado en el imán de $7T$. Se observa un régimen de codificación débil para valores de t_e más pequeños. El área sombreada define la región lineal para cada uno de los campos magnéticos B_0 .

un equipo de RMN de campo bajo para el resto de los experimentos realizados. Por ello, las experiencias sobre las muestras de polímeros porosos fueron realizadas en un BRUKER MINISPEC mq 20.

El tiempo de codificación utilizado para el resto de las mediciones siempre se eligió menor a $600\mu s$.

3.4.4. DDIF: Determinación del tamaño de poros

Como se estudió en el capítulo 2, se puede inferir el tamaño de poros de una muestra a través de la implementación de la secuencia DDIF mediante la fórmula 2.16. Con el fin de corroborar que la secuencia funcione para distintos tamaños de poros con el tiempo de codificación elegido se realizaron las respectivas mediciones de las señales $E(t_d)$ y $R(t_d)$ en las muestras A, B y C. Para el cálculo del coeficiente a_0 se comparó las señales $E(t_d)$ y $R(t_d)$ para t_d grandes, es decir cuando ambas curvas son paralelas (utilizando escala logarítmica) como se muestra en la figura 3.11a y se realizó el cociente E/R para luego obtener el decaimiento dado por $E-a_0R$ al cual se le realizó una transformada inversa de Laplace. Se muestra en la fig. 3.11b la distribución de diámetros para las tres muestras obtenidas aplicando la ecuación 2.16.

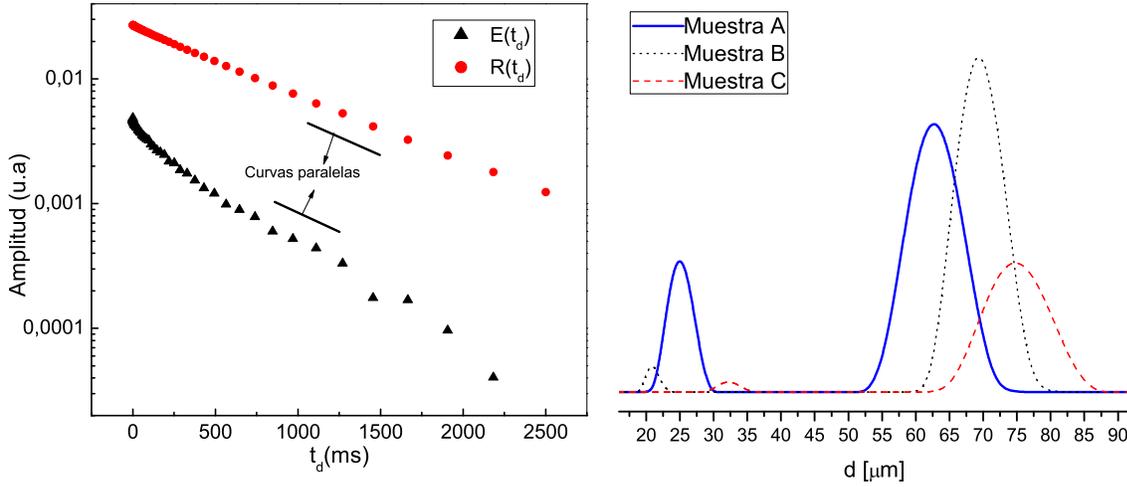


Figura 3.11: Experimento aplicando secuencia DDIF medido en un imán de 1,4T con un $t_e=0.5ms$ y con 60 tiempos t_d entre 0,5 y 2500 ms, se muestran los decaimientos observados tras aplicar una DDIF y una secuencia de referencia con igual parámetros. En el panel derecho se muestra la distribución de tamaños de poros de la muestra obtenida mediante una TIL.

En la tabla se resumen los tiempos de decaimiento obtenidos para cada una de las muestras patrón y haciendo uso de la ecuación 2.16 se calcularon los tamaños de poro para las diferentes muestras contemplando que el valor para la difusión del agua es $D = 2.6 \cdot 10^{-9} m^2/s$ a temperatura ambiente.

Muestra	τ [ms]	Tamaño [μm]
A	$(15 \pm 1)10^1$	62 ± 5
B	$(19 \pm 1)10^1$	70 ± 5
C	$(22 \pm 2)10^1$	75 ± 7

Tabla 3.1: Valores del decaimiento τ de $E-a_0R$ para las tres muestras patrón medidas en un imán de 1,4T y los respectivos tamaños de poro.

Se observa de los resultados que los diámetros de los poros formados en las muestras no difieren demasiado entre una y otra muestra. Esto es debido a que las esferas con las que se prepararon las muestras poseen tamaños muy similares.

Experimental

Se realizaron las mediciones en un imán permanente de 1.4 T cuya frecuencia para ^1H es 60 MHz utilizando un t_e de 500 μs variando el tiempo de difusión t_d de 500 μs hasta 2500 μs haciendo 60 pasos distribuidos logarítmicamente en ese intervalo para la adquisición de la señal $E(t_d)$, mismos parámetros se usaron para la adquisición de la señal $R(t_d)$.

3.4.5. Efecto de la temperatura en los tiempos de relajación

En este trabajo se estudió el comportamiento de los tiempos característicos de relajación transversal T_2 para diferentes temperaturas para poder obtener información de la energía de adsorción mediante el uso de la ecuación 2.12. Los experimentos se realizaron mediante la implementación de la secuencia CPMG en el BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T. Se utilizó este equipo ya que con él se puede controlar la temperatura mediante la unidad Bruker-VT3000 y con la utilización de nitrógeno (N_2) podemos analizar temperaturas de los 0°C a 80°C . Las mediciones se realizaron sobre la muestra B y sobre agua destilada ya que necesitamos los valores de T_2 de esta última (T_{2B}) para poder utilizar la ecuación 2.9. El rango de temperatura medido fue entre 0°C y 70°C variando cada 10°C entre experimentos. Al utilizar el control de temperatura, una vez establecida la temperatura a medir se esperó 10min con el fin de asegurarse la estabilidad del sistema. Al decaimiento resultante de aplicar la secuencia CPMG se le aplicó una TIL para poder analizar los diferentes decaimientos y así conseguir los tiempos característicos de cada poro presente en la muestra. Como ya vimos en la sección 3.4.2, el análisis de los tiempos T_2 de la muestra B presentan un solo tiempo dominante. Los tiempos obtenidos para cada temperatura se muestran a continuación.

<i>Temperatura</i> ($^\circ\text{C}$)	T_{2B} [ms]	T_2 [ms]
0	1130	612
10	1484	647
20	1890	630
30	2636	612
40	3461	563
50	4081	533
60	4984	490
70	5694	451

Tabla 3.2: Valores del decaimiento T_2 para la muestra de agua y para la muestra B a diferentes temperaturas.

En la fig. 3.13 se muestran los tiempos luego de hacer $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2B}}$ en función de la temperatura. De este último gráfico, al hacer el ajuste por una recta, obtenemos información

de ΔE . Del experimento en agua (Figura 3.12) se observa que la pendiente de $\frac{1}{T_2} vs \frac{1000}{T}$ es positiva. Si relacionamos esto con la ecuación 2.12 vemos que esto corresponde a $\Delta E > 0$ y siendo que en este caso no hay paredes con las que puedan interactuar las partículas, $s = 0$, entonces, $\Delta E = E_m = E_{agua}$. Este comportamiento dominado puramente por la difusión molecular lo llamaremos en adelante comportamiento “normal”. Se realizó un ajuste lineal de $\frac{1}{T_2} vs \frac{1000}{T}$ en escala logarítmica del cual se obtuvo el valor de la energía de adsorción del agua libre $E_{Bulk} = 4,5 \pm 0,1 Kcal/mol$ que coincide con valores reportados por trabajos anteriores [42]. Este valor se utilizará luego para calcular la energía de adsorción que surge de la interacción de las moléculas de agua con las paredes de las distintas matrices porosas. Dependiendo de los tipos de enlaces químicos posibles entre las moléculas de agua y las paredes podemos definir dos comportamientos.

- $\Delta E > 0$, comportamiento normal, la interacción con la superficie es menor que la energía proveniente de la difusión.
- $\Delta E < 0$, comportamiento anómalo, la variación del tiempo de relajación T_2 con la temperatura esta dominada por la interacción entre las moléculas de agua y las paredes de la matriz porosa.

La medición en agua libre (T_{2B}) se usa para corregir la medición en el agua restringida en sistemas porosos usando la ecuación 2.9.

Una vez realizada esta corrección se grafica $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2B}}$ vs $\frac{1000}{T}$ y se calcula ΔE , en este caso se obtuvo $\Delta E < 0$ con un valor de $\Delta E = (-2,7 \pm 0,1) \frac{Kcal}{mol}$ resultados que coinciden con los reportados en [42] y se debe a que las paredes de vidrio de las muestras medidas presentan grupos funcionales que intervienen en la relajación de las partículas en la superficie de igual forma que las muestras estudiadas en [42]. Entonces en este sistema la relajación está limitada por la interacción con la superficie lo que corrobora los resultados obtenidos en los análisis de T_2 vs tamaño de poro (figura 3.9).

Se puede ver que al analizar la muestra de agua libre, el comportamiento de los tiempos de relajación en función de la temperatura es normal, es decir que T_2 aumenta conforme decrece la temperatura, pero al contrario, al analizar T_2 del agua en la muestra porosa se observa un comportamiento anómalo lo cual indica que $\Delta E < 0$.

3.5. Muestra de polímero poroso

3.5.1. Distribución de tamaños de poros por CPMG

Al igual que en las muestras patrón se midió el tiempo de relajación T_2 mediante la implementación de la secuencia CPMG en un equipo BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T y el decaimiento fue deconvolucionado con la Transformada Inversa de Laplace (TIL).

En la fig. 3.14 se muestra el decaimiento caracterizado por distintos tiempos de relajación T_2 y en el recuadro el resultado de la aplicación de la TIL. En este caso se observó más

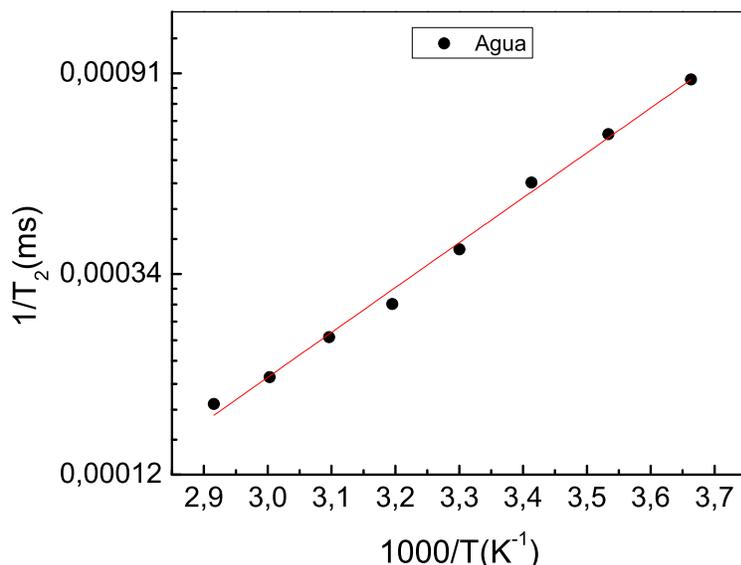


Figura 3.12: *Tiempos de relajación transversal de agua obtenidos aplicando la secuencia CPMG en el imán BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T variando la temperatura entre 0°C y 70°C. Se realizó el respectivo ajuste lineal de donde se obtiene una energía de adsorción $\Delta E = 4,5 Kcal/mol$*

de un pico en la distribución de tiempos de relajación, lo que indica la presencia de más de una distribución de tamaños de poros en la muestra.

Se pueden ver en la TIL cuatro picos bien definidos, los tiempos característicos de cada uno son: (17 ± 5) ms, $(7 \pm 3)10^1$ ms, $(29 \pm 9)10^1$ ms, $(10 \pm 1)10^2$ ms respectivamente. El tiempo característico mayor (1039 ms) se le atribuye a agua suelta sobre la superficie de la muestra y los tiempos restantes corresponden a los denominados P_3 , P_2 y P_1 respectivamente de mayor a menor, poros descritos en la figura 3.16.

Nuevamente para tener un acercamiento al régimen de relajación en el cual se encuentra el sistema se analizó la relación entre los tamaños de los poros y sus respectivos tiempos de relajación T_2 . En el gráfico 3.15 se muestra un comportamiento lineal de los tamaños de poros con el tiempo característico T_2 y aplicando el análisis descrito en la sección 3.15 podemos decir que en nuestro sistema dominaría un régimen limitado por la interacción con la superficie. Para hacer este análisis se asume que lo único que cambia de poro a poro es el tamaño. Este hecho se deduce por la manera en la que los polímeros porosos fueron sintetizados.

Estos resultados no son concluyentes dado que tenemos solo tres puntos para realizar los ajustes pertinentes y por eso buscaremos confirmar los resultados con el experimento de T_2 vs temperatura.

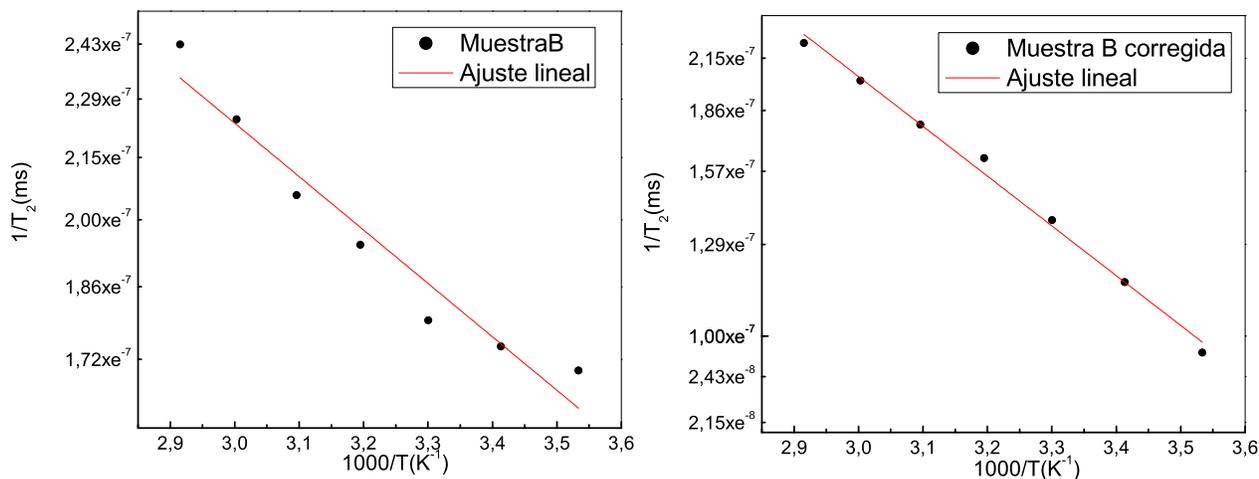


Figura 3.13: *Tiempos de relajación transversal de la muestra patrón B obtenidos aplicando la secuencia CPMG en el imán BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T variando la temperatura entre 0°C y 70°C. El panel de la derecha muestra el tiempo de decaimiento corregido por el tiempo característico del agua. Tras el ajuste lineal se obtiene $\Delta E_{muestraB} = -2,7Kcal/mol$*

3.5.2. Determinación del tamaño de poros mediante DDIF

Utilizando el BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T se sometió a la muestra polimérica a estudios aplicando la secuencia DDIF, utilizando un $t_e = 500\mu s$ y recorriendo valores de t_d desde $500\mu s$ hasta $4000ms$ en 32 intervalos distribuidos logarítmicamente. Con iguales parámetros se obtuvo la señal de referencia y se realizó la diferencia E- a_0R aplicando los criterios mencionados en la sección 2.4 para la determinación del coeficiente a_0 . A esta diferencia se le realizó una TIL para analizar los múltiples decaimientos exponenciales presentes y así obtener una distribución de los tamaños de poros presentes en la muestra. El gráfico con los decaimientos productos de la DDIF se muestran en la figura 3.16 donde se pueden ver que luego de las TIL las distribuciones están centradas en los tiempos: (6 ± 1) ms, (22 ± 5) ms, $(16 \pm 2)10^1$ ms y $(10 \pm 1)10^1$ ms lo cual indica según la ecuación 2.16 la presencia de poros de tamaños: $(12 \pm 1) \mu m$, $(23 \pm 5) \mu m$, $(6 \pm 1)10^1 \mu m$ y $162,3 \mu m$ como se muestra en la figura 2.16. Estos tamaños de poros coinciden con los reportados en [26].

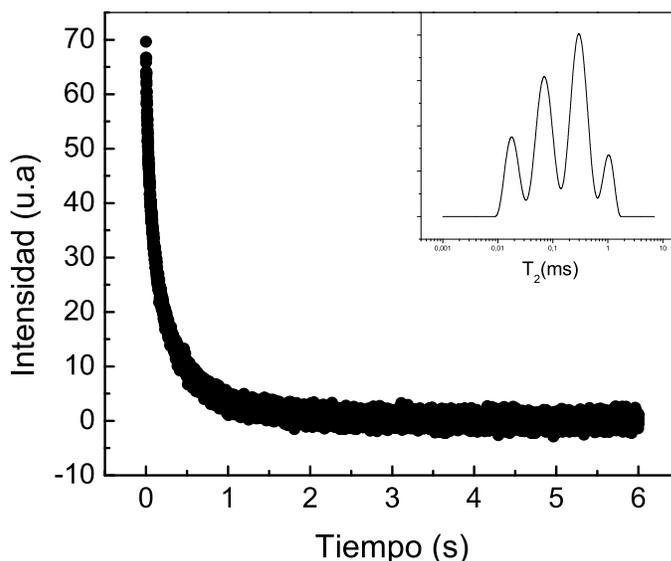


Figura 3.14: Decaimientos por T_2 de la muestra de polímero poroso. En el recuadro se muestra la distribución de tiempos de decaimientos a través de una transformada inversa de Laplace. Experimento medido en el BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T

3.5.3. Efecto de la temperatura en los tiempos de relajación

Al igual que para la muestra patrón B, se realizaron experiencias en función de la temperatura en la muestra de polímero poroso haciendo uso de la secuencia CPMG en el BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T utilizando la unidad Bruker-VT3000 para controlar la temperatura de la muestra. Las temperaturas estudiadas fueron entre 0°C y 70°C cada 10°C y también se realizaron los mismos experimentos sobre agua para poder hacer las comparaciones que nos permiten conocer los valores de ΔE . Los decaimientos obtenidos fueron analizados con TIL. Como se vió en la figura 3.14 la transformada de Laplace de la muestra de polímero poroso evidencia la presencia de 3 tamaños de poros distintos y a cada uno de ellos se le realizó el correspondiente cálculo de la energía de adsorción. Los valores se muestran en la tabla 3.3.

Para obtener información sobre ΔE debemos analizar la relación de $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2B}}$ con la temperatura, donde T_{2B} corresponde a la medición de la figura 3.12. Por ello se realizó un diagrama de Arrhenius con los datos obtenidos y se ajustaron rectas. Las pendientes de dichas rectas se deducen de la ecuación 2.12 y corresponden a la energía de adsorción.

En la figura 3.17 se puede ver que la pendiente para el poro P_3 presente en la muestra es negativa lo cual denota un comportamiento anómalo. Los valores de la energía de adsorción para este poro obtenido del ajuste lineal que se muestra en el gráfico 3.17 es $\Delta E_{P_3} = (-2,7 \pm 0,1) \frac{Kcal}{mol}$, valor igual al obtenido para la muestra patrón B, hecho que se explica ya que tanto el tamaño de los poros en ambas muestras como las propiedades

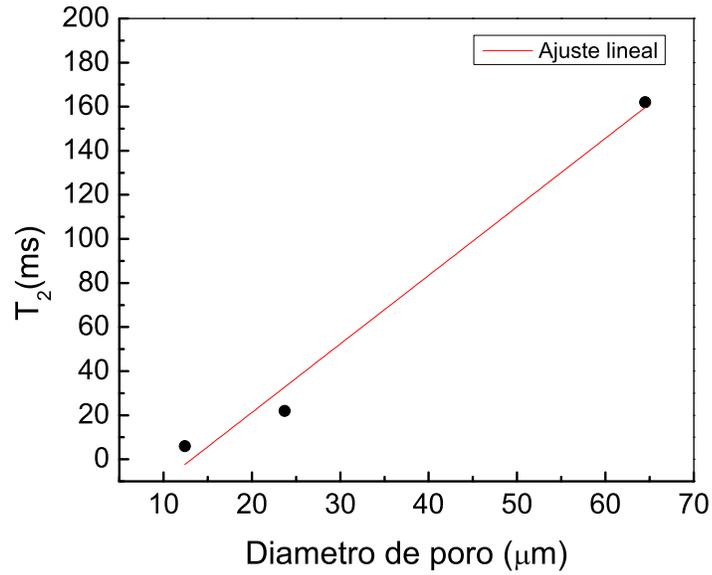


Figura 3.15: *Tiempos de relajación en función de los diámetros de los poros calculados mediante la implementación de la secuencia DDIF para la muestra de polímero poroso*

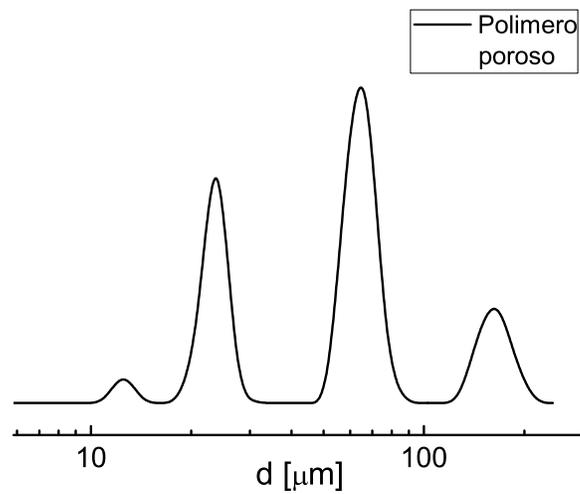


Figura 3.16: *Distribución de tamaños de poro mediante la aplicación de la secuencia DDIF en el imán BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T*

Temperatura(°C)	T_{2B} [ms]	P_3 [ms]	P_2 [ms]	P_1 [ms]
0	1130	353	55	11
10	1484	389	52	10
20	1890	371	50	8,9
30	2636	344	48	9,1
40	3461	285	45	8,1
50	4081	268	43	7,6
60	4984	244	42	7,4
70	5694	226	41	7

Tabla 3.3: Valores del decaimiento T_2 para la muestra de agua y para la muestra de polímero poroso a diferentes temperaturas.

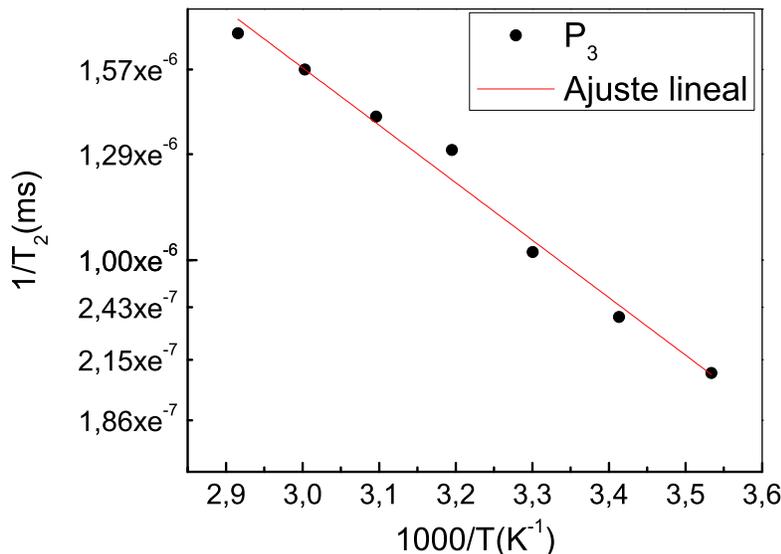


Figura 3.17: Tiempo de relajación transversal del poro P_3 del polímero poroso obtenidos aplicando la secuencia CPMG en el imán BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T variando la temperatura entre 0°C y 70°C corregido por el tiempo T_2 del agua. El ajuste lineal nos provee el valor de la energía de adsorción $\Delta E_{P_3} = -2,7 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

químicas que interfieren en la relajación en ambos casos son muy similares.

En los gráficos 3.18 y 3.19 se muestran iguales análisis para los poros P_2 y P_1 de la muestra polimérica respectivamente. Los valores de las energías de adsorción para estos poros obtenidos a través del ajuste lineal son $\Delta E_{P_2} = (-0,92 \pm 0,04) \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ y $\Delta E_{P_1} = (-1,17 \pm 0,08) \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$.

Se puede ver que los valores de las energías de adsorción para los poros más pequeños

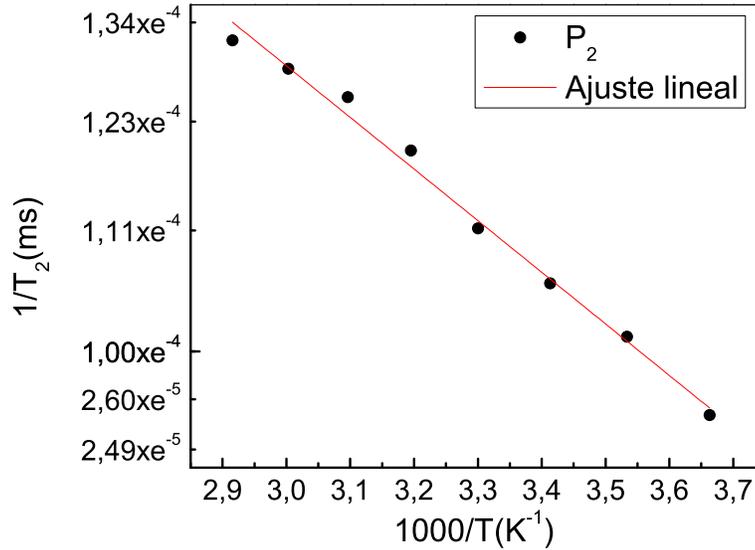


Figura 3.18: Tiempo de relajación transversal del poro P_2 del polímero poroso obtenidos aplicando la secuencia CPMG en el imán BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T variando la temperatura entre 0°C y 70°C corregido por el tiempo T_2 del agua. El ajuste lineal nos provee el valor de la energía de adsorción $\Delta E_{P_3} = -0,92 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

son considerablemente menores al respectivo valor del poro P_3 . Si lo analizamos en la ecuación 2.12, se obtiene que el tiempo de correlación traslacional τ_m es menor para el poro de diámetro más grande, esto indica que en el poro P_3 las moléculas de agua adsorbidas en la superficie se encuentran más rápido con centros de relajación como se explica en la sección 2.3.5.

Ya se estudió en [33] la dependencia de la energía de adsorción ΔE con respecto a poros de igual composición pero distintos tamaños, concluyendo que ΔE no depende del tamaño, con lo cual podemos decir que en nuestra muestra polimérica además de haber una diferencia de tamaño entre P_1 , P_2 y P_3 también hay una diferencia en las características químicas entre ellos.

Este método de estudio de la relajación en función de la temperatura demuestra que el régimen de relajación en los sistemas porosos estudiados es dominado por la interacción con la superficie en los tres poros. Además, el cálculo de la energía de adsorción revela que el sistema no es un sistema homogéneo como se esperaba a partir del sintetizado del material sino que las paredes de cada poro posee una configuración química diferente interactuando de forma distinta con las moléculas de agua.

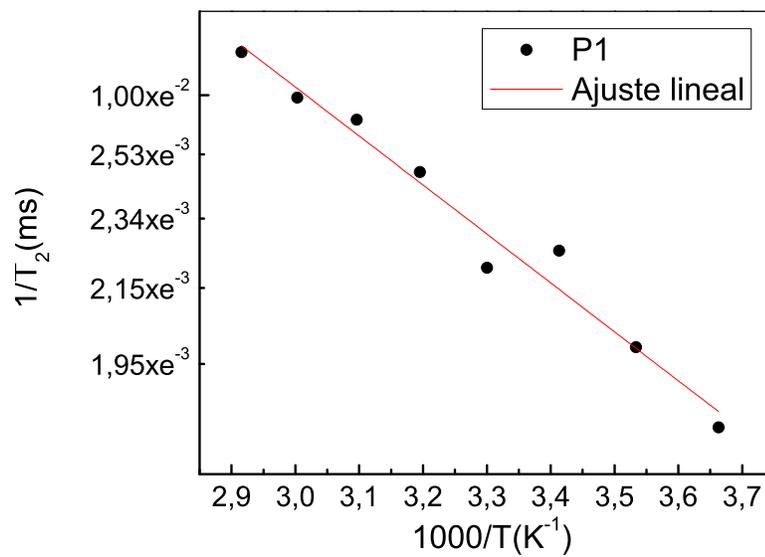


Figura 3.19: Tiempo de relajación transversal del poro P_1 del polímero poroso obtenidos aplicando la secuencia CPMG en el imán BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T variando la temperatura entre 0°C y 70°C corregido por el tiempo T_2 del agua. El ajuste lineal nos provee el valor de la energía de adsorción $\Delta E_{P_3} = -1,17 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo final se abordó el estudio de sistemas porosos orgánicos humedecidos con agua mediante técnicas de RMN.

La idea se basó en caracterizar matrices porosas de manera indirecta, es decir, se utiliza la RMN para observar el solvente(en este trabajo agua) con el cual se humedece el sistema poroso. Basándonos mayormente en la relajación de los protones de agua es posible deducir propiedades intrínsecas de las matrices porosas tales como distribución y tamaños de poros y composición de los grupos funcionales en las paredes de los poros que interactúan, vía enlaces químicos, con los protones de agua.

El trabajo constó de una primera parte en la que utilizando muestras patrón se realizó la puesta a punto y calibración de los experimentos en los tres equipos a utilizar y una segunda parte en la que se realizaron dichos experimentos en una muestra orgánica interesante por sus propiedades físicas y químicas, que aún no ha sido completamente caracterizada por otras técnicas. Cabe destacar, que el tipo de experimentos de RMN que se realizaron son novedosos para sistemas porosos orgánicos.

Se calibró la secuencia DDIF utilizando una muestra patrón formada de esferas de vidrio. Trabajando en un imán de 7T, uno de 1,4T y otro de 0,5T se demostró que para sistemas porosos es conveniente trabajar a campos magnéticos bajos de modo que los gradientes internos sean más débiles y así trabajar con tiempos de codificación mas grandes. Se encontró un valor del tiempo de codificación t_e para el cual se puede asegurar que poros dentro de el rango de diámetros ($50\mu m - 200\mu m$) se encuentran dentro del régimen de codificación débil para dicho tiempo ($t_{max} = 500\mu s$).

Se implementó la secuencia DDIF utilizando el tiempo de codificación encontrado trabajando a campo bajo y se logró discriminar la cantidad de tamaños de poros distintos presentes en una muestra. Esta técnica se utilizó tanto en las muestras patrón, donde se observaron la presencia de un solo tamaño de poro dominante siendo este $62\mu m$, $70\mu m$ y $75\mu m$ para las muestras A, B y C respectivamente. No resulta extraño que los tamaños medidos de las tres muestras sean de dimensiones parecidas ya que las esferas utilizadas para el preparado de las muestras patrón también lo eran ($\leq 106\mu m$; $150-212\mu m$; $212-300\mu m$). En la muestra de polímero poroso utilizando la secuencia DDIF con los mismos parámetros que para la muestra patrón se determinó la presencia de tres tamaños de poros

distintos ($(12 \pm 1) \mu\text{m}$, $(23 \pm 5) \mu\text{m}$, $(6 \pm 1)10^1 \mu\text{m}$), resultados que concuerdan con los obtenidos en los trabajos [26] y con los reportados utilizando experimentos gravimétricos [23] y los obtenidos por porosimetría de intrusión de mercurio [41].

Mediante la aplicación de la secuencia CPMG se midieron los tiempos característicos de relajación T_2 tanto en las muestras patrón como en la muestra de polímero poroso y se realizaron análisis no solo para conocer la cantidad de tiempos de decaimientos que intervenían en cada muestra sino para obtener información sobre el régimen de relajación que prevalecía en las muestras estudiadas analizando la relación entre el tiempo de relajación transversal con los tamaños de poros presentes en la muestra. Se vió que tanto en las muestras patrón como en el polímero poroso prevalecía un régimen limitado por la superficie lo cual se correspondía con las muestras analizadas por Godefroy et al. en [42] y esto se debe a que tanto las muestras analizadas en este trabajo como las analizadas en [42] presentan grupos funcionales químicamente similares por lo que los mecanismos de relajación que intervienen también lo son.

Por último se realizaron análisis en función de la temperatura de los tiempos de relajación transversal. Para ello se trabajó en el espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 de 0.5T donde, haciendo uso de una unidad Bruker-VT3000 se pudo controlar la temperatura de trabajo. Estos análisis nos brindaron conclusiones contundentes sobre el régimen de relajación que prevalece en las muestras. Tanto en las muestras patrón como en las muestras de polímero poroso prevalece un régimen limitado por la superficie. Otro resultado obtenido por medio de estos análisis fue el de la energía de adsorción respectiva a cada poro presente en la muestra.

Se concluyó que tanto en los poros presente en las muestras patrón como en los tres distintos tamaños de poros presentes en la muestra de polímero poroso la energía de adsorción efectiva de cada poro tiene valor negativo, es decir $\Delta E < 0$ lo que indica una dependencia “anómala” con la temperatura. Este resultado se corresponde con los presentados en [42].

Para los tres poros en la muestra de polímero poroso se obtuvieron distintos valores de la energía de adsorción lo cual resulta, a priori, inesperado pues el método de síntesis de estos materiales asegura una distribución homogénea de los monómeros en la muestra. Sin embargo, los resultados coinciden con los obtenidos por otros métodos realizados en el grupo [25]. En el trabajo de tesis de la Dra. Silletta se hizo un análisis del cociente $\frac{T_1}{T_2}$ para cada uno de los poros. Se puede considerar que la información que brinda este cociente es análoga a la energía de adsorción sobre una superficie o a la fuerza de interacción con la superficie. El hecho de que esta energía difiera de un poro a otro indica diferentes interacciones con el líquido confinado en cada uno de los poros. Este resultado es de gran utilidad cuando lo que se requiere es funcionalizar materiales de polímeros porosos orgánicos. El hecho de que la interacción con la pared de cada poro difiera es una ventaja a la hora de alojar solventes de características diferentes en distintos poros de un mismo material orgánico.

Un estudio complementario que se realizó en la tesis de la Dra. Silletta fue utilizando la técnica de campo ciclado. Con este experimento se cuantificó para el poro más pequeño los valores de los tiempos que caracterizan la interacción con la superficie, es decir el tiempo

de correlación traslacional τ_m y el tiempo de residencia superficial τ_s . Para los poros mediano y grande la técnica no alcanzó para determinar estos valores. En comparación con estos experimentos que requieren de un equipo especial (el equipo para hacer campo ciclado es un equipo especializado no muy frecuente en los laboratorios de RMN) el método de estudiar T_2 vs Temperatura es sencillo de realizar ya que sólo requiere del equipo de control de temperatura. El experimento además permite estudiar en detalle cada uno de los poros y por lo tanto tener información de los tres poros.

Como perspectiva futura para completar este trabajo y poder comparar con los resultados obtenidos previamente se planea hacer el estudio de T_1 vs temperatura, de esta manera comparando ambos experimentos se debe obtener información sobre estos dos tiempos característicos τ_m y τ_s . Por otro lado, como se mencionó en la sección 1, se puede conseguir un espectro de muestras similares cambiando la cantidad de entrecruzantes utilizados en la preparación de la muestra [[25], [26]]. Según las observaciones ya reportadas por nuestro laboratorio las características diferentes evidencian que la relajación superficial se ve muy afectada por la cantidad de entrecruzantes incluso cambiando el tipo de enlaces químicos con los cuales las moléculas de agua libre interactúan con la superficie. El caso más extremo es el de la muestra con menor porcentaje de entrecruzante. Como continuación de este trabajo se deben hacer los estudios T_2 vs temperatura y T_1 vs temperatura en las muestras preparadas con distinta cantidad de entrecruzante para poder dar más información para comprender el proceso de relajación por interacción superficial en los distintos poros. Además se planea estudiar los cambios morfológicos de las muestras con los cambios de temperatura, para lo cual se implementará la secuencia DDIF para distintas temperaturas en el rango estudiado.

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] W.H. Binder and R. Sachsenhofer. Click chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(1):15–54, 2007.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] A. Imhof and D.J. Pine. Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating. *Advanced Materials*, 10(9):697–700, 1998.
- [15] D.C. Sherrington. Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chemical Communications*, (21):2275–2286, 1998.
- [16] 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.
- [17] Y.Q. Song, S. Ryu, and P.N. Sen. Determining multiple length scales in rocks. *Nature*, 127:2–6, 2000.
- [18] A.N. Tikhonov and V.Y. Arsenin. *Solutions of ill-posed problems*, pages pp. 1320–1322, 1977.
- [19] 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.
- [20] P.G. de Gennes. Surface and interphase physics excitation transfer in random media. *CR Acad Sci II*, 295:1061–1064, 1982.
- [21] Paul. T. Callaghan. *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*. Oxford University Press, 2011.
- [22] 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.

- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Emilia Silletta. *Dinámica de fluidos en sistemas complejos mediante estudios de Resonancia Magnética*. Tesis doctoral, FaMAF, UNC, 2015.
- [26] 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.
- [27] Manuel Isaac Velasco, Emilia V. Silletta, Cesar G. Gomez, Miriam C. Strumia, Siegfried Stapf, Gustavo Alberto Monti, Carlos Mattea, and Rodolfo H. Acosta. Spatially Resolved Monitoring of Drying of Hierarchical Porous Organic Networks. *Langmuir*, 32(8):2067–2074, March 2016.
- [28] E. Hahn. Spin Echoes. *Physical Review*, 80(4):580–594, 1950.
- [29] 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.
- [30] S. Meiboom and D. Gill. Modified spin echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8), 1958.
- [31] H.C. Torrey. Bloch Equations with Diffusion Terms. *Physical Review*, 104(3):563–565, 1956.
- [32] J. P. Korb, M. W. Hodges, T. Gobron, and R. G. Bryant. Anomalous surface diffusion of water compared to aprotic liquids in nanopores. 60(3):3097–3106.
- [33] 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.
- [34] I. Foley, S. A. Farooqui, and R. L. Kleinberg. Effect of paramagnetic ions on NMR relaxation of fluids at solid surfaces. 123(1):95–104.
- [35] 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.
- [36] Y.Q. Song; E.E. Sigmund; N.V. Lisitza. *NMR Imaging in chemical Engineering*. Wiley: Weinheim, 2006.

-
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] B.J. Davies. *Integral transforms and their Applications*. Springer-Verlag, Berlín, New York, 2002.
- [40] E.I. Fredholm. Sur une classe d'equations fonctionnelles. *Acta Mathematica*, 27, 1903.
- [41] 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.
- [42] 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.