

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

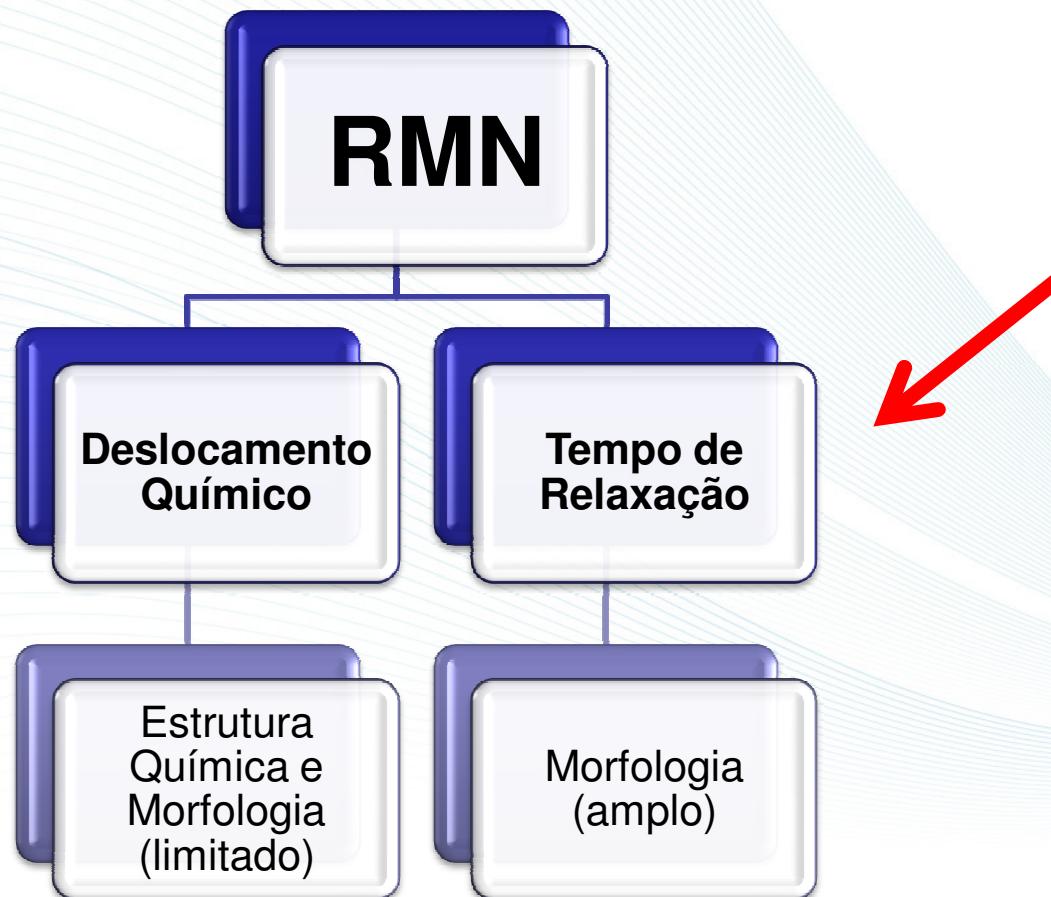


RMN de Baixo Campo Magnético na Caracterização de Materiais Nanoestruturados



# 1. O que é?

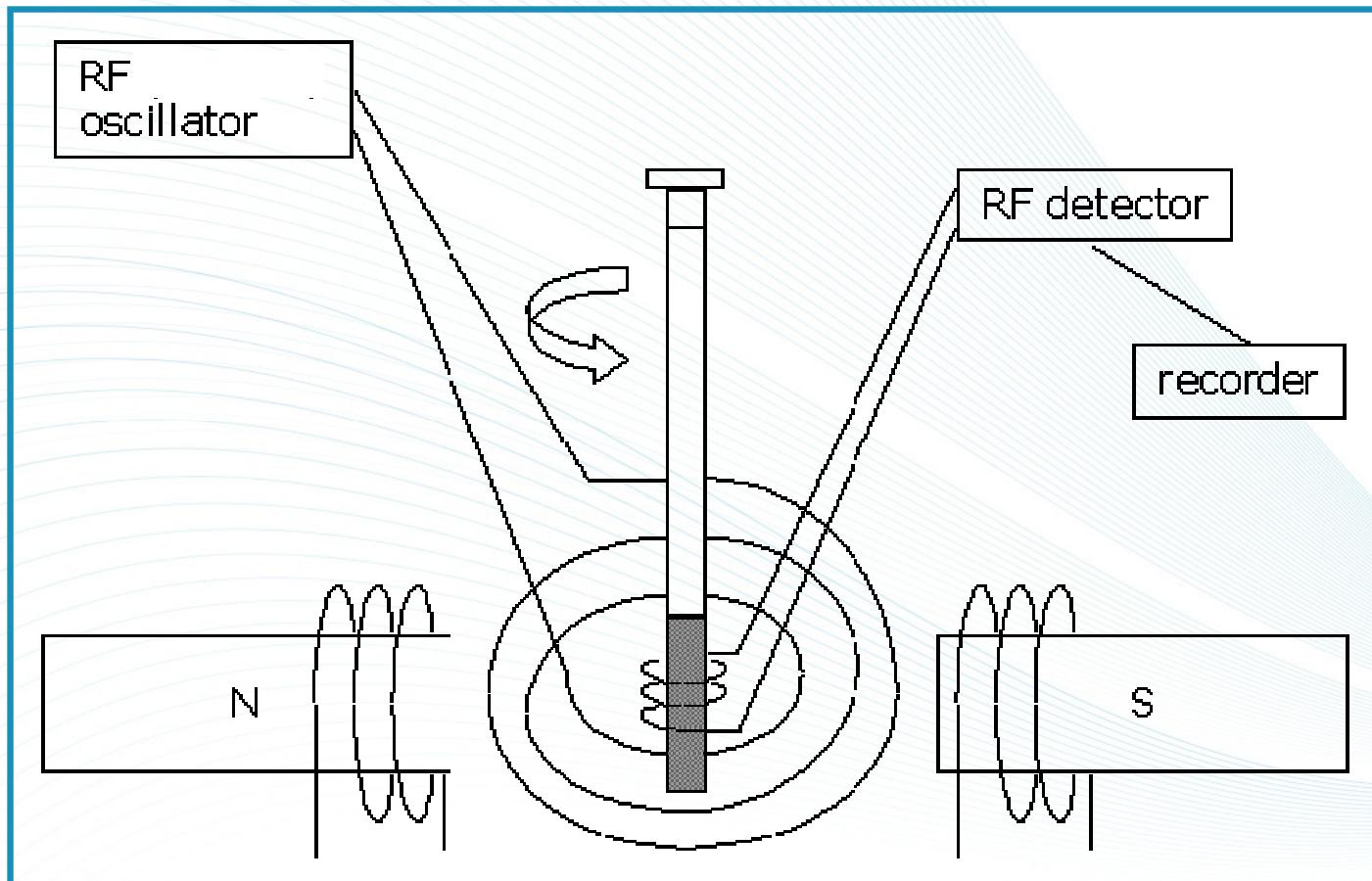
Ressonância Magnética Nuclear (RMN)



RMN de Baixo Campo Magnético na Caracterização de Materiais Nanoestruturados



# 1. O que é?



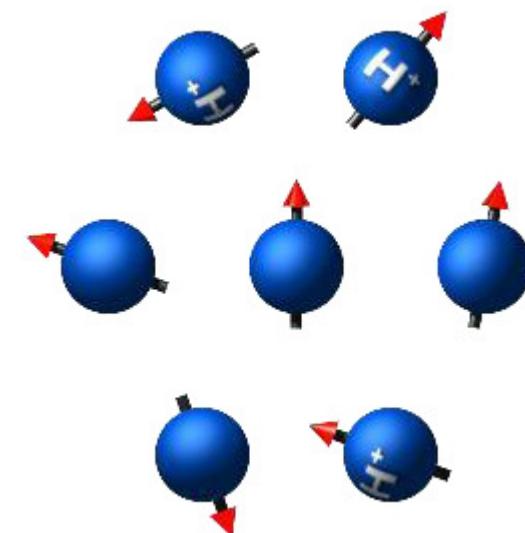
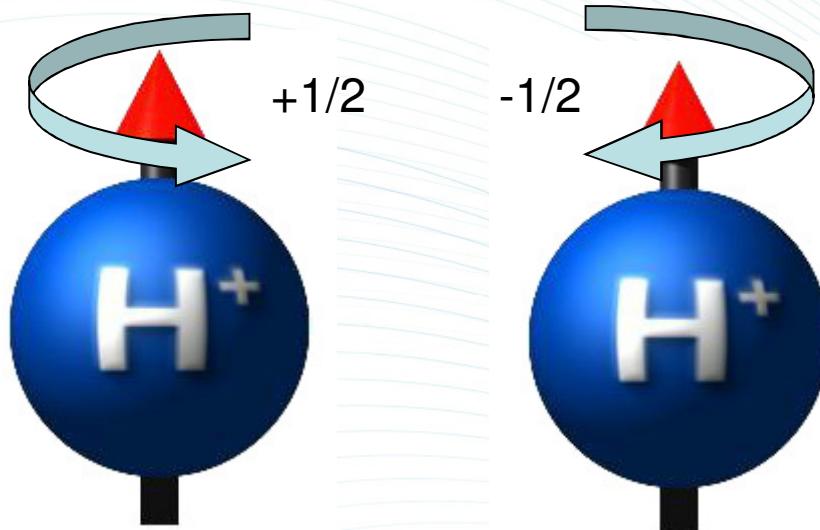
Fonte: [avogadro.co.uk](http://avogadro.co.uk)

## 2. Em que se baseia?



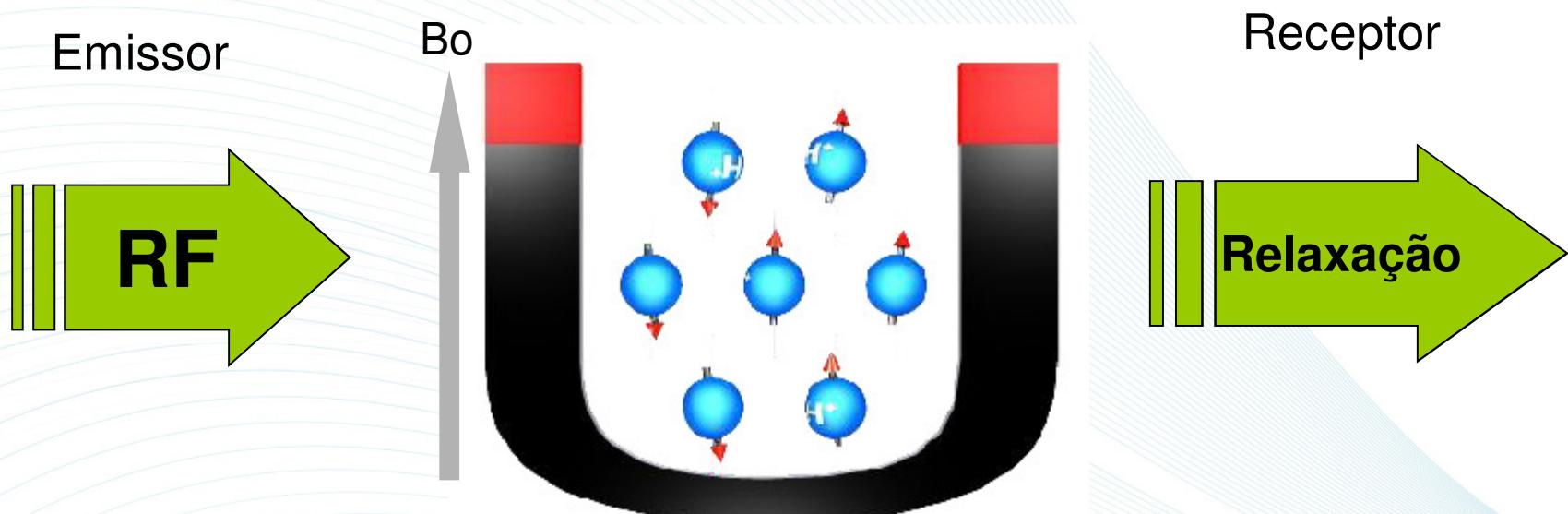
Matriz polimérica segundo o modelo micela franjada.

## 2. Em que se baseia?



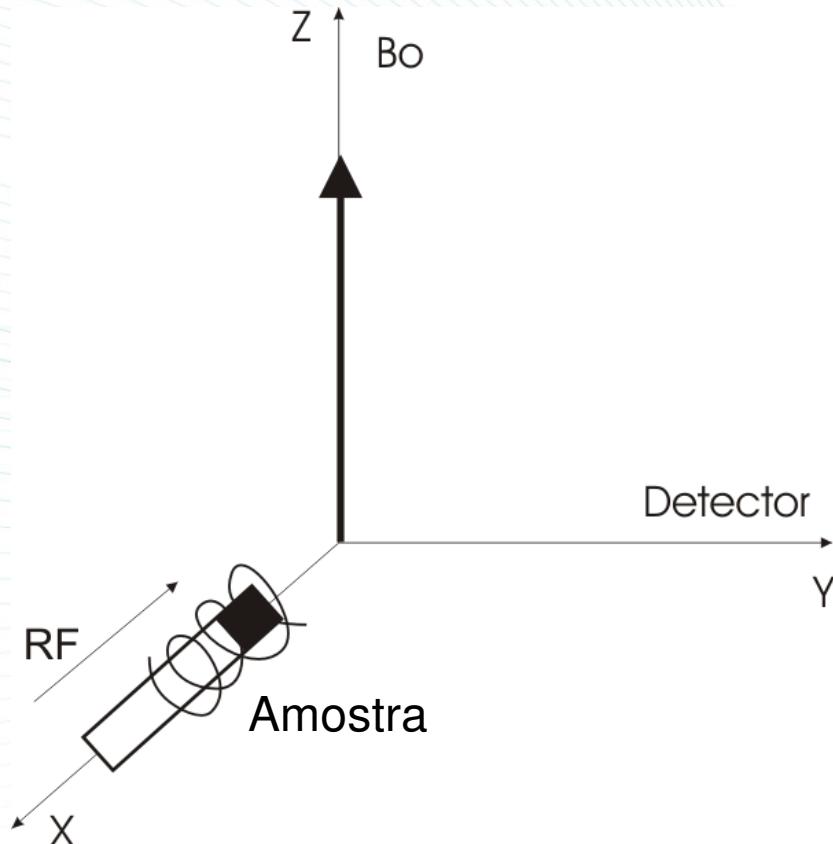
Cada hidrogênio comporta-se como um imã, dispersos na matriz polimérica.

## 2. Em que se baseia?



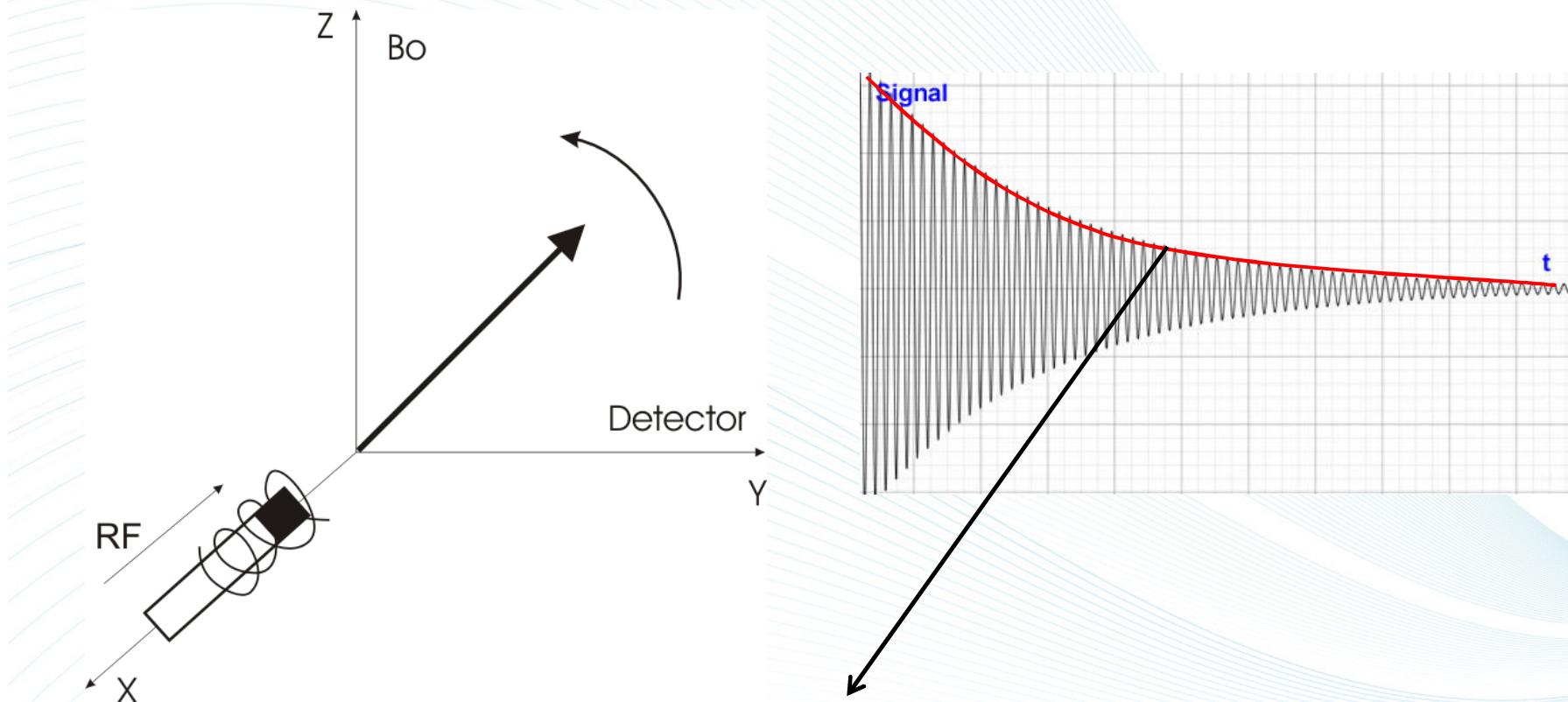
Desta forma, estes pequenos imãs podem ser alinhados perante um campo magnético maior ( $B_0$ ).

## 2. Em que se baseia?



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

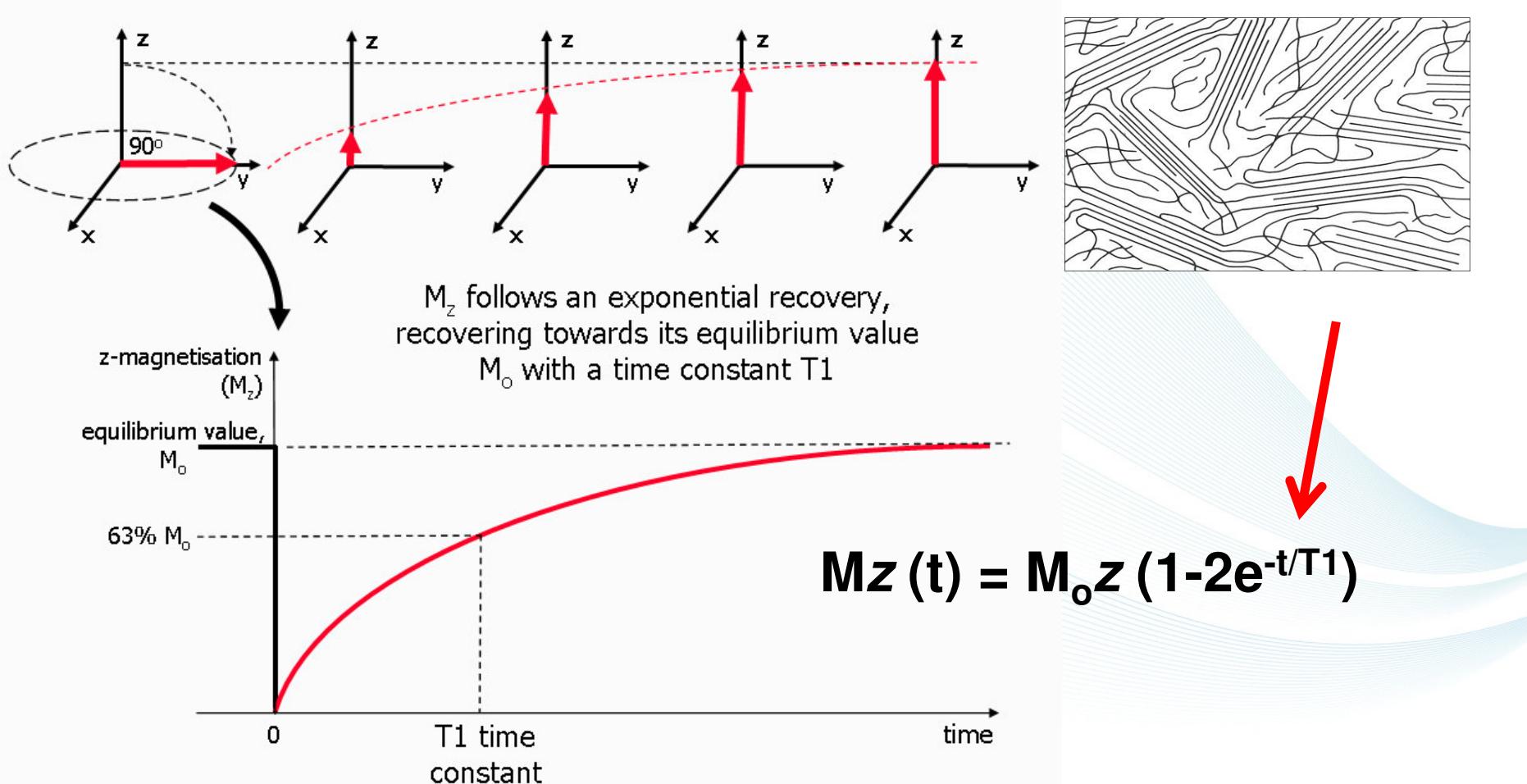
## 2. Em que se baseia?



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

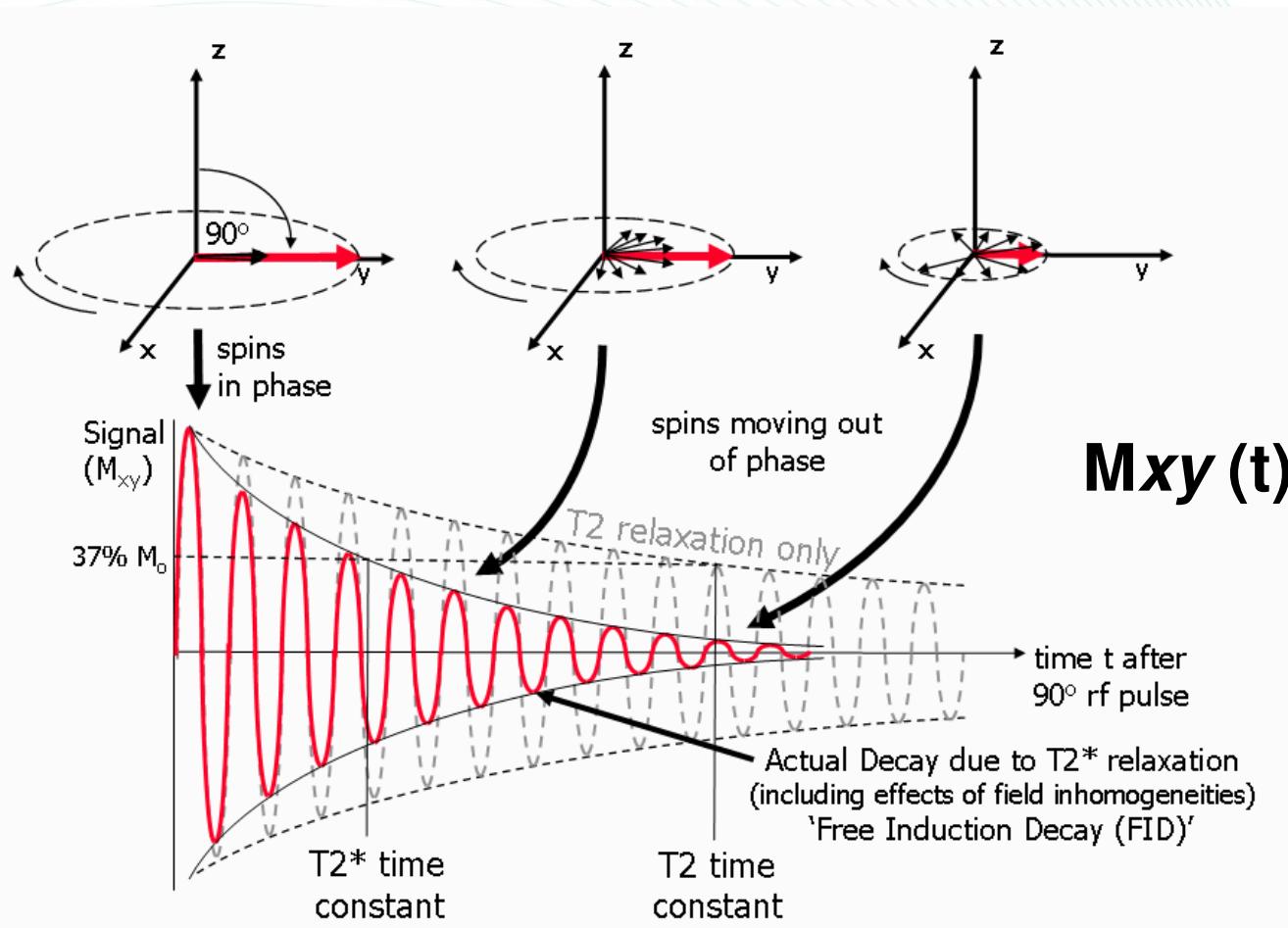
### 3. Principais sequências de pulso: T1 e T2

#### T1 = Relaxação Longitudinal



### 3. Principais sequências de pulso: T1 e T2

T2 = Relaxação Transversal

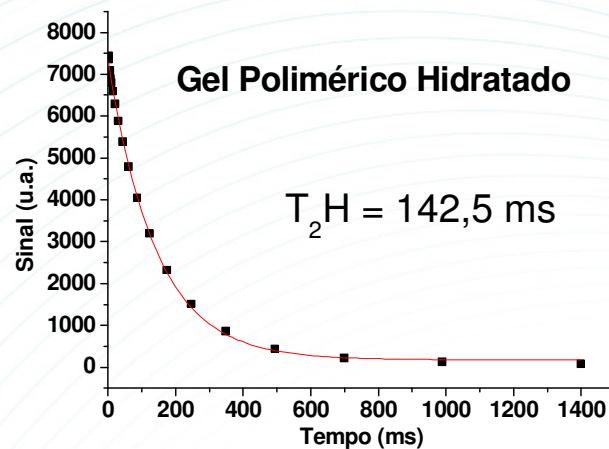
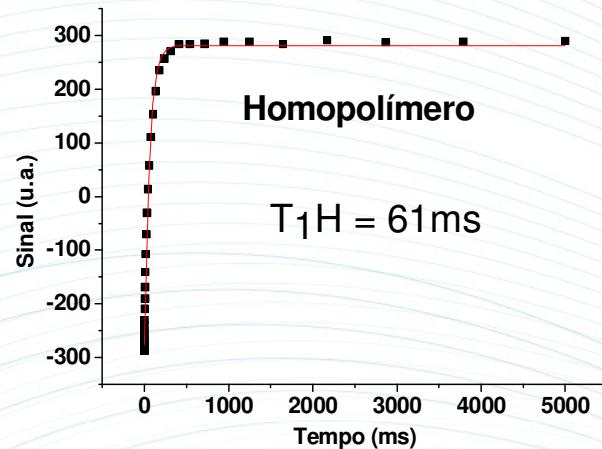


$$M_{xy}(t) = M_0 \cdot e^{-t/T2}$$

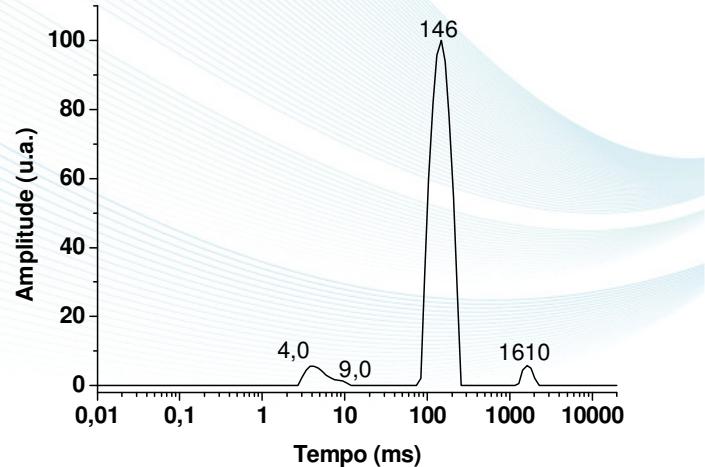
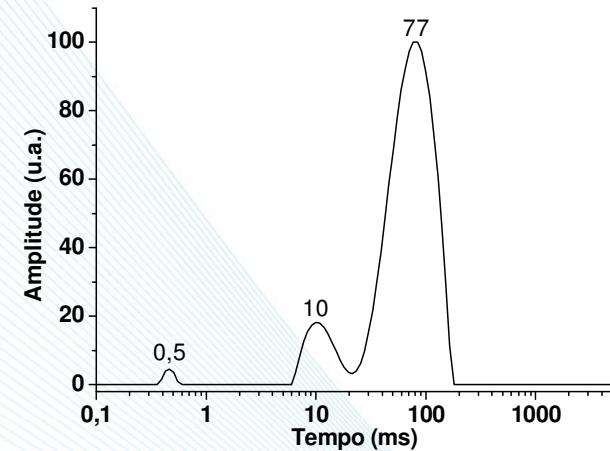


### 3. Principais sequências de pulso: T1 e T2

#### 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.

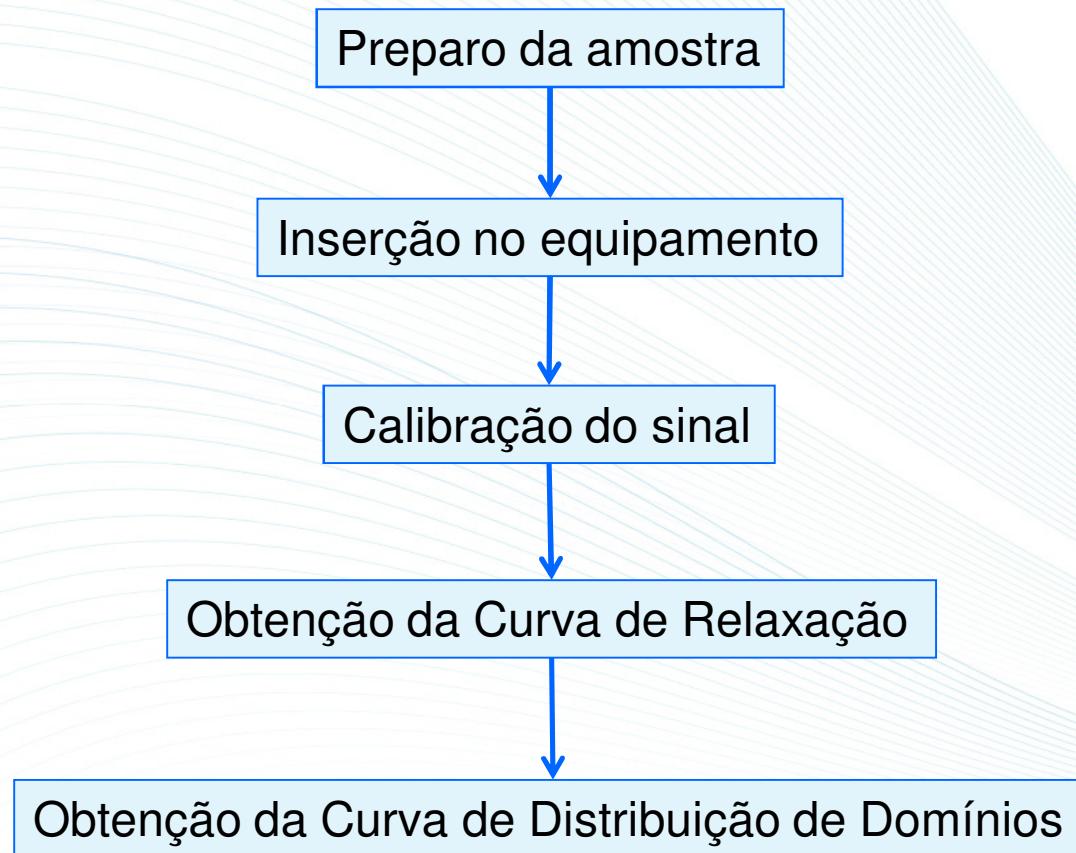
T1 ( $T_1H$ )	T2 ( $T_2H$ )
<ul style="list-style-type: none"><li>• Cristalinidade</li><li>• Reticulação</li><li>• Intercalação / Esfoliação</li><li>• Dispersão / Intereração da nanocarga</li><li>• Plastificação</li><li>• Degradação / Despolimerização</li><li>• Estudo sobre a Tg</li><li>• Energia de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

## 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.

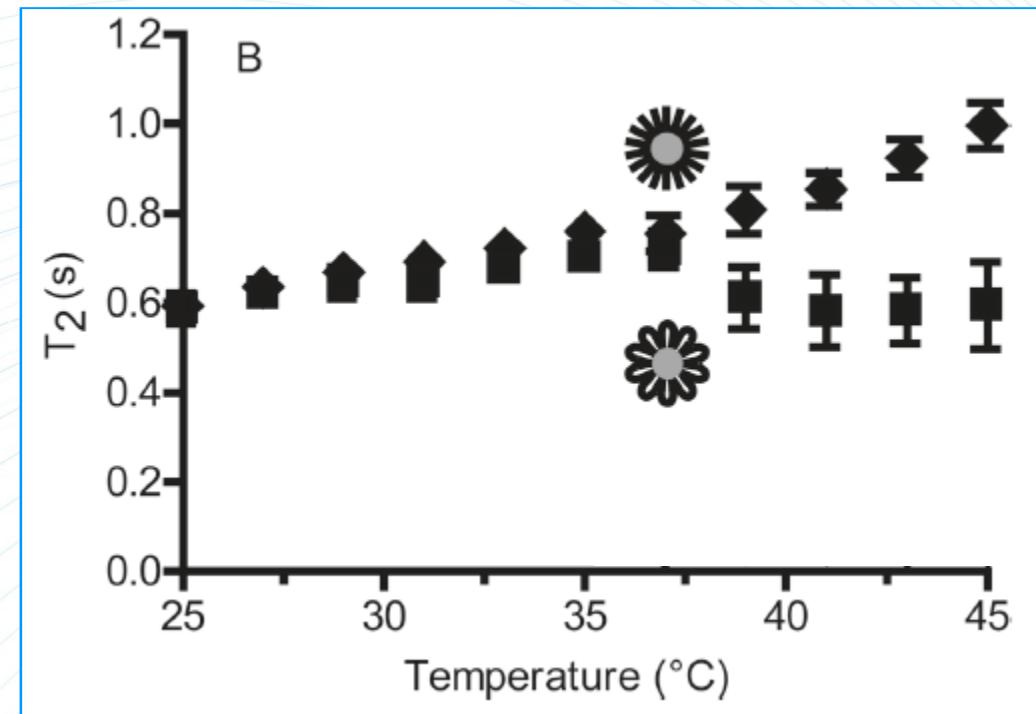


## 6. Equipamento e Procedimentos Básicos



## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

### Relaxação Transversal – $T_2H$



Estrutura com 2 níveis  
BA

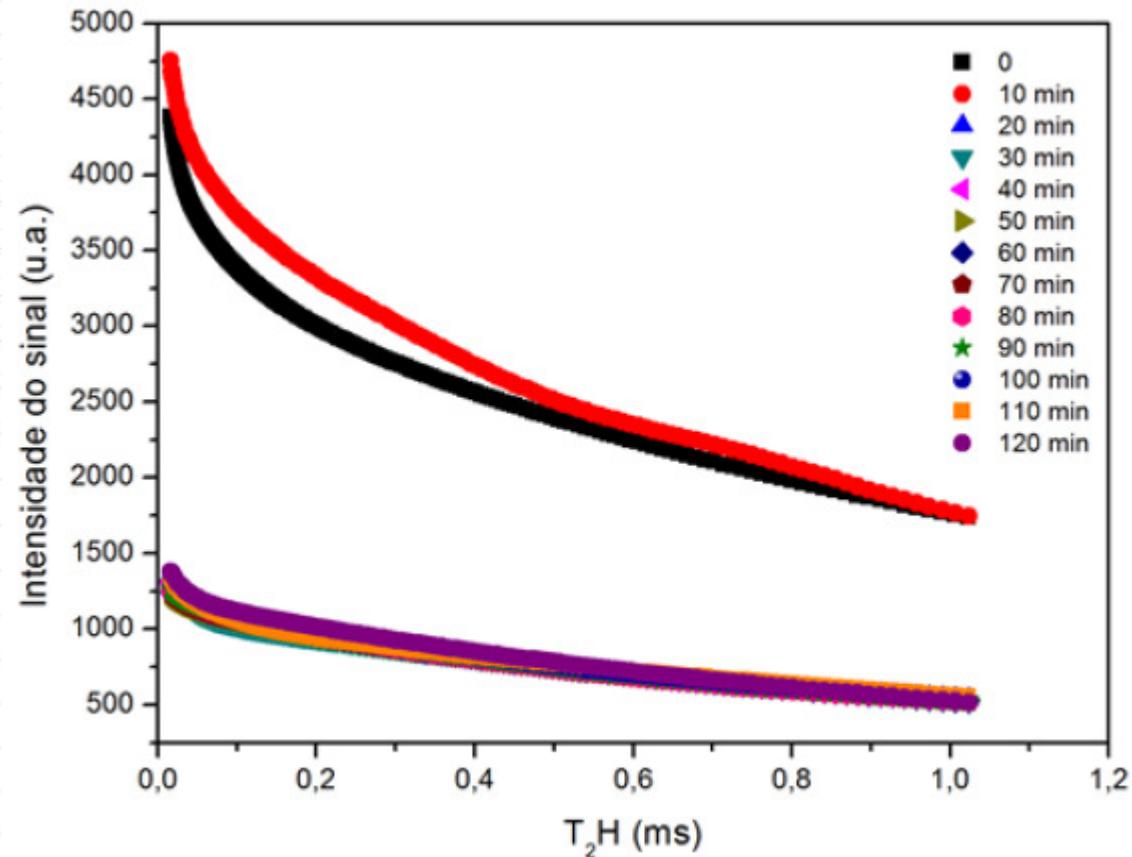
Estrutura com 3 níveis  
BAB

A = Hidrofóbico  
B = Hidrofílico

(DE GRAAF *et al.*, 2011)

## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

### Relaxação Transversal – $T_2H$



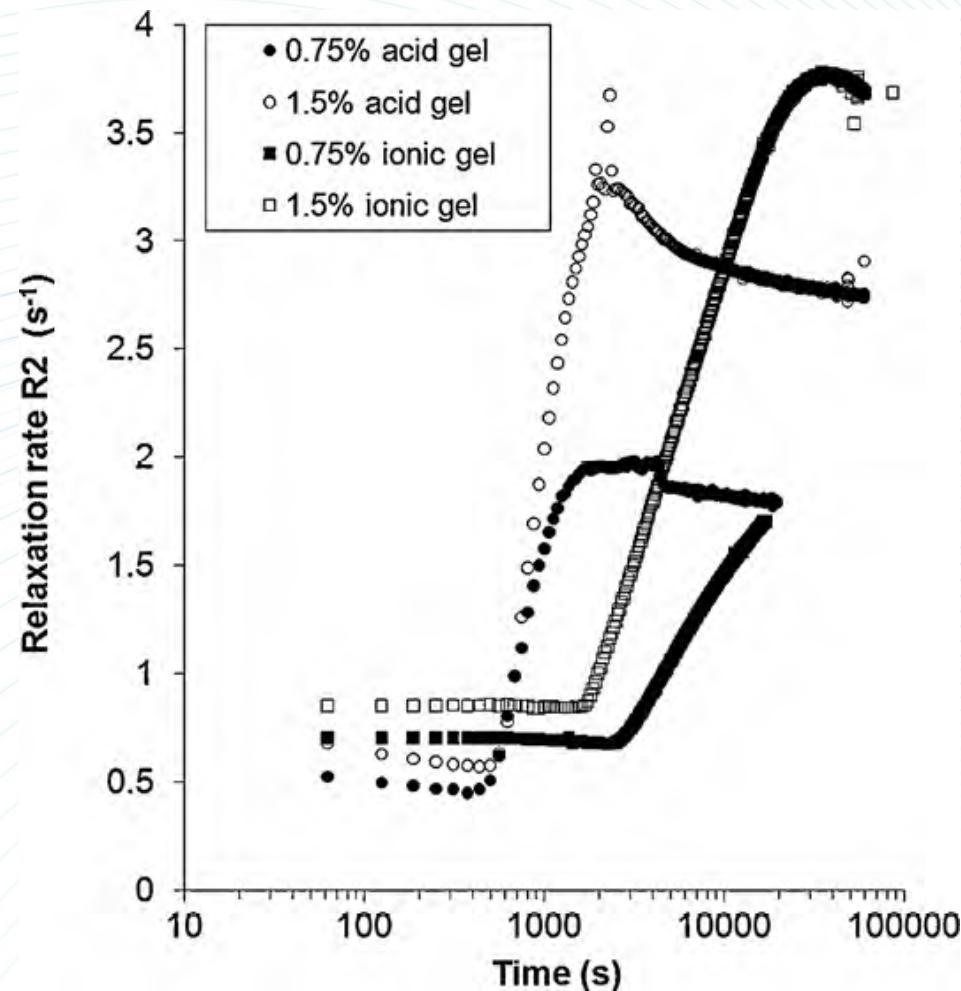
Verificação do ponto gel

Aos 10 min., o material passa a estar reticulado

(RODRIGUES, 2013)

## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

### Relaxação Transversal – $T_2H$



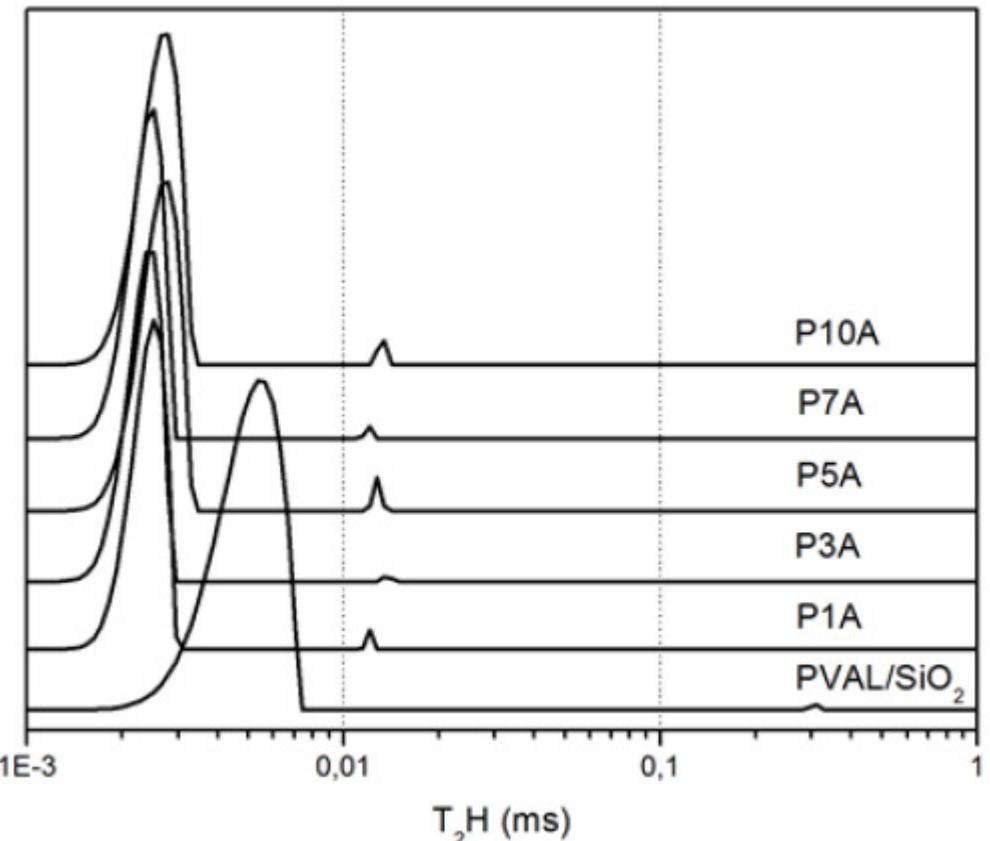
Processos dinâmicos

$$R_2 = 1/T_2$$

(ALONSO *et al.*, 2010)

## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

### Relaxação Transversal – $T_2H$



Curvas de domínio - ILT

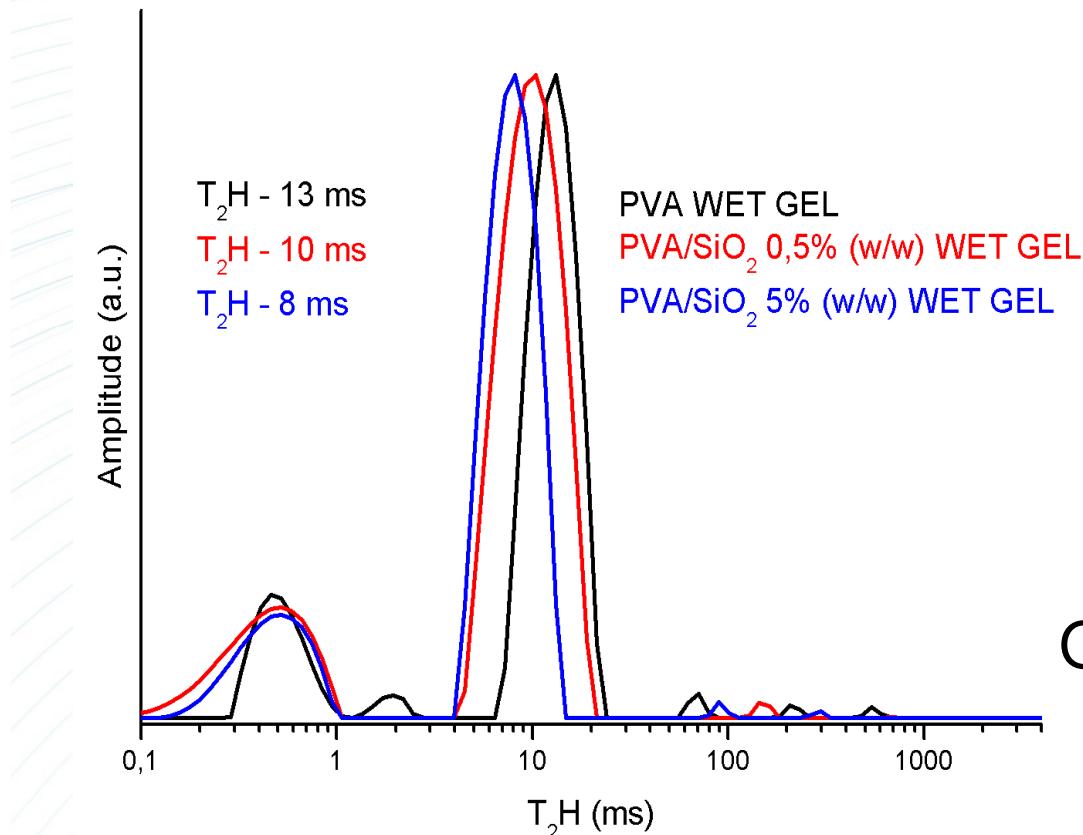
Efeito da reticulação

Deslocamento para  
esquerda = maior rigidez

(RODRIGUES, 2013)

## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

### Relaxação Transversal – $T_2^H$



Curvas de domínio - ILT

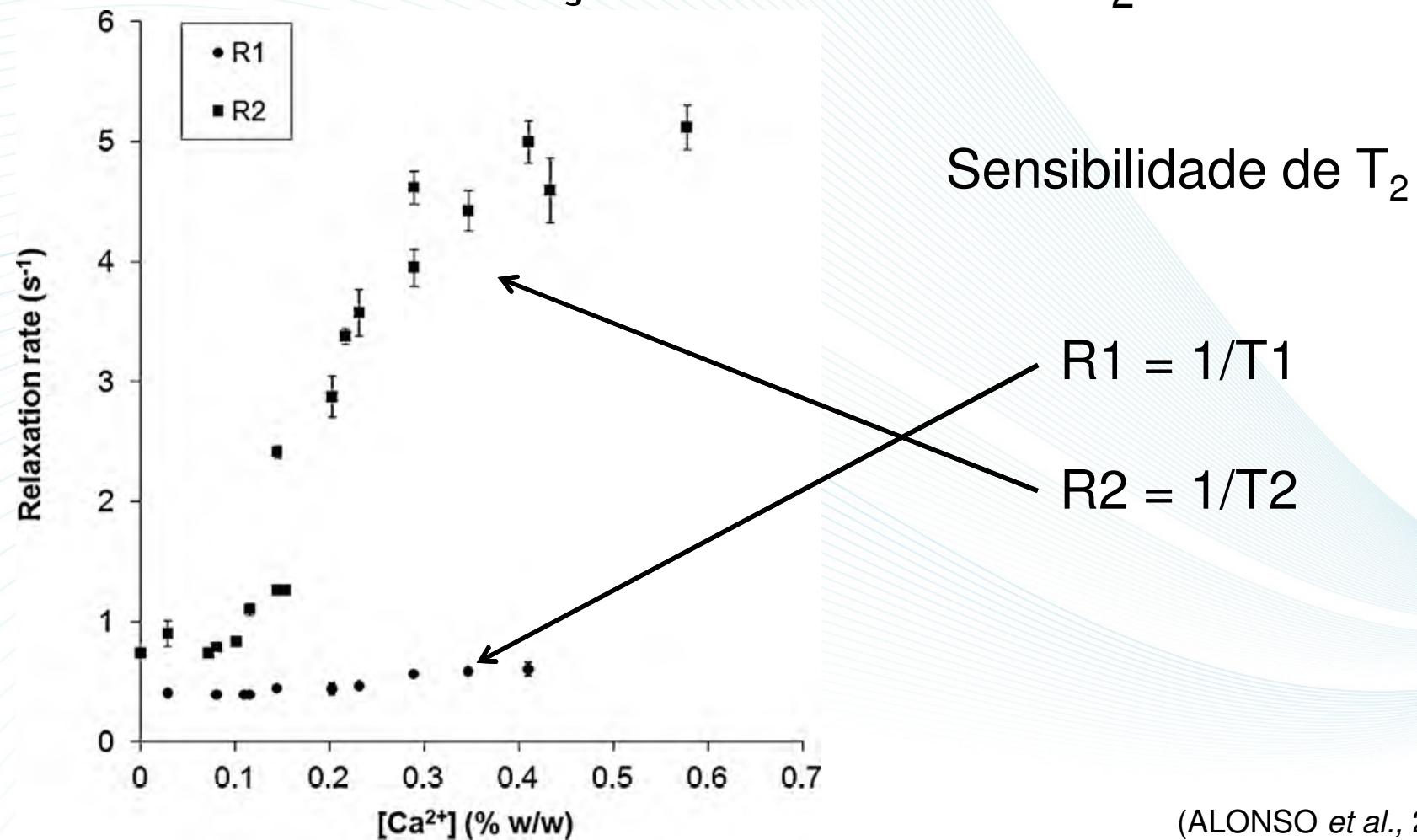
Mesma quantidade de H<sub>2</sub>O

Quantidade variável de sílica

(RODRIGUES; TAVARES, 2012)

## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

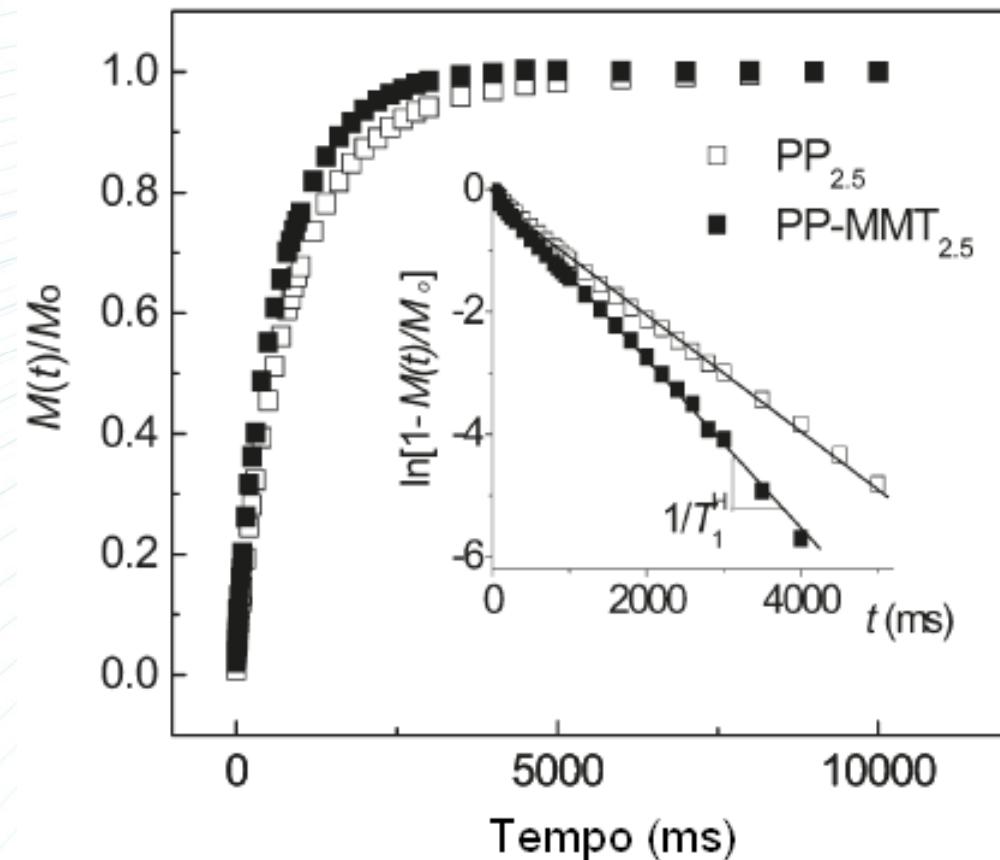
### Relaxação Transversal – $T_2H$



(ALONSO *et al.*, 2010)

## 7. Exemplos de aplicação e interpretação

### Relaxação Longitudinal – $T_1^H$



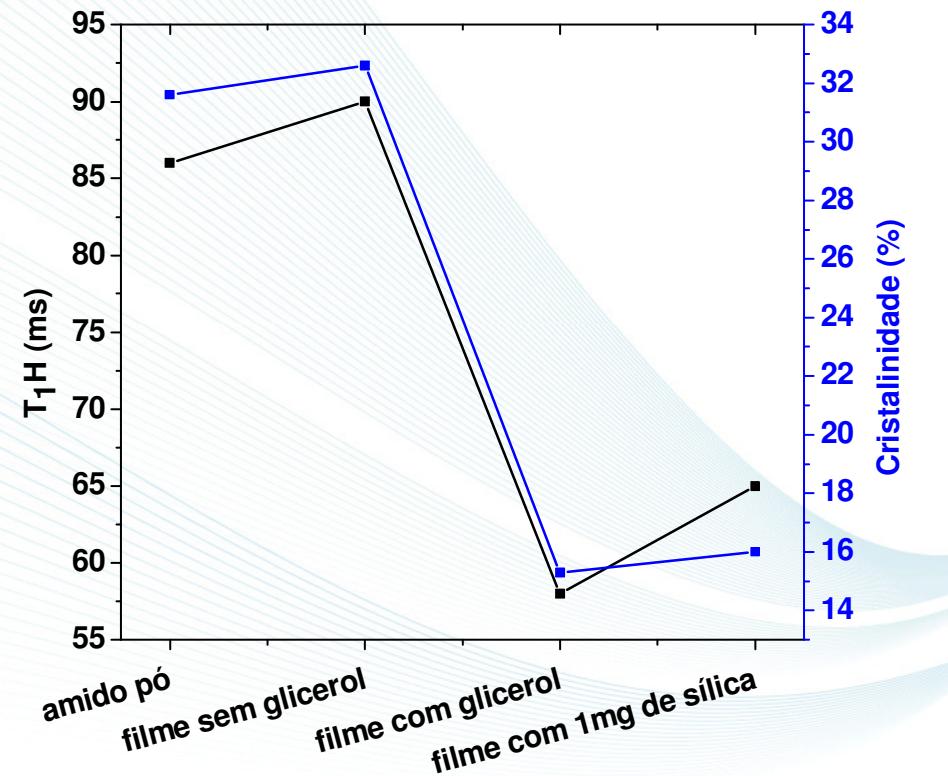
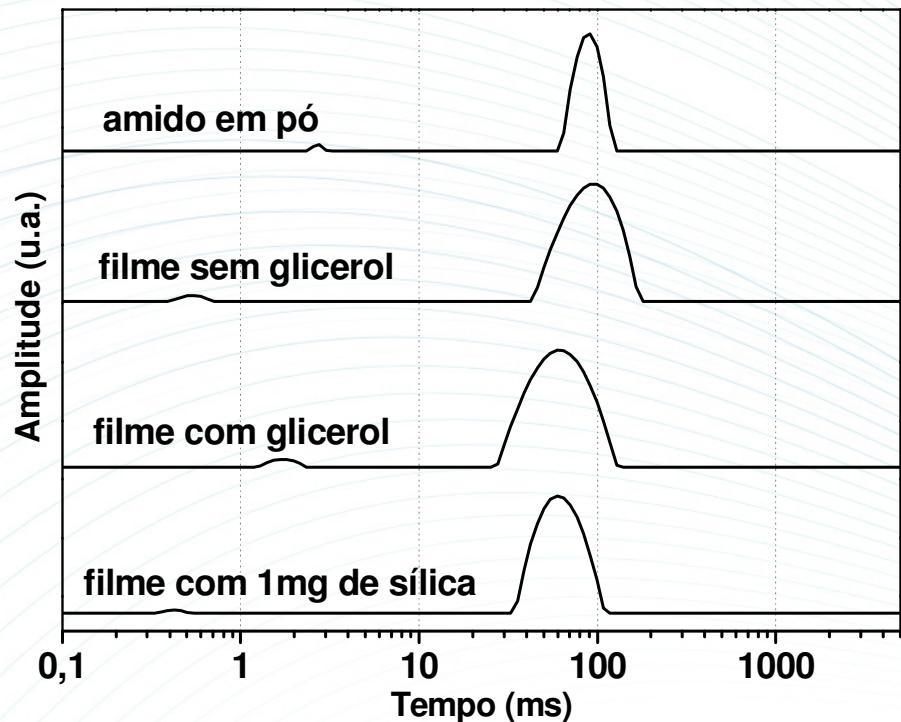
Investigar o efeito da adição de argila montimorillonita em matrizes de polipropileno.

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 – $T_1 H$



(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](mailto:eltonrodrigues@ima.ufrj.br)  
[robertoneto@ima.ufrj.br](mailto:robertoneto@ima.ufrj.br)

Laboratório J121

**Responsável: Prof<sup>a</sup>. Maria Inês Bruno Tavares**

[mibt@ima.ufrj.br](mailto: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](http://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 <sup>1</sup> H 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 Nanocompósito Biodegradável 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