



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Química e Biotecnologia

Curso de Graduação de Química Bacharelado - IQB



**ESTUDO DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO**

Danielly Moreira Correia da Silva

Maceió/Alagoas

Dezembro de 2013

Danielly Moreira Correia da Silva

**ESTUDO DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de Química
e Biotecnologia da Universidade
Federal de Alagoas como requisito
parcial para obtenção do grau de
Bacharelado em Química, sob
orientação do Prof. Dr. Edson de
Souza Bento.

Maceió/Alagoas

Dezembro de 2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S586e Silva, Danielly Moreira Correia da.

Estudo dos princípios básicos de ressonância magnética nuclear do estado sólido / Danielly Moreira Correia da Silva. – 2022
68 f. : il. color.

Orientador: Edson de Souza Bento.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado)
– Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia.
Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 64-68.

1. Espectroscopia. 2. Ressonância magnética nuclear. 3. Química do estado sólido. I. Título.

CDU: 543.429.2

*“Dedico este trabalho a minha família em especial
a minha mãe e minha vovó Ivete
Chaves que sempre me apoiaram
nos estudos e sabe do meu
potencial, ao meu amado Eduardo,
que sempre ao meu lado, me deu
força e conselhos para eu ter
chegado até aqui, e aos meus
professores (as) que me passaram o
conhecimento e mostraram a
estrada por onde posso trilhar.
Obrigada á todos!”*

AGRADECIMENTOS

*À minha Mãe **Manoela** e minha Vovó **Ivete**, pela força, compressão e amor, que contribuíram nos meus estudos;*

*Ao meu Amado Esposo **Eduardo S. Vasconcellos**, pelo seu amor e compreensão, pois me atribuiu forças para persiste nas realizações dos meus sonhos. Obrigada Amor!*

*Aos meus professores, em especial, ao Prof. Dr. **Edson de Souza Bento**, que me orientou na elaboração da minha monografia. Obrigada pelos ensinamentos!*

*Às minhas irmãs, **Gabrielly e Kérolly Moreira**, minha amiga **Maria Amélia Lima dos Santos**, pelos conselhos e carinho.*

***Islane, Mariel, Michele, Lucas** e aos demais colegas de laboratório de Ressonância Magnética Nuclear pela força.*

Agradeço a todos que indiretamente me ajudaram na elaboração deste trabalho. Obrigada!

*O universo é como o fole de uma forja,
Que, embora vazio, fornece força,
E tanto mais alimenta a chama
quando mais o acionamos.
Quando mais falamos no universo,
Menos o compreendemos.
O melhor é auscultá-lo em silêncio.*

Lao-Tsé

RESUMO

A Técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de amostras no estado sólido vem sendo bastante utilizada nas diversas áreas de estudo (química, física, farmácia, engenharias, entre outros) pela facilidade de obter informações mais precisas sobre a estrutura, composição química, o comportamento dinâmico e a morfologia de substâncias solúveis ou insolúveis, sem precisar de pré-tratamento, minimizando assim, o tempo de análise. Entretanto, a RMN de matérias no estado sólido carece de uma boa resolução espectral, devido à diminuição dos movimentos moleculares que geram grandes problemas espectrais, oriundos dos acoplamentos dipolares, de relaxação e de anisotropia do deslocamento químico. Contudo, aconteceram muitos avanços da técnica, que levaram a geração de espectros resolvidos, com aplicações de técnicas de rotação segundo o ângulo mágico (MAS), de polarização cruzada (CP) e de desacoplamento dipolar (DD), como também a combinação das mesmas.

Palavras-chave: RMN no estado sólido, MAS, CP, DD.

ABSTRACT

The Technique of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of solid samples has been widely used in various areas of study (chemistry, physics, pharmacy, engineering, etc.) due to the ease of obtaining more precise information on the structure, chemical composition, the dynamic behavior and the morphology of soluble or insoluble substances without pre-treatment, thus minimizing analysis time. However, the NMR of solid materials lack of good spectral resolution due to the decrease in molecular motion that generates large spectral problems, arising from the dipolar coupling, relaxation and chemical shift anisotropy. However, there have been many advances in the technique, in order to obtain well-resolved spectra, with applications of techniques such as the magic angle spin (MAS), cross-polarization (CP) and dipole decoupling (DD), as well as the combination of these.

Key-words: Solid state NMR, MAS, CP, DD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Faixa de radiofrequência no espectro do eletromagnético.....	18
Figura 2. Movimento de rotação do núcleo gerando um dipolo magnético.....	19
Figura 3. Características dos núcleos quanto á sua distribuição de carga.....	20
Figura 4. Os núcleos estão arranjados aleatoriamente quando não há um campo magnético aplicado. E quando estes núcleos são submetidos ao um campo magnético eles tendem a se orientar á favor ou contra ao campo magnético.....	21
Figura 5. Efeito Zeeman. Separação dos níveis de energia quando na presença de um B_0	22
Figura 6. Magnetização Resultante M_0 gerada pelo campo magnético B_0	23
Figura 7. Quando a Magnetização, alinhada ao B_0 , sofre um pulso de rf, através do campo oscilatório B_1 , levando-a sair do estado de equilíbrio para o estado excitado.....	25
Figura 8. Esquema de como ocorre o aparecimento do sinal no espectro de RMN.....	27
Figura 9. Sequência de pulso de rf.....	28
Figura 10. Após o pulso de 90°C a magnetização M_z retorna ao eixo z.....	30
Figura 11. Retorno da magnetização longitudinal.....	30
Figura 12. Retorno da Magnetização Transversal.....	31
Figura 13. Desaparecimento da magnetização no eixo transversal.....	32
Figura 14. Efeito de Blindagem. Efeito das nuvens eletrônicas no campo local do núcleo devido à presença do campo B_0	33
Figura 15. Espectro de próton do etanol, no espectrômetro de 30 MHz.....	35
Figura 16. Região de blindagem e desblindagem de um espectro em RMN..	36

Figura 17. Comparação de um espectro de ^{13}C de uma amostra em solução com de uma amostra sólida.....	37
Figura 18. Desvios químicos do núcleo em relação ao campo magnético no eixo cartesiano.....	40
Figura 19. Espectro de RMN do estado sólido (a) e uma solução (b).....	41
Figura 20. Formato da linha de RMN do estado sólido: a) eixo assimétrico, b) Eixo simétrico.....	42
Figura 21. Espectro de um sólido monocristal, evidenciando as orientações presentes segundo o campo B_0	43
Figura 22. A soma das orientações possíveis de um sólido monocristalino resulta em um espectro alargado.....	44
Figura 23. Espectro de um sólido policristalino. Todas as orientações estarão presentes, e resultarão num espectro com uma banda característica, bem alargada.....	44
Figura 24. Interação Dipolar entre dois núcleos.....	45
Figura 25. Espectro de próton do etanol (acoplamento homonuclear), no espectrômetro alta resolução.....	46
Figura 26. Técnica Rotação Segundo o Ângulo Mágico (MAS).....	49
Figura 27. Efeito causado pela velocidade de rotação na técnica de MAS.....	51
Figura 28. Aplicação da técnica MAS no núcleo de ^{13}C	52
Figura 29. Esquema da sequência de pulsos da técnica de Polarização Cruzada.....	55
Figura 30. Polarização Cruzada entre ^1H e ^{13}C	56
Figura 31. Transferência da magnetização do ^1H para o núcleo X (por exemplo, ^{13}C).....	56
Figura 32. O Efeito de diferentes condições experimentais sobre o espectro de ^{13}C do adamantano.....	59

Figura 33. Espectro de RMN do ^{13}C de uma amostra de manga.....	60
Figura 34. Rotores de zircônia de vários de diâmetro.....	61
Figura35. Etapas da Preparação da amostra sólida.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fator giromagnético de alguns Isótopos..... 19

Tabela 2. Os principais isótopos e a relação do número quântico de spin,
I, com número atômico e a massa do átomo..... 20

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Núcleo orientado a favor do campo
β	Núcleo Orientado Contra o Campo
B_o	Campo Magnético Externo
B_1	Campo Magnético Oscilante
B_i	Campo Magnético Induzido
B_{eff}	Campo Magnético Efetivo
B_{dip}	Campo Magnético Dipolar
^{13}C	Carbono treze
CP	Polarização Cruzada
DD	Desacoplamento Dipolar
E	Energia Potencial
E_α	Energia gerada dos núcleos orientados na direção a favor do campo
E_β	Energia gerada dos núcleos orientados na direção contra o campo
FID	Decaimento livre de indução
FT	Transformação de Fourier
1H	Próton
$\widehat{H}$	Operador de Energia do Sistema (hamiltoniano)
KHz	Quilohertz
K	Constante de Boltzmann
m	Momento Magnético Angular
mm	Milímetros
M_o	Magnetização Resultante
MHz	Megahertz
MAS	Rotação segundo o ângulo mágico
ppm	Parte por Milhão
rf	Radiofrequência
R	Distância Internuclear
T_1	Relaxação spin-rede ou longitudinal
T_2	Relaxação spin-spin ou transversal

t_{rf}	Duração do pulso de radiofrequência
T_c	Tempo de Contato
σ	Constante de Proteção do Núcleo
η_{CS}	Orientação Assimétrica da Molécula em relação ao Campo
ψ	Função de Onda
δ	Deslocamento Químico
δ_{iso}	Deslocamento Químico Isotrópico
θ	Orientação Molecular
ω_o	Frequência de Larmor
Δ_{CS}	Deslocamento Químico Anisotrópico
ΔE	Diferença da energia gerada entre os números de spin,
I	Número quântico de spin do núcleo
$\hbar$	Constante de Planck
γ	Fator giromagnético do núcleo
μ	Dipolo Magnético

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. PRINCÍPIOS BÁSICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	18
2.1 Propriedades magnéticas dos núcleos	18
2.1.1 Efeito Zeeman	21
2.1.2 Precessão de Larmor	24
2.1.3 O Efeito do Pulso de rf	24
2.1.4 O sinal de RMN	26
2.2 Processos de Relaxação	28
2.2.1 Relaxação spin-rede	29
2.2.2 Relaxação spin-spin	31
2.3 Interação de Deslocamento Químico (H_{DQ})	32
3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO	36
3.1 Interações de Spin Nuclear de RMN no Estado Sólido	37
3.1.1 Interação de Deslocamento Químico no Estado Sólido	39
3.1.2 Interação Dipolo-dipolo	45
3.1.3 Interações Quadrupolares	47
4. AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS EM RMN DE AMOSTRAS SÓLIDAS	47
4.1 Rotação Segundo o Ângulo Mágico (MAS – Magic angle spinning)	48
4.1.1 Bandas Laterais	50

4.2 Polarização Cruzada (CP – Cross-polarization)	53
4.3 Desacoplamento de Alta Potência (DEC - High-Power Decoupling)	57
4.4 Combinações das Técnicas e Algumas Aplicações	58
5. PREPARO GERAL DE UMA AMOSTRA PARA EXPERIMENTOS NO ESTADO SÓLIDO	60
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. Introdução

A aplicação da espectroscopia de RMN teve um avanço bastante significativo nos últimos anos, por se tratar de uma técnica bastante facilitadora, no que diz respeito, a elucidação estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos. A RMN é uma técnica não invasiva, onde a amostra não é destruída durante a análise, necessitando de pouca quantidade da amostra para garantir um espectro de qualidade. Contudo, existem muitas amostras que se apresentam somente no estado sólido, e outras que sofrem grandes alterações em suas estruturas moleculares durante os processos de dissolução (BONAGAMBA, 1991). Os avanços da RMN no estado sólido propiciam grandes avanços nas diversas áreas de estudo possibilitando as análises de amostra intactas, obtendo informações mais rápidas e exatas, além, de especifica sobre o sólido, como por exemplo, suas características estruturais e morfológicas (SILVA e TAVARES, 1994; LIÃO et al., 2010; PASSOS et al., 2011).

Em RMN, as amostras sólidas comprometem significativamente na resolução espectral, com o alargamento dos sinais, na faixa de unidades de KHz e até a faixa de MHz, pois no estado sólido há pouco ou nenhuma mobilidade, causando interações anisotrópicas, tais como, as interações dipolares magnéticas, quadrupolar elétrica e de deslocamento químico. Nas amostras em soluções, também existem essas interações, porém elas são anuladas devido ao rápido movimento isotrópico browniano das moléculas. Para minimizar os problemas de alargamento que impedem analisar os espectros pelo deslocamento químico, muitos estudos foram desenvolvidos utilizando técnicas que possibilitasse a obtenção de espectros com alta resolução. As principais técnicas utilizadas são listadas a seguir: i. por rotação segundo o ângulo mágico (MAS); ii. de polarização cruzada (CP) e, iii. de desacoplamento dipolar (DD), que proporcionaram grandes melhorias nos sinais, atraindo muitos pesquisadores de diversas áreas a utilizarem este recurso em seus estudos para entender os comportamentos das amostras no estado sólido (BONAGAMBA, 1991; LOPES, 2013).

Com o avanço dessas técnicas foi possível descobrir informações a respeito da homogeneidade, dispersão de fases e interação entre os componentes de nanocompósitos poliméricos, dando a eles novas aplicações (PASSOS et al., 2011).

Muitos fármacos, em sua maioria, apresentam-se no estado sólido, como também, podem possuir em suas propriedades mais de um polimorfo (moléculas que se cristalizam em duas ou mais formas) diferente de um mesmo composto, que apresentam diferenças físico-químicas, alterando o comportamento da molécula, como por exemplo, diferenças na solubilidade, fazendo com que haja uma instabilidade dos medicamentos (AGUIAR et al., 1998). Esses fármacos podem ser estudados por RMN de forma a controlar todas as etapas de sua preparação, obtendo informações sobre as formas cristalinas do princípio ativo.

A aplicação da RMN cresce, também, em análises de alimentos, possibilitando o acompanhamento das mudanças na composição do amadurecimento de alimentos e no controle de qualidade, fornecendo informações sobre a origem e idade das amostras, entre outras características (LIÃO et al., 2010).

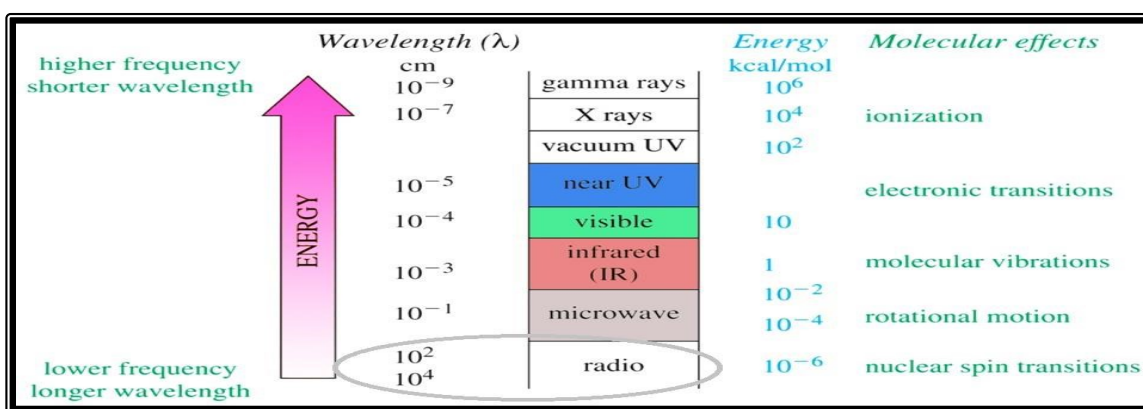
O que faz da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de amostras no estado sólido uma ferramenta poderosa, é justamente a possibilidade de se estudar amostras intactas, sem a necessidade de pré-tratamento que ocasionam possíveis alterações na composição do material, minimizando o tempo de análise, para a obtenção de informações específicas do sólido analisado (LIÃO et al., 2010).

O presente trabalho tem como objetivo descrever a implementação da técnica de Ressonância Magnética Nuclear aplicada a amostras no estado sólido, seus principais detalhes operacionais e de parâmetros manipuláveis, a fim de contribuir na aprendizagem do iniciante nesta espectroscopia.

2. Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica espectroscópica baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, rf (FIGURA 1), onde os núcleos irão absorver essa radiação numa dada frequência, gerando um espectro característico de cada núcleo. Tal espectro irá relacionar a frequência absorvida pelo núcleo com a sua intensidade (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009).

Figura 1. Faixa de radiofrequência no espectro eletromagnético.



Fonte: <<http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?author=1&paged=2>>, acessado em Agosto de 2012.

2.1 Propriedades magnéticas dos núcleos

Todos os átomos possuem núcleos que possuem carga e alguns apresentam propriedades magnéticas, ou seja, sua carga rotaciona em torno do seu próprio eixo, similar a um pequeno ímã, gerando um dipolo magnético, μ (Equação 1). O momento magnético angular, m (Equação 2) da carga em rotação pode ser relacionado em termos do número quântico de spin nuclear (I), que descreve a energia dos elétrons nos átomos (SILVERSTEIN, 2007; SANTOS, 2009). O fenômeno de RMN está totalmente ligado à existência do spin nuclear, como mostra a Figura 2.

$$\mu = \gamma \cdot m \quad (\text{Eq. 1})$$

$$m = \hbar I \quad (\text{Eq. 2})$$

Figura 2. Movimento de rotação do núcleo gerando um dipolo magnético.



Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN, 2002.

O dipolo magnético pode ser medido, também, fazendo a combinação da Equação 1 na Equação 2, onde a Equação obtida é dada por:

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (\text{Eq. 3})$$

O $\hbar$ é a constante de Planck, $\hbar = h/2\pi$ ($h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), I é o número quântico de spin do núcleo e γ é o fator giromagnético do núcleo, uma constante de proporcionalidade, que possui um valor diferente para cada tipo de núcleo (Tabela 1). Este fator define a sensibilidade do núcleo, pois quanto maior for γ , maior será μ , que implica que núcleo terá mais sensibilidade magnética (SILVERSTEIN, 2007; SANTOS, 2009).

Tabela 1. Fator giromagnético de alguns Isótopos.

Isótopos	γ (radianos $\text{s}^{-1}\text{gauss}^{-1}$)
^1H	26.753
^{13}C	6.728
^{15}N	-2.712
^{29}Si	-5.319
^2D	4.107

Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN, 2002.

Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades de alguns núcleos com seus respectivos valores de spin, o qual pode assumir valores nulos, inteiros, ou fracionais. O valor do número quântico de spin é determinado a partir da massa e do número atômico do elemento. Quando o valor do número quântico de spin é zero, não há momento magnético nuclear, logo não apresentará atividade de RMN (SILVERSTEIN, 2007).

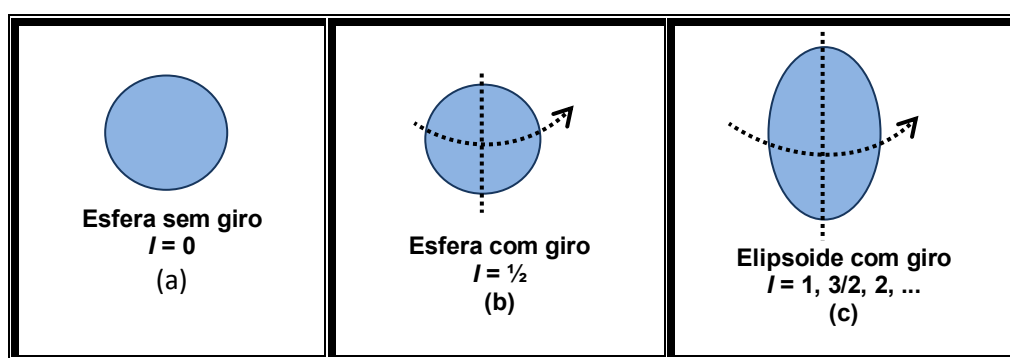
Tabela 2. Os principais isótopos e a relação do número quântico de spin, I , com número atômico e a massa do átomo.

ISÓTOPO	NÚMERO ATÔMICO	NÚMERO DE MASSA	SPIN
$^1\text{H}_1$	Ímpar	Ímpar	1/2
$^{13}\text{C}_6$	Ímpar	Par	1/2
$^{12}\text{C}_6$	Par	Par	0
$^{17}\text{O}_8$	Ímpar	Par	5/2
$^{16}\text{O}_8$	Par	Par	0
$^{14}\text{N}_7$	Par	Ímpar	1
$^{15}\text{N}_7$	Ímpar	Ímpar	1/2

Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN, 2002.

Quando o número quântico de spin, I , é igual a 1/2 os núcleos apresentam distribuição de carga esférica e uniforme, já os núcleos com spin, I , igual a 1 ou maior do que 1, possuem uma distribuição de carga não esférica, afetando a largura do sinal e o acoplamento com os núcleos próximos devido a essa assimetria descrita por um momento elétrico de quadrupolo, que será visto a seguir (Figura3-c)(SILVERSTEIN, 2007). Assim, o spin nuclear deve assumir valores inteiros ou semi-inteiros (1/2,1,3/2,...), para poder ser observado no espectrômetro de RMN. Os núcleos mais utilizados por RMN é o ^1H e ^{13}C (SILVERSTEIN, 2007; JÚNIOR, 2008).

Figura 3. Características dos núcleos quanto à sua distribuição de carga.

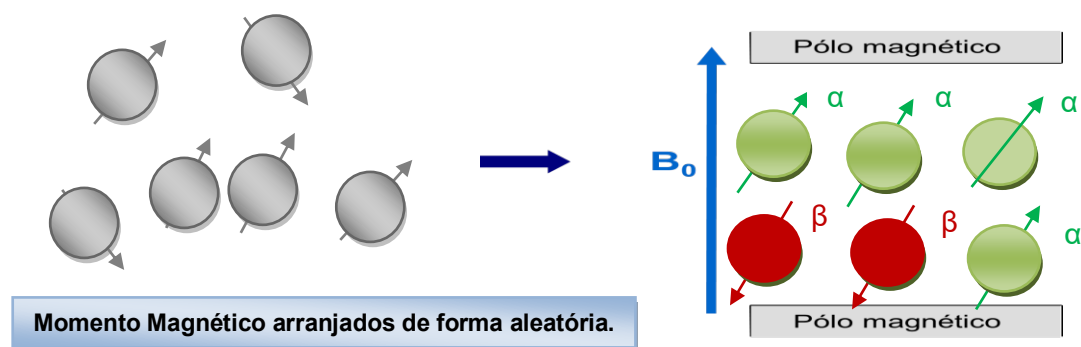


Fonte: AUTOR, 2013.

O número quântico de spin determina o número de orientações diversas que um núcleo pode assumir quando é aplicado um campo magnético externo

(B_0) e sua orientação pode estar alinhada com o campo (α), estado de menor energia e mais estável, ou alinhada contra o campo magnético (β), estado de maior energia, conseqüentemente, menos estável (SILVERSTEIN, 2007). A distribuição dos spins dos núcleos em cada nível de energia não é aleatória, ocorre segundo a expressão: $2I + 1$, onde, os estados quânticos magnéticos observáveis poderão ser $m = I, I - 1, I - 2, \dots, I$. (FREITAS, 2000; SILVERSTEIN, 2007; SANTOS, 2009). Para um núcleo que apresentam spin $I = \frac{1}{2}$, haverá duas orientações possíveis (Figura 4).

Figura 4. Os núcleos estão arranjados aleatoriamente quando não há um campo magnético aplicado. E quando estes núcleos são submetidos ao um campo magnético eles tendem a se orientar á favor ou contra ao campo magnético.



Fonte: AUTOR, 2013.

2.1.1 Efeito Zeeman

A energia gerada dessas orientações é dada por:

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0 \quad (\text{Eq. 4})$$

A energia potencial E é proporcional ao dipolo magnético, μ , e ao campo magnético externo B_0 .

Por convenção, o campo magnético externo, B_0 , permanece alinhado com o eixo z (DUER, 2004).

Para os núcleos que apresentam spin $I = \frac{1}{2}$, a energia gerada dos núcleos orientados na direção a favor (E_α) e contra (E_β) o campo B_0 é expressa por:

$$E_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$E_\beta = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (\text{Eq. 6})$$

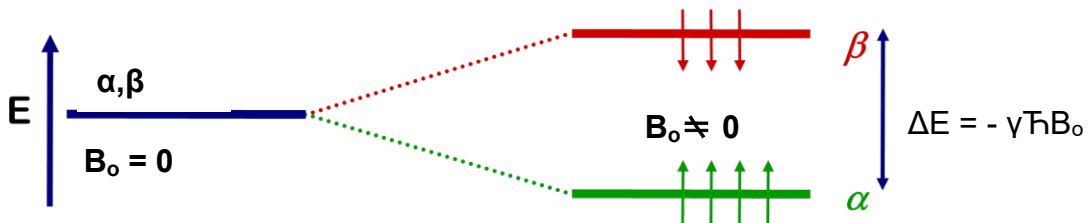
A diferença da energia gerada entre os números de spin, I , orientados contra e a favor do B_0 é satisfeita através da Equação 7 e ilustrada na Figura 5. A diferença de energia irá produzir uma magnetização resultante M_0 (Equação 8), a qual é decorrente do excesso de população de spins no nível de menor energia (α), será o somatório de todos os dipolos magnéticos, μ_i , individuais dos núcleos de menor energia (Figura 6) (GIANNONI, 1991; TAMBELLI, 1998; SILVERSTEIN, 2007; NETTO, 2009).

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = -\gamma\hbar B_0 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$M_0 = \sum_i \mu_i \quad (\text{Eq. 8})$$

Esse desdobramento de energia é conhecido como Efeito Zeeman, onde o dipolo magnético, μ_z , segue a orientação do campo magnético B_0 , ou seja, ao longo do eixo z (SILVERSTEIN, 2007; NETTO, 2009).

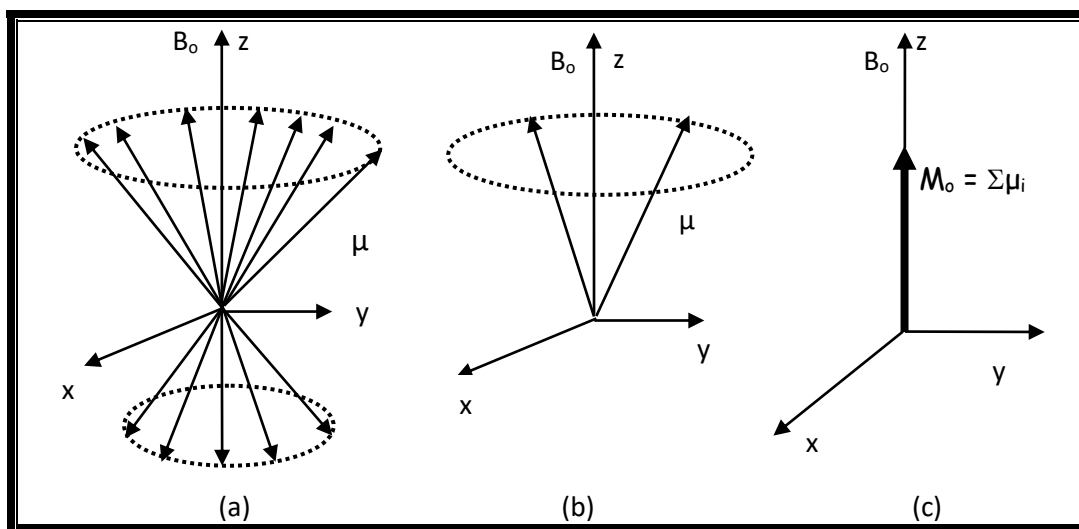
Figura 5. Efeito Zeeman. Separação dos níveis de energia quando na presença de um B_0 .



Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN, 2002.

A Figura 6 apresenta uma representação vetorial da criação da magnetização resultante M_o (SILVERSTEIN, 2007; NETTO, 2009).

Figura 6. Magnetização Resultante M_o gerada pelo campo magnético B_o .



Fonte: Adaptado de SILVERSTEIN, 2002.

A diferença da energia dos núcleos orientados (a favor e contra o campo), também pode ser definida pela expressão de Boltzmann que mostra a razão entre os núcleos no estado excitado, N_α , em relação aos núcleos no estado fundamental, N_β , que é descrita conforme as Equações 9, 10 e 11 (TAMBELLI, 1998; NETTO; SANTOS, 2009; CIPRIANO, 2013):

$$N_\alpha/N_\beta = \exp(\Delta E/kT) \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_o \quad (\text{Eq. 10})$$

Fazendo a combinação das Equações acima, é obtida a expressão abaixo:

$$\ln(N_\alpha - N_\beta) = \frac{\gamma \hbar B_o}{kT} \quad (\text{Eq. 11})$$

O N_α é igual aos números de núcleos orientados no estado de menor energia (α); o N_β é igual aos números de núcleos orientados no estado de maior energia (β); o γ é denominado por Fator Giromagnético (propriedades de cada núcleo), que apresenta valores tabelados, como já foi citado; o B_o é o Campo Magnético Principal; o $\hbar$ é denominado de Constante de Planck; o k é a

Constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$); e o T é a Temperatura dada em kelvin (K).

Na Equação 11 as duas variáveis (T e B_0) afetam diretamente a diferença de energia entre os núcleos excitados e no estado fundamental, logo uma das formas de se obter um aumento de sensibilidade em RMN é trabalhar com o decréscimo da temperatura e/ou operar em um campo magnético maior (SANTOS, 2009).

2.1.2 Precessão de Larmor

Como se trata de uma técnica espectroscópica, as transições entre os estados energéticos dos núcleos envolvidos são absorvidos por radiação eletromagnética de uma frequência que corresponda à diferença de energia ΔE (SILVERSTEIN, 2007).

A frequência com que a magnetização resultante, M_0 , precessa em torno do eixo z, sob efeito do B_0 , é conhecida como frequência de Larmor, ω_0 , e é dada por:

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (\text{Eq. 12})$$

O ω_0 é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado e ao fator giromagnético do núcleo, γ . Essa é a equação fundamental da RMN (SILVERSTEIN, 2007; JUNIOR, 2008; SKOOG, 2009; DUER, 2004).

Essa situação descreve o equilíbrio do sistema (JUNIOR, 2008). A magnetização resultante M_0 , nessa posição, terá os sinais anulados, ou seja, os sinais projetados no eixo y serão cancelados com os sinais do eixo - y.

2.1.3 O Efeito do Pulso de rf

Para ser detectado algum sinal é preciso fazer com que o vetor de magnetização saia do seu estado de equilíbrio (no eixo z), e para que isso ocorra é preciso fornecer energia ao sistema. Essa energia precisa ser igual à diferença de energia entre os níveis enérgicos dos núcleos (Equação 10) (JÚNIOR; TAMBELLI, 1998; SANTOS, 2009).

Quando é aplicado um curto pulso eletromagnético de radiofrequência, rf, da ordem de microssegundos, ao longo do eixo x, um campo magnético

oscilante, B_1 , é gerado nesse eixo. Na verdade, são geradas duas componentes em direções opostas, perpendiculares ao campo B_0 (eixo z), porém apenas uma componente, B_1 , terá efeito sobre a magnetização resultante (DUER, 2004). O B_1 , $(B_1 \cos(\omega t))$, depende do tempo e será mais forte que o campo B_0 , resultando no deslocamento instantâneo da magnetização M_0 para o plano xy (JÚNIOR; TAMBELLI, 1998; DUER, 2004; SANTOS, 2009).

A frequência com que o campo B_1 interage com a M_0 pode ser expressa por:

$$\omega_{rf} = -\gamma B_1 \quad (\text{Eq. 13})$$

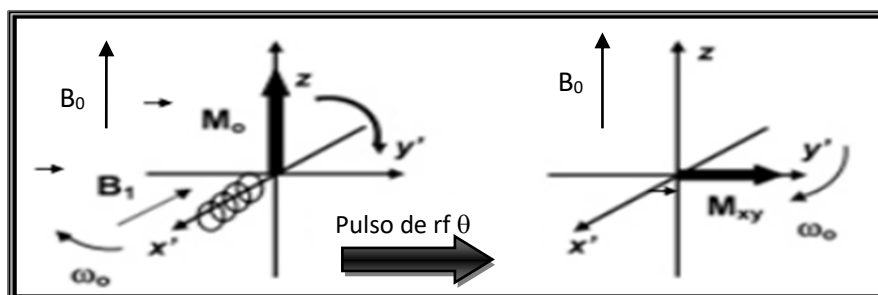
Esse fenômeno é conhecido por excitação, ou seja, os spins entram em ressonância, absorvendo a energia do pulso, saindo do seu estado de equilíbrio, gerando assim, a magnetização M_{xy} , a componente que será detectada pelo equipamento (Figura7) (JUNIOR, 2008).

O campo B_1 desloca a magnetização M_0 a uma dada frequência, segundo um ângulo de inclinação, θ_{rf} , durante um tempo, t_{rf} , ou seja, a cada pulso M_0 se desloca (θ) na direção de y, de acordo com a expressão:

$$\theta = \gamma B_1 t_{rf} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde, θ é o ângulo em radianos que depende da duração do pulso, t_{rf} , (em segundos), da intensidade do campo oscilatório, B_1 , e do fator giromagnético, γ do núcleo (SKOOG; SANTOS, 2009).

Figura 7. Quando a Magnetização, alinhada ao B_0 , sofre um pulso de rf, através do campo oscilatório B_1 , levando-a sair do estado de equilíbrio para o estado excitado.



Fonte: HONORATO, 2012.

2.1.4 O sinal de RMN

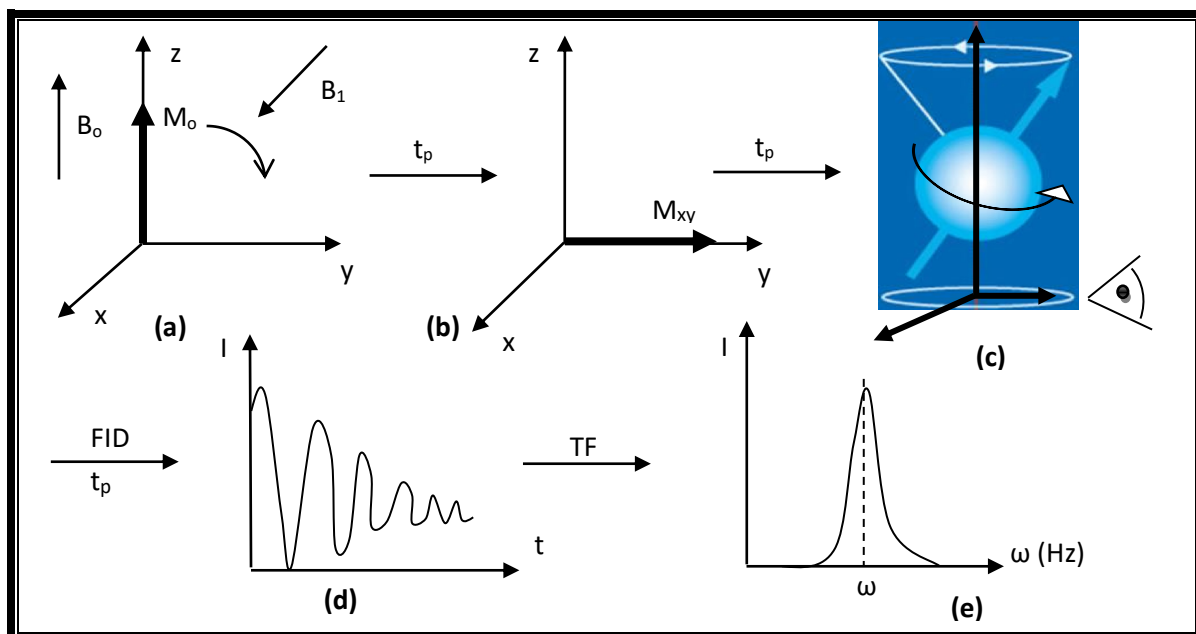
Quando o pulso de rf é desligado, M_{xy} não se encontra em um estado estável, e tende a retornar, em movimento de precessão, ao estado de equilíbrio (eixo z) sobre influência do único campo existente, o campo B_0 . Esse retorno da magnetização emite energia na região de radiofrequência, rf, que é detectável pela bobina (DUER, 2004; JUNIOR, 2008; VALENTINI, 2011). Por conveniência, a bobina detectora se posiciona no eixo y.

Esse fenômeno é denominado de relaxação, onde o retorno da magnetização M_0 ao equilíbrio pode ocorrer entre microssegundos á horas, e é descrita por dois processos simultâneos: relaxação transversal (spin-spin) e longitudinal (spin-rede) (SKOOG, 2009; SOARES, 2012).

A energia que é detectada pela bobina gera um sinal denominado de FID (free induction decay - decaimento livre de indução), ou seja, o sinal gerado decresce com o tempo, na ausência do campo B_1 , e correlaciona à intensidade dos sinais em função do tempo (HONORATO, 2012).

A Figura 8 mostra um esquema do processo da magnetização M_0 sobre influência do campo B_1 , se deslocando em um ângulo de 90° (Figura 8-b). Após o pulso, a magnetização M_0 precessa em direção ao eixo z (Figura 8-c). Durante este período, a bobina receptora orientada segundo o plano xy, detecta a energia liberada, gerando o FID, (Figura 8-d) um sinal que decai com o tempo. O FID é submetido a um processo matemático, denominado Transformação de Fourier, FT, para ser convertido em um espectro no domínio da frequência de Larmor (Figura 8-e) (GIANNONI, 1991; SKOOG; SANTOS, 2009).

Figura 8. Esquema de como ocorre o aparecimento do sinal no espectro de RMN.

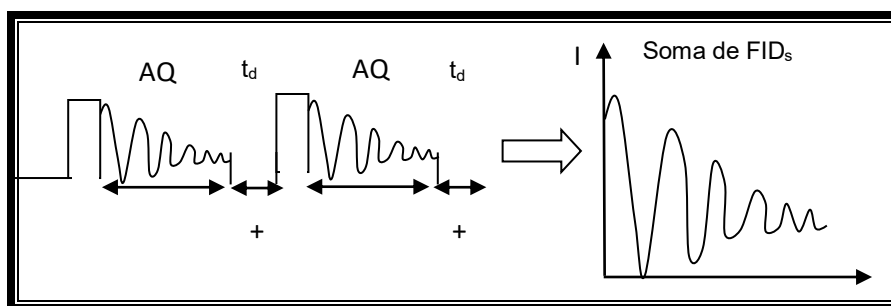


Fonte: AUTOR, 2013.

A bobina é um dispositivo elétrico contendo fios de cobre que gera um campo magnético oscilatório B_1 quando ocorre a passagem de uma corrente elétrica contínua pelos fios da solenoide; ela é responsável por transmitir os pulsos de rf, como também, de detectar a energia liberada pelos núcleos, quando estes retornam ao seu estado de equilíbrio, gerando um sinal (FID) (TAMBELLI, 1998; OLIVEIRA; JUNIOR, 2008).

Muitos FID_s podem ser acumulados em uma sequência de pulsos (Figura 9), para obter uma melhor resolução do espectro. Entre os pulsos há um tempo de aquisição, durante o qual o FID é gerado. Este é o tempo em que a magnetização M_{xy} desaparece no plano, sendo que, além disso, adiciona-se um tempo extra para garantir a recuperação da magnetização M_0 no eixo z. O computador acumula esses sinais, onde o somatório dos FID's é submetido à Transformada de Fourier.

Figura 9. Sequência de pulso de rf.



Fonte: AUTOR, 2013.

2.2 Processos de Relaxação

Como já foi descrito, após o pulso de rf, a magnetização resultante M_0 se encontra no estado de não equilíbrio no plano xy, submetida apenas ao efeito do campo B_0 , passando a descrever um movimento precessional que irá levá-la de volta ao eixo z. Esse fenômeno está relacionado com dois processos simultâneos de relaxação: relaxação spin-rede ou longitudinal (T_1) e relaxação spin-spin ou transversal (T_2), onde ocorre a transferência de energia entre spins e entre spins e sua vizinhança (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG; MAZZOLA, 2009).

O tempo de relaxação é muito importante em RMN, pois fornece informações específicas sobre a amostra analisada, como por exemplo, em amostras líquidas, devido a mobilidade dos spins, estes relaxam mais rapidamente, dessa forma seus campos magnéticos são anulados, quando comparados com amostra sólida, que não apresenta mobilidade dos spins. Além do estado físico da amostra, leva-se em consideração o tipo de núcleo em que se quer analisar, por exemplo, núcleos menos abundantes, que possuem um fator giromagnético muito pequeno, irão demorar a relaxar, quando comparado com núcleos que possuem um fator giromagnético maior, como é o exemplo do próton, ^1H . A importância de saber o tempo de relaxação implica em obter uma sensibilidade maior dos resultados em RMN, além de obter informações importantes sobre a dinâmica molecular, já que a mesma está relacionada com os processos de relaxação da magnetização (AMARAL; BATHISTA, 2005).

2.2.1 Relaxação spin-rede

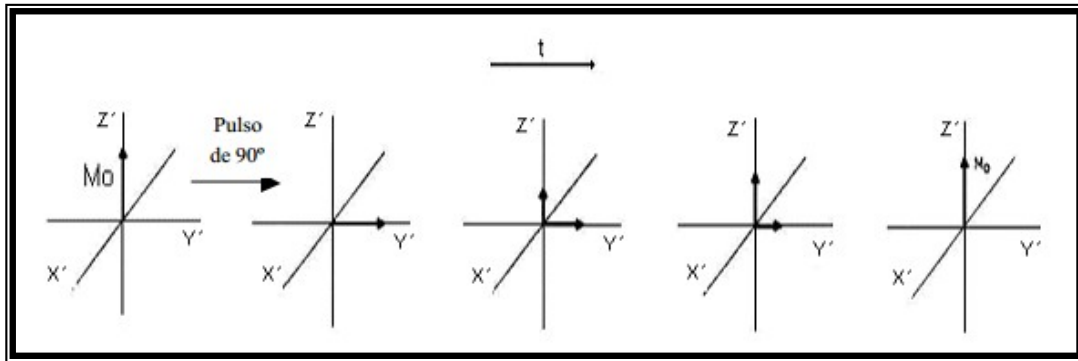
A relaxação longitudinal se dá pela transferência de energia dos núcleos que estão no estado excitado para os outros núcleos vizinhos (rede), ocorrendo o retorno ao equilíbrio. Em outras palavras, o tempo de relaxação longitudinal, T_1 , é o responsável pelo retorno da magnetização M_0 ao eixo z, em movimento de precessão, ou seja, o retorno da magnetização M_0 ao eixo longitudinal, onde se encontra o campo B_0 (AMARAL, 2005; SILVERSTEIN, 2007; MAZZOLA, 2009).

Isso acontece quando é aplicado um pulso de 90° , por exemplo, sobre o sistema de spins, onde a magnetização irá se anular no eixo z, pois as populações de spins dos dois níveis de energia vão se igualar, nesse momento, os spins estarão no estado excitado (de não equilíbrio), para a magnetização voltar ao estado de equilíbrio, haverá a relaxação longitudinal para recuperar a diferença de população entre os níveis de energia (BATHISTA, 2005)..

O tempo de relaxação T_1 está correlacionado com a intensidade do sinal, e vai depender de alguns fatores, como: temperatura, tipo de amostra, tipo do núcleo e o ambiente químico onde este está inserido. Para sólidos e líquidos viscosos, T_1 será maior, devido sua baixa mobilidade, ou seja, os núcleos possuem um fraco ou nenhum movimento rotacional e vibracional ocasionando no tempo muito maior para a magnetização relaxar, ou seja, voltar para o eixo z. Isso resulta no alargamento do sinal. Para núcleos que possuem um fator giromagnético, γ , pequeno, isso também irá acontecer, pois o γ é diretamente proporcional à frequência de precessão (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009).

Na Figura 10 é apresentado um esquema da magnetização após um pulso de rf, onde a magnetização M_{xy} vai desaparecendo em função do tempo, enquanto que a magnetização $M_z = M_0$ reaparece no eixo z.

Figura 10. Após o pulso de 90°C a magnetização M_z retorna ao eixo z.



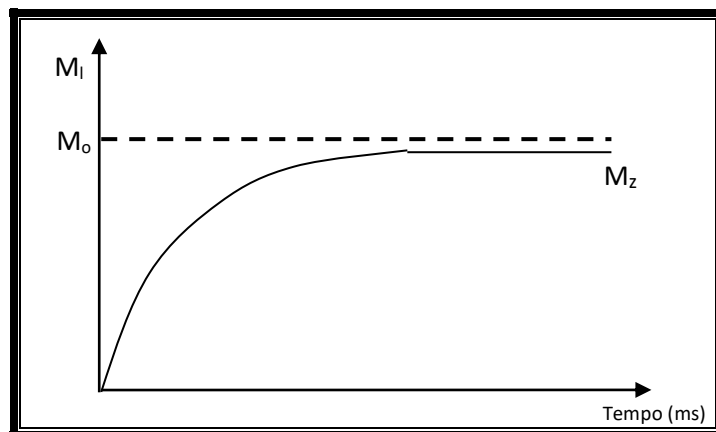
Fonte: FABIANA, 2005.

O retorno da magnetização para o eixo longitudinal é um decaimento de primeira ordem descrita por:

$$M_z = M_l = M_o (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde, M_z é a magnetização no eixo z; M_l é a magnetização longitudinal; M_o é magnetização resultante; t é o tempo; T_1 é o tempo de relaxação longitudinal. A partir desta equação pode-se gerar um gráfico que correlaciona a magnetização longitudinal com o tempo (MAZZOLA, 2009):

Figura 11. Retorno da magnetização longitudinal.

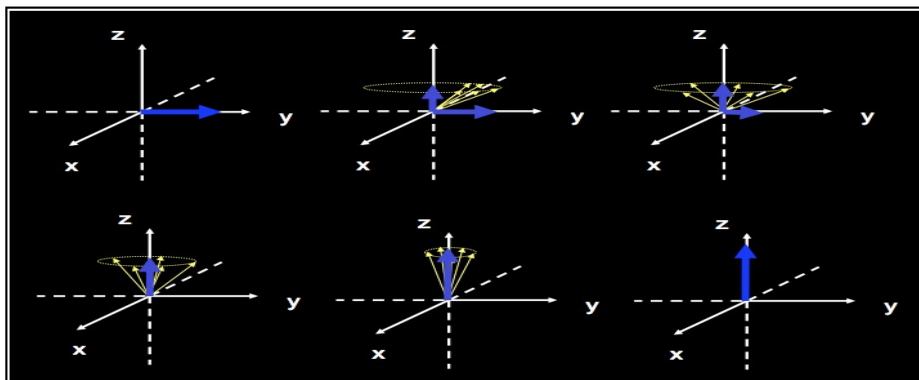


Fonte: AUTOR, 2013.

2.2.2 Relaxação spin-spin

A relaxação transversal é o tempo, T_2 , em que ocorre o desaparecimento da magnetização no eixo y, no plano transversal. Isso ocorre devido à transferência de energias entre os núcleos, ou seja, os núcleos que possuem as mesmas velocidades de precessão, só apenas diferenciando nos estados de energia que se encontram, irão interagir, de forma que, o núcleo que estiver no estado excitado seja relaxado, pela influência do outro núcleo que se encontra no estado de baixa energia, passando este, para estado excitado (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009). Além disso, cada núcleo possuirá seu próprio campo magnético quando os mesmos são irradiados pelo pulso de rf, tornando o campo B_0 inhomogêneo para os diferentes núcleos existentes na amostra, logo, os núcleos irão precessar com diferentes frequências de Larmor, ou seja, alguns núcleos vão relaxar mais rapidamente do que outros (BATHISTA, 2005). Tais situações causam o espalhamento dos spins no plano transversal (Figura 12), o que resulta no alargamento do sinal. Amostras sólidas e líquidos viscosos possuirão os valores de T_1 muito pequenos; esses tipos de amostras terão por mais tempo a influência de todos os campos magnéticos locais da molécula, resultando na ampliação da linha pelas absorções de varias frequências em um só sinal (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009).

Figura 12. *Retorno da Magnetização Transversal.*



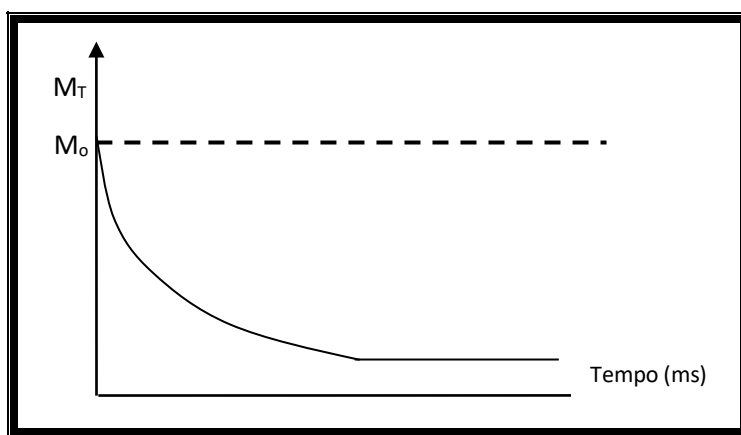
Fonte: MAZZOLA, 2009.

O desaparecimento da magnetização no eixo transversal é descrita por:

$$M_{xy} = M_T = M_o e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (\text{Eq. 16})$$

A magnetização é representada por M_{xy} , e se encontra no plano x-y; M_T é a magnetização transversal; M_o é magnetização inicial; t é o tempo; e T_2 é a constante de relaxação transversal. O gráfico gerado correlaciona à magnetização transversal versus o tempo (MAZZOLA, 2009), como é mostrado na Figura 13:

Figura 13. *Desaparecimento da magnetização no eixo transversal.*



Fonte: AUTOR, 2013.

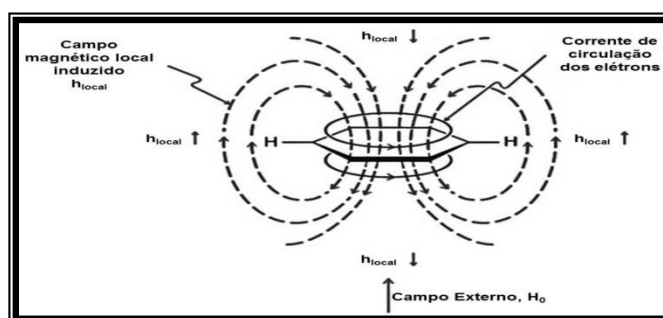
2.3 Interação de Deslocamento Químico (H_{DQ})

Quando se fala em deslocamento químico, δ , são as posições das linhas observadas no espectro que representam cada núcleo na amostra, que usualmente são dadas em ppm (partes por milhão). Segundo a Equação 14, equação fundamental da RMN, era para se obter um único sinal referente a cada núcleo, ou seja, se fosse um mesmo isótopo, como por exemplo, o hidrogênio, observaria apenas um sinal, posicionado em uma frequência específica (Figura 8-e), porém, isso não ocorre, porque os núcleos, mesmo semelhante, estão sujeitos a sofrer várias interações, inter ou intramoleculares, que ocasiona o deslocamento do sinal. Graças a essas interações são

possíveis obter uma gama de informação sobre cada núcleo (SILVERSTEIN, 2007; HONORATO, 2012).

O que leva o mesmo isótopo a apresentar vários sinais em diferentes posições no espectro de RMN é a existência de elétrons ao redor de cada núcleo que, quando estão submetidos a um campo magnético externo, B_o , tais elétrons irão se movimentar produzindo um segundo campo magnético, denominado de campo magnético induzido, B_i . A interação do campo magnético indutivo, B_i com o campo magnético externo, B_o , dependerá do posicionamento do núcleo em relação às correntes de circulação dos elétrons do núcleo, de forma que, alguns campos B_i se somarão ao campo B_o , enquanto outros, irão se opor ao campo B_o . Os campos magnéticos indutivos que se opõem ao campo magnético externo irão criar um efeito de blindagem ou proteção do núcleo (Figura 14) (DUER, 2004; SILVERSTEIN, 2007).

Figura 14. *Efeito de Blindagem. Efeito das nuvens eletrônicas no campo local do núcleo devido à presença do campo B_o .*



Fonte: HONORATO, 2012.

O efeito de blindagem acometido ao núcleo está somado também à presença dos núcleos vizinhos que contribuem na intensidade do campo magnético indutivo, ou seja, na intensidade da proteção do núcleo. Como consequência, todos os núcleos estarão expostos a um campo, de maior ou de menor intensidade, denominado de campo magnético efetivo, B_{eff} , que é o resultado da soma do campo magnético originado das circulações dos elétrons em torno do núcleo (Equação 17). Este campo B_{eff} será o responsável por provocar o deslocamento das frequências efetivas (Equação 18), que estará relacionado com a constante de proteção do núcleo, σ e a intensidade do

campo magnético B_0 (URSINI, 1996; DUER, 2004; SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009; HONORATO, 2012).

$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma)B_0 \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma (1 - \sigma)B_0 \quad (\text{Eq. 18})$$

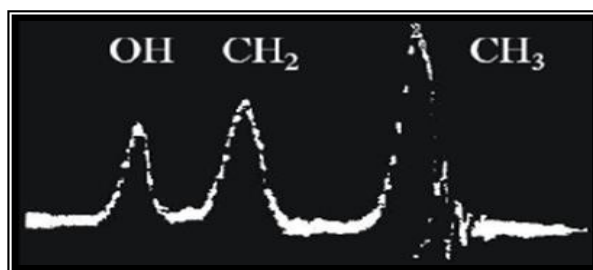
Percebe-se que a frequência do núcleo é diretamente proporcional ao campo magnético B_0 , logo em espectrômetros que possuem diferentes campos magnéticos B_0 , um mesmo núcleo iria apresentar diferentes frequências, ou seja, diferentes desvios químicos. Dessa forma, é utilizado deslocamento químico, δ (ppm), ao invés de frequência, ω (Hz) (URSINI, 1996; SILVERSTEIN, 2007).

O deslocamento químico, δ , não depende do campo magnético aplicado, e é obtido diretamente no espectro. Ele é obtido pela diferença entre a frequência observada da amostra, ω_{amostra} , e a frequência de referência, ω_{ref} (Equação 19); o TMS é um solvente padrão referencial bastante utilizado em muitas análises por RMN. No espectro ele apresenta um sinal intenso em zero ppm, ou seja, sua frequência angular, ω é igual à zero (DUER, 2004; SILVERSTEIN, 2007).

$$\delta = \frac{\omega_{\text{amostra}} - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}} \times 10^6 \quad (\text{Eq. 19})$$

No espectro os valores dos deslocamentos químicos referentes a cada núcleo é por ordem crescente, da direita para esquerda. A blindagem do núcleo, σ , estabelece diferenças entre os núcleos de mesma natureza química em ambientes químicos diferentes em relação ao campo B_0 , logo haverá núcleos mais protegidos do que outros, que irão absorver radiação rf em posições diferentes no espectro, ou seja, irão possuir diferentes deslocamentos químicos. A intensidade do sinal, ainda, revela a proporção dos núcleos presentes na solução (Figura 15) (URSINI, 1996; DUER, 2004; SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009; HONORATO, 2012; CIPRIANO, 2013).

Figura 15. Espectro de próton do etanol, no espectrômetro de 30 MHz.



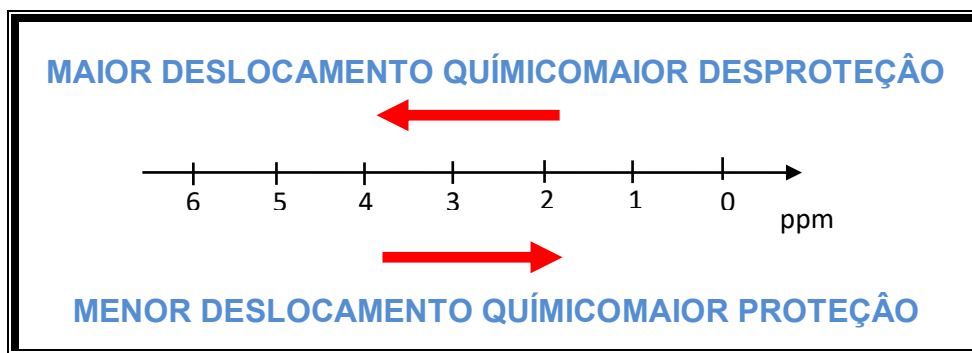
Fonte: PACKARD et al., 1951 .

A Figura 15 mostra um espectro de uma amostra de etanol, obtido em 1951 pelo pesquisador Packard e outros colaboradores, onde o espectro apresentou três sinais correspondentes da estrutura química da substância, ou seja, mesmo os núcleos sendo iguais (próton), eles apresentam ambientes químicos diferentes, logo irão sair em diferentes posições no espectro (GIL, 1987).

Esse espectro de baixa resolução mostra três picos de prótons com áreas na razão (1:2:3), relacionados aos prótons dos grupos hidroxila, metileno e metila, respectivamente. O hidrogênio ligado ao oxigênio será mais desprotegido quando comparado com os outros, devido o oxigênio ser mais eletronegativo, logo surgirá no lado esquerdo do espectro; os hidrogênios do grupo metileno sentem o efeito da eletronegatividade do oxigênio, por está mais próximo, logo será mais desprotegido que o grupo metila que se encontra mais protegido em relação á todos, dessa forma os hidrogênios do grupo metileno aparecem entre os dois sinais, e por último, o grupo metila. Pode-se concluir que essas diferenças entre a posição de absorção dos hidrogênios (deslocamento químico sofrido pelos prótons) vão está relacionada com ambiente químico o qual está ligado ao hidrogênio e sua proximidade com ele (SKOOG, 2009).

A Figura abaixo apresenta o deslocamento químico em relação à intensidade do campo magnético externo B_0 . Quanto maior for o deslocamento químico em que se encontra o sinal, menos blindado está o núcleo, ou seja, menos protegido ele estar; e quanto menor for o deslocamento químico mais blindado (protegido) estará o núcleo (SKOOG, 2009).

Figura 16. Região de blindagem e desblindagem de um espectro em RMN.



Fonte: AUTOR, 2013.

Se σ for grande, o núcleo estará protegido do efeito do campo B_0 , consequentemente terá um menor deslocamento químico, por outro lado, se σ é menor, o núcleo estará desprotegido do efeito do campo B_0 e terá um maior deslocamento químico (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2009).

As considerações acima se aplicam a amostras líquidas, onde cada sinal (sinais estreitos) apresentado no espectro representará um núcleo como seu deslocamento químico específico, porém, em amostras sólidas outras interações estarão presentes e, que irão afetar na resolução do espectro (CIPRIANO, 2013). Tais interações serão mencionadas mais na frente.

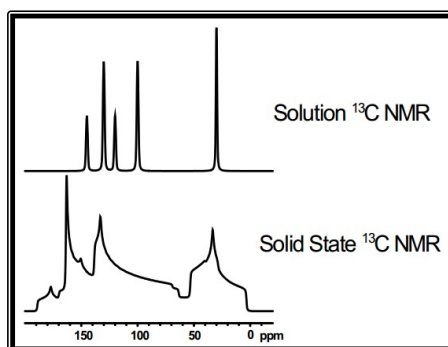
3. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

A aplicação de RMN em solução é uma técnica bastante poderosa em solucionar estruturas complexas dando informações a nível atômico, porém, há amostras insolúveis e outras que quando são dissolvidas sofrem mudanças drásticas em sua estrutura molecular, perdendo suas características típicas do sólido (BONAGAMBA, 1991).

No passado, trabalhar com amostras sólidas não era muito útil, pois uma das características vista num espectro de uma amostra sólida é o alargamento dos sinais (Figura 17-b), impossibilitando a determinação real das características individuais dos sinais, como é mostrado no espectro de RMN de uma solução (Figura 17-a), como por exemplo, o deslocamento químico e a constante de acoplamento do núcleo (BONAGAMBA, 1991; SKOOG, 2009).

Uns dos problemas mais graves que geram esse alargamento (na faixa de unidade de KHz até alguns MHz) em amostras sólidas são as interações de spin nuclear que dependem da orientação ou dos efeitos anisotrópicos, ou seja, o oposto do efeito isotrópico, onde as propriedades dos núcleos são idênticas nas diversas orientações possíveis. Este efeito afeta as principais interações sofridas pelo núcleo como: no deslocamento químico, H_{SC} , nas interações dipolares, H_D e nas interações quadrupolares, H_Q . Essas interações também estão presentes nos líquidos, porém não afetam na resolução dos espectros devido ao rápido movimento isotrópico das moléculas que as anulam, resultando em sinais estreitos de RMN (BONAGAMBA, 1991; DUER, 2004).

Figura 17. Comparação de um espectro de ^{13}C de uma amostra em solução com de uma amostra sólida.



Fonte: <http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/ssnmr/ssnmr_schurko.pdf>, acessado em Maio de 2014.

O que faz a RMN em sólidos uma técnica valiosa é a rica informação que pode ser extraída dessas interações anisotrópicas. Como estas dependem da orientação da molécula, informações a respeito da geometria, estrutura e movimentos podem ser obtidas. No caso, de amostras líquidas, apesar de apresentarem espectros bem resolvidos, essas interações não são observadas (GIL; GERALDES, 2002).

3.1 Interações de Spin Nuclear de RMN no Estado Sólido

A mecânica quântica se faz presente em RMN, pois discute o comportamento dos elétrons, logo, alguns termos são incorporados para explicar as interações dos spins nucleares, que são características fundamentais no estudo por RMN. Assim, segundo a mecânica quântica, o estudo do spin nuclear é descrito por uma função de onda, ψ , que relaciona as coordenadas espaciais e de rotação dos núcleos em função do tempo. Tal função de onda será representada pelo número de spin presente em cada núcleo (DUER, 2004; SANTOS, 2009). A função de onda para um sistema de spin nuclear é expressa por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde, $\hat{H}$ é o operador de energia do sistema, chamado de hamiltoniano, que irá variar de sistema para sistema e das interações no sistema de rotação, ψ é a função de onda, enquanto E é a quantidade de energia associada do sistema.

Em RMN ocorrem várias interações envolvendo os spins nucleares onde todo o sinal gerado no espectro é o somatório dessas interações (AGUIAR; et al., 1998; BATHISTA, 2005). Logo, o hamiltoniano de spin nuclear é um conjunto de termos que estão relacionados com as propriedades elétricas e magnéticas dos núcleos, com também, irá depende do estado físico da amostra, onde alguns termos serão responsáveis pela intensidade do sinal, enquanto, que outros serão responsáveis pela posição e a forma da linha espectral (BONAGAMBA, 1991).

A Equação 21 é descrita por um Hamiltoniano de spin nuclear total, que estabelece o somatório das interações que ocorre em cada núcleo, quando este é submetido á um campo magnético externo, B_0 , e exposto a um pulso de rf:

$$H_T = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_Q \quad (\text{Eq. 21})$$

O H_Z é a interação Zeeman (Equação 4) e H_{RF} a interação do pulso de radio frequência aplicado são denominadas de interações externas, e de interações internas são: H_{DQ} é a interação proveniente do deslocamento químico; H_D são as interações dipolares, entre núcleos de uma mesma espécie nuclear e de

espécies diferentes e H_Q são as interações quadrupolares (AGUIAR et al., 1998; LOPES; CIPRIANO, 2013).

A interação Zeeman H_Z , como já foi citado anteriormente, é a interação que ocorre entre os dipolos magnéticos μ , e o campo magnético externo B_0 , descrita pela Equação 4 ($E = H_Z = -\gamma\hbar I_z B_0$) (DUER, 2004).

A interação H_{RF} refere-se ao pulso de rf aplicado no eixo x, perpendicularmente ao campo magnético externo, B_0 (BONAGAMBA, 1991) e, é expressa pela Equação abaixo:

$$H_{RF} = \omega_1 I_x \quad (\text{Eq. 22})$$

onde, $\omega_1 = -\gamma B_1$ e, B_1 é o campo oscilante derivado do pulso de rf aplicado no eixo x.

Essas interações estão presentes nas amostras líquidas e sólidas, porém as interações internas em amostras líquidas são eliminadas pelo rápido movimento isotrópico das moléculas, resultando em sinais estreitos e bem resolvidos. Entretanto, em amostras sólidas, tais interações não são anuladas, devido haver restrição dos movimentos moleculares, ocasionando no alargamento da linha espectral (DUER, 2004; CIPRIANO, 2013).

3.1.1 Interação de Deslocamento Químico no Estado Sólido

A Equação Hamiltoniana (Equação 23) que descreve a interação dos elétrons com o campo magnético aplicado B_0 (interação do deslocamento químico) é a ferramenta mais importante em RMN, por fornecer informações sobre as funções químicas que estão presentes na amostra (AGUIAR et al., 1998) :

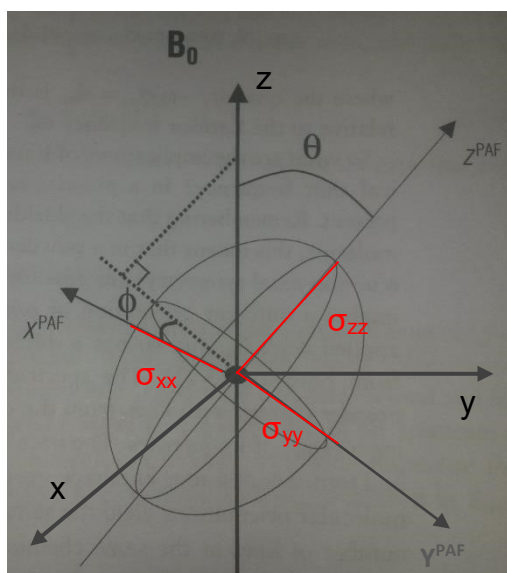
$$H_{DQ} = \gamma I B_0 \sigma \quad (\text{Eq. 23})$$

$$H_{DQ} = \gamma(I_x \sigma_{xx} + I_y \sigma_{yy} + I_z \sigma_{zz}) B_0 \quad (\text{Eq. 24})$$

A Equação 24 leva em consideração os eixos fixos principais de referência da molécula (GIL; GERALDES, 2002; CIPRIANO, 2013). Como é estabelecido na literatura, quando se fala na posição do campo magnético externo, B_0 , para onde se desloca a magnetização, M_0 , utiliza-se um sistema

cartesianos de coordenadas (x , y e z), onde, no sentido do eixo z se encontra o campo B_0 e é formada a magnetização. Quando se insere uma amostra no equipamento, tanto líquida com sólida, também a elas são estabelecidas um sistema de eixos fixos, conhecidos por eixos principais (PAS), para tornar fácil o entendimento das orientações das moléculas. Isso é mostrado na Figura 18, onde os eixos (x^{PAS} , y^{PAS} e z^{PAS}) correspondem ao o eixo principal da molécula em relação ao campo B_0 . Nesses eixos encontram-se, para deslocamento químico, os eixos principais dos desvios químicos (em vermelho) (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}).

Figura 18. Desvios químicos do núcleo em relação ao campo magnético no eixo cartesiano.

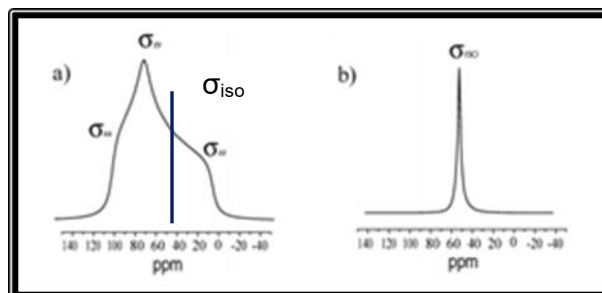


Fonte: Adaptado de DUER, 2004.

A Equação 24 (acima) descreve as condições normais dos experimentos de RMN, onde o campo magnético B_0 é homogêneo para os núcleos em amostras no estado líquido. Como há o rápido movimento das moléculas, os valores dos desvios químicos dos núcleos, σ , serão representados pelos desvios químicos isotrópicos, σ_{iso} , que é a média aritmética de todas as orientações possíveis do núcleo (Equação 25), resultando, no espectro, em um único sinal referente a um núcleo (Figura 19-b):

$$\sigma_{iso} = \delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (\text{Eq. 25})$$

Figura 19. Espectro de RMN do estado sólido (a) e uma solução (b).



Fonte: SILVA, 2005.

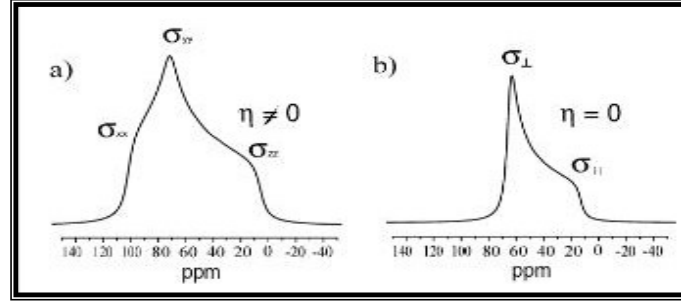
Amostras no estado sólido, por serem rígidas, não apresentarão mobilidade, e o campo magnético local sofrerá influências distintas em cada direção, ou seja, este não será homogêneo, logo todas as orientações moleculares estarão presentes, não haverá uma média aritmética dessas orientações, e cada uma delas originará o seu próprio sinal no espectro, ou seja, terá sua própria frequência espectral em relação ao campo magnético, B_0 . Contudo, estas orientações irão se sobrepor continuamente, resultando em um espectro com o sinal alargado, sendo esta uma característica marcante de espectros de RMN de uma amostra no estado sólido (Figura 19-a) (DUER, 2004; SILVA, 2005; CIPRIANO, 2013).

Na Figura 19-a, mostra um exemplo de um espectro de uma amostra sólida. Como as diversas orientações são disponíveis, o espectro do núcleo apresentará uma descontinuidade da linha contendo os principais valores dos desvios químicos (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}), onde o desvio isotrópico se encontrará entre os desvios σ_{yy} e σ_{zz} (DUER, 2004).

Os vários valores dos ângulos (θ e ϕ), correspondente às orientações da molécula em relação ao campo B_0 , são conhecidos por ângulos polares (Figura 17). Eles irão contribuir na forma da linha espectral. Se a orientação da molécula se encontra em relação ao campo B_0 em um eixo simétrico, os valores dos desvios químicos σ_{xx} e σ_{yy} serão os mesmos, e um espectro característico será obtido (Figura 20-b). Se a orientação da molécula, em

relação ao campo B_0 , estiver em um eixo assimétrico, os três principais eixos estarão presentes, e outro espectro característico dessa orientação será obtido (Figura 20-a) (DUER, 2004).

Figura 20. Formato da linha de RMN do estado sólido: a) eixo assimétrico, b) Eixo simétrico.



Fonte: BATHISTA, 2005.

Para os sólidos, o deslocamento químico será caracterizado tanto do desvio químicos isotrópicos, como também, dos desvios químicos anisotrópicos, devido às várias orientações da molécula. Logo, o deslocamento químico será dado pela Equação abaixo:

$$\delta = \delta_{iso} + \frac{1}{2} \Delta_{CS} (3\cos^2\theta - 1 + \eta_{CS} \sin^2\theta \cos 2\phi) \quad (\text{Eq. 26})$$

Onde, o valor do deslocamento químico isotrópico, e o deslocamento químico anisotrópico, são dados por:

$$\delta_{iso} = \frac{\sigma_{iso}(\text{ref}) - \sigma_{iso}}{1 - \sigma_{iso}(\text{ref})} \quad (\text{Eq. 27})$$

$$= \frac{1}{3} (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz})$$

$$\Delta_{CS} = \delta_{zz} - \delta_{iso} \quad (\text{Eq. 28})$$

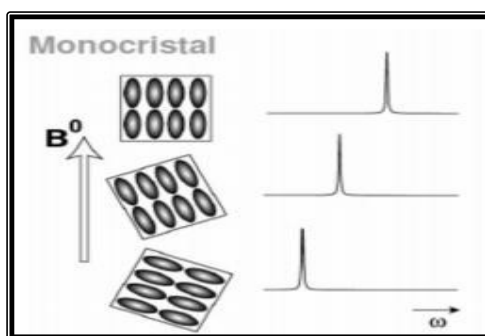
No termo $(\eta_{CS} \sin^2\theta \cos 2\phi)$, presente na Equação 26, η_{CS} refere-se à orientação assimétrica da molécula em relação ao campo B_0 , sendo dado por:

$$\eta_{CS} = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\Delta_{CS}} \quad (\text{Eq. 29})$$

Se a molécula se situa em um eixo simétrico, esse termo é anulado (Figura 20-a) (DUER, 2004).

A aparência de um espectro de RMN de uma amostra sólida vai depender da natureza do sólido, que por sua vez está correlacionada com a orientação da molécula. Se for um sólido monocristalino, o sinal dependerá da orientação da molécula em relação ao campo B_0 (Figuras 21-22). Se for um sólido policristalino (Figura 22), o espectro será mais complexo, pois irá conter uma banda referente à soma de todas as orientações da molécula que ocorrerá simultaneamente, onde a aparência dessa banda dependerá da simetria do composto analisado, como foi mencionado acima (HONORATO, 2012). O espectro de uma amostra sólida policristalina em RMN é conhecido por Padrão de pó (DUER, 2004).

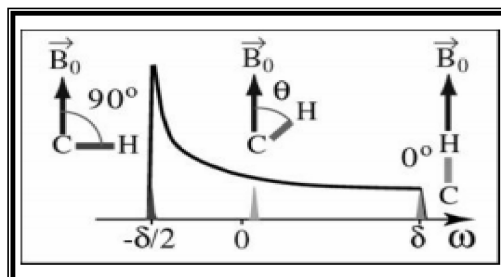
Figura 21. *Espectro de um sólido monocristal, evidenciando as orientações presentes segundo o campo B_0 .*



Fonte: LEVITT, 2002.

A Figura 21 apresenta as orientações da molécula segundo o campo B_0 , onde cada orientação apresentará seu deslocamento químico. O espectro resultante dessas três orientações, numa interação heteronuclear, por exemplo, entre hidrogênio e carbono seria apresentado conforme a Figura 22:

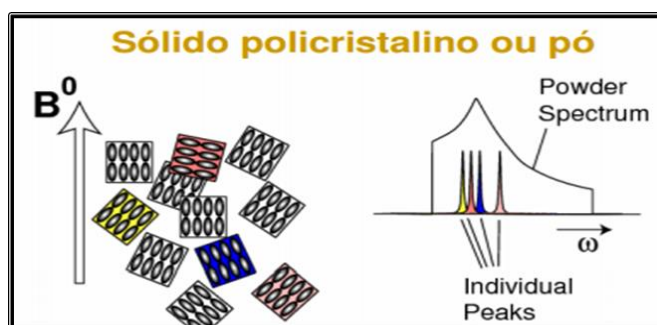
Figura 22. A soma das orientações possíveis de um sólido monocristalino resulta em um espectro alargado.



Fonte: BATHISTA, 2005.

Na Figura 22 observa-se o comportamento das orientações da interação heteronuclear entre $^{13}\text{C}-\text{H}^1$ segundo o campo B_0 , gerando, assim, um espectro alargado. Essas orientações formarão com o campo B_0 , um eixo simétrico, apresentando os desvios químicos σ_{xx} e σ_{yy} iguais, nos eixos fixos principais da molécula, que contribuirá no valor corresponde a $-\delta/2$ no espectro, que serão resultantes das orientações infinitas da molécula no plano x–y paralelo ao campo B_0 ; no zero corresponderá ao desvio químico isotrópico, e o valor que corresponderá em δ será do desvio químico σ_{zz} , que corresponderá à orientação da molécula no eixo z paralelo ao B_0 , que terá apenas uma orientação (DUER, 2005).

Figura 23. Espectro de um sólido policristalino. Todas as orientações estarão presentes, e resultarão num espectro com uma banda característica, bem alargada.



Fonte: <http://Fonte:<

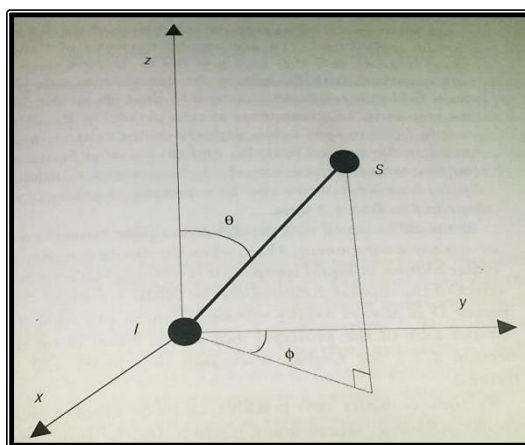
http://www.cce.ufes.br/jair/web/NMR_Fund_Appl_Completo_FAESA.pdf, acessado em Maio de 2014.

Na Figura 23, como também, na Figura 20-b o sinal alargado representará todas as orientações da molécula que se encontram no eixo assimétrico em relação ao B_0 , logo os três desvios químicos, no eixo fixo da molécula, estarão presentes (DUER, 2004; HONORATO, 2012).

3.1.2 Interação Dipolo-dipolo

A interação dipolo-dipolo ou acoplamento spin-spin é resultado da interação indireta dos spins dos núcleos através dos elétrons de ligação (AGUIAR et al., 1999), ou seja, cada núcleo além de ser influenciado pelo campo magnético B_0 , sofre também a influência de um campo proveniente do momento magnético nuclear, μ , dos núcleos vizinhos, que estão posicionados a uma distância internuclear, $1/r^3$ (Figura 23) (BONAGAMBA, 1991).

Figura 24. Interação Dipolar entre dois núcleos.



Fonte: DUER, 2004.

Esse campo, denominado campo magnético dipolar, B_{dip} , é representado pela Equação abaixo:

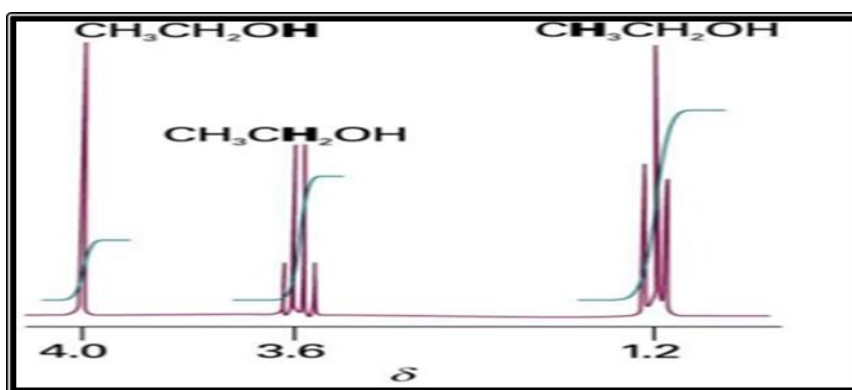
$$B_{\text{Dip}} = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (\text{Eq. 30})$$

A Equação acima revela a dependência da orientação, θ dos spins dos núcleos vizinhos (GIL; GERALDES, 2002).

Essa interação é um segundo efeito do ambiente, paralelo ao deslocamento químico. Isso ocorre devido aos elétrons de ligação tentarem

alinhar seus spins com o spin do núcleo mais próximo (SILVERSTEIN, 2007). Dessa interação resulta, normalmente, um desdobramento do sinal em RMN, ou seja, quando se aplica um campo magnético maior na amostra de etanol, por exemplo, (FIGURA 15), observa-se que no espectro aparecem outros sinais (FIGURA 24). Nesse caso o sinal do grupo metileno transforma-se em quatros sinais estreitos (quarteto) devido ao efeito de spins dos prótons metílicos adjacentes, como também, o sinal do grupo metílico se desdobra em três picos estreitos (triplete) causados pelos prótons adjacentes do grupo metileno. Tais sinais enriquecem as informações á respeito da molécula (SILVERSTEIN, 2007).

Figura 25. Espectro de próton do etanol (acoplamento homonuclear), no espectrômetro alta resolução.



Fonte: ATKINS E PAULA, 2010.

Existem dois tipos de acoplamentos: os homonucleares, ou seja, o acoplamento entre dois núcleos iguais, por exemplo, $^1\text{H}-^1\text{H}$; e o acoplamento heteronuclear, ou seja, por exemplo, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, nesse caso, tratando-se da interação de um núcleo que apresenta pequeno fator giromagnético e de baixa abundância natural com um núcleo que apresenta grande fator giromagnético e abundância natural de 100%.

Nos líquidos, devido a sua mobilidade, as interações dipolo-dipolo ocorrem uma média do seu valor isotrópico, zero. Quando se trata de uma amostra sólida, isso não acontece, sendo a causa principal para o alargamento da linha espectral (BONAGAMBA, 1991; DUER, 2004). Onde a força de interação dependerá da distância internuclear, r ($1/r^3$), e da orientação

molecular, θ . Os pares nucleares (homo- ou heteronucleares) existentes possuirão várias orientações em diferentes distâncias possíveis com relação ao campo, B_0 , fornecendo várias frequências de ressonância (BONAGAMBA, 1991; DUER, 2004). Logo, a interação dipolo-dipolo é a soma de todas as interações entre os pares nucleares, que pode ser descrita pelo hamiltoniano dipolar através da Equação 31:

$$H_D = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{Eq. 31})$$

A interação dipolar dependerá dos fatores giromagnéticos dois núcleos ($\gamma_1 \gamma_2$), da distância entre os núcleos (r), do campo magnético, $B_0 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$ e do tensor de acoplamento dipolar, $\hat{D}(3 \cos^2 \theta - 1)$; este dependerá da orientação da molécula, θ (BUGAY, 1993; AGUIAR et al., 1999).

3.1.3 Interações Quadrupolares

As Interações Quadrupolares só estão presentes em núcleos que possuem spin maior que $\frac{1}{2}$, onde tais núcleos apresentam uma distribuição assimétrica de carga elétrica (Figura 3-c). Quando há interação desse tipo de núcleo com o ambiente eletrônico, o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear (α e β) diminui, ocasionando o alargamento do sinal (BATHISTA, 2005). Tais alargamentos são muito intensos, da ordem de dezenas de KHz, tonando-se quase que impossível de serem eliminadas (BONAGAMBA, 1991).

4. As Principais Técnicas utilizadas em RMN de Amostras Sólidas

O que faz a RMN em sólidos uma técnica valiosa é a rica informação que pode ser extraída dessas interações anisotrópicas. Como estas dependem da orientação da molécula, informações a respeito da geometria, estrutura e movimentos podem ser obtidas. No caso, de amostras líquidas, apesar de apresentarem espectros bem resolvidos, essas interações não são observadas (GIL; GERALDES, 2002).

Com o desenvolvimento de técnicas que minimizaram os problemas gerados nos espectros de amostras sólidas tais como: baixa sensibilidade do núcleo (abundância natural; tempos de relaxação spin-rede ser mais curtos); baixo fator giromagnético (núcleos raros ^{13}C e ^{29}S); alargamento do sinal de RMN (interação dipolar heteronuclear - C-H); alargamento das linhas (anisotropia do deslocamento químico) se tornou crescente a aplicação da RMN em amostras sólidas, por ser possível a obtenção de espectros de alta resolução, como é observado nos espectros de amostra em solução (BONAGAMBA, 1991).

As principais técnicas utilizadas em RMN de amostras sólidas são: a Rotação Segundo o Ângulo Mágico (MAS), a Polarização Cruzada (CP) e a Desacoplamento Heteronuclear (DEC), ou a combinações dessas técnicas.

Na RMN no estado líquido, o principal núcleo previamente analisado é o próton (^1H), pois na maioria dos casos, as estruturas já podem ser elucidadas. O próton é um núcleo bastante abundante e presente nas moléculas, mas na RMN no estado sólido, os prótons terão uma participação secundária, vista que, aparecem numa pequena faixa de frequência e devido às interações anisotrópica e as fortes interações dipolo-dipolo muitos sinais são sobrepostos, sendo impossível a verificação do deslocamento químico e suas reais posições (DUER, 2004).

4.1 Rotação Segundo o Ângulo Mágico (MAS – Magic angle spinning)

A técnica mais utilizada em experimentos de amostras sólida é a Rotação Segundo o Ângulo Mágico que tem como principal aplicação a eliminação dos efeitos causados pelos desvios químicos anisotrópicos e das interações dipolares heteronucleares, podendo ser aplicada também, não de uma forma rotineira, para eliminar os efeitos causados das interações dipolares homonucleares e das interações quadrupolares (DUER, 2004; PASSOS et al., 2011).

Essa técnica resolve o problema de alargamento do sinal no espectro causado por essas interações, com a finalidade de tornar os espectros bem resolvidos como são obtidos nas análises de amostras em solução (DUER, 2004; PASSOS et al., 2011).

O primeiro experimento utilizando essa técnica foi envolvendo uma amostra de Teflon e CaF_2 nos trabalhos de Lowe e de Anderson divulgado no Physical Review Lettersem 1959 (LOWE, I.J., 1959).

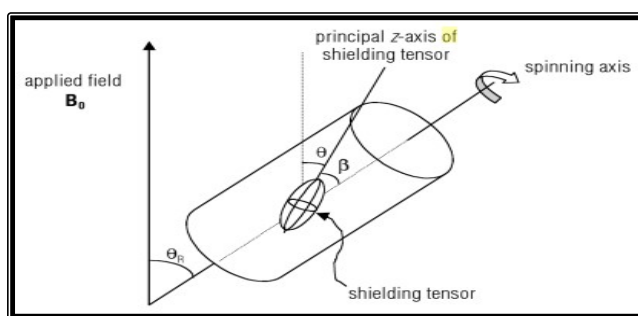
Estudando as interações de dipolo e de deslocamento químico, ambas possuem o fator $3\cos^2\theta-1$ (Equação 26), ou seja, ambas dependem da orientação, θ , das moléculas envolvidas na interação de spin nuclear. Os núcleos de uma amostra no estado sólido não apresentam mobilidade, logo, irão possuir vários ângulos das diversas orientações possíveis; esse fator será o responsável por causar a anisotropia das interações de spins nucleares, levando ao alargamento da linha espectral. Diferentemente, nas amostras líquidas, esse fator ($3\cos^2\theta-1$) é anulado pelo rápido movimento das moléculas, gerando um sinal estreito (DUER, 2004; HONORATO, 2012).

A técnica MAS consiste em anular esse fator que causa o alargamento do sinal, logo, a amostra é rotacionada em volta de um eixo inclinado segundo um ângulo, $\theta_R = 54,74^\circ$, com relação ao campo B_0 (Figura 26). Esse ângulo é conhecido como Ângulo Mágico (DUER, 2004; ALIA et al., 2009). Ele foi encontrado igualando esse fator à zero, como é apresentado abaixo:

$$3\cos^2\theta - 1 = 0 \therefore \cos^2\theta = \frac{1}{3}$$

$$\theta = \text{Arc cos} \frac{1}{\sqrt{3}} = \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} = 54,74^\circ \quad (\text{Eq. 32})$$

Figura 26. *Técnica Rotação Segundo o Ângulo Mágico (MAS).*



Fonte: DUER, 2004.

O ângulo θ é responsável por definir o desvio químico do núcleo; ele é formado entre o eixo z (referencial de laboratório), que se encontra o campo B_0 ,

e o eixo principal de coordenada z da molécula. O ângulo β é o ângulo entre o eixo principal da molécula, z, e o eixo de rotação.

Como o sólido não apresenta mobilidade, o alargamento do sinal no espectro será consequência das diversas orientações da amostra em relação ao campo magnético B_0 (DUER, 2004).

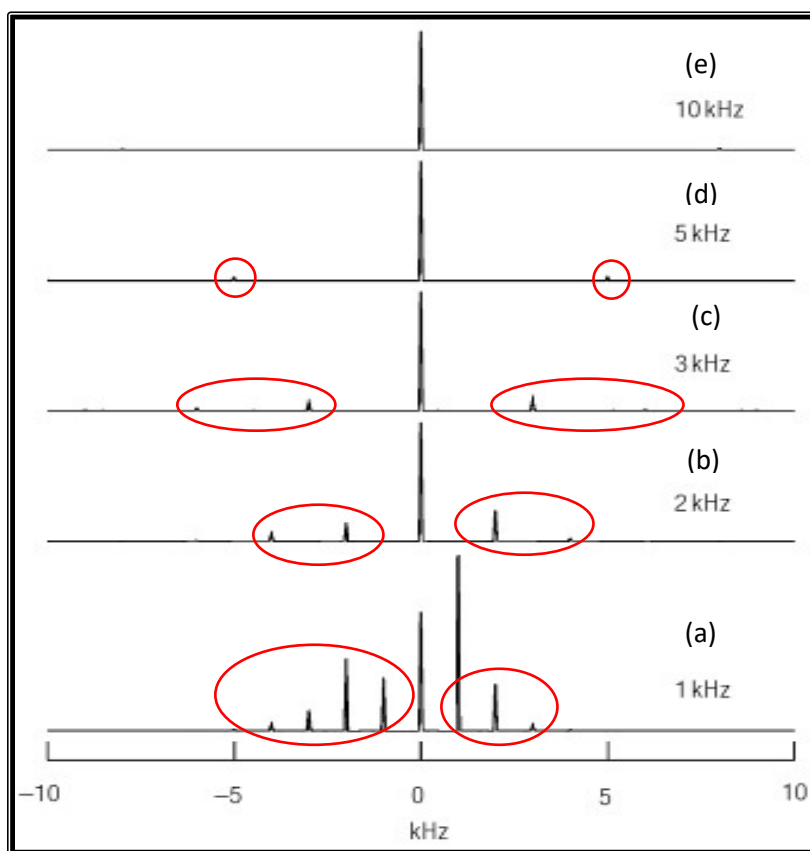
Uma vez definido o ângulo, θ_R , para $54,74^\circ$, haverá uma média de todas as possíveis orientações do núcleo, que será comum a todas, porém, será preciso definir a velocidade de rotação aplicada na amostra, de modo que essa velocidade seja rápida o suficiente, quando comparadas com as interações anisotrópicas, para que ocorra essa média, ou seja, ocorra à anulação dessas interações e, então, uma única linha de desvio químico isotrópico possa ser observada (DUER, 2004; ALIA et al., 2009; CIPRIANO, 2013).

4.1.1 Bandas Laterais

Além, de tornar a linha espectral mais estreita, a técnica MAS gera várias bandas laterais, produzidas pela parte anisotrópica do núcleo, quando é aplicada uma velocidade de rotação baixa, então, além da linha de desvio químico isotrópico específico do núcleo, outros sinais, tanto no lado direito, como no lado esquerdo, em relação ao sinal isotrópico do núcleo (Figura 26-e), são produzidos (Figura 26-a,b,c,d) (DUER, 2004; ALIA et al., 2009). As bandas laterais, muitas vezes, podem tornar o espectro bastante complicado para análise, ou seja, podem ocultar alguns sinais nos espectros e uma maneira de torná-las menos intensas, chegando até mesmo a desaparecerem é rotacionando a amostra com uma velocidade mais alta (DUER, 2004).

A Figura 27 mostra o que ocorre com o espectro quando há um aumento na velocidade do giro na amostra, ou seja, quanto mais rápido girar o rotor, contendo amostra, maior será a possibilidade de eliminar a parte anisotrópica do núcleo (DUER, 2004). Para isso, leva-se em consideração a frequência de rotação, onde ela deve ser igual ou maior a largura da linha espectral no experimento com amostra parada, ou seja, sem está sob-rotação.

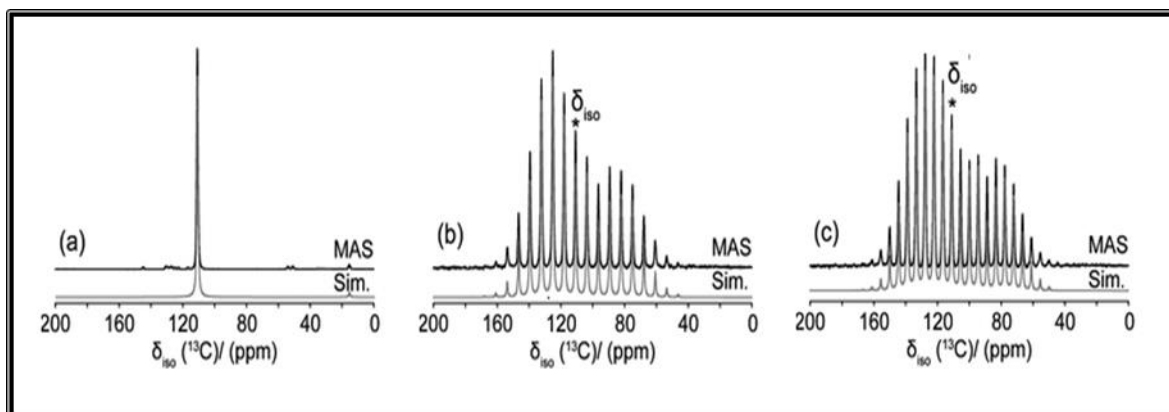
Figura 27. Efeito causado pela velocidade de rotação na técnica de MAS.



Fonte: DUER, 2004.

Para remover o alargamento do sinal gerado pelas interações dipolar homonucleares, a técnica MAS servirá apenas se rotacionar a amostra em velocidades de 30 a 50 KHz. Hoje, já é possível obter espectro de ^1H (e de núcleos que possuem fator giromagnético, γ , muito grande, como é o caso do ^{19}F), pois já são comercializados sondas e rotores capazes de atingir e suportar velocidades como essas (BONAGAMBA, 1991; DUER, 2004). A Figura 28, mostra outro exemplo da importância da técnica MAS para um espectro de RMN no estado sólido.

Figura 28. Aplicação da técnica MAS no núcleo de ^{13}C .



Fonte: LARI et al., 2012.

Na Figura 28 apresenta o efeito da velocidade de rotação da amostra em relação à aparência do espectro. A Figura 28-c em relação à Figura 28-b há uma diminuição de bandas laterais, isso implica que no experimento da Figura 28-c, a velocidade aplicada foi menor do que no experimento da Figura 28-b, logo, apresentou mais bandas laterais. Na Figura 28-a, foi aplicada uma velocidade muito maior, suficiente para causar a eliminação da maioria das bandas laterais, destacando apenas o sinal isotrópico do núcleo.

Para identificar o sinal referente ao desvio químico isotrópico do núcleo (Figura 27 e 28) é preciso fazer alguns experimentos, modificando a frequência de rotação para fazer uma comparação dos espectros. Observe que as bandas laterais vão desaparecendo, enquanto, que o sinal que permanecer sem modificação na sua posição será o sinal do desvio químico do núcleo. As bandas laterais não terão suas posições fixas quando se modifica a velocidade da rotação, logo fica fácil identificar o sinal do núcleo, além disso, nas duas Figuras mostram, também, que o sinal do desvio químico isotrópico, não necessariamente, será o mais intenso, pode ocorrer de algumas bandas laterais serem mais intensas que o próprio sinal isotrópico e, isso independe da velocidade de rotação na amostra (DUER, 2004). Tal velocidade irá depender do tamanho do rotor (local onde é inserido a amostra). Rotores que possuem um diâmetro menor atingem velocidades mais elevadas.

4.2 Polarização Cruzada (CP – Cross-polarization)

O alargamento do sinal pode também ser observado quando se executa experimentos envolvendo núcleos raros, ou seja, núcleos que possuem baixa abundância natural, e possuem pequeno fator giromagnético, como é o caso do núcleo do ^{13}C . Além disso, tais núcleos precisam de um tempo longo para relaxar, apresentando tempo de relaxação longitudinal, T_1 , longo, logo a necessidade em se adicionar um tempo suficiente entre os pulsos para garantir o total retorno da magnetização. Esse tempo, na grande maioria dos casos, é da ordem de minutos, sendo necessário para acumular muitos FID's e melhorar a razão sinal/ruído no espectro (KOŁODZIEJSKI; KLINOWSKI, 2000; DUER, 2004).

Em um experimento de RMN, a técnica CP, consiste em aumentar a magnetização do núcleo raro, com o abaixamento da temperatura de spin desses núcleos, que ocorre através do contato com os núcleos abundantes de spin $\frac{1}{2}$, por exemplo, ^1H , que possuem menor temperatura de spin, conseqüentemente, maior polarização. Isso resolveria o problema do tempo de relaxação, T_1 , tornando-o mais curto, além de aumentar a sensibilidade do sinal. Contudo, esta técnica serve apenas para os carbonos ligados, ou próximos, aos núcleos dos hidrogênios (AGUIAR et al., 1999; ABREU, 2002; BATHISTA, 2005).

Com a interação dipolar heteronuclear, a polarização entre os núcleos vai ser definida pela temperatura de spin dos mesmos. Segundo o conceito de Boltzmann, a diferença da energia dos spins nucleares (a favor ou contra B_0) será inversamente proporcional à temperatura do sistema de spins, logo, o sistema de spins dos prótons, ^1H , apresentará uma temperatura baixa, conseqüentemente, haverá uma alta diferença de energia dos spins nucleares a favor do B_0 (alta polarização), apresentará um tempo de relaxação, $T_{1\text{H}}$, específico. Um núcleo raro, por exemplo ^{13}C , apresentará uma alta temperatura de spin, conseqüentemente, haverá uma baixa polarização, com um tempo de relaxação $T_{1\text{C}}$, específico. Quando os sistemas de spins estão em contato, por um tempo específico T_c (tempo de contato) (Figura 29) ocorrerá o resfriamento do sistema de spin do ^{13}C , através da transferência de polarização do ^1H para o ^{13}C , ou seja, ocorrerá à transferência de polarização do núcleo de spin

abundante ligado diretamente ao núcleo raro. Essa técnica foi introduzida em 1973 por Pines, Gibby e Waugh com uma amostra de um cristal de glicina, um aminoácido (AGUIAR et al., 1999; FREITAS, 2000; DUER, 2004; BATHISTA, 2005; PASSOS et al., 2011).

O contato entre os núcleos (pela interação dipolar heteronuclear) é satisfeita quando a expressão de Hartmann-Hahn é atingida, ou seja, quando é aplicado um pulso de rf simultaneamente em ambos os núcleos, ocorrendo à igualdade dos fatores giromagnéticos e seus campos específicos:

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} \quad (\text{Eq. 33})$$

Onde, γ_H, γ_C são os fatores giromagnéticos dos núcleos, ^1H e ^{13}C , respectivamente; e B_{1H} e B_{1C} são os campos que atuam, respectivamente, sobre os núcleos de hidrogênio e de carbono. Quando satisfeita essa condição, os núcleos apresentarão as mesmas frequências angulares, ω_1 , necessitando, apenas, do ajuste da intensidade do campo, sendo possível a transferência da polarização entre os núcleos envolvidos (BATHISTA, 2005).

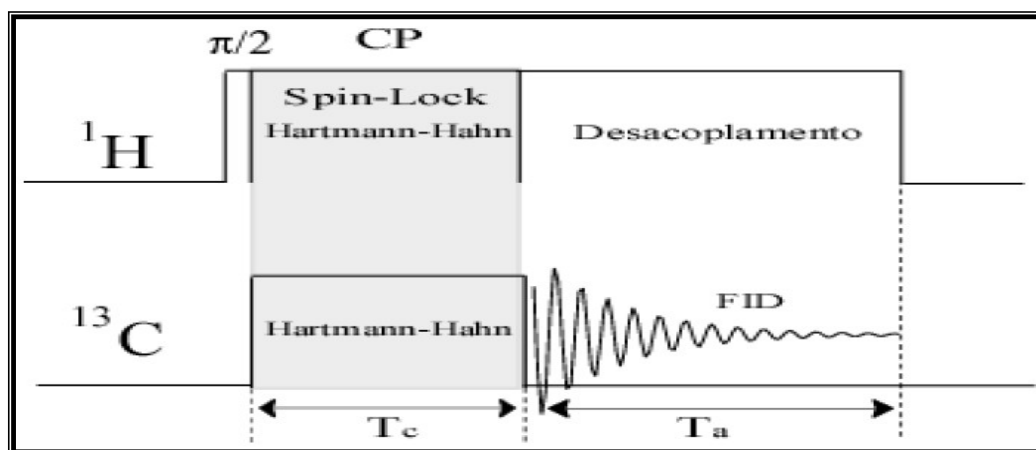
A sequência de pulsos em CP (Figura 29) é feita aplicando-se um pulso de 90° no eixo x para o núcleo ^1H (Figura 30-a), onde sua magnetização, M_H , sairá do eixo z para o eixo y (Figura 30-b). Nesse momento, observa-se uma diferença de populações de spins (α e β) (Figura 31-a). Em seguida, aplica-se um pulso na frequência do próton, no eixo y, para manter a magnetização fixa nesse eixo (Figura 30-c); esse pulso é conhecido por pulso de contato, onde, através dele, é gerado um campo, B_{1H} , conhecido por campo de spin lock, sendo o único campo atuante na magnetização do próton. Tal magnetização não permanece estacionária no eixo y, ela se mantém no processo rotacional, ou seja, ela fica precessando no eixo y com uma frequência de Larmor específica ($\omega_H = \gamma_H B_1$) (Figura 30-c) (DUER, 2004). Os prótons, nesse momento, possuirão uma alta magnetização alinhada a um baixo campo B_{1H} , o que resulta na baixa temperatura de spin dos mesmos (Figura 31-b) (AGUIAR et al., 1999; FREITAS, 2000).

Simultaneamente, um pulso de contato na frequência do núcleo do carbono é aplicado (Figura 29) e, da mesma forma como ocorre com o núcleo do próton, apenas um campo atuará na magnetização do carbono, B_{1C} (Spin

Lock), que se manterá no processo rotacional, precessando no eixo y, com a frequência de Larmor ($\omega_C = \gamma_C B_1$) (Figura 30) (DUER, 2004). Nesse momento, ocorrerá a transferência da magnetização do próton para o carbono em um determinado tempo (tempo de contato – T_c) (Figura 31-c).

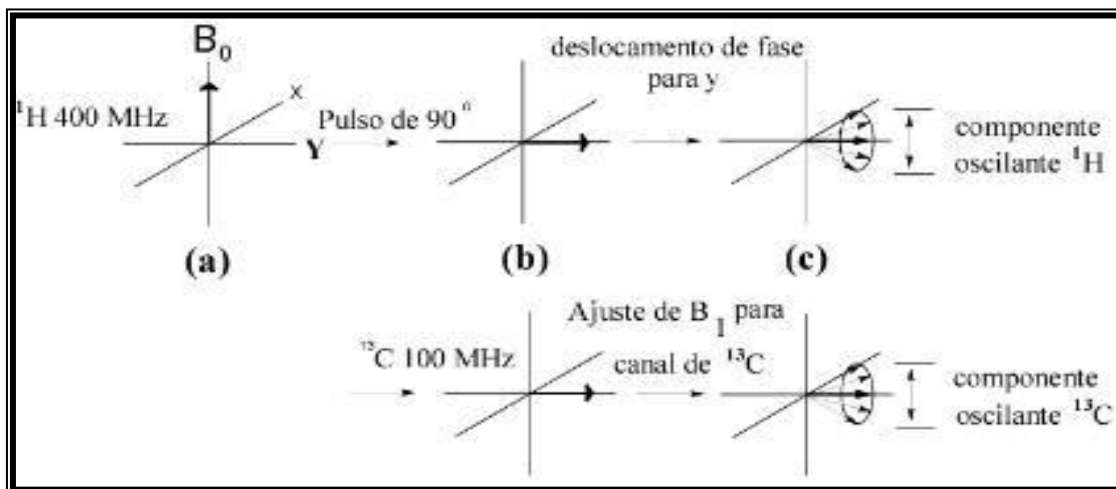
Na situação em que se encontra a magnetização em ambos os núcleos, em condições normais, ela retornaria ao seu estado de equilíbrio, no eixo z, através do processo de relaxação longitudinal. Porém, na técnica CP, os pulsos de contato aplicado a ambos os núcleos irá estabelecer a condição de Hartmann-Hahn (Equação 28), onde suas magnetizações irão se igualar, ou seja, a população de spins do núcleo do carbono será a mesma apresentada pelo núcleo do próton (Figura 31-d), resultando no aumento da intensidade do sinal do carbono, diminuindo a largura do sinal e o tempo de relaxação, pois o tempo de relaxação do carbono será o mesmo do próton, ou seja, irá se tornar mais curto (AGUIAR et al., 1999; FREITAS, 2000; DUER, 2004; BATHISTA, 2005).

Figura 29. Esquema da sequência de pulsos da técnica de Polarização Cruzada.



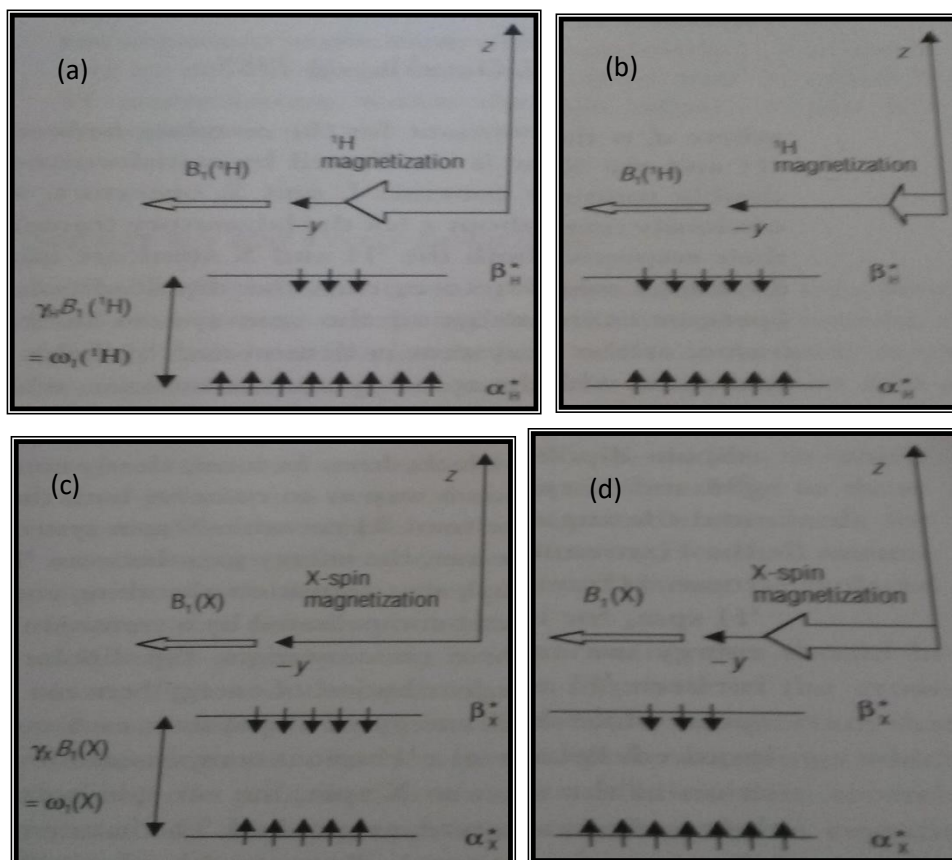
Fonte: BATHISTA, 2005.

Figura 30. Polarização Cruzada entre ^1H e ^{13}C .



Fonte: Bathista, 2005.

Figura 31. Transferência da magnetização do ^1H para o núcleo X (por exemplo, ^{13}C).



Fonte: DUER, 2004.

Na Figura 29, quando se estabelece a condição de Hartmann-Hahn em um dado tempo de contato (que é da ordem de alguns milissegundos), faz-se a aquisição no canal do carbono, enquanto que no canal do núcleo do próton acontece o desacoplamento, e, no final, apenas o espectro do carbono é gerado (DUER, 2004).

O tempo de contato ideal vai depender da amostra e da força de acoplamento entre o ^1H e outro núcleo, de modo que, quanto mais forte for o acoplamento, maior será o tempo de contato para que haja transferência da polarização. A força do acoplamento aumenta quando as distâncias internucleares são menores e, com núcleos que apresentam fator giromagnético maiores (DUER, 2004).

As vantagens da CP é que, com ela é possível ter rapidez nos acúmulos de sinais de núcleos raros, pois a técnica dependerá somente do tempo de relaxação T_1 do núcleo mais abundante, nesse caso do ^1H , além disso, haverá uma melhoria na relação sinal/ruído devido o aumento da magnetização do núcleo raro que se dá pela transferência da magnetização do próton.

4.3 Desacoplamento de Alta Potência (DEC - High-Power Decoupling)

A técnica resolve o problema de alargamento de sinal no espectro causado pela interação de núcleos abundantes com os núcleos raros, ou seja, trata-se de uma técnica que remove os efeitos causados pelo acoplamento heteronuclear (BONAGAMBA, 1991). Sendo este o principal problema de alargamento da linha espectral, trata-se de uma técnica importantíssima para se obter linhas espectrais estreitas dos núcleos de amostras sólidas (FREITAS, 2000).

Em experimentos de RMN de amostras no estado líquido, ocorrerá a eliminação do acoplamento escalar spin-spin utilizando uma potencia da ordem de 10 W. Já em amostras sólidas, as interações dipolares da ordem de 50 kHz são removidas, porém é necessário o uso de uma potencia mais elevada, de cerca de 100 W, logo vem o nome Desacoplamento de Alta Potência. Contudo, nem sempre se consegue eliminar totalmente o acoplamento dipolar heteronuclear (AGUIAR, 1998).

Os desacoplamentos homonucleares não acontecem em análises de sólido em RMN, visto que não se consegue desacoplar dois núcleos semelhantes, pois ambos irão possuir números de spins iguais (DUER, 2004).

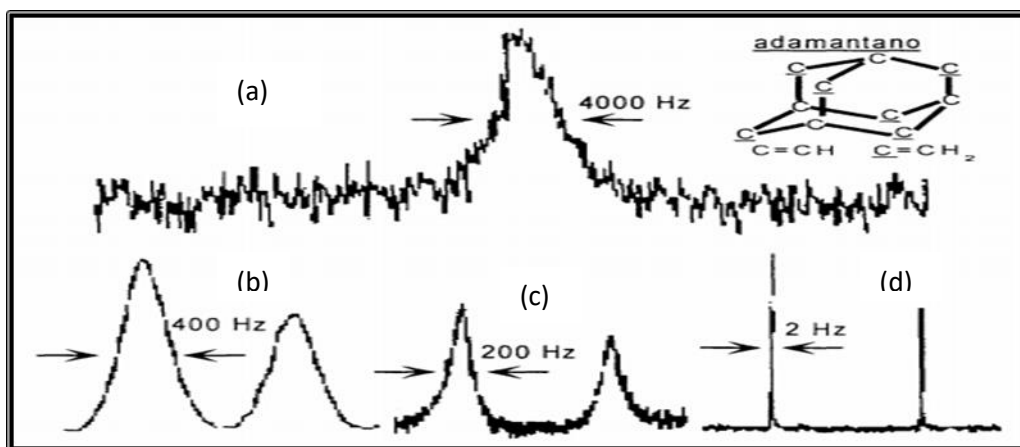
Um caso simples trata-se da ligação dipolo-dipolo entre o átomo do ^{13}C e o átomo de hidrogênio, ^1H : para haver o desacoplamento entre os núcleos e apenas ser observado o átomo de ^{13}C , o método consiste em aplicar uma radiação de rf de alta potência na frequência de ressonância do próton de forma continuada, isso fará com que haja a saturação das populações de spins do próton, fazendo com que as interações entre ^1H – ^{13}C não aconteça, pois os núcleos do ^{13}C não conseguem sentir os níveis de energia dos núcleos dos prótons. A potência necessária para haver esse desacoplamento varia de 100 a 1000 W (DUER, 2004). No momento em que há o desacoplamento, uma sequência de pulsos necessária para os núcleos do ^{13}C é então aplicada, e é obtido o seu FID, ainda mantendo a irradiação no ^1H . O espectro gerado constituirá apenas dos sinais dos carbonos.

4.4 Combinações das Técnicas e Algumas Aplicações

Na maioria dos experimentos de RMN envolvendo amostras sólidas se faz o uso combinado das técnicas para eliminação dos problemas gerados em função das interações hamiltonianas externas (interações de deslocamento químico anisotrópico, interações dipolares e quadrupolares) (BONAGAMBA, 1991; AGUIAR, 1999).

Um exemplo da aplicação de duas técnicas combinadas é vista no experimento realizado pelo BONAGAMBA, 1991. Ele utilizou a técnica de DEC junto com a técnica MAS numa amostra de adamantano. Primeiro, ele fez um experimento com a amostra parada, sem o uso das técnicas (Figura 32-a); depois, apenas com a técnica DEC (Figura 32-b); em seguida, apenas com a técnica MAS (Figura 32-c), e por último utilizando as duas técnicas (Figura 32-d).

Figura 32. O Efeito de diferentes condições experimentais sobre o espectro de ^{13}C do adamantano.

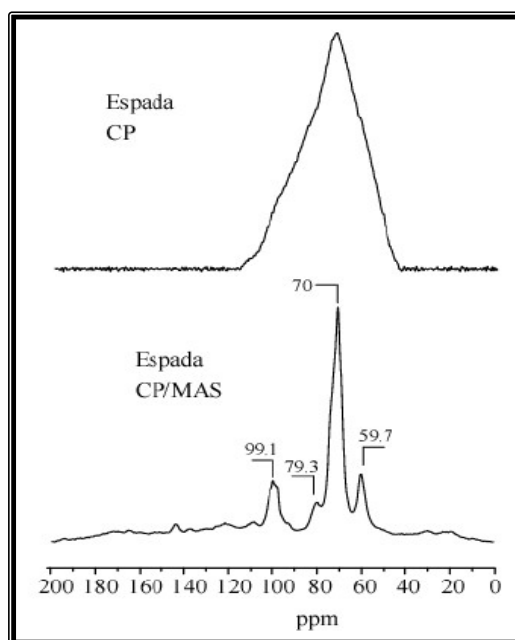


Fonte: BONAGAMBA, 1991.

Esses experimentos mostram a importância do uso das duas técnicas simultaneamente. Sem a aplicação de nenhuma destas técnicas (Figura 32-a), uma amostra sólida apresentará um espectro alargado devido às interações anisotrópicas e dipolares, nesse caso, com uma largura do sinal de 4000 Hz, ocultando o outro sinal de carbono na amostra. A importância de se fazer primeiramente um experimento com a amostra parada é para saber a faixa da largura da linha espectral, pois ela será útil na aplicação da técnica do MAS. Sabendo-se da largura do sinal, pode-se definir a frequência de rotação, onde deverá ser, nesse caso, igual ou maior a 4,0 KHz. Utilizando apenas o desacoplamento do ^1H (Figura 32-b), percebe-se uma melhoria no espectro, podendo agora observar o outro sinal do carbono, porém, os sinais apresentam-se largos. Utilizando só a técnica MAS (Figura 32-c), a largura do sinal diminuir para 200 Hz, e utilizando as duas técnicas (Figura 32-d) o espectro obtido é bem resolvido, com a largura do sinal de 2,0 Hz, como seria obtido se fosse uma amostra líquida (BONAGAMBA, 1991; DUER, 2004).

Outro caso, mostra a vantagem da combinação da técnica CP com a técnica MAS, onde foram executadas análises de RMN ^{13}C no estado sólido em uma amostra de manga espada.

Figura 33. Espectro de RMN do ^{13}C de uma amostra de manga.



Fonte: BATHISTA, 2005.

Com apenas a técnica CP é impossível observar os quatro carbonos presentes na amostra, pois apenas um sinal alargado é gerado. Com a combinação da técnica MAS é possível ver todos os sinais, com seus deslocamentos químicos específicos.

Ao combinar-se as técnicas MAS e CP deve-se levar em consideração, primeiramente, a velocidade de rotação, pois a mesma não deve ser rápida a ponto de reduzir a eficiência de transferência da polarização necessária nos ensaios de CP (DUER, 2004).

5. Preparo Geral de uma Amostra para Experimentos no Estado Sólido

Trabalhar com amostras sólidas em RMN, como já foi dito, não necessita o pré-tratamento da amostra, porém, existem alguns cuidados necessários tanto com os rotores (Figura 34), como para introduzir a amostra no mesmo (VARIAN, 2000).

Há algumas advertências quanto ao uso de rotores. É necessário certificar-se que os mesmos estão isentos de microfissuras, pois quando submetidos a rotações, mesmo em baixas velocidades, podem causar

explosões. Excessivas velocidades de rotação podem, também, quebrá-los. Por exemplo, rotores de zircônia de 7 mm não podem girar acima de 7,2 KHz (VARIAN, 2000).

Os primeiros rotores utilizados tinha 1 cm de diâmetro e atingiam velocidades de rotação de 3 á 5 KHz. Atualmente, já são encontrados rotores com diâmetros bem menores (2,5 á 1,4 mm) atingindo velocidades de até 50 KHz (MACKENZIE et al., 2002). Os rotores mais utilizados são de zircônia (ZrO_2), bastante resistentes a mudanças de temperaturas (-150 á 650 °C) (Figura 28)(VARIAN, 2000).

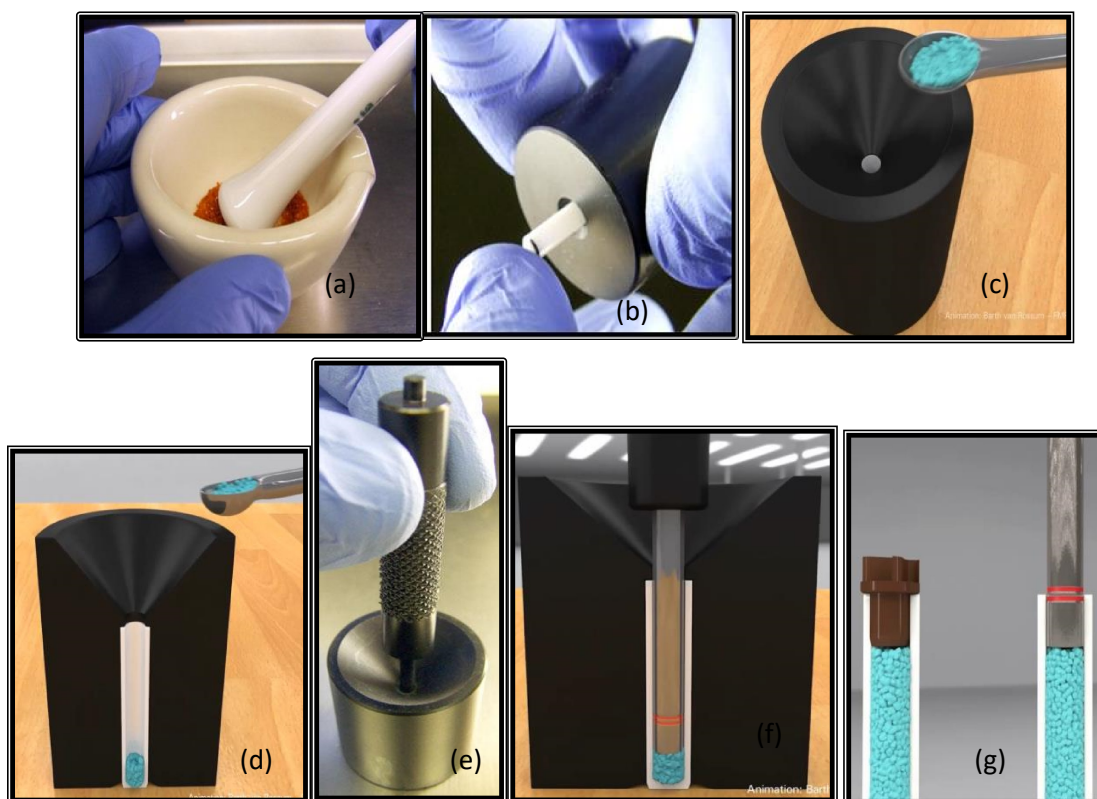
A amostra sólida precisa ser triturada utilizando um almofariz e pilão (Figura 35-a), em seguida, coloca-se o rotor no seu suporte (Figura 35-b) e, depois com uma espátula, em pequenas quantidades, é transferido o pó (Figura 35-c,d); em seguida, a amostra é comprimida por um parafuso específico para tornar a amostra mais compacta e homogênea (Figura 35-e,f). A seguir, se continua a adicionar e comprimir a amostra até atingir a primeira linha marcada no parafuso (Figura 35-g) que irá coincidir com o tamanho da tampa do rotor (THE RESONANCE, 2014).

Figura 34. *Rotores de zircônia de vários de diâmetro.*



Fonte: <<http://www.theresonance.com/2014/categories/material-science/nmr-tutorial-mas-rotor-filling>>, acessado em Abril de 2014.

Figura 35. *Etapas da Preparação da amostra sólida.*



Fonte: <<http://www.theresonance.com/2014/categories/material-science/nmr-tutorial-mas-rotor-filling>>, acessando em Abril de 2014.

6. Considerações Finais

O presente trabalho discutiu algumas informações principais sobre a Técnica de RMN no estado sólido, mostrando as interações que ocorrem em uma amostra sólida que, em função delas resultam em um espectro com sinais alargados. Mas também, descreve algumas técnicas utilizadas para minimizar esse problema que afetam na identificação dos compostos.

Na técnica MAS utiliza-se um ângulo mágico que posiciona a amostra, e sob uma velocidade ótima anulam as interações anisotrópicas e dipolares dos núcleos envolvidos que causam o alargamento. Com a técnica de polarização cruzada é possível trabalhar com núcleos menos abundantes com o mesmo tempo de relaxação do núcleo mais abundante. E, por fim, a técnica de DEC minimiza o alargamento dos sinais causados pelas interações dipolares heteronucleares.

A Ressonância Magnética Nuclear em solução já é considerada uma técnica amplamente utilizada em diversas áreas, mostrando-se eficiente para determinação e análises de muitos compostos. Com o aperfeiçoamento das técnicas que tornam o espectro, de RMN do estado sólido, com alta resolução, amostras sólidas estão sendo mais estudadas.

No presente momento, não se pode trabalhar com amostras sólidas no laboratório de RMN do IQB/UFAL, pelo fato de que o equipamento ainda não foi instalado. Posteriormente, é interessante tornar esse trabalho mais concreto, ou seja, fazer um comparativo entre as técnicas de RMN do estado líquido e do estado sólido utilizando uma mesma amostra, inicialmente, uma amostra simples, para identificar se há alguma diferença no espectro, que produza informações se a amostra é afetada quando dissolvida. Além disso, seria importante a aplicação das técnicas de RMN no estado sólido, citadas neste trabalho, para estudar as melhores condições que gerem um espectro de boa qualidade.

7. Referências Bibliográficas

1. JÚNIOR, Valter Lima. **Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Super-Heteródino de Banda Larga**. Tese. Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2008.
2. SANTOS, Poliana Macedo dos. **Desenvolvimento da técnica de precessão livre no estado estacionário para aumentado da razão sinal ruído em espectros de RMN de alta resolução**. Dissertação. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
3. NETTO, Antonio Marchi. **Análise da Influência dos parâmetros espectrais da RMN-CWFP em Medidas Quantitativas em Fluxo**. Dissertação. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
4. GIL, Victor M. S.; GERALDES, Carlos F. G. C.; **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
5. HONORATO, Hercílio De Angeli. **Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico**. Dissertação. Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
6. BATHISTA, André Luis Bonfim e Silva. **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**. Dissertação. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
7. MAFRA, Luís Miguel Monteiro. **RMN de Materiais Híbridos Inorgânicos- Orgânicos Cristalinos: Métodos e Aplicações**. Tese. Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
8. SILVA, N. M. S.; TAVERES, M. I. B. **Aplicação de Técnicas Combinadas de NMR no Estado Sólido para Avaliação do Sistema EPDM/PPa. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 40-42, 1994.

9. PASSOS, A. A.; TAVERES, M. I. B.; NETO, R. C. P.; MOREIRA, L. A.; FERREIRA, A. G. Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 98-102, 2011.
10. MAZZOLA, A. A. Ressonância magnética: princípios de formação da imagem e aplicações em imagem funcional. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 3, n. 1, p. 117-129, 2009.
11. BONAGAMBA, Tito José. **Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear**. Tese. Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
12. LIÃO, L. M.; CHOZE, R.; CAVALCANTE, P. P. A.; SANTOS, S. da C.; FERRI, P. H. Perfil Químico de Cultivares de Feijão (*Phaseolus vulgaris*) pela Técnica de High Resolution Magic Angle Spinning (HR-MAS). **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 634-638, 2010.
13. BUGAY, D. E. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Theory and Pharmaceutical Applications. **Pharmaceutical Research**, v. 10, n. 3, 1993.
14. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed., Porto Alegre, Ed. Bookman, 2009.
15. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed., Rio de Janeiro, Ed. Livros Técnicos e Científicos, 2000, p. 136-174.
16. SANTOS, Priscila Sarcinelli dos. **Estudo dos mecanismos de formação das espécies PN e NS no meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias**. Dissertação. Departamento de Química da PUC-Rio, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
17. AMARAL, Fabiana Mortimer. **Uso da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C na análise de uvas e vinhos brasileiros**.

Dissertação. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

18. LOWE, I.J. Free Induction Decays of Rotating Solids. **Physical Review Letters**, n. 2, p. 285-287, 1959.

19. AGUIAR, M. R. M. P. de; GEMAL, A. L.; GIL, R. A. da S. S. Caracterização de Polimorfismo em Fármacos por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Química Nova**, v. 22, n. 4, 1999.

20. GRIFFIN, R. G.; PINES, A.; WAUGH, J. S. Observation of ^{13}C - ^{14}N dipolar couplings in single crystals of glycine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 8, 1975.

21. KOLODZIEJSK, W; KLINOWSKI, J. Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists. **Chemical Reviews**, v. 102, N. 3, 2002.

22. FREITAS, Jair Carlos Checon de. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais**. Tese. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2000.

23. ALIA, A.; GANAPATHY, S.; GROOT, H. J. L. de. Magic angle spinning (MAS) NMR: a new tool to study the spatial and electronic structure of photosynthetic complexes. **Photosynth Res**, v. 102, p. 415–425, 2009.

24. Residual dipolar Coupling. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Residual_dipolar_coupling>, acessado em Abril de 2014.

25. The Resonance. Disponível em: <<http://www.theresonance.com/2014/categories/material-science/nmr-tutorial-mas-rotor-filling>>, acessado em Abril de 2014.

26. CIPRIANO, Daniel Fernandes. **Estudo de materiais carbonosos sólidos obtidos pela pirólise do gás natural via plasma por meio de Ressonância**

Magnética Nuclear no estado sólido. Monografia. Universidade Federal do Espírito Santo Departamento de Física, Vitória, 2013.

27. LARI, A; PITAK, M. B.; COLES, S. J.; REES, G. J.; DAY, S. P.; SMITH, M. E.; HANNA, J. V.; WALLIS, J. D. Models for incomplete nucleophilic attack on a protonated carbonyl group and electron-deficient alkenes: salts and zwitterions from 1-dimethylamino-naphthalene-8-carbaldehyde. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 10, p 7763-79, 2012.

28. MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. **Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials**. Kidlington, United Kingdom, Ed. Elsevier science Ltd, 2002.

29. DUER, M. J. **Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy**. Garsington Road, United Kingdom, Ed. Blackwell Publishing Ltd, 2004.

30. Wilmad Labglass. Disponível em: <<http://www.wilmad-labglass.com/>>, acessado em Abril de 2014.

31. GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações**. 2. ed., Lisboa, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2002, p. 727-784.

32. Trifenilfosfina. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Trifenilfosfina>>, acessado em Maio de 2014.

33. DOTY, F. David. Solid State NMR Probe Design. Encyclopedia of Magnetic Resonance. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)10990534\(1998\)10:3%3C133::AID-CMR1%3E3.0.CO;2-Y/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)10990534(1998)10:3%3C133::AID-CMR1%3E3.0.CO;2-Y/abstract)>, acessado em Maio de 2014.

34. LEVITT, M. H. Spin dynamics. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2002.

35. FREITAS, J. C. C. **Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos e aplicações**. Disponível em: <http://www.cce.ufes.br/jair/web/NMR_Fund_Appl_Completo_FAESA.pdf>, acessado em Maio de 2014.

36. BATHISTA, André Luis Bonfim e Silva. **Elementos Históricos de Ressonância Magnética Nuclear**. Instituto de Física de São Carlos, São Paulo, 2004.

37. VARIAN. Solid-State NMR Probes. Disponível em: <http://www.chem.uit.no/ok/nmr/VNMR_online/inova/0199912800a.pdf>, acessado em Maio de 2014.

38. ABREU, Rômulo Ferreira. **Caracterização da Estrutura de Curto Alcance de Cimento de Cinza de Casca de Arroz através da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução.** Dissertação. Instituto de Física de São Carlos, São Paulo, 2002.