

VII Semana de Polímeros

RMN de Baixo Campo Magnético na Caracterização de Materiais Nanoestruturados

Elton Rodrigues, Roberto Cucinelli

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Sumário

1. O que é?
2. Em que se baseia?
3. Principais sequências de pulso: T1 e T2.
4. Quais informações esta técnica pode fornecer?
5. Requisitos da amostra para análise.
6. O equipamento e os procedimentos básicos.
7. Exemplos de aplicação e interpretação de resultados.
8. Considerações Finais.

1. O que é?

- Técnica espectroscópica
- Campo magnético baixo (2 a 23 MHz)
- Excitação dos núcleos de hidrogênio com ondas de RF
- Tempo de relaxação após a excitação

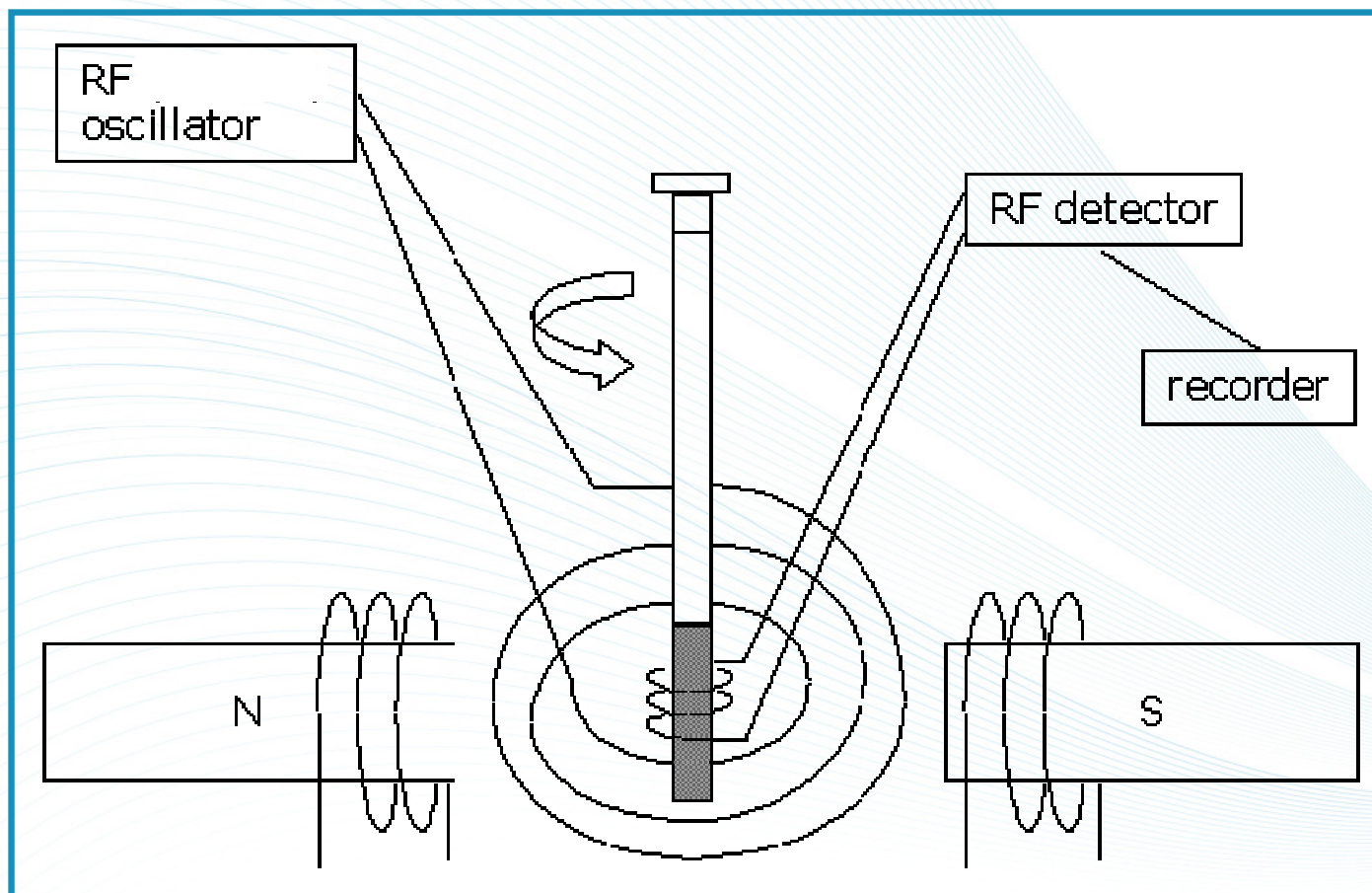


1. O que é?

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)



1. O que é?



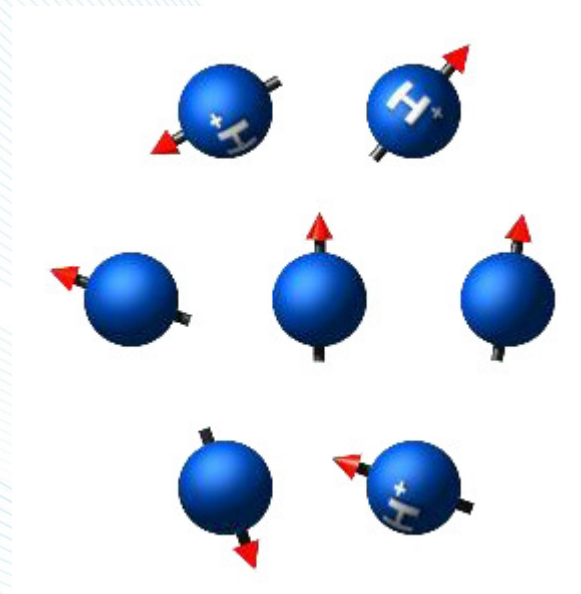
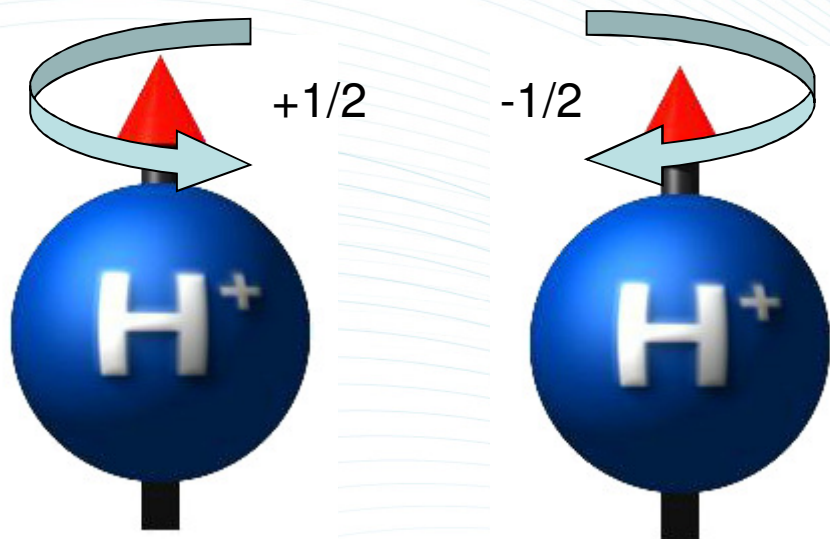
Fonte: avogadro.co.uk

2. Em que se baseia?



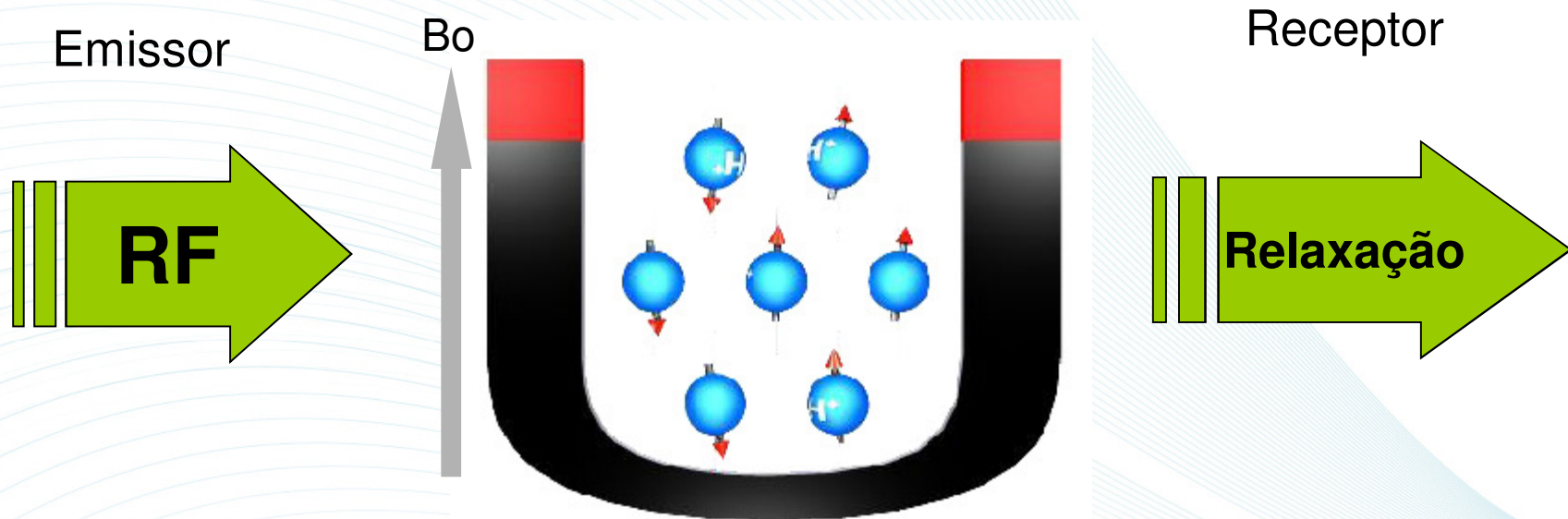
Matriz polimérica segundo o modelo micela franjada.

2. Em que se baseia?



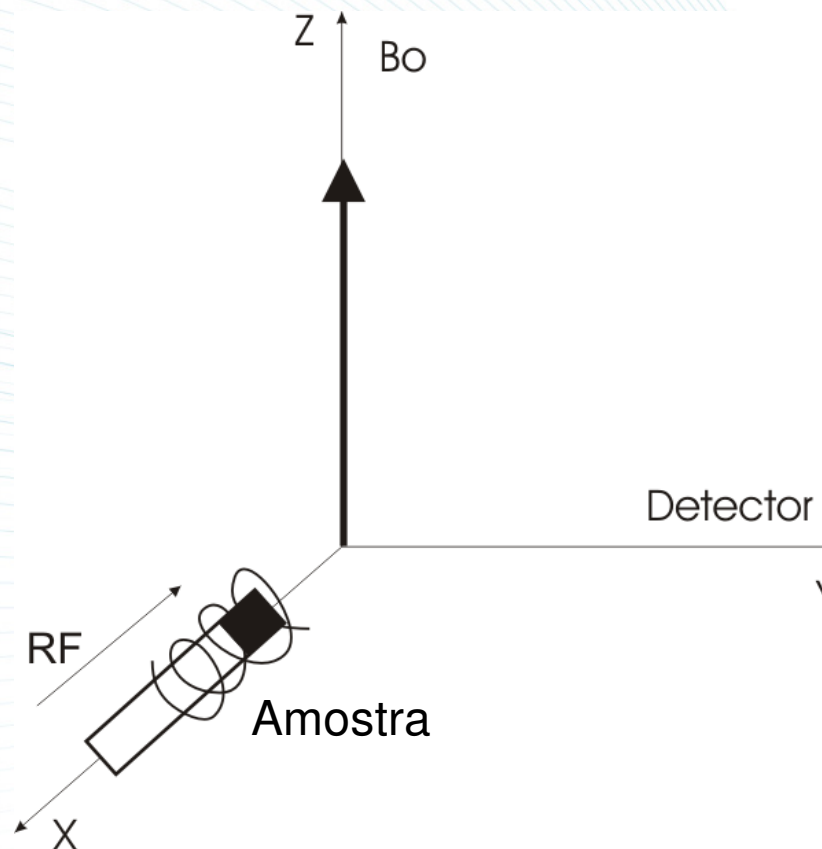
Cada hidrogênio comporta-se como um ímã, dispersos na matriz polimérica.

2. Em que se baseia?



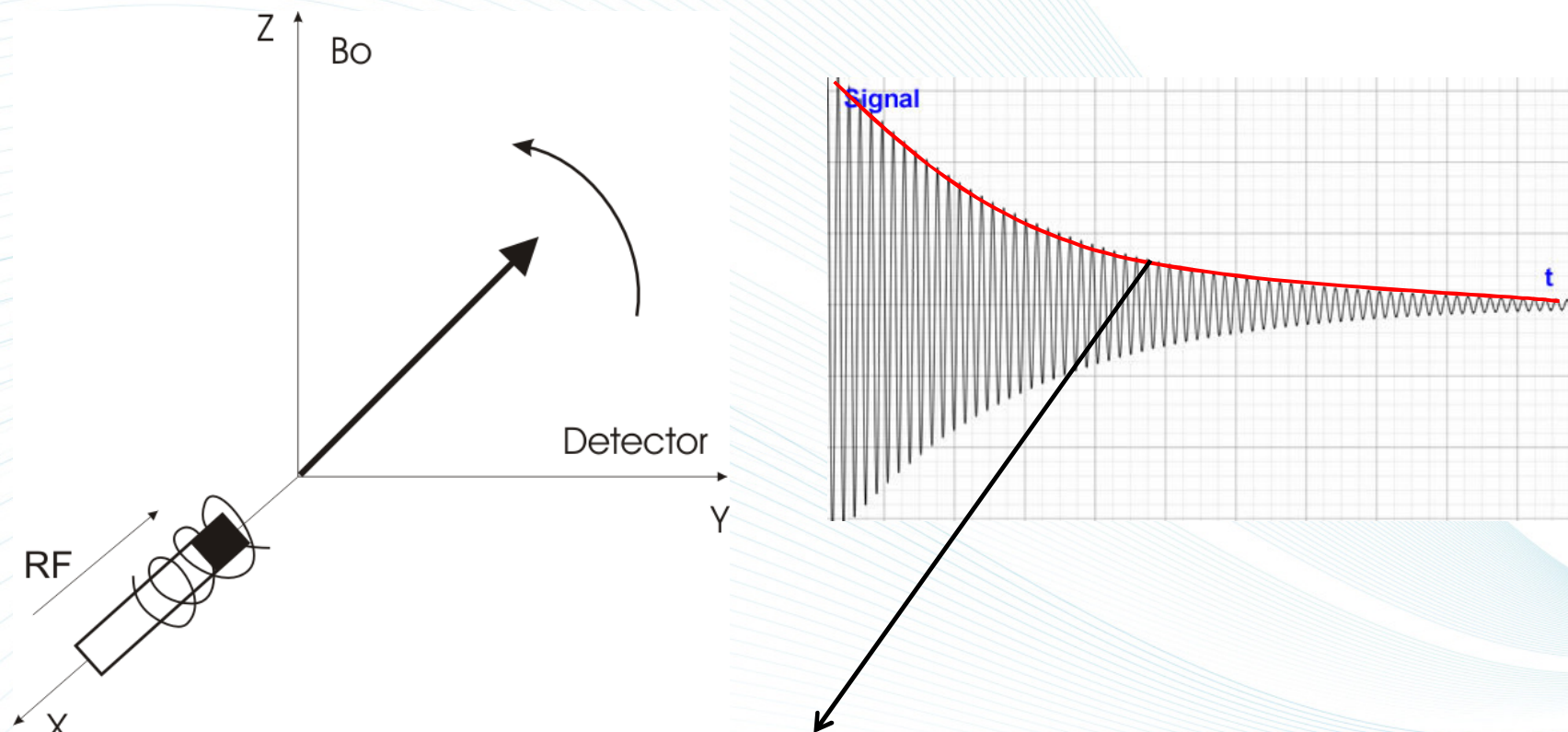
Desta forma, estes pequenos imãs podem ser alinhados perante um campo magnético maior (B_0).

2. Em que se baseia?



Modelo vetorial para ilustrar o processo de excitação e relaxação nuclear.

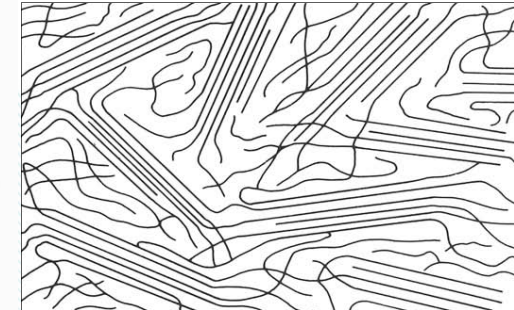
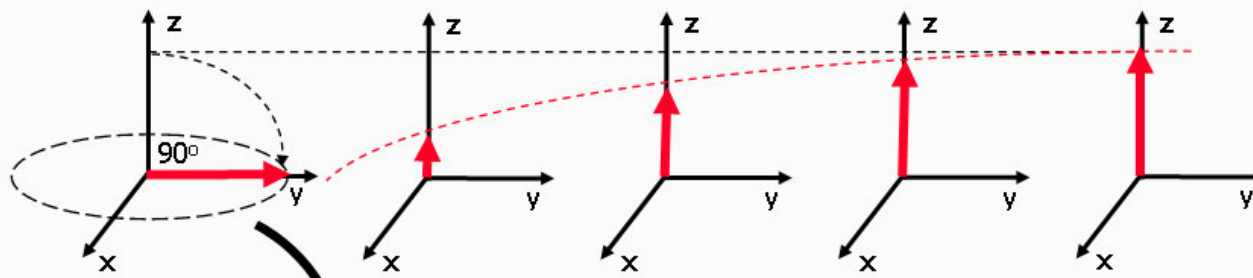
2. Em que se baseia?



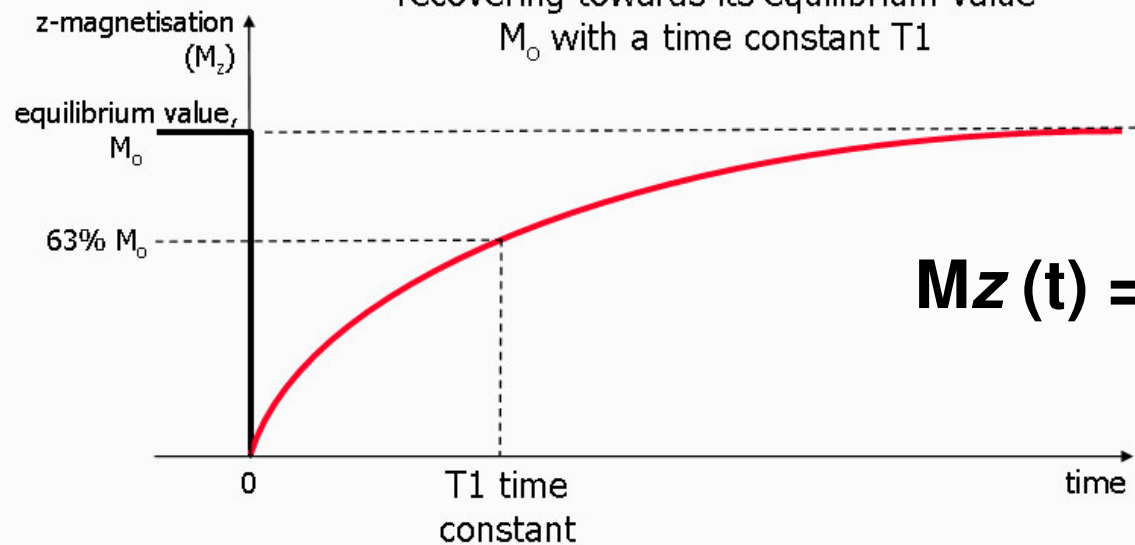
FID: Free Induction Decay (Decaimento Livre de Indução). Sinal emitido na relaxação do hidrogênio.

3. Principais sequências de pulso: T1 e T2

T1 = Relaxação Longitudinal



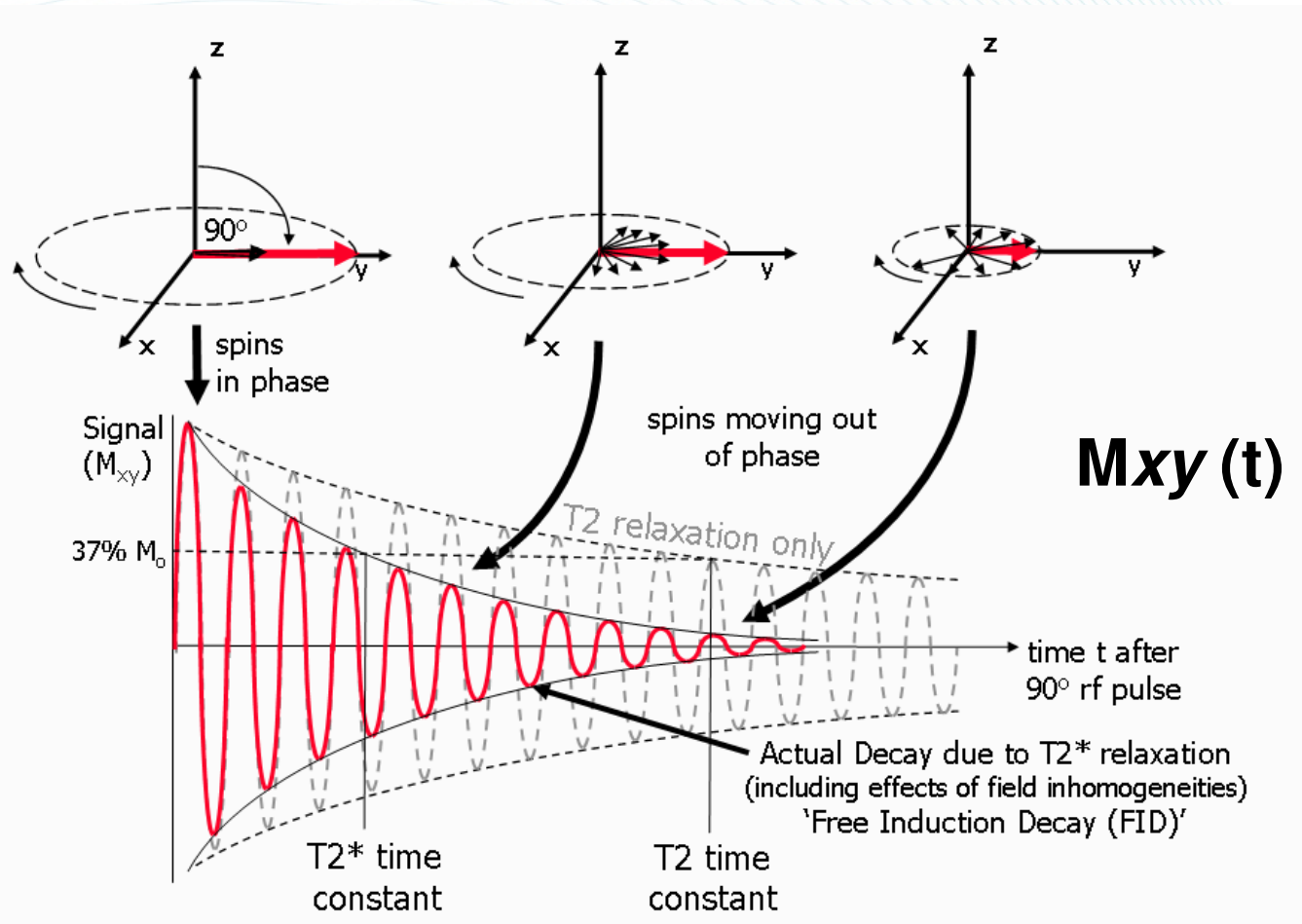
M_z follows an exponential recovery, recovering towards its equilibrium value M_0 with a time constant T_1



$$M_z(t) = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

3. Principais sequências de pulso: T1 e T2

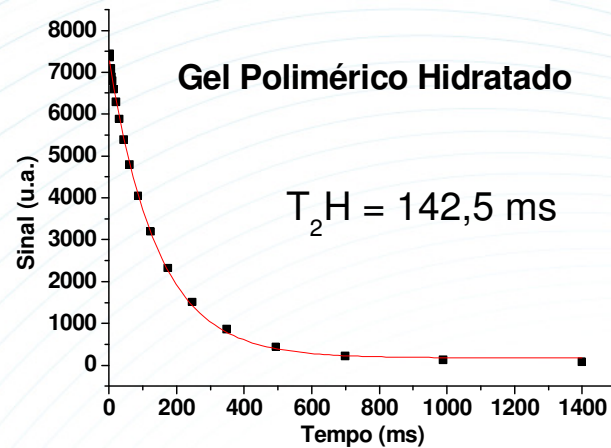
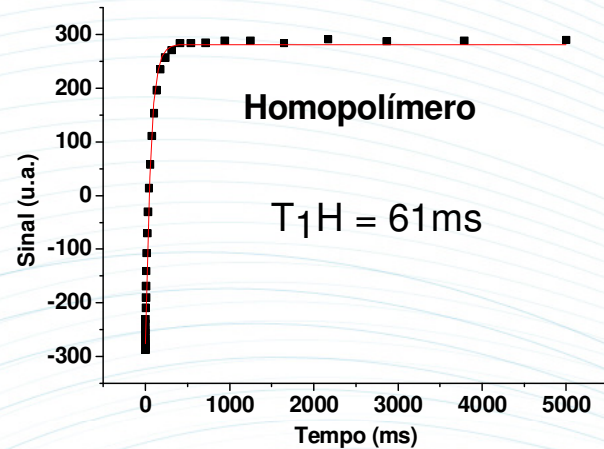
T2 = Relaxação Transversal



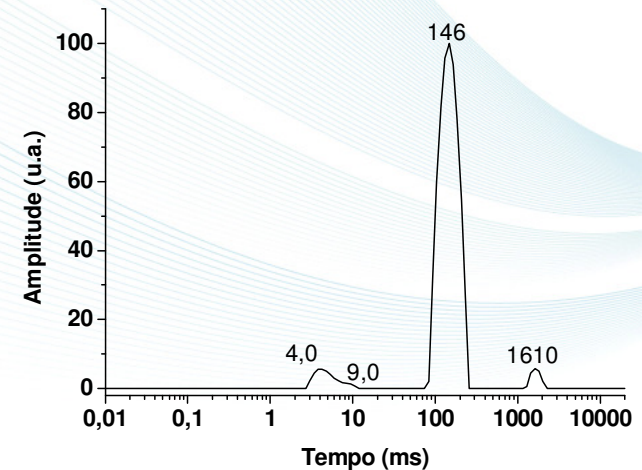
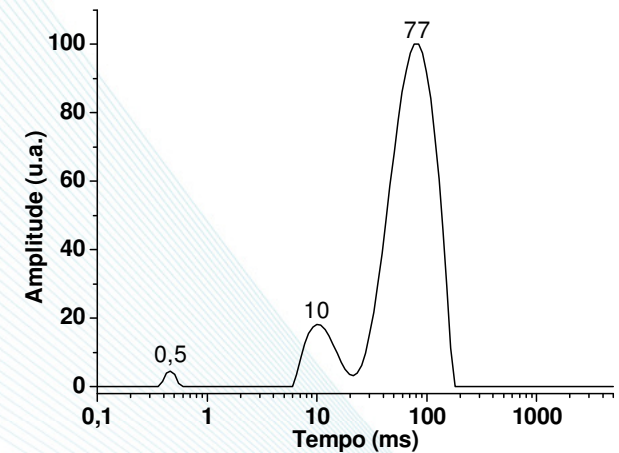
$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{-t/T2}$$

3. Principais sequências de pulso: T1 e T2

Curva de Relaxação e Curva de Distribuição de Domínios



Transformada
Inversa de
Laplace



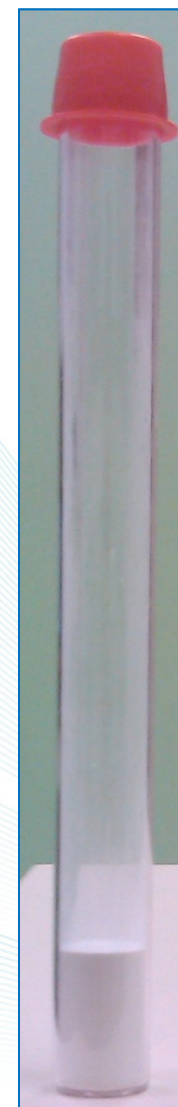
4. Quais informações esta técnica pode fornecer?

Informações qualitativas e quantitativas sobre morfologia, rigidez, homogeneidade e contribuição de diferentes fases.

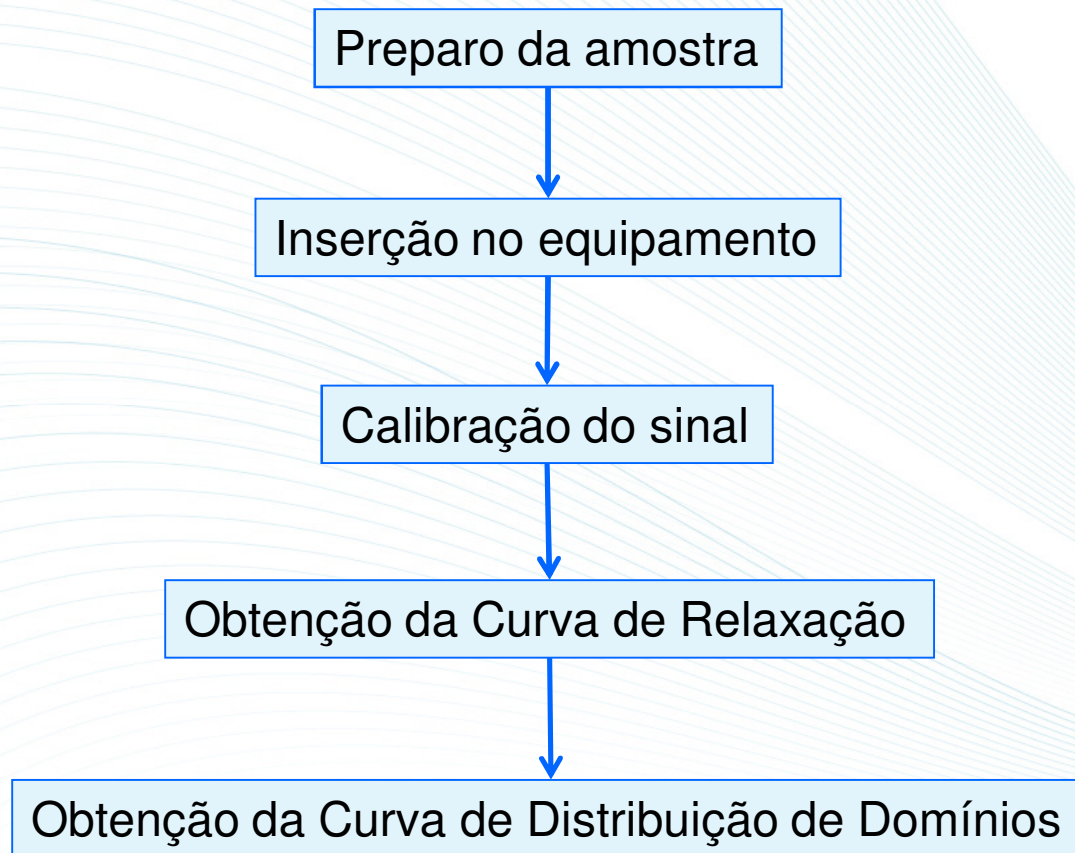
T1 (T_1H)	T2 (T_2H)
<ul style="list-style-type: none">• Cristalinidade• Reticulação• Intercalação / Esfoliação• Dispersão / Interação da nanocarga• Plastificação• Degradação / Despolimerização• Estudo sobre a T_g• Energia de ativação	<ul style="list-style-type: none">• Cristalinidade• Reticulação• Teor de água em matrizes sólidas• Estabilidade de emulsões• Teor de petróleo em rochas / porosidade• Teor de óleo em sementes• Quantificação de fases sólidas e líquidas em geral

5. Requisitos da amostra

1. Ter hidrogênio!!!!
2. Ser sólida (filme, pó, *pellet*, fios) ou líquida
3. Presença de interferentes (Fe, eletrólitos)
4. Quantidade: o suficiente para preencher entre 0,5 e 3,0 cm de um tubo de 18 mm de diâmetro de forma compacta.

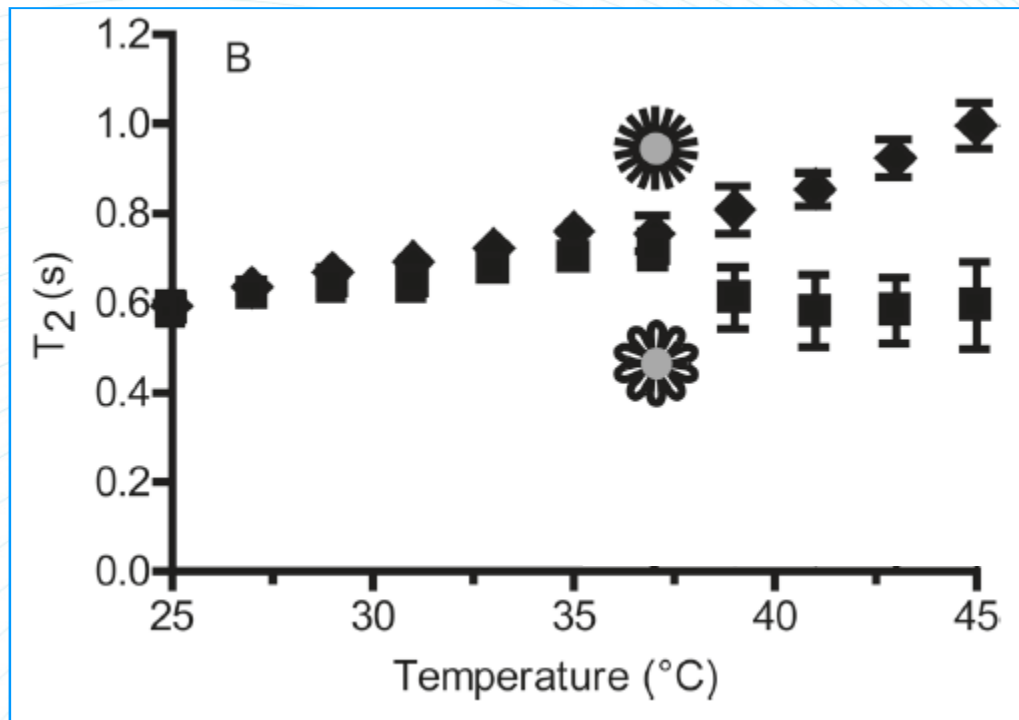


6. Equipamento e Procedimentos Básicos



7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Transversal – T_2



Estrutura com 2 níveis
BA

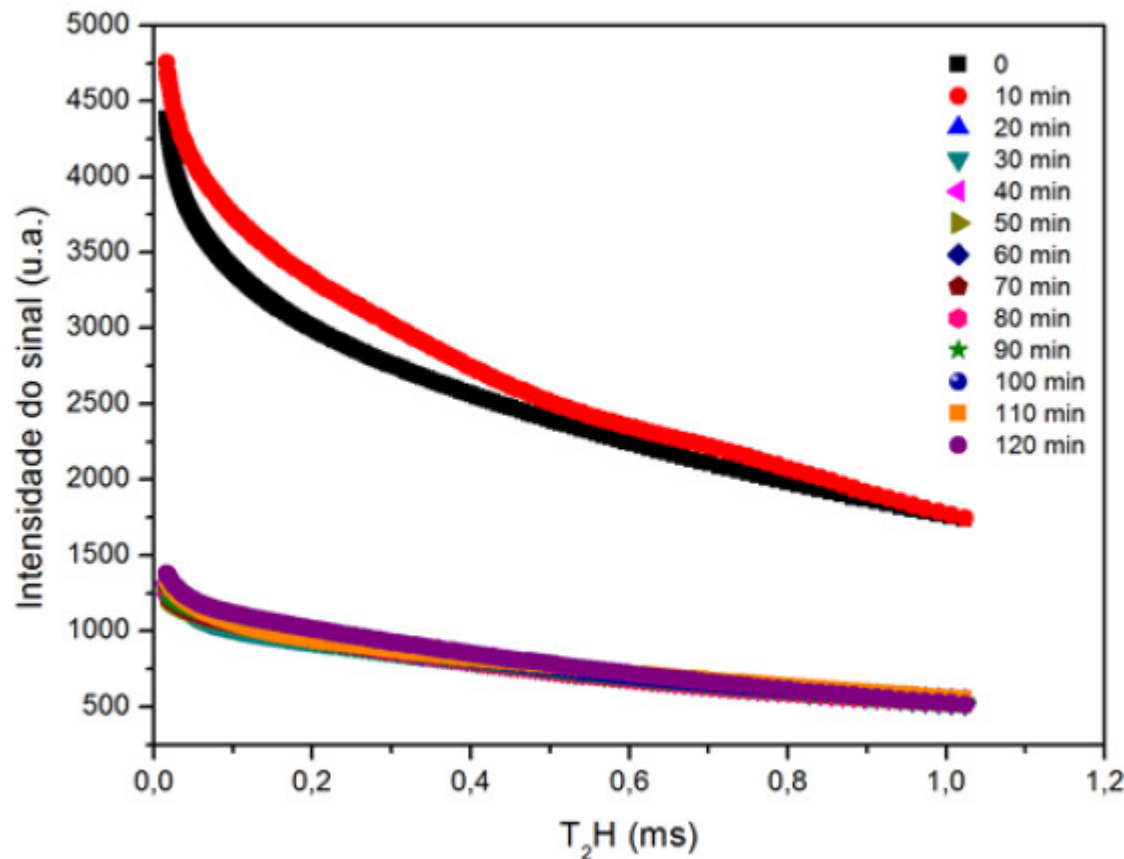
Estrutura com 3 níveis
BAB

A = Hidrofóbico
B = Hidrofílico

(DE GRAAF *et al.*, 2011)

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Transversal – T_2H



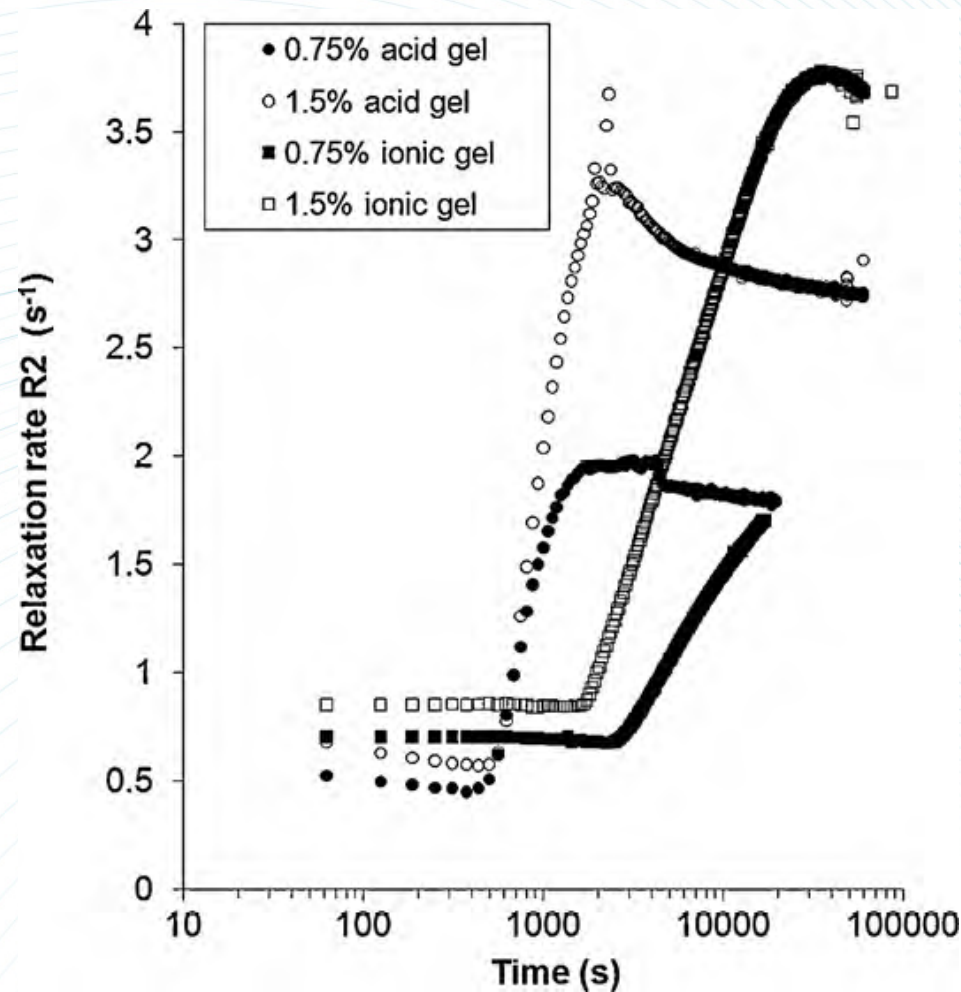
Verificação do ponto gel

Aos 10 min., o material passa a estar reticulado

(RODRIGUES, 2013)

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Transversal – T_2H



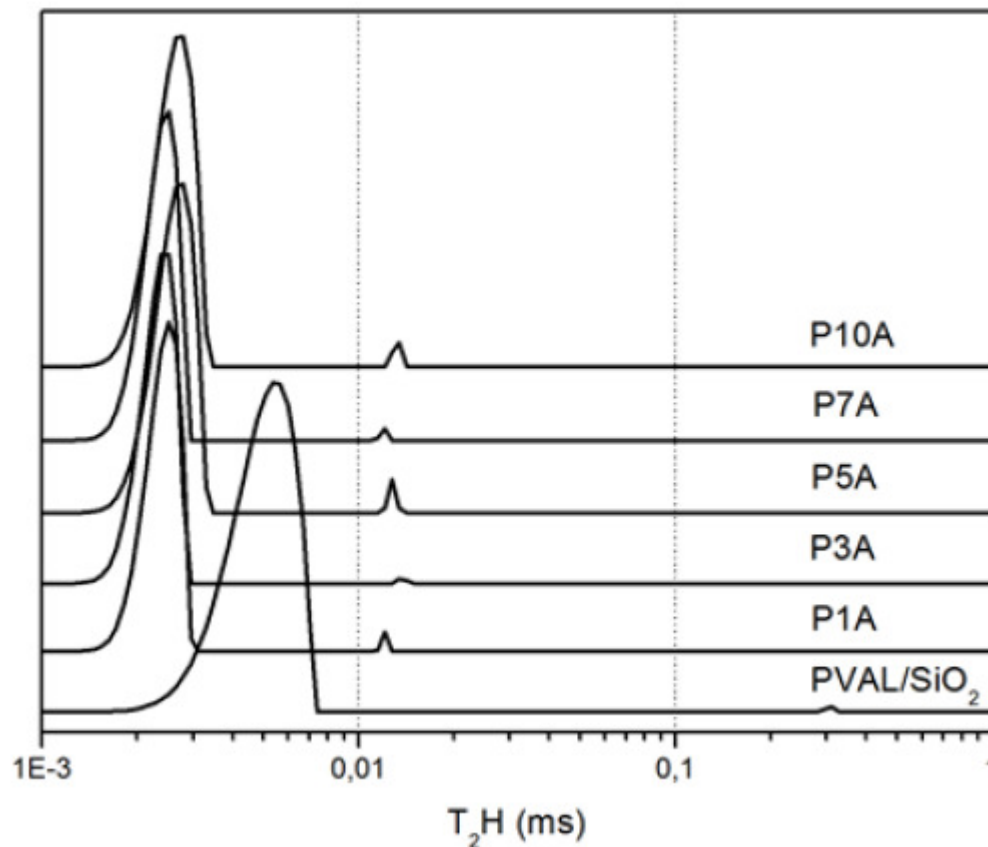
Processos dinâmicos

$$R_2 = 1/T_2$$

(ALONSO *et al.*, 2010)

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Transversal – T_2H



Curvas de domínio - ILT

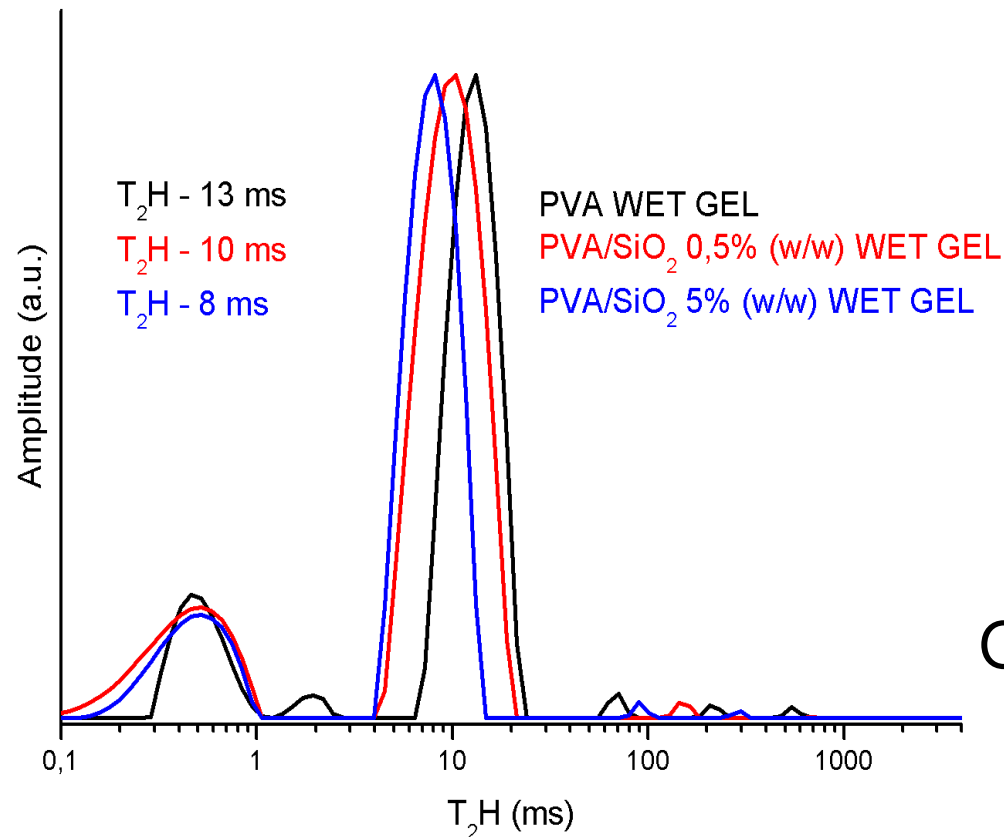
Efeito da reticulação

Deslocamento para esquerda = maior rigidez

(RODRIGUES, 2013)

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Transversal – T_2H



Curvas de domínio - ILT

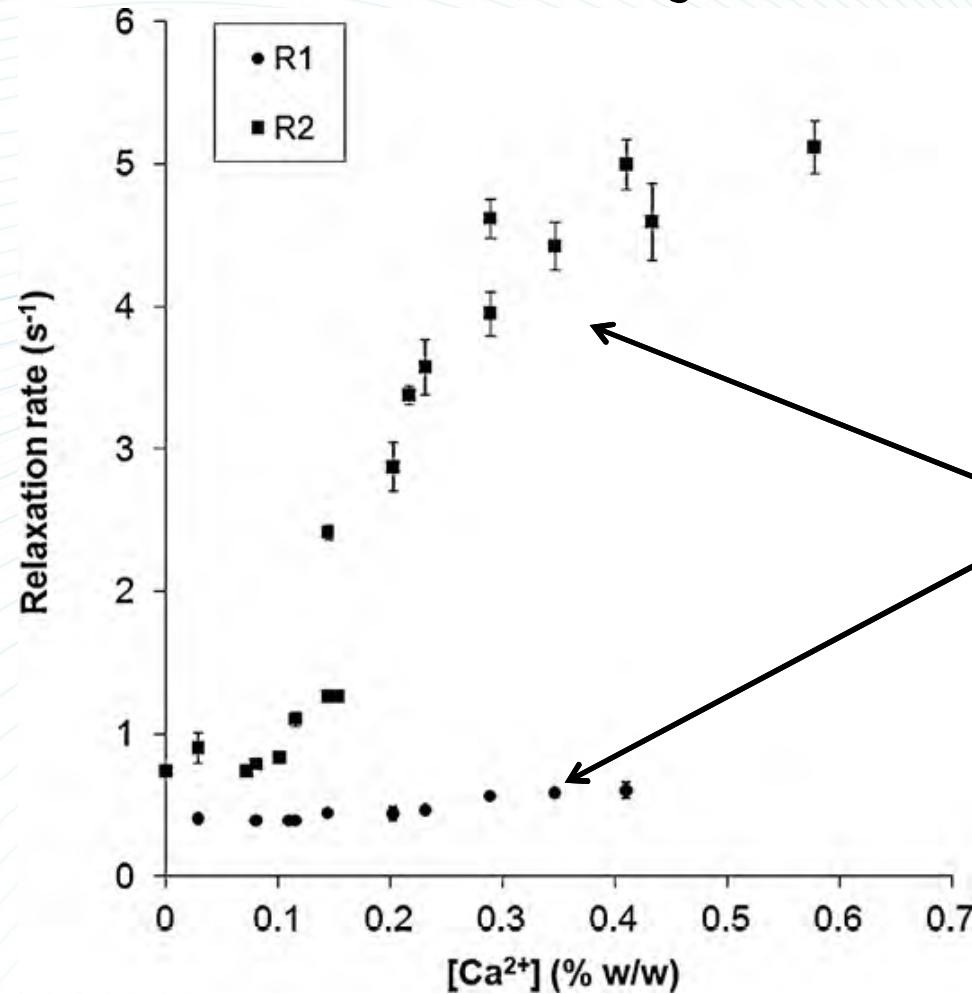
Mesma quantidade de H₂O

Quantidade variável de sílica

(RODRIGUES; TAVARES, 2012)

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Transversal – T_2



Sensibilidade de T_2

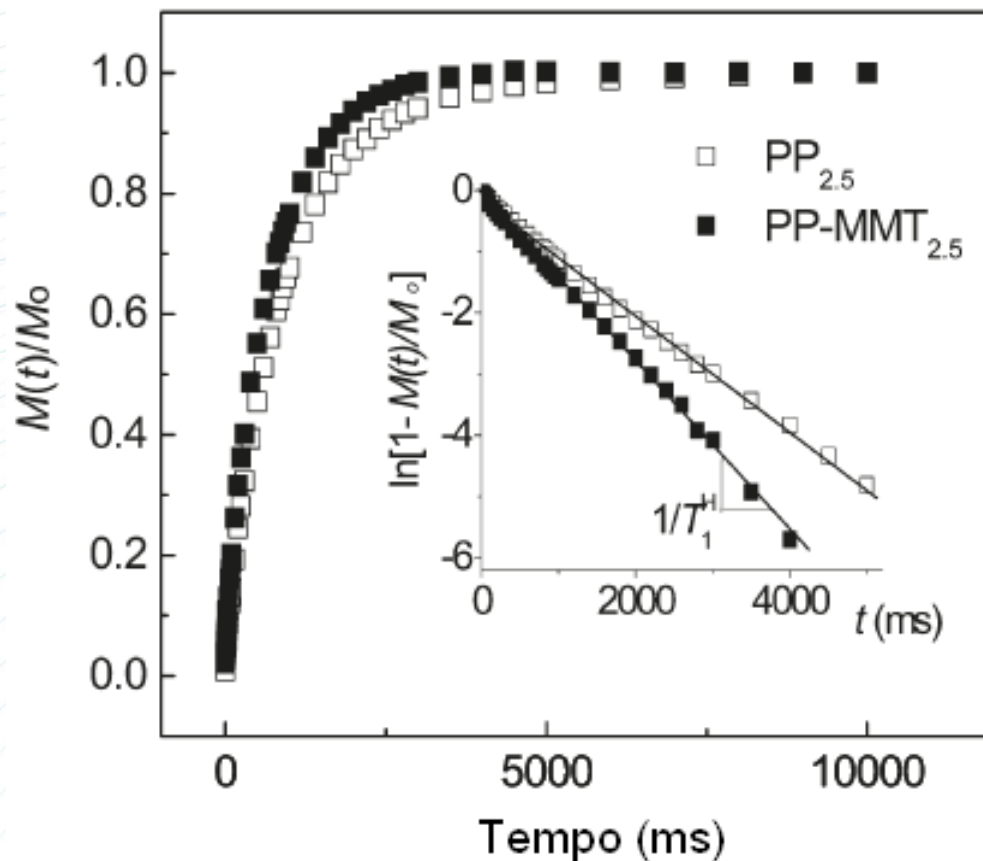
$$R1 = 1/T1$$

$$R2 = 1/T2$$

(ALONSO *et al.*, 2010)

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Longitudinal – $T_1\rho$



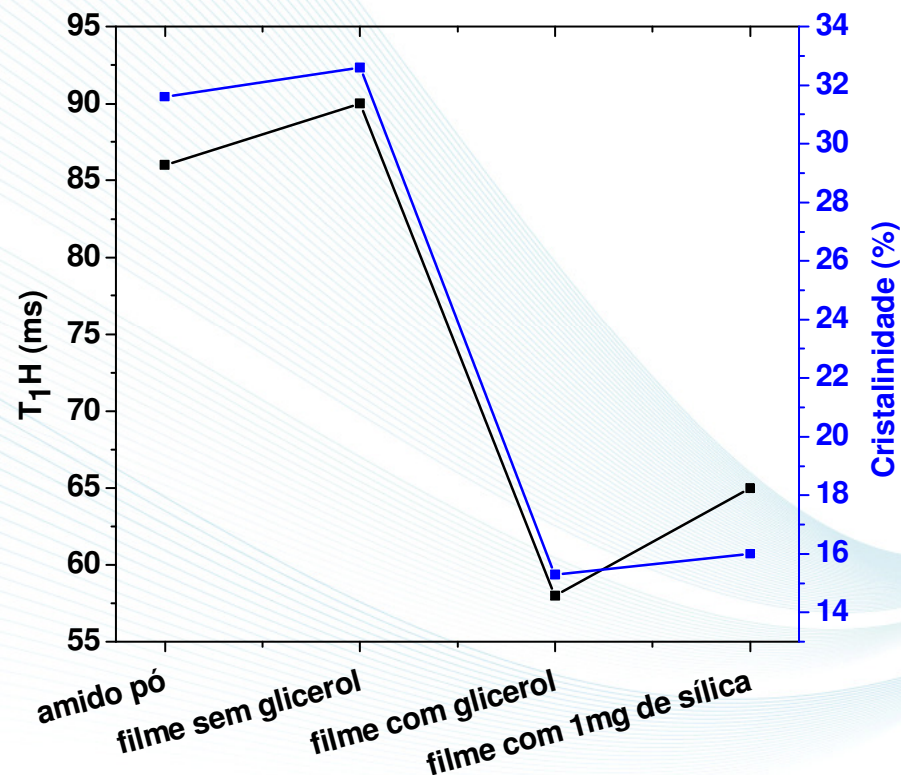
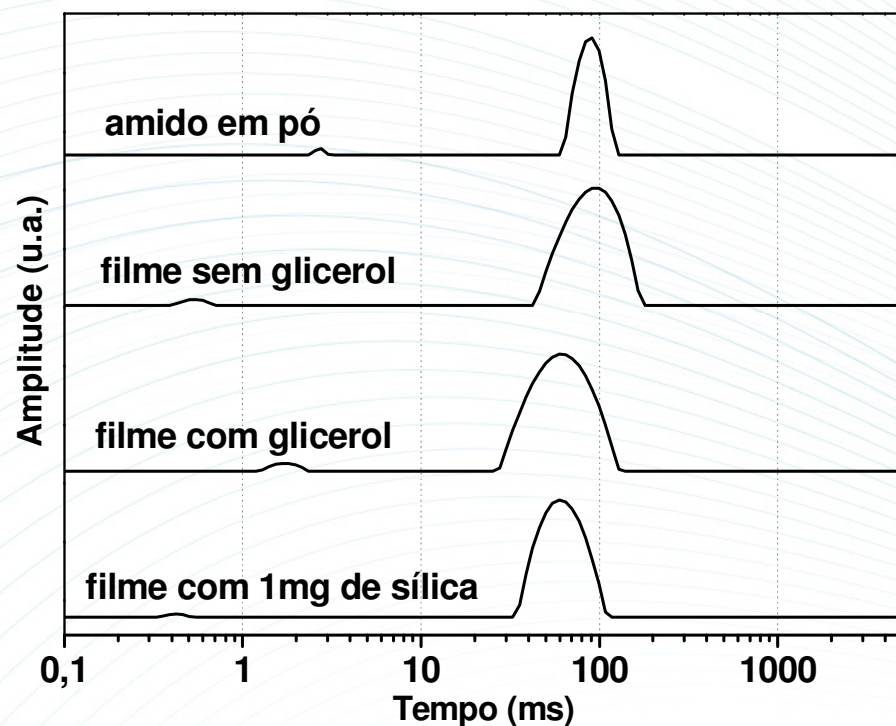
Investigar o efeito da adição de argila montmorillonita em matrizes de polipropileno.

Curvas de relaxação longitudinal obtidas por saturação-recuperação para o PP puro e para o nanocompósito PP-MMT com 5% de argila modificada.

(XU *et al.*, 2009):

7. Exemplos de aplicação e interpretação

Relaxação Longitudinal – T_1H



(NETO *et al.*, 2010)

8. Considerações Finais

1. Técnica não-destrutiva;
2. Amostra *in natura*;
3. Análises rápidas e simples;
4. Grande variedade de sequências de pulso, de acordo com o sistema e as informações a serem obtidas;
5. Possibilidade de variação de temperatura.

OBRIGADO!!!

Contato:

eltonrodrigues@ima.ufrj.br

robertoneto@ima.ufrj.br

Laboratório J121

Responsável: Prof^a. Maria Inês Bruno Tavares

mibt@ima.ufrj.br

Tel.: 2562-8260 / 2562-8103

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Av. Horácio Macedo, 2030 . Centro de Tecnologia . Bloco J . Cidade Universitária . CEP 21941-598
Caixa Postal 68.525 . Rio de Janeiro, RJ . Brasil . Fax: 55 0XX21 2270-1317 . www.ima.ufrj.br



REFERÊNCIAS

ALONSO, B. C.; RAYMENT, P.; CIAMPI, E.; ABLETT, S.; MARCIANI, L.; SPILLER, R. C.; NORTON, I. T.; GOWLAND, P. A. NMR relaxometry and rheology of ionic and acid alginate gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 663-669, 2010.

DE GRAAF, A. J.; BOERE, K. W. M.; KEMMINK, J.; FOKKINK, R. G.; VAN NOSTRUM, C. F.; RIJKERS, D. T. S.; VAN DER GUCHT, J.; WIENK, H.; BALDUS, M.; MASTROBATTISTA, E.; VERMONDEN, T.; HENNINK, W. E. Looped structure of flowerlike micelles revealed by ¹H NMR relaxometry and light scattering. **Langmuir**, v. 27, p. 9843-9848, 2011.

NETO, R. P. C.; MOREIRA, L. A.; SILVA, E. M. B.; TAVARES, M. I. B. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Biodegradáveis de Amido de Milho. In: **XXXII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural**, 2010, Rio de Janeiro, Brasil.

RODRIGUES, E. J. R. Relaxometria na caracterização do poli(álcool vinílico) reticulado. 2013. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA.

RODRIGUES, E. J. R.; TAVARES, M. I. B. Investigation of poly(vinyl alcohol)/silica hybrid hydrogels molecular dynamics by relaxometry. In: **IV Ibero-American NMR Meeting**, 2012, Aveiro, Portugal. Anais... Aveiro, 2012.

XU, B.; LEISEN, J.; BECKHAM, H. W.; ABU-ZURAYK, R.; HARKIN-JONES, E.; MCNALLY, T. Evolution of Clay Morphology in Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites upon Equibiaxial Stretching: A Solid State NMR and TEM Approach, **Macromolecules**, v. 42, p. 8959–8968, 2009