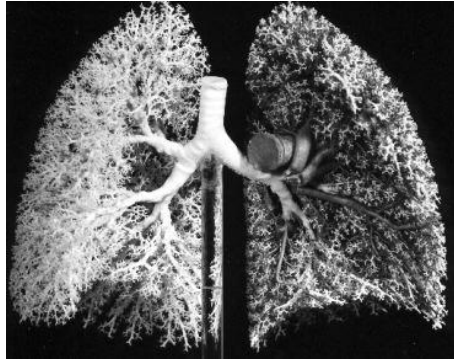


Determinación de Porosidad por RMN

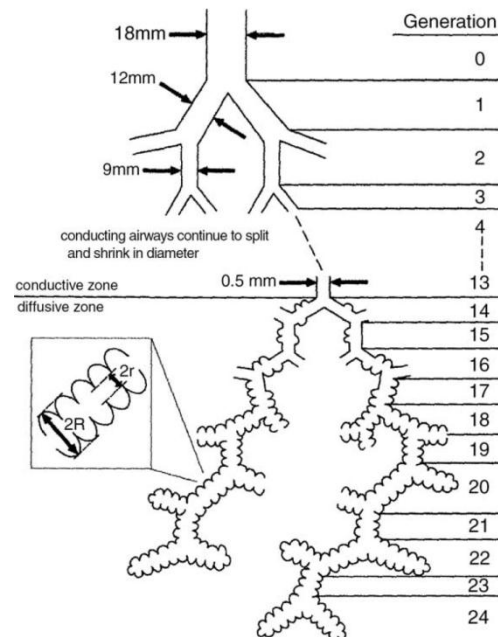
Determinación de tamaños de poro por:

- Difusión restringida
- Relajación

Sistemas porosos

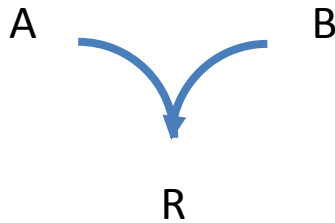


- 2.400 km of airways
- 500 million alveoli
- 100 m² surface

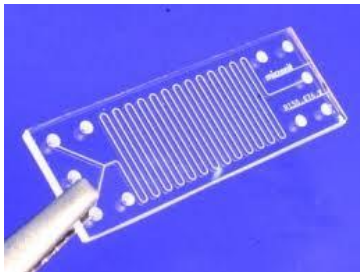


Lo importante es la relación superficie / volumen (S/V)

Sistemas porosos: catálisis

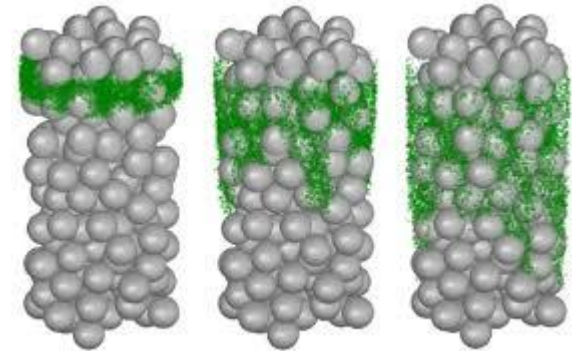


Para que la reacción : $A+B=R$ suceda, A y B deben encontrarse. Si este proceso es meramente difusivo la tasa de reacción puede ser muy ineficiente.



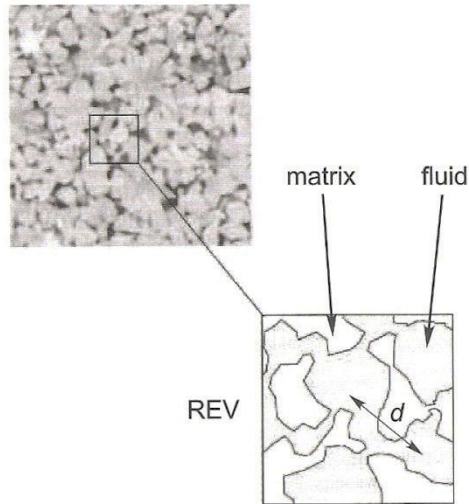
Microreactores

Aproximadamente el 80% de las reacciones químicas en la industria utilizan catalizadores.



El depósito de catalizadores en soportes porosos hace que las reacciones químicas sean más efectivas.

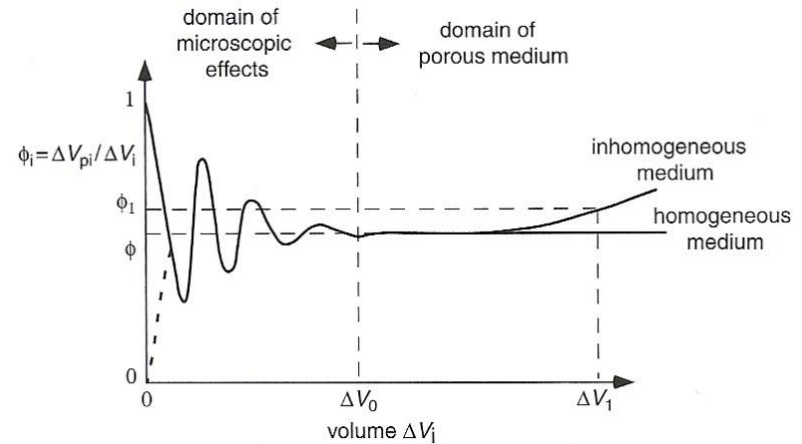
Sistemas porosos: porosidad



REV: Representative Element of Volume

Si el volumen de muestra en el imán es representativo, no tiene dirección preferencial. Entonces puedo medir en cualquier dirección arbitraria.

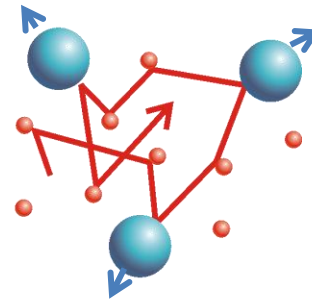
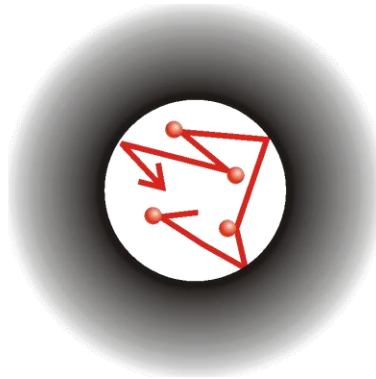
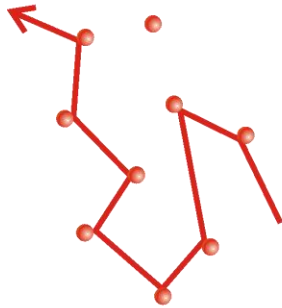
$$\text{Porosidad: } \varphi = \frac{\Delta p}{\Delta V}$$



Difusión:

En RMN «difusión» se utiliza ambiguamente para denotar los siguientes procesos:

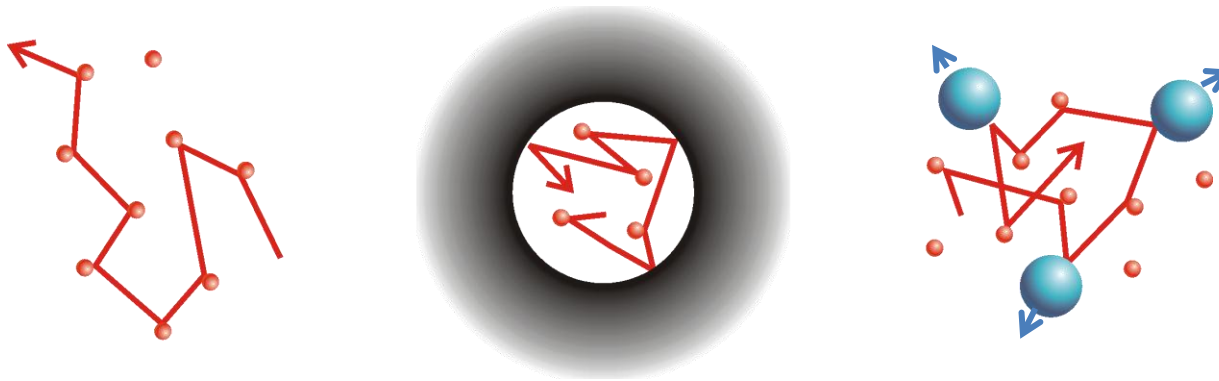
- Autodifusión
- Difusión restringida
- Difusión mutua



Difusión:

Difusión NO involucra transporte molecular: $\langle d \rangle = 0$

Camino libre medio (Einstein-Smoluchowsky) $\langle d^2 \rangle = 2n Dt$
donde n es la dimensionalidad del movimiento.



Métodos Macroscópicos: Coeficiente de difusión binario.

RMN puede medir la difusión de dos isótopos de manera independiente.

Difusión:

	Concentración	Solvente	Mw	D (m ² /s)
Xe (gas)	1 atm		131	5.7×10^{-6}
H ₂ O	pura		18	2.1×10^{-9}
Glicina	100mM	H ₂ O	76	1.2×10^{-9}
Ubiquitin	10 mg/mol	H ₂ O	8,500	1.5×10^{-10}
Hemoglobina	pura		68,000	6.8×10^{-11}
Poliestireno	2%	CCl ₄	233,000	7.9×10^{-12}

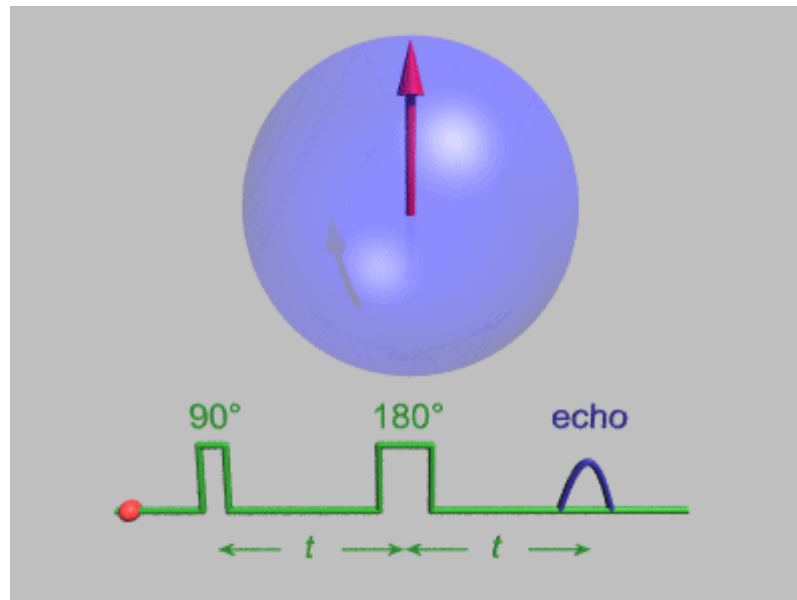
T ~ 300 K

$$\text{H}_2\text{O} : d \sim \sqrt{2nDt} = 112 \mu\text{m} \text{ en 1 segundo}$$

Introducción de fases en la señal de RMN.

(Eco de Espín)

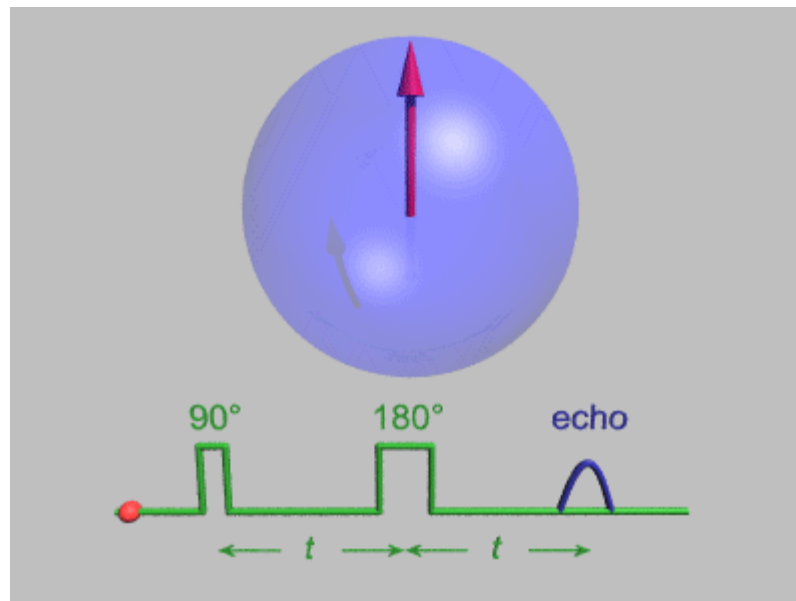
En el sistema rotante los espines que están en resonancia se ven como estáticos. Aquellos que están en presencia de un campo más bajo se retrasan y los que están en un campo más alto se adelantan.



Introducción de fases en la señal de RMN.

(Eco de Espín)

El tiempo en que se pierde la señal debido a inhomogeneidades de campo se denota como: T_2^*



Eco de Gradiente:

Supongamos que estamos en una situación en la cual $t \gg T_2^*$. Ahora el defasaje se introduce por la aplicación de campos de gradiente estático, los cuales cumplen (en una dimensión):

$$G(z) = g \cdot z$$

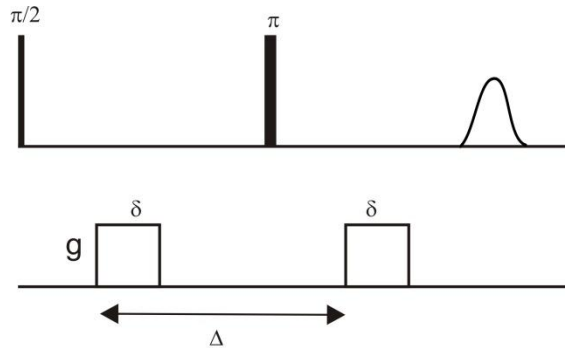
De manera tal que la frecuencia de pasa a ser una función dependiente de la posición:

$$\omega_0(z) = \gamma(B_0 + g z).$$

En el sistema rotante queda:

$$\omega_0'(z) = \gamma g z.$$

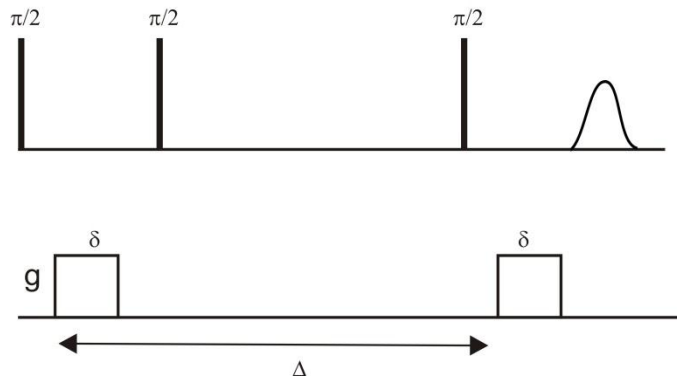
Eco de Gradiente (Pulsed Gradient Spin Echo – PGSE)



La atenuación del eco viene dada por
(Stejskal-Tanner - 1950)

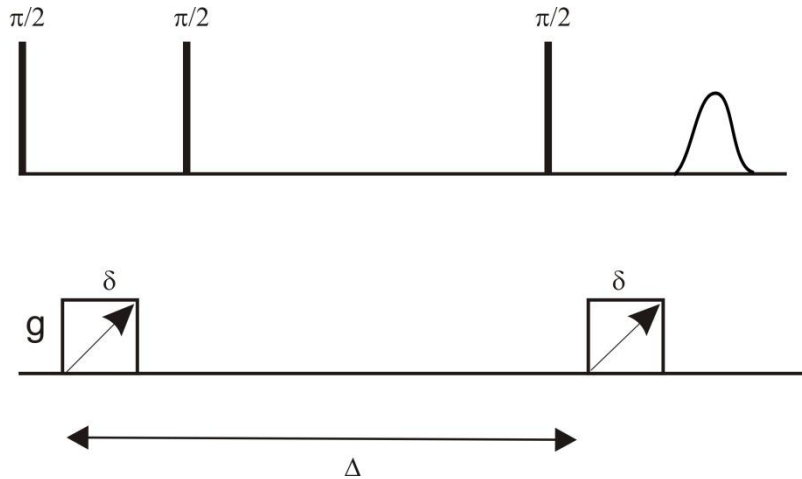
$$E = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right)$$

Si la difusión es lenta, y los gradientes no pueden ser muy intensos, es necesario aumentar el valor de Δ .



Si $T_2 \ll T_1$ conviene utilizar la secuencia de abajo: Eco estimulado (Stimulated Echo – STE)

Medición de coeficiente de difusión



La atenuación del eco viene dada por:

$$E = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right)$$

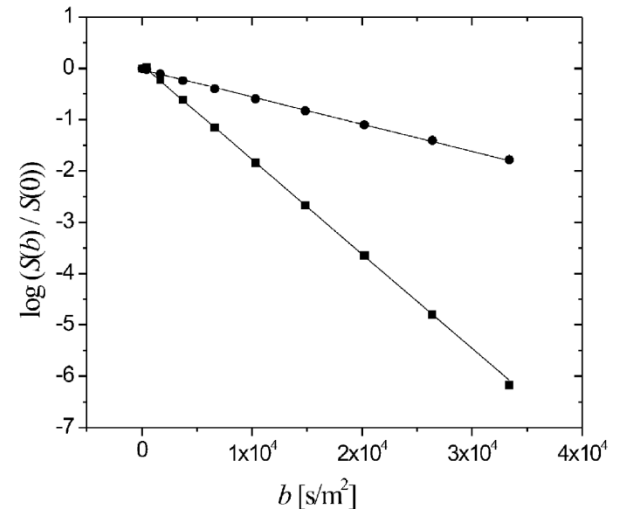
Se realiza un experimento 2D, variando la intensidad de los gradientes aplicados y manteniendo los tiempos fijos.

Si definimos: $b = \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)$

Y tomamos logaritmo:

$$\text{Log} \frac{S(b)}{S(0)} = -bD$$

En general se busca que la señal se atenúe en un factor 100 - 1000



Difusión restringida.

En el año 1963, Woessner observó que el coeficiente de difusión era dependiente del tiempo en solventes contenidos en una matriz sólida:

$$D_{app} = D_{app}(\Delta) \rightarrow D_0 \quad \text{cuando} \quad \Delta \rightarrow 0$$

Definiendo l_s como una longitud característica estructural (diámetro de un poro) se encuentran los siguientes regímenes:

- $\frac{\sqrt{D_0\Delta}}{l_s} \ll 1$ difusión libre

- $\frac{\sqrt{D_0\Delta}}{l_s} \gg 1$ $D_{app} \rightarrow 0$ para partículas confinadas en un poro cerrado

$$D_{app} \rightarrow 0 \quad \text{para partículas confinadas en poros interconectados}$$

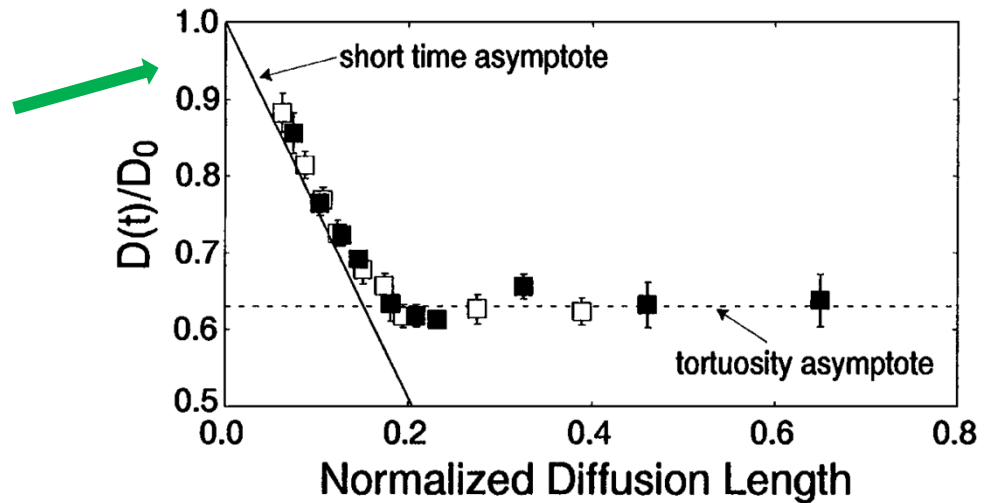
Generalmente la difusión aparente se conoce como ADC (apparent diffusion coefficient)

Difusión restringida: tortuosidad

La «tortuosidad» es una medida de la conectividad del sistema:

$$\frac{1}{\alpha} = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{D_{app}(\Delta)}{D_0}$$

Donde el valor de la asíntota para
tiempos cortos $\sim \frac{S}{V}$

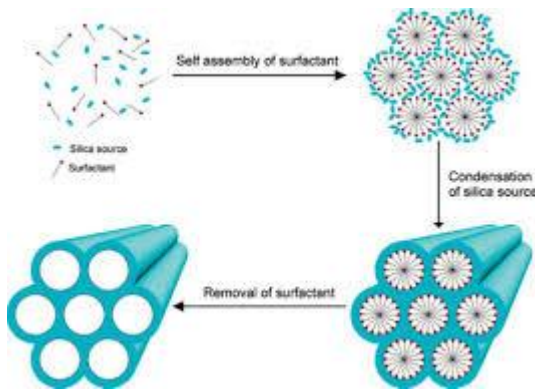


Xenon gaseoso en un empaquetamiento de esferas
de $1 \mu\text{m}$ de diámetro

Effect of pore dimension and pore surface hydrophobicity on the diffusion of *n*-hexane confined in mesoporous MCM-41 probed by NMR—a preliminary investigation¹

E.W. Hansen ^{a,*}, F. Courivaud ^b, A. Karlsson ^a, S. Kolboe ^b, M. Stöcker ^a

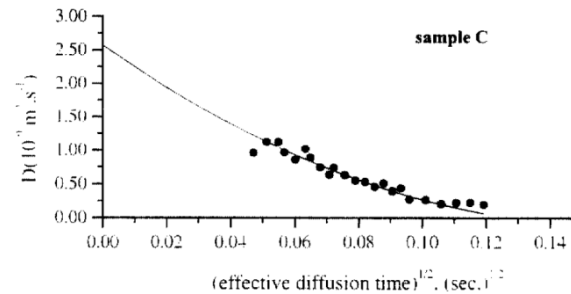
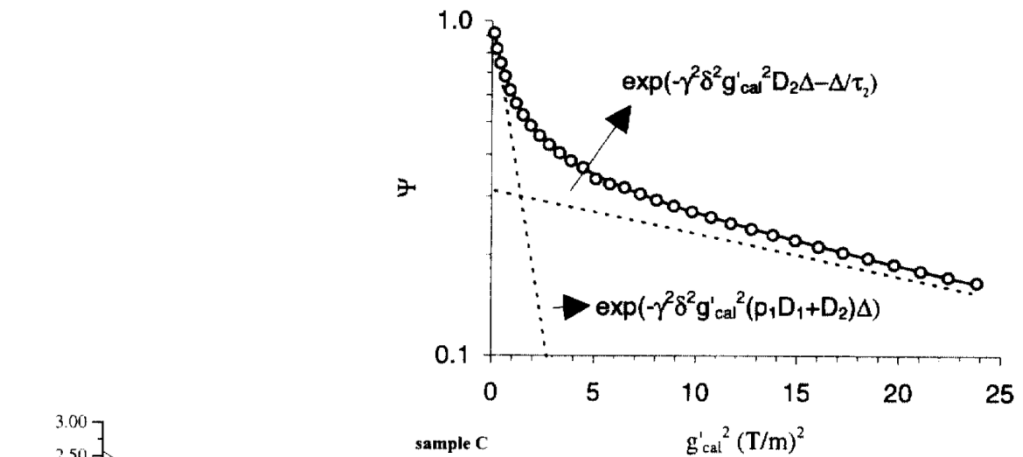
Microporous and Mesoporous Materials 22 (1998) 309–320



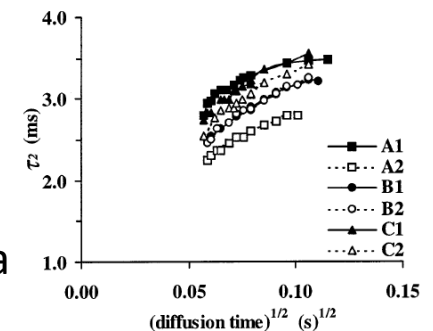
MCM-41 (zeolitas)

Diámetros: 2 nm – 100 nm

Tamaño de grano de μm



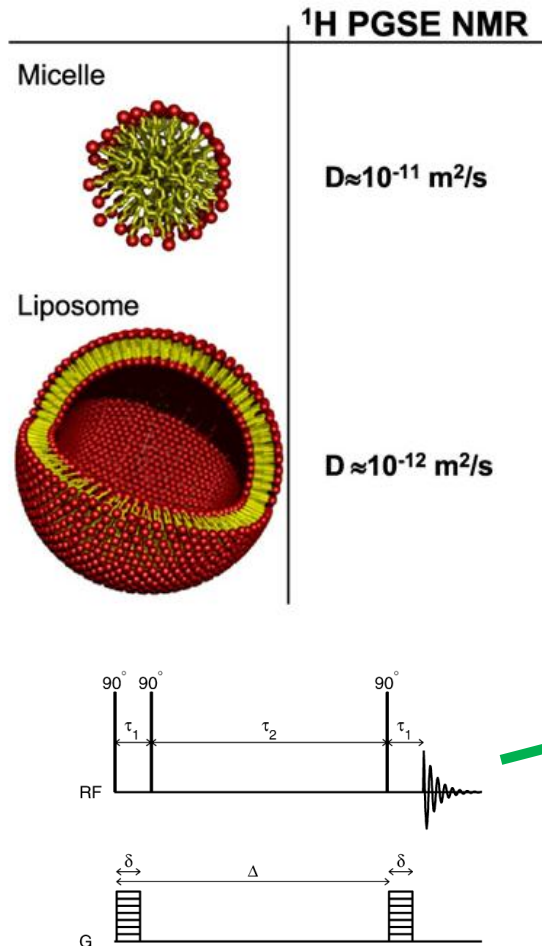
tiempo de residencia
en el poro



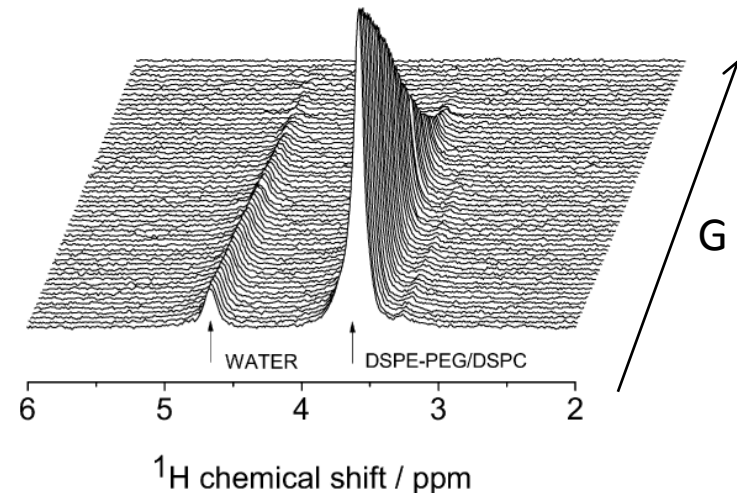
Dynamic and structural aspects of PEGylated liposomes monitored by NMR

Cecília Leal^{a,*}, Sibylla Rögnvaldsson^b, Sigrid Fossheim^b, Esben A. Nilssen^b, Daniel Topgaard^c

Journal of Colloid and Interface Science 325 (2008) 485–493



La hidrofobicidad y biocompatibilidad de moléculas de lípidos que pueden hacer bicapas y encerrar una solución acuosa → nuevos mecanismos de administración de drogas.



DOSY (Diffusion Only Spectroscopy)

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

Stokes-Einstein se puede determinar el diámetro del agregado