

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

FACULTAD DE MATEMÁTICA ASTRONOMÍA FÍSICA Y
COMPUTACIÓN

Estudio de cinética química bajo condiciones de flujo forzado mediante RMN

Autor:

Santiago Agustín
Maldonado Ochoa

Director:

Dr. Rodolfo Acosta

Trabajo Especial de la Licenciatura en Física

23 de Marzo de 2017



Estudio de cinética química bajo condiciones de flujo forzado. Por Santiago Agustín Maldonado Ochoa se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirDerivadasIgual 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/arg/).

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Resumen

Facultad de Matemática Astronomía Física y Computación

Estudio de cinética química bajo condiciones de flujo forzado mediante RMN

por Santiago Agustín Maldonado Ochoa

La cinética química es la rama de la química que estudia la velocidad a la que ocurren las reacciones. Los conceptos de esta área son utilizados en otras ramas, en particular en electroquímica, que estudia la conversión de energía eléctrica en energía química y viceversa. En la actualidad existen numerosas aplicaciones tecnológicas cuyo funcionamiento se basa en reacciones electroquímicas, entre ellas, el almacenamiento de energía en baterías. Para lograr una mejor calidad en este tipo de dispositivos es necesario, no solo el desarrollo de nuevos materiales, sino también técnicas analíticas que permitan la comprensión de los procesos químicos subyacentes durante la operación del dispositivo. Una disposición experimental muy utilizada en electroquímica, cuando se trabaja con electrolitos líquidos, es la de Electrodo de Disco Rotatorio (RDE). La rotación del electrodo se produce mediante un vástago de material inerte sumergido en el electrolito, forzando un flujo en el mismo que favorece a la reacción.

La resonancia magnética nuclear se destaca por brindar información espectroscópica de los procesos químicos. Recientemente se presentaron trabajos en los que se utiliza la técnica de imágenes por resonancia magnética (IRM), que brinda información espacialmente codificada de la composición química en distintas regiones; como así también mapas de velocidades que reflejan los patrones de flujo en la muestra líquida. El principal obstáculo para la realización de esto es que la presencia de electrodos metálicos produce distorsiones en las imágenes denominadas artefactos.

En el presente trabajo se demuestra la posibilidad de monitorear la reacción química de cementación de cationes cobre (Cu^{2+}) por zinc (Zn) mediante el tiempo de relajación T_1 bajo condiciones de flujo forzado en una celda con electrodo rotatorio.

Como primer paso se caracteriza la reacción estudiando el tiempo de relajación en función de la concentración de Cu^{2+} . Se demuestra que el electrodo en la disposición RDE no produce artefactos en las IRM. Luego se caracterizaron los patrones de flujo para dos velocidades de rotación del vástago.

Finalmente se montorea la reacción con electrodo rotatorio a diferentes velocidades de rotación. Se demuestra que la cinética de la reacción es de primer orden, es decir, que la velocidad de reacción depende linealmente de la concentración de reactantes. Este estudio permite encontrar una velocidad de rotación óptima.

Palabras clave: RMN, Cinética Química, Celda de Electrodo Rotatorio (RDE).

Clasificación: 76.60.-k Nuclear magnetic resonance and relaxation, 82.20.-w Chemical kinetics and dynamics.

Índice general

Resumen	III
1. Introducción	1
2. Teoría	5
2.1. Conceptos básicos de RMN	5
2.1.1. Interacciones externas de espín	5
2.1.2. Free Induction Decay: FID	6
2.1.3. Relajación Longitudinal	7
2.1.4. Relajación transversal	8
2.2. Paramagnetismo	9
2.3. Fundamentos de Imágenes por Resonancia Magnética	10
2.3.1. Gradientes de campo magnético	10
2.3.2. Imágen 2D	12
2.3.3. Pulsos selectivos	15
2.3.4. Imágenes de velocidades	15
2.4. Conceptos básicos de Química	17
2.4.1. Cinética Química	17
2.4.2. Cementación	18
3. Experimental	21
3.1. Equipamiento	21
3.2. Calibración de los pulsos de rf	22
3.3. Medición de T_1	23
3.4. Caracterización de la Reacción	28
3.4.1. T_1 en función de la concentración de Cu^{2+}	28
3.4.2. T_1 en función de la concentración de Zn	29
3.5. Imágenes	33
3.5.1. Lámina paralela a \mathbf{B}_0	33
3.5.2. Disco perpendicular a \mathbf{B}_0	34
3.6. Imágenes de velocidades	35
3.6.1. Generador de rotaciones	35
3.6.2. Patrones de flujo	37
3.7. Reacción con electrodo rotante	38
4. Conclusiones	43

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad existen numerosas aplicaciones tecnológicas cuyo funcionamiento se basa en reacciones electroquímicas, entre ellas, el almacenamiento de energía en baterías. Muchas de estas reacciones ocurren en la superficie de un material conductor eléctrico denominado electrodo y un material conductor iónico, denominado electrolito. Para lograr una mejor calidad en este tipo de dispositivos es necesario, no solo el desarrollo de nuevos materiales, sino también técnicas analíticas que permitan la comprensión de los procesos químicos subyacentes durante la operación del dispositivo. En este sentido la resonancia magnética nuclear (RMN) ha sido utilizada como técnica espectroscópica, ya que a través de la adquisición de espectros de RMN se puede obtener información sobre los procesos químicos que ocurren, por ejemplo, dentro de una batería [12]. Recientemente se presentó un trabajo en el cual se combinaron las propiedades de localización espacial que brindan las imágenes por resonancia magnética (IRM) con las técnicas espectroscópicas [19]. En el trabajo presentado por Ilott et al. se estudian las propiedades de un capacitor construido con carbono nanoporoso, en el cual se aplican voltajes variables de manera tal de simular el proceso de carga y descarga de una batería. La dinámica de los iones dentro de los nanoporos es resuelta espacialmente mediante imágenes unidimensionales con resolución espectral, en donde los diferentes corrimientos químicos de las señales permiten observar regiones de acumulación de iones en cada electrodo. Asimismo se ha podido cuantificar la posición de litio microestructurado en baterías con imágenes tridimensionales o bidimensionales resueltas espectroscópicamente [11]. Otro tipo de reacción química que puede ser monitoreado es aquel que involucre cambios en la concentración de partículas que modifiquen el tiempo de relajación del agua [6]. En este caso, la tasa de relajación de la señal de RMN es dependiente de la concentración de dichas partículas. De esta manera la adquisición de imágenes pesadas por tiempos de relajación brinda información localizada de la concentración de una reacción química. Recientemente se han presentado experimentos en celdas modelo donde se puede medir la corrosión de zinc en una solución saturada de LiCl. En este caso se produce una especiación de los iones de Zn dentro del electrolito, la aparición de iones de Zn^{2+} produce un cambio en los tiempos de relajación del agua. Dado que el Zn^{2+} es un ion que genera estructuración, ya que se coordina con moléculas de agua libre, estas pierden grados de libertad rotacionales, disminuyendo su tiempo de relajación [14]. Britton et al. [8] utilizaron IRM para monitorear una reacción en tiempo real en una celda electroquímica. En ese mismo trabajo, demostraron mediante imágenes de velocidades que en una celda con dos electrodos de Zn y Ti colocados a una diferencia de potencial, existe un flujo de convección entre los mismos. También se han empleado los cambios en tiempos de relajación

producidos durante las reacciones químicas para monitorear la cementación (deposición) de cationes paramagnéticos a valores de campos menores [3, 24] o utilizando sensores unilaterales de RMN [15]. El principal obstáculo para la realización de los experimentos presentados es la presencia de metales dentro de la bobina de radiofrecuencia utilizada tanto para irradiar al sistema como para detectar las señales [4, 17, 27], sin embargo fue demostrado que si los electrodos tienen forma de tiras, y son puestos paralelos al campo de radiofrecuencia, las distorsiones introducidas son mínimas [7, 19]. Esto se debe a que la penetración de ondas electromagnéticas en el metal es mínima en esta configuración. Este efecto es conocido como propagación de onda electromagnética entre un dieléctrico y una superficie conductora [20].

Está claro que la tasa de reacción estará dada por procesos difusivos o por flujo convectivo en caso de producirse, esto implica que los tiempos de reacción son en general extremadamente largos. Una disposición experimental muy utilizada en electroquímica, cuando se trabaja con electrolitos líquidos, es la de Electrodo de Disco Rotatorio (Rotating Disk Electrode: RDE). La rotación del electrodo se produce mediante un vástago de material inerte sumergido en el electrolito, generando transporte de masa entre las regiones de la celda y favoreciendo a la reacción. En este trabajo se utiliza una celda cilíndrica con un vástago concéntrico en una disposición RDE. Los patrones de flujo dentro de una celda con dicha configuración han sido estudiados principalmente mediante dinámica de flujo computacional (CFD por sus siglas en inglés), donde las ecuaciones de Navier-Stokes son resueltas en un malla, generalmente triangular, dentro del espacio de interés, donde cada elemento de la malla sirve de condición de contorno para sus vecinos [1, 16, 21]. Recientemente se han reportado los primeros trabajos caracterizando el flujo dentro de este tipo de celdas mediante la adquisición de mapas de velocidades por resonancia magnética [10, 22]

El área de la química abordada en este trabajo se denomina cinética química, y consiste en el estudio de cómo ocurre la reacción en función del tiempo mediante la monitorización de la concentración de reactivos (o bien, de los productos) en función del tiempo. Si bien la rotación del vástago reduce el tiempo requerido para la reacción, es importante determinar cuantitativamente esta mejora. Realizar el experimento a altas frecuencias puede traer problemas técnicos, afectando la durabilidad de los materiales, o producir gasto innecesario de energía. En este sentido, el estudio de la cinética química permite determinar una frecuencia de rotación que sea eficiente. La RMN ofrece una herramienta para la monitorización en tiempo real de una reacción química, siempre la misma presente un cambio en las propiedades magnéticas de la muestra. En este trabajo se estudia la reacción de desplazamiento metálico entre iones Cu^{2+} disueltos y un electrodo de Zn. La reacción de cementación transforma el Cu^{2+} , que es paramagnético, en Cu metálico. El Zn desplazado del electrodo pasa a Zn^{2+} en solución, el cual es diamagnético. La solución resultante de la reacción no contiene especies paramagnéticas. Durante este proceso, medimos el tiempo de relajación de los protones presentes en el solvente acuoso. En presencia de un ambiente paramagnético, los tiempos de relajación de los protones son notablemente disminuidos. En este trabajo se estudia la dependencia del tiempo de relajación longitudinal T_1 en función de la presencia de la especie paramagnética Cu^{2+} . Esto nos ofrece una parametrización que permite un seguimiento dinámico de la reacción.

El objetivo de este trabajo es monitorear la reacción de cementación de cationes Cu^{2+} en condición de flujo forzado dentro de una celda con configuración RDE, mediante la adquisición del tiempo de relajación T_1 ; como así también determinar los patrones de flujo de la misma a distintas velocidades de rotación. Demostrar la posibilidad de realizar imágenes sin distorsiones debido al electrodo en la disposición RDE. Mediante el estudio de la cinética de la reacción, determinar una frecuencia de rotación óptima para la configuración experimental utilizada.

Capítulo 2

Teoría

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 espín no nulo posee un momento angular total \vec{J} relacionado con el momento magnético $\vec{\mu}$ de la forma:

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

donde $\vec{J} = \hbar \vec{I}$ y γ es la constante giromagnética (única para cada tipo de átomo), por lo que resulta:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}. \quad (2.2)$$

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 externo estático \vec{B}_0 los momentos de los núcleos tienden a alinearse con el campo, de manera de generar una magnetización neta \vec{M} .

Si se elige por convención la dirección del campo paralela al eje z , $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$, el hamiltoniano de interacción del momento magnético $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ con dicho campo es:

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z, \quad (2.3)$$

\mathcal{H}_Z se denomina *Hamiltoniano Zeeman*. Sus autovalores, es decir sus autoenergías, son:

$$E = -\gamma \hbar B_0 m \quad (2.4)$$

donde m es el número cuántico magnético, el cual toma valores tales que $|m| \leq I$. Para núcleos con $I = 1/2$ están permitidos dos niveles, con una diferencia de energía $\Delta E = \gamma \hbar B_0$. Ésto define una frecuencia particular ω_0 denominada *frecuencia de Larmor*:

$$\omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma B_0, \quad (2.5)$$

ω_0 determina la frecuencia de resonancia de un espín en un cierto campo magnético. Esto también puede ser entendido como la frecuencia de precesión del momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ alrededor de la dirección del campo magnético \vec{B}_0 .

El sistema de espines en equilibrio con el campo externo \vec{B}_0 posee una magnetización neta en la dirección del campo. Para obtener una señal de RMN, es necesario sacar al sistema del equilibrio. Para lograr esto se aplica un campo magnético oscilante \vec{B}_1 (campo de radiofrecuencia o rf) en alguna dirección en el plano xy . El hamiltoniano de interacción es:

$$\mathcal{H}_{rf} = -\gamma\hbar\vec{B}_1(t) \cdot \vec{I} = -\gamma\hbar B_1[\cos(\omega t)I_x + \sin(\omega t)I_y] \quad (2.6)$$

Existe un sistema de coordenadas en el que el hamiltoniano \mathcal{H}_{rf} es independiente del tiempo. Dicho sistema se denomina *sistema rotante* y consta de un sistema cartesiano habitual que rota respecto al sistema de laboratorio con la misma frecuencia ω que el campo de rf. En este sistema el campo \vec{B}_1 es constante.

2.1.2. Free Induction Decay: FID

El experimento más simple de RMN es la detección de una FID. Mediante una bobina se genera un campo de rf $\vec{B}_1(t)$ como en la sección anterior. En el sistema rotante, el mismo se ve como un campo estático, y la magnetización \vec{M}_0 realiza un movimiento de precesión. Si el campo es aplicado durante un tiempo finito t_p , la magnetización rota un ángulo $\theta = \gamma B_1 t_p$. En particular puede elegirse $\theta = \frac{\pi}{2}$, tal que la magnetización inicialmente en z termine en el plano xy . En este instante la misma, vista desde el sistema de referencia de laboratorio realiza una precesión con frecuencia ω_0 . En el sistema rotante, la precesión se da con frecuencia $\omega - \omega_0$. Esto induce una corriente en la bobina de RMN, la cual es amplificada y detectada por el espectrómetro. Esta situación se ilustra en la figura 2.1, para un ángulo general θ .

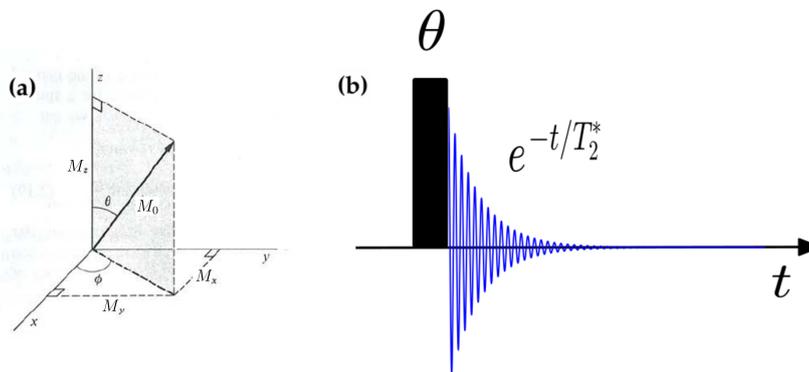


FIGURA 2.1: (a) Magnetización luego del pulso, para algún tiempo t (b) Secuencia de pulsos de RMN para detectar una Free Induction Decay (FID). La señal detectada después del pulso de rf con un ángulo θ a lo largo del eje y , decae con una función exponencial donde el tiempo de relajación se denota por T_2^* .

En el sistema rotante, la magnetización puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \text{sen}(\theta) \cos((\omega - \omega_0)t) e^{-t/T_2^*} \\ M_y(t) &= M_0 \text{sen}(\theta) \text{sen}((\omega - \omega_0)t) e^{-t/T_2^*} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Donde T_2^* es el tiempo característico asociado al decaimiento de la señal debido principalmente a las inhomogeneidades de campo \vec{B}_0 . La señal detectada depende de la magnetización transversal¹ y está dada por:

$$S(t) \propto M_x(t) + iM_y(t). \quad (2.8)$$

El espectro de RMN $s(\omega)$ se obtiene de aplicar la transformada de Fourier (FT) a la señal $S(t)$:

$$s(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.9)$$

El espectro revela las frecuencias ω que componen la FID.

2.1.3. 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 de equilibrio \vec{M}_0 se denomina tiempo de relajación longitudinal T_1 . Dicho tiempo de relajación puede ser medido, por ejemplo, por un experimento denominado *Inversion Recovery* (IR). La secuencia de pulsos de rf está detallada en la figura 2.2. Se lleva la magnetización al eje $-z$ mediante un pulso de π a lo largo del eje x , y luego ésta comienza a volver a su valor de equilibrio durante un tiempo τ . Finalmente, se mide la amplitud la magnetización longitudinal resultante $M_z(\tau)$ rotando la misma al plano xy mediante un pulso de $\frac{\pi}{2}$ a lo largo del eje x .

La magnetización en z al tiempo τ , que es medida con el último pulso, está dada por:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right). \quad (2.10)$$

Se repite el experimento para distintos valores de τ , ajustando los datos experimentales con la expresión anterior se puede obtener un valor para el tiempo de relajación T_1 . Para asegurar que la magnetización regrese a su valor máximo, se utiliza un tiempo de repetición entre experimentos cercano a $5T_1$.

¹Magnetización en el plano xy .

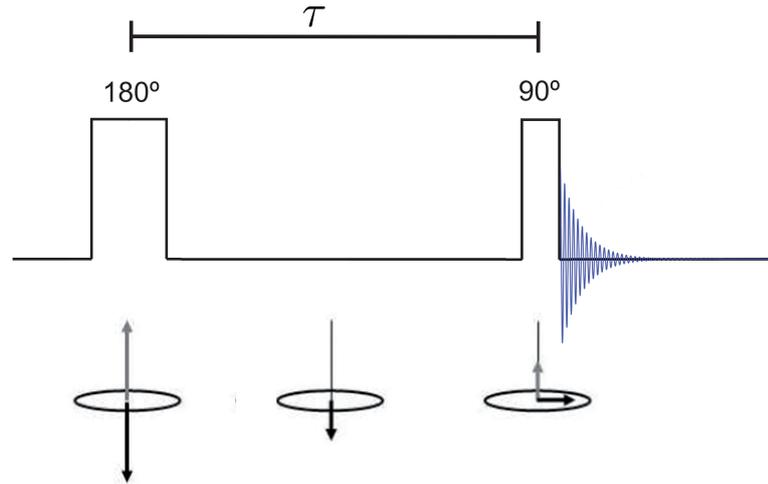


FIGURA 2.2: Secuencia de pulsos IR. Los vectores grises representan la magnetización antes del pulso, mientras que los vectores negros indican la magnetización después del pulso.

Otra secuencia utilizada se conoce como para determinar T_1 *Saturation Recovery* (SR), la cual reemplaza el primer pulso de IR por uno de $\frac{\pi}{2}$. En este caso, al tiempo 0 (luego del primer pulso) la magnetización en z es nula. El sistema evoluciona durante un tiempo τ , recuperándose con la expresión:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right). \quad (2.11)$$

Al igual que con IR, se repite el experimento para distintos valores de τ y se realiza un ajuste.

En este trabajo se utilizó una secuencia basada en SR, agregando un pulso y ciclado de fase. En la sección 3.3 se describe su implementación y ventajas sobre IR.

Una cantidad de gran utilidad es R_1 , se denomina relaxatividad o tasa de relajación espín-red y es la inversa de T_1 .

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \quad (2.12)$$

2.1.4. 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. Es por ello que también se conoce como relajación espín-espín. La secuencia del *eco de Hahn* [18] o eco de espín (*Spin Echo: SE*) 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 $\frac{\pi}{2}$ que rota la magnetización \vec{M} al eje y ,

originando una FID. Si luego de un tiempo τ se aplica un pulso de π 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:

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.13)$$

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.

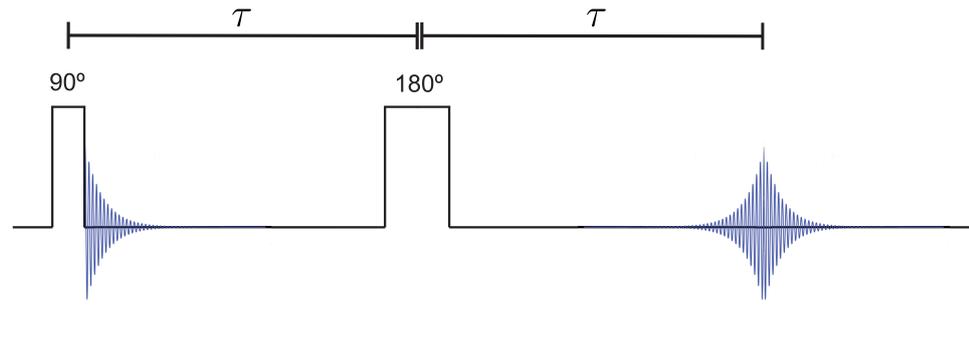


FIGURA 2.3: Secuencia de pulsos de un Eco de Espín, la cual refocaliza la magnetización al tiempo 2τ después del primer pulso.

2.2. Paramagnetismo

La configuración electrónica en un átomo involucra una cancelación sistemática de momentos de espín entre electrones apareados. Un átomo con un electrón desapareado tiene un momento magnético permanente no nulo, el cual genera un campo magnético dipolar. Este tipo de átomo se denomina paramagnético. En ausencia de interacciones externas los momentos atómicos tienen una distribución aleatoria de orientaciones, mientras que cuando un campo es aplicado, estos tienden a alinearse produciendo un momento magnético neto con un correspondiente campo macroscópico que aumenta el campo local. En un material paramagnético aparece una magnetización atómica análoga a la magnetización debida a los espines nucleares. Ya que el momento atómico es mucho más grande que el nuclear, el campo local puede desviarse sustancialmente del valor del campo externo aplicado.

Los espines atómicos interactúan con los espines nucleares de los protones por medio de interacción dipolar, lo que produce cambios en los tiempos de relajación. El valor de T_1 depende de la presencia de iones paramagnéticos de la siguiente forma [5]

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = 12\pi^2 \gamma^2 \eta N_{\text{ion}} \mu_{\text{eff}} / (k_B T) \quad (2.14)$$

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

En la tabla (2.1) se muestran los valores de las pendientes α que relacionan R_1 y la concentración de cationes para distintos elementos. Los valores fueron extraídos de la literatura [25].

Catión	α [mM ⁻¹ s ⁻¹]
Ni ²⁺	0,5
Cu ²⁺	0,53
Mn ²⁺	6,67
Cr ³⁺	3,13
Gd ³⁺	5.0

TABLA 2.1: Valores de α para R_1 de protones inducido por diferentes cationes presentes en solución. Los valores tabulados corresponden a un campo B_0 de 1,5T. y corresponden a la extrapolación de una curva de calibración del tiempo de relajación en función de la frecuencia de Larmor[23].

2.3. Fundamentos de Imágenes por Resonancia Magnética

Para realizar imágenes por Resonancia Magnética (IRM) es necesaria la aplicación adicional de gradientes de campo. Estos gradientes permiten distinguir espines en diferentes posiciones espaciales², y admiten la posibilidad de obtener información de sus características inherentes, como frecuencia y fase.

2.3.1. Gradientes de campo magnético

Un gradiente de campo magnético está dado por un tensor de rango dos:

$$\mathbf{G} = \nabla \vec{B} = \begin{pmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} & \frac{\partial B_x}{\partial y} & \frac{\partial B_x}{\partial z} \\ \frac{\partial B_y}{\partial x} & \frac{\partial B_y}{\partial y} & \frac{\partial B_y}{\partial z} \\ \frac{\partial B_z}{\partial x} & \frac{\partial B_z}{\partial y} & \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Si el campo de gradiente es mucho menor al campo estático, esto es $|\mathbf{G} \cdot \vec{r}| \ll |\vec{B}_0|$, podemos asumir que el único aporte del gradiente al campo total es en la dirección de \vec{B}_0 [9]. Definimos el vector gradiente \vec{G} como la componente de \mathbf{G} en la de \vec{B}_0 , en nuestro caso, la dirección z :

$$\vec{G} = \nabla B_z = \begin{pmatrix} \frac{\partial B_z}{\partial x} \\ \frac{\partial B_z}{\partial y} \\ \frac{\partial B_z}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

²La resolución de las imágenes es macroscópica (fracciones de milímetro), es decir, se distinguen espacialmente ciertos elementos de volumen denominados isocromatos.

Con esto, la frecuencia de larmor depende de la coordenada espacial \vec{r} , ya que el campo total depende de \vec{r} :

$$\omega_0(\vec{r}) = \gamma B_{total} \approx \gamma B_0 + \gamma \vec{r} \cdot \vec{G} \quad (2.17)$$

Esta aproximación es válida en todo el presente trabajo.

Un ejemplo ilustrativo de la acción de los gradientes se muestra en la figura 2.4, donde hay dos muestras de la misma composición y con diferente forma en un campo homogéneo \vec{B}_0 . El espectro usual de RMN (ecuación (2.9)) da un solo pico (izquierda). Si se aplica un gradiente de campo constante a lo largo de la dirección x (G_x) la frecuencia de resonancia será dependiente de la posición en x de la muestra: $\omega_0 = \gamma(B_0 + G_x x)$. En estas condiciones el espectro de RMN no es un pico en una sola frecuencia sino una función $S(\omega)$, donde S indica el número de espines que tiene frecuencia ω . Se dice que el espectro revela la proyección de la densidad de espines la muestra a lo largo del eje del gradiente (derecha).

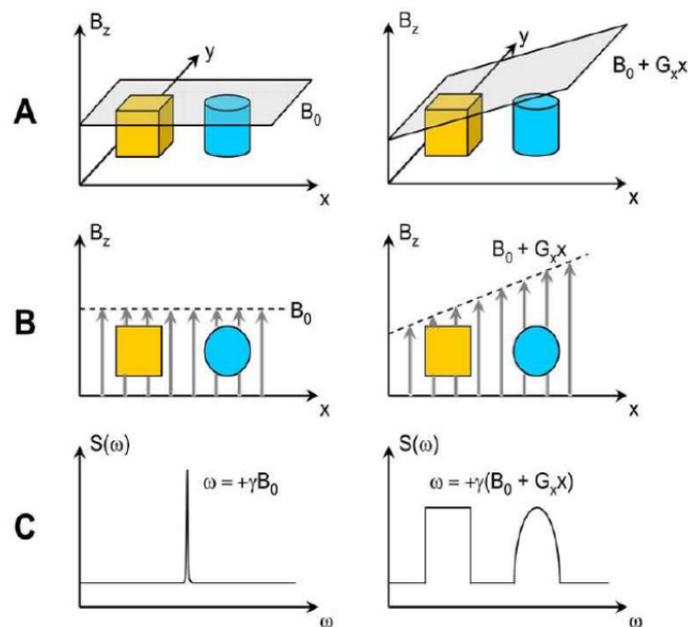


FIGURA 2.4: Principio de codificación en frecuencias. La situación que se expone es la de dos muestras con diferentes formas en un campo magnético homogéneo (izquierda) y con un gradiente de campo adicional (derecha). **A:** Representación 3D de los objetos. **B:** Proyección a lo largo del eje x . **C:** Espectro de RMN de los objetos. El experimento de la derecha es una imagen 1D

La base principal de la IRM es la dependencia espacial de las frecuencias de resonancia, la cual surge de la aplicación de gradientes de campo magnético. La

señal que se obtiene tiene la forma:

$$S(t) = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) e^{i\gamma \vec{G} \cdot \vec{r} t} d\vec{r}, \quad (2.18)$$

donde $\rho(\vec{r}) = |\tilde{\rho}(\vec{r})|$ denota la densidad local de espines y $d\vec{r}$ es el elemento de volumen. La integración se realiza sobre todo el volumen de la muestra.

Definiendo el vector de fase \vec{k} como:

$$\vec{k} = \frac{\gamma}{2\pi} \vec{G} t \quad (2.19)$$

puede reescribir la ecuación (2.18) como:

$$S(\vec{k}) = \int \tilde{\rho}(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) indica que \vec{k} y \vec{r} son variables recíprocas (ver figura 2.5), y que la densidad de espines puede obtenerse haciendo la transformada de Fourier de $S(\vec{k})$:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \int S(\vec{k}) e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k}. \quad (2.21)$$

Notemos que la densidad del espines es lo que se busca cuando queremos hacer una imagen, ya que refleja la densidad del objeto en función de las coordenadas espaciales.

2.3.2. Imágen 2D

Para obtener la reconstrucción 2D de $\rho(\vec{r})$ es necesario adquirir $S(\vec{k})$, esta operación es conocida como muestreo del espacio de las fases, o *espacio k*. Para realizar esto, una secuencia de pulsos de IRM varía \vec{G} y t , luego mediante una transformada de Fourier se obtiene la imagen, es decir $\rho(\vec{r})$. Una variación de un vector en el espacio k se realiza, según la ecuación (2.19), variando el gradiente \vec{G} o bien el tiempo t :

$$\begin{aligned} \Delta \vec{k} &= \frac{\gamma}{2\pi} \vec{G} \Delta t \\ \Delta \vec{k} &= \frac{\gamma}{2\pi} \Delta \vec{G} t \end{aligned} \quad (2.22)$$

La secuencia utilizada se denomina *Spin Echo* (SE) y se muestra la figura 2.6. Consiste en un eco de Hahn, con el agregado de los gradientes que permiten la codificación en frecuencias. La adquisición de la señal inducida en la bobina se realiza mientras se produce el eco.

Se definen dos direcciones ortogonales en las cuales se aplican los gradientes, una denominada de lectura en la que se aplica G_{read} y otra denominada de fase en

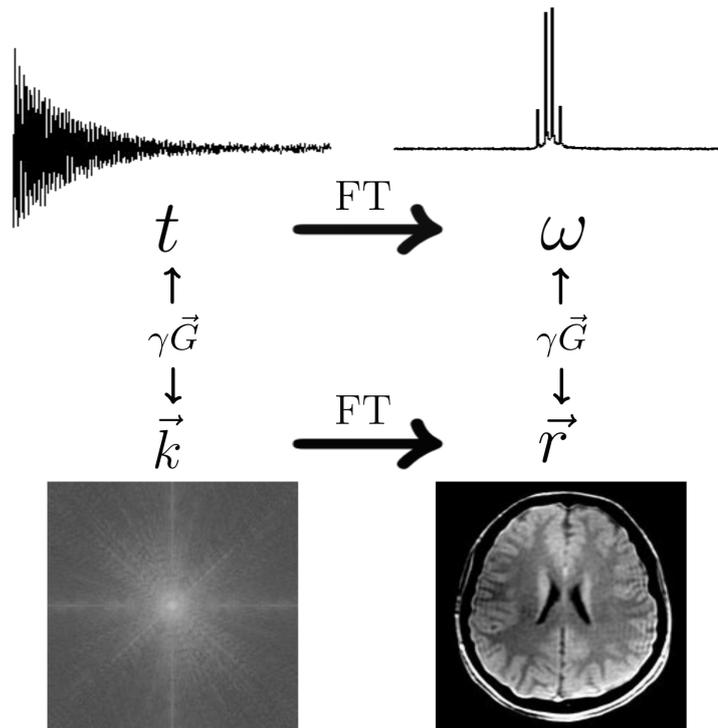


FIGURA 2.5: Relación entre las variables conjugadas de Fourier en espectroscopía t, ω (arriba) y en imágenes \vec{k}, \vec{r} (arriba). A la izquierda están las variables involucradas en la adquisición de la señal $S(t)$ y $S(\vec{k})$, a la derecha las variables que contienen la información buscada en un experimento. Las variables se relacionan con el factor $\gamma \vec{G}$: (izquierda) $\vec{k} = \gamma \vec{G} t$, (derecha) $\omega = \omega_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r}$.

la cual se aplica G_{phase} .

En la figura 2.7 se ilustra cómo la secuencia SE recorre el espacio k . Para la descripción se escogió la dirección x como lectura y la dirección y como fase.

La señal es digitalizada, por lo tanto debe elegirse el tamaño del vector que será registrado. Esta elección implica seleccionar el tiempo entre puntos que serán adquiridos, este parámetro es comúnmente conocido como *Dwell Time* (Dw), es decir $\Delta t = Dw$. La señal es adquirida mientras se aplica el gradiente G_{read} , si se eligen N_x puntos, entonces la adquisición se realiza durante un tiempo $2\tau = N_x Dw$.

Antes de comenzar la adquisición se pulsan dos gradientes $-G_{read}$ y G_{phase} durante un tiempo τ , tales que al momento de comenzar la adquisición el valor de \vec{k} sea:

$$k_x = -\frac{\gamma}{2\pi} G_{read} \tau =: -k_{xmax} \tag{2.23}$$

$$k_y = \frac{\gamma}{2\pi} G_{phase} \tau$$

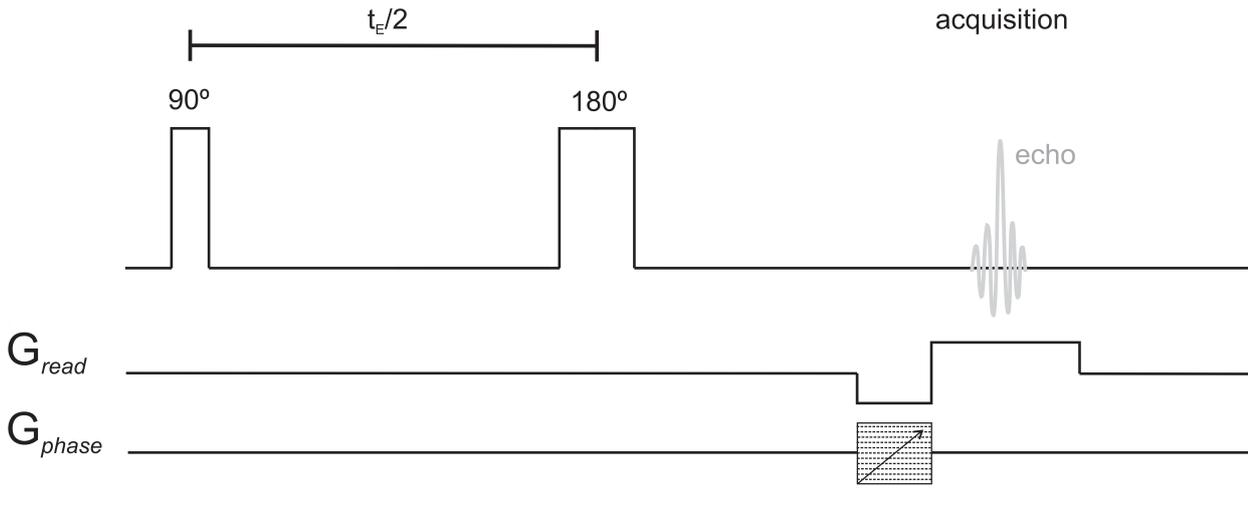


FIGURA 2.6: Secuencia de pulsos SE para obtener imágenes. T_E es el tiempo de eco. La flecha en el pulso G_{phase} indica que la amplitud del mismo varía en cada repetición.

Luego, el gradiente G_{read} es pulsado durante un tiempo 2τ mientras se registra la señal en función del tiempo, o equivalentemente, se registran N_x puntos de $S(\vec{k})$ a k_y fijo, y con k_x entre $-k_{xmax}$ y k_{xmax} . El experimento es repetido N_y veces modificando el valor de G_{phase} de manera tal de recorrer toda la grilla.

Una vez que se completan los N_y experimentos se obtiene una matriz S de $N_x \times N_y$. Al tener la señal en forma discreta, una representación de $\rho(\vec{r})$ será obtenida a través de un algoritmo de transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform: FFT*), el resultado es una imagen de $N_x \times N_y$ pixeles.

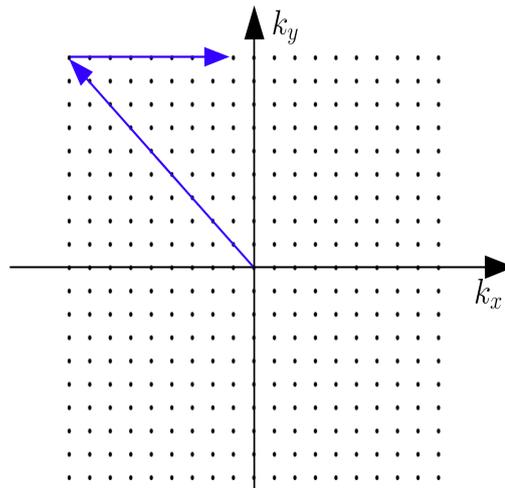


FIGURA 2.7: Barrido del espacio k.

Se define el Campo de Visión o *Field Of View* (FOV) en una dirección como [9]

$$FOV = \frac{1}{\Delta k} = \frac{2\pi}{\gamma G Dw} \quad (2.24)$$

y representa la longitud de la muestra que puede ser excitada, por lo tanto es la longitud de la imagen. La elección de un FOV determina la amplitud del gradiente a utilizar.

La resolución de la imagen en cada dirección, está dada por el cociente entre el FOV y en número de puntos adquiridos en esa dirección.

2.3.3. Pulsos selectivos

En general, las imágenes de Resonancia Magnética son producidas excitando una fina parte de la muestra, o tajada (*slice*). Esto se logra utilizando una combinación de gradientes de campo y pulsos de rf espacialmente selectivos. Son denominados de esta forma ya que tienen un ancho de banda de frecuencias finito. La correspondencia uno-a-uno de una dada distancia a lo largo de la dirección del gradiente a una particular frecuencia de Larmor (ecuación (2.17)), lleva a la posibilidad de sintonizar la frecuencia del pulso de rf para excitar una tajada en alguna posición espacial deseada; es decir, modificando la intensidad del gradiente y la frecuencia del pulso es posible elegir el tamaño de la tajada y su ubicación en la muestra. La relación que cumple el espesor de la tajada d y el gradiente G es:

$$\Delta\omega = \frac{\gamma G d}{2\pi} \quad (2.25)$$

donde $\Delta\omega$ es el ancho espectral. A lo largo del trabajo se ha utilizado un pulso con forma de una función gaussiana ($\exp(-\frac{t^2}{2t_p^2})$) en el tiempo, lo que genera una excitación con un perfil gaussiano en el dominio de las frecuencias. En una primera aproximación el ancho de banda excitado $\Delta\omega$ es inversamente proporcional a la duración del pulso selectivo t_p ,

$$\Delta\omega \approx \frac{1}{t_p}. \quad (2.26)$$

2.3.4. Imágenes de velocidades

Mediante IRM se puede obtener un mapa de velocidades de un fluido. La secuencia utilizada se muestra en la figura 2.8. Para lograr una codificación en velocidades, se agrega otro gradiente (G_{vel}) a la secuencia SE utilizada anteriormente. La secuencia es sensible a la componente de la velocidad en la dirección de G_{vel} .

Antes de la codificación en frecuencia por los gradientes de lectura y de fase, se aplican dos pulsos bipolares³ de amplitud G_{vel} y duración δ separados por un tiempo Δ . La acción de estos gradientes es agregarle una fase extra a cada isocromato, en otras palabras la integral de la ecuación (2.20) tendrá un factor que dependerá de la velocidad. Si el fluido se encuentra en reposo, la aplicación de gradientes bipolares

³Pulsos de igual amplitud, dirección y duración, pero en sentidos opuestos

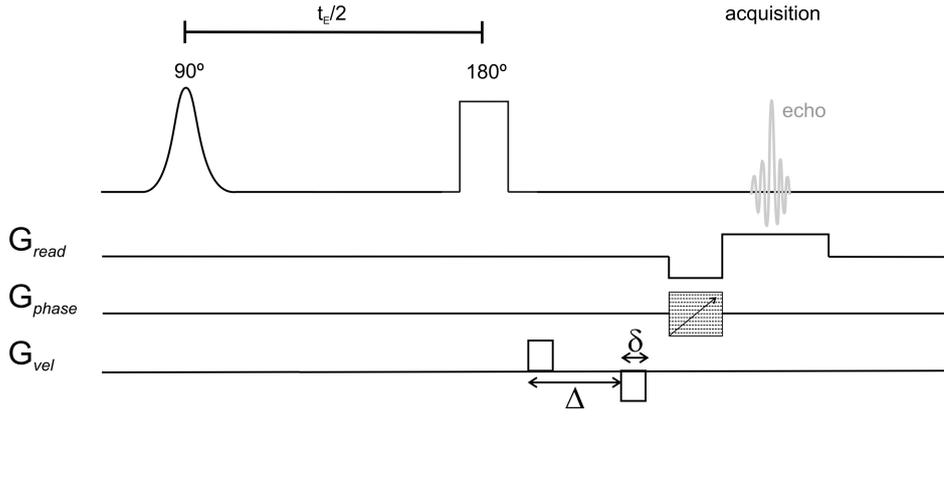


FIGURA 2.8: Secuencia de pulsos para medir velocidades. Es la misma que SE pero con un gradiente extra G_{vel} .

no produce una modificación neta a la fase ($\Delta \vec{k} = 0$). En cambio si se encuentra en movimiento, la posición del elemento de volumen del fluido depende del tiempo: $\vec{r}(t)$. Durante la aplicación del pulso de 90° la diferencia de fase asociada a G_{vel} es:

$$\phi = \int_0^\delta \gamma \vec{G}_{vel} \cdot \vec{r} dt.$$

Para los pulsos bipolares la fase es:

$$\phi = \int_0^\delta \gamma \vec{G}_{vel} \cdot \vec{r} dt - \int_\Delta^{\Delta+\delta} \gamma \vec{G}_{vel} \cdot \vec{r} dt. \quad (2.27)$$

Entonces la señal queda codificada de la forma:

$$S(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \phi} e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.28)$$

Si el fluido está en un régimen estacionario, es decir, el campo de velocidades es constante en el tiempo⁴, haciendo una aproximación a primer orden en $\vec{r}(t)$:

$$\phi = \gamma \delta \Delta \vec{G}_{vel} \cdot \vec{v}. \quad (2.29)$$

La ecuación (2.28) dice que la transformada de Fourier de la señal tiene una fase extra que depende de \vec{v} .

Para dar una descripción completa del campo de velocidades 3D se necesitan 4 imágenes, una del fluido sin movimiento (estática) denominada de referencia y tres con gradientes aplicados en las tres direcciones con el fluido en movimiento. La obtención de \vec{v} pixel a pixel se hace en cada dirección por separado. Haciendo una transformada de Fourier de la señal de referencia $S_{ref}(\vec{k})$ se obtiene $\tilde{\rho}(\vec{r})$ (ecuación (2.21)), que es un número complejo con fase $2\pi\phi$. La transformada de la señal aplicando el gradiente G_{vel} en la dirección x_j , $S_j(\vec{k})$, es $\tilde{\rho}(\vec{r}) \exp(i 2\pi\phi)$. Es decir que

⁴la velocidad en cada voxel es constante en el tiempo

la fase total de esta imagen es $2\pi(\varphi + \phi)$. Restando las dos fases pixel a pixel se obtiene $2\pi\phi$, que mediante la ecuación (2.29) se transforma en el mapa v_j . Se realiza este procedimiento para $x_j = x, y, z$.

El gradiente G_{vel} está determinado por el *Field Of Flow* FOF, que es análogo al FOV, representa la máxima velocidad que puede ser medida. Dada esta cantidad, junto con la duración y separación de los pulsos, el gradiente es:

$$G_{vel} = \frac{1}{FOF \delta \Delta} \quad (2.30)$$

2.4. Conceptos básicos de Química

2.4.1. Cinética Química

La cinética Química es el área de la química que estudia la velocidad a la que se producen las reacciones. Una descripción general y básica de una reacción química es la siguiente:



donde las moléculas reactantes se convierten en moléculas del producto. A medida que la reacción ocurre la concentración del reactante decrece mientras que la del producto crece. La velocidad de reacción v puede definirse como:

$$v = -\frac{d[\text{reactante}]}{dt} = \frac{d[\text{producto}]}{dt}. \quad (2.31)$$

donde los corchetes denotan concentración.

Supongamos una reacción del tipo:



donde A y B son los reactantes, C y D son los productos, y a, b, c, d son los coeficientes estequiométricos. En este caso la llamada Ley de velocidades establece que:

$$v = k[A]^x[B]^y. \quad (2.33)$$

donde k se denomina constante de velocidad y es definida positiva. Los exponentes x e y se determinan experimentalmente.

Una reacción de primer orden es aquella en la cual la velocidad depende de la concentración con una potencia de $x = 1$. Es decir, si



la velocidad es proporcional a la concentración del reactante A :

$$v = k[A] \quad (2.34)$$

Esto junto con la ecuación (2.31) nos da una relación entre la concentración y el tiempo:

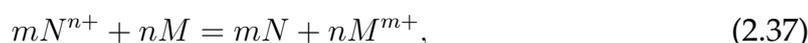
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (2.35)$$

La solución de esta ecuación desde $t = 0$ hasta t es:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k t \quad (2.36)$$

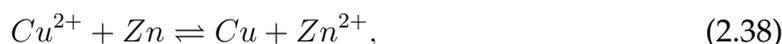
2.4.2. Cementación

La cementación o reacción de desplazamiento metálico es un proceso en el cual un ión metálico es precipitado de una solución por un metal menos electronegativo. Esto es, el ión metálico en solución acuosa aparece sólido luego de la reacción. La reacción general para un proceso de cementación está dado por:

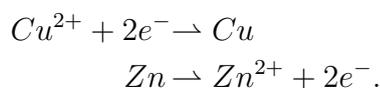


donde N representa el metal más electronegativo. La electronegatividad es la capacidad de un átomo de atraer los electrones en un enlace químico. Este es un concepto relativo, en el sentido de que la electronegatividad de un elemento sólo puede medirse en relación a la de otros elementos. Linus Pauling desarrolló un método de calcularla, determinando la denominada escala de Pauling [13]. Los valores son adimensionales.

En el presente trabajo, la reacción química presente es la cementación de cobre sobre una superficie de zinc, se ilustra este proceso en la figura 2.9. En la escala de Pauling las electronegatividades son: $\chi_{Cu}=1.9$ y $\chi_{Zn}=1.6$. La reacción es:



o bien puede describirse en la representación de semi-celdas:



Esta reacción ocurre al agregar Zn a una solución de sulfato de cobre(II) $CuSO_4$. Los iones cobre (Cu^{2+}) se encuentran en solución acuosa y el Zn es agregado en estado sólido, la reacción produce átomos de cobre neutro (Cu) en estado sólido y el Zn es ionizado quedando Zn^{2+} en solución acuosa.

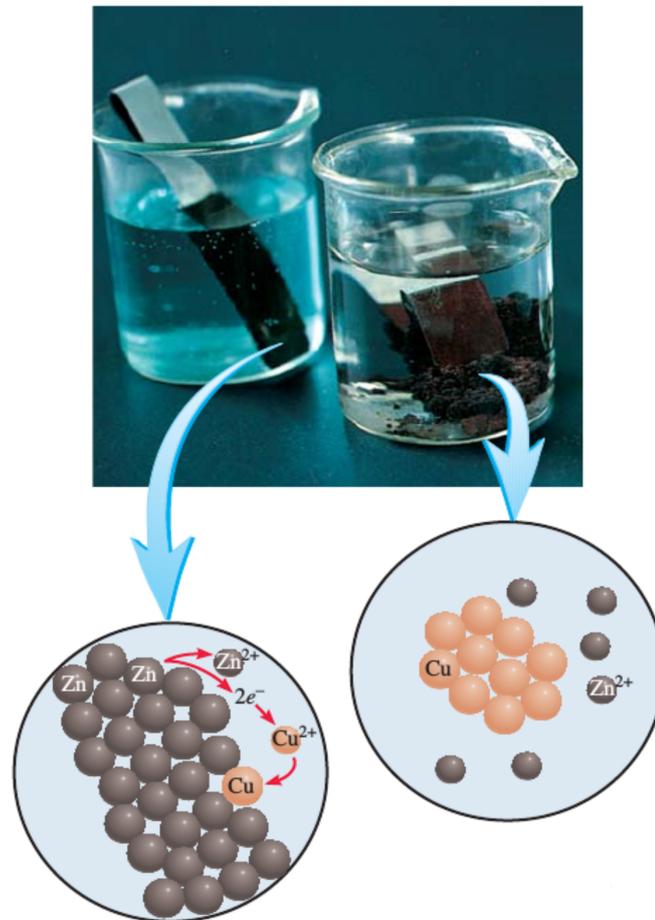


FIGURA 2.9: Reacción de desplazamiento metálico[13]. **Izquierda:** Una barra de zinc es colocada en una solución de $CuSO_4$ de color azul. **Derecha:** Luego de un tiempo, la mayor parte de los iones de cobre son reducidos y la solución se torna incolora. Los iones de cobre en la solución precipita, es decir, aparece cobre sólido (átomo neutro).

Capítulo 3

Experimental

3.1. Equipamiento

Los experimentos de RMN requieren en general un campo magnético homogéneo, esto se puede lograr utilizando imanes permanentes, electroimanes o imanes superconductores. La ventaja de utilizar estos últimos es la mayor intensidad del campo que con ellos se logra. En tales imanes el campo magnético se produce con una bobina hecha de material superconductor que debe mantenerse a una temperatura baja, por esta razón es sumergida en Helio líquido. A presión atmosférica, la temperatura de ebullición del He es aproximadamente 4.22K y para minimizar las pérdidas por evaporación de He líquido en la zona de la bobina, se debe aislar térmicamente del exterior. Para lograr una mayor eficiencia, los imanes se construyen con una serie de cámaras concéntricas, como se muestra en la figura 3.1. La cámara central contiene el imán a 4.2K 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 77.3K, y luego una segunda cámara de vacío a temperatura ambiente (300K).

Para hacer uso de gradientes de campo se incorporó un cabezal de microimágenes marca Bruker que permite aplicar un gradiente máximo de 1.5 T/m en tres direcciones ortogonales en forma independiente. Para generar los campos de rf, los cuales deben ser perpendiculares a \vec{B}_0 , se utilizó una bobina tipo birdcage de diámetro interno de 25 mm. Este tipo de bobina es muy utilizado en IRM ya que la muestra puede ingresar por su eje longitudinal y los campos que produce son extremadamente homogéneos en todo su volumen. La única desventaja frente a un solenoide de las mismas dimensiones es que, a igual corriente, produce un campo \vec{B}_1 con intensidad de $\frac{1}{3}\vec{B}_{1sol}$, lo que implica que los pulsos de rf deben ser más largos que para un solenoide.

Las bobinas de gradiente son refrigeradas con agua a 20°C utilizando una bomba LAUDA. Los amplificadores de corriente utilizados para controlar los gradientes son Techron LVC 5050 y permiten generar un máximo de gradiente de 1 T/m. El amplificador de corriente utilizado para excitar la muestra es TOMCO y permite un máximo de 100 W de potencia.

Los experimentos de imágenes y relajación¹ presentados en este trabajo se realizaron en el imán superconductor de 7T, que corresponde a una frecuencia de 300

¹T₁ en función del tiempo.

MHz para protones. Se utilizó un espectrómetro KEA2 de Magritek GabH. Para todas las aplicaciones del equipo en este trabajo los pulsos rectangulares tienen una duración $t_p = 250 \mu\text{s}$ y los gaussianos $t_p = 700 \mu\text{s}$.

Las mediciones preliminares y la prueba de la secuencia saturation recovery se realizaron en un imán permanente de 1.4 T (Varian EM360), utilizando un espectrómetro Kea2 de Magritek operando a 60 MHz para protones. La duración de los pulsos utilizados durante todo el trabajo en este equipo es $t_p = 16 \mu\text{s}$, variando las atenuaciones para lograr los pulsos deseados utilizando un amplificador interno de 1 KW.

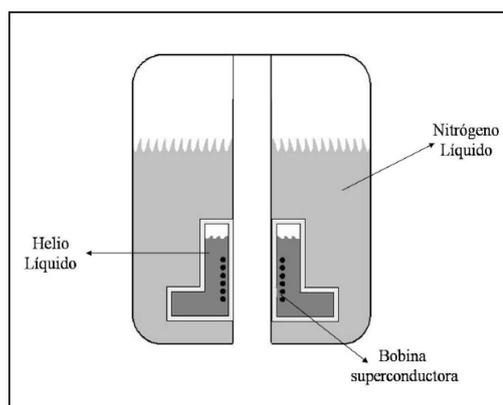


FIGURA 3.1: Esquema del imán. Las muestras se colocan en el interior de la bobina de material superconductor.

3.2. Calibración de los pulsos de rf

El ángulo de inclinación está definido como $\theta = \gamma B_1 t_p$, donde t_p es la duración del pulso. Las secuencias que se utilizan precisan pulsos de $\theta = \pi$ y $\theta = \frac{\pi}{2}$. Para determinar la amplitud del campo B_1 , la cual se indica como una amplificación en dB, se realiza una *Nutación* variando los valores de la amplificación, como se muestra en la figura 3.2. En el gráfico se muestra la amplitud de la señal normalizada en función de la amplificación del pulso. Cuando la señal es máxima la amplificación corresponde a $\theta = \frac{\pi}{2}$, cuando la señal es nula la amplificación corresponde a $\theta = \pi$.

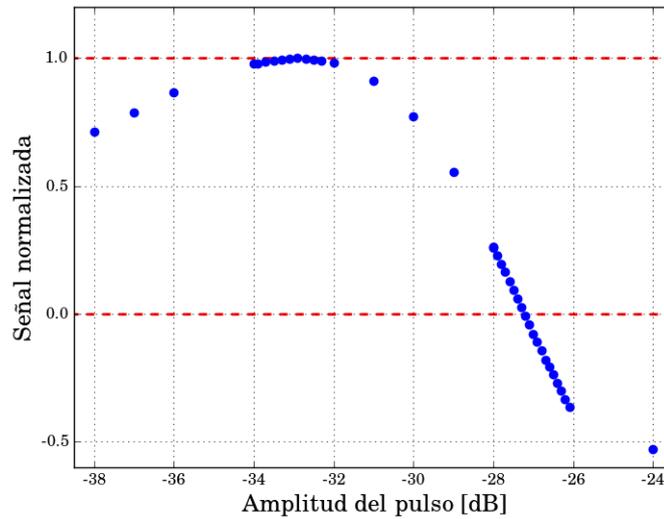


FIGURA 3.2: Nutación *Hard* para determinar la amplificación de los pulsos. Esta medición se realizó en el equipo de 60MHz sobre una muestra de CuSO_4 , el pulso $\frac{\pi}{2}$ es de -33.2dB y el de π es de -27.2dB

3.3. Medición de T_1

Como se mencionó en la sección 2.1.3, entre cada realización de una secuencia se necesita un tiempo de repetición de al menos $5T_1$. Esto implica que la duración de un experimento completo depende del T_1 de la sustancia a medir. Para el caso del agua ($T_1 \approx 3s$) realizando un muestreo de 30 puntos y 4 escanes, con $T_R = 15s$, el tiempo necesario para completar las mediciones es de 32 minutos.

Buscamos entonces una forma de medir que sea más rápida que IR, ya que necesitamos monitorear una reacción en la que T_1 depende del tiempo. Si el experimento fuese muy largo, el valor de T_1 cambiaría durante la adquisición y el resultado obtenido no representaría al tiempo de relajación de la muestra.

Para lograr esto se implementó una secuencia basada en *Saturation Recovery* con una modificación tal que el experimento no dependa del tiempo de repetición utilizado. Esto permite realizar las mediciones sin la necesidad de esperar $5T_1$ entre repeticiones.

La secuencia (figura 3.3) consta de tres pulsos de $\frac{\pi}{2}$ y necesita 4 adquisiciones en las cuales se modifica la fase del tercer pulso, haciendo un ciclado sobre 4 direcciones $+x, -x, +y, -y$. Los primeros dos pulsos son en dirección x , y su objetivo es anular la magnetización longitudinal para que evolucione desde un valor inicial cero durante el tiempo τ . El tercero es para medir la amplitud recuperada, la cual depende de τ como la expresión (2.11)

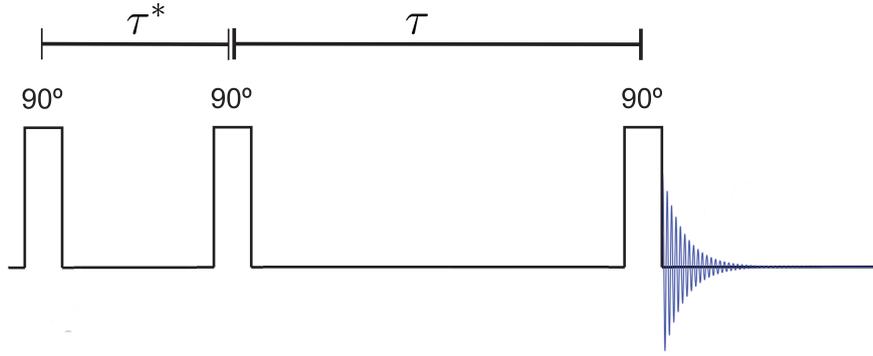


FIGURA 3.3: Secuencia de pulsos *Saturation Recovery* modificada. El tiempo τ^* se mantiene fijo $\tau^* \geq 5T_2^*$. El tiempo τ varía en cada repetición.

Como la magnetización inicial es arbitraria, la misma puede tener componente en z y una componente transversal en el plano xy . El primer pulso lleva la componente z al eje $-y$ y la componente transversal termina en el plano xz . Luego las componentes que quedaron en el plano xy decrecen con el tiempo característico T_2^* y la componente en z se recupera con el tiempo característico T_1 . El sistema evoluciona durante un tiempo τ^* (llamado tiempo de filtro), que debe ser mayor que $5T_2^*$ para que al momento de aplicar el segundo pulso no haya magnetización en el plano xy . Entonces luego del tiempo τ^* sólo hay componente z , por lo tanto luego del segundo pulso la magnetización está completamente sobre el plano xy .

El tiempo τ es variable, por lo tanto no podemos asegurar que sea mayor a $5T_2^*$. Esto implica que inmediatamente antes de aplicar el tercer pulso, la magnetización podría contener no sólo la componente longitudinal recuperada, sino también una componente extra de la parte transversal que no decayó. Para solucionar esto se realiza el ciclado de fase.

Justo antes del tercer pulso, la magnetización puede tener componentes transversales (no deseadas) y una componente longitudinal (que se quiere medir):

$$\vec{M} = M_x \hat{x} + M_y \hat{y} + M_z \hat{z} \quad (3.1)$$

Luego de acuerdo a la dirección en la que es aplicado, resulta:

$$\begin{aligned} X_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow \vec{M} = M_x \hat{x} - M_z \hat{y} + M_y \hat{z} \\ -X_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow \vec{M} = M_x \hat{x} + M_z \hat{y} + M_y \hat{z} \\ Y_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow \vec{M} = M_z \hat{x} + M_y \hat{y} + M_x \hat{z} \\ -Y_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow \vec{M} = -M_z \hat{x} + M_y \hat{y} + M_x \hat{z} \end{aligned}$$

La señal adquirida es producida por la magnetización transversal, es compleja y proporcional a $M_+ = M_x + i M_y$. Esto implica que en cada adquisición se tiene que:

$$\begin{aligned}
X_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow S_{+X} \propto M_x - i M_z \\
-X_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow S_{-X} \propto M_x + i M_z \\
Y_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow S_{+Y} \propto M_z + i M_y \\
-Y_{\frac{\pi}{2}} &\longrightarrow S_{-Y} \propto -M_z + i M_y
\end{aligned}$$

Finalmente, buscamos medir una señal que sea proporcional a la M_z , entonces multiplicamos la señal de cada scan por un número complejo tal que al sumar las cuatro el resultado dependa sólo de M_z :

$$\text{Señal} = i \times S_{+X} + (-i) \times S_{-X} + 1 \times S_{+Y} + (-1) \times S_{-Y} \propto (1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}), \quad (3.2)$$

lo cual se logra cambiando la fase del receptor (90° , 270° , 0° , 180°).

Si bien esta secuencia no es la tradicional *Saturation Recovery*, utilizaremos el mismo nombre. La misma fue escrita en el software *Prospa* que controla el espectrómetro.

Para verificar su validez, se realizaron experimentos variando el tiempo de filtro τ^* , y a distintos tiempos de repetición T_R . Finalmente se compara con mediciones de la secuencia IR para ver que los valores obtenidos para T_1 son los mismos. La muestra utilizada fue una solución de CuSO_4 . Esto se realizó en el imán de 1,4T, el cual tiene un control de temperatura que lo mantiene a T constante. Esto garantiza que la frecuencia de resonancia no cambie durante los experimentos².

En la figura 3.4 se muestra la dependencia del valor de T_1 ajustado para experimentos con distintos tiempos de repetición. La diferencia relativa entre los valores mínimo y máximo encontrado es del 1%, la incertidumbre relativa de cada medición es del orden de 0,5%. Si calculamos el valor medio y la dispersión de los T_1 obtenidos, se observa que las barras de error de cada valor caen dentro del intervalo de la desviación estándar.

Se concluye que efectivamente los resultados obtenidos con esta secuencia no dependen del tiempo de repetición T_R .

²Recordemos que $\omega_0 = \gamma \vec{B}_0$.

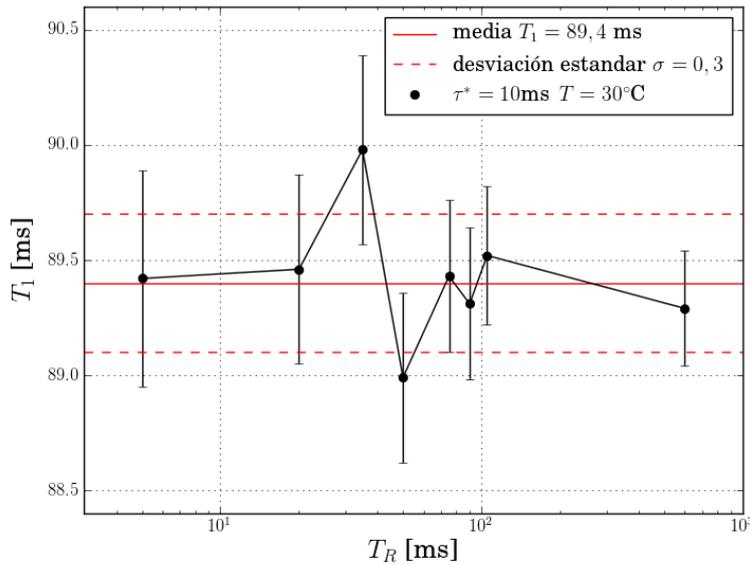


FIGURA 3.4: Resultados de los experimentos utilizando SR con distintos tiempos de repetición.

En la figura 3.5 se muestran los resultados obtenidos de realizar el experimento a T_R constante, variando el filtro τ^* . Para los valores de τ^* menores a 10ms el resultado obtenido es menor al que resulta de tener tiempos τ^* mayores. Atribuimos esto a que la magnetización transversal no decae completamente antes del segundo pulso, con lo cual en el eje longitudinal no evoluciona con valor inicial cero (como en la ecuación (2.11)). Luego, para $\tau^* > 10\text{ms}$, los valores de T_1 no cambian para distintos tiempos de filtro, esto se debe que ya se superó $5T_2^*$.

Concluimos que si el tiempo de filtro es tal que $\tau^* > 5T_2^*$ los resultados no dependen del mismo.

El experimento con $T_R = 35\text{ms}$ se realizó con día de diferencia respecto al resto. La temperatura del imán era distinta, lo cual afectó al valor numérico de T_1 , sin embargo se observa en los tres casos que el resultado se estaciona para los mayores valores de τ^* . Para esta misma muestra se midieron 3 valores de T_1 con IR, con media $T_1 = 83,8\text{ms}$ y desviación estándar $\sigma = 0,1\text{ms}$. la diferencia relativa con el valor medio determinado por SR es 6%.

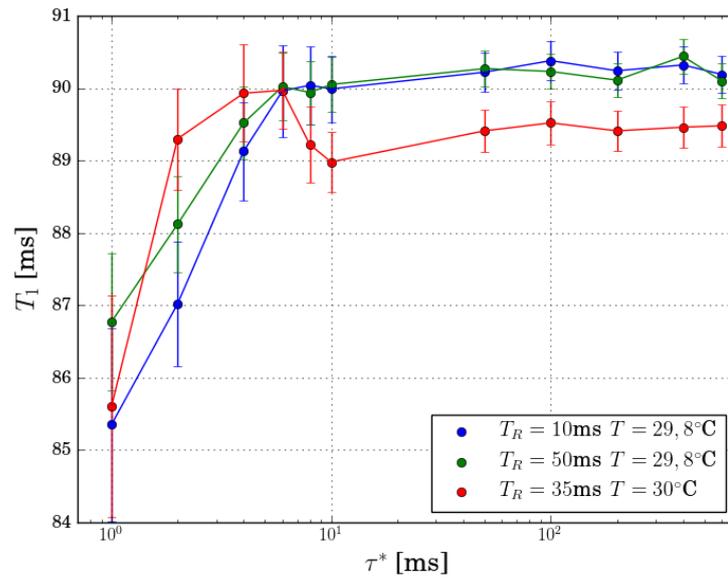


FIGURA 3.5: Resultados de los experimentos utilizando SR con diferentes tiempos de filtro.

En la figura 3.6 se ilustran dos mediciones usando ambas secuencias (IR y SR) sobre una misma muestra de solución de CuSO_4 . Los datos ajustados con el método de cuadrados mínimos utilizando el software *Origin* arrojan los resultados que se muestran en la tabla (3.1). Se observa que el valor medido con SR es indistinguible respecto al valor obtenido con IR.

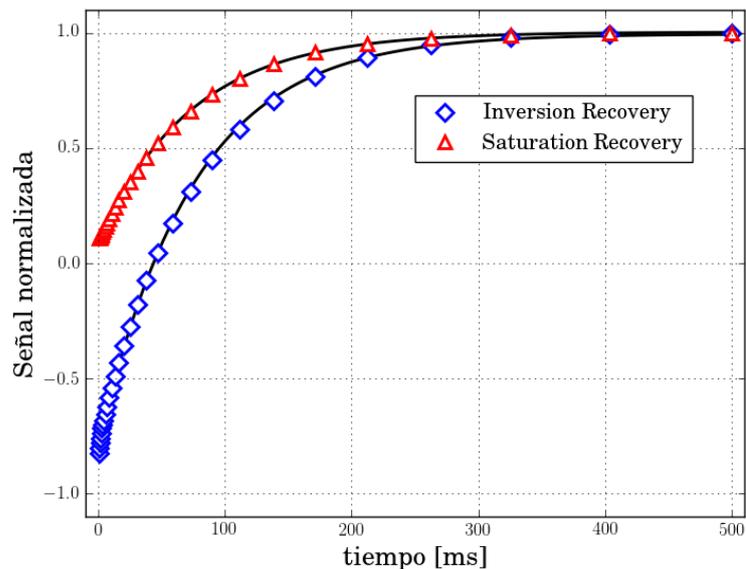


FIGURA 3.6: Señal normalizada en función del tiempo entre pulsos τ para las secuencias IR y SR.

	T_1 [ms]	u_{T_1} [ms]	R^2
IR	74	1	0,99938
SR	74,1	0,2	0,99997

TABLA 3.1: Valores del ajuste. u_{T_1} es el error estandar y R^2 el coeficiente de determinación.

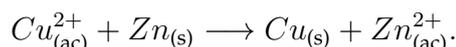
Cabe destacar que los experimentos realizados variando parámetros (figuras 3.4 y 3.5) y la comparación de secuencias (figura 3.6) se hicieron con muestras distintas. Más allá de los valores obtenidos, esta sección ilustra la validez de la secuencia utilizada.

El tiempo de relajación más largo presente en este trabajo corresponde al agua. Midiendo el mismo con las dos secuencias se obtiene $T_1 = (3100 \pm 100)$ ms para IR, y $T_1 = (3000 \pm 100)$ ms para SR. Es decir, los valores medidos con ambas secuencias son indistinguibles. El tiempo del primer experimento fue de 32 min, en tanto que con la secuencia implementada en el segundo se logró disminuir este tiempo a 3,5 min.

3.4. Caracterización de la Reacción

La primera prueba experimental a realizar es determinar si es posible obtener información de la reacción mediante un experimento de RMN. El parámetro que utilizaremos será el tiempo de relajación T_1 .

En la sección 3.4.1 se estudia la relación de T_1 con la concentración de CuSO_4 , o equivalentemente con la concentración de Cu^{2+} . Luego en la sección 3.4.2, se estudia T_1 en función de la masa de Zn agregada sobre la solución más concentrada de CuSO_4 . Allí se produce la reacción que deseamos monitorear:



Estos experimentos se llevaron a cabo en un imán de 1,4T (60MHz). La temperatura de la muestra en este equipo es de 30°C.

3.4.1. T_1 en función de la concentración de Cu^{2+}

Se prepararon soluciones de CuSO_4 a distintas concentraciones en un rango entre 0 mM y 23,2mM. Mediante la secuencia *Saturation Recovery* se obtuvo un valor de T_1 para cada muestra, correspondiente al valor medio de tres mediciones. A continuación se detalla el procedimiento.

En un matraz de 250mL con agua destilada se agrega una masa Δm de CuSO_4 . Luego se coloca una muestra de la solución (aproximadamente 1mL) en un tubo de vidrio de 5mm de diámetro, el cual se utiliza para medir en el equipo de RMN. Al finalizar la medición la muestra se devuelve al matraz. Este procedimiento se repite hasta alcanzar la máxima concentración deseada.

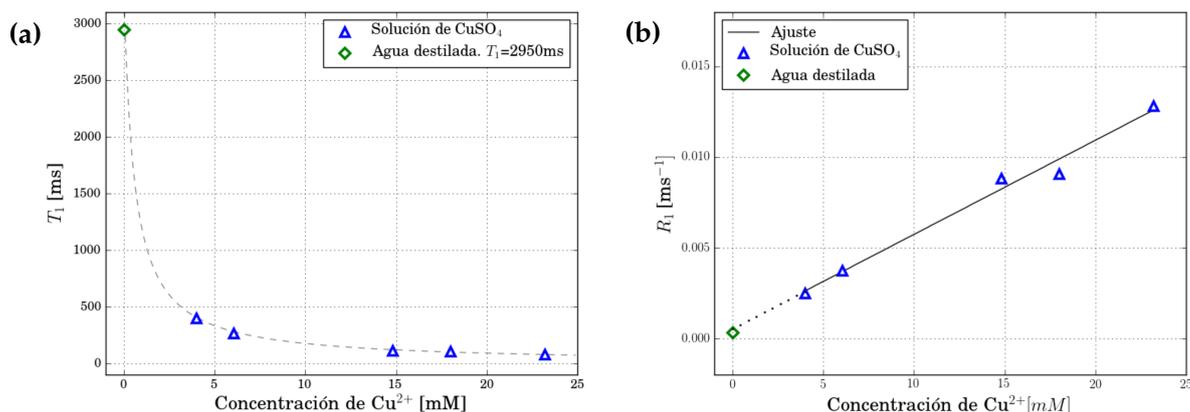


FIGURA 3.7: (a) T_1 en función de $[\text{Cu}^{2+}]$. (b) R_1 en función de $[\text{Cu}^{2+}]$. El ajuste lineal fue calculado con los puntos correspondientes a la solución de CuSO_4 . T_1 es inversamente proporcional a $[\text{Cu}^{2+}]$. La incertidumbre en T_1 es del 1%.

Los resultados se muestran en la figura 3.7. Se observa que T_1 es inversamente proporcional a la concentración de Cu^{2+} . Esto se ve claramente en la figura (3.7.b) en la que se muestra la inversa de T_1 vs $[\text{Cu}^{2+}]$, y los datos se ajustan a una recta:

$$R_1 = a[\text{Cu}^{2+}] + b \quad \text{con} \quad a = (5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{ms mM}} \quad (3.3)$$

$$b = (5 \pm 6) \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{ms}} \quad (3.4)$$

notemos que la ordenada al origen es indistinguible del cero, sin embargo es necesaria en regiones cercanas $[\text{Cu}^{2+}] = 0$ para evitar la divergencia de T_1 . Si trabajamos con concentraciones del orden de 5mM en adelante, podemos asumir una dependencia $T_1 = \frac{1}{a[\text{Cu}^{2+}]}$.

El valor obtenido para la pendiente de R_1 vs $[\text{Cu}^{2+}]$ está de acuerdo con el valor encontrado en la literatura [25] $\alpha = 0,53 \text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.4.2. T_1 en función de la concentración de Zn

Dado que el objetivo del trabajo es monitorear la reacción química bajo condiciones de flujo, se comenzó con el estudio la relajación cuando se agrega Zn en polvo a la solución de CuSO_4 . El procedimiento utilizado es idéntico al de 3.4.1, pero el matraz contiene la solución de CuSO_4 23,2mM en lugar de agua destilada y se agrega Zn en lugar de agregar CuSO_4 molido.

Como la reacción es *uno a uno*, si ocurre de forma completa, la concentración final de Zn debe ser igual a la concentración inicial de Cu^{2+} , es decir 23,2mM. Dada la masa molar de Zn (65,4g) y el volumen de la solución (250mL) puede obtenerse la

masa de Zn necesaria para que reaccione con todo el Cu^{2+} presente. La llamamos *masa limitante* y es aproximadamente 380mg:

Moles de Cu^{2+} en el matraz:

$$1000\text{mL} \text{ --- } 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$250\text{mL} \text{ --- } \frac{250\text{mL} \times 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{1000\text{mL}} = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Para que la reacción sea completa se necesitan $5,8 \cdot 10^{-3}$ mol de Zn:

$$1 \text{ mol Zn --- } 65,4 \text{ g}$$

$$5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Zn --- } \frac{5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 65,4 \text{ g}}{\text{mol}} = 0,3793 \text{ g.}$$

Se midió T_1 para 5 valores distintos de concentración equiespaciados, es decir, en cada medición se agregó a la solución 76mg de Zn. Luego se midieron dos puntos más con masas agregadas mayores a la masa limitante.

En la figura 3.8 se muestra la dependencia de T_1 con la masa total de Zn agregada a la solución (m_{Zn}). La principal consecuencia de que exista dependencia es que la reacción es monitoreable mediante un experimento de RMN. Se observa que cuando la masa de Zn agregada supera la masa limitante, el valor de T_1 tiende al del agua destilada (2950ms) y no cambia apreciablemente al agregar grandes cantidades de Zn. Esto implica que la medición es capaz de determinar si la reacción es completa.

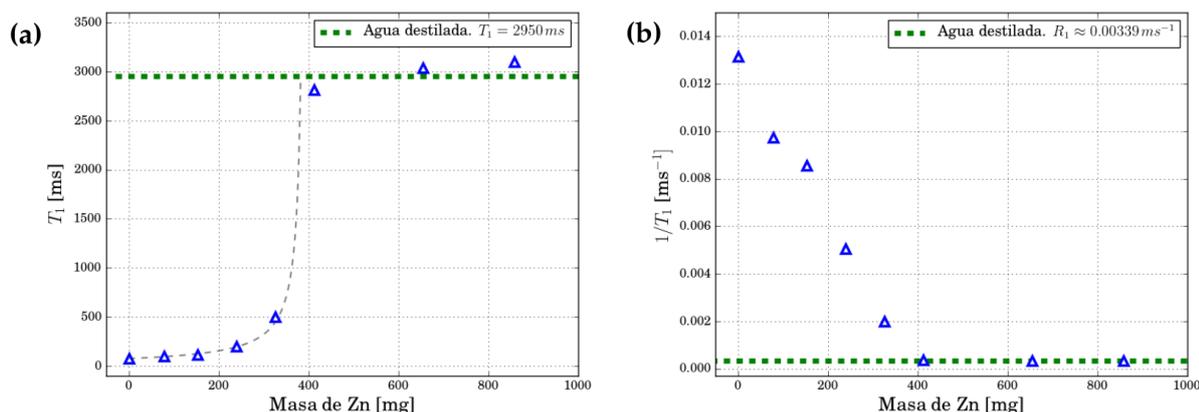


FIGURA 3.8: (a) T_1 y (b) R_1 , en función de la masa de Zn en polvo agregado a la solución de CuSO_4 23,2mM en un matraz de 250mL. Para grandes masas agregadas ($m_{\text{Zn}} > 400\text{mg}$) no hay cambios apreciables, los valores medidos son los correspondiente al agua.

Es posible obtener más información si se estudia la dependencia de la tasa de relajación espin-red R_1 con m_{Zn} . La figura 3.8.b muestra una dependencia lineal de

R_1 en el rango en el cual ocurre la reacción, permaneciendo constante y aproximadamente igual al del agua para el rango superior a la masa limitante.

Se realizó un ajuste lineal en el rango donde ocurre la reacción, ver figura 3.9. Extrapolando la recta obtenida se observa que R_1 alcanza el valor del agua para una m_{Zn} cercana a la masa limitante (a saber $\sim 380,9\text{mg}$). Esto demuestra que la reacción es efectivamente *uno a uno* y que todo el Zn agregado en este experimento logra reaccionar, ya que si no fuera así, R_1 alcanzaría el valor del agua en una masa de Zn distinta a la masa limitante.

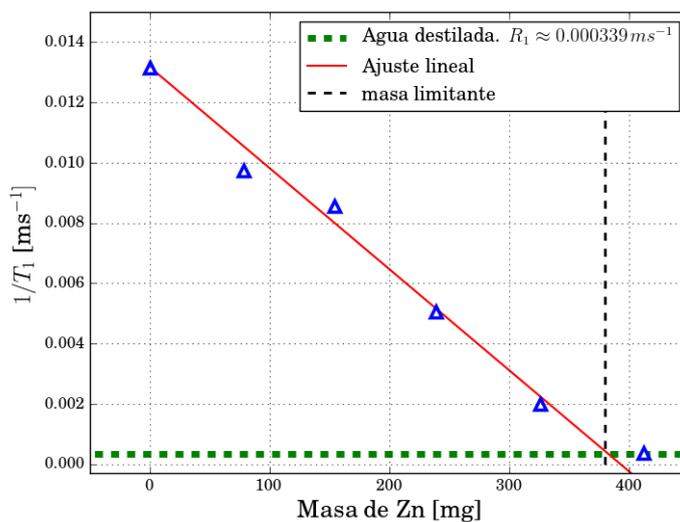


FIGURA 3.9: R_1 en función de la masa de Zn en polvo agregado a la solución de CuSO_4 23,2mM en un matraz de 250mL. Para $m_{Zn} > 400\text{mg}$ no hay cambios apreciables de R_1 , el valor alcanzado es el correspondiente al agua.

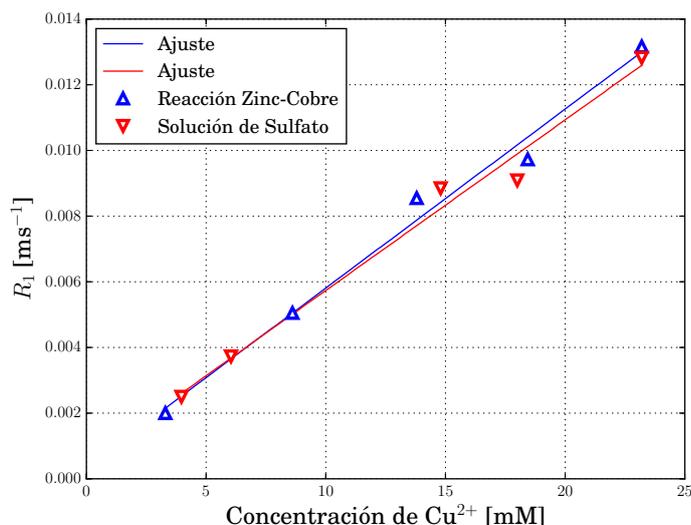


FIGURA 3.10: Calibración de R_1 en función de la concentración de Cu^{2+}

El resultado obtenido indica que todo el Zn agregado reacciona, entonces un aumento en la concentración de Zn es una disminución igual en la concentración de Cu^{2+} . De esta manera, la medición realizada nos permite obtener una curva de calibración de $[\text{Cu}^{2+}]$ versus R_1 (ver figura 3.10), y compararla con la obtenida en la sección 3.4.1.

Tenemos entonces la dependencia de R_1 con $[\text{Cu}^{2+}]$ para la reacción (hay Zn presente) y para la solución de CuSO_4 (no hay Zn presente). En la figura 3.10 se muestran ambos casos. Los datos rojos (∇) fueron obtenidos incrementando la concentración de Cu^{2+} , partiendo de agua destilada agregando CuSO_4 . Los datos azules (Δ) en cambio se obtuvieron disminuyendo la concentración de Cu^{2+} haciendo reaccionar el cobre presente con agregados de Zn. Esto demuestra además que la presencia del Zn no modifica directamente la relajación.

Los resultados del ajuste lineal son:

$$R_1 = \alpha[\text{Cu}^{2+}] + \beta \quad \text{con} \quad \alpha = (5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{ms mM}} \quad (3.5)$$

$$\beta = (3 \pm 5) \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{ms}} \quad (3.6)$$

La pendiente de la recta difiere de la sección anterior en un 4%, mientras que la incertidumbre es del 6%, es decir, las pendientes no discrepan. La ordenada al origen es indistinguible del cero, para concentraciones mayores a 5mM diremos que $T_1 = \frac{1}{\alpha[\text{Cu}^{2+}]}$.

3.5. Imágenes

La técnica de IRM se basa en la dependencia conocida del campo magnético con las coordenadas espaciales. La presencia de un metal en la muestra distorsiona dichos campos y produce los llamados artefactos en las imágenes, esto hace que se pierda información cerca de la superficie del metal. Se propone estudiar esto experimentalmente de manera de obtener imágenes con las distorsiones minimizadas. Para ello utilizaremos láminas de Zn, con un espesor de 0,25mm, con forma rectangular (sección 3.5.1) y de disco (sección 3.5.2).

Para aclarar la notación, diremos que el metal es paralelo al campo \vec{B}_j cuando \vec{B}_j está sobre el plano de la lámina; diremos que es perpendicular a \vec{B}_j cuando \vec{B}_j sea paralelo a la *normal* del plano de la lámina.

Se utilizó una celda cilíndrica de acrílico con un vástago rotante del mismo material (ver figuras 3.11 y 3.13) conteniendo una solución de KOH. En esta sección el vástago se mantuvo fijo en cada imagen. En la sección 3.5.1 se precisaron varias orientaciones, para ello se rotó el vástago manualmente (descripción del sistema generador de rotaciones en sección 3.6).

Desde esta sección en adelante, los experimentos fueron realizados a 7T.

3.5.1. Lámina paralela a B_0

La disposición de la lámina rectangular de Zn se ilustra en la figura 3.11. La figura 3.12 muestra imágenes de lámina orientada paralela a la dirección de \vec{B}_0 y con la normal formando distintos ángulos respecto al campo de radiofrecuencia \vec{B}_1 . La misma fue realizada con un FOV de 20mm en ambas direcciones: $x:Read$, $y:Phase$. En la dirección z se aplicó un slice de 3mm alrededor de $z = 0$. La mayor distorsión se da cuando la lámina está perpendicular a \vec{B}_1 y es prácticamente nula cuando está paralela a \vec{B}_1 .

Esto indica que cuando la lámina es paralela al campo de radiofrecuencia, la IRM puede realizarse sin distorsiones.

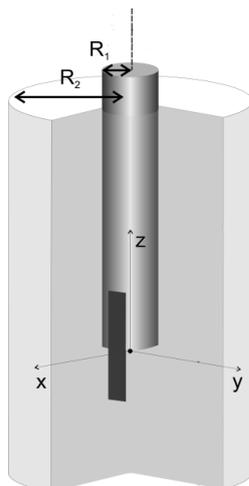


FIGURA 3.11: Esquema de la celda con la lámina de Zn. Las dimensiones de la lámina son: $3,2\text{mm} \times 18,9\text{mm}$. Los radios son $R_1 = 3\text{mm}$, $R_2 = 7\text{mm}$.

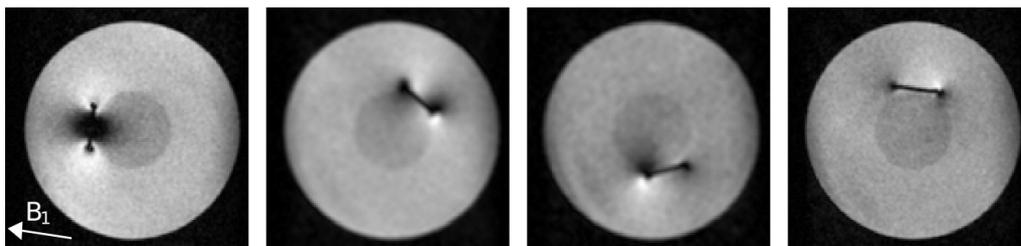


FIGURA 3.12: Imagen 64×64 de la placa de Zn paralela a B_0 . FOV=20mm. Resolución $312,5\mu\text{m} \times 312,5\mu\text{m}$.

3.5.2. Disco perpendicular a B_0

La disposición utilizada en esta sección se ilustra en la figura 3.13. El disco de Zn es colocado en la punta del vástago, tapándola por completo ya que tienen la misma superficie. Esta es la misma que será utilizada para estudiar la reacción con el disco rotante, y se denomina RDE (*Rotating Disk Electrode*). En este experimento el disco está orientado perpendicular a la dirección de \vec{B}_0 y paralelo a \vec{B}_1 .

La figura 3.14 muestra las imágenes obtenidas. La imagen 3.14.a es de 64×64 píxeles sobre el plano xy con un FOV de 20mm en ambas direcciones, con un slice de 3mm de ancho en $z = 0$. La imagen 3.14.b es de 128×64 , en la dirección de lectura tiene FOV_{Read} de 40mm mientras que en la dirección de fase, FOV_{Phase} es de 20mm. Esto da la misma resolución en las dos imágenes: píxeles de $312,5\mu\text{m} \times 312,5\mu\text{m}$.

Se observa que la presencia del disco de Zn no distorsiona la imagen, en consecuencia es posible obtener información de la reacción cerca del mismo.

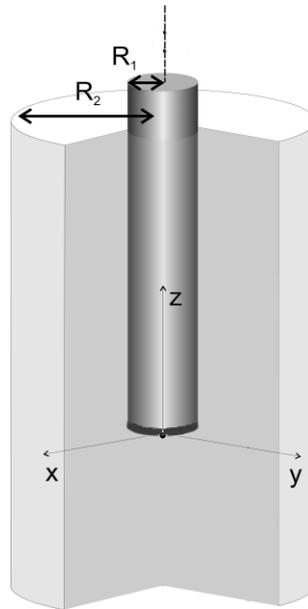


FIGURA 3.13: Esquema de la celda con el disco de Zn. El mismo está ubicado en la punta del vástago, donde está colocado el origen de coordenadas. Los radios son $R_1 = 3\text{mm}$, $R_2 = 7\text{mm}$. El disco de Zn tiene el mismo radio que el vástago.

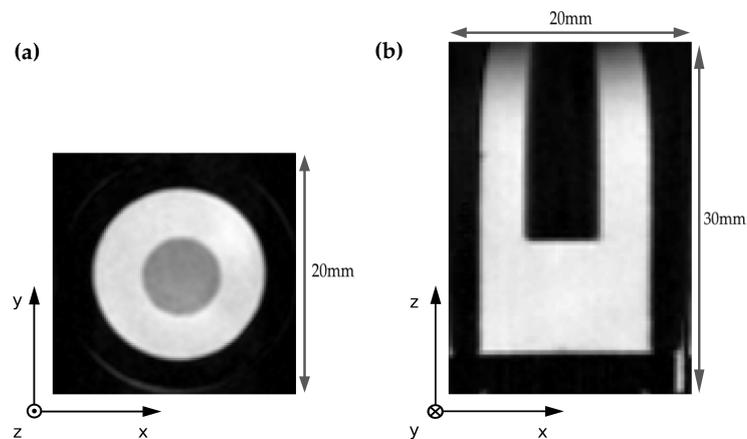


FIGURA 3.14: (a) Imagen del plano xy con un slice alrededor de la punta del vástago. (b) Imagen xz con slice de 3mm centrado en el vástago. No se distingue la presencia del disco metálico.

3.6. Imágenes de velocidades

3.6.1. Generador de rotaciones

Se utilizó un sistema para generar rotaciones construido durante las tesis doctorales de la Dra. Emilia Silletta [26] y la Lic. Raquel Serial, el mismo se muestra en la

figura 3.15

Consiste en un sistema mecánico que opera con un motor trifásico de 0.5 HP con control digital externo. El sistema permite trabajar en un amplio rango de frecuencias de rotación (1-50 rotaciones por segundo) gracias a un sistema de poleas conectado a la salida del motor, el cual permite reducir la velocidad en un factor 5. Esto permitió trabajar a bajas frecuencias de rotación sin perder potencia en la salida del motor. El sistema de poleas se conectó a un eje de aluminio el cual transmite las rotaciones hasta la habitación contigua donde se encuentra alojado el imán superconductor, en el cual se realizaron los experimentos. La transmisión se produce mediante una tripa de velocímetro, la cual conecta el sistema con el eje que hace girar el vástago, ver figura 3.16.



FIGURA 3.15: Motor y sistema de transmisión de rotaciones.

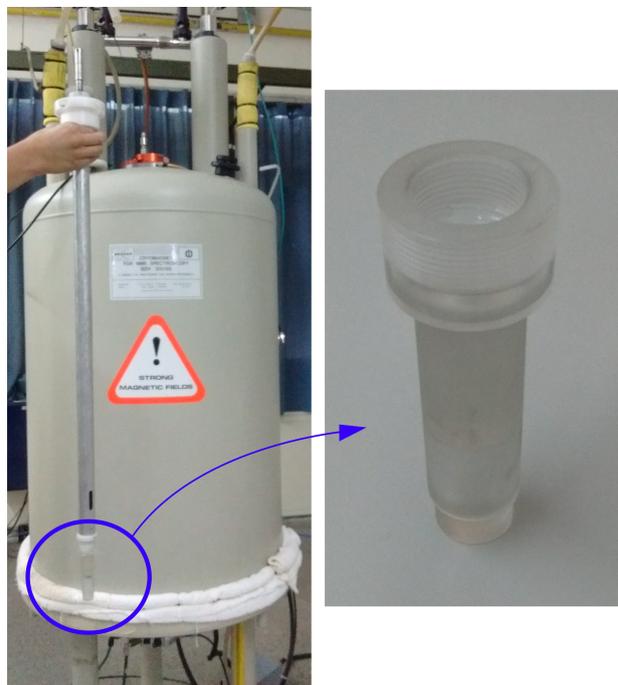


FIGURA 3.16: Caña de aluminio que contiene el eje que hace rotar el vástago. Esto se introduce en el imán desde arriba. A la derecha se muestra la celda de acrílico

3.6.2. Patrones de flujo

Se realizaron imágenes de velocidades de una solución de CuSO_4 ($T_1 = 57\text{ms}$) con el vástago rotando a distintas frecuencias, en la misma celda que la sección anterior (ver figura 3.17). Las imágenes fueron obtenidas sobre el plano xz con un slice en y de 3mm. Es razonable pensar que el perfil de velocidades tiene simetría acimutal, con lo cual las velocidades v_x son *radiales* y las velocidades v_y son *acimutales*.

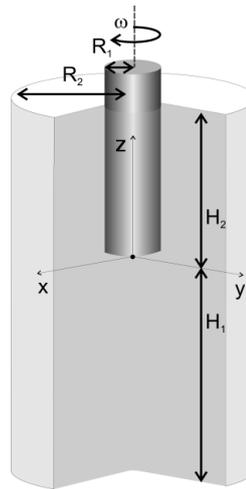


FIGURA 3.17: Celda utilizada. Dimensiones: $R_1=3\text{mm}$, $R_2=7\text{mm}$, $H_1=14\text{mm}$, $H_2=10\text{mm}$

En la figura 3.18.a se muestra el perfil de velocidades a 1rps. Se observa que el fluido tiene prácticamente sólo velocidad acimutal y se da en la zona cercana al vástago. En la punta del mismo no hay desplazamiento de masa en la dirección radial ni en z , sino que realiza un movimiento circular.

En la figura 3.18.b se muestra el mapa de velocidades a 5rps. La principal diferencia respecto a (a) es la aparición de velocidades en la dirección radial y en z , aunque la velocidad acimutal sigue siendo dominante. El análisis puede separarse en dos regiones de interés (RDI). Se define la RDI1 como la región superior a la punta del vástago ($z > 0$). Debajo del mismo ($z < 0$) se define la RDI2.

Comenzamos por la RDI1. Se observa un patrón de flujo similar al de una celda Couette en un régimen en el cual se forman vórtices de Taylor [2]. Si ponemos una partícula de prueba en esa región, la misma realiza una trayectoria toroidal alrededor del vástago. En la dirección radial (r) se pueden observar *jets*, es decir regiones de velocidad máxima en sentido $+r$ de 22mm/s. La dirección acimutal presenta regiones de mayor velocidad, a diferencia del caso 1rps en el que la velocidad acimutal era uniforme. El máximo en esta dirección se da a la misma altura que los *jets*. Estos *jets* junto con lo observado en la coordenada z , forman un patrón cuasi circular en el plano xz .

En la RDI2 se observa un patrón de recirculación, es decir en la zona central de la celda el fluido sube, con un pico de 10mm/s, en tanto que cerca de las paredes de la celda hay un flujo hacia abajo. En la punta del vástago hay un flujo saliente en

la dirección radial, con un máximo de 12mm/s, y en sentido acimutal la velocidad tiene un pico de 31mm/s. Una partícula de prueba en esta región se iría a la punta del vástago siendo expulsada luego en sentido radial, describiendo un espiral.

Esto demuestra que a diferencia del caso anterior, a esta velocidad de rotación hay desplazamiento de masa en la zona $z = 0$.

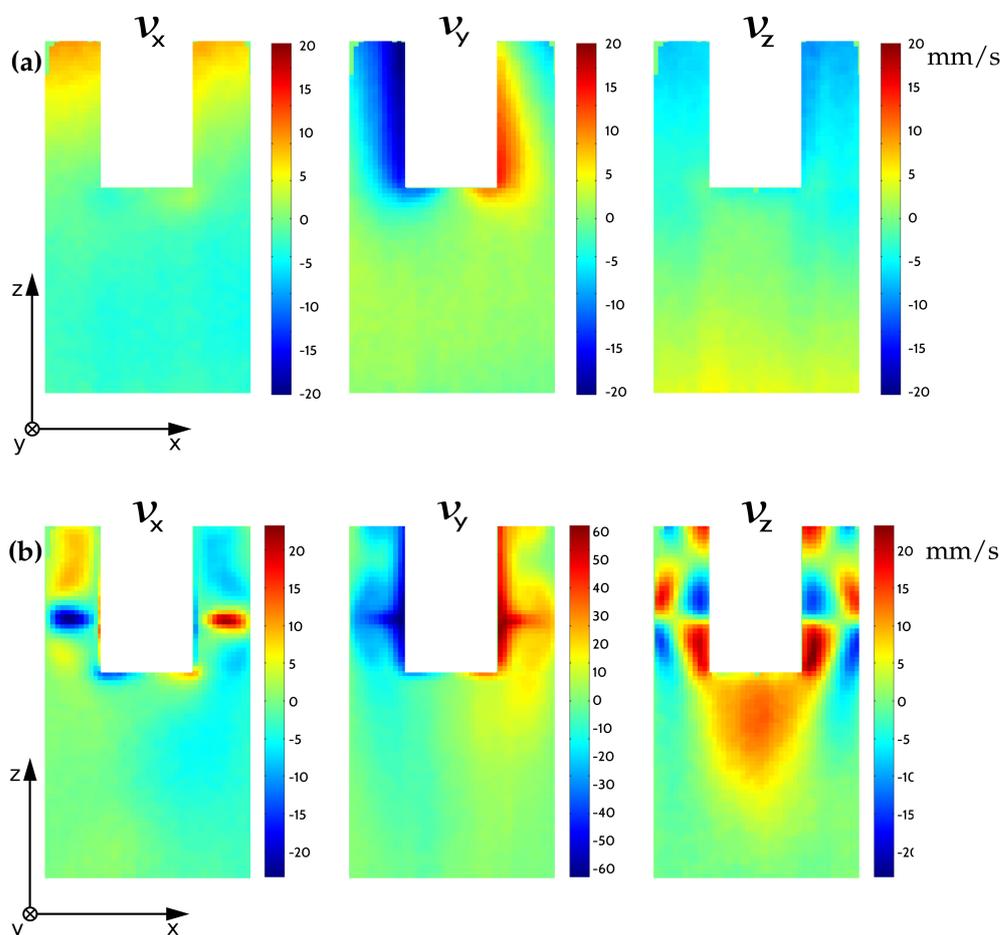


FIGURA 3.18: Perfil de velocidades en mm/s para las frecuencias de rotación de (a) 1 rps, y (b) 5 rps. Parámetros utilizados: $\delta=1\text{ms}$, $\Delta=2,2\text{ms}$; $\text{FOV}_z=40\text{mm}$, $\text{FOV}_x=20\text{mm}$

3.7. Reacción con electrodo rotante

Utilizando la disposición RDE (figura 3.13) con el disco de Zn y la solución de CuSO_4 23,2mM se monitoreó la reacción en función del tiempo, a través de las variaciones de T_1 utilizando la secuencia SR. Se repitió el experimento para distintas velocidades de rotación del vástago, renovando las muestras de CuSO_4 y Zn en cada uno.

En la figura 3.19 se muestra el resultado de las mediciones realizadas, con frecuencias de 1rps, 5rps, 10rps y 15rps.

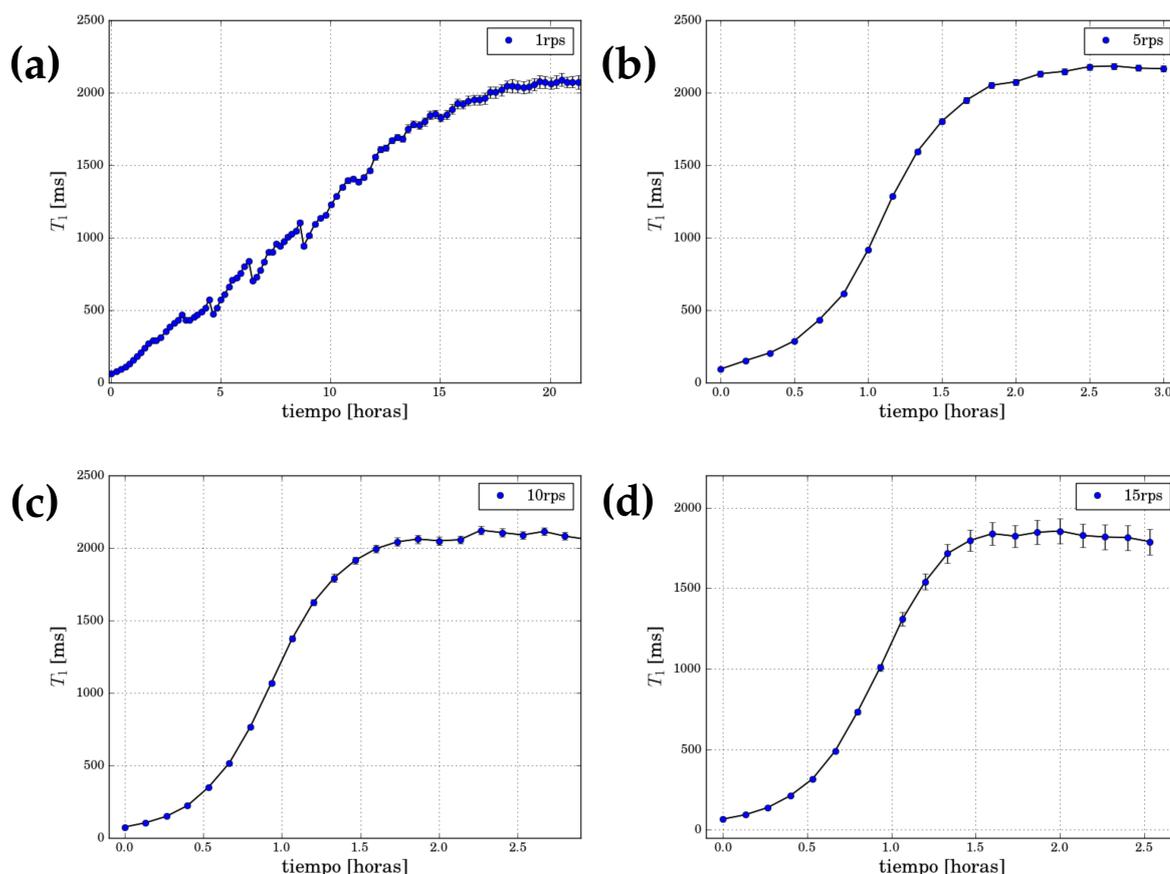


FIGURA 3.19: T_1 en función del tiempo. Velocidades de rotación: (a) 1rps, (b) 5rps, (c) 10rps y (d) 15rps. Las incertidumbres relativas son del 1 %

En la sección 3.4 se obtuvo una curva de calibración de T_1 en función de la $[Cu^{2+}]$ (ecuación (3.5))³. La misma establece que:

$$[Cu^{2+}] = \alpha \frac{1}{T_1}. \quad (3.7)$$

Para determinar si la cinética de la reacción es de primer orden, debe cumplirse la condición de la ecuación (2.36):

$$\ln \left(\frac{[Cu^{2+}](t)}{[Cu^{2+}](0)} \right) = -k t, \quad (3.8)$$

donde k es la llamada constante de velocidad de la reacción, la cual puede interpretarse como la velocidad de la reacción.⁴ Utilizando la ecuación (3.7), esta relación

³Si bien los tiempos relajación son diferentes en el imán de 7T y en el de 1,4T, la dependencia con la concentración tiene la misma forma funcional $R_1 = \alpha [Cu^{2+}]$ pero con distinta pendiente. Si embargo el valor numérico de la misma no juega ningún papel en este análisis. En el imán utilizado en este experimento (7T) la pendiente es $\alpha_{7T} = 0,8 \text{ mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$

⁴En el caso de cinéticas de primer orden, la concentración del reactivo A varía con la ecuación $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$

puede escribirse como:

$$\ln\left(\frac{T_1(t)}{T_1(0)}\right) = k t. \quad (3.9)$$

Se calculó esta cantidad para todas las reacciones y se graficó en función de t , esto se muestra en la figura 3.20. Se observa que para todas las velocidades, el comienzo de la reacción tiene una cinética de primer orden.

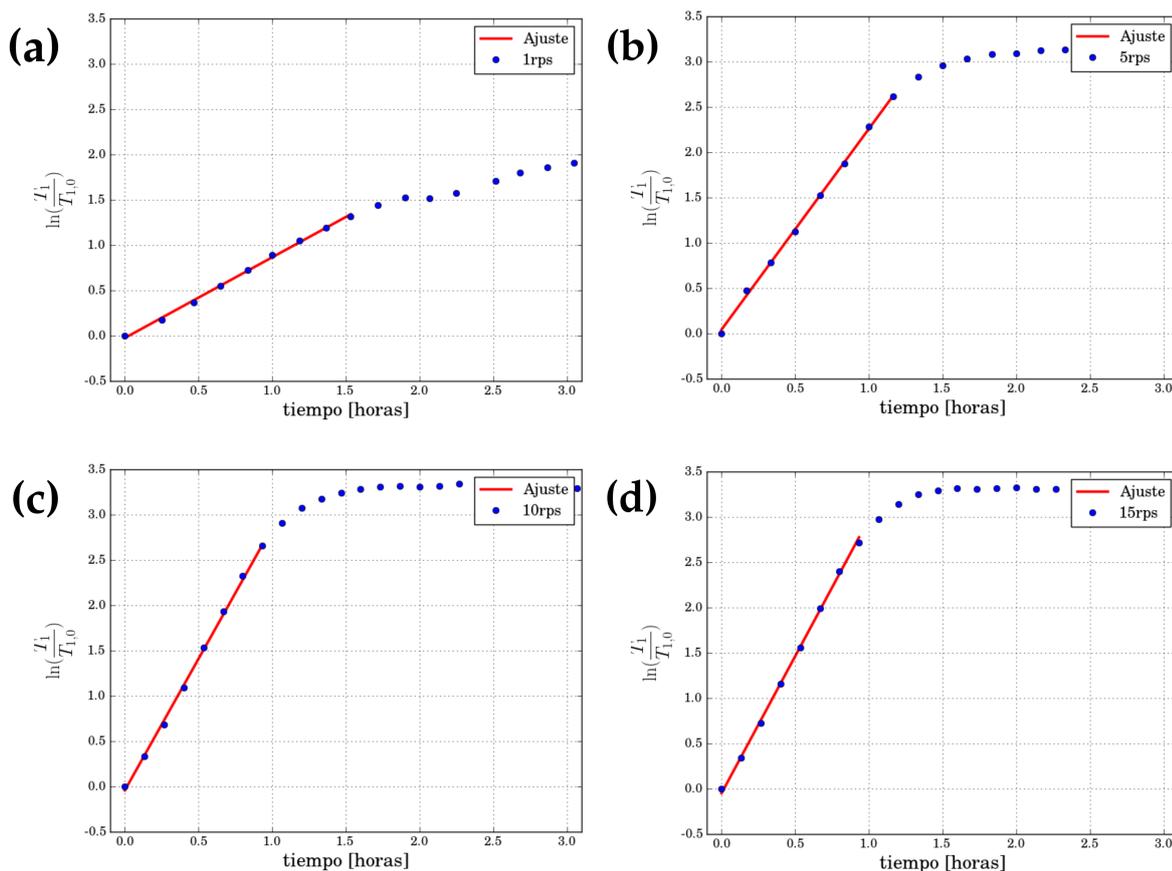


FIGURA 3.20: $\ln(T_1(t)/T_1(0))$ en función del tiempo. Velocidades de rotación: (a) 1rps, (b) 5rps, (c) 10rps y (d) 15rps. Las incertidumbres relativas son del 1 %

En los regímenes de primer orden se puede comparar la constante k para cada velocidad de rotación. Se realizaron ajustes lineales mediante el método de cuadrados mínimos, utilizando los puntos del comienzo de cada reacción. Los resultados se muestran en la tabla 3.2, donde la pendiente de la recta es la constante de velocidad k de la reacción. Los mismos se muestran también en la figura 3.21.

ν [rps]	k [h^{-1}]	u_k [h^{-1}]	R^2
1	0,89	0,02	0,99727
5	2,22	0,03	0,99844
10	2,90	0,06	0,99746
15	3,03	0,05	0,99821

TABLA 3.2: Valores del ajuste. u_K es el error estandar y R^2 el coeficiente de determinación.

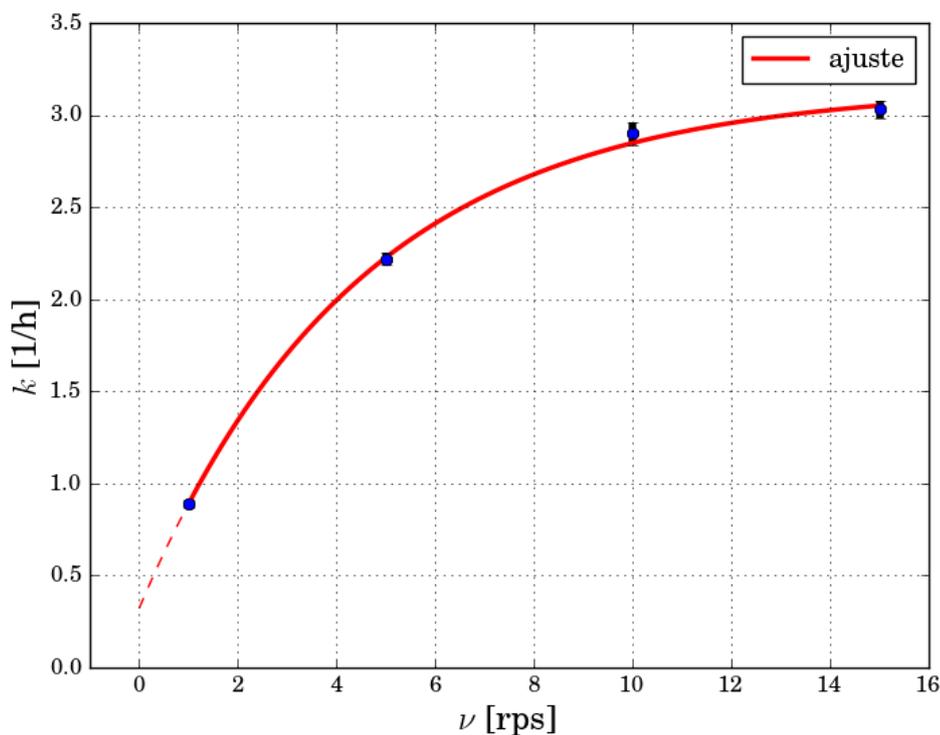


FIGURA 3.21: Constante de velocidad de la reacción k en función de la frecuencia de rotación ν

Se realizó un ajuste exponencial:

$$k(\nu) = k_{\infty} - A e^{-\frac{\nu}{\nu_1}}, \quad (3.10)$$

deonde k_{∞} , A y ν_1 son los parámetros de ajuste. La frecuencia característica ν_1 resulta:

$$\nu_1 = (4,5 \pm 0,3) \text{ h}^{-1}, \quad (3.11)$$

mientras que el valor límite resulta $k_{\infty} = (3,15 \pm 0,06) \text{ h}^{-1}$, y la constante $A = (2,83 \pm 0,06) \text{ h}^{-1}$. Para una frecuencia de 5 veces la característica, $\nu = 5\nu_1$, la constante de velocidad

alcanza el 98 % del valor límite. Si $\nu = 3\nu_1$, k resulta ser el 96 % del mismo. Dado que incrementar la frecuencia de rotación genera vibraciones en el dispositivo experimental, es conveniente utilizar bajas frecuencias. El resultado obtenido permite definir una frecuencia de rotación óptima ν_{opt} tal que sea la menor frecuencia con la cual se alcanza una alta velocidad de la reacción⁵. Es decir ν_{opt} es la frecuencia más eficiente, y la definimos como:

$$\nu_{opt} = 13\text{rps} \quad (3.12)$$

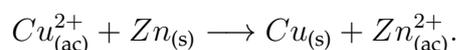
que es aproximadamente $3\nu_1$.

⁵Constante de velocidad cercana al valor límite k_∞

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se demostró la posibilidad de usar el tiempo de relajación longitudinal T_1 para monitorear una reacción química bajo condiciones de flujo forzado. Como primer paso se implementó una variante de la secuencia de *saturation recovery* para las mediciones del tiempo de relajación longitudinal. Estos estudios se llevaron a cabo en un equipo que cuenta con un imán permanente con un campo magnético de 1.4 T. Posteriormente se caracterizó la reacción química



en el mismo campo. Como primer paso se calibraron los tiempos de relajación para una solución de agua destilada y $CuSO_4$ y se encontró que la dependencia de los tiempos de relajación con la concentración de Cu^{2+} coincide con valores reportados en la literatura ($R_1 = \alpha[Cu^{2+}]$, con $\alpha = 0,53 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$). Luego se corroboró que durante la reacción se obtienen los mismos valores de T_1 a medida que la reacción avanza. Se simuló el avance de reacción agregando pequeñas cantidades de Zn a una solución de agua destilada + $CuSO_4$ y midiendo los tiempos de relajación en cada paso.

Una vez comprendido este proceso se pasó a trabajar en el imán superconductor de 7 T, donde se encuentran las facilidades experimentales para realizar microimágenes. Se utilizó un modelo de celda con electrodo rotatorio. El primer paso fue caracterizar la influencia de la presencia del electrodo metálico dentro de la bobina de radiofrecuencia. Se demostró mediante el uso de IRM que la presencia de un electrodo metálico plano orientado paralelo al campo de radiofrecuencia no afecta el campo magnético local, con lo cual no hay pérdida de información en la región cercana al mismo.

Como segundo paso se caracterizaron los patrones de flujo dentro de la celda a dos velocidades de rotación del vástago al cual está conectado el electrodo. El estudio de las reacciones en el régimen de primer orden permitió obtener un parámetro que representa la velocidad de la reacción, y cómo este depende de la frecuencia de rotación. Se observó que la velocidad de la reacción para un experimento RDE tiende a un valor límite. Se determinó una frecuencia de rotación óptima $\nu_{opt} = 13 \text{ rps}$, con la cual la velocidad de reacción alcanza el 95 % del valor límite.

Bibliografía

- [1] A. Alexiadis, A. Cornell y M.P. Dudukovic. «Comparison between CFD calculations of the flow in a rotating disk cell and the Cochran/Levich equations». En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 669 (2012), págs. 55-66. ISSN: 1572-6657. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.01.024>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157266571200046X>.
- [2] C David Andereck, SS Liu y Harry L Swinney. «Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders». En: *Journal of Fluid Mechanics* 164 (1986), págs. 155-183.
- [3] Lúcio L Barbosa y col. «Low-Field NMR-electrochemical cell for in situ measurements of paramagnetic species». En: *ECS Transactions* 25.33 (2010), págs. 215-221.
- [4] LH Bennett, PS Wang y MJ Donahue. «Artifacts in magnetic resonance imaging from metals». En: *Journal of applied physics* 79.8 (1996), págs. 4712-4714.
- [5] Nicolaas Bloembergen, Edward Mills Purcell y Robert V Pound. «Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption». En: *Physical review* 73.7 (1948), pág. 679.
- [6] M. Britton. «Measurement of the Concentration of Mn²⁺ and Mn³⁺ in the Manganese-Catalyzed 1,4-Cyclohexanedione-Acid-Bromate Reaction Using Redoxriggered Magnetic Resonance Spectroscopy». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 110.49 (2006), págs. 13209-13214.
- [7] Melanie M Britton. «Magnetic resonance imaging of electrochemical cells containing bulk metal». En: *ChemPhysChem* 15.9 (2014), págs. 1731-1736.
- [8] Melanie M Britton y col. «In situ, real-time visualization of electrochemistry using magnetic resonance imaging». En: *The journal of physical chemistry letters* 4.17 (2013), págs. 3019-3023.
- [9] Paul. T. Callaghan. *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*. Oxford University Press, 2011. ISBN: 978-0-19-162104-8.
- [10] M. Carpinella y col. «Determination of flow patterns in a rotating disk electrode configuration by MRI». En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 750 (2015), págs. 100-106. ISSN: 15726657. DOI: [10.1016/j.jelechem.2015.05.018](http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.018). URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665715002453>.
- [11] S Chandrashekar y col. «⁷Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium». En: *Nature materials* 11.4 (2012), págs. 311-315.
- [12] Hee Jung Chang y col. «Correlating microstructural lithium metal growth with electrolyte salt depletion in lithium batteries using ⁷Li MRI». En: *Journal of the American Chemical Society* 137.48 (2015), págs. 15209-15216.

- [13] Raymond Chang. *Chemistry*. 10.^a ed. McGraw-Hill, 2010. ISBN: 978-0-07-351109-2.
- [14] Alison J Davenport, Maria Forsyth y Melanie M Britton. «Visualisation of chemical processes during corrosion of zinc using magnetic resonance imaging». En: *Electrochemistry communications* 12.1 (2010), págs. 44-47.
- [15] BF Gomes y col. «In situ analysis of copper electrodeposition reaction using unilateral NMR sensor». En: *Journal of Magnetic Resonance* 261 (2015), págs. 83-86.
- [16] J. Gonzalez y col. «Characterization of the hydrodynamics inside a practical cell with a rotating disk electrode». En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 651.2 (2011), págs. 150-159. ISSN: 15726657. DOI: [10.1016/j.jelechem.2010.11.021](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.11.021). URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665710004856>.
- [17] Hansjörg Graf y col. «Effects on MRI due to altered rf polarization near conductive implants or instruments». En: *Medical physics* 33.1 (2006), págs. 124-127.
- [18] E. Hahn. «Spin Echoes». En: *Physical Review* 80.4 (1950), págs. 580-594. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/PhysRev.80.580](https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580).
- [19] Andrew J Illott y col. «Multinuclear in situ magnetic resonance imaging of electrochemical double-layer capacitors». En: *Nature communications* 5 (2014).
- [20] J David Jackson. *Electrodynamics*. 3rd. Wiley Online Library, 1990.
- [21] Mandin y col. «Modelling and numerical simulation of hydrodynamical processes in a confined rotating electrode configuration». En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 565.2 (2004), págs. 159-173. ISSN: 15726657. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002207280300617X>.
- [22] F Vega Mercado y col. «Facilitated proton transfer across liquid| liquid interfaces under forced hydrodynamic conditions. Determination of partition coefficients of neutral weak bases». En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2017).
- [23] L. O. Morgan y A. W. Nolle. «Proton spin relaxation in aqueous solutions of paramagnetic ions. II. Cr⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, Ni⁺⁺, Cu⁺⁺, and Gd⁺⁺⁺». English. En: *The Journal of chemical physics* 31.2 (1959), págs. 365-368. URL: www.scopus.com.
- [24] Luiza MS Nunes y col. «In situ quantification of Cu (II) during an electrodeposition reaction using time-domain NMR relaxometry». En: *Analytical chemistry* 84.15 (2012), págs. 6351-6354.
- [25] R.W.Brown. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*. Wiley Liss, 1999. ISBN: 0471351288.
- [26] Emilia Silletta. *Dinamica de fluidos en sistemas complejos mediante estudios de Resonancia Magnetica*. Tesis doctoral, FaMAF, UNC, 2015. ISBN: 978-1402043802.
- [27] Ann M Viano y col. «Improved MR imaging for patients with metallic implants». En: *Magnetic resonance imaging* 18.3 (2000), págs. 287-295.