Rodrigo Henrique dos Santos Garcia

**Desenvolvimento de pulsos formatados para redução do tempo
morto de espectrômetros de RMN no domínio
do tempo**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos
da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do título de mestre em ciências**

Área de concentração: Química Orgânica e Biológica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

São Carlos, 2015

*"Quem cultiva a semente do amor segue em frente não se apavora
Se na vida encontrar dissabor Vai saber esperar sua hora"
(Xande de Pilares)*

“ Dedico este trabalho em especial aos meus pais Valdir Martins Garcia, Maria Filomena dos Santos Garcia e irmãos Janaina Garcia e Vitor Garcia que em todos os momentos de minha vida têm me apoiado e incentivado com todo amor e razão. Dedico-lhe esta conquista”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que tem me abençoado e protegido de todo mal e todo perigo, com seu amor e misericórdia;

Aos meus pais Valdir e Mena por estarem sempre presentes na minha vida fornecendo toda estrutura necessária através de confiança, amor e principalmente por ter proporcionado a mim a oportunidade que eles não tiveram;

Aos familiares que forneceram apoio e alegrias em todas as conquistas, agradeço a todos em especial a dona Cida e Alice, minha bisavó e vó;

Ao professor Goiano do IFSC-USP por ter disponibilizado seu laboratório para o início desta dissertação;

Ao grupo de RMN da UFSCar, o professor Tiago Venâncio e Antonio Gilberto, aos colegas do laboratório Luciana, Sergio, Tatielih, Lyege, Silvia por ter me recebido nos primeiros meses de São Carlos.

Ao professor Luiz Colnago por toda paciência, confiança, dedicação, humor e pela orientação.

A ONG Fênix campos São Carlos, onde me proporcionaram uma maneira de contribuir para o futuro de jovens e adultos, Wanda, Carlos, Lucas, Raquel, Vivi, Carlinha, Nelsia.

Aos amigos da UFGD Puff, Carol, Bauru, Chupeta, Aline, Boto e Amandha, pelo companheirismo e por sempre estarem presente. Nelson muito obrigado por ter me ajudado durante toda a graduação ensinando não somente na pesquisa, mas principalmente me mostrar a ter foco em tudo na vida.

Aos amigos e grupo de RMN da Embrapa Instrumentação de forma geral, mas principalmente ao Flavio, Tati, André, João Felipe, Gabi, Diego, Mario, Renata Caio, Gabriel por estarem sempre presente nas horas de alegrias e tristezas.

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP pelo apoio institucional

À FAPESP pelo auxílio dado ao grupo de RMN

À CNPq, pela bolsa concedida.

RESUMO

A ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) possui inúmeras vantagens em relação à RMN de alta resolução tais como: baixo custo do equipamento, de análise e manutenção e não precisa de operador especializado. Apesar disso a técnica de RMN-DT ainda tem um campo muito grande de desenvolvimento para análise de componente com baixa mobilidade molecular como sólidos amorfos e cristalinos. Isto requer o desenvolvimento de instrumentação e/ou métodos de análise que se consiga medir o sinal de RMN em menos de 10 μ s, após a irradiação da amostra. O tempo entre o final da excitação e o começo da aquisição do sinal é conhecido como tempo morto. A opção estudada nesta dissertação para redução do tempo morto foi o uso de pulsos formatados, que já são utilizados em experimentos de RMN em alta resolução e de imagens por RMN, para excitação seletiva. No entanto, pulsos formatados não têm sido utilizados em RMN-DT. A principal vantagem desses pulsos é que eles são projetados para que a potência no final do pulso seja mínima, o que diminui o tempo morto do espectrômetro. No caso do pulso convencional, na forma retangular, a potência no final do pulso é máxima, o que aumenta o tempo morto. Os pulsos formatados utilizados foram pulso Sinc, Sine e também pulso com início similar aos pulsos retangulares, com potência máxima, e que depois de certo tempo tem decaimento similar aos pulsos Sinc e Sine. Esses pulsos inéditos foram denominados Reta-Sine e Reta-Sinc. Foram avaliados amostras heterogêneas (sólido-líquido) e sólidas como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, farelo de soja, polímeros amido e policaprolactona. Esses pulsos também foram usados para monitorar reações de polimerização da resina epóxi com poliamida (Araldite®). Com esses métodos foi possível reduzir o tempo morto de espectrômetro de 23 MHz 23 μ s para 14 μ s e de 20 Mhz de 9 para 6 μ s. Com isso conclui-se que o pulsos formatados podem reduzir significativamente o tempo morto de espectrômetro de RMN-DT, sem acessórios ou custo financeiro, pois as sequências podem ser instalada e usadas em qualquer espectrômetro moderno.

ABSTRACT

The nuclear magnetic resonance in the time domain (TD-NMR) it has numerous advantages over the high-resolution NMR such as low cost of equipment, analysis and maintenance and requires no specialized operator. Nevertheless low field NMR technique also has a very large development field for component analysis with a low molecular mobility as amorphous and crystalline solids. This requires the development of instrumentation and / or analysis methods that can measure the NMR signal in less than 10 μ s, after irradiation of the sample. The time between the end of excitation and signal acquisition the beginning is known as dead time. The option studied in this work to reduce the dead time was the use of formatted pulses, which are already used in NMR experiments in high resolution and NMR imaging for selective excitation. However, formatted pulses have not been used in low field NMR. The main advantage of these pulses is that they are designed so that the power in the pulse end is minimized, which reduces the dead time of the spectrometer. In the case of conventional pulse in rectangular form, the power in the pulse end is maximum, which increases the dead time. Formatted pulses used were Sync pulses, Sine and also pulses beginning similar to rectangular pulses with maximum power, and after a while has similar decay to Sync and Sine pulse. These unpublished pulse were called Sine and Straight-Line-Sync. They were evaluated heterogeneous samples (solid-liquid) and solid as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, soybean soy, starch polymers and Polycaprolactone. These pulses are also used to monitor polymerization reactions the polyamide epoxy resin (Araldite®). With these sequences it was possible to reduce the dead time of 23 μ s 23MHz spectrometer to 14 μ s and 20 Mhz from 9 to 6 μ s. With this it is concluded that the formatted pulses can significantly reduce the dead time low field NMR spectrometer, without fittings or financial cost because the sequences can be installed and used in any modern spectrometer.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURA 1: Diagrama representativo dos níveis de energia para $I = \frac{1}{2}$, na ausência e presença de B_0	13
FIGURA 2: a) Precessão dos momentos magnéticos de cada núcleo de uma amostra em torno de B_0 com uma frequência angular $\omega = \gamma \cdot B_0$ para as orientações paralela e antiparalela. b) vetor magnetização resultante M_0	15
FIGURA 3: Rotação do vetor magnetização resultante por um ângulo θ , dado pela equação 5.....	15
FIGURA 4: Evolução da M na bobina de detecção (a) e (b) o sinal gerado pelo processo de relaxação.....	16
FIGURA 5: Representação esquemática da sequência de pulso CPMG.....	18
FIGURA 6: Representação do <i>hard pulse</i> a) no domínio do tempo, durante um T_p e b) banda de excitação do pulso em domínio de frequência	19
FIGURA 7: Representação do <i>soft pulse</i> a) no domínio do tempo, durante um T_p e b) banda de excitação do pulso em domínio de frequência.....	19
FIGURA 8: Representação do pulso Sinc em a) domínio do tempo e b) banda de excitação do pulso no domínio de frequência.....	20
FIGURA 9: Pulsos formatados com 10 ms de duração a) pulso Gaussiano; b) banda de excitação do pulso Gaussiano; c) Pulso Eburp2; d) banda de excitação do pulso Eburp2; e) pulso Q5 e f) banda de excitação do pulso Q5.....	21
FIGURA 10: Diagrama em blocos de um espectrômetro de RMN pulsado.....	22
FIGURA 11: Diagrama em blocos do transmissor de espectrômetro de RMN pulsado.....	22
FIGURA 12: Diagrama em blocos do receptor de espectrômetro de RMN pulsado.....	23
FIGURA 13: Espectro de RMN em alta resolução de 1H do 1,3-dicloropropano.....	24
FIGURA 14: Imagem por Ressonância Magnética de um cérebro humano, onde pode-se ver uma região com maior intensidade, na parte superior esquerda, que indica um lesão, tumor ou outra anomalia.....	24
FIGURA 15: a) Foto ilustrativa de um ímã permanente de 0,5 T e b) e de um ímã supercondutor.....	26
FIGURA 16: Diagrama de um experimento de RMN pulsado com um pulso de duração T_p , o tempo morto do equipamento após o pulso e antes de iniciar a aquisição AQ.....	27
FIGURA 17: Diagrama básico do circuito de ressonância acoplado por efeito indutivo.....	28
FIGURA 18: Evento da sequência de pulso para o eco-sólido.....	29
FIGURA 19: Evento da sequência de pulso para o Magic Sandwich Echo (MSE).....	29
FIGURA 20: Evento da sequência de pulso para o Goldman-shen.....	30

FIGURA 21: Modulação de amplitude do pulso Reta-Sine 24-08 (linha preta), Reta-Sine 16-16 (linha vermelha) e Reta-Sine 08-24 (linha azul).....	35
FIGURA 22: Formato da modulação de amplitude para o pulso a) Sine com 32 pontos, b) Sinc com 32 pontos, c) Reta-Sine 16-16 e d) Reta-Sinc 16-16.....	35
FIGURA 23: Evento de uma sequência de pulso para aquisição do sinal FID.....	36
FIGURA 24: Formato dos pulsos com 20 μ s de duração, com uma frequência central de 2 MHz para o pulso a) retangular, b) Sine, c) Sinc, d) Reta-Sine 24:08, e) 16:16, f) 08:24, g) Reta-Sinc 24:08, h) 16:16 e i) 08:24.....	38
FIGURA 25: Representação dos pulsos de 90° para os diferentes formatos de pulso.....	39
FIGURA 26: Banda de excitação para pulsos com 20 μ s de duração, para pulsos retangular, Sine e Sinc com 32 (a) e 128 (b) pontos. As bandas de excitação foram calculadas com a transformadas de Fourier, utilizando o programa OriginPro®	40
FIGURA 27: Banda de excitação para pulsos com duração 20 μ s da figura 24, para pulsos a) retangular, Reta-Sine com $\frac{3}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos, b) retangular, Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos e c) retangular, Reta-Sine com $\frac{1}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos.....	40
FIGURA 28: Banda de excitação para pulsos com duração 20 μ s da figura 24, para pulsos a) retangular, Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos, b) retangular, Reta-Sinc com $\frac{1}{2}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos e c) retangular, Reta-Sinc com $\frac{1}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos.....	41
FIGURA 29: Sinais gerados pelo espectrômetro, sem amostra, nos primeiros 20 μ s após o pulso para os vários tipos de pulsos e tempo de excitação apresentados na figura 25.....	43
FIGURA 30: Sinais FID para a soja triturada utilizando os pulsos a) retangular, Sine e Sinc, b) retangular e Sine, c) retangular, Reta-Sine, Reta-Sinc e d) retangular e Reta-Sine.....	45
FIGURA 31: Sinais da amostra de farelo de soja com a sequência de eco-sólido ($90_x\text{-}\tau\text{-}90_y$), com $\tau=10$ μ s, e os pulsos de refocalização a) retangular, Sine e Sinc até 200 μ s e b) retangular e Sine até 60 μ s.....	46
FIGURA 32: Representação dos pulsos de 90° para os diferentes formatos de pulso.....	47
FIGURA 33: Os primeiros 25 μ s do sinal FID sem amostra na bobina, sendo esse sinal das distorções instrumental e é ideal para medir o tempo morto com diferentes pulsos.....	48
FIGURA 34: Sinais FID para o araldite polimerizado utilizando os pulsos a) retangular, Sine e Sinc, b) retangular, Reta-Sine, c) retangular, Reta-Sinc.....	49
FIGURA 35: Dupleto de “Pake” experimental com imã de 0.5 T com sequência de eco-sólido usado como segundo pulso Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ em potência máxima (a), experimental em alto campo (b) e simulado (c).....	51
FIGURA 36: Sinais FID adquiridos com o pulso formatado Reta-Sine 16-16 de amostras formadas por diferentes proporções PCL/AMIDO.....	53

FIGURA 37: a) concentração de amido em função da área do sinal feito um ajuste gaussiano dos primeiros 40 μ s do sinal FID com o pulso Reta-Sine 16-16 e b) concentração de amido em função ao ajuste exponencial do sinal FID com o pulso Reta-Sine 16-16 (de 41 μ s à 1024 μ s).....	54
FIGURA 38: Sinais FID adquiridos com o pulso formatado Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima 24-08 de amostras formadas por diferentes proporções PCL:AMIDO.....	54
FIGURA 39: a) concentração de amido em função da área do sinal feito um ajuste gaussiano dos primeiros 40 μ s do sinal eco-sólido com o pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima e b) concentração de amido em função ao ajuste exponencial do sinal eco-sólido com o pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima (de 41 μ s à 1024 μ s).....	55
FIGURA 40: Transformada de Fourier do sinal FID, adquiridos para diferentes amostras de PCL/AMIDO.....	56
FIGURA 41: Sinais de RMN com a sequência de eco-sólido para a reação da polimerização da resina epóxi em função do tempo a) os primeiros 1639s e b) em 180s e 1635s.....	57
FIGURA 42: Gráfico da intensidade do sinal FID à medida que ocorre a reação.....	58
FIGURA 43: Reação de polimerização da resina epóxi.....	58
FIGURA 44: Diagrama básico do circuito de ressonância acoplado por efeito indutivo.....	59
FIGURA 45: Imagem da bobina de acoplamento a esquerda e a direita a imagem da posição para que ela se acople de maneira indutiva com a bobina principal.....	59
FIGURA 46: Sinais do tempo morto para o pulso retangular, sem a segunda bobina de acoplamento (Preto) e com a bobina de acoplamento (Vermelho).....	60
FIGURA 47: Gráfico do a) Eco-sólido da amostra de PCL e b) sua transformada de Fourier	61
FIGURA 48: Intensidade do sinal FID após 12 μ s e 60 μ s em função do tempo de reação.....	48
FIGURA 49: Gráfico da intensidade do sinal de eco-sólido pela coordenada de reação do Araldite.....	63
FIGURA 50: Esquema do produto final da reação de polimerização da resina epóxi.....	63
FIGURA 51: Esquema da sequência da reação de polimerização da resina epóxi.....	64
TABELA 1: Tabela representando a intensidade da para modulação de amplitude para o pulso Reta-Sine, com 32 pontos. Na modulação 24-08.....	34
TABELA 2: Representação do tempo morto efetivo e a intensidade para aquisição do sinal de eco-sólido com diferentes pulsos de refocalização.....	49
TABELA 3: Proporções de amido e policaprolactona nas amostras analisadas.....	52
TABELA 4: Tabela para as fases dos pulsos de excitação e para aquisição do sinal de eco-sólido.....	62

TABELA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RMN-DT: Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo

B_0 : Campo Magnético Externo

N : Níveis de energia

I : Numero quântico de spin

α : Estado de menor energia

β : Estado de maior energia

ΔE : Diferença de energia

γ : Constante magnetogirica do núcleo

h : Constante de Planck

N_α : População de spins no nível de menor energia

N_β : População de spins no nível de maior energia

K : Constante de Boltzmann

T: Temperatura absoluta

ν : Frequência de ressonância do spin

M : Magnetização resultante

M_0 : Magnetização no equilíbrio térmico

RF: Radio Frequência

B_1 : Campo magnético proporcionado pelo pulso

T_p : Tempo de pulso

FID : *Free Induction Decay*

TF : Transformada de Fourier

J_{AB} : Constante de acoplamento entre o próton HA-HB

δ : Deslocamento químico

IRM : Imagem por Ressonância Magnética

AQ : Acquisition Time

Q : Fator de qualidade da bobina

v/v : Concentração volume-volume

RD : Ringing-Delay

TS : Tempo de subida

PCL : Policaprolactona

ϕ_{p1} : Fase do primeiro pulso

ϕ_{p2} : Fase do segundo pulso

ϕ_{aq} : Fase da aquisição do sinal de RMN

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Fundamentos de RMN	13
1.2 Tipos de pulsos de radio-frequência	18
1.2.1 Hard Pulse	18
1.2.2 Soft Pulse	19
1.2.3 Pulsos formatados	19
1.3 Espectrometro de RMN pulsado	21
1.4 Aplicações da RMN no domínio do tempo (RMN-DT)	23
1.5 Sequências de pulsos para reduzir efeito do tempo morto no sinal de amostras em estado sólido	28
2. OBJETIVO.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Amostras utilizadas.....	32
3.2 Equipamentos utilizados.....	32
3.3 Gerações das sequências e tratamentos dos resultados.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Experimentos com imã e sonda (Maran) acoplados ao console Apollo	37
4.1.1 Avaliação dos pulsos formatados na redução do tempo morto.....	41
4.1.1.1 Avaliação sem amostra.....	41
4.1.1.2 Avaliação com amostra	43
4.2 Experimentos com imã e sonda (Bruker) acoplados ao console Apollo	46
4.2.1 Aplicações dos pulsos formatados em materiais sólidos	50
4.2.2 Avaliação de sonda acoplada indutivamente para redução do tempo morto ...	58
4.3 Experimentos com imã e sonda (Bruker) acoplado ao console Specfit	60
5. CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 Fundamentos da RMN

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear baseia-se na absorção de energia na região de radiofrequência, por núcleos com número quântico de spin diferente de zero (**I**) e na presença de um campo magnético externo (**B₀**). Alguns núcleos possuem momento angular de spin (ou spin nuclear), que é resultado da combinação dos spins dos seus prótons e dos nêutrons. Menos para o caso de possuir número de prótons e de nêutrons pares, todas as outras combinações resultam em um valor de spin nuclear diferente de zero (1).

Sem a presença de um campo magnético (**B₀**) os spins estão degenerados, ou seja, se encontram no mesmo nível energético. Quando os núcleos que apresentam número quântico de spin diferente de zero são submetidos a um campo magnético **B₀** ocorre a quebra da degenerescência em n níveis de energia, segundo a equação 1:

$$N = 2I + 1 \quad (1)$$

onde I é o numero quântico de spin.

Isótopos como ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F ou ³¹P, apresentam número quântico de spin I = ½, ou seja, apresentam os spins distribuídos em dois níveis de energia (figura 1). Nesses níveis de energia, parte dos spins se orientarem paralelos (estado α, de menor energia) ou antiparalelos (estado β, de maior energia) as linhas do campo magnético.

FIGURA 1: Diagrama representativo dos níveis de energia para I = ½, na ausência e presença de B₀.

Fonte: Referência (6)

A diferença de energia entre os níveis se torna cada vez maior, quando maior for a força do campo magnético externo (**B₀**), de acordo com a equação 2.

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot B_0}{2 \cdot \pi}$$

(2)

onde γ é a razão entre o momento magnético e o momento angular e é conhecida como constante magnetogírica do núcleo, h constante de Planck.

Os níveis energéticos não se encontram com a mesma população de spin. O estado de menor energia (α) encontra-se com um pequeno excesso de spins, se comparado com o estado de mais alta energia (β). Sendo que a razão entre as populações de spins nos níveis de energia está diretamente relacionada com a diferença de energia entre os níveis e a temperatura, de acordo com a distribuição de Boltzmann (equação 3).

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E / KT}$$

(3)

onde N_α e N_β representam as populações nos estados de spin α e β , respectivamente; T é a temperatura absoluta; K é a constante de Boltzmann. Para o núcleo de ^1H na presença de um campo magnético externo de $B_0 = 1,41$ Tesla (frequência de ressonância $\nu = 60$ MHz para o núcleo de ^1H) e em temperatura ambiente, o $\Delta E = 0,0066$ cal/mol e a diferença de população é de aproximadamente 31 núcleos em um milhão. Esta é a razão fundamental para a baixa sensibilidade da espectroscopia de RMN quando comparada com outras técnicas espectroscópicas (1-6).

A transição de um nível para outro ocorre com a absorção de uma radiação com frequência relativa a essa diferença entre os níveis de energia ($\Delta E = h \cdot \nu$). A frequência de ressonância, também conhecida como frequência de Larmor é dada pela equação (4):

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2 \cdot \pi}$$

(4)

Classicamente, os momentos magnéticos (μ) colineares ao momento angular são paralelo e antiparalelo para cada núcleo e precessionam em torno de B_0 com uma frequência angular $\omega = -\gamma \cdot B_0 = 2\pi\nu$ (figura 2a), que é igual a equação 4. Devido

ao fato de se ter um excesso populacional no estado α há um momento magnético total ou magnetização resultante $\mathbf{M}_0$ (figura 2b) (1,6).

FIGURA 2: a) Precessão dos momentos magnéticos de cada núcleo de uma amostra em torno de $\mathbf{B}_0$ com uma frequência angular $\omega = \gamma \cdot B_0$ para as orientações paralela e antiparalela e b) vetor magnetização resultante M_0

Fonte: Referência (5)

Para que se observe o sinal de RMN é necessário deslocar o vetor magnetização resultante do equilíbrio térmico M_0 , que é a magnetização na direção do eixo z. Para isso é necessário aplicar uma radiação eletromagnética com mesma frequência de precessão e perpendicular a B_0 , gerando assim um campo magnético oscilante ($\mathbf{B}_1$). Para que isto ocorra, um pulso de radiofrequência é aplicado, girando a magnetização por um ângulo θ de acordo com a equação 5, figura 3.

$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot T_p \quad (5)$$

onde B_1 é a intensidade do campo magnético oscilante e T_p é o tempo de duração do pulso.

A componente da magnetização no plano xy é proporcional ao seno do ângulo de rotação. Com um ângulo de 90° se obtém a maior intensidade do sinal.

FIGURA 3: Rotação do vetor magnetização resultante por um ângulo θ , dado pela equação 5.

Fonte: Referência (6)

Logo após o pulso de excitação inicia-se o restabelecimento do equilíbrio térmico, pois a magnetização volta a sofrer apenas efeito do campo magnético B_0 . Este fenômeno é conhecido como relaxação. O retorno da magnetização induz um campo magnético que gera uma voltagem oscilante na bobina de detecção com frequência igual à frequência de Larmor (1). A voltagem oscilante induzida na bobina de detecção é um sinal analógico, denominado FID (*Free Induction Decay*) que é representado na figura 4b.

FIGURA 4: Evolução da M na bobina de detecção (a) e (b) o sinal gerado pelos processos de relaxação.

Fonte: Referência (22)

O sinal FID está no domínio do tempo e contém todas as frequências observáveis pertencentes à amostra. Para observar o espectro de RMN no domínio da frequência, como usado em alta resolução, a transformada de Fourier do FID é realizada.

O retorno da magnetização ao eixo z é caracterizado por uma recuperação exponencial em líquidos cuja constante de tempo de relaxação longitudinal é denominada T_1 . Este processo está diretamente relacionado ao restabelecimento da distribuição de população dos níveis de energia, transferindo o excesso de energia potencial magnética do estado excitado para a vizinhança ou rede, por isso esse processo também é conhecido como relaxação spin-rede (1,7).

A transferência de energia para a vizinhança ou rede não é um fenômeno de emissão espontânea, e sim o resultado da existência de campos magnéticos flutuantes, que oscilam com frequências apropriadas em torno da frequência de Larmor, fazendo com que a rede absorva essa energia. Sendo este processo responsável pela recuperação exponencial da magnetização ao longo do eixo z , de acordo com a equação (7,8).

$$M_z = M_0 [1 - \exp(\frac{t}{-T_1})] \quad (6)$$

O tempo de relaxação T_1 possui grande efeito sobre a técnica de RMN pulsada, pois entre uma medida e outra é necessário esperar no mínimo $5.T_1$, sendo este o tempo para que a magnetização retorne em 99,3 % de sua intensidade no equilíbrio térmico, evitando a saturação do sinal. O valor de T_1 depende, principalmente, da estrutura da molécula, do meio e da temperatura da amostra. A sequência de pulso mais utilizado para a determinação do valor de T_1 de uma amostra é o método de inversão recuperação (1,2).

O outro processo de relaxação é o desaparecimento da magnetização no plano transversal (xy), este sendo independente da transferência de energia para a rede. Após o pulso, as componentes no plano xy começam a perder coerência de fase, e passam a precessionar ao redor de B_0 fora de fase. Esta perda de coerência de fase é atribuída a interações diretas entre os momentos magnéticos individuais, causando um processo de relaxação conhecido como spin-spin ou relaxação transversal (1,8).

A relaxação spin-spin é caracterizada por um decaimento exponencial, para líquidos, da magnetização transversal, com a constante de tempo T_2 , como demonstra a equação 7 (7,8).

$$M_y(t) = M_{xy} \cdot (\cos \omega_0 \cdot t) \cdot \exp(\frac{t}{-T_2}) \quad (7)$$

Experimentalmente o decaimento da magnetização transversal do *FID* não retrata somente o tempo de relaxação *spin-spin* da amostra, pois a não homogeneidade do campo magnético principal interfere no processo de relaxação no plano xy. Por este motivo a constante de tempo que o *FID* decai é na verdade representada por um tempo de relaxação efetivo T_{2^*} .

$$\frac{1}{T_{2^*}} = \frac{1}{T_2} + \gamma \cdot \Delta B_0 \quad (8)$$

Os tempos de relaxação spin-spin são usados para diferenciar diferentes componentes de uma amostra, a sequência de pulso mais utilizada para a

determinação do valor de T_2 é a sequência CPMG que foi desenvolvida pelos pesquisadores Heman Carr, Edward M. Purcell em 1954 e modificada por S. Meiboom e D. Gill em 1958. As sequências de eco de spin, como a CPMG (figura 5) consiste na recuperação do sinal de RMN na forma de um eco, a sequência é realizada através primeiramente de um pulso de 90° no eixo x, após ele um tempo τ_1 , e novamente um outro pulso agora de 180° , sendo este segundo pulso defasado em 90° da fase do primeiro e após um tempo τ_2 é observado a formação do eco. Depois da aquisição do eco espera-se um tempo τ_2 e a sequência volta a aplicar novamente um pulso de 180° , que após τ_2 é adquirido um novo eco, porem agora menor em intensidade, esse loop é repedido n vezes, esta sequência que adquire sinal eco é importante, pois não sofre a perturbação da não-homogeneidade do campo magnético principal

FIGURA 5: Representação esquemática da sequência de pulso CPMG.

Fonte: Referência (7)

1.2 Tipos de pulsos de radio-frequência

Os pulsos usados em RMN podem ter diferentes tipos de modulações da amplitude, frequência e ou fase. Os mais comuns são os pulsos com modulação de amplitude. Esses pulsos podem ser divididos em pulsos duros (hard pulse), pulsos suaves (soft pulse) ou pulsos formatados. Os pulsos com modulação de fase/frequência ou amplitude mais usados são os pulsos adiabáticos (9).

1.2.1 *Hard pulse*

O *hard pulse* ou pulso duro (5,7) é caracterizado por utilizar uma alta potência durante um curto tempo, com rápido tempo de subida e descida também conhecido como pulso retangular. Um pulso muito curto é capaz de excitar não somente uma frequência específica, mas toda uma gama de frequência lateral à frequência central

do pulso, fato este que caracteriza esse tipo de pulso como não seletivo (figura 6). A largura de banda desse tipo de pulso é inversamente proporcional a sua duração (7-8).

FIGURA 6: Representação do *hard pulse* a) no domínio do tempo, durante um T_p e b) banda de excitação do pulso em domínio de frequência.

Fonte: Referência (4,5)

1.2.2. Soft pulse

O soft pulse ou pulso mole (5,7) como também é chamado, é caracterizado por utilizarem baixa potência durante um tempo muito longo. Devido à longa duração do pulso obtém-se uma banda de excitação menor e mais específica do que a do pulso duro. Esta classe de pulso é mais seletiva, porém ainda apresenta bandas de excitação zero (7-8), como demonstra a figura 7.

FIGURA 7: Representação do *soft pulse* a) no domínio do tempo, durante um T_p e b) banda de excitação do pulso em domínio de frequência.

Fonte: Referência (4,5)

Os lóbulos secundários e regiões com banda de excitação zero são causados pelo decaimento rápido do pulso. Para eliminar esse problema foram desenvolvidos pulsos com decaimento lento nas bordas. Esta nova classe de pulsos foi denominada de pulsos formatados (7-8).

1.2.3 Pulsos Formatados

Com base no contexto anteriormente discutido, esta classe de pulsos tem em seu perfil um alisamento das bordas, que proporciona várias melhorias na eficiência

de excitação. Dentre os principais pulsos formatados, cabe aqui apresentar o pulso gaussiano, SINC, Eburp2, Q5 (Gaussian Cascade) entre outros (7-8).

Pulso Sinc (figura 8a) é o mais seletivo e possui diversas aplicações em RMN de alta resolução e principalmente na geração de imagens por ressonância magnética, MRI (do inglês, *Magnétic Resonance Imaging*). Ele é usado para excitação, saturação ou refocalização seletiva da magnetização. O pulso Sinc utiliza para a modulação de amplitude, uma função

$$f(x) = \frac{\text{sen}(x)}{x}$$

Em imagem por RMN o pulso Sinc é utilizado para definir a região a ser analisada. Um pulso Sinc pode ter um ou mais lóbulos laterais, mas o lóbulo central tem a maior amplitude, sendo pelo menos duas vezes maior que qualquer outro lóbulo (4-7). O pulso Sinc tem um perfil de excitação retangular como mostrado na figura 8b.

FIGURA 8: Representação do pulso Sinc em a) domínio do tempo e b) banda de excitação do pulso no domínio de frequência.

Fonte: Referência (4,5)

Outros pulsos formatados são os pulsos gaussiano, Eburp2 e G5 (Gaussian Cascade), que estão representados na figura 9. Nesta figura estão representados o formato dos pulsos de 10 ms de duração e sua banda de frequência de excitação. Os pulsos de 90° formatados são longos, tipicamente entre 1-100 ms, enquanto que pulsos retangulares são de até algumas dezenas de μs .

FIGURA 9: Pulsos formatados com 10 ms de duração a) pulso Gaussiano; b) banda de excitação do pulso Gaussiano; c) Pulso Eburp2; d) banda de excitação do pulso Eburp2; e) pulso Q5 e f) banda de excitação do pulso Q5.

Fonte: Referência (7,8)

1.3 Espectrômetro de RMN pulsado

Na figura 10 está um diagrama em blocos de um espectrômetro de RMN pulsado. Basicamente qualquer espectrômetro de RMN é composto de um ímã para polarizar os spins da amostra, de um transmissor que gera a frequência de ressonância pulsada, de uma sonda que fica dentro do ímã que converte a RF em campo magnético oscilante (B_1) e detecta a indução do sinal de RMN. Um receptor, onde o sinal é amplificado, convertido em sinal digital e armazenado em um computador (1).

FIGURA 10: Diagrama em blocos de um espectrômetro de RMN pulsado.

Fonte: Referência (1,10)

Na figura 11 está um diagrama em blocos de um transmissor de um espectrômetro de RMN pulsado. O sintetizador gera o sinal de RF contínuo, que é modulado em pulso na porta de RF, através do sinal digital que sai do programador de pulsos. Como o pulso gerado possui alguns miliWatts, este não possui potência suficiente para rotacionar os spins em dezenas de graus, em alguns μs . Por isso é necessário que ele passe por um amplificador de potência, que eleva a potência a centenas de W, antes de ser enviado à sonda.

FIGURA 11: Diagrama em blocos do transmissor de espectrômetro de RMN pulsado.

Fonte: Referência (1,10)

Após a aplicação do pulso de rf, como explicado anteriormente os spins voltam ao equilíbrio térmico induzindo uma corrente na bobina de detecção. O sinal

de RMN é de pouca intensidade, por isso é necessário passar por um pré-amplificador (figura 12) com baixa figura de ruído. Depois o sinal passa por um detector que converte a RF para uma frequência de áudio, que é novamente amplificada e vai a um conversor analógico-digital para armazenar os dados em computador (figura 12).

FIGURA 12: Diagrama em blocos do receptor de espectrômetro de RMN pulsado.

Fonte: Referência (1,10)

1.4 Aplicações da RMN de alto campo, imagem e domínio do tempo

As aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) podem ser divididas em vários grupos. As mais conhecidas são: a espectroscopia de RMN em alta resolução, com a qual é possível obter vários parâmetros espectrais como deslocamentos químicos, acoplamento spin-spin, interação dipolar, dentre outros parâmetros importantes principalmente para determinar a estrutura de uma molécula ou as propriedades físico-químicas de materiais homogêneos e heterogêneos. Nesta área da RMN normalmente utiliza altos campos magnéticos externos $> 1,4 \text{ T}$ e os espectros são analisados no domínio da frequência (figura 13), que representa o espectro do 1,3-dicloropropano realizado num espectrômetro de 600 MHz da Embrapa Instrumentação.

FIGURA 13: Espectro de RMN em alta resolução de ^1H do 1,3-dicloropropano.

Fonte: Embrapa Instrumentação.

A tomografia por RMN (4-5) ou simplesmente imagens por ressonância magnética (IRM), utiliza gradientes de campo magnético para fazer um mapa da distribuição espacial de analito em uma amostra heterogênea. No caso de sistemas biológicos as imagens são baseadas principalmente nos sinais da água e gordura. Além da medida da intensidade do sinal, as imagens por RMN pode ser contrastada pela diferença nos tempos de relaxação das moléculas de água, que se encontra em diferentes partes do corpo humano e é muito utilizado no diagnóstico médico em clínicas, hospitais, etc (figura 14).

FIGURA 14: Imagem Ressonância Magnética de um cérebro humano, onde se pode ver uma região com maior intensidade, na parte superior esquerda, que indica uma lesão, tumor ou outra anomalia.

Fonte: Referência (6)

Além dessas duas classes, existe ainda a ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT). Como o nome diz, ela utiliza o sinal no domínio do tempo e normalmente usa aparelhos de RMN de bancada, de baixo campo magnético externo (B_0), baixa homogeneidade e baixo custo. Essa técnica de RMN

é usada, principalmente, na análise tanto de materiais homogêneos quanto heterogêneos, principalmente no controle de qualidade industrial. As análises por RMN-DT são baseadas na medida da intensidade do FID e ou eco, na diferença entre os tempos de relaxação longitudinal (T_1), transversal (T_2) e diferença de difusividade.

Dentre as aplicações da RMN-DT podemos citar as aplicações nas áreas de: Petróleo – determinação do grau de hidrogenação de querosene de aviação, da porosidade da rocha nos reservatórios, viscosidade dos petróleos e derivados, teor de asfaltenos, etc; Agricultura e alimentos – teor e qualidade do óleo em sementes, teor de gordura em carnes, maioneses, molhos de salada e chocolates, razão sólido/líquido em margarinas, umidade em alimentos, rações e fibras, teor de sólidos solúveis totais em frutas frescas etc; Indústria química e farmacêutica – teor de fluoreto em dentifrícios (por RMN do núcleo de ^{19}F), umidade e teor de lipídeos em produtos de higiene pessoal, teor de óleo residual em fios poliméricos, determinação do teor de monômeros em polímeros sintéticos, determinação do grau de ligações cruzadas em elastômeros, difusividade térmica em borrachas entre muitas outras aplicações (10-20).

A principal vantagem da RMN-DT sobre os métodos convencionais (via úmida) de análise é a rapidez da análise, mínima ou nenhuma preparação de amostra, não tem descarte de produtos químicos tóxicos, a análise é não destrutiva, não-invasiva e pode ser realizada até mesmo em frascos lacrados (10-22). Se comparado com a RMN em alta resolução o aparelho de RMN-DT chega a custar cerca de 10% de um aparelho de alto campo, baseado em ímãs supercondutores, que são muito caros, e necessitam de resfriamento com líquidos criogênicos como He, N_2 . Já na RMN-DT o campo magnético externo é gerado por ímãs permanentes que por sua vez não necessita de líquidos criogênicos (figura 15). Outra vantagem da RMN-DT é que não precisa de operador especializado.

Na figura 15a é apresentado o diagrama de um magneto permanente, de baixo campo, usado em aparelho de RMN-DT. O campo magnético é proporcionado por dois cilindros de material com magnetização permanente, suportado por uma caixa de aço para fechar o circuito magnético. Na figura 15b está a ilustração de um magneto supercondutor utilizado em RMN de alta resolução. Nela o campo magnético é gerado por corrente elétrica que circula em materiais supercondutores

quando estão imersos em hélio líquido. Esses ímãs também têm um dewar com nitrogênio líquido para diminuir a perda de hélio líquido.

FIGURA 15: a) Foto ilustrativa de um ímã permanente de 0,5 T e b) e de um ímã supercondutor.

Fonte: Referência (6)

Apesar das vantagens citadas, a técnica de RMN-DT ainda tem um campo muito grande de desenvolvimento, principalmente na área de análise dos componentes com baixa mobilidade molecular, como sólidos amorfos e cristalinos. Isso porque os componentes sólidos têm um tempo de relaxação transversal muito curto, da ordem de alguns microssegundos e que desaparece durante o tempo morto do equipamento que pode ser de mais de 50 μ s, dependendo do espectrômetro. O tempo morto é o tempo entre o final da excitação da amostra e o início da aquisição do sinal de RMN, sem distorções instrumentais (figura 16).

A maioria dos instrumentos de RMN utiliza uma única bobina, tanto para a excitação quanto para a detecção do sinal de RMN. A excitação é realizada com um pulso de RF de alta potência (centenas de Watts). Após isso, a amostra induz um sinal de RMN (*FID*) de baixa intensidade que é detectado pela mesma bobina geradora do sinal. Devido à alta intensidade do pulso, ocorrem várias distorções instrumentais como: o desaparecimento do sinal do transmissor não é instantâneo, ocorrem vibrações na bobina da sonda induzindo corrente oscilantes (*probe ringing*) e saturação do pré-amplificador, que inviabilizam a aquisição imediatamente após o pulso (1,6,23). Nos aparelhos comerciais de alta qualidade, este tempo morto está acima de 10 μ s, que é um tempo muito longo para medidas quantitativas envolvendo

materiais sólidos. O tempo morto depende de vários fatores, dentre eles o fator Q da bobina, o fator de qualidade da bobina basicamente atua de forma direta com tempo morto, ou seja, caso a bobina seja desenvolvida para ter um alto fator Q consequentemente ela proporcionará um tempo morto efetivo elevado. Outra observação é que o tempo morto não necessariamente se inicia ao final do pulso, alguns espectroscopistas consideram o tempo morto já a partir da metade do pulso de rf.

FIGURA 16: Diagrama de um experimento de RMN pulsado com um pulso de duração T_p , o tempo morto do equipamento após o pulso e antes de iniciar a aquisição AQ.

Fonte: Referência (10)

Um dos principais objetivos dos espectroscopistas de RMN que trabalham com amostras em estado sólido é reduzir o tempo morto do espectrômetro para o menor valor possível, na ordem de alguns μs .

Por isso têm sido propostos vários métodos para reduzir o tempo morto dos espectrômetros de RMN pulsados. Dentre eles pode-se citar a utilização de um curto pulso de rf com fase invertida, logo após o pulso transmissor, que serve para reduzir drasticamente do *ring-down* (24). Recentemente, foi proposta uma total compensação do pulso de rf pela programação de uma nova forma de pulso de acordo com a resposta transitória mediada da sonda (25). A eficiência destes métodos baseia-se na exatidão da medida e a eficiência da conversão analógico-digital do pulso de rf.

Um método mais comum consiste em mudar o fator de qualidade da sonda (Q -switch) durante a aquisição do sinal. Existem vários modelos de redutores de Q , para alta potência de rf (26-28), onde o princípio fundamental é o de diminuir o fator Q da sonda no final do pulso e restaurá-lo após uma duração apropriada, precedente ao período de aquisição. Isto pode ser conseguido através do controle

de um circuito de ressonância secundária, sintonizado na mesma frequência que a sonda, e o qual são indutivamente acoplados a sonda (figura 17).

FIGURA 17: Diagrama básico do circuito de ressonância acoplado por efeito indutivo.

Fonte: Referência (28)

Quando o circuito secundário é ligado, e de acordo com o acoplamento com o circuito primário, os dois circuitos ressonantes podem dividir ou não a sua frequência fundamental (29). Em qualquer caso, o fator de qualidade global da sonda é reduzido quando se adiciona um valor de resistência ótima para o circuito secundário (28). De fato, é a queda do valor Q que permite uma rápida dissipação da energia na bobina. Por outro lado, quando o circuito secundário será desligado ou fora de sintonia, é desacoplado da sonda, que então opera normalmente, tal método também foi testado na presente dissertação.

Foram também estudadas outras maneiras de diminuir o tempo morto do espectrômetro fazendo aperfeiçoamentos nas partes eletrônicas, usando componentes de alto desempenho, mas que torna o equipamento mais caro.

Outra solução tem sido usar sistemas ativos de redução do tempo morto onde o computador liga e desliga o transmissor e receptor com alta precisão. Também tem sido desenvolvidas sequências de pulsos para recuperação do sinal dos componentes sólido como as técnicas de eco-sólido, eco mágico e Goldman-Shen que serão discutidas a seguir.

1.5 Sequências de pulsos para reduzir efeito do tempo morto no sinal de amostras em estado sólido

Para uma caracterização de amostra no estado sólido, através da RMN-DT é necessário discutirmos alguns aspectos teóricos e práticos sobre essas medidas. No caso de amostra com alta viscosidade/baixa mobilidade molecular a relaxação T_2 é muito rápida fazendo com o que sinal decaia em alguns microssegundos.

A forte interação dipolar ^1H - ^1H faz com que o sinal das amostras sólidas se alargue, aproximando de uma função gaussiana. Essas amostras apresentam um decaimento T_2 muito curto, e caso o tempo morto seja longo a intensidade do sinal de RMN será muito baixa, podendo ser até mesmo não observável. Para minimizar esse problema foram desenvolvidas algumas sequências de pulso como a sequência de eco-sólido (1,6-10). Essa sequência consiste em dois pulsos de 90° , separados por um tempo τ e sendo o segundo pulso com desvio de fase de 90° em relação ao primeiro pulso, como demonstrado na figura 18.

FIGURA 18: Evento da sequência de pulso para o eco-sólido.

Fonte: Referência (1,10)

O eco-sólido refocaliza as interações em primeira ordem, tendo assim sua eficiência limitada. Outra sequência de pulso que proporciona um aumento do sinal de RMN em amostras sólidas é a sequência MSE (Magic Sandwich Echo) (30). Como na sequência de CPMG esta sequência pode ser repetida n vezes, obtendo assim um grande número de ecos, diferentes em intensidade, obtendo assim uma curva de decaimento que basicamente aumenta em muito os sinais com interações dipolares ^1H - ^1H , e não sofre tanto efeito da não homogeneidade de B_0 , a MSE está representada na figura 19.

FIGURA 19: Evento da sequência de pulso para o Magic Sandwich Echo (MSE).

Fonte: Referência (40)

Por fim a sequência de pulsos desenvolvida por Goldman-Shen (31,32), que está representada na figura 20. Após o primeiro pulso, a seleção da magnetização é feita devido aos diferentes acoplamentos dipolares experimentados pela fase móvel (linha verde) e rígida (linha azul) durante o tempo de evolução t_e . No segundo pulso proporciona a difusão da fase móvel para a fase rígida durante o tempo de mistura t_m . O terceiro pulso leva a magnetização para o plano transversal e o sinal é detectado após o tempo morto. A sequência é aplicada para diversos tempos de mistura, e após isto o sinal é obtido realizando a deconvolução do mesmo.

FIGURA 20: Evento da sequência de pulso para o Goldman-shen.

Fonte: Referência (40)

2 OBJETIVO

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar o uso de pulsos formatados, como uma solução eficiente e sem custo, para redução do tempo morto de espectrômetro de RMN-DT.

2.1 Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o uso de pulsos tipo SINC e SINE para redução de tempo morto.
- Desenvolver e avaliar os pulsos Reta-Sinc e Reta-Sine para redução de tempo morto.
- Avaliar o uso de pulsos formatado para análise de amostras sólidas, heterogêneas e no monitoramento de reação de polimerização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras utilizadas

Para demonstrar a eficiência dos pulsos formatados na RMN-DT, foram utilizadas as seguintes amostras:

- Azeite de oliva – Padrão para calibrar o equipamento.
- Grão de Soja – Amostra para analisar os componentes sólidos e líquido, foi obtido com a remoção do óleo, através da adição de 50 mL de clorofórmio em 5 g de soja moída. Realizada a filtração após 120 minutos de agitação, o resíduo sólido foi levado à estufa que estava em 80°C durante 12 horas.
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Amostra para experimento padrão na determinação do dubleto de Pake.
- Araldite® – Amostra utilizada para otimizar o melhor valor de tau e para monitorar a sua reação de polimerização.
- Em parceria com o pesquisador José Manoel Marconcini e seu aluno de doutorado Vitor Brait Carmona ambos da EMBRAPA Instrumentação que forneceram as misturas poliméricas usando o amido derivado do milho, como aditivo, em mistura com o polímero biodegradável policaprolactona (PCL).
- PCL/AMIDO – Amostra de polímero formado por diferentes proporções de amido e policaprolactona (PCL). Antes de realizarmos as medidas mergulhamos a amostra em nitrogênio líquido e depois de seca foi triturado, com um triturador Ika®, modelo A 11-Basic.

3.2 Equipamentos utilizados

Utilizou-se consoles transmissor/receptor de RMN da Tecmag® Houston, EUA, console *SpecFit* modelo 1.0 da Fine Instrument Technology, São Carlos, Brasil. Foram usados amplificadores de potência modelo AMT – 3205 (até 300 W) e 3200 LB (até 1KW) da Herley Medical Products o pré-amplificador da Miteq®, modelo 1114 – SMA.

Foram utilizados ímãs de 0,54 T (23.2 MHz para o ^1H), Maran-Oxford® e 0,5 T (20 MHz para o ^1H) da Bruker® e suas respectivas sondas.

3.3 Gerações das sequências e tratamento dos resultados

Os pulsos formatados, Sine (figura 22a), Sinc (figura 22b), Reta-Sine (figura 22c), Reta-Sinc (figura 22d) foram gerados no software NT-NMR da Tecmag® e FIT. Os mesmos softwares foram usados para o processamento dos sinais.

A tabela 1 contém um exemplo de modulação do pulso formatado Reta-Sine. Esta tabela contém os valores da modulação de amplitude para pulsos Reta-Sine, com amplitude máxima (valor 100) e com a redução da potência com um decaimento gerado por uma função seno.

Na figura 21 são mostrados três exemplo de modulação do pulso com 32 pontos. Na modulação 24-08, usa-se a amplitude máxima nos primeiros 24 pontos e os 8 valores finais decaem com uma função seno. De mesma forma modula-se a amplitude máxima nos primeiros 16 e oito pontos para outras duas colunas. A figura 21 tem uma representação gráfica da modulação gerada com os dados da tabela 1.

TABELA 2: Tabela representando a intensidade da para modulação de amplitude para o pulso Reta-Sine, com 32 pontos. Na modulação 24-08.

Numero de Pontos	Reta-Sine 24-08	Reta-Sine 16-16	Reta-Sine 8-24
1	100	100	100
2	100	100	100
3	100	100	100
4	100	100	100
5	100	100	100
6	100	100	100
7	100	100	100
8	100	100	100
9	100	100	100
10	100	100	99
11	100	100	98
12	100	100	97
13	100	100	95
14	100	100	92
15	100	100	90
16	100	100	87
17	100	100	83
18	100	98	79
19	100	96	75
20	100	92	71
21	100	88	66
22	100	83	61
23	100	77	56
24	100	71	50
25	98	63	44
26	92	56	38
27	83	47	32
28	71	38	26
29	56	29	20
30	38	20	13
31	20	10	7
32	0	0	0

FIGURA 21: Modulação de amplitude do pulso Reta-Sine 24-08 (linha preta), Reta-Sine 16-16 (linha vermelha) e Reta-Sine 08-24 (linha azul).

Na figura 22 estão os quatro tipos de pulsos formatados, Sine (a), Sinc (b), Reta-Sine (c) e Reta-Sinc (d) que foram estudados.

FIGURA 22: Formato da modulação de amplitude para o pulso a) Sine com 32 pontos, b) Sinc com 32 pontos, c) Reta-Sine 16-16 e d) Reta-Sinc 16-16.

Para testar a eficiência dos pulsos formatados da figura 22 foi adquirido o sinal FID (figura 23) com os seguintes parâmetros: Número de dados de aquisição: 2048, Tempo de digitalização: $1\mu\text{s}$, Janela espectral: $\pm 500,00\text{ KHz}$, Filtro: $50,00\text{ KHz}$, Tempo de espera: 20s , Numero de promediações: 16, Ganho do receptor: 10 e Tempo após o pulso $1\mu\text{s}$.

FIGURA 23: Evento de uma sequência de pulso para aquisição do sinal FID.

Os pulsos formatados também foram testados na sequência de pulso eco-sólido (figura 18), que usa dois pulsos de 90 graus defasados em 90 graus, ou seja, primeiro pulso no eixo x e o segundo no eixo y .

A sequência de eco-sólido serve para refocalizar interações de spins de um mesmo tipo, com a interação quadrupolar e a interação dipolar homonuclear. Para essas análises foram usados os seguintes parâmetros: Número de dados de aquisição: 2048, Tempo de digitalização: $1\mu\text{s}$, Janela espectral: $\pm 500,00\text{ KHz}$, Filtro: $50,00\text{ KHz}$, Tempo de espera: 20s , Numero de pro mediações: 16, Ganho do receptor: 10, τ_1 : $5\mu\text{s}$ e τ_2 : $5\mu\text{s}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a redução do tempo morto em espectrômetro de RMN-DT, por pulsos formatados, utilizou-se dois conjuntos de ímãs e sonda comerciais (Maran e Bruker) e dois consoles de RMN (Tecmag e FIT). Os ímãs Maran e Bruker são de 0.54 e 0.50 T e as bobinas com 25 mm de diâmetro por 40 mm de altura e 18 mm de diâmetro por 20 mm, respectivamente.

4.1 Experimentos com ímã e sonda (Maran) acoplados ao console Apollo

Na figura 24 estão as formas dos pulsos, com 20 μ s de duração, avaliados neste trabalho: pulso retangular (24a), Sine (24b), Sinc (24c), Reta-Sine, com $\frac{3}{4}$ (24:8) do tempo em potência máxima (24c), $\frac{1}{2}$ (16:16) de potência máxima (24d) e $\frac{1}{4}$ (8:24) de potência máxima (24e), Reta-Sinc, com $\frac{3}{4}$ do tempo em potência máxima (24f), $\frac{1}{2}$ de potência máxima (24g) e $\frac{1}{4}$ de potência máxima (24h). Após o tempo inicial de potência máxima, o sinal decai com modulação de uma função Sinc ou Sine. Os pulsos formatados da figura 24 foram gerados com 32 pontos. As formas para os pulsos com 128 pontos são idênticas às formas apresentadas na figura 24, tendo apenas maior resolução temporal.

FIGURA 24: Formato dos pulsos com 20 μ s de duração, com uma frequência central de 2 MHz para o pulso a) retangular, b) Sine, c) Sinc, d) Reta-Sine 24:08, e) 16:16, f) 08:24, g) Reta-Sinc 24:08, h) 16:16 e i) 08:24.

Na figura 25 estão os tempos de duração dos pulsos de 90° para os diferentes pulsos retangular e formatados, Sinc, Sine, Reta-Sinc e Reta-Sine, utilizando ímã (0.54 T, 23 MHz pra ^1H) e sonda Maran, console Apollo Tecmag e amplificador de potência de até 300W. Para a calibração do pulso foi utilizado uma amostra de azeite de oliva.

Como se pode ver na figura 25 o pulso retangular é o pulso mais curto, precisando de apenas $11\ \mu\text{s}$ para gerar uma rotação de 90° na magnetização, este pulso comparado com os demais é o que apresenta menor duração, pois ele fica o tempo todo ligado em alta potência. Os pulsos Sine tiveram uma duração de $18\ \mu\text{s}$ para ambas as modulações, bem mais curtos do que os pulsos Sinc que duraram 30 e $29\ \mu\text{s}$, com modulação de 128 e 32 pontos, respectivamente. Os pulsos Reta-Sine e Reta-Sinc com maior proporção da potência máxima ($3/4$) tiveram valores entre 12 e $14\ \mu\text{s}$. Para os pulsos Reta-Sine com potência máxima, até metade do tempo de pulso, também tiveram duração de $14\ \mu\text{s}$, que é um tempo pouco acima do valor do pulso retangular. Já para os pulsos Reta-Sine com $1/4$ de potência máxima e Reta-Sinc com potência máxima em $1/2$ e $1/4$ do tempo a duração do pulso de 90° varia de 16 a $22\ \mu\text{s}$, que são tempos bem maiores do que o do pulso retangular.

FIGURA 25: Representação da duração dos pulsos de 90° com 1 128 e 2 32 pontos para os diferentes formatos.

No caso dos pulsos formatados o incremento do tempo para calibração do pulso de 90° foi feito manualmente, pois o software do Apollo não permite um incremento automático. Outra limitação do sistema Apollo foi que devido à taxa de modulação, o menor tempo possível para modulações do pulso com 128 pontos foi de $13\ \mu\text{s}$, o que inviabilizou a calibração do pulso de 90° .

Nas figuras 26, 27 e 28 estão as bandas de excitação para os pulsos estudados, com $20\ \mu\text{s}$ de duração. Nas figuras 26a e 26b pode-se ver que o pulso retangular tem maior intensidade que os pulsos formatados, a amplitude do pulso Sine foi maior e que do Sinc e que o pulso com 32 pontos tem intensidade pouco maior do que os pulsos com 128 pontos. Uma explicação para maior intensidade dos pulsos com 32 pontos é a menor resolução temporal, que torna a forma do pulso com decaimento mais rápido.

FIGURA 26: Banda de excitação para pulsos com $20\ \mu\text{s}$ de duração, para pulsos retangular, Sine e Sinc com 32 (a) e 128 (b) pontos. As bandas de excitação foram calculadas com a transformadas de Fourier, utilizando o programa OriginPro[®].

Na figura 27 estão às bandas de excitação para pulsos de 90° com duração $20\ \mu\text{s}$, para pulsos retangulares e Reta-Sine 32 e 128 pontos. Pode-se ver na figura que a amplitude da banda central dos pulsos Reta-Sine (linhas azuis) são mais próximas a do pulso retangular do que no caso do pulso Sine (figura 26a). Também pode-se ver que a amplitude dos pulsos Reta-Sine com $\frac{3}{4}$ de amplitude máxima (figura 27a) são idênticos para pulsos gerados com 32 e 128 pontos. Já para pulsos com $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{4}$ de potência máxima, os pulsos com 32 pontos tem maior amplitude do que os pulsos com 128 pontos.

FIGURA 27: Banda de excitação para pulsos com duração 20 μ s da figura 24, para pulsos a) retangular, Reta-Sine com $\frac{3}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos, b) retangular, Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos e c) retangular, Reta-Sine com $\frac{1}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos.

Na figura 28 estão às bandas de excitação para os pulsos retangular e Reta-Sinc. Pode-se ver que a amplitude da banda central dos pulsos Reta-Sinc são mais próximas do pulso retangular do que no caso do pulso Reta-Sine (figura 27b). Também pode-se ver que a amplitude dos pulsos Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ de amplitude máxima (figura 28a) são mais intensos do que os pulsos gerados $\frac{1}{2}$ (28b) e $\frac{1}{4}$ (28c) de potência máxima. Em todos os pulsos Reta-Sinc os pulsos gerados com 32 pontos tiveram maior amplitude do que os pulsos com 128 pontos.

FIGURA 28: Banda de excitação para pulsos com duração 20 μ s da figura 24, para pulsos a) retangular, Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos, b) retangular, Reta-Sinc com $\frac{1}{2}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos e c) retangular, Reta-Sinc com $\frac{1}{4}$ em potência máxima e 32 e 128 pontos.

4.1.1 Avaliação dos pulsos formatados na redução do tempo morto

4.1.1.1 Avaliação sem amostra

Para a medida do tempo morto do equipamento foram realizadas, primeiramente, aquisições sem nenhuma amostra na sonda. Dessa maneira o único

sinal detectado é proveniente das imperfeições instrumentais, que geram sinal residual que interferem no tempo morto do aparelho.

Na figura 29 estão os sinais gerados nos primeiros 20 μs após o pulso para os vários tipos de pulsos com tempo de excitação apresentados na figura 25. Na figura 29a estão os sinais para os pulsos Sine e Sinc com 128 pontos e 32 pontos. Na figura pode-se ver que os sinais com 32 pontos tem um sinal residual bem menor do que os mesmos pulsos com 128 pontos. Os sinais residuais desaparecem em 10 e 12 μs , respectivamente.

Na figura 29b estão os sinais para um pulso retangular e um pulso Sinc com 32 pontos. Na figura pode-se ver que o pulso retangular gera uma oscilação que só desaparece em cerca de 15 μs . Já para o pulso formatado, Sinc 32 pontos, praticamente desaparece em 7 μs , que representa uma redução maior que 50% do tempo morto do espectrômetro, devido a sinais residuais.

Na figura 29c e 29e estão os sinais gerados pelos pulsos Reta-Sine e Reta-Sinc, com 128 pontos (c) e 32 pontos (e). Nessas figuras pode-se ver que a maioria dos pulsos com 128 pontos geram resíduos até 12 μs . A maior amplitude do ruído é observada para o pulso Reta-Sine (128 pontos). Nas figuras 29d e 29f estão a comparação entre o sinal gerado por pulsos retangulares e sinais gerado pelo pulso Reta-Sinc de 128 e 32 pontos, com apenas $\frac{1}{4}$ do pulso em potência máxima. Nessas figuras pode-se ver que em cerca de 10 μs a amplitude do sinal residual é mínima. Esses resultados demostram que os pulsos formatados podem ser uma ótima opção para a redução do tempo morto dos espectrômetros de RMN, sem que seja necessária qualquer mudança na eletrônica do sistema.

FIGURA 29: Sinais gerados pelo espectrômetro, sem amostra, nos primeiros 20 μs após o pulso para os vários tipos de pulsos e tempo de excitação apresentados na figura 25.

4.1.1.2 Avaliação com amostra

Os experimentos com amostras foram feitos para observar o tempo morto total ou efetivo, incluindo a resposta do pré-amplificador/receptor. Para isso fez-se experimento com farelo de soja, que contém principalmente proteínas e carboidratos (sólidos) e óleo (líquido). Previamente foi realizada a extração parcial do óleo com clorofórmio (CHCl_3), para facilitar a observação dos sinais do componente sólido. Dependendo do tempo morto do equipamento é possível observar tanto os sinais dos componentes sólidos, que decaem rapidamente (dezenas de microssegundos),

quanto do óleo (líquido), que tem um decaimento longo, de centenas de milissegundos.

Nas figuras 30a e 30b estão o FID, até 500 e 50 μ s, respectivamente, obtido com farelo de soja, para o pulso retangular, Sine 128 e Sinc 128 pontos. Nas figuras, principalmente na figura 30b, é possível visualizar que o FID obtido com o pulso retangular tem amplitude máxima em 24 μ s, indicando que esse é o tempo morto efetivo do sistema. Já com os pulsos formatados Sine e Sinc o tempo morto é menor. O pulso Sine gerou um tempo morto de apenas 12 μ s (figura 30b), que proporciona uma redução de 50% do tempo morto efetivo. Na figura pode-se também ver que no pulso Sine há um pequeno sinal com decaimento rápido até 15 μ s, que pode ser atribuído aos componentes sólidos. No entanto esse sinal do componente sólido está muito abaixo do esperado, certamente isso se deve a largura de banda do pulso Sine, que é muito pequena (ordem de 10 KHz) enquanto os sinais de sólidos tem largura de banda de mais de 50 KHz.

Nas figuras 30c e 30d estão os FID, até 500 e 50 μ s, respectivamente para os pulsos Reta-Sinc 128 e Reta-Sine 128, com $\frac{3}{4}$ (96:32) de potência máxima. Esses resultados são similares aos das figuras 30a e 30b, com o sinal do componente sólido bem mais intenso no FID gerado pelo pulso Reta-Sine. A desvantagem é que o sinal sem distorção começa em aproximadamente 13 μ s, mesmo assim, é 46% menor o tempo morto observado no FID gerado com um pulso retangular.

FIGURA 30: Sinais FID para a soja triturada utilizando os pulsos a) retangular, Sine e Sinc, b) retangular e Sine, c) retangular, Reta-Sine, Reta-Sinc e d) retangular e Reta-Sine.

Também foram avaliados os pulsos formatados na sequência de eco-sólido com dois pulsos de 90° separados por um tempo τ , sendo que para essas medidas o τ foi de $10 \mu\text{s}$. O segundo pulso tem um deslocamento de fase 90° em relação ao primeiro pulso. O eco-sólido é usado para recuperar parte do sinal de materiais sólido e o máximo da amplitude ocorre a 2τ do primeiro pulso, assim como no caso do eco de spin em líquidos. Em todas as sequências avaliadas o primeiro pulso foi um pulso retangular e o segundo pulso, foram os pulsos formatados.

Nas figuras 31a e 31b estão os sinais de eco-sólido de amostra de farelo de soja, nos primeiros $200 \mu\text{s}$ e $60 \mu\text{s}$, respectivamente. Como se pode ver nas figuras, todos os pulsos geraram um sinal de eco, que tem um sinal com decaimento rápido devido ao material sólido. No entanto, o eco sem distorções instrumentais ocorre em $10 \mu\text{s}$ quando se usa pulsos de refocalização formatados, contra $16 \mu\text{s}$ para o pulso retangular. Além disso, o sinal do componente sólido é mais intenso, quando se usa

um pulso de refocalização Sine (figura 31b), devido ao menor tempo morto proporcionado pelo pulso.

FIGURA 31: Sinais da amostra de farelo de soja com a sequência de eco-sólido ($90_x\text{-}\tau\text{-}90_y$), com $\tau=10\text{ }\mu\text{s}$, e os pulsos de refocalização a) retangular, Sine e Sinc até $200\text{ }\mu\text{s}$ e b) retangular e Sine até $60\text{ }\mu\text{s}$.

O que se conclui dessa parte do trabalho é que os pulsos formatados foram eficientes para redução do tempo morto do espectrômetro usando o ímã e sonda Maran, quando comparados com o pulso retangular, mesmo que a sonda desenvolvida para o espectrômetro seja de alto fator Q, justamente com esse intuito de analisar a eficiência dos pulsos em diferentes espectrômetros buscamos aplicar os pulsos no espectrômetro Bruker que possui uma sonda de baixo valor Q.

4.2 Experimentos com ímã e sonda (Bruker) acoplados ao console Apollo

Na figura 32 estão os tempos de duração dos pulsos de 90° para os diferentes pulsos retangular e formatados, Sinc, Sine, Reta-Sinc e Reta-Sine, utilizando ímã (0,5 T, 20 MHz pra ^1H) e sonda Bruker, console Apollo Tecmag e amplificador de potência de até 1000W, modelo AMT-3200-LB. Para a calibração do pulso foi utilizado uma amostra de azeite de oliva.

Como era de se esperar utilizando um amplificador de potência maior e bobina com menor volume, a duração do pulso de 90° caiu de $11\text{ }\mu\text{s}$ para $6.5\text{ }\mu\text{s}$ (figura 32). Os pulsos formatados com 32 pontos tiveram sempre melhor desempenho quando comparado com os pulsos com 128 pontos, e por isso os pulso com 128 pontos não foram mais testados.

Os pulsos Sine foram mais curtos do que os pulsos Sinc, assim como no caso da sonda Maran e tiveram uma duração de 10 μs e 20 μs , respectivamente.

Os pulsos Reta-Sine e Reta-Sinc com maior proporção da potência máxima (3/4) tiveram valores de 8 e 9 μs para pulsos de 90°, respectivamente. Os pulsos Reta-Sine e Reta-Sinc com 1/2 potência máxima tiveram pulsos em 9 e 11 μs , respectivamente, já os pulso Reta-Sine e Reta-Sinc com 1/4 de potência máxima foram de 9 e 13 μs , respectivamente. Ou seja, nos pulsos Reta-Sine a duração do pulso quase não variou com de amplitude máxima, ficando entre 8 e 9 μs . Já no pulso Reta-Sinc, o tempo de duração está inversamente relacionado ao tempo em que o pulso fica com potência máxima, variando de 9 a 13 μs .

FIGURA 32: Representação dos pulsos de 90° para os diferentes formatos de pulso.

Na figura 33 estão os primeiros 25 μs do sinal do aparelho sem nenhuma amostra contida na bobina. O sinal começou a ser digitalizados 1 μs após o pulso. Como se pode ver nesta sonda o sinal residual decai em um tempo bem menor, do que o Maran (figura 29) devido ao menor tempo morto dessa sonda. Também se pode ver nesta figura que os pulsos formatados têm menor amplitude do sinal residual do que o pulso retangular e dentre os pulsos formatados os que geraram menor sinal residual são os pulsos Sinc e Reta-Sinc com 1/2 da potência máxima.

FIGURA 33: Os primeiros 25 μs do sinal FID sem amostra na bobina, sendo esse sinal das distorções instrumental e é ideal para medir o tempo morto com diferentes pulsos.

Nas figuras 34a à 34c estão o *FID*, adquirido a partir de 3 μs , por 50 μs , obtido com amostra de araldite polimerizada, para o pulso retangular, Sine, Sinc, Reta-Sine e Reta-Sinc com 32 pontos. Nestas figuras pode-se ver que o tempo morto utilizando os pulsos formatados foram sempre menores do que o tempo morto com o pulso retangular, principalmente no sinal FID obtido com o pulso Reta-Sine 16-16 (figura 34b), para o pulso retangular o sinal de mais alta intensidade da amostra só surge em 6 μs , que provoca um tempo morto efetivo de 9 μs , pois o sinal foi adquirido a partir de 3 μs .

Utilizando os pulsos formatados Sine e Sinc o tempo morto é menor, porem perdeu um pouco em intensidade do sinal, este comportamento também foi observado quando se utiliza os pulsos Reta-Sinc (figura 34c).

O pulso formatado que apresentou melhor desempenho foi os pulsos Reta-Sine (figura 34b). É possível ver que o sinal do tempo morto efetivo para o pulso Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ em potência máxima foi de apenas 5 μs , e difere muito pouco em intensidade, comparando com o FID com o pulso retangular.

FIGURA 34: Sinais FID para o araldite polimerizado utilizando os pulsos a) retangular, Sine e Sinc, b) retangular, Reta-Sine, c) retangular, Reta-Sinc.

Também se avaliou o desempenho do espectrômetro com a sequência de eco-sólido, com a amostra de araldite polimerizado. Para essas medidas sempre o primeiro pulso foi o pulso retangular, um tau de $\tau = 10 \mu\text{s}$ após o pulso, o segundo pulso sendo retangular, Sine, Sinc, Reta-Sine ou Reta-Sinc. Nos resultados é possível visualizar que quando se utiliza os pulsos formatados proporcionou igual ou menor tempo morto efetivo. Na tabela 2 estão representados os pulsos que apresentaram menor tempo morto efetivo e que perderam pouca intensidade do sinal eco, todos comparando com o sinal adquirido com o pulso retangular.

Os pulsos Sine e Sinc tiveram uma diminuição no tempo morto efetivo (linhas 2 e 3 da tabela 2), mas perderam um pouco em intensidade do sinal, o pulsos Reta-Sine 24-08 (linha 3 da tabela 2) apresentou mesmo tempo morto efetivo que o pulso retangular, já o pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ de potência máxima foi o que apresentou melhor desempenho, dentre os pulsos formatados, pois apresentou um tempo morto de $7 \mu\text{s}$, perdendo pouca intensidade da magnetização.

TABELA 2: Representação do tempo morto efetivo e a intensidade para aquisição do sinal de eco-sólido com diferentes pulsos de refocalização.

Formato do Pulso	Tempo Morto Efetivo	Intensidade do ECO
RETANGULAR	$8 \mu\text{s}$	1
SINE 32	$7 \mu\text{s}$	0.93
SINC 32	$7 \mu\text{s}$	0.37
RETA-SINE 24-08	$9 \mu\text{s}$	0.67
RETA-SINC 24-08	$7 \mu\text{s}$	0.99

4.2.1 Aplicações dos pulsos formatados em materiais sólidos

Testou-se a eficiência dos pulsos formatados com duas distintas amostras sólidas como sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e blenda de amido com policaprolactona.

Na figura 35a está um espectro obtido da amostra de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com a sequência de eco-sólido, onde o segundo pulso foi um pulso formatado Reta-Sinc com $\frac{1}{2}$ da potência máxima (16-16). Na figura 35b está um espectro da literatura (33,34), obtido em um aparelho de RMN com sonda para amostras sólidas de 200 MHz e na figura 35c o sinal simulado. Os sinais experimentais e simulados são conhecidos como dubleto de Pake (33,34) e sua forma e largura são devido às interações dipolares entre os hidrogênios da molécula de água de hidratação, que estão imobilizadas na estrutura molecular. Como a interação dipolar é independente do campo magnético os espectros devem ser similares para qualquer campo. O que muda é que para alto campo tem-se uma melhor razão sinal ruído.

Pake (33) demonstrou que as larguras espectrais das separações nestes sinais podem ser usadas para calcular a distância entre os átomos de hidrogênios da molécula de água. Nas figuras pode-se medir um dubleto com 52,7 KHz, que equivale a $\frac{3}{2} R$ onde R é a constante de acoplamento dipolar. Também se pode medir a distância entre os dois ombros de menor intensidade ($3R$), dependendo da razão sinal ruído e do tempo de eco. Com o valor de R é possível calcular a distância intranuclear entre os dois hidrogênios, uma vez que $R = 1/r^3$, onde r é a distância intranuclear.

No espectro em 20 MHz os picos centrais do dubleto de Pake não são bem definidos, no entanto é possível medir a largura da banda central de cerca de 50 KHz, equivalente a $\frac{3}{2} R$. O sinal em $3R$ não é facilmente observado mesmo em aparelho de RMN em alto campo. Com este experimento determinou que a diferença de frequência entre os picos centrais (dubleto de Pake) tem 56,64 KHz, que proporciona um valor de $R = 37,76$ KHz. O sinal estreito em 0 Hz, na figura 35a é devido ao offset do aparelho, mas que pode ser suprimido com ciclagem de fase.

FIGURA 35: Dubleto de “Pake” experimental com ímã de 0.5 T com sequência de eco-sólido usado como segundo pulso Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ em potência máxima (a), experimental em alto campo (b) e simulado (c).

Outra aplicação dos pulsos foi na caracterização de polímeros, como por exemplo, misturas poliméricas usando amido de milho e policaprolactona (PCL), que são polímeros biodegradáveis que quando entram em contato com diversos tipos de micro-organismos se degradam rapidamente (35-37). Nos últimos anos tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que proporcionam menor impacto ambiental, mas que tem a desvantagem de seu elevado custo, comparado com polímeros convencionais. Para efeito de comparação o polietileno de baixa densidade (PEBD), que é utilizado nas embalagens, o preço gira em torno de 1 dólar o quilo, enquanto o quilo de um polímero biodegradável custa, entre 5 a 8 dólares (38).

Para uma solução da questão do alto custo desses materiais, fez crescer a necessidade de desenvolvimento de blends poliméricas entre dois ou mais materiais de baixo custo e que não são ligados covalentemente (39). O amido é matéria prima abundante que permite o desenvolvimento de produtos recicláveis, quando biodegradado ou incinerado ele libera CO_2 . Sendo assim prepararam-se misturas poliméricas usando o amido derivado do milho, como aditivo, em mistura com o polímero biodegradável policaprolactona (PCL), com o objetivo de se obter novos materiais que apresentassem uma maior velocidade de degradação. Foram produzidos diversos materiais contendo diferentes proporções de Amido/PCL (tabela 3).

TABELA 3: Proporções de amido e policaprolactona nas amostras analisadas.

Amostra	% de Amido	% de PCL
01	100	zero
02	75	25
03	50	50
04	25	75
05	zero	100

Buscando diferenciar as amostras apenas em função do decaimento do sinal, foi primeiramente realizado a aquisição do sinal FID dos materiais triturados. Para estimarmos uma possível correlação entre o sinal e a composição do material, foi adquirido o sinal FID com o pulso Reta-Sine 16-16 (figura 36). Na figura pode-se ver que os sinais apresentam um componente com decaimento muito rápido (até 25 μ s), característico do componente sólido do material, com forte acoplamento dipolar. Após esse tempo o sinal decai mais lentamente e é relativo à parte da amostra com maior mobilidade molecular. O sinal da amostra de PCL puro foi a que apresentou menor sinal da parte sólida em relação ao sinal da parte com maior mobilidade.

FIGURA 36: Sinais FID adquiridos com o pulso formatado Reta-Sine 16-16 de amostras formadas por diferentes proporções PCL/AMIDO.

Para analisar melhor os espectros da figura 36 foi feito o ajuste separado do sinal, um método de diferenciar os componentes com maior e menor rigidez molecular. O sinal até 40 μs foi ajustado com uma função gaussiana, visto que um sinal com decaimento nesse intervalo de tempo é próximo a uma gaussiana (1,38,39) e após o ajuste obtendo como resposta a área do sinal. Já para o sinal compreendido entre 41 à 1024 μs foi realizado um ajuste por uma função exponencial, pois o sinal com decaimento longo, característico dos componentes com alta mobilidade molecular apresentam um decaimento de uma função exponencial.

Na figura 37a estão plotado os valores da área do sinal em função da concentração de amido, como mencionado anteriormente, nesses primeiros 40 μs do sinal foi realizado um ajuste gaussiano dos sinais da figura 36. Na figura 37b estão plotado os valores do ajuste exponencial em função da concentração de amido para 41 μs até 1024 μs . Em ambas as figuras existem uma boa correlação entre a composição do material e o decaimento do sinal. Isso fica evidente,

principalmente até 50 % de PCL:amido pois após esta proporção o área do sinal variou pouco.

FIGURA 37: a) concentração de amido em função da área do sinal feito um ajuste gaussiano dos primeiros 40 μs do sinal FID com o pulso Reta-Sine 16-16 e b) concentração de amido em função ao ajuste exponencial do sinal FID com o pulso Reta-Sine 16-16 (de 41 μs à 1024 μs).

Visando obter uma melhor relação dos sinais de RMN em função da concentração de amido, foi submetidos às mesmas amostras para a aquisição do sinal de eco-sólido, como discutido anteriormente esta sequência refocaliza as interações dipolares, interações estas presente em materiais sólidos, para esta sequência utilizou-se o primeiro pulso retangular, após este primeiro pulso um tau de 5 μs , e o segundo pulso sendo Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima. Na figura 38, é possível perceber que quando maior for a concentração de amido na amostra, mais rapidamente o sinal decai.

FIGURA 38: Sinais eco-sólido adquiridos com o pulso formatado Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima 24-08 de amostras formadas por diferentes proporções PCL:AMIDO.

Os sinais de eco-sólido da figura 38 foram submetidos para tratamento, como dos sinais FID da figura 36, os primeiros 40 μs foi feito o ajuste gaussiano e 41 μs à 1024 μs um ajuste exponencial. Na figura 39a está plotado a concentração de amido em função da área do sinal, feito um ajuste gaussiano, como era de se esperar com a sequência de eco-sólido apresenta uma melhor coerência da área do sinal em função da concentração de amido, já na figura 39b está plotado a concentração de amido em função da resposta do ajuste exponencial.

FIGURA 39: a) concentração de amido em função da área do sinal feito um ajuste gaussiano dos primeiros 40 μs do sinal eco-sólido com o pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima e b) concentração de amido em função ao ajuste exponencial do sinal eco-sólido com o pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima (de 41 μs à 1024 μs).

Outra maneira (39) de tratamento dos sinais é utilizando a transformada de Fourier (TF) do sinal *FID* adquirido com o pulso Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ em potência máxima, que converte o para domínio de frequência, como é possível notar na figura 40, que à medida que vai aumentando a proporção do amido nas amostras, o sinal da transformada de Fourier adquiriu um alargamento na sua base, isto é proporcionado pelo fato da amostra apresentar um maior caráter de componentes com baixa mobilidade molecular, obtendo assim na media maiores domínios de frequência e alargando o sinal do espectro.

Esperava-se que a amostra contendo apenas amido (linha magenta) é que apresentaria um sinal mais largo, isto não ocorreu possivelmente pelo fato do decaimento do sinal se aproximar muito do decaimento da amostra com 75% de amido (linha verde), essa anomalia pode ser resolvida com a ciclagem de fase.

FIGURA 40: Transformada de Fourier do sinal FID, adquiridos para diferentes amostras de PCL/AMIDO.

O alargamento do espectro de ^1H é devido à forte interação dipolar magnética ^1H - ^1H , é possível afirmar que materiais como polímeros apresentam duas fases dinâmicas distintas, uma com interação dipolar mais forte (fase rígida - tempo de relaxação menor) e outra menos forte (fase móvel- tempo de relaxação maior).

Após esses experimentos iniciais, os pulsos foram usados para monitorar a reação de polimerização, na qual se pode acompanhar a conversão líquido-sólido. Atualmente essa medida tem sido feita com a análise do sinal FID, que detecta somente o desaparecimento dos componentes líquidos (41), com o uso da sequência eco-sólido com pulso formatado podemos acompanhar tanto o desaparecimento dos componentes líquidos quanto o aparecimento dos componentes sólidos.

Na figura 41a estão os sinais obtidos com a sequência de eco-sólido usando o segundo pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ em potência máxima durante uma reação de polimerização da resina epóxi, em função do tempo. Usou-se uma mistura comercial de Araldite[®] de cura rápida (10 min) com proporção de 1:1 entre a resina epóxi e o endurecedor de poliamidas.

Analisando os sinais da figura 41a é possível ver que no início da reação o sinal de RMN é longo, pois os reagentes estão na forma de uma mistura pouco viscosa. Com o tempo vai ocorrendo a polimerização da resina e com isso o material vai perdendo mobilidade (ficando mais rígido) assim o decaimento ocorre cada vez mais rápido, fato este proporcionado principalmente pela interação dipolar. Cabe aqui citar que amostra líquida ou de baixa viscosidade apresentam um sinal próximo de uma função Lorentziana e amostras sólidas ou de alta viscosidade o decaimento

do sinal se aproxima de uma função Gaussiana, basicamente esta diferença é proporcionada devido às amostras sólidas apresentarem maior numero de domínios, que alarga o sinal no domínio de frequência.

Na figura 41b estão os sinais de RMN no início da reação (linha preta), que foi adquirido 180s após misturar os dois componentes e na linha vermelha foi adquirido o sinal após cerca de 30 minutos. No sinal vermelho o decaimento rápido indica que o material já está bastante sólido e próximo ao ponto final de cura.

FIGURA 41: Sinais de RMN com a sequência de eco-sólido para a reação da polimerização da resina epóxi em função do tempo a) os primeiros 1639s e b) em 180s e 1635s.

A intensidade inicial do sinal FID pode ser usada para avaliarmos a velocidade da reação, conforme a figura 42, devido à polimerização da resina e consequente endurecimento, o sinal FID tende a decair mais rapidamente conforme a evolução da reação.

FIGURA 42: Gráfico da intensidade do sinal FID à medida que ocorre a reação.

Assim, com este método foi possível acompanhar a reação de polimerização do araldite (resina epóxi com uma diamina primária) que é uma reação de adição como mostra a figura 43. Futuramente realizaremos outras aquisições para a cinética desta reação, utilizando ciclo de fase e outra sequência de pulso.

FIGURA 43: Primeiro passo da reação de polimerização da resina epóxi.

4.2.2 Avaliação de sonda acoplada indutivamente para redução do tempo morto

Outra maneira que tem sido estudada para a redução do tempo morto é o uso de sonda com acoplamento indutivo. Esta técnica consiste na introdução de uma segunda bobina de ressonância, que acopla por efeito indutivo (40) com a bobina principal (figura 44).

FIGURA 44: Diagrama básico do circuito de ressonância acoplado por efeito indutivo.

A segunda bobina de ressonância age diminuindo o fator Q da bobina após o pulso, e devido a ela estar mais próxima à amostra a eficiência de excitação e detecção é maior, sendo assim foi desenvolvida uma bobina com frequência próxima a frequência de trabalho, como apresentado na figura 45.

FIGURA 45: Imagem da bobina de acoplamento à esquerda e a direita a imagem da posição para que ela se acople de maneira indutiva com a bobina principal.

Para a construção da segunda bobina de acoplamento foi utilizado um tubo de ensaio, um fio de cobre AWG 24 com 0,51 mm de diâmetro externo e 18 voltas, um capacitor de cerâmica de 12 pF, esta bobina apresentou uma frequência de ressonância próxima 20,25 MHz, e foi colocada no ímã como demonstrou a figura 45.

Com uma segunda bobina de acoplamento foi necessário realizar toda a otimização do pulso de 90° , o que levou a uma diminuição da duração do pulso retangular de 90° de $6.5 \mu s$ e para apenas $3.75 \mu s$. Na figura 46 estão os tempos mortos das sondas sem a bobina de acoplamento (linha preta) e com a bobina de

acoplamento (linha vermelha). Como pode ver não se observou uma diminuição do tempo morto com a bobina acoplada indutivamente. Uma possível explicação é que a sonda utilizada já tem um tempo morto muito pequeno ($11\mu\text{s}$) o que não permitiu que a sonda acoplada tivesse o efeito desejado.

FIGURA 46: Sinais do tempo morto para o pulso retangular, sem a segunda bobina de acoplamento (Preto) e com a bobina de acoplamento (Vermelho).

4.3 Experimentos com ímã e sonda (Bruker) acoplado ao console Specfit

Também se avaliou a eficiência dos pulsos formatados com o console *SpecFit* 1.0, desenvolvido no Brasil. No primeiro experimento utilizou-se o pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ de sua duração em potência máxima, com o amplificador da Tecmag[®] modelo AMT-3205 de até 300 W, que proporcionou um pulso de 90 graus com duração de $12\mu\text{s}$. Na figura 47a está o sinal da policaprolactona (PCL), utilizando a sequência de eco-sólido. Neste sinal pode-se ver um decaimento rápido e outro mais lento. Na figura 47b está a transformada de Fourier do sinal da figura 47a, na qual se pode ver que há um sinal fino, devido a componentes de alta mobilidade e outro largo devido ao material mais sólido.

FIGURA 47: Gráfico do a) Eco-sólido da amostra de PCL e b) sua transformada de Fourier.

Com este sistema specfit-ima Bruker também foi realizado o estudo da cinética de polimerização da resina epóxi. Primeiramente realizou-se o monitoramento da reação através da sequência de FID, com ciclo de fase, 0, 180, 90 e 270 para o pulso Reta-Sine com $\frac{1}{2}$ de sua duração em potência máxima e com o mesmo ciclo de fase no receptor. Na figura 48 estão plotados as intensidades do sinal FID após 12 μs e 60 μs. Nessa figura é possível visualizar que a partir de 180 s de mistura, que o sinal do FID (em 60 μs) decai mais rapidamente do que o sinal a 12 μs. Isso porque no tempo mais curto é possível ver os componentes mais rígidos. Após 1000 s os sinais quase não variam mais em intensidade.

FIGURA 48: Intensidade do sinal FID após 12 μs e 60 μs em função do tempo de reação.

Visando estudar mais detalhadamente a evolução da reação de polimerização do Araldite, foi realizada a aquisição dos sinais em função do tempo com a sequência de eco-sólido. Nesta sequência se utilizou o segundo pulso Reta-Sinc com $\frac{3}{4}$ de sua duração em potência máxima, e o primeiro pulso como sendo retangular, as fases tanto para excitação como para aquisição do sinal estão representados na tabela 4.

TABELA 4: Tabela para as fases dos pulsos de excitação e para aquisição do sinal de eco-sólido.

ϕ_{p1}	ϕ_{p2}	ϕ_{aq}
0	1	0
0	3	0
1	0	1
1	2	1
2	1	2
2	3	2
3	0	3
3	2	3

Na figura 49, está a intensidade do sinal de eco-sólido em função do tempo de reação. Nessa figura pode-se ver que entre 180s e 300s a intensidade possui um decaimento muito rápido, sendo este tempo muito próximo ao tempo de cura da resina especificada pelo fabricante, que é por volta de 10 minutos. Após este tempo o sinal sofre um decaimento mais lento, pois neste intervalo de tempo praticamente ocorreu toda a polimerização do material, e o pouco de reagente que restou não proporciona uma grande diferença na intensidade do sinal de eco-sólido.

FIGURA 49: Gráfico da intensidade do sinal de eco-sólido pela coordenada de reação do Araldite.

Como discutido anteriormente, o primeiro passo da reação da polimerização (Figura 43) é o processo que proporciona uma maior diferença na intensidade do sinal de RMN, neste passo reacional é gerado polímeros éter e que ao passar do tempo de reação vai ocorrendo a solidificação das substâncias, este polímero gerado nesta primeira etapa, proporcionam a formação de ligações cruzadas formando a cadeia polimérica, num processo de cura. A reação desta etapa é apresentada na figura 50, onde ocorre a polimerização da resina epóxi, e através da figura 49 e do esquema da reação figura 43 e 50 é possível afirmar que até 400 s este mecanismo ocorre levando a formação do polímero figura 51, que justamente sendo este o tempo de cura indicado pelo fabricante, e após este tempo a intensidade do sinal varia de forma mais lenta (44,45).

FIGURA 50: Esquema da sequência da reação de polimerização da resina epóxi.

Fonte: Referência (44,45).

FIGURA 51: Esquema do produto final da reação de polimerização da resina epóxi.

Fonte: Referência (44, 45).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidas e avaliadas algumas tecnologias para a redução do tempo morto de espectrômetros de Ressonância Magnética Nuclear do domínio do tempo (RMN-DT). Dentre elas está o uso de pulsos formatados convencionais Sine e Sinc, que também serviram como base para o desenvolvimento de dois novos pulsos formatados, o Reta-Sine e Reta-Sinc. A eficiência desses pulsos foi comprovada em diversas amostras heterogêneas (sólido-líquido) e sólidas como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, farelo de soja, polímeros amido e Policaprolactona. Esses pulsos também se mostraram eficientes para monitorar reações de polimerização da resina epóxi com poliamida (Araldite®). Com esses pulsos foi possível reduzir o tempo morto de espectrômetro de 23MHz 23 μs para 14 μs e de 20 Mhz de 9 para 6 μs .

Os pulsos formatados também se mostraram eficientes para redução do tempo morto na sequência de eco-sólido. Nesta sequência o pulso Reta-Sinc com 75% de sua duração foi o mais eficiente. Isto ficou evidente principalmente quando utilizou este método para o monitoramento da cinética de reação de polimerização da resina epóxi Araldite®.

Concluiu-se também que uso de bobina com acoplamento indutivo não proporcionou redução no tempo morto do espectrômetro de RMN-DT.

Por fim, os objetivos propostos por este trabalho foram alcançados, pois os pulsos formatados reduziram significativamente o tempo morto de espectrômetro de RMN-DT, sem acessórios ou custo financeiro. Além do mais essas sequências podem ser usadas em qualquer espectrômetro moderno.

REFERÊNCIAS

- (1) GERALDES, C. F. G. C.; GIL, V. M. S. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 1012 p.
- (2) HORE, P. J. **Nuclear magnetic resonance**. Oxford: Oxford University, 1995. v. 32.
- (3) GONSALVES, A. R.; MELO, T. P. **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**. Coimbra: Universidade de Coimbra, 2007. 216 p.
- (4) BERNSTEIN, M. A.; KING, K. F.; ZHOU, X. J. **Handbook of MRI pulse sequences**. Amsterdam: Academic Press, 2004. p. 35-66.
- (5) BERNSTEIN, M. A.; KING, K. F.; ZHOU, X. J. **Handbook of MRI pulse sequences**. Amsterdam: Academic Press, 2004. p. 67-95.
- (6) NATIONAL HIGH MAGNETIC FIELD LABORATORY. **Right and left hand rules**. 2014. Disponível em :
<<http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/java/handrules/index.html>>. Acesso em : 15 fev. 2015.
- (7) CLARIDGE, T. D. W. **High-Resolution NMR techniques in organic chemistry**. 2^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. v. 27. 377 p.
- (8) KEELER, J. **Understanding NMR spectroscopy**. 2^a ed. New York: Wiley, 2010. 501 p.
- (9) BERNSTEIN, M. A.; KING, K. F.; ZHOU, X. J. **Handbook of MRI Pulse Sequences**. Amsterdam: Academic Press, 2004. p. 177-212.
- (10) COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D.; SOUZA, A. A.; AZEREDO, R. B. V.; LIMA, A. A.; CERIONI, L. M.; OSÁN, T. M.; PUSIOL, D. J. Why is inline NMR rarely used as industrial sensor? Challenges and opportunities. **Chemical Engineering & Technology**, v. 37, p.191, 2014.
- (11) DUYNHOVEN, J. V.; VODA, A.; WITEK, M.; AS, H. V. Time-Domain NMR applied to food products. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 69, p.117, 2009.

- (12) CABEÇA, L. F.; MARCONCINI, L. V.; MAMBRINI, G. P.; AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A. Monitoring the transesterification reaction used in biodiesel production, with a low cost unilateral nuclear magnetic resonance sensor. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 2696, 2011.
- (13) LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; CUCINELLI NETO, R. P.; TAVARES, M. I. B. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros- Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 5, p. 486, 2012.
- (14) SILVA, M. A.; TAVARES, M. I. B.; NASCIMENTO, S. A. M.; RODRIGUES, E. J. R. Caracterização de nanocompósitos de poliuretano/montmorilonita organofísica por RMN de baixo campo. **Polímeros- Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 5, p. 481, 2012.
- (15) LUETKMEYER, L. **Preparação de compósitos de HIPS/resíduo de serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido**. 2008. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- (16) ROCHA, G. **Determinação do teor de biodiesel no petrodiesel através da RMN em baixo campo, aliada a calibração multivariada**. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Setor de Ciências Exatas - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- (17) PRESTES, R. A.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNG, E. H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution NMR method to analyse oil quality on intact oil seeds. **Analytica Chimica Acta**. v. 596, p. 325, 2007.
- (18) CORRÊA, C. C. **Análise da qualidade de carne bovina por Ressonância Magnética Nuclear em baixa resolução**. 2007. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- (19) RUTLEDGE, D. N. Low resolution pulsed nuclear magnetic resonance in agro-food industry. **Journal de Chimie Physique et de Physique Chimie Biologique**, v. 89, p. 273, 1992.
- (20) LATORRACA, G. A.; DUNN, K. J.; WEBBER, P. R.; CARLSON, R. M. Low-field NMR determinations of the properties of heavy oils and water-in-oil emulsions. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5, p. 659, 1998.

- (21) AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; ENGELSBERG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, v.72, p. 2401, 2000.
- (21) SANTOS, P. M.; CORRÊA, C. C.; FORATO, L. A.; TULLIO, R. R.; CRUZ, G. M.; COLNAGO, L. A. A fast and non-destructive method to discriminate beef samples using TD-NMR. **Food Control**, v.38, p. 204, 2014.
- (22) ALVES, J. **Aplicação de técnicas de RMN em solução ao estudo de sistemas químicos e biológicos**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
- (23) SÝKORA, S. **Suppression of receiver recovery time in NMR**. 2008. Disponível em <http://www.ebyte.it/library/docs/nmr07/NMR_DeadTimeTrick.html>. Acesso em: 01 mar. 2015.
- (24) HOULT, D. I. Fast recovery, high sensitivity NMR probe and preamplifier for low frequencies. **Review of Scientific Instruments**, v. 50, p. 193, 1979.
- (25) TABUCHI, Y.; NEGORO, M.; TAKEDA, K.; KITAGAWA, M. Total compensation of pulse transients inside a resonator. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 204, p. 327, 2010.
- (26) Li, G. Y.; XIA, X. J.; XIE, H. B.; LIU, Y. A novel probe design for pulsed nitrogen-14 nuclear quadrupole resonance spectrometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, p. 704, 1996.
- (27) RUDAKOV, T.N.; FEDOTOV, A. V.; BELYAKOV, A.V.; MIKHAL, V.T. Suppression of transient processes in the oscillatory circuit of the NQR spectrometer. **Instruments and Experimental Techniques**, v. 43, n. 1, p. 78, 2000.
- 28) PESHLOVSKY, A. A.; FORQUEZ, L.; CERIONI, L.; PUSIOL, D. J. RF probe recovery time reduction with a novel active ringing suppression circuit. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 177, p. 67, 2005.
- (29) MISPELTER, J.; LUPU, M.; BRIGUET, A. **NMR probeheads for biophysical and biomedical experiments: theoretical principles and practical guidelines**. London: Imperial College, 2006. p. 593.
- (30) MAUS, A.; HERTLEIN, C.; SAALWÄCHTER. A robust proton NMR method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, p. 1150, 2006.

- (31) ASAKURA, T.; ANDO, I. **Solid state NMR of polymers**: studies in physical and theoretical chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1998. 987 p.
- (32) ZHANG, S.; MEHRING, M. A modified Godman-Shen NMR pulse sequence. **Chemical Physics Letters**. v. 160, n. 5, p. 644, 1989.
- (33) PAKE, G.E.; Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structure of the proton line. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 4, p. 327, 1948.
- (34) FACEY, G. **Proton spin pairs**. Disponível em <<http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com.br/2008/10/proton-spin-pairs.html>> Acesso em: 29 set. 2014.
- (35) CHIELLINI, E.; SOLARO, R. **Biodegradable**: polymers and plastics. New York: Kluwer Academic, 2003. p. 8.
- (36) VAIDYA, U. R.; BHATTACHARYA, M.; ZHANG, D. Effect of processing conditions on the dynamic mechanical properties of starch and anhydride functional polymer blend. **Polymer**, v.36, p. 1179, 1995.
- (37) HUANG, J. C.; SHETTY, A. S.; WANG, M. S. Biodegradable plastics : A review. **Advances in Polymer Technology**, v. 10, p. 23, 1990.
- (38) RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. **Polymer- Plastics Technology and Engineerind**, v. 34, p. 41, 1995.
- (39) SREBENKOSKA, V.; GACEVA, G. B.; AVELLA, M.; ERICCO, M. E.; GENTILE, G. Utilization of recycled polypropylene for production of eco-composites. **Polymer- Plastics Technology and Engineering**, v. 48, p. 1113, 2009.
- (40) BEZERRA, W. S. **Dinâmica molecular e formação de domínio em copolímeros em bloco estudados por RMN de alta e baixa resolução**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- (41) KRETSCHMER, A.; DRAKE, R.; NEIDHOEFER, M.; WILHELM, M. Quantification of composition and domain sizes of industrial poly(phthalamide)/poly(dimethylsiloxane) block copolymers using different ^1H solid state NMR methods. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**. v. 22, p. 204, 2002.
- (42) JACQUINOT, J. F.; SAKELLARIOU, D. NMR signal detection using inductive coupling: Applications to rotating microcoils. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 38A, p. 33, 2011.

- (43) VENÂNCIO, T.; COLNAGO, L. A. Simultaneous measurements of T_1 and T_2 during fast polymerization reaction using continuous wave-free precession NMR method. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 50, p. 534, 2012.
- (44) VENÂNCIO, T. **Novas aplicações da precessão livre em onda continua em ressonância magnética nuclear de baixa e alta resolução**. 2006. 176 f. Tese (Doutorado em Físico- Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- (45) Maring Epoxy Resins.; Disponível em <<http://pslc.ws/macrog/eposyn.htm>>. Acesso em: 01 agosto. 2015.