

Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido

André Luis Bonfim Bathista e Silva

São Carlos, 2005

(Edição do Autor)

Licença:

```
<!--Creative Commons License--><a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/br/"></a><br/>Esta
obra est&#225; licenciada sob uma <a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/br/">Licen&#231;a Creative
Commons</a>.<!--/Creative Commons License--><!-- <rdf:RDF
xmlns="http://web.resource.org/cc/" xmlns:dc="http://purl.org/dc/elements/1.1/"
xmlns:rdf="http://www.w3.org/1999/02/22-rdf-syntax-ns#">
  <Work rdf:about="">
    <license rdf:resource="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/br/" />
    <dc:title>Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado
Sólido</dc:title>
    <dc:date>2005</dc:date>
    <dc:description>O conteúdo deste Livro traz de maneira mais adequada a
organização dos elementos da Ressonância Magnética Nuclear do estado
sólido. </dc:description>
    <dc:creator><Agent><dc:title>André Bathista</dc:title></Agent></dc:creator>
    <dc:rights><Agent><dc:title>André Bathista</dc:title></Agent></dc:rights>
    <dc:type rdf:resource="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" />
  </Work>
  <License
rdf:about="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/br/"><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/Reproduction"/><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Distribution"/><requires
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Notice"/><requires
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Attribution"/></License></rdf:RDF> -->
  Andre Bathista <°((((><
Grupo de Ressonancia Magnética Nuclear
Instituto de Fisica de São Carlos - USP
Av. Trabalhador São Carlense 400
Caixa Postal 369, Centro, São Carlos - SP
```

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução

**Princípios Básicos de
Ressonância Magnética Nuclear
do Estado Sólido**

Bathista, A. L. B. S.
São Carlos – 2005
1ª Edição

Ficha Catalográfica

Capa: André Luis Bonfim Bathista e Silva

Editor: André Luis Bonfim Bathista e Silva

Organização: André Luis Bonfim Bathista e Silva

Arte: André Luis Bonfim Bathista e Silva

Bathista, A.L. B. S.
Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido, São
Carlos 2005
50 páginas
Ressonância Magnética Nuclear. Título

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo
Av. Trabalhador São Carlense 400 – Centro, CEP 13560 – 970
São Carlos - SP

Sobre o Autor

André Luis Bonfim Bathista e Silva, concluiu o Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais no Instituto de Física de São Carlos IFSC – USP em 2004, graduou em Licenciatura Plena Em Física pela Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT) em 2001, conclui o curso técnico em Química Industrial na Escola Técnica Federal de Mato Grosso (ETF-MT) em 2000. Atualmente está cursando Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais no Grupo de LEAR-IFSC-USP e o curso Técnico em Eletrônica pela Escola Técnica Estadual – Paulino Botelho. Publicou. Publicou 3 artigos em periódicos especializados e 48 trabalhos em anais de eventos, sendo 6 em eventos Internacionais. Participou do desenvolvimento de 2 produtos tecnológicos. Recebeu 1 prêmio na Iniciação Científica da Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (AUREMN) e uma Menção Honrosa da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Atua na área de Física, com ênfase em Ressonância Magnética Nuclear. Em suas atividades profissionais interagiu com 28 colaboradores em co-autorias de trabalhos científicos.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por ter concedido graça em minha vida.

Ao Professor Doutor Tito José Bonagamba, pela Recepção, orientação, dedicação na orientação do meu mestrado realizado no laboratório do seu grupo de pesquisa LEAR-IFSC/USP;

Ao Professor Doutor Eduardo Ribeiro de Azevedo, pela estimável ajuda no Laboratório de espectroscopia, nas análises e interpretações de resultados durante todo o processo;

A Secretária do grupo Isabel Possato, pela grande ajuda que me deu em muitas vezes.

Ao Técnico Doutor Antonio Carlos Bloise, na realização de alguns experimentos;

Aos meus irmãos Fabiano, Andrea, Jean e cunhado Célio Bispo pela atenção e cuidados com compromissos particulares – Abraços para vocês;

A Professora e mãe carioca Maria Inês Bruno Tavares (IMA-UFRJ) e Alberto Tavares (Polícia Federal – Rio de Janeiro);

Ao Prof. Dr. Nicolau Priante Filho e Josita Coreto pelo apoio que me foi dado durante dois anos que estive trabalhando com eles (UFMT- Coorimbatá).

Aos amigos do Instituto de Macromoléculas, Emerson, Eduardo, Leandro, Regina (COPPE), Paula, Terezinha (INPI) e André;

Aos Professores que lecionaram disciplinas a qual fiz, Maria Cristina Terrile (Espectroscopia Física), Prof. Dr. José Pedro Donoso (Relaxação Magnética Nuclear), Antônio Carlos Hernandez (CEM), Waldeck Bose (CEM), Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago (Caracterização de Materiais por RMN - EMBRAPA), Prof. Dr. Fontanari (Práticas Pedagógicas), Albérico Borges Silva (Química Quântica Avançada), Milan Tsirc (Métodos em Mecânica Quântica Molecular);

Aos técnicos do LEAR, João, Carlos, Odir e Edson;

Aos amigos José de Souza Nogueira e Emerson de Oliveira Silva, pela ajuda dos e-mails que enviaram me no período do estágio e do mestrado;

Ao Amigo Paulo Henrique que sempre esteve morando comigo desde o princípio que cheguei em São Carlos.

Aos colegas do Lear, Gerson Mantovani, Fábio Bonk, Roberto Tozoni, Carlos Brasil e Nilson Mello.

As Secretárias da Pós-Graduação Wladerez e Cristina pela ajuda e apoio.

Aos familiares da Igreja Assembléia de Deus Elvis Felipe, Abigail Cardoso Luz, Toninho, Elke e Sara.

A toda Mocidade da Assembléia de Deus e Obreiros do Evangelismo.

A minha amiga Dra. Inês Marciano, da Assembléia de Deus.

Sumário

Sobre o Autor	3
Agradecimentos	4
Sumário	5
Introdução	7
1. Ressonância Magnética Nuclear.	8
2. Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear.	8
3. Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido.	9
4. RMN e a dinâmica do movimento molecular.	9
5. Processos de Relaxação.	10
5.1 Tempos de relaxação	10
5.1.1 Relaxação Transversal	11
5.1.2. Relaxação Longitudinal	12
5.2 Mecanismos e Interações	13
5.3 Métodos para Medir T_1.	13
5.4 Medida de T_1 e a dinâmica.	15
6. Interações de RMN do Estado Sólido.	17
6.1 Interação Zeeman	17
6.2 Interação dos Sistemas de Spin RF	19
6.3 Interação Dipolar	20
6.4 Interação Quadrupolar	21
6.4.1 Momento De Quadrupolo Elétrico.	21
6.5 Interação de Deslocamento Químico	22
6.5.1 Efeito do deslocamento químico anisotrópico no formato das linhas.	23

6.6 Implicações Destas Interações.	25
7. Echo Quadrupolar	25
7.1 estreitamento de linha de RMN por movimento Molecular (<i>motional narrowing</i>).	28
8. Métodos utilizados para a intensificação do sinal e para o aumento da resolução dos espectros de RMN em amostras sólidas	29
8.1 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico.	29
8.3 Polarização Cruzada	30
8.3 Condição de Hartmann-Hahn.	32
8.4 Obtenção da Temperatura de Spin.	33
8.5 Problemas com a estrutura fina e ciclagem do experimento	35
8.6 Desacoplamento Dipolar	35
8.6 Combinação das Três Técnicas	36
Referências:	46

Introdução

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das espectroscopias que mais cresce em números de usuários no Brasil. Por este motivo o número de trabalhos e cursos vem crescendo a cada evento realizado pela AUREMN (Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear). Geralmente os tópicos de RMN do estado sólido são encontrados de forma incompleta em livros e artigos relacionados com a espectroscopia, o que pode dificultar a aprendizagem do iniciante nesta espectroscopia. As dúvidas que surgem em cursos de RMN estão relacionado com os efeitos físicos que os descrevem. Isso, devido à heterogeneidade dos pesquisadores que utilizam desta espectroscopia de serem de diversas áreas do conhecimento. Este trabalho trata de pequenos detalhes da RMN do estado sólido necessários para aqueles que pretendem entender esta importante metodologia utilizando algumas anotações de Física dos elementos da Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido. A elaboração e divulgação deste trabalho terão uma ajuda inestimável, não somente para os iniciantes, como também para aqueles que já possuem experiência em RMN, mas que nunca tiveram estas informações em seus estudos básicos. O conteúdo deste trabalho tenta trazer de maneira mais adequada a organização dos elementos da RMN do estado sólido.

1. Ressonância Magnética Nuclear.

Neste trabalho será abordada a importância de se utilizar algumas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) convencional, que possibilita o estudo da dinâmica de sistemas orgânicos e inorgânicos. Estas técnicas básicas de RMN do estado sólido serão discutidas levando-se em consideração os aspectos mais importantes. As técnicas RMN convencionais discutidas neste trabalho foram: Relaxação Magnética, Polarização Cruzada (CP, do termo inglês **Cross Polarization**), Rotação em torno do Ângulo Mágico (MAS, do termo em inglês **Magic Angle Spinning**) e Desacoplamento Dipolar (DD, do termo em inglês **Dipolar Decoupling**). A combinação destas três últimas técnicas (CP/MAS/DD) gera espectros de RMN do ^{13}C de alta resolução em estado sólido [1, 2].

2. Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear.

A Ressonância Magnética Nuclear como todas as formas de espectroscopia, trata-se da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Entretanto, RMN diferencia-se da espectroscopia óptica em vários aspectos fundamentais, tais como: primeiro, a separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é um resultado da interação do momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo atômico com um campo magnético \vec{B}_0 aplicado; segundo, a interação é com a componente magnética da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica. Sendo que o efeito de RMN ocorre para núcleos que possuem momentos magnéticos e angulares, $\vec{\mu}$ e \vec{J} , respectivamente. Os núcleos apresentam momentos magnéticos e angulares paralelos entre si, respeitando a expressão $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, onde γ é o fator giromagnético. O momento angular \vec{J} é definido, quanticamente, por $\vec{J} = \hbar \vec{I}$, onde \vec{I} é um operador adimensional, também denominado de momento angular ou spin, cujos valores podem ser somente números inteiros ou semi-inteiros $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$. A separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é um resultado da interação do momento magnético $\vec{\mu}$ do núcleo atômico com o campo magnético \vec{B}_0 aplicado. Na espectroscopia de RMN é possível controlar a radiação eletromagnética (faixa de radiofrequência ou RF) e descrever a interação desta radiação com os spins nucleares do sistema. Isto contribuiu em grande parte para o desenvolvimento do grande número de técnicas utilizadas em RMN. Quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético $\vec{\mu}$, e quando este é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma excitação com frequência igual a sua frequência de precessão (ν_0), tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo de RF, este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio através dos processos de relaxação spin-rede (T_1) e relaxação spin-spin (T_2).

3. Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido.

A interação de um spin nuclear com um campo magnético \vec{B}_0 resulta em $2I + 1$ níveis de energia com espaçamentos iguais de unidade \hbar . Entretanto, várias interações podem deslocar a frequência da transição ou desdobrar uma transição em vários picos.

Em conseqüência da complexidade de suas estruturas moleculares ou por causa da pequena diferença entre unidades isoméricas, a investigação da moléculas e macromoléculas no estado sólido requer boa resolução espectral. Os deslocamentos químicos no espectro de RMN são muito sensíveis à estrutura e conformação da molécula, às interações intermoleculares, à troca química, mudanças de conformação e os tempos de relaxação são sensíveis à dinâmica molecular. Por estes motivos, Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido é uma espectroscopia muito útil ao estudo de polímeros.

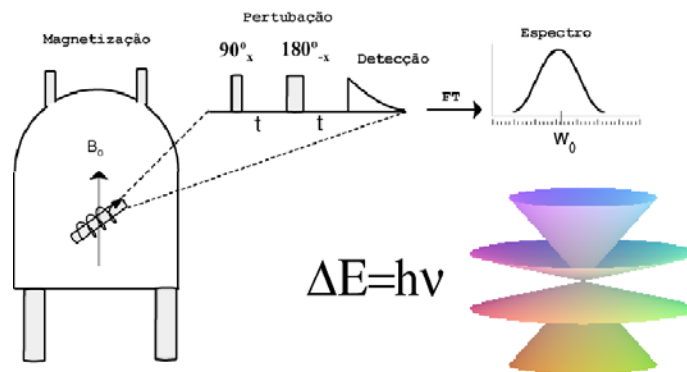


Figura 1: Esquema de um espectrômetro, onde a amostra é mergulhada no campo magnético B_0 , obtendo níveis de energia como mostrado e assim perturbada com uma seqüência de pulso desejada. Após a perturbação obtém-se o espectro com a frequência de RMN definida[3].

4. RMN e a dinâmica do movimento molecular.

A dinâmica molecular apresenta importantes efeitos nas propriedades mecânicas e físico-químicas de moléculas, tais como no comportamento de materiais amorfos[4], condução em polímeros [5, 6], na contribuição da classificação de alimentos naturais[7], na classificação de resinas[8], na caracterização de amidos[9], etc. Os processos de relaxação da magnetização são causados devido ao movimento molecular[10], e as taxas de relaxação medidas podem ser relacionadas com o tempo de correlação característico do movimento, τ_c . A medida da taxa de relaxação provê informações sobre a dinâmica molecular em vários regimes de frequência, onde pode-se medir os tempos de relaxação (T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$), e com isso, consegue-se estudar diferentes movimentos que ocorrem com uma distribuição de frequências. Em RMN podemos classificar o estudo da dinâmica do estado sólido em três etapas: rápida,

intermediária e lenta. Movimentos rápidos, com frequências da ordem de MHz, podem ser detectados por meio de experimentos de relaxação spin-rede (T_1). A dinâmica intermediária, com taxas entre 10 - 100 kHz, pode ser caracterizada por experimentos de análise de largura de linha e técnicas de relaxação como $T_{1\rho}$ (relaxação spin-rede no referencial rotante). Sistemas que envolvem processos dinâmicos lentos (0.1 - 1000 Hz), as informações podem ser obtidas através de experimentos de RMN de Exchange, onde os movimentos moleculares lentos são observados em termos de mudanças na frequência de RMN, a qual reflete diretamente mudanças na orientação dos segmentos moleculares. Na Figura 2 é esboçado os parâmetros de relaxação e seu regime de frequências.

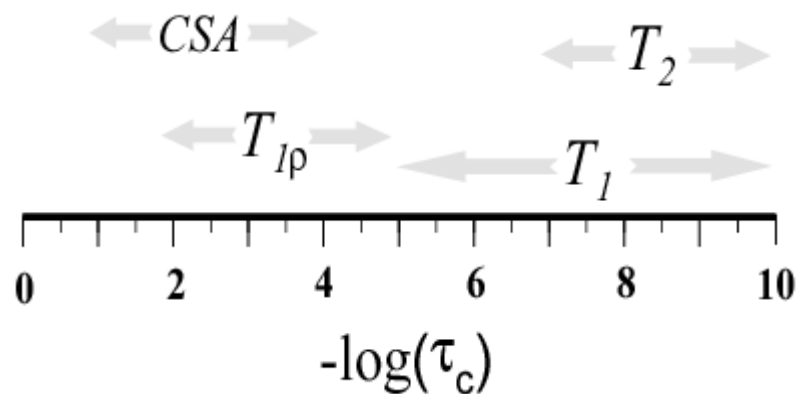


Figura 2: Experimentos de tempo de correlação molecular para RMN de ^{13}C . Figura adaptada da referência[2].

5. Processos de Relaxação.

Microscopicamente, a relaxação é causada pelas flutuações de campos magnéticos provocados pela modulação da interação magnética dipolo-dipolo, ou de outras interações magnéticas. Após um pulso de r.f. de 90° a magnetização é restaurada ao equilíbrio Boltzmann devido os efeitos da relaxação T_1 , que é a recuperação da magnetização M_0 ao longo eixo z , denominada relaxação spin-rede e T_2 , sendo o decaimento da magnetização no plano xy , denominado processo de relaxação transversal. Estes dois processos de relaxação ocorrem simultaneamente [11].

5.1 Tempos de relaxação

Boa parte dos estudos de mobilidade iônica, atômica ou molecular usando RMN são realizados através das medidas dos tempos de relaxação, T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$. Estes tempos de relaxação são sensíveis a processos dinâmicos que ocorrem em diferentes frequências. Assim, T_1 mede a relaxação da componente da magnetização paralela ao campo magnético externo, sendo este tempo sensível a movimentos rápidos, da

ordem de MHz. O tempo de relaxação T_2 mede a relaxação da componente transversal da magnetização, o qual é sensível aos movimentos caracterizados por frequências muito baixas (10 Hz). Finalmente, o tempo $T_{1\rho}$ é muito útil para obter informações de movimentos lentos uma vez que $T_{1\rho}^{-1} \propto J(\omega_1)$ onde $\omega_1 = \gamma B_1 \sim 10 - 50$ kHz. As formas das funções das taxas de relaxação dependem da natureza dos processos dominantes.

5.1.1 Relaxação Transversal

No caso de uma amostra contendo 10^{23} núcleos atômicos com spin diferente de zero, não existe somente uma frequência de Larmor para spins de mesma espécie. Isto ocorre devido à variação de campo magnético ao longo da amostra, decorrente ou dos campos magnéticos produzidos pelos próprios momentos magnéticos dos núcleos atômicos, entre outras interações que serão discutidas posteriormente, ou porque o campo magnético estático aplicado não é homogêneo. Deste modo, o campo magnético na direção z varia ao longo da amostra induzindo variações nas frequências de Larmor. Portanto, a magnetização transversal produzida imediatamente após um pulso de RF será constituída por várias magnetizações, \vec{m}_i , que irão precessionar com frequências de Larmor diferentes no plano transversal. Conseqüentemente, a magnetização total tenderá a desaparecer ao longo do tempo devido ao espalhamento total dos spins no plano transversal. Como o sinal de RMN corresponde à variação de fluxo de campo magnético produzido pela magnetização total, \vec{M} , composta pelos diferentes grupos de spins com frequências de precessão diferentes, \vec{m}_i , o FID deverá tender à zero depois de um intervalo de tempo, denominado Tempo de Relaxação Transversal, T_2 . Tipicamente, em líquidos, este decaimento do sinal FID é da forma exponencial dada por [12]:

$$M_y(t) = M_{xy} \cos \omega_0 t \exp(-t/T_2) \quad [1]$$

Logo, a existência de diferentes frequências de Larmor resulta no alargamento de linha. Logicamente, a intensidade e variabilidade destes campos adicionais ao longo da direção z vão depender de dois fatores. Um fator está associado ao estado físico da amostra, ou da mobilidade que os núcleos magnéticos apresentam no interior da mesma. No estado líquido, os spins apresentam mobilidade suficiente para terem seus campos magnéticos promediados à zero durante o experimento de RMN, fazendo com que T_2 seja bastante longo e a linha espectral bem estreita. Já os líquidos viscosos apresentam T_2 menor e os sólidos apresentam T_2 bastante curtos. O segundo fator está associado à homogeneidade do campo magnético estático, a qual depende tanto da qualidade do magneto utilizado quanto da habilidade do operador do espectrômetro durante o procedimento de homogeneização do mesmo.

Os campos magnéticos gerados pelos magnetos não são perfeitamente homogêneos. Uma amostra dentro deste campo sentirá uma diferença de campo δB . Conseqüentemente ela terá uma dispersão na frequência de Larmor $\delta\omega = \gamma \delta B$

sobre o domínio da amostra. Para distinguir este efeito do verdadeiro tempo de relaxação T_2 , o tempo de decaimento $(\gamma \delta B)^{-1}$ é chamado T_2^* , muito freqüentemente, em líquidos $T_2^* < T_2$. O *shimming* (termo utilizado para o processo de homogeneização do campo magnético) nos magnetos, reduz δB , portanto, aumenta T_2^* .

5.1.2. Relaxação Longitudinal

O processo de relaxação longitudinal de um núcleo atômico está associado à recuperação da distribuição de população Boltzmann de equilíbrio após um pulso de RF, e ocorre exclusivamente devido aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos pela sua vizinhança, denominada rede. Por esta razão, a relaxação longitudinal também é denominada por relaxação spin-rede. Visto que a probabilidade de transição espontânea é praticamente nula nestes sistemas. A rede produz campos magnéticos locais flutuantes, transversais ao campo externo aplicado, os quais, segundo a regra de Ouro de Fermi, produzirão transições entre os níveis de energia dos núcleos atômicos, dependendo da freqüência de flutuação do campo local e da intensidade do mesmo. A freqüência de flutuação do campo local dependerá novamente da mobilidade dos spins e do estado físico da amostra. Para que a probabilidade de transição seja máxima, a freqüência de flutuação do campo local deve ser da ordem da freqüência de Larmor. Sendo maior ou menor, a probabilidade diminuirá. A intensidade do campo local no núcleo dependerá da fonte de campo magnético e da sua geometria.

Logo, por exemplo, quando aplicamos um pulso de $\pi/2$ sobre os sistema de spins a magnetização z se anula, o que equivale a igualar a população dos dois níveis de energia Zeeman. Imediatamente após o excitação do spins, começa o processo de relaxação longitudinal que recuperará a diferença de população entre os níveis de energia e, conseqüentemente, a magnetização de equilíbrio M_0 , Figura 4. A evolução temporal da magnetização $M_z(t)$ até atingir seu estado de equilíbrio é da forma exponencial dada por:

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp(-t/T_1) \right) \quad [2]$$

onde o parâmetro T_1 é denominado tempo de relaxação longitudinal. Deve-se observar, no entanto, que o tempo necessário para que a magnetização retorne a 99% de seu valor de equilíbrio é da ordem de $5T_1$. Quando $t=T_1$ a magnetização atingiu apenas 63% de seu valor de equilíbrio. No caso de líquidos de baixa viscosidade, os tempos de relaxação transversal são tão longos que antes da magnetização se espalhar no plano transversal, ela já retornou à direção z. Neste caso particular, $T_1=T_2$. Portanto, a escolha adequada de líquidos para a realização do processo de homogeneização é de fundamental importância já que o processo de relaxação longitudinal pode introduzir um alargamento adicional na linha espectral.

Como este processo envolve apenas variação de fluxo de campo magnético perpendicular ao eixo da bobina de detecção do sinal de RMN, a recuperação da magnetização longitudinal não pode ser medida diretamente [12].

5.2 Mecanismos e Interações

Existem basicamente dois tipos de interações: as interações magnéticas que envolvem o acoplamento dos momentos magnéticos nucleares, e as interações de natureza elétrica, que envolvem acoplamentos com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo. Algumas das interações magnéticas importantes são: a) acoplamentos dipolo-dipolo homo e hetero nucleares, b) acoplamentos dipolar e escalar entre o spin nuclear e spin eletrônico, e c) interação entre o spin nuclear e os elétrons de condução. Entre os mecanismos de relaxação mais importantes estão: (i) o dipolar, (ii) o quadrupolar, (iii) a relaxação por anisotropia de deslocamento químico anisotrópico, (iv) a relaxação por acoplamento escalar, (v) a relaxação *spin rotacional*.

5.3 Métodos para Medir T_1 .

Existem vários métodos para medir o tempo de relaxação longitudinal T_1 . O método mais utilizado é o de *inversão-recuperação*, o qual consiste em aplicar a seqüência de pulso $180^\circ - \tau - 90^\circ$ [13]. O pulso de 180° inverte a magnetização longitudinal e durante o intervalo de tempo τ , a magnetização evolui segundo o processo de relaxação longitudinal. Depois aplica-se um pulso de 90° para leitura do sinal. Imediatamente após o pulso de 90° , surge um FID cuja amplitude é diretamente proporcional ao valor da magnetização z no instante τ , pode-se obter a evolução temporal da magnetização longitudinal e, conseqüentemente, o valor do tempo de relaxação longitudinal, T_1 . A partir da obtenção de uma coleção de valores T_1 medidos em função da temperatura, consegue-se extrair o tempo de correlação e a energia de ativação do sistema através do modelo BPP[14]. Na Figura 3, podemos ver uma seqüência de pulsos, a qual podemos extrair as informações citadas.

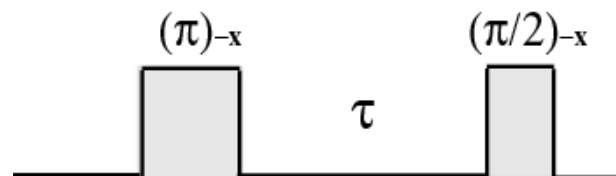


Figura 3: Pulso inversão recuperação, método par medir T_1 .

A partir desta seqüência de pulsos obtemos uma curva que a principio pode ser ajustada com a equação a seguir[12, 15, 16],

$$M_z = M_0[1 - 2 \exp(-t / T_1)] \quad [3]$$

onde esta equação descreve o comportamento da magnetização M_z em função de t e conseqüentemente podemos obter a partir desta o tempo de relaxação longitudinal. Por outro lado, existem outros métodos convencionais de se medir T_1 , um exemplo é o método de saturação inversão, onde aplica-se um pulso de 90° transferindo a magnetização M_z para o plano xy ($M_z = 0$), criando assim uma efetiva saturação da magnetização [16, 17].

$$M_z = M_0[1 - \exp(-t/T_1)] \quad [4]$$

Como exemplo de medidas de tempo de relaxação, temos mostrado na Figura 4 um experimento no qual mede o tempo de relaxação longitudinal e relaxação transversal da borracha natural.

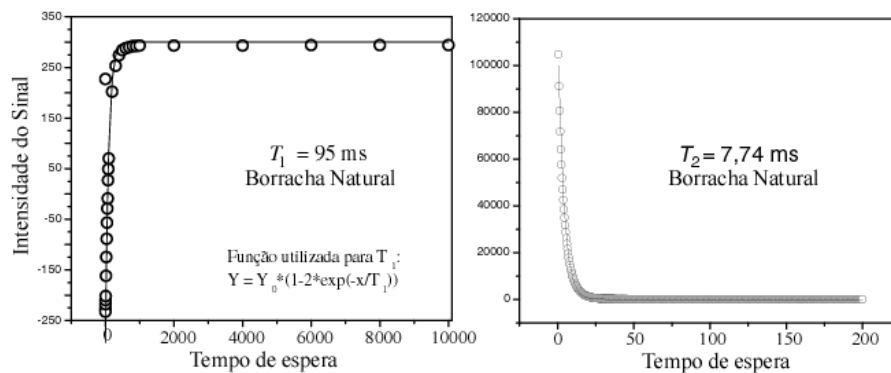


Figura 4: Tempo de relaxação longitudinal e tempo de relaxação transversal da Borracha natural.

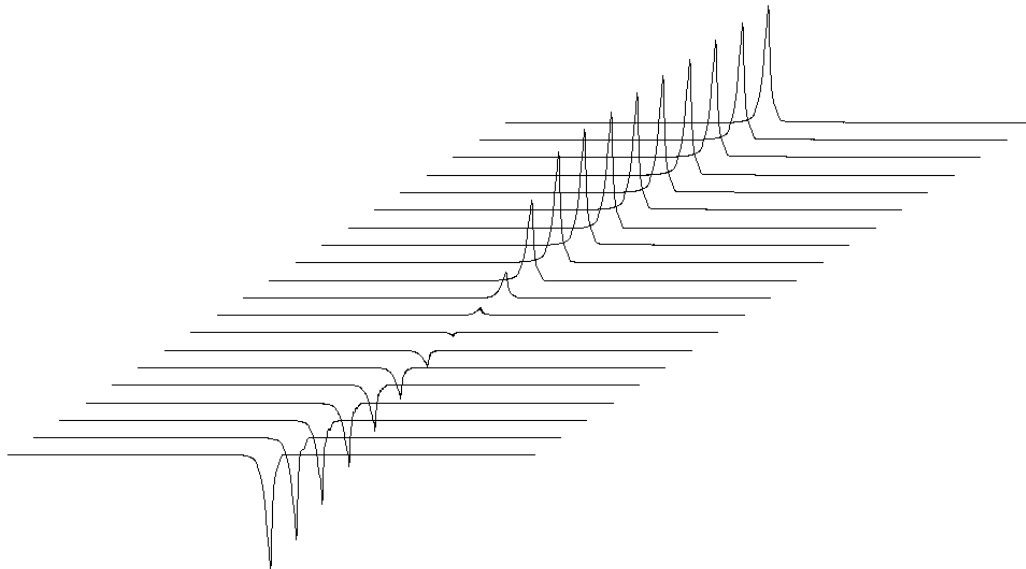


Figura 5: Evolução da intensidade do espectro de ^1H em função de uma variação τ .

5.4 Medida de T_1 e a dinâmica.

Quanto ao estudo da dinâmica molecular pela técnica de T_1 , temos como realizar tal experimento com função da temperatura, obtendo não T_1 direto, mas sim uma taxa de relaxação em função da temperatura. A taxa de relaxação é dada da seguinte forma:

$$\frac{1}{T_1} = C \cdot J(\omega_0, \tau_c) \quad [5]$$

onde a constante C contém toda a informação da interação que está ocorrendo e $J(\omega_0, \tau_c)$ é uma função da dinâmica, conhecida como densidade espectral. A função $J(\omega_0, \tau_c)$ é oriunda da transformada de Fourier da função de correlação,

$$J(\omega) = \int G(t) e^{i\omega t} dt \quad [6]$$

onde $G(t/\tau) = e^{-t/\tau}$, a função de correlação $G(t)$ é uma função que mede as flutuação em um tempo (t) comparado a um tempo depois ($t+\tau$), sendo esta comparação uma comparação estatística. A função de correlação é considerada uma função de memória, pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade dum sistema persiste até ser anulada pelo movimento molecular do sistema. Esta função tem valor alto para tempos curtos e decai a zero à medida que o tempo de correlação aumenta. Se for possível definir um tempo de correlação τ_c para o movimento molecular, $G(t)$ decai exponencialmente para zero:

$$G(t) = G(0) e^{-t/\tau_c} \quad [7]$$

uma vez que $G(0) = \langle f^2(t) \rangle = 1$, logo a equação [6] torna-se

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad [8]$$

Substituindo [8] em [6] temos:

$$\frac{1}{T_1} = C \left\{ \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad [9]$$

onde esta equação representa a taxa de relaxação longitudinal homonuclear para $\omega_0 \tau_c = 1$, e esta também pode ser expandida de acordo com a dinâmica do sistema em estudo, onde $\omega_0 \tau_c = 0.62$ do modelo BPP em [14]:

$$\frac{1}{T_1} = C \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad [10]$$

e para o caso de interação heteronuclear do tipo C-H, a taxa de relaxação torna-se do tipo:

$$\frac{1}{T_1} = C \left\{ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau_c^2} \right\} \quad [11]$$

Observando o comportamento da curva [10] como exemplo, podemos calcular a energia de ativação do movimento molecular na escala de tempo de MHz. A partir da Figura 6,

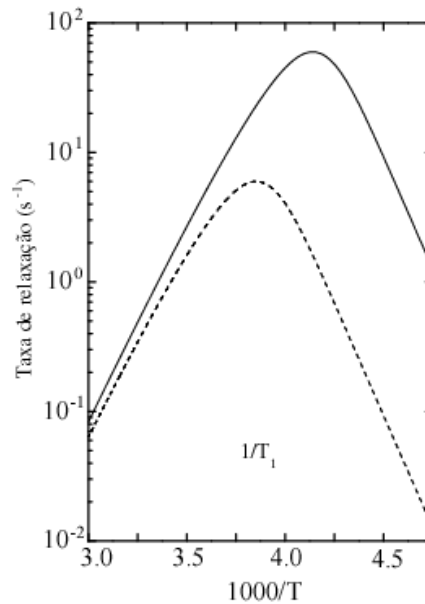


Figura 6: Ilustração da evolução das taxas de relaxação spin rede (T^{-1}) com inverso da temperatura.

Utilizando-se da equação [12] teremos a energia de ativação do processo calculada em eV.

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{1}{T_1}\right)_a - \ln\left(\frac{1}{T_1}\right)_b}{\left(\frac{1000}{T}\right)_a - \left(\frac{1000}{T}\right)_b} \times 1000 \times k_b \quad [12]$$

e para obter o valor de τ_c , basta utilizar da equação abaixo:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT) \quad [13]$$

uma vez que $\omega_0\tau_c = 0.62$, logo pode se obter o valor de τ_0 .

6. Interações de RMN do Estado Sólido.

Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear com amostras no estado sólido apresentam resultados diretamente relacionados com as propriedades físicas dos sistemas estudados. A representação da energia dos spins nucleares em experimentos de Ressonância Magnética Nuclear é expressa pelo operador Hamiltoniano [18, 19]. Assim, o Hamiltoniano de spin nuclear que descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral pode ser decomposta em uma soma de várias interações e assume a seguinte forma [3, 18-21]:

$$H_{RMN} = H_z + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_Q \quad [14]$$

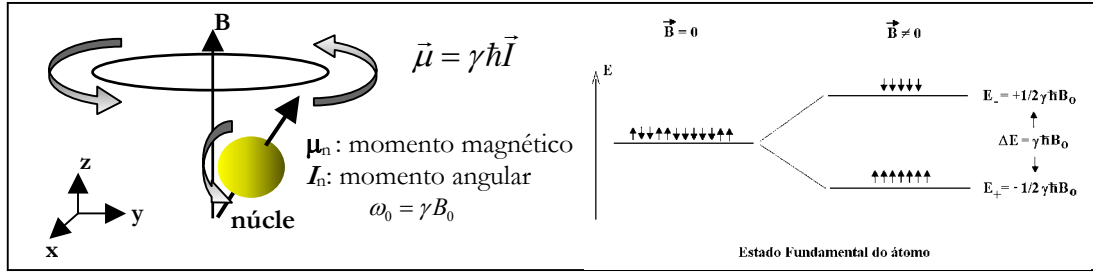
Sendo H_z e H_{RF} as interações Zeeman e de radiofrequência respectivamente, consideradas interações externas, pois são definidas pelos campos magnéticos estático, gerado pelo magneto supercondutor, e de RF, gerado pelas bobinas onde é inserida a amostra. As interações externas associadas ao acoplamento do momento magnético de spin $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ com o campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$ (efeito Zeeman) e com a oscilação da radiofrequência aplicada perpendicularmente ao campo magnético estático $\vec{B}_{RF} = B_1(t) [\cos(\omega t + \phi(t))\hat{i} + \sin(\omega t + \phi(t))\hat{j}]$, causa transições entre os níveis adjacentes. As demais interações são consideradas internas, visto que elas estão intrinsecamente associadas às características microscópicas da amostra, as quais alteram a distribuição dos níveis de energia definidos pela interação Zeeman, modificando o espectro [12, 22, 23].

6.1 Interação Zeeman

O Hamiltoniano Zeeman, representa o acoplamento do momento magnético nuclear $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$ com o campo magnético externo estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$, é dada por [22]:

$$E = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0 = -\sum_i \hbar(\gamma_i \vec{B}_0) = -\hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i \quad [15]$$

sendo esta a equação fundamental de RMN, uma vez que sem o efeito Zeeman não pode haver espectroscopia de RMN [24, 25].



Representando o efeito Zeeman classicamente por:

$$E = -\vec{\mu}\vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = \gamma m_I \hbar B_0 \quad [16]$$

Demonstrando o operador Hamiltoniano a partir do valor [16], temos:

$$H_Z = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad [17]$$

Dependendo do valor de m_I , designado por número quântico magnético, tem-se:

$$E_\alpha = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad \text{ou} \quad E_\beta = +\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad [18]$$

e a diferença de energia entre os dois estados é $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \hbar B_0$, onde E_α e E_β são os valores próprios do operador H_Z , na equação de onda de RMN para esta interação. A equação secular para esta interação fica da seguinte forma.

$$H_Z |\Psi\rangle = E_Z |\Psi\rangle \quad [19]$$

lembrando que $\Delta E = h\nu$, e igualando esta quantidade com $\Delta E = \gamma \hbar B_0$, temos

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad [20]$$

Na realidade, quando uma amostra é colocada na presença de um campo magnético estático \vec{B}_0 , há na ordem de 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno dele. Para os núcleos com $m=1/2$, possuem menor energia e precessionam em torno do campo magnético externo (\vec{B}_0), orientados a favor do campo, e outros núcleos com $m=-1/2$, possuem maior energia e precessionam na direção oposta ao campo magnético externo, sendo estas populações N^- e N^+ , respectivamente. A partir da *Mecânica Estatística* tem-se que a razão entre estas populações é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp\left[\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right] \quad [21]$$

Tomando a intensidade do campo magnético da ordem de 1 Tesla, a temperatura da amostra em torno da temperatura ambiente, $T \approx 300\text{K}$, e o fator giromagnético do núcleo do átomo de Hidrogênio, $\gamma_{\text{H}}=42,394\text{MHz}\cdot\text{T}^{-1}$, da expressão acima obtém-se que $N^- = 1,000007N^+$ para temperatura ambiente.

Como $N^- + N^+ = 6,02 \times 10^{23}$, conseqüentemente determina-se que a diferença de população é de $\Delta N = 2,11 \times 10^{18}$ spins, implicando no fato de que $N^+ = 3,0099894 \times 10^{23}$ spins precessionam no sentido oposto ao campo magnético externo e $N^- = 3,01001106 \times 10^{23}$ spins precessionam em torno do campo. Desta forma, $\Delta N/N = 3,5 \times 10^{-6}$, ou seja, a diferença de população entre os dois níveis é da ordem de partes por milhão (ppm) com relação ao número total de spins da amostra. Devido à precessão aleatória dos spins em torno da direção z, a magnetização transversal ao campo é nula, e a magnetização longitudinal, ao longo da direção do campo magnético aplicado, é dada por $\vec{M}_0 = \Delta N \vec{\mu}_i$. Logo, \vec{M}_0 é a magnetização resultante que surge na amostra quando a mesma é colocada sob a ação de um campo magnético, a qual é normalmente denominada por magnetização de equilíbrio[12].

6.2 Interação dos Sistemas de Spin e RF

Transições entre níveis de energias de um sistema de spins podem ser realizadas excitando os núcleos de um dado sistema por meio da aplicação de um campo magnético oscilante com frequência adequada (faixa de MHz ou r.f.) para promover transições de spins entre os níveis de energia Zeeman. Sendo ω_1 a frequência de oscilação do campo \vec{B}_1 , temos que H_{RF} é dado por:

$$H_{RF} = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_{RF} \quad [22]$$

O efeito de H_{RF} é induzir transições entre os auto-estados de $\alpha \rightarrow \beta$, com probabilidades por unidade de tempo dada pela “regra de ouro de Fermi”:

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = P_{\beta \rightarrow \alpha} \cong \gamma^2 B_1^2 \left| \langle \alpha | I_x | \beta \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_L) \quad [23]$$

A expressão da probabilidade é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo de r.f. de excitação; a função δ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo \vec{B}_1 deve oscilar com frequência exatamente igual ao espaçamento, em frequência, dos níveis zeeman, para que ocorra a absorção de energia pelo sistema de spins.

6.3 Interação Dipolar

O acoplamento entre os spins nucleares através dos seus momentos dipolares magnéticos, é representado pelo hamiltoniano dipolar que é expresso pela seguinte equação:

$$H_D = \sum_{i < k} (-2\gamma^i \gamma^k \hbar) \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \vec{I}_\alpha^i \cdot \tilde{D}_{\alpha\beta} \cdot \vec{I}_\beta^k \quad [24]$$

onde $\tilde{D}_{\alpha\beta}$ é o tensor de segunda ordem, simétrico e de traço nulo, que representa a interação dipolar magnética[22, 26]. Classicamente um dipólo magnético μ_I produz um campo Magnético a uma distância r dado por:

$$B_I = \left[\frac{3(\mu_I \cdot \hat{r})\hat{r} - \mu_I}{r^3} \right] \quad [25]$$

Este é o campo produzido por um dipólo μ_I e a energia de interação com outro dipólo μ_S a um ponto onde o campo magnético é dado por B_I é[1]:

$$E = -\mu_S \cdot B_I \quad [26]$$

Substituindo [26] em [25]

$$E = \left[\frac{3(\mu_I \cdot \hat{r})(\mu_S \cdot \hat{r}) - \mu_I \cdot \mu_S}{r^3} \right] \quad [27]$$

o análogo quântico é

$$H_D = B_I = -\hbar\gamma_I\gamma_S \left[\frac{3(I \cdot \hat{r})(S \cdot \hat{r}) - I \cdot S}{r^3} \right] \quad [28]$$

onde $\mu_I = \hbar\gamma_I I$ e $\mu_S = \hbar\gamma_S S$

$$H_D = \sum_{i < j} \left(\frac{\hbar^2}{2} \right) \gamma_I \gamma_S \left[\frac{(3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)(I_i \cdot I_j - 3I_{iz} \cdot I_{jz})}{r^3} \right] \quad [29]$$

6.4 Interação Quadrupolar

As interações quadrupolares estão presentes somente quando núcleos com spin $I > \frac{1}{2}$ estão envolvidos. Tais núcleos possuem uma distribuição assimétrica de cargas elétricas (Figura 7) e interagem com os gradientes de campo elétrico presente na amostra. A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico encurta o tempo de vida dos estados magnéticos (α e β) de spin nuclear[16], resultando também no alargamento da linha de ressonância[23].

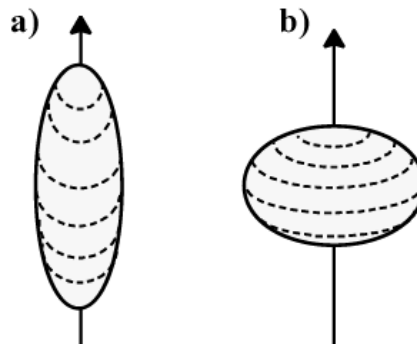


Figura 7: Visão clássica de núcleos quadrupolares: distribuição elipsoidal Prolata (A) e Oblata (B) de carga. Figura adaptada da referência [16].

Sendo esta interação importante se o núcleo tiver spin $I > 1/2$, com um momento quadrupolar eQ . Neste caso o Hamiltoniano para um só spin I quadrupolar será[16]:

$$\hat{H}_Q = \vec{I}^i \cdot \tilde{Q} \cdot \vec{I}^k \quad [30]$$

Onde \tilde{Q} é o tensor quadrupolar, $\tilde{Q} = [eQ/(2I - 1)\hbar] \tilde{V}$, e \tilde{V} é o tensor gradiente de campo elétrico no local do núcleo.

6.4.1 Momento de Quadrupolo Elétrico.

Os núcleos além de interagir com campos magnéticos externos, através do momento magnético, os núcleos também experimentam interações eletrostáticas, por meio de seus momentos de quadrupolo elétrico. Os núcleos possuem carga elétrica igual a Ze assim são responsáveis pela criação de um forte campo elétrico nas suas vizinhanças. Comentando um pouco mais sobre o momento de quadrupolo elétrico, consideremos inicialmente uma distribuição de cargas descrita pela função densidade de carga $\rho(\vec{r}')$, onde tomamos o centro de massa da distribuição como origem. Se tal

distribuição e colocada em uma região onde existe um potencial elétrico $V(\vec{r}')$ (Figura 8), a energia de interação eletrostática entre a distribuição e o potencial será[27]:

$$U = \int_{\tau} \rho(\vec{R})V(\vec{R})d\tau \quad [31]$$

sendo a integral estendida a todo o volume da distribuição.

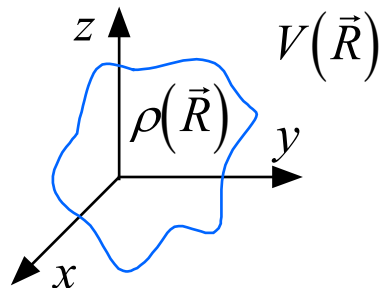


Figura 8: função densidade de carga em um potencial $V(\vec{r}')$. $\rho(\vec{R})$ localizada em torno de $\vec{R} = 0$.

Se considerarmos que o potencial varia de maneira suave dentro da região de integração, podemos fazer uma expansão da função $V(\vec{r}')$ em torno da origem.

$$V(\vec{R}) = V(0) + \sum_i x_i V_i(0) + \frac{1}{2} \sum_j x_i x_j V_{ij}(0) + \dots \quad [32]$$

onde

$$x_i = x, y, z ; V_i = \frac{\partial V}{\partial x_i} ; V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad [33]$$

sendo:

- 1º termo: energia eletrostática \Rightarrow constante.
- 2º termo: dipolar \Rightarrow nulo para distribuições simétricas de cargas
- 3º termo: QUADRUPOLAR

6.5 Interação de Deslocamento Químico

A posição da linha de RMN líquido para alguns tipos de núcleo depende estritamente do ambiente eletrônico [28]. Diferentemente para RMN do estado sólido, que depende do tensor de deslocamento químico anisotrópico. Sabe-se que o movimento dos elétrons na nuvem eletrônica induzida pelo campo estático B_0 do

espectrômetro pode alterar o campo local do núcleo ($B_{\text{eff}} = (1-\sigma) B_0$ [29], onde σ é o tensor proteção magnética. Este efeito de proteção nuclear produzida pode ser descrito pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{DQ} = -\sum_i \vec{\mu}^i \cdot (\tilde{\sigma}^i \cdot \vec{B}_0) = -\gamma \hbar \sum_i \vec{I}^i \cdot \tilde{\sigma}^i \cdot B_0 \quad [34]$$

onde $\tilde{\sigma}^i$ representa um tensor simétrico de segunda ordem, denominado tensor de deslocamento químico que caracteriza a blindagem do i -ésimo sítio nuclear por sua nuvem eletrônica. As constantes \vec{I}^i , \vec{B}_0 e γ^i representam, respectivamente, o operador de spin nuclear, o vetor campo magnético e o fator magnetogírico nuclear.

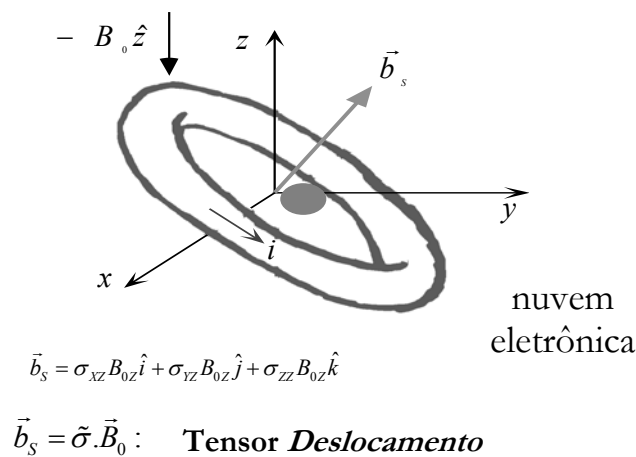


Figura 9: tensor de deslocamento químico anisotrópico.

6.5.1 Efeito do deslocamento químico anisotrópico no formato das linhas.

O caso de moléculas é mais complicado. A presença de vários núcleos impede uma precessão livre dos elétrons no campo magnético e para moléculas sem simetria esférica, a blindagem também depende da orientação da molécula no campo magnético. Para uma escolha arbitrária de um sistema de coordenadas fixo na molécula, é necessário usar um tensor de segundo grau para descrever a blindagem nuclear. Porém, podemos achar o sistema principal de coordenadas onde o tensor é diagonal.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad [35]$$

A constante de blindagem é dada por:

$$\sigma = \sigma_{11} \cos^2 \alpha + \sigma_{22} \cos^2 \beta + \sigma_{33} \cos^2 \gamma \quad [36]$$

onde α , β e γ são os ângulos de Euler entre os eixos das coordenadas principais e a direção do campo magnético. Em solução isotrópica, onde as moléculas têm uma difusão rotacional rápida e aleatória, observa-se um valor médio:

$$\sigma_{iso} = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad [37]$$

Conhecendo-se as orientações dos eixos moleculares em relação a B_0 , de direção e sentido diferentes num sistema de eixos exteriores x, y, z (referencial do laboratório). Considerando-se que B_0 define o eixo z do laboratório, é possível demonstrar que o elemento de σ que determina a frequência do sinal é σ_{zz} , i.e., o Hamiltoniano secular do CS naquela parte não há média nula devido a frequência de Larmor, é dado por:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hbar B_0 \sigma_{zz} \hat{I}_z \quad [38]$$

Este Hamiltoniano produz um desvio na frequência de ressonância ν que depende da orientação de B_0 em relação aos eixos principais do tensor σ . Como há um desvio de frequências de ressonância podemos citar uma distribuição de frequências composta por todas as possíveis orientações entre o grupo C-H e o campo estático B_0 .

$$\omega_{CS}(\theta, \varphi) = \omega_{iso} + \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi] \quad [39]$$

onde,

$$\omega_{CSA}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \quad [40]$$

de maneira que o Hamiltoniano de desvio químico torna-se

$$\hat{H}_{CS} = \hbar \sigma_{zz} \hat{I}_z \left\{ \omega_{iso} + \frac{1}{2} \delta [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi] \right\} \quad [41]$$

Nas figuras a seguir podemos ver a vasta distribuição de frequências que pode assumir as interações de desvio químico anisotrópico.

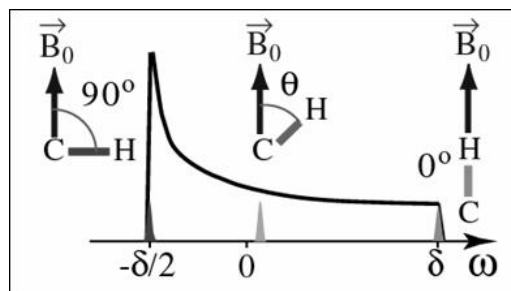


Figura 10: distribuição de frequências de deslocamento químico anisotrópico.

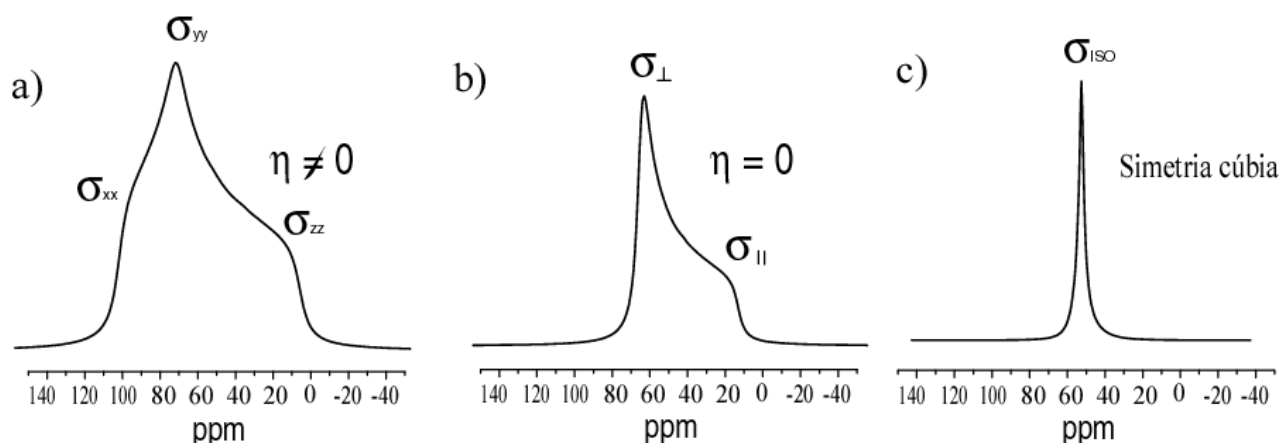


Figura 11: Formato da linha de RMN do estado sólido: a) eixo assimétrico CSA, b) Eixo simétrico CSA, c) solução.

Nesta figura 11 observamos o formato da linha de RMN devido ao tensor de deslocamento químico anisotrópico.

6.6 Implicações Destas Interações.

- 1- Baixa sensibilidade do núcleo em estudo (abundância natural);
- 2- Baixo fator giromagnético, por exemplo ^{13}C (10.7 MHz/Tesla).
- 3- Alargamento do sinal de RMN (interação dipolar heteronuclear) C-H intenso (~ kHz);
- 4- Anisotropia do deslocamento químico - DQA.

7. Echo Quadrupolar.

Espectros de Lítio em função da Temperatura: Abaixo da transição vítrea da parte orgânica do material, T_g , o espectro de ^7Li consiste de uma superposição de linha central intensa e uma base larga. A linha central é atribuída às transições entre os níveis de spin nuclear $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ (transição central) enquanto que a base larga

(quadrupolar) é atribuída às transições entre os níveis $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $+3/2 \leftrightarrow +1/2$ (transições satélites) (Figura 12).

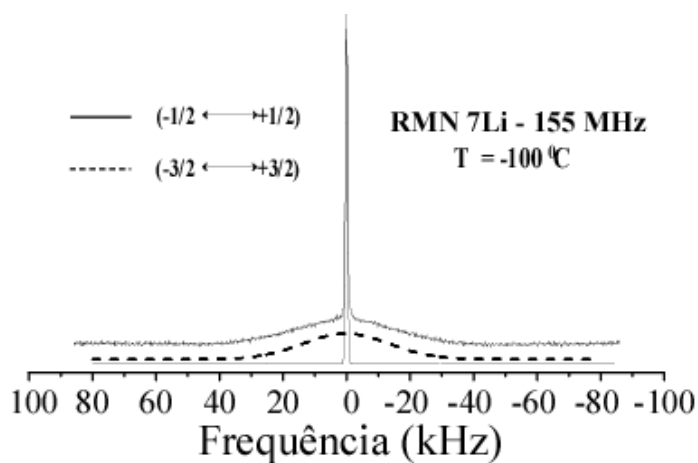


Figura 12: espectro ($T = -100^\circ\text{C}$) obtido através da sequência de pulso echo-quadrupolar a 155 MHz da amostra $[50]_{11}[30]\text{-I-Dec}$. A linha sólida corresponde ao espectro dipolar ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) e a linha pontilhada o espectro quadrupolar, transição ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$ e $+3/2 \leftrightarrow +1/2$).

Observando a Figura 12, podemos ver que o espectro adquirido da amostra $[50]_{11}[30]\text{-I}$, não produz um padrão de interação de momento de quadrupolo elétrico de RMN constituído de uma linha central e de duas linhas satélites, na forma de um espectro típico de pó. Este fato mostra a distribuição dos tensores do momento de quadrupolo elétrico e possivelmente a produção de vários espectros quadrupolares de primeira ordem com acoplamentos distintos, somando-se, formando uma linha larga com formato gaussiano superposta a linha central (dipolar). Por outro lado, na Figura 13 nos mostra um espectro de ${}^7\text{Li}$ obtido em baixa temperatura c/s desacoplamento de ${}^1\text{H}$. Revelando o quanto o acoplamento heteronuclear influencia na aquisição das larguras de linhas de ${}^7\text{Li}$ para construir as curvas $\Delta\nu$ (kHz) versus ΔT ($^\circ\text{C}$). A largura de linha da curva é definida como sendo a sua largura à meia altura, dada em Hertz. A partir deste espectro adquirido abaixo da transição vítrea, T_g , em regime de rede rígida, e obtido com e sem desacoplamento de ${}^1\text{H}$, podemos observar que a interação dipolar heteronuclear, ${}^1\text{H}\text{-}{}^7\text{Li}$, para baixa temperatura corresponde a aproximadamente a 90% da largura de linha.

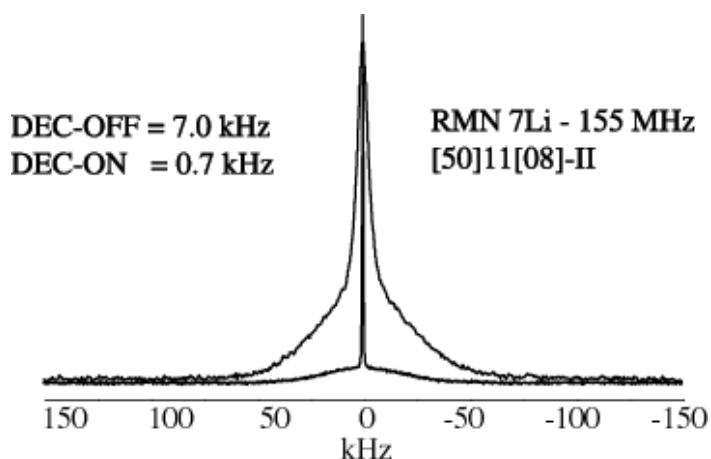


Figura 13: espectro de ${}^7\text{Li}$ ($T = -60^\circ\text{C}$) obtido através da seqüência de pulso echo-quadrupolar a 155 MHz da amostra $[50]_{11}[08]\text{-II}$. A linha larga corresponde ao espectro DEC-OFF e a linha aguda corresponde ao espectro com DEC.

Com o aumento da temperatura observa-se um estreitamento das linhas (*Motional Narrowing*), indicando o aparecimento de movimentos moleculares ocorrendo em escalas de frequência da ordem dessas larguras de linha. Em temperatura maiores que a T_g , $+20^\circ\text{C}$, ambas as linhas do ${}^7\text{Li}$ tornam-se estreitas mostrando a predominância de movimentos com escalas de tempo maiores (Figura 14).

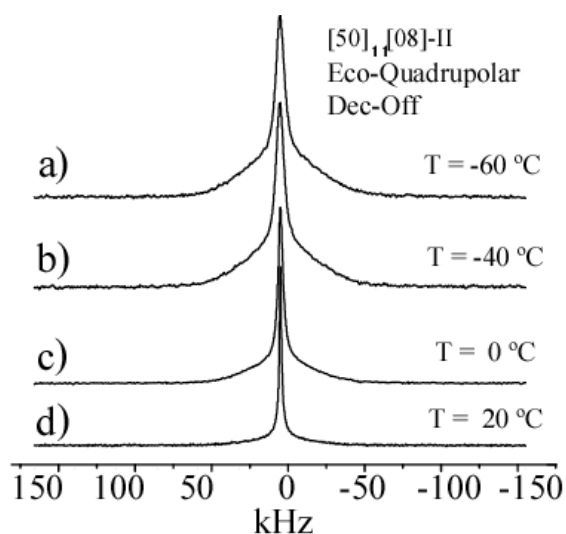


Figura 14: as Figuras 14a-d) mostram as formas de linhas de espectros de Eco-Quadrupolar de ${}^7\text{Li}$ em função da temperatura para a amostra $[50]_{11}[08]\text{-II}$. A Figura 14e) apresenta as curvas obtidas da largura de linha espectral, $\Delta\nu$, e do acoplamento quadrupolar médio, ν_q .

A curva obtida da coleção de espectros de linhas quadrupolares, nos informa através da interação de momento de quadrupolo elétrico, o quanto a interação Li^+ e o gradiente de campo elétrico estão interagindo em função da temperatura, o que

evidencia o travamento do íon Li^+ a baixas temperaturas e sua mobilidade a altas temperaturas, da mesma forma se observa para as linhas dipolares com e sem desacoplamento dipolar.

7.1 Estreitamento de Linha de RMN por Movimento Molecular (*motional narrowing*).

A motional narrowing inicia quando a taxa de movimento molecular $1/\tau_c$ de um campo dipolar local ou de um gradiente de campo, é comparável a sua respectiva largura de linha da rede rígida, sendo que este fato ocorre próximo a sua energia de ativação, expressando na forma de equação:

$$\frac{1}{\tau_c} \sim \Delta\nu_{RL} \quad [42]$$

onde $\Delta\nu_{RL}$ é a largura de linha da rede rígida. A largura de linha $\Delta\nu_{LW}$ pode ser medida diretamente do espectro obtido a partir do experimento. De maneira que $\Delta\nu_{LW} = (1/\pi T_2)$. No caso de núcleos com $S = 3/2$, a energia de ativação só pode ser deduzida a partir do espectro dipolar, devido ao tempo de vida do estado de spin em relação ao quadrupolar. Porém podemos estimar :

$$\tau_c = \left(\frac{\alpha}{\Delta\nu_{LW}} \right) \tan \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta\nu_{LW}}{\Delta\nu_{RL}} \right)^2 \right] \quad [43]$$

onde α é um parâmetro de ordem unitária, assumindo que τ_c seja ativado termicamente,

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / kT) \quad [44]$$

uma observação a ser realizada quando se manipula os dados do experimento de largura de linha em função da temperatura, a energia de ativação calculada da coleção de espectros de Polarização cruzada ou de eco quadrupolar, observa-se a energia de ativação como um todo. Pois no espectro sem o desacoplamento, há interações do tipo dipolares e isso nos mostra que a energia de ativação calculada leva em consideração a vizinhança do núcleo em questão. E quando é calculado a energia de ativação do espectro dipolar com desacoplamento, pode-se observar somente a energia de ativação do núcleo em estudo. Como o processo é semi-contínuo, o cálculo da barreira se dá pela razão do início e do final do processo:

$$\frac{\tau_c^{(i)} = \tau_0 \exp(E_a / kT)}{\tau_c^{(f)} = \tau_0 \exp(E_a / kT)} \quad [45]$$

onde τ_0 é o dwell time. Esta função do Tipo Arrhenius nos ajuda a calcular a barreira de energia que é necessária para iniciar a motional narrowing. E a Energia de Ativação fica desta seguinte forma[30]:

$$E_a = \ln\left(\frac{\tau_c}{\tau_0}\right)kT \quad [46]$$

8. Métodos Utilizados para a Intensificação do Sinal e para o Aumento da Resolução dos Espectros de RMN em Amostras Sólidas

A combinação das três técnicas abaixo permite o fazer a espectroscopia de alta resolução de RMN em estado sólido:

1. Rotação das amostras em torno do Ângulo Mágico (*Magic Angle Spinning* - MAS)
2. Polarização Cruzada (*Cross Polarization* - CP)
3. Desacoplamento (*Decoupling* - DEC)

Estas técnicas se baseiam na distribuição das interações de spin nuclear que alargam os espectros de RMN. Para solucionar os problemas de baixa sensibilidade e longos tempos de relaxação longitudinal para núcleos de pequeno fator magnetogírico e baixa abundância natural e um único experimento, é necessário a combinação destas três técnicas.

8.1 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico.

Em 1959, I. J. Lowe divulgou no *Physical Review Letters* [31], uma experiência de RMN utilizando amostras de Teflon e CaF_2 sob rotações rápidas. Através deste experimento Lowe conseguiu observar as linhas de RMN das amostras sólidas rodando a uma certa velocidade angular ω_s . Ele observou que as linhas de RMN apresentavam bandas laterais “aguçadas ou finas como ele dizia”, separadas pela mesma frequência de rotação ω_s . Estas bandas laterais provêm da modulação temporal causada pela rotação em torno de um ângulo na componente dipolar magnética. Este experimento foi proposto com a intenção de eliminar as interações anisotrópicas ao seu valor isotrópico[32]. Analisando as interações tanto dipolar magnética quanto a interação de deslocamento químico anisotrópico dependem do fator $(3\cos^2\theta-1)$. Para cada uma delas, θ representa o ângulo entre \vec{B}_0 e o eixo z do sistema de eixos principais do tensor que representa cada uma destas interações. Tomando-se como exemplo uma amostra onde ocorre a interação dipolar magnética hetero ou homonuclear. O campo dipolar magnético local produzido pelo núcleo 1

no sítio do núcleo 2 ao longo da direção z , é diretamente proporcional ao termo $(3\cos^2\theta-1)$, o qual descreve a anisotropia da interação dipolar magnética. Se esse termo fosse nulo, os campos locais dipolares se anulariam. Igualando-se a zero, encontra-se que $\theta = 54,74^\circ$, onde tal ângulo é conhecido como *ângulo mágico*. Sabe-se que na prática, todos os ângulos θ podem ocorrer um sólido policristalino e, conseqüentemente, largas linhas de ressonância surgirão. Deve-se então de algum modo, levar todos estes ângulos em média para a condição de ângulo mágico. Isto pode ser conseguido girando a amostra em torno de um eixo que está inclinado de um ângulo $\theta = 54,74^\circ$ com relação ao campo magnético externo \vec{B}_0 (Figura 14).

Da mesma forma pode ser desenvolvido um raciocínio para as interações de deslocamento químico anisotrópico. A frequência de rotação deve ser no mínimo comparável às larguras de linha obtidas com a amostra estática. Para que anule a dependência geométrica $(3\cos^2\theta - 1)$ das interações magnéticas, estreitando a linha de RMN [1, 2, 16, 23, 33-37]. E para o caso da interação quadrupolar elétrica, os alargamentos das linhas satélites são geralmente muito intensas (dezenas de kHz) tornando quase que impossível girar a amostra em frequências tão altas.

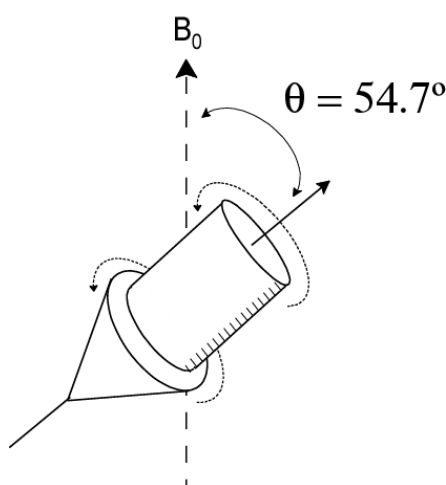


Figura 14: Ângulo mágico é $54,47^\circ$. O ângulo mágico está entre o campo magnético externo e o eixo de qualquer amostra que está sob rotação.

8.2 Polarização Cruzada

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics* 59, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro S através da transferência de polarização de um núcleo abundante I [24]. A técnica Polarização Cruzada - CP, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo ^{13}C em favor de núcleos

abundantes, ^1H , facilitando (diminuindo) a relaxação spin-rede (T_1) e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído num fator $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$ [1, 2, 16, 23, 33, 35-37]. Neste caso os núcleos abundantes I aproximam-se de um reservatório térmico, e a sua transferência de polarização para o núcleo raro S se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica. Favorecendo um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético B_0 [1, 16]. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas, quando a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$ é satisfeita através da aplicação de campos de r.f. para o núcleo I e S simultaneamente [38]. A Figura 15 apresenta uma demonstração hipotética deste reservatório térmico.

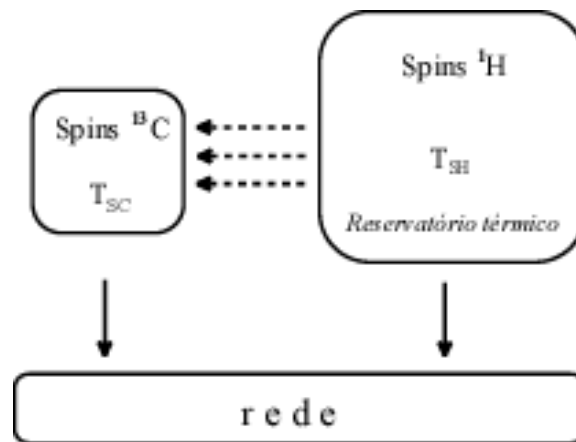


Figura 15: Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas frequências angulares $\omega_1 (= \gamma B_1)$, obtidas através do ajuste da intensidade B_1 no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida[38]. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de \vec{B}_0 . Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada, o que significa o desaparecimento de \vec{B}_0 . O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de \vec{B}_0 no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Veja a ilustração da seqüência de pulso do processo na Figura 16.

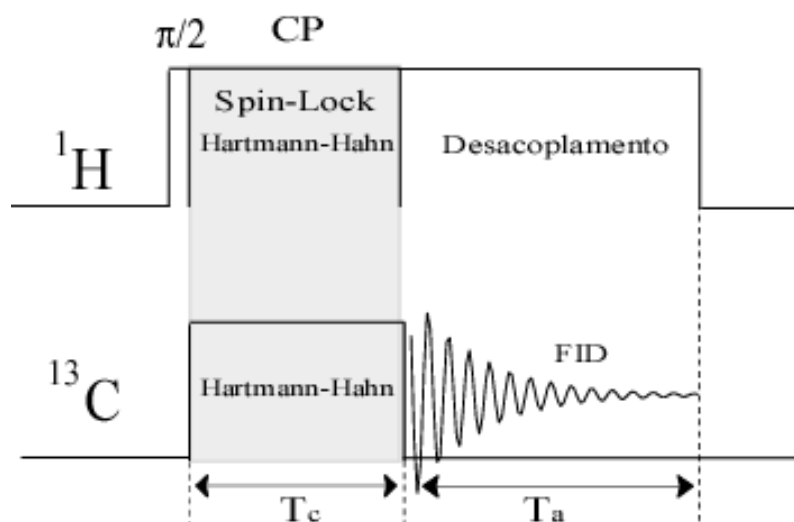


Figura 16: Sequência de pulso Polarização cruzada estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn $\omega_{1H} = \omega_{13C}$. T_c é o tempo de contato térmico, T_a é o tempo de aquisição.

8.3 Condição de Hartmann-Hahn.

Quando ambos os sistemas de spins estão no eixo rotatório (Figura 17) na mesma velocidade no mesmo nível de energia – Condição de Hartmann-Hahn, a transferência de energia é permitida [38]. Se não houver o Spin-Lock depois do pulso de 90° , haverá simplesmente o tempo de relaxação T_2 .

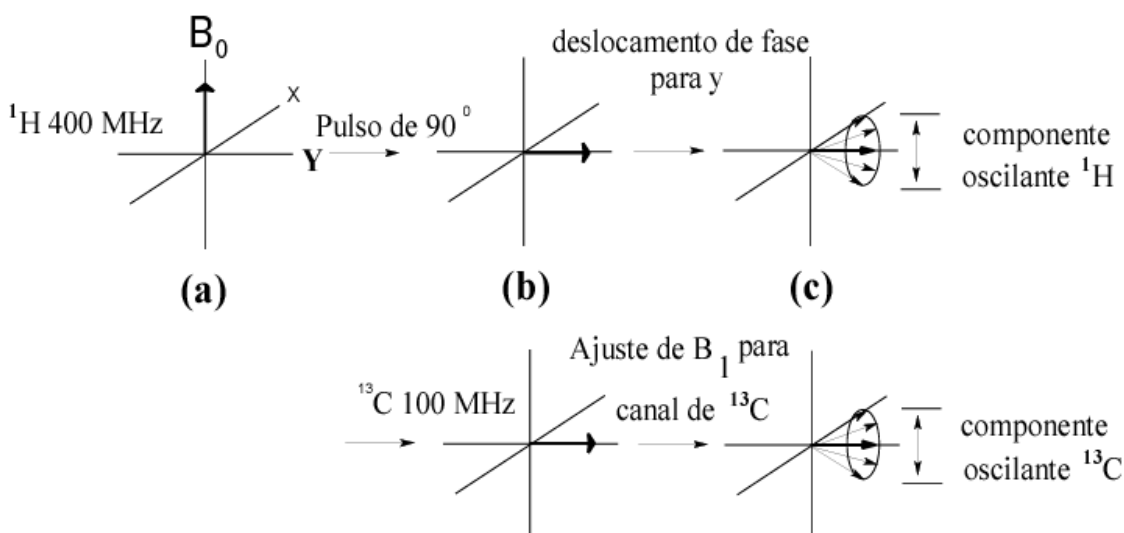


Figura 17: Polarização cruzada estabelecimento da relação entre o hidrogênio e o carbono no eixo rotatório, condição de Hartmann-Hahn.

8.4 Obtenção da Temperatura de Spin.

A obtenção da temperatura de spin, T_S , é possível pois T_1 tanto do spin I quanto spin S são maiores que T_{1I} . Quando transfere-se a magnetização do reservatório do spin abundante I , para os núcleos S , há um aumento de magnetização M_S à custa de M_I . Na transferência de polarização temos que escolher qual das temperaturas devemos transferir a polarização do núcleo abundante I para o núcleo raro S . no caso de spin $3/2$, possui um tempo de vida curto, este tempo implica numa maior incerteza nos valores das energias destes estados, devido ao princípio de incerteza $\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar$. Veja a ilustração na Figura abaixo

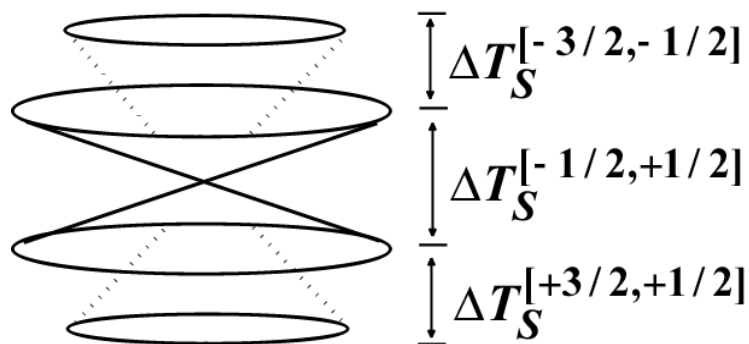


Figura 18: Níveis de energia e a variação da temperatura de spin, quando envolve núcleos com spin maior que $1/2$. [3].

Neste processo de transferência de calor, nós conseguimos resfriar os spins do núcleo raro S devido à baixa temperatura em o núcleo abundante I se encontra. Quando resfriado o núcleo raro S , este experimenta uma alta magnetização devido ao contato com o núcleo abundante I , ganhando uma sensibilidade $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$. Antes do pulso de 90° temos a temperatura da rede que é,

$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT_L}\right) \cong (1 - \omega_0\beta_L) \quad [47]$$

e depois do pulso de 90° obtemos a temperatura de spin ,

$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{kT_S}\right) \cong (1 - \omega_1\beta_S) \quad [48]$$

Lembrando que temos que igualar as equações de Boltzmann para mantermos a continuidade do processo e sabermos como adquirir a T_S do spin raro.

$$\exp\left(-\frac{\gamma_I B_0}{kT_L}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma_I B_{eff}}{kT_S}\right) \quad [49]$$

Utilizando a quantidade abaixo

$$\frac{B_0}{T_L} = \frac{B_1}{T_S} \rightarrow T_S = \frac{B_1}{B_0} T_L \quad [50]$$

e a condição de Hartmann-Hahn

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad [51]$$

substituindo B_{1I} em B_1 , conseguimos a temperatura de spin do núcleo raro S . Note que a temperatura do núcleo raro decai 4 vezes por causa da razão magnetogírica dos núcleos de ^1H e ^{13}C , resfriando consideravelmente o núcleo S .

$$T_S^{CP} = \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right) \frac{B_{1S}}{B_0} T_L \quad [52]$$

Quanto ao ganho de magnetização podemos demonstrar através do conceito da Lei de Curie:

$$M_0(I) = C_I \frac{B_0}{T_L} \quad [53]$$

temos aqui a magnetização inicial, onde

$$C_I = \left(\frac{\gamma_I^2 \hbar}{8k}\right) N_I \quad [54]$$

Esta magnetização inicial $M_0(I)$ é transferida para o referencial rotativo pela operação de trancagem de spin (spin-locking), perdendo a situação de equilíbrio, devido a B_{1I} aplicado, ao longo da trancagem de spin realizamos o contato entre os spins I e S . A representação da temperatura de spin:

$$\frac{C_I B_0}{T_L} = \frac{C_I B_{1I}}{T_S} \quad \frac{1}{T_S} = \frac{B_0}{B_{1I}} \frac{1}{T_L} \quad [55]$$

E a magnetização do núcleo raro M_S depois do pulso é

$$M_S = C_S \frac{B_{1S}}{T_S^*} \quad [56]$$

onde T_S^* é a Temperatura de spin, Substituindo $1/T_S$ e B_{1S} em M_S :

$$M_S = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) B_{1I} \frac{B_0}{T_L} \cdot \frac{1}{B_{1I}} \quad [57]$$

temos a magnetização M_S do núcleo raro S .

$$M_S = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) \frac{B_0}{T_L} \quad [58]$$

ao comparar a magnetização $M_0(S)$ e M_S do núcleo raro S , podemos ver que há um ganho na sensibilidade de ~ 4 vezes. E este é o motivo pelo qual utilizamos desta técnica de RMN do estado sólido.

8.5 Problemas com a Estrutura Fina e Ciclagem do Experimento

1. Para spin = 1/2 a temperatura de spin T_S pode satisfazer a equação Boltzmann, já para spin > 1/2 haverá mais que dois estados e a temperatura T_S não será bem definida, ou seja, não se torna bem distinguível.
2. Problema quanto a ciclagem do CP em função do recycle delay – tempo de repetição (d1)
3. A amplitude do FID decresce quando aumentamos o tempo de spin-lock.
4. O tempo de repetição do CP está em função de T_1H d1(1H)
5. O máximo de tolerância do CP quando d1 é da ordem do tempo de contato (ct).

$$Duty \ cycle = \frac{contact \cdot time(ct)}{recycle \cdot delay(d1)}$$

6. O tempo de contato pode ser variado de acordo com a amostra e seus grupos funcionais (ct).
7. O tempo de contato pode ser variado para a visualização de microestruturas ou de segmentos móveis e rígidos.
8. A transferência de Polarização pode ser realizada de um sítio para outro e pode ser transferida de núcleos abundantes geminais ou vicinais.

8.6 Desacoplamento Dipolar

Para núcleos com spin $\frac{1}{2}$, as interações de spin nuclear relevantes são o deslocamento químico e as interações dipolares homo e heteronucleares. No caso específico de ^{13}C , cuja abundância natural é de $\sim 1\%$, a interação dipolar homonuclear pode ser desprezada, restando o deslocamento químico e a interação

dipolar heteronuclear ^1H - ^{13}C . Geralmente, a interação dipolar heteronuclear predomina no espectro, tornando-se extremamente impossível a observação de padrões de pó de deslocamento químico para ^{13}C quando a interação dipolar ^1H - ^{13}C está presente. No entanto, existem técnicas tradicionais capazes de eliminar ou reduzir drasticamente os efeitos da interação dipolar ^1H - ^{13}C . Dentre essas técnicas, a mais corrente utilizada é o método de desacoplamento heteronuclear por irradiação contínua.

A técnica de Desacoplamento Dipolar Heteronuclear (DEC) foi proposta originalmente por Sarles e Cotts [39]. O desacoplamento é feito através da redução do B_{eff} produzido pelo dipolo magnético do núcleo I (abundante) ao longo da direção z , a partir da aplicação de uma r.f. (seletiva). A interação para o caso do ^{13}C (abundância $\sim 1\%$) é do tipo heteronuclear ^1H - ^{13}C diretamente ligados ou próximos. O desacoplamento de núcleos diretamente ligados ^1H - ^{13}C (da ordem de 100-300 kHz) é incompleta, mas é total para núcleos separados (da ordem de 1-10 Hz).

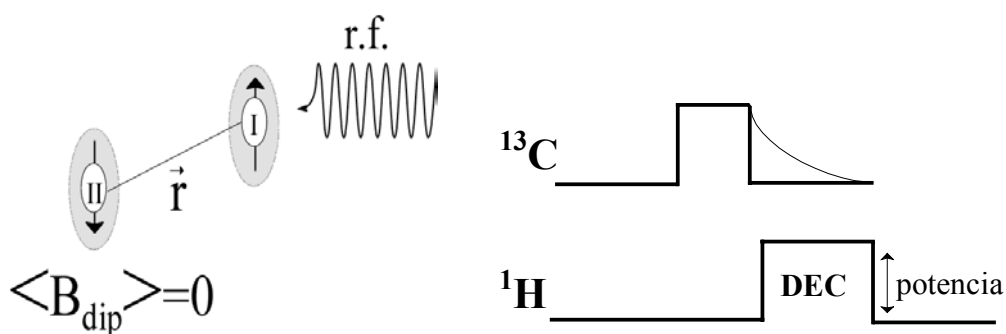
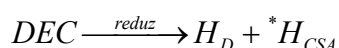


Figura 19: Figura ilustrativa do desacoplamento dipolar campo médio produzido pelo núcleo abundante rotulado como I, levando o campo médio do núcleo raro II a zero.



* H_{CSA} Reduz somente em parte, pois MAS ver a ter uma redução significativa

8.7 Combinação das Três Técnicas

Em 1977 Schaefer e Stejskal utilizaram a combinação de três técnicas, CP, DEC e MAS em apenas um único experimento, gerando assim a espectroscopia de de alta resolução em sólidos[22, 37]. São técnicas convencionais atualmente utilizadas rotineiramente no estudo de materiais orgânicos e inorgânicos e representam ferramentas no estudo da dinâmica e estrutura desses materiais. Apesar da alta performance das técnicas, temos uma problemática da combinação das mesmas. É quando utilizamos a técnica CP e MAS juntos num mesmo experimento, pois precisamos ficar atentos quanto a velocidade de rotação ω_R , a qual pode influenciar na condição de Hartmann-Hahn e devido a isso vir a influenciar na

temperatura da amostra[1, 3]. Por outro lado, esta combinação resulta na espectroscopia de RMN de alta resolução do estado sólido[2].

9 Aplicação da Espectroscopia de Alta Resolução em Sistemas Sólidos.

A espectroscopia de alta resolução pode ser aplicada a diversos estudos de materiais sólidos orgânicos ou inorgânicos, como exemplo podemos citar alguns estudos[40]: Estrutura Química, Processos dinâmicos e movimentos de polímeros, Domínios em polímeros, Transições, Polímeros totalmente amorfos, Polímeros semi-cristalinos, Blendas poliméricas.

9.1 Avaliação da composição do pó de madeira por ressonância magnética nuclear no estado sólido

O estudo da composição química da madeira compreende os aspectos técnico-científicos necessários, não só para compreender melhor sua estrutura e explicar seu comportamento, mas também para oferecer bases para seu melhor aproveitamento. Sabe-se que a madeira é constituída de celulose, hemicelulose, lignina e componentes minoritários. A celulose, o principal componente da parede celular é um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído por unidades de β -D(+) anidroclicose que se ligam por meio de ligações glicosídicas do tipo acetal β -1-4, dando origem a cadeias de alto grau de polimerização.

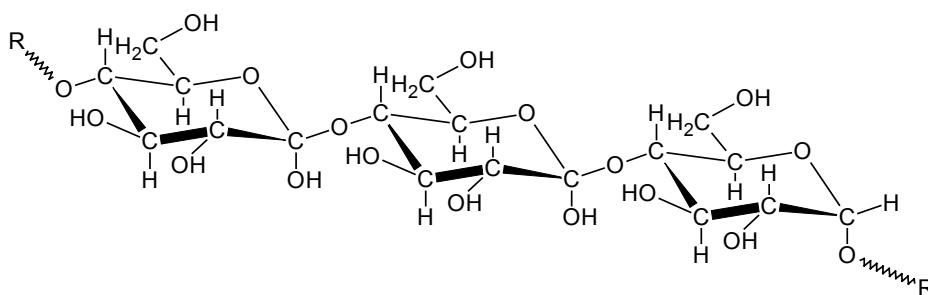


Figura 20: Estrutura da celulose

Outro componente importante da madeira são as hemiceluloses, os principais polissacarídeos não celulósicos da madeira, que juntamente com a celulose forma a fração de madeira denominada Holocelulose. As hemiceluloses diferenciam-se da celulose principalmente por apresentarem baixo grau de polimerização e conseqüentemente menor peso molecular. Um terceiro componente fundamental da madeira é a lignina, um polímero tridimensional, amorfo, de natureza aromática e de estrutura complexa. A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede

celular e age como um aglutinante permanente de ligação entre as células nos elementos da madeira, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e flexão. Entretanto, como a madeira apresenta uma constituição complexa, existe um grande interesse em se conhecer os principais componentes de cada parte desta. Para tanto, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido, por meio das diferentes técnicas, é capaz de fornecer informações detalhadas a cerca dos componentes majoritários presentes em diferentes regiões de uma madeira específica, assim como sua dinâmica molecular {Nogueira, 2004 #172}. Este trabalho tem por objetivo estudar os constituintes majoritários do pó de diferentes regiões de madeira por meio de técnicas de RMN no estado sólido.

A partir do espectro de RMN-CPMAS ^{13}C no estado sólido da região do alburno (Figura 21) foram encontrados valores de deslocamento típicos de celulose: 106.9 ppm (C-O-C), 85.9 ppm (CH-OH) da região cristalina, 76.6 ppm (CH-OH) e 66,6 ppm (CH₂-OH); de hemicelulose: 106.9 ppm (C-O-C), 90.2 ppm (CH-OH) da região cristalina, 76.6 ppm (CH-OH), 74.3 ppm (CH-OH) e 66.6 ppm (CH₂-OH) e os referentes à lignina localizaram-se na faixa de 20 a 180 ppm, sendo os principais grupos funcionais encontrados na lignina: os grupos metoxilas, grupos hidroxilas, carbonilas e duplas ligações. Pelo espectro de RMN-MAS ^{13}C da região do alburno foram encontrados sinais referentes a hemicelulose e lignina (Figura 22), o que indica que estes são constituintes de uma região mais amorfa e de maior mobilidade que os sinais encontrados no RMN-CPMAS.

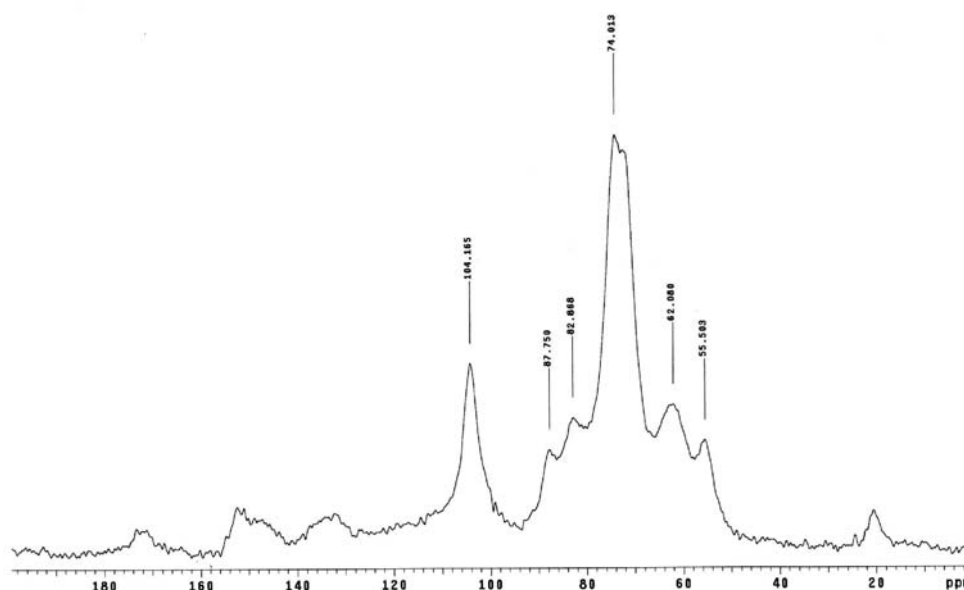


Figura 21: Espectro de RMN-CPMAS ^{13}C do Alburno

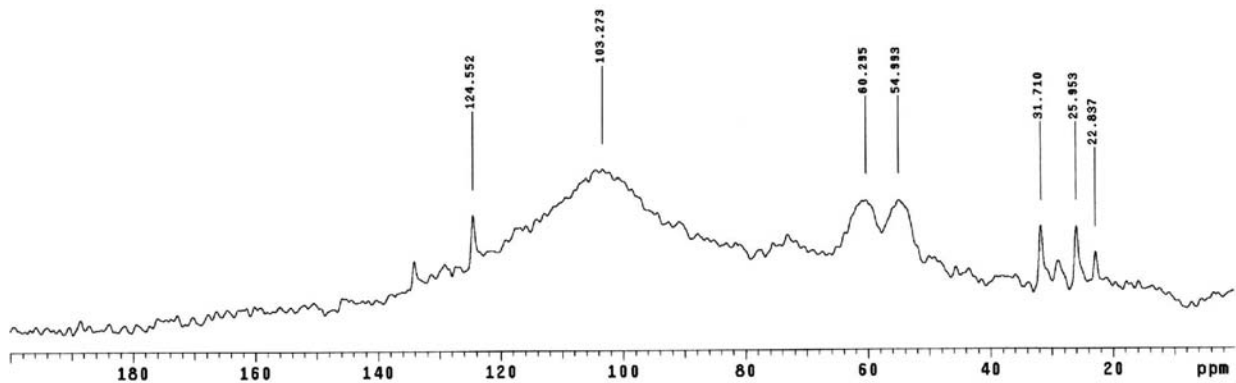


Figura 21: Espectro de RMN-CPMAS ^{13}C

Pelos valores do tempo de relaxação spin-rede do hidrogênio no eixo rotatório foi caracterizado que apesar da heterogeneidade do pó de madeira, sua relaxação é controlada pela celulose, por esta fazer parte do domínio rígido.

9.3 Espectros de Carbono em função da Temperatura.

Um estudo da dependência da forma de linha com a temperatura pode levar a informações sobre a dinâmica do polímero na escala de tempo de μs a ms . Isto é possível pela dependência do deslocamento químico anisotrópico (CSA) com a orientação de um dado segmento molecular em relação ao campo magnético B_0 . Nas Figuras 23a-e estão mostrados os espectros de pó de ^{13}C obtidos com as técnicas de Polarização Cruzada (CP), Figura 23d-e e Polarização Direta (DP). Na Figura 23a. no regime de rede rígida, a baixa temperatura, pode-se observar, na região de 50 a 100 ppm, um espectro de pó típico do PEG ($\sigma_{xx} = 93 \text{ ppm}$, $\sigma_{yy} = 82 \text{ ppm}$ e $\sigma_{zz} = 33 \text{ ppm}$). Com o aumento da temperatura observa-se o início do movimento molecular a partir da promediação do deslocamento químico anisotrópico, δ_{CSA} , o que se manifesta através da distorção e posterior estreitamento do padrão de pó observado, Figuras 23b e 23f. Esta distorção aumenta até que um máximo da largura de linha é obtido, e daí em diante um estreitamento pronunciado da linha como função da temperatura é observado, Figuras 23c e 23g. Para altas temperaturas a taxa de movimento, $k \approx (\tau_c)^{-1}$, torna-se maior que a anisotropia de deslocamento químico, $\Delta\sigma = |\sigma_{xx} - \sigma_{zz}| = 60 \text{ ppm} \approx 6 \text{ kHz}$, produzindo uma promediação completa da interação de deslocamento químico e gerando uma linha gaussiana estreita, Figura 23d e 23h. Geralmente, a transição da largura de linha observada para as Ormolitas está associada com o aumento do movimento da cadeia que ocorre para o polímero na transição vítrea [41]. A linha em 67 ppm para $T = 45^\circ\text{C}$ é um sinal típico do grupo $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$, podendo ser associada segmentos do polímero não pertencentes ao grupo de ligação à estrutura de sílica [6]. Além disso, é observado um segundo sinal na região de -20 a 20 ppm, o qual é atribuído a carbonos pertencentes a segmentos nos grupos químicos $-\text{Si}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-(\text{PEG})_n$ responsáveis pela

ligação da cadeia polimérica com as estruturas de sílica. O fato de as linhas observadas à temperatura de 45°C não possuírem nenhuma estrutura particular parecida com os padrões de pó, i.e., são simplesmente linhas gaussianas, indicam que os segmentos moleculares do grupo $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$ executam movimentos isotrópicos à temperatura ambiente.

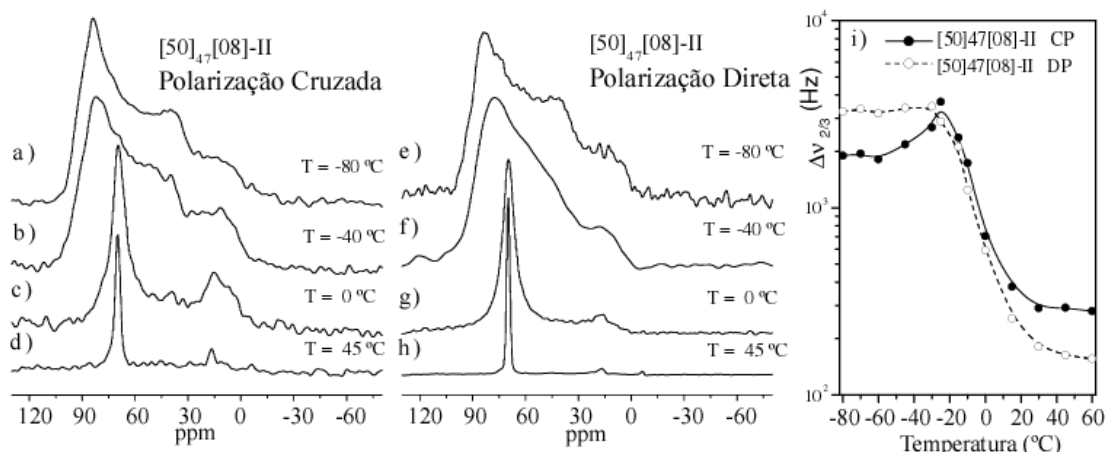


Figura 23: as Figuras 23a-d) mostram as formas de linha do espectros de ^{13}C , utilizando a técnica de Polarização Cruzada em função da temperatura para Ormolitas do Tipo II, $[50]_{47}[08]\text{-II}$. 23e-h) mostram as formas de linha do espectros de ^{13}C , utilizando a técnica de Polarização Direta em função da temperatura para Ormolitas do Tipo II, $[50]_{47}[08]\text{-II}$. A Figura 23-i) apresenta a curva obtida à partir da largura de linha espectral à dois terços da altura, $\Delta\nu_{(2/3)}$, do experimento de Polarização Cruzada e Polarização Direta.

O comportamento das larguras dos espectros de ^{13}C como função da temperatura está mostrado na figura 23-i. Neste caso estão mostradas as curvas de ^{13}C para as larguras de linhas medidas a 2/3 da altura máxima dos espectros, $\Delta\nu_{(2/3)}$. O estreitamento de linha com função da temperatura é geralmente quantificado pela medida da largura de linha a meia altura em função da temperatura [26]. Porém, como a distorção do padrão de pó não pode ser detectado pela medida a meia altura, neste caso optou-se por medir esta grandeza a 2/3 da altura máxima, afim de evitar a contribuição dos grupos de conexão, cujos sinais se superpõem consideravelmente ao padrão de pó principal. Além disso, medindo a $\Delta\nu_{(2/3)}$ da altura máxima, é possível observar um alargamento inicial que precede o estreitamento de linha, o qual é resultado da distorção do padrão de pó. Uma vez que esta distorção no padrão de pó acontece devido à presença de movimento molecular com frequências da ordem de unidades de kHz [26], a medida da largura de linha à ^{13}C $\Delta\nu_{(2/3)}$ provê uma boa indicação da temperatura onde a taxa do movimento, k , torna-se menor que kHz. Com o propósito de auxiliar as técnicas de *Exchange*, a análise da evolução da forma de linha dos espectros de ^{13}C como função da temperatura provê informações sobre a dinâmica intermediária. A mudança na forma de linha com a temperatura, acontece basicamente devido a promediação da anisotropia de deslocamento químico, CSA, pelo movimento molecular. No entanto, para se obter informações quantitativas sobre tais movimentos é necessário simular os espectros sob a ação dos mesmos. Esta simulação também pode ser feita utilizando a equação de Block-Mackdowell, que permite calcular a evolução da magnetização sob a ação de movimentos moleculares, onde podemos ter mais detalhes nas referências [26, 42].

Na ausência de movimento molecular e desprezando os efeitos da relaxação transversal, o sinal de RMN em função do tempo, $S(t)$, após a perturbação de 90° ou por uma sequência de polarização cruzada, pode ser calculado utilizando a expressão $S(t) = M_0 e^{i\omega t}$ e tomando-se a média sobre todas as possíveis orientações dos segmentos moleculares[26, 42]. De maneira análoga, sob a ação do movimento o mesmo procedimento pode ser utilizado, mas deve-se acrescentar o termo de *exchange* entre os vários sítios acessíveis, já que as reorientações moleculares ocorrem simultaneamente e na mesma escala de tempo do tempo de aquisição. O sinal de RMN sob a ação de movimentos moleculares pode ser calculado através da seguinte expressão[26]:

$$\tilde{S}(t) = \langle M_0 e^{(i\bar{\omega} + i\bar{\omega})t} \rangle \quad [59]$$

onde M_0 representa a magnetização transversal gerada logo após a perturbação e $\langle \rangle$ representa a média sobre todas as possíveis orientações dos segmentos. O resultado da transformada de Fourier da expressão [59] é o espectro de pó sob a ação do movimento molecular. Na Figuras 24a-d, está mostrado o conjunto de espectros de pó em função da temperatura e suas respectivas simulações, enquanto que na Figura 24i, mostra a largura de linha em função da temperatura e a simulação.

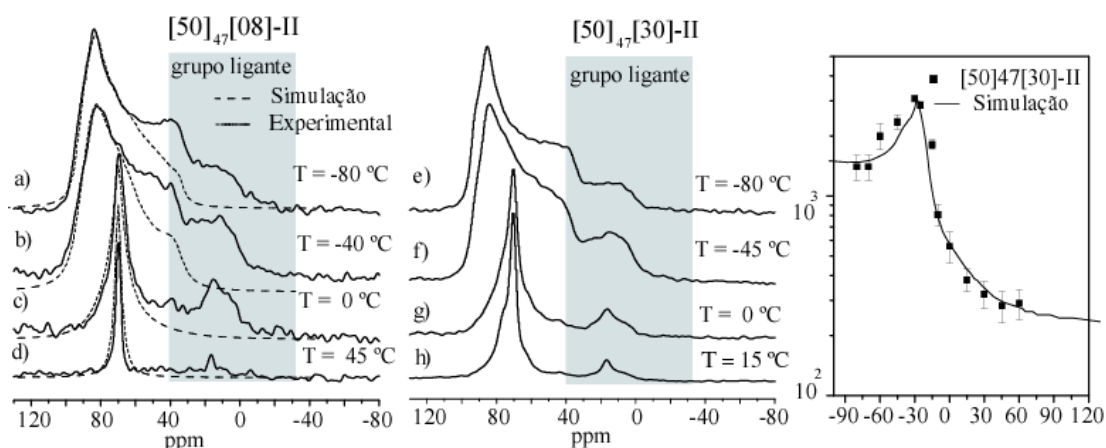


Figura 24: As Figuras 24a-d) mostram as formas de linhas dos espectros de ^{13}C , utilizando a técnica de Polarização Cruzada em função da temperatura, onde a linha contínua representa o espectro experimental e a linha pontilhada o espectro simulado, para a amostra $[50]_{47}[08]\text{-II}$. As Figuras 24e-h) mostram as formas de linhas dos espectros de ^{13}C a amostra $[50]_{47}[30]\text{-II}$. A Figura 24-i) apresenta a curva obtida a partir da largura de linha espectral à dois terços da altura, $\Delta\nu_{2/3}$, do experimento de Polarização Cruzada, onde os pontos são as larguras de linhas à $\Delta\nu_{2/3}$ experimentais e a linha contínua é a simulação.

A partir da simulação dos espectros de ^{13}C utilizando a equação [59] comparado aos resultados experimentais (como mostrado na Figura 24) é possível determinar o tempo de correlação médio $\langle \tau_c \rangle$ do movimento molecular. Este parâmetro é obtido através da simulação individual de cada espectro para que haja uma melhor comparação dos resultados experimentais e as simulações. Uma outra informação que pode ser obtida a partir de espectros do tipo mostrado nas Figuras 24i e 24i é a temperatura em torno da qual o movimento molecular atinge o regime de movimentos lentos, isto é, a faixa de temperatura em que o experimento de *Exchange*

deve ser realizado, pois isso pode ser extraído da curva diretamente, e para conseguirmos uma curva simulada de linha contínua como apresentada nas referentes figuras, necessitamos de fazer uma interpolação de pontos para que se obter uma melhor comparação com a curva experimental. Enfatizando que o processo de estreitamento por movimento molecular é do tipo de Arrhenius, logo se pode calcular a energia de ativação aparente de cada amostra a partir dos dados experimentais, isto é, comparando a curva simulada com a adquirida experimentalmente, seguindo a equação $(1/T) = (k/E_a) \ln(\tau_c/\tau_0)$, podemos ajustar a energia de ativação conforme chegamos próximos da curva experimental.

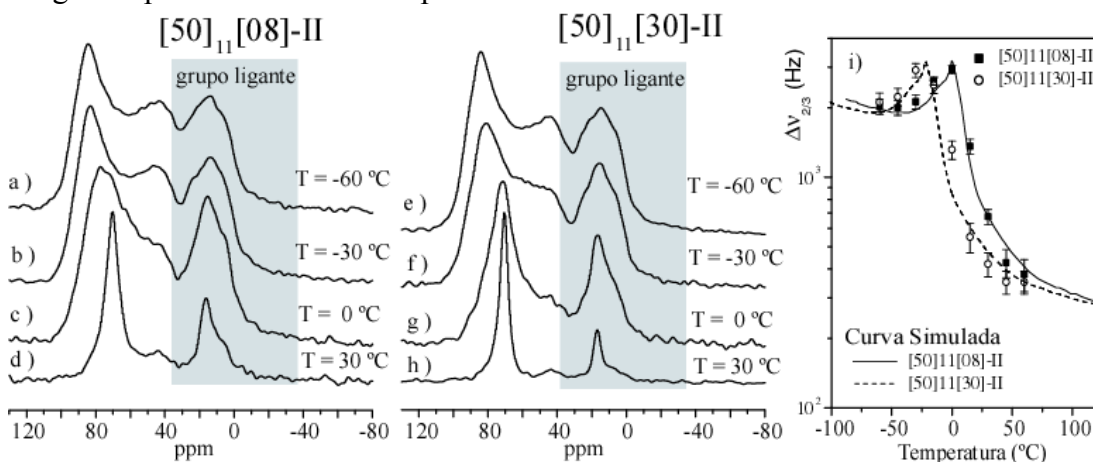


Figura 25: As Figuras 25a-d) mostram as formas de linhas do espectros de ^{13}C , utilizando a técnica de Polarização Cruzada em função da temperatura, onde a linha contínua corresponde ao espectro experimental e a linha pontilhada ao espectro simulado da amostra $[50]_{11}[08]\text{-II}$. As Figuras 25e-h) mostram as formas de linha do espectros de ^{13}C , para Ormolitas do Tipo II, $[50]_{11}[30]\text{-II}$. A Figura 25-i) Curva referente a largura de linha à $\Delta\nu_{2/3}$, onde os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua corresponde a simulação.

A diferença entre as figuras 24i e 25i, amostras $[50]_{47}[\text{Y}]\text{-II}$ e $[50]_{11}[\text{Y}]\text{-II}$ respectivamente está no deslocamento do estreitamento de linha pelo movimento molecular (*motional narrowing*) das curvas de CP, devido a variação do parâmetro $[\text{Y}] = [\text{O}]/[\text{Li}]$ razão oxigênio-lítio e do parâmetro n , comprimento da cadeia. Um outro fato importante observado, é quanto a distorção espectral do grupo de conexão $-(\text{CH}_2)_3\text{-}(\text{PEG})_n$ mostrado nas Figuras 24c-g, referentes a temperatura de 0°C (acima da T_g) este grupo ainda se mantém aparentemente imóvel em relação ao segmento molecular $\{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}\}_n$, da mesma forma observamos este fato para as amostras $[50]_{11}[08]\text{-II}$ e $[50]_{11}[30]\text{-II}$, relativamente de maior intensidade em relação a $[50]_{47}[08]\text{-II}$. Isto é devido a influência do movimento do segmento estar intimamente relacionado com o comprimento da cadeia.

9.4 Estudo de Amido por RMN do Estado Sólido

A incorporação de amido em plásticos de “commodities” tem aumentado o interesse mundial para a obtenção de materiais biodegradáveis como mostrado na literatura. O

amido é um dos biopolímeros mais abundantes e totalmente biodegradável, decompondo-se a dióxido de carbono e água. Ele está disponível em grandes quantidades a partir de diversas fontes renováveis. A boa biodegradabilidade do amido pode também levar a novas aplicações especiais, tais como em matriz para a liberação controlada de fármacos, processo de clarificação da água, e pesticidas. Entretanto, o seu uso industrial, principalmente como embalagem, apresenta algumas vantagens como a perda de suas propriedades com o tempo, porque suas propriedades são altamente dependentes do teor de umidade presente nesses termoplásticos. O amido é composto principalmente de duas macromoléculas distintas, a amilose e a amilopectina (Figura 25), ambas contendo unidades de α -D-(glicose). A amilose é um polímero linear ou ligeiramente ramificado, de massa molecular na faixa de 10^5 a 10^6 g/mol, unidas por ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4). A amilopectina também contém ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4), mas possui ligações glicosídicas do tipo α -D-(1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação. Os grânulos de amido de diferentes fontes diferem entre si no teor de água e na razão amilose/amilopectina. O teor de amilose na maioria dos grânulos de amido está na faixa de 20 a 30%. Na *amilomaize*, o teor de Amilose está na faixa de 50 a 80% e na *waxymaize* o teor de Amilose pode ser até menor que 1%. Essas diferenças influenciam as propriedades físicas e de processamento dos grânulos desses amidos, bem como as propriedades mecânicas dos filmes obtidos a partir desses grânulos.

Para a obtenção de um termoplástico à base de amido por técnicas de processamento convencionais, tais como extrusão e injeção, é necessário destruir o grânulo e sua natureza semicristalina. A estabilidade, transformação e propriedades físicas dos materiais à base de amido dependem da natureza das zonas amorfa e cristalina presentes na estrutura do grânulo. A transformação do amido granular em um termoplástico é influenciada pelas condições de processamento tais como temperatura, teor e tipo de plastificante e fontes do amido utilizado. Água, glicerol e Poli(óxido de Etileno) são os plastificantes mais utilizados para obtenção do termoplástico à base de amido (água e DMSO também). A influência desses plastificantes no rompimento dos grânulos de amido tem-se mostrado de grande interesse para a determinação das condições do seu processamento. Os amidos termoplásticos são bastante sensíveis à água e ao envelhecimento. As cadeias móveis do amido podem sofrer retrogradação e/ou cristalização, levando a mudanças indesejáveis nas suas propriedades termomecânicas. A estrutura do amido determina as propriedades desses materiais tais como estabilidade, biodegradabilidade, textura propriedades mecânicas e térmicas. Produtos de amido termoplástico têm sido desenvolvidos baseados apenas em amido e aditivos naturais. A escolha da fonte de amido é um fator. Poucos estudos foram feitos sobre as propriedades de termoplásticos obtidos a partir de Amilose e de amilopectina.

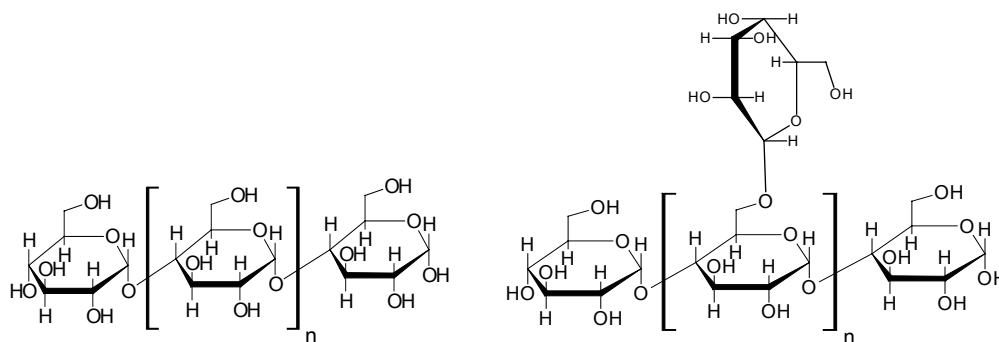


Figura 25: A amilose é um polímero linear ou ligeiramente ramificado, de massa molecular na faixa de 10^5 a 10^6 g/mol, unidas por ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4). A amilopectina também contém ligações do tipo α -D-(1 \rightarrow 4), mas possui ligações glicosídicas do tipo α -D-(1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificação.

Amostras: Para a quebrar os grânulos do amido da manga Espada, foram realizadas quatro tipo de soluções com diferentes tipos de diluentes. Os diluentes foram: NH_4OH 0,1M, DMSO, Ácido Acético e NH_4OH 0,1M/Ácido Acético.

RMN: As análises de RMN ^{13}C no estado sólido foram realizadas em um espectrômetro VARIAN INOVA 400, operando a 100 MHz para ^{13}C e em temperatura ambiente. Para adquirir o espectro de RMN, foi empregado um rotor de zircônio de 7mm de diâmetro e velocidade de rotação 5 kHz. Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos empregando-se as técnicas MAS (ângulo mágico), com intervalo de tempo entre os pulsos 3 s; CPMAS (polarização cruzada e ângulo mágico), com intervalo entre os pulsos 3 s.

Resultado e Discussão

Nas Figuras 26 e 27 mostram espectros de ^{13}C do amido da manga espada com e sem MAS. A vantagem da resolução espectral com MAS é claramente visto nos deslocamentos químicos correspondentes a diferentes carbonos da glucose. Os espectros estáticos da manga Espada e Bourbon apresentaram um alargamento devido a distribuição de frequências associadas as interações presentes.

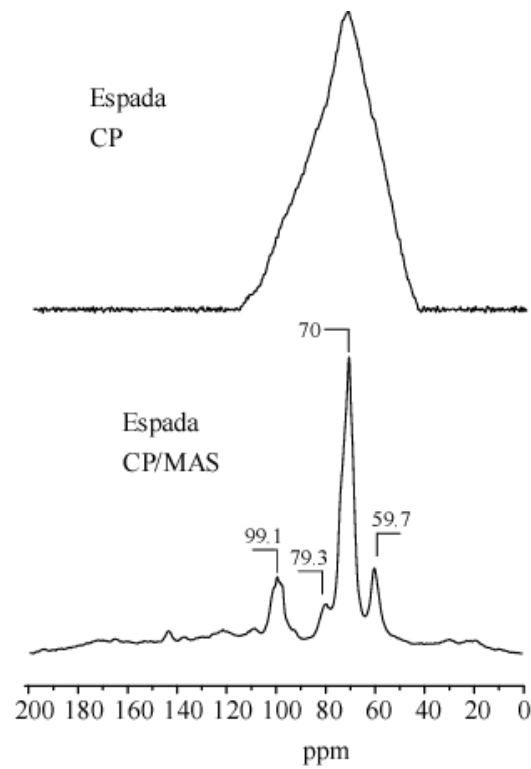


Figure 26: forma de linha ^{13}C do experimento CP e CPMAS.

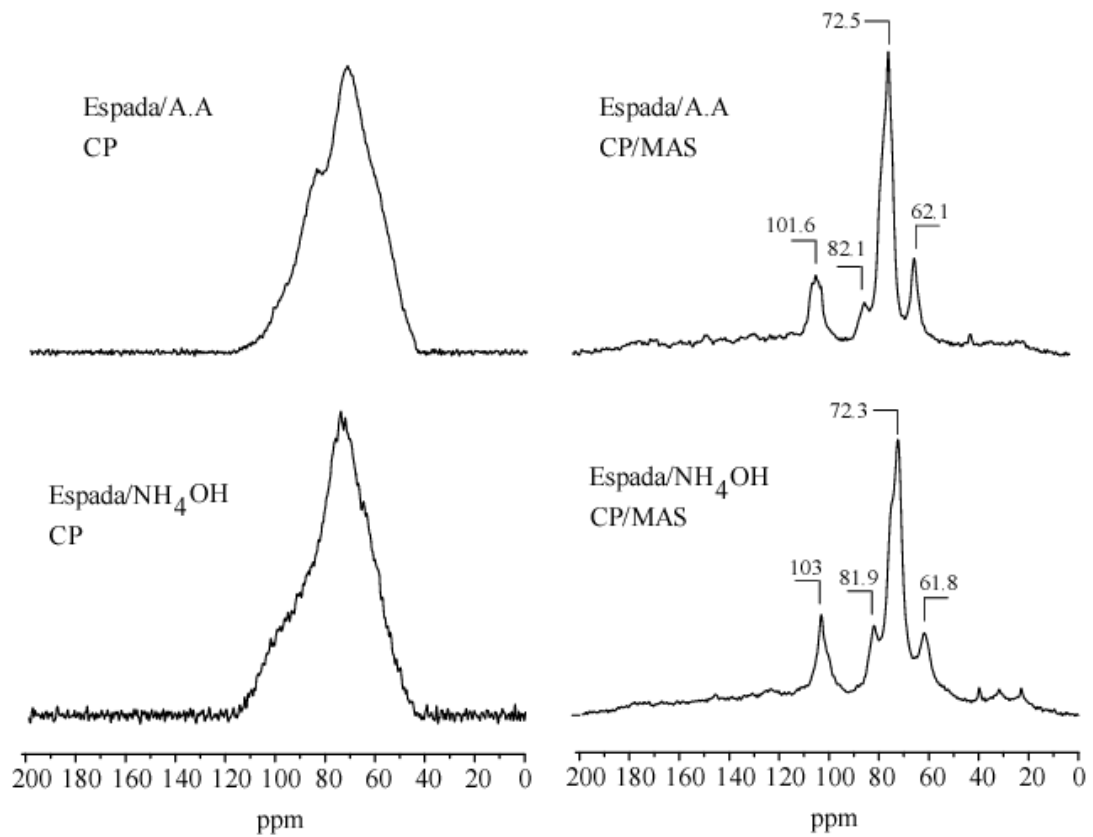


Figure 27: - espectro de ^{13}C CPMAS do amido de manga / NH_4OH e manga/AA.

Uma forma de analisar somente a região onde houve uma mudança de deslocamento químico é de expandirmos esta região espectral como mostrado na figura 28, sendo esta associada ao carbono 1 – C₁.

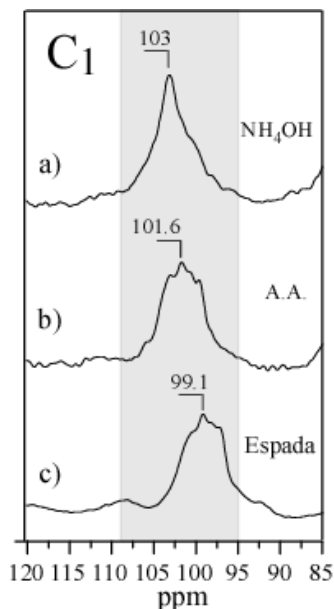


Figure 28: - ¹³C CPMAS – comparação dos espectros do C₁ da glucose a) amido/ NH₄OH , b) amido/AA e c) amido.

Referências:

1. Stejskal, E.O. and J.D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*. 1994, New York. 189.
2. Silvestri, R.L. and J.L. Koenig, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry to Solid Polymers*. *Analytica Chimica Acta*, 1993. **283**: p. 997-1005.
3. Bathista, A.L.B.S., *Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido CP/MAS/DEC* - <http://geocities.yahoo.com.br/andre bathista/>. 2003.
4. Costa, P.M., et al. *Solution and Solid State NMR Characterization of Fruit Seed Starches*. in *IX Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear*. 2003. Angra dos Reis: AUREMN.
5. Bathista, A.L.B.S., et al. *Estudo de Compostos Híbridos Orgânico-Inorgânicos Condutores Iônicos por RMN do Estado Sólido*. in *VI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais*. 2003. São Carlos.
6. deAzevedo, E.R., et al., *Motional Heterogeneities in Siloxane/Poly(ethylene glycol) Ormolyte Nanocomposites Studied by ¹³C NMR Solid-State Exchange NMR*. *Chem. Mater.*, 2003. **15**(10): p. 2070-2078.
7. Tavares, M.I.B., et al., *A molecular dynamic study of the starch obtained from the *Mangifera indica* Cv. Bourbon and Espada seeds by ¹³C solid state NMR*. *Carbohydrate Polymers*, 2003. **53**(2): p. 213–216.

8. Tavares, M.I.B., et al., *High-Resolution Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of Natural Resins*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(8): p. 1848-1854.
9. Tavares, M.I.B., et al., *¹³C NMR Study of Dipteryx Alata Vogel Starch*. Journal Applied Polymer Science, 2004. **93**(4): p. 2151-2154.
10. Bloembergen, N., E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. Physical Review, 1948. **73**(7): p. 679-711.
11. Traficante, D.D., *Relaxation: An Introduction*. Concepts in Magnetic Resonance: p. 12-26.
12. Zucchi, M.R., *Implementacao da tecnica de espectroscopia in vivo por RMN e sua aplicacao na fisiologia do exercicio*, in *Departamento de Física*. 1997, Universidade de São Paulo: Sao Carlos. p. 69.
13. VOLD, R.L., et al., *MEASUREMENT OF SPIN RELAXATION IN COMPLEX SYSTEMS*. Journal Chemical Physics, 1968. **48**(8): p. 3831.
14. Bloembergen, N., Purcell, E. R., Pound, R. V., *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. Physical Review, 1948. **73**(7): p. 679-712.
15. Claridge, T.D.W., *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Tetrahedron Organic Chemistry Series, ed. R.M. Willians. Vol. 19. 1999, Amsterdam: Elsevier. 382.
16. Gil, V.M.S. and C.F.G.C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*. 1987, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1012.
17. MCDONALD GG, L.J., *NEW METHOD FOR MEASURING LONGITUDINAL RELAXATION-TIMES*. Journal Of Magnetic Resonance, 1973. **9**(3): p. 358-362.
18. Smith, S.A., W.E. Palke, and J.T. Gerig, *The Hamiltonians of NMR: Part I*. Concepts in Magnetic Resonance, 1992. **4**: p. 107-144.
19. Smith, S.A., W.E. Palke, and J.T. Gerig, *The Hamiltonians of NMR: Part II*. Concepts in Magnetic Resonance, 1992. **4**: p. 181-204.
20. Smith, S.A., W.E. Palke, and J.T. Gerig, *The Hamiltonians of NMR: Part III*. Concepts in Magnetic Resonance, 1993. **5**: p. 151-177.
21. Mehring, M., *Principles of High Resolution NMR in Solids*. 2nd ed. 1983, New York: Springer-Verlag. 342.
22. Bonagamba, T.J., *Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação em Torno do ângulo Mágico*, in *Departamento de Física e Informática*, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 82.
23. Bonagamba, T.J., *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1991, Universidade de São Paulo: São Carlos.
24. Bathista, A.L.B.S. and J.S. Nogueira. *Elementos Históricos da Ressonância Magnética Nuclear*. in *VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear*. 2002. Maringá-PR.
25. Figueroa Villar, J.D., *Aspectos Quânticos da Ressonância Magnética Nuclear*. Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear. Vol. 2. 2000, Rio de Janeiro: AUREMN. 85.
26. deAzevedo, E.R., *Novas Metodologias de Ressonância Magnética Nuclear para o Estudo da Dinâmica Lenta em Materiais Orgânicos no Estado Sólido*:

- Aplicações em Polímeros e Proteínas*, in Instituto de Física de São Carlos. 2001, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 197.
27. Freitas, J.C.C. and T.J. Bonagamba, *Os Núcleos Atômicos e a RMN*. Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear. Vol. 1. 1999, Rio de Janeiro: AUREMN. 94.
 28. McWeeny, R., *Spins in Chemistry*. 1970, New York: Academic Press.
 29. Lamb, W.E., *Internal Diamagnetic Fields*. Physical Review, 1941. **60**: p. 817-819.
 30. Chung, S.H., K.F. Jeffrey, and J.R. Stevens, *A ^7Li nuclear magnetic resonance study of LiCF_3S complexed in poly(propylene-glycol)*. Journal Chemical Physics, 1991. **94**(3): p. 1805-1811.
 31. Lowe, I.J., *Free Induction Decays of Rotating Solids*. Physical Review Letters, 1959. **2**: p. 285-287.
 32. Lowe, I.J. and R.E. Norberg, Physical Review, 1957. **107**: p. 46.
 33. Chandrakumar, N. and S. Subramanian, *Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR*. 1987, New York: Springer-Verlag. 388.
 34. de Souza, P.H., *A Espectroscopia de Alta Resolução e Relaxação em Sólidos por RMN Aplicada ao Estudo de Compostos Híbridos Sílica-Poli(propileno glicol)- LiClO_4 Condutores Iônicos e do Polímero Condutor Eletrônico Poli(parafenileno) Dopado com FeCl_3* , in Instituto de Física de São Carlos. 1998, Universidade de São Paulo: São Carlos.
 35. Freitas, J.C.C., *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao Estudo de Zeólitas*, in Instituto de Física de São Carlos. 1994, Universidade de São Paulo: São Carlos.
 36. Koenig, J.L., *Spectroscopy of Polymer*. 1992, Washington: American Chemical Society. 328.
 37. Stejskal, E.O., J. Schaefer, and J.S. Waugh, *Magic-Angle Spinning and Polarization Transfer in Proton-Enhanced NMR*. Journal of Magnetic Resonance, 1977. **28**: p. 105-112.
 38. Hartmann, S.R. and E.L. Hahn, *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*. Physical Review, 1962. **128**(5): p. 2042-2053.
 39. Sarles, L.R. and R.M. Cotts, *Double Nuclear Magnetic Resonance and the Dipole Interactions in Solids*. Physical Review, 1958. **111**(3): p. 853-859.
 40. Komoroski, R.A., *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*. Methods in Stereochemical Analysis. Vol. 7. 1986, Florida: VCH. 379.
 41. Mello, N.C., et al., *NMR Study of Ion-Conducting Organic-Inorganic Nanocomposites Poly(ethylene glycol)-Silica- LiClO_4* . Macromolecules, 2000. **33**(4): p. 1280-1288.
 42. Schmidt-Rohr, K. and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. 1994, San Diego CA: Academic Press. 478.