

CAPÍTULO 6

CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR²: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Michelle Félix de Andrade
Viviane Fonseca Caetano
Ivo Diego de Lima Silva
Lhaira Souza Barreto
Mariana Alves Henrique
Grazielle R. de Cerqueira
Glória Maria Vinhas
Yêda Medeiros Bastos de Almeida

RESUMO

A técnica espectroscópica de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma ferramenta importante para a análise de materiais poliméricos, pois, a partir dela, consegue-se obter informações sobre as estruturas químicas dessas macromoléculas e identificar seus aditivos. Essa técnica também pode auxiliar na identificação de novos grupos químicos, gerados durante a degradação dos polímeros e correlacionar essas alterações com as perdas das principais propriedades físicas e químicas desses materiais. Na espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), ocorre a aplicação de um campo magnético sobre uma amostra. Será medida, então, a energia liberada pelo núcleo de um átomo que possibilitará a identificação da estrutura de um composto. Além disso, a RMN pode fornecer informações sobre conformação das moléculas, propriedades estruturais e dinâmicas das moléculas em relação a suas alterações químicas, parâmetros de relaxamento e determinação da pureza, entre outros.

PALAVRAS-CHAVE: RMN. Polímeros. ¹H. ¹³C.

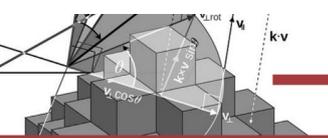
1. INTRODUÇÃO

A teoria da Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi desenvolvida por W. Pauli em 1924, indicando que certos núcleos atômicos poderiam possuir certas propriedades de spin e momento magnético, fazendo com que seus níveis de energia fossem identificados a partir da imposição de um campo magnético (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Em 1945, Purcel, Torrey e Pound da Universidade de Harvard e Block, Hansen e Packard da Universidade de Stanford, realizaram os primeiros estudos de ressonância magnética nuclear sobre a matéria (CANEVAROLO JR., 2003).

Em 1953, surgiu o primeiro equipamento comercial para aplicação da técnica de RMN, utilizava-se ímãs permanentes ou eletroímãs, com campos de 1,41, 1,87, 2,20 ou 2,35 T, o que

² Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, UFPE.



corresponde a frequências de 60, 80, 90 ou 100 MHz para ressonância de hidrogênio (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

Foi observado, nos cinco anos seguintes da sua descoberta, que a absorção das radiofrequências (RF) pelo núcleo a partir de um campo magnético impunha influências sobre o ambiente molecular. Logo, essa influência estaria relacionada com a estrutura molecular (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O uso da ressonância magnética nuclear veio como uma alternativa para fornecer informações sobre a conformação das moléculas, propriedades estruturais e dinâmicas das moléculas em relação a suas alterações químicas e parâmetros de relaxamento. Pode ser aplicado para determinação da pureza, rendimento percentual enantiomérico, razão isotópica, uso em materiais sintéticos e na química de produtos naturais (SINGH; BLUMICH, 2016), estudos biomoleculares, imagiologia médica, testes em novos materiais, análise de poços geológicos (BLUMICH, 2016).

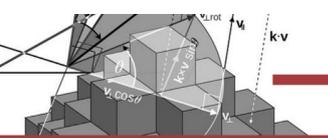
A espectroscopia de RMN é uma técnica bastante poderosa e não invasiva que fornece dados em nível molecular (YANG *et al.*, 2016). Consiste na aplicação de um campo magnético intenso sobre o núcleo de uma amostra que irá favorecer mudanças entre os níveis energéticos correspondentes a partir das diferentes orientações do spin nuclear. Desse modo, o requisito básico para a utilização de um equipamento de RMN é a aplicação de um campo magnético forte e homogêneo sobre uma amostra (GONSALVES; MELO; PINHO, 2007).

O espectro de RMN surge em função da intensidade de absorção, ou emissão, em relação à frequência. Para isso, são utilizadas baixas frequências, na faixa de 10 a 800 MHz, que correspondem a comprimentos de onda na faixa de 30 m a 40 cm (KEELER, 2009).

Um equipamento de ressonância nuclear que opera no modo de varredura contínua é constituído por: unidade de controle, imã (eletroímã ou imã permanente), bobina de transmissão e bobina de varredura. Essas bobinas servem como antenas de radiofrequências (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

São feitas medidas em relação ao deslocamento químico, tempo de relaxação da rede de spins (T1) e tempo de relaxação spin-spin (T2). O tetrametilsilano (TMS) é geralmente utilizado como amostra padrão (YANG *et al.*, 2016) para baixas temperatura e o hexametildisiloxano (HMDS) para uso em altas temperaturas (CANEVAROLO JR., 2003).

A escolha do TMS como amostra padrão se deve ao fato do composto possuir prótons idênticos, sendo sua constante de blindagem maior que grande parte dos outros prótons.



Originando, assim, um pico único, estreito para altos campos aplicados e isolado dos outros compostos. Sendo ainda inerte, solúvel na maioria dos solventes orgânicos e de remoção fácil das amostras (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A amostra, geralmente uma solução em solvente deuterado, é colocada em um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro, e acondicionada em um porta amostra (probe). Ficam situadas próximo ao probe as bobinas transmissoras e receptoras. É adicionado sobre o tubo ar comprimido que provocará rotação em torno do eixo vertical (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

Os solventes não podem apresentar picos de ressonância na região espectral de interesse. O solvente deuterado apresenta sinal de frequência do deutério em uma região que não interfere na medida do sinal (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Desse modo, foi elaborada uma breve revisão sobre a técnica de RMN e a sua aplicação direta para os materiais poliméricos como uma técnica espectroscópica de elevada importância para essa classe de materiais.

2. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

A aplicação de um campo faz com que ocorra o alinhamento dos núcleos atômicos em direção a este campo, ocorre então, absorção de energia e mudança na orientação dos spins em relação ao campo aplicado (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Desse modo, esta técnica aproveita-se de a propriedade de certos núcleos apresentarem momentos magnéticos não nulos e, conseqüentemente, spins (CANEVAROLO JR., 2003). Qualquer núcleo atômico que possua número de massa (A) ímpar ou número atômico (Z) ímpar, ou ambos, possuirá um momento angular de spin e um momento magnético (PAVIA *et al.*, 2010), ou seja (CANEVAROLO JR., 2003):

- Se A e Z são pares, $I = 0$;
- Se A é ímpar e Z ímpar ou par, $I = 1/2, 3/2, 5/2, \text{ etc}$;
- Se A é par e Z ímpar, $I = 1, 2, 3, \text{ etc}$.

Os núcleos que possuem spin têm momento angular p , e a componente máxima observável do momento angular é quantizada e precisa ser um número inteiro ou semi-inteiro, múltiplo de $h/2\pi$, sendo h a constante de Planck (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

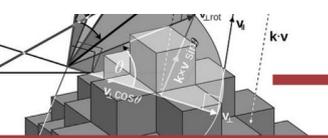
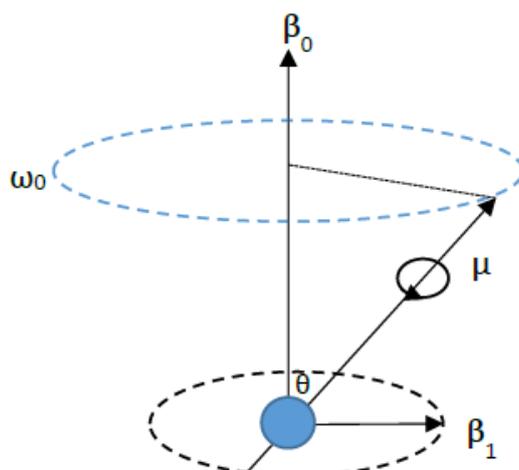


Figura 1: Momento magnético nuclear (μ) na presença de um campo magnético (B_0).



Fonte: (CANEVAROLO JR., 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A carga de magnetização, a partir da aplicação de um campo magnético, é a soma das magnetizações dos spins individuais. Quando aplicada, essa carga de magnetização irá se alinhar com o campo estático e, permanecerá, até que ocorra alguma perturbação do sistema. A magnetização será gerada pelo spin nuclear, e seu comportamento será idêntico a um giroscópio em um campo gravitacional (SANDERS; HUNTER, 2007).

Devido a esse efeito giroscópico, quando aplicada uma força no eixo de rotação, o movimento irá ocorrer perpendicular ao plano, movendo-se em trajetória circular. Ou seja, o movimento rotacional da partícula precessa em torno do vetor do campo B_0 aplicado. A velocidade angular ω , é dada por (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009):

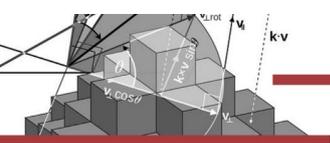
$$\omega = \gamma B_0 \quad (3)$$

Onde ω é dado em radianos/segundo.

A velocidade angular pode ser convertida em frequência de precessão, ν_0 , chamada de frequência de Larmor, logo (PAVIA *et al.*, 2010):

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (4)$$

Sendo assim, quando a frequência do componente do campo elétrico oscilatório da radiação que está entrando for igual ou equivalente à frequência do campo elétrico gerado pelo núcleo que está precessando, pode ocorrer acoplamento, podendo ocorrer transferência de energia da radiação para o núcleo, favorecendo uma mudança de spin. Quando ocorre está



situação, diz que o núcleo entra em ressonância com a onda eletromagnética incidente. Logo, a ressonância ocorre quando $v=w$ (PAVIA *et al.*, 2010).

2.1 Densidades populacionais dos spins

Ao expor um núcleo a uma radiação de frequência adequada, ocorrerá absorção se houver algum excesso de núcleos em um estado de baixa energia que está presente em um campo magnético intenso (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Esse excesso populacional dos spins presentes no núcleo é o que faz com que ocorra ressonância. Caso as populações dos estados mais altos e mais baixos forem iguais, haverá diminuição do sinal aproximando-o do zero, é o que se chama saturação. Essa saturação ocorre caso as radiofrequências emitidas sejam muito altas (PAVIA *et al.*, 2010).

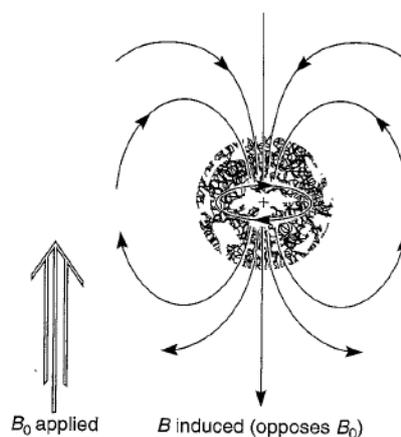
Logo, para que esse fenômeno não ocorra, a velocidade de relaxação dos núcleos excitados para o estado de menor energia deve ser tão grande ou maior do que a velocidade na qual absorvem a energia das radiofrequências (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Se a frequência for aumentada, aumentará também a energia entre os dois estados, favorecendo o excesso populacional (PAVIA *et al.*, 2010).

Sendo assim, o aumento da frequência possibilita aos núcleos sofrerem transições mais rápidas, aumentando, desse modo, os sinais da ressonância (PAVIA *et al.*, 2010).

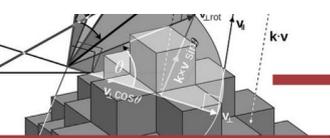
2.2 Blindagem e deslocamento químico

Os elétrons que estão ligados aos prótons produzem um campo elétrico secundário, chamada de corrente diamagnética local, essa corrente faz com que o núcleo fique sobre um efeito de campo resultante menor, blindando o núcleo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; PAVIA *et al.*, 2010), o comportamento da blindagem pode ser observado na Figura 2.

Figura 2: Blindagem do núcleo causado pela circulação de elétrons de valência.



Fonte: (PAVIA *et al.*, 2010).



A blindagem do núcleo está relacionada a densidade eletrônica ao seu redor, e essa densidade influencia a força do campo magnético aplicado. O campo induzido será maior, quanto maior for a densidade eletrônica do núcleo. Como cada próton está em um ambiente químico diferente, a frequência de ressonância também será diferente (PAVIA *et al.*, 2010).

Essa diferença na ressonância dos núcleos ocorre porque os prótons de uma molécula estão com elétrons a sua volta, além disso, estão em ambientes eletrônicos (magnéticos) distintos em relação aos outros (PAVIA *et al.*, 2010).

Com isso, a medida da variação relativa da frequência de ressonância de uma amostra em comparação a uma outra amostra de referência é chamada de deslocamento químico (δ) (YANG *et al.*, 2016).

$$\delta = \left(\frac{\nu_{amostra} - \nu_{referência}}{\text{frequência do espectrômetro (Hz)}} \right) \times 10^6 [ppm] \quad (5)$$

A magnitude da mudança química é muito baixa, sendo, portanto, a sua unidade feita em parte por milhão (ppm) (YANG *et al.*, 2016), e por isso, o resultado do deslocamento químico é multiplicado por 10⁶ (KEELER, 2009).

Durante a aplicação de uma frequência constante ν_0 , nem todos os núcleos do mesmo tipo irão indicar ressonância com o campo magnético B_0 . O deslocamento químico, com isso, age blindando o núcleo pelos elétrons no campo aplicado (CANEVAROLO JR., 2003).

O deslocamento químico também é utilizado para identificar grupos funcionais e determinar os seus arranjos estruturais. Sendo possível essa identificação a partir da correlação entre a estrutura e o deslocamento. Na estão ilustrados alguns exemplos de grupos funcionais nas regiões em que surgem as suas bandas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

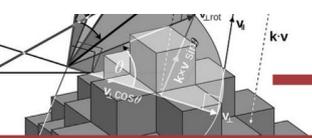


Tabela 1: Deslocamento químico aproximado para metila, metileno e metino.

Estrutura	δ , ppm		
	M = CH ₃	M = CH ₂	M = C _H
Substituintes α alifáticos			
M-Cl	3,0	3,5	4,0
M-Br	2,7	3,4	4,1
M-NO ₂	4,3	4,4	4,6
M-OH (ou OR)	3,2	3,4	3,6
M-O - C ₆ H ₅	3,8	4,0	4,6
M-OC(=O)R	3,6	4,1	5,0
M-C=C	1,6	1,9	-
M-C \equiv C	1,7	2,2	2,8
M-C(=O)H	2,2	2,4	-
M-C(=O)R	2,1	2,4	2,6
M-C(=O)C ₆ H ₅	2,4	2,7	3,4
M-C(=O)OR	2,2	2,2	2,5
M-C ₆ H ₅	2,2	2,6	2,8
Substituintes β alifáticos			
M-C-Cl	1,5	1,8	2,0
M-C-Br	1,8	1,8	1,9
M-C-NO ₂	1,6	2,1	2,5
M-C-OH (ou OR)	1,2	1,5	1,8
M-C-OC(=O)R	1,3	1,6	1,8
M-C-C(=O)H	1,1	1,7	-
M-C-C(=O)R	1,1	1,6	2,0
M-C-C(=O)OR	1,1	1,7	1,9
M-C-C ₆ H ₅	1,1	1,6	1,8

Fonte: (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

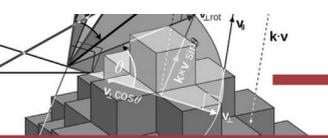
a. RMN 1H

Nas medidas realizadas por RMN de 1H a área do sinal de um espectro é diretamente proporcional ao número do hidrogênio presentes no composto que conseguirão absorver energia na radiofrequência do sinal (SANTOS; COLNAGO, 2013).

A RMN de prótons é bastante utilizada para identificação estrutural de moléculas orgânicas, organometálicas e bioquímicas, além de ser aplicado para quantificação de espécies (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A aplicação da RMN 1H apresentam características que o fazem ser uma análise interessante, quais sejam (CANEVAROLO JR., 2003):

1. Fácil obtenção de análises quantitativas;
2. Análise rápida;
3. Alta sensibilidade, sendo por isso, muito aplicada em biopolímeros;
4. O acoplamento escalar 1H-1H favorece a interpretação dos resultados;
5. OH e NH que não são observados em 13C, são em 1H;
6. Os prótons olefínicos que surgem na faixa entre 4,8 e 6,8 ppm se diferenciam da região dos aromáticos (6,8 a 8,0 ppm), fato que não ocorre no 13C.

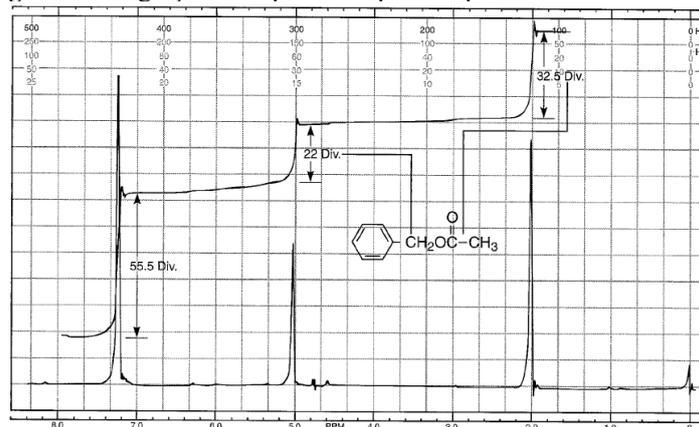


No entanto, a RMN ^1H apresenta uma desvantagem que é a sua pequena faixa de deslocamento químico na ordem de 10 ppm (CANEVAROLO JR., 2003), o que pode provocar a sobreposição de picos nessa faixa (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Como mencionado anteriormente, a característica principal de um espectro de RMN de prótons é a sua proporcionalidade entre a área do pico e a quantidade de núcleos que favoreceram a formação do pico. É justamente essa proporcionalidade que favorece uma análise quantitativa dos constituintes de determinada amostra. Desse modo, consegue-se determinar grupos funcionais e a quantidade exata de hidrogênios presentes em um composto (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

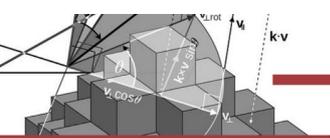
No RMN de prótons (^1H) a integração da área dos picos dará uma proporção do número de prótons presentes no grupo funcional (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013). Na Figura 3 está presente o espectro de prótons do acetato de benzila e suas respectivas integrais.

Figura 3: Integração do espectro de prótons para o acetato de benzila.



Fonte: (PAVIA *et al.*, 2015).

A altura da linha da integral oferece informações relativas sobre o tipo de hidrogênio. Observando os valores: 55,5 para a primeira integral, 22 para a segunda e 32,5 para a terceira. Dividindo todos os valores pela menor razão da integral com a razão 2,52:1,00:1,48, multiplicando por 2 obterá um valor inteiro que corresponde à 5:2:3. Com isso, ficará observado 5 prótons para a primeira integral referindo-se aos prótons dos anéis aromáticos. Em 2,0 ppm refere-se à três prótons da metila e em 5,0 ppm relaciona-se com os prótons benzila (PAVIA *et al.*, 2010).



2.4. RMN 13C

A RMN de carbono-13 foi desenvolvida em 1957, mas, em 1970 com o surgimento de equipamentos sensíveis para a medida de núcleos de ^{13}C sua aplicação foi intensificada (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Grande parte dos estudos sobre polímeros utilizam esta técnica para determinação da taticidade em homopolímeros, regiorregularidade, determinação das sequências em copolímeros e terpolímeros, cálculo das razões de reatividade e determinação de mecanismos de reação (CANEVAROLO JR., 2003).

Do espectro de ^{13}C pode-se ainda retirar informações sobre o número de carbonos não equivalentes, e também identificar quais os tipos de átomos de carbono presentes em um composto, por exemplo: metila, metileno, aromático, carbonila (PAVIA *et al.*, 2010).

A espectroscopia de RMN utilizando ^{13}C apresenta uma desvantagem no seu uso, que está relacionado com a presença do isótopo ^{13}C na natureza, que chega, apenas, a 1,1 %, acarretando menor sensibilidade deste núcleo. O ^{12}C está presente em 98,9% dos compostos de carbono, porém é magneticamente inerte (MACEDO JR., 2007), e com isso, inativo em RMN (PAVIA *et al.*, 2010).

A utilização da RMN ^{13}C foi sendo possível devido a uma melhoria na qualidade do sinal devido à imãs de alta intensidade e aplicações de novas ferramentas, como o uso de instrumentos com transformada de Fourier (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Com a RMN ^{13}C pode-se obter informações sobre o esqueleto da molécula, e como a faixa de deslocamento químico é na faixa de 200 ppm, ocorrerá menos sobreposições no espectro. Para átomos de carbono em compostos com massa molar entre 200 a 400 consegue-se observar ressonâncias individuais para cada átomo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Um parâmetro importante para o espectro ^{13}C é o deslocamento químico que surge numa faixa entre 0 a 220 ppm. Como essa faixa é muito extensa, os átomos de carbono não equivalentes vão gerar um único pico com deslocamentos distintos, sem que ocorra sobreposição (PAVIA *et al.*, 2010). A Figura 4 mostra os deslocamentos típicos para o espectro ^{13}C .

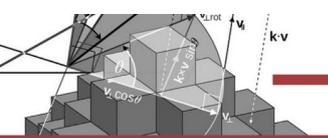
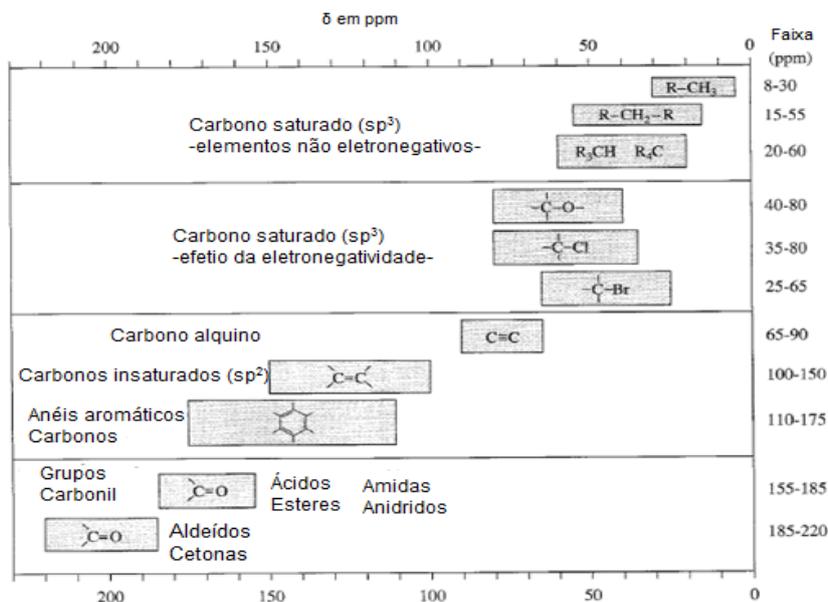


Figura 4: Deslocamentos químicos típicos para o ^{13}C .



Fonte: (PAVIA *et al.*, 2010).

De acordo com o gráfico de correlação, no campo mais alto (8 a 60 ppm) estão presentes os átomos de carbono saturado, em seguida estão os átomos eletronegativos (40 a 80 ppm). Entre 100 a 175 ppm estão os átomos de carbono em anel aromático e alcenos, e entre 155 e 220 ppm estão os átomos de carbono de carbonila (PAVIA *et al.*, 2010).

3. REVISÃO DA LITERATURA SOBRE APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RMN EM MATERIAIS POLIMÉRICOS.

A utilização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear será exemplificada, a seguir, a partir de pesquisas que utilizaram desta técnica em diversas aplicações.

Choothong e colaboradores (2017) observaram a efeito da brominação na borracha natural e analisaram seus sinais por RMN ^1H e ^{13}C . A brominação da borracha natural (BrDPNR) foi realizada com adição do N-bromosucinamida (NBS). Foram preparados filmes por casting a partir do látex. Em seguida, foram cortados em pedaços pequenos, dissolvidos em clorofórmio, adicionado o NBS agitado em temperatura de 303 K. Por fim, a amostra foi lavada e deixada secar sobre temperatura e pressão. Para o RMN ^{13}C foi utilizada uma frequência de 100 MHz e tempo de relaxação de 3,68 s. Para o RMN ^1H foi utilizado uma frequência de 399,65 MHz e tempo de relaxação de 4,24 s. Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C para a borracha natural e borracha brominada (BrDPNR) podem ser observadas na Figura 5 e Figura 6.

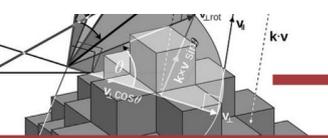
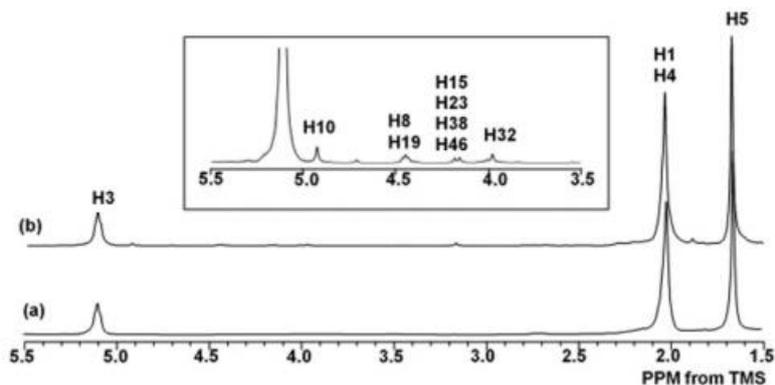
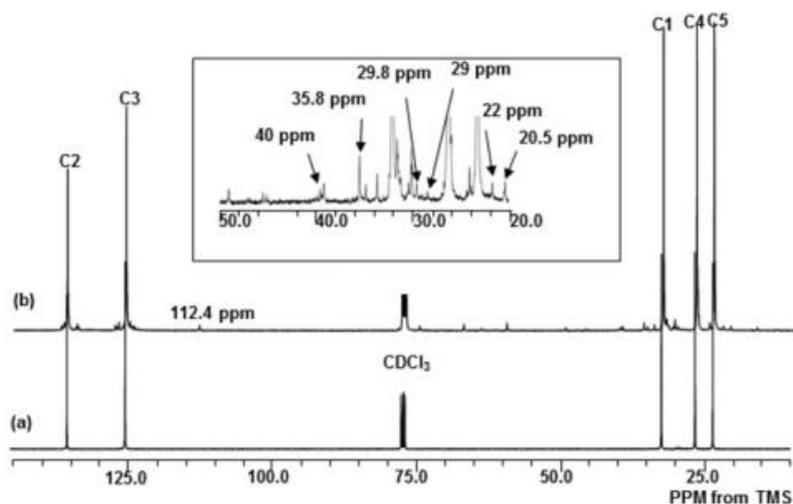


Figura 5: Espectro de RMN ¹H da (a) borracha natural e (b) BrDPNR.



Fonte: (CHOOHONG *et al.*, 2017).

Figura 6: Espectro de RMN ¹³C da (a) borracha natural e (b) BrDPNR.

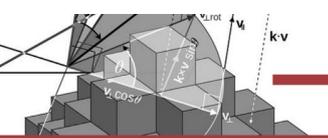


Fonte: (CHOOHONG *et al.*, 2017).

A partir do espectro ¹H s três maiores picos estão relacionados com metil (H5), metileno (H1 e H4) e metina (H3). Após brominação surgiram pequenos sinais em 4,92 ppm (metileno insaturado), 3,98 ppm (metileno), 4,16 e 1,44 relacionado a metina.

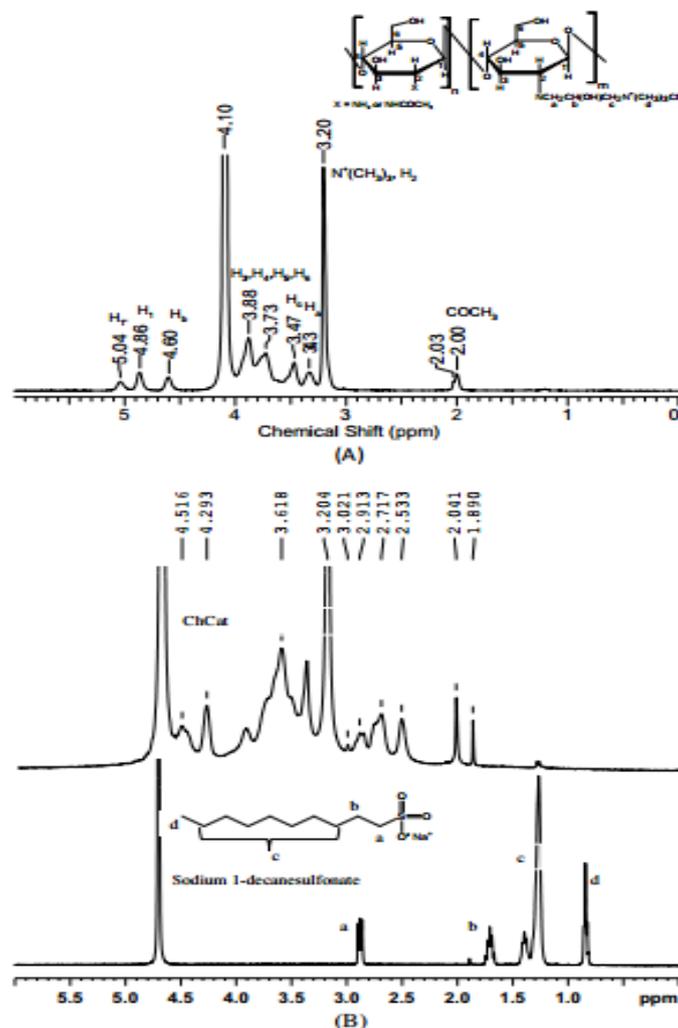
Para o RMN ¹³C os sinais característicos da borracha natural surgiram em 23,5, 26,8, 32,6, 125 e 135 ppm, relacionados aos átomos de carbono. Após brominação surgiram inúmeros sinais menores em 24,5 ppm refere-se ao carbono primário, 32,6; 39,8; 59,8 e 66,9 ppm, estão relacionados com os átomos de carbono secundário devido aos carbonos brominados.

Senra, Khoukh e Desbrières (2017) estudaram, a partir RMN ¹H, a interação entre a quitosana e um surfactante aniônico (sódio 1-decanosulfonato) - (TA). Foram preparadas soluções de quitosana e surfactantes e determinados o grau de substituição (DS) a partir das integrais dos sinais referentes aos átomos de hidrogênio da unidade glicosídica não-modificada e da unidade glicosídica que contém o grupo amino quaternário.



Os espectros da quitosana (ChCat) sem surfactante e da quitosana com sódio 1-decanosulfonato podem ser observadas na Figura 7.

Figura 7: Espectro de RMN 1H da (a) ChCat e (b) ChCat e sódio 1-decanosulfonato.

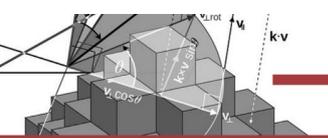


Fonte: (SENRA; KHOUKH; DESBRIÈRES, 2017).

O espectro de 1H do ChCat mostra a presença de um pico intenso em 3,20 ppm, relacionado aos prótons do grupo metil da amina quaternária e, seu grau de insaturação foi de 55 %. Na Figura 7 (b) encontra-se os deslocamentos químicos do sódio 1-decanosulfonato, que são: 0,89 ppm (Hd); 1,31 ppm (Hc); 1,71 (Hb) e 2,93 ppm (Ha).

Os autores concluíram que a técnica de RMN utilizada para identificar o grau de substituição da quitosana com sódio 1-decanosulfonato foi eficiente.

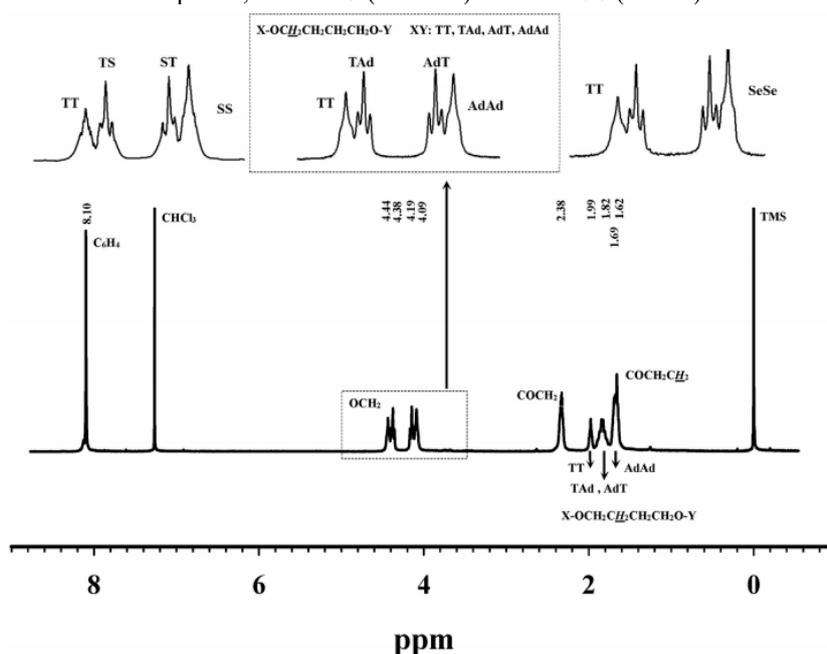
Heidarzadeh e colaboradores (2017) estudaram a degradação térmica em copoliésteres alifáticos aromáticos variando o teor de tereftalato (30 a e 70 % mol). Além disso, utilizaram 1,4-butanodiol (B), ácido tereftálico (T), e ácidos dicarboxílicos, [ácidos adípicos (Ad), sebáceos (Se) e succinatos (S)] para formação dos copoliésteres. O copoliéster foi preparado a



partir dos seus monômeros iniciais em reação térmica de transesterificação. Os copolímeros finais foram denominados de PBST-X, PBA_dT-X e PBSeT-X (X é a razão molar), oriundos do ácido succinato, ácido adípico e ácido sebáceo, respectivamente.

Foi utilizado um espectro de RMN ¹H operando na frequência de 300 MHz para observar o grau de aleatoriedade entre os copolímeros. A Figura 8 apresenta os espectros PBST-50, PBA_dT-50 e PBSeT-50.

Figura 8 - Espectro de RMN ¹H do PBA_dT-50. Magnificação da região entre 4,70 a 4,25 ppm do PBST-50 a esquerda, PBA_dT-5 (no meio) e PBSeT-50 (direita).



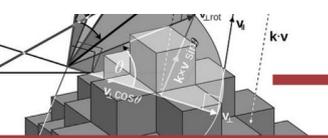
Fonte: (HEIDARZADEH *et al.*, 2017).

No espectro de RMN ¹H verificou-se a composição do copolímero através da integração do pico da unidade aromática (8,11 ppm) e unidades alifática (prótons COCH₂ em 2,34 a 2,76 ppm).

Os autores não observaram, a partir do espectro, sinais relacionados com a estrutura química associados à presença de grupos terminais ou devido a presença de reações secundárias. Observaram que a técnica foi útil para indicar a microestrutura aleatória do copolímero.

O próton OCH₂, que surge na faixa entre 4,5 a 4,00 ppm, mostrou-se uma região sensível para comparação entre os copolímeros. Os tripletos observados mostraram-se com intensidades similares, indicando que a composição é independente do comprimento da unidade dicarboxílica alifática.

As áreas dos tripletos, obtidas a partir do espectro, foram utilizadas para obter as frações correspondentes do TBT (*f*_{TT}), TBA (*f*_{TA}), ABT (*f*_{AT}) e AB (*f*_{AA}). E, em seguida, calcular a

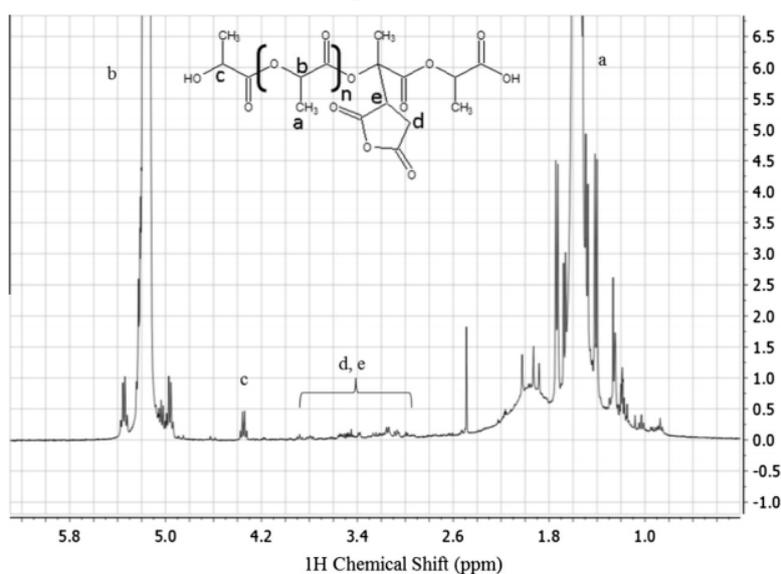


probabilidades de as unidades estarem interligadas e, por fim, o grau de aleatoriedade das unidades, que podem ser 2 (alternado), 1 (aleatório), menor que 1 (blocos).

Os autores obtiveram valores do grau de aleatoriedade próximos a 1. Concluindo que possuem um grau de distribuição aleatória.

Csikós e colaboradores (2015) produziram compósitos de madeira e PLA (poli (ácido láctico) usando anidrido maleico (MA) como agentes de acoplamentos (MAPLA). Foram preparados, por extrusão, peletes de PLA aditivado com anidrido maleico, em seguida foram homogêneas em agitados misturas de MAPLA com resíduos de madeira. Foram variados os teores de agente de acoplamento e resíduos de madeira. Por fim, foram preparados filmes por pressão. A técnica de RMN ^1H , na frequência de 400 MHz e tempo de relaxação de 16s, foi utilizada para verificar o grau de grafitação. O espectro do copolímero grafitado com 2 % de MA e 1,5 % de peróxido pode ser observado na Figura 9.

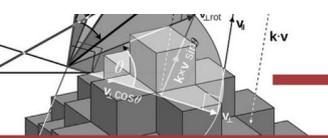
Figura 9: Espectro RMN ^1H para o copolímero grafitado produzido com 2 % de MA e 1,5 % de peróxido.



Fonte: (CSIKÓS *et al.*, 2015).

De acordo com os autores, o espectro da Figura 9 fornece a proporção de grupos hidroxilas a partir do sinal *c*, a presença dos grupos MA do sinal *d* e *e*, tendo em vista que o PLA puro não apresenta sinais nessa região. A partir do espectro os autores indicam que foi eficiente a enxertagem do MA na cadeia do PLA. O número de grupos MA enxertados ao PLA aumentou com o aumento da quantidade de MA inserida.

Desse modo, os autores concluíram pela análise de RMN que o grau de grafitação depende da quantidade dos dois reagentes.



Araújo e colaboradores (2014) investigaram a influência da incorporação da argila orgânica modificada (Cloisita 30B, Cloisita 15A e Delita 43B) na estabilidade térmica do PLA. Foram utilizadas duas concentrações de argila, 3 e 5 %. Os peletes de PLA e cada argila modificada foram secas, em seguida misturadas em agitador sob temperatura de 190. Por fim, foram preparados filmes finos sob pressão. A análise por RMN 1H foi utilizado para observar alterações no deslocamento químico do PLA após adição da argila C30B sem e com exposição de 120 horas termooxidativa.

Os valores do deslocamento químico observados pelos autores estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2: Dados obtidos do espectro RMN 1H do PLA e PLA com C30B.

	δ CH ₃ (ppm)	Integração	δ CH (ppm)	Integração	Intensidade da razão do próton (CH ₃ /CH)
Literatura	1,51-1,56	-	5,11-5,24	-	-
PLA 0h	1,56-1,60	78,76	5,14-5,21	21,24	3,71
PLA 120 h	1,58-1,60	78,81	5,13-5,21	25,19	2,97
C30B 0 h	1,571	76,29	5,16	23,71	3,22
C30B 120 h	1,57	75,43	5,15	24,57	3,07

Fonte: Araújo *et al.* (2014).

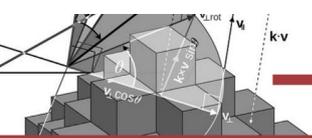
Os autores observaram que os valores obtidos para as amostras estão de acordo com a literatura, não havendo mudanças no deslocamento químico (δ). Houve, portanto, alterações na intensidade do sinal da razão do próton (CH₃/CH). A diminuição dessa razão pode estar relacionada com a transformação CH – CH₃ em CH=CH₂. No entanto, os autores constataram que essa transformação é pouco importante no padrão de degradação dos sinais do próton CH₂.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos estudos expostos obtidos por diversos autores, é possível concluir que as técnicas espectroscópicas no infravermelho e ressonância magnética nuclear podem ser aplicadas em diversas análises envolvendo tanto materiais poliméricos puros, quanto na forma de blendas ou compósito.

Podem ser obtidos resultados confiáveis sobre a regularidade estrutural, quantificação de fases, observação do grau de ramificações, transformações químicas, como por exemplo a biodegradação.

O avanço nos equipamentos tanto na aplicação do IV quanto para a técnica de RMN, tem proporcionado inúmeros avanços na área de caracterização de materiais, sendo, portanto, consideradas técnicas fundamentais para aplicação no estudo de materiais poliméricos.



REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. *et al.* Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 89, p. 144–150, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.005>. Acessado em: Jan, 2023.

BLUMICH, B. Introduction to compact NMR: A review of methods. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 83, p. 2–11, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.012>. Acessado em: Jan, 2023.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CHOOHONG, N. *et al.* Characterization of brominated natural rubber by solution-state 2D NMR spectroscopy. **Reactive and Functional Polymers**, v. 48, n. 113, p. 6–12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.02.004>. Acessado em: Jan, 2023.

CSIKÓS, Á. *et al.* Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 592–600, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.032>. Acessado em: Jan, 2023.

GONSALVES, A. M. D. R.; MELO E PINHO, T. M. V. D. **Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear**. Coimbra: INOVA, 2007.

HEIDARZADEH, N. *et al.* Thermal degradation of random copolyesters based on 1,4-butanediol, terephthalic acid and different aliphatic dicarboxylic acids. **Thermochimica Acta**, v. 654, p. 101–111, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.05.011>. Acessado em: Fev, 2023.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2009.

KEELER, J. **Understanding NMR spectroscopy**. 3. ed. England: John Wiley e Sons Ltda, 2009.

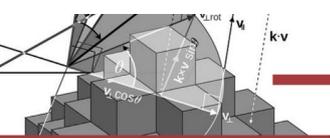
MACEDO JR., F. C. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estudo de rotas biossintéticas de produtos naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 116–124, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100023>. Acessado em: Fev, 2023.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2010.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Estados Unidos: CENGAGE Learning, 2015.

SANDERS, J. K. M.; HUNTER, B. K. **Modern NMR Spectroscopy: A guide for chemists**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2007.

SANTOS, M. S.; COLNAGO, L. A. Validação de método quantitativo por RMN de ^1H para análises de formulações farmacêuticas. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 324–330, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200020>. Acessado em: Fev, 2023.



SENRA, T. D. A.; KHOUKH, A.; DESBRIÈRES, J. Interactions between quaternized chitosan and surfactant studied by diffusion NMR and conductivity. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 182–192, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.025>. Acessado em: Fev, 2023.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

SINGH, K.; BLUMICH, B. NMR spectroscopy with compact instruments. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 83, p. 12–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.014>. Acessado em: Fev, 2023.

YANG, M. *et al.* Advances in nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for the investigation of clathrate hydrates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. October 2016, p. 1346–1360, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.161>. Acessado em: Jan, 2023.