

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE MACROMOLECULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA  
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

ELTON JORGE DA ROCHA RODRIGUES

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL POR RELAXOMETRIA DE REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO E RETICULAÇÃO QUÍMICA EM SOLUÇÃO**

Rio de Janeiro

2017

ELTON JORGE DA ROCHA RODRIGUES

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL POR RELAXOMETRIA DE REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO E RETICULAÇÃO QUÍMICA EM SOLUÇÃO**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloisa Mano da Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Doutor em  
Ciências, em Ciência e Tecnologia de  
Polímeros

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Maria Inês Bruno Tavares

Coorientador: Prof. Pedro José  
Oliveira Sebastião

Rio de Janeiro

2017

## CIP - Catalogação na Publicação

R696m Rodrigues, Elton Jorge da Rocha  
Monitoramento em tempo real por relaxometria de reações de polimerização e reticulação química em solução / Elton Jorge da Rocha Rodrigues. -- Rio de Janeiro, 2017.  
183 f.

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares.  
Coorientador: Pedro José Oliveira Sebastião.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Monitoramento reacional. 2. polimerização radicalar. 3. hidrogéis. 4. ressonância magnética nuclear no domínio do tempo. 5. CP-CWFP. I. Tavares, Maria Inês Bruno, orient. II. Sebastião, Pedro José Oliveira, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ELTON JORGE DA ROCHA RODRIGUES

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL POR RELAXOMETRIA DE REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO E RETICULAÇÃO QUÍMICA EM SOLUÇÃO**

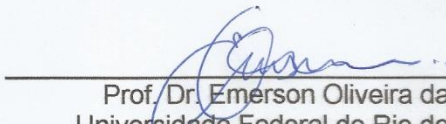
Tese submetida ao Instituto de  
Macromoléculas Professora Eloisa Mano da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como  
requisito parcial para a obtenção do grau de  
Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia  
de Polímeros

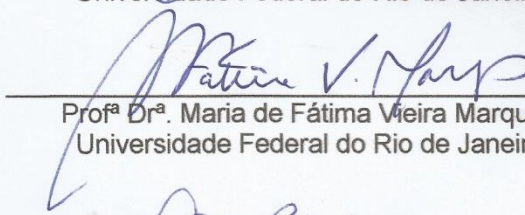
Aprovado em: 06 de março de 2017

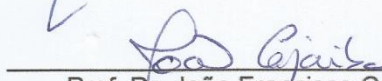
BANCA EXAMINADORA




Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria Inês Bruno Tavares  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof. Dr. Emerson Oliveira da Silva  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Vieira Marques  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Prof. Dr. João Francisco Cajaíba da Silva  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

  
Dr. André Alves de Souza  
Schlumberger

**Dedico este trabalho à vontade de saber.**

## AGRADECIMENTOS

Nenhum trabalho, pequeno ou grande, realiza, ao ser realizado, se não instiga, engaja, edifica e melhora o outro. Agradeço a todos que fizeram parte disso com inúmeras e variadas contribuições. Esta Tese é nossa!

Agradeço a minha orientadora, professora e amiga, Maria Inês Bruno Tavares que durante esses sete anos de convivência, desde minha iniciação científica, sempre confiou em mim. Esta Tese é apenas a culminação da sua generosidade. Obrigado.

Agradeço ao meu co-orientador, Pedro Sebastião, que me recebeu tão calorosamente em Lisboa para o período do meu estágio doutoral. Seus ensinamentos têm sido valiosos.

Agradeço ao Roberto Neto, a sua amizade e admirável perseverança, disciplina e dedicação à batalha que é o autodidatismo em relaxometria. *Keep precessing!*

Agradeço a meus companheiros da luta diária que é fazer ciência e desenvolver tecnologia de qualidade com recursos geralmente tão escassos. Pessoal dos laboratórios “J”, obrigado!

Agradeço aos meus grandes colegas e amigos, Max e Anna, o desprendimento, a compreensão, a dedicação, os ensinamentos e a amizade. Ver vocês encaminhados em suas vidas acadêmicas talvez tenha sido a minha maior conquista. Obrigado.

Agradeço aos Mais Legais as festas, bares, perrengues e a companhia no luto pelo nosso recanto em Botafogo. Shooters, você faz muita falta!

Agradeço a meus amigos fora da vida acadêmica, de quem a Tese me privou o convívio mais frequente, pela paciência e incentivo constantes. Vocês são excelentes.

Agradeço a minha querida família, minha mãe Sônia, minha segunda mãe Vera, por realmente tudo. Não haveria meio de realizar esse sonho sem o amor de vocês. Ao meu pai Joelson, aos meus avôs Misael e Joana (*in memoriam*): vocês conseguiram! Obrigado.

*“Separabis terram ab igne, subtile ab spisso, suaviter, magno cum ingenio.”*

*- Tabula Smaragdina*

## RESUMO

O monitoramento automatizado em tempo real das reações de polimerização radicalar em solução de poliacrilamida e sua reticulação química foi realizado por relaxometria do próton, através do emprego da sequência de pulsos de estado estacionário CP-CWFP. Os resultados obtidos pelo método proposto nesta Tese foram comparados com técnicas tradicionais de acompanhamento de reações químicas em polímeros, como reologia e espectroscopia no UV-Vis, demonstrando razoável concordância entre si. O método de monitoramento proposto demonstrou efetiva sensibilidade a parâmetros relevantes no controle de processos, como: carga de monômero no reator, tipo de reação sendo conduzida (polimerização simples ou reticulação) e ponto de maior conversão dos sistemas. Uma correlação entre a presença de radicais livres das cadeias propagantes em meio ao solvente e sua influência sobre as taxas de relaxação longitudinal e transversal foi determinada e estabeleceu a teoria relatada para o efeito paramagnético de radicais livres em solução e a tecnologia de obtenção de polímeros utilizada mais comumente na indústria de produção de plásticos. Técnicas auxiliares de RMN-DT, como  $^1\text{H}$  MQ e FFC, foram utilizadas para fundamentar as discussões envolvendo o efeito das cadeias poliméricas sobre o ambiente experimentado pelas moléculas de solvente durante e depois das reações de polimerização e reticulação. Os resultados de estudos empregando FFC de sistemas baseados em poliacrilamida são pouco relatados na literatura, tornando o trabalho desenvolvido durante a Tese uma relevante fonte de informações.

Palavras-chave: Monitoramento reacional; polimerização radicalar; hidrogéis; ressonância magnética nuclear no domínio do tempo; CP-CWFP.



## ABSTRACT

The automated real-time monitoring of radical polymerization reactions of polyacrylamide and its chemical cross-linking in solution was performed by proton time-domain NMR (TD-NMR) using the CP-CWFP steady-state pulse sequence. The results obtained by the method proposed in this thesis were compared with traditional methods of monitoring chemical reactions in polymers, such as rheology and UV-Vis spectroscopy, demonstrating a high agreement between them. The proposed monitoring method showed sensitivity to relevant parameters in the control of processes, such as: monomer loading in the reactor, type of reaction being conducted (simple polymerization or cross-linking) and point of maximum conversion of the systems. A correlation between the presence of free radicals in the solvent medium and its influence on the longitudinal and transverse relaxation rates was determined and established a link between the theories reported for the paramagnetic effect of free radicals in solution and the technology of obtaining polymers commonly used in the plastics production industry. Auxiliary TD-NMR techniques, such as  $^1\text{H}$  MQ and FFC, were used to substantiate discussions involving the effect of polymer chains on the environment experienced by solvent molecules during and after polymerization and cross-linking reactions. The results of studies using FFC from polyacrylamide-based systems are scarcely reported in the literature, making the work developed during this Thesis a relevant source of information.

Keywords: Reaction monitoring; radical polymerization; hydrogels; time-domain nuclear magnetic resonance; CP-CWFP.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação da precessão de um núcleo sujeito ao fenômeno da RMN. $B_0$ é o campo magnético externo; $\omega_0$ é a frequência de precessão e $\mu$ é o vetor de momento magnético, que descreve a força e a direção do campo magnético que circula o núcleo	23
Figura 2: Separação dos spins nucleares em um experimento de RMN	25
Figura 3: Relaxação magnética de núcleos expostos a um campo magnético externo	26
Figura 4: Diagrama representativo do processo de relaxação transversal.	28
Figura 5: Representação esquemática da evolução da magnetização por relaxação longitudinal	30
Figura 6: Esquema de um experimento típico de FFC para medição de relaxação longitudinal. $t(\text{decresc.})$ e $t(\text{aum.})$ representam o tempo de decréscimo e aumento da força do campo magnético, respectivamente	32
Figura 7: Representação em escala logarítmica da dispersão dos valores de $T_1$ para um polímero $M_w > M_c$ . $\tau_t$ e $\tau_s$ são os tempos 'terminal de relaxação de cadeia' e tempo de 'relaxação do segmento de Kuhn', respectivamente	34
Figura 8: Sinal de CP-CWFP de uma amostra. Os estágios pelos quais a magnetização passa estão identificados, bem como a localização de seus valores.	39
Figura 9: Resultado do algoritmo de otimização da produção do composto de interesse. O círculo representa a região ótima de parâmetros reacionais	41
Figura 10: Conjunto de espectros adquiridos durante a reação de transesterificação do óleo de soja	42
Figura 11: Dados de solubilidade do ibuprofeno em acetato de etila obtidos por análise de imagens, <i>in situ</i> FT-IR e termogravimetria	43
Figura 12: Sinais típicos coletados durante a terpolimerização radicalar de metacrilato de metila, acrilato de butila e estireno	45
Figura 13: Esquema de iniciação, propagação e terminação por combinação de uma poliadição radicalar	48
Figura 14: Esquema representativo da reação de reticulação do Aam e MBAam na presença de sistema de iniciador radicalar persulfato de amônio (APS) e N,N,N',N'-	

tetrametiletilenodiamina (TEMED). O polímero reticulado formado é conhecido como gel de poliacrilamida	51
Figura 15: Esquema de pulsos da sequência CP-CWFP. $T_p$ é um intervalo igual ao dobro do valor de $\tau$ (300 $\mu$ s), que é repetido $n$ vezes dentro do trem de pulsos	59
Figura 16: Esquema de pulsos da sequência CPMG, com a representação dos ecos formados a cada intervalo $2\tau$ . O ajuste exponencial do máximo de cada eco fornece o valor de $T_2$ da amostra, com a influência de não homogeneidades externas severamente diminuídas	59
Figura 17: Esquema da sequência de pulsos MQ, onde $\Phi_n$ são as diferentes fases programadas no emissor/receptor no equipamento, $\Delta\Phi$ é o incremento de fase de acordo com a fase inicial ( $\Phi_0$ ), $t_c$ é o tempo total do ciclo de fases, $\tau_{DQ}$ é o tempo de evolução das coerências quânticas. O tempo de defasagem (10 $\mu$ s) pode ser adaptado de acordo com o experimento	61
Figura 18: Sinais de CP-CWFP medidos a 28 °C para amostras líquidas selecionadas	66
Figura 19: Conversão em função do tempo de reação medida por UV-Vis para amostras de polímeros/géis obtidas em temperatura ambiente. As linhas são guias para olhos	69
Figura 20: Dependência da viscosidade com o tempo de reação para duas amostras selecionadas	71
Figura 21: Perfis de variação de temperatura em função do tempo de reação para cada formulação. As variações de temperatura para os polímeros reticulados são até 20% maiores do que suas contrapartes não reticuladas. As linhas são guias para os olhos	73
Figura 22: Sinais de RMN da sequência de pulsos CP-CWFP medidos em 5 minutos de reação de polimerização a 60 °C para as amostras obtidas nesta Tese	77
Figura 23: Dependência das taxas de relaxação $R_1$ e $R_2$ com o tempo de reação para amostras selecionadas de polímeros não reticulados, obtidas em polimerizações a 60 °C. As linhas são guias para olhos	79
Figura 24: Valores de $R_n$ de frações de PAam 6% retiradas em intervalos de cinco minutos durante reação de polimerização, incluindo o tempo zero. As linhas são guias para os olhos	80

Figura 25: Curvas de CP-CWFP obtidas durante a polimerização de XPA <sub>m</sub> 18%. Apenas alguns intervalos de tempo foram selecionados para maior clareza	82
Figura 26: Sinais de RMN da sequência de pulsos CP-CWFP medidos em 5 minutos de reação de polimerização em temperatura ambiente para as amostras obtidas nesta Tese	83
Figura 27: Comparação entre os sinais de CP-CWFP obtidos em 5 minutos de reação de pares de amostras reticuladas e não reticuladas de mesma carga de monômero. O gráfico interno é uma ampliação do início dos valores de $M_0$	85
Figura 28: Melhor ajuste linear sobre os valores de $M_s$ aos 5 minutos de reação das formulações estudadas nesta Tese	87
Figura 29: Comportamento das taxas de relaxação da solução de iniciador e TEMED em H <sub>2</sub> O destilada e purgada com N <sub>2</sub> em temperatura ambiente. As linhas são guias para os olhos	88
Figura 30: Comparação entre os valores de $R_1$ da solução do sistema iniciador e quatro formulações de PA <sub>m</sub> . As linhas são guias para os olhos	89
Figura 31: Comparação entre o comportamento dos valores de $R_1$ de sistemas de PA <sub>m</sub> em função da quantidade de sistema iniciador. As linhas são guias para os olhos	90
Figura 32: Comparação entre os valores de $\xi$ e $R_1$ calculados para três formulações de PA <sub>m</sub> . As linhas são guias para os olhos	93
Figura 33: Comparação entre os valores de $\xi$ e $R_1$ calculados para três formulações de XPA <sub>m</sub> . As linhas são guias para os olhos	95
Figura 34: Comparação entre os perfis de variação de $R_1$ de PA <sub>m</sub> 1 a 9% (m/m). As linhas são guias para os olhos	96
Figura 35: Comparação entre os ajustes lineares sobre os valores de $R_1$ dos sistemas obtidos através de polimerização de formulações com concentrações diferentes de sistema iniciador	97
Figura 36: Mapa semilogarítmico de superfície dos domínios de relaxação superficial de PA <sub>m</sub> 1, 3, 6 e 9%. As intensidades representadas na barra vertical no lado direito possuem unidades arbitrárias	98
Figura 37: Mapa semilogarítmico de superfície dos domínios de relaxação superficial de PA <sub>m</sub> 1, 3, 6 e 9% obtidos com o dobro da concentração do sistema iniciador. As	

intensidades representadas na barra vertical no lado direito possuem unidades arbitrárias	100
Figura 38: Correlação entre as quantidades de monômero carregada no reator e o somatório das intensidades dos domínios de água anisotrópica na amostra	102
Figura 39: Representação esquemática de diferentes níveis de anisotropia experimentada pelas moléculas de solvente (azul), provocada pela presença de quantidades cada vez maiores de cadeias poliméricas (crescendo de a para d)	103
Figura 40: Valores de $R_1$ de amostras de PAam e XPAam 3%, expressos como a média ( $n=2$ ) e desvio-padrão. As linhas são guias para os olhos	105
Figura 41: Comparação entre os valores das taxas de relaxação transversal de amostras de PAam 3 e 9% obtidas por CP-CWFP e CPMG. Os valores de CP-CWFP correspondem a uma média ( $n=2$ ) e as barras de erro são os desvios-padrão das medidas	106
Figura 42: Ilustração representando as cadeias de PAam reticuladas com MBAam (em azul). As ligações cruzadas são representadas em azul	107
Figura 43: Medidas de $^1\text{H}$ MQ em géis das formulações XPAam 3, 6, 12, 18%. Os resultados dos ajustes constam na Tabela 7 e são discutidos no texto	108
Figura 44: Valores de $R_2$ obtidos durante o monitoramento das reações de reticulação. As linhas são guias para os olhos	111
Figura 45: Representação esquemática de diferentes níveis de ligações cruzadas (crescendo de a) para d)) nas amostras polimerizadas com MBAam. O efeito dessas estruturas sobre o sinal de $^1\text{H}$ MQ do material e CP-CWFP/CPMG do solvente é discutido no texto	112
Figura 46: Comparação entre os ajustes lineares sobre os valores de $R_1$ dos sistemas reticulados e não reticulados, obtidos através de polimerização de formulações com concentrações diferentes de sistema iniciador. Todos os pontos foram retirados aos 15 minutos de reação	113
Figura 47: Dispersão de $T_1$ com aplicação do modelo de Rouse renormalizado para PAam 3, 6, 12 e 18% obtidos através de [S.I.]. Os valores da dependência do expoente de cada regime de relaxação estão indicados	115

Figura 48: Dispersão de  $T_1$  com aplicação do modelo de Rouse renormalizado para XPAam 3, 6, 12 e 18%. Os valores da dependência do expoente de cada regime de relaxação estão indicados 117

Figura 49: Absorção de água (M.S.A.) em função do grau de reticulação nominal de algumas amostras reticuladas. As linhas são guias para olhos 121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulações das reações de polimerização e reticulação química	54
Tabela 2: Parâmetros de análise de SEC	57
Tabela 3: Parâmetros dos experimentos de CP-CWFP e CPMG	58
Tabela 4: Parâmetros de aquisição de dados do experimento de $^1\text{H}$ MQ	63
Tabela 5: Valores das constantes de relaxação de amostras líquidas, obtidas a 28 °C em um campo de 0,54 T, utilizando CP-CWFP e técnicas tradicionais (IR/CPMG)	67
Tabela 6: Valores de distribuição de massa molar e PDI de amostras de PAam	75
Tabela 7: Valores calculados de $D_{resn}$ e $\delta$ para as amostras	110
Tabela 8: Frequências de corte em função da amostra	120

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>3.</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	22
<b>4.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	23
4.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E RELAXOMETRIA	23
4.2	RELAXOMETRIA	26
4.2.1	<b>Mecanismo de relaxação spin-spin</b>	27
4.2.2	<b>Mecanismo de relaxação <i>spin</i>-rede</b>	29
4.2.3	<b>Relaxometria de campo cíclico rápido (FFC)</b>	31
4.2.4	<b>Sequência de pulsos no estado estacionário</b>	35
4.3	MONITORAMENTO DE REAÇÕES QUÍMICAS	39
4.4	POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA VIA RADICAIS LIVRES	47
4.5	POLIACRILAMIDA	50
<b>5.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	53
5.1	MATERIAIS	53
5.2	MÉTODOS	53
5.2.1	<b>Obtenção das formulações para as reações de polimerização</b>	54
5.2.2	<b>Reações de polimerização radicalar em solução</b>	55
5.2.3	<b>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)</b>	56
5.2.4	<b>Medidas reológicas</b>	56



<b>5.2.5</b>	<b>Acompanhamento da variação da temperatura das amostras durante as polimerizações/reticulações conduzidas com TEMED em temperatura ambiente</b>	<b>57</b>
<b>5.2.6</b>	<b>Determinação de distribuição de massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)</b>	<b>57</b>
<b>5.2.7</b>	<b>Acompanhamento das reações de polimerização e reticulação por RMN-DT</b>	<b>58</b>
<b>5.2.8</b>	<b>Análises das amostras polimerizadas/reticuladas</b>	<b>60</b>
5.2.8.1	Excitação de Múltiplo Quantum do Próton ( <sup>1</sup> H MQ)	61
5.2.8.2	Relaxometria de Campo Cíclico Rápido (FFC)	63
5.2.8.3	Inchamento dos géis	64
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>65</b>
6.1	OBTENÇÃO DAS FORMULAÇÕES PARA AS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	65
6.2	ASPECTOS TÉCNICOS DA RELAXOMETRIA POR CP-CWFP	65
6.3	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	68
6.4	MEDIDAS REOLÓGICAS	70
6.5	ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DURANTE AS POLIMERIZAÇÕES/RETICULAÇÕES CONDUZIDAS COM TEMED EM TEMPERATURA AMBIENTE	72
6.6	DETERMINAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR POR CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)	74
6.7	ACOMPANHAMENTO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E RETICULAÇÃO POR RMN-DT	76
<b>6.7.1</b>	<b>Acompanhamento das reações de polimerização termoativadas por RMN-DT</b>	<b>76</b>

<b>6.7.2</b>	<b>Acompanhamento das reações de polimerização em temperatura ambiente por RMN-DT</b>	<b>80</b>
<b>6.8</b>	<b>ANÁLISES DAS AMOSTRAS POLIMERIZADAS/RETICULADAS</b>	<b>106</b>
<b>6.8.1</b>	<b>Excitação de Múltiplo Quantum do Próton (<sup>1</sup>H MQ)</b>	<b>107</b>
<b>6.8.2</b>	<b>Relaxometria de Campo Cíclico Rápido (FFC)</b>	<b>113</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>122</b>
<b>8.</b>	<b>SUGESTÕES</b>	<b>123</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>124</b>
	<b>APÊNDICE A - DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO DOUTORADO</b>	<b>143</b>
	<b>APÊNDICE B – SCRIPT DE MONITORAMENTO POR CP-CWFP</b>	<b>144</b>
	<b>APÊNDICE C – SCRIPT DE MONITORAMENTO POR CP-CWFP E CPMG</b>	<b>153</b>
	<b>APÊNDICE D – FLUXOGRAMA DE FUNCIONAMENTO DO SCRIPT DE MONITORAMENTO REACIONAL</b>	<b>169</b>
	<b>APÊNDICE E – SCRIPT DE AUTOMAÇÃO DO EXPERIMENTO DE MQ</b>	<b>176</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O valor da constante de relaxação transversal ( $T_2$ ) vem sendo empregado para o acompanhamento da cinética de reações químicas através da aplicação de sequências de pulso tradicionais, como a Pulso Único (FID) e a Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Contudo, a obtenção do valor da constante de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) é demorada por causa da sequência de pulsos tradicionalmente executada para sua determinação. Essa restrição técnica tem inviabilizado o acompanhamento da variação de  $T_1$  conforme o processo químico se desenrola (BATHISTA; COLNAGO, 2004).

O acompanhamento em tempo real de reações químicas é interessante por promover a melhoria inteligente de parâmetros reacionais que se traduzem em maior eficiência e rendimento do processo. Essas melhorias se transformam em economia de recursos, maior produtividade, maior qualidade dos produtos e a possibilidade de efetuar ajustes durante o curso da reação (GIZ *et al.*, 2001; REED, 2004, ALB, REED, 2010; FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010).

A aplicação de sequência de pulsos baseadas em técnicas de estado estacionário, como a Precessão Livre de Onda Contínua (*Continuous Wave Free Precession*, CWFP) e sua versão alternativa, a Carr-Purcell Precessão Livre de Onda Contínua (*Carr-Purcell Continuous Wave Free Precession*, CP-CWFP) oferece a vantagem da determinação simultânea de  $T_1$  e  $T_2$ , com tempo de execução de uma CPMG, o que permite contornar a inconveniência criada por sequências de pulsos mais longas. Assim, ambas as constantes de relaxação podem ser obtidas durante o transcorrer do processo químico. A constante de tempo da relaxação transversal pode ser relacionada à viscosidade do meio reacional, característica conveniente para o acompanhamento de reações de polimerização em massa e em solução, onde esse parâmetro tende a aumentar com a conversão (AZEREDO *et al.*, 2003; ANDRADE, 2011; COBRA, 2012).

O poliácridamida (PAam) é um polímero hidrossolúvel e atóxico, geralmente preparado por polimerização radicalar em solução aquosa. PAam e seus copolímeros são comumente utilizados como moderadores de viscosidade em fluidos

de arraste para recuperação avançada de petróleo, em sistemas de floculação para tratamento de águas e, na forma de gel, para sistemas de eletroforese. Considerado um sistema-modelo para o estudo das reações de polimerização, diversos parâmetros foram determinados através das mais variadas técnicas de caracterização. Portanto, será empregado aqui para mais facilmente correlacionar os resultados obtidos pelo monitoramento automático com aqueles disponíveis na literatura (REMPP, MERRILL, 1991; GIZ *et al.*, 2001; ODIAN, 2004; CAO *et al.*, 2013; YE *et al.*, 2013).

O monitoramento em tempo real por técnicas de relaxometria em estado estacionário de reações de polimerização radicalar em solução não foi descrito na literatura até o momento. Também é inédito o desenvolvimento de rotinas computacionais que automatizem o acompanhamento por relaxometria dos processos citados, o processamento dos dados gerados e sua eventual correlação com as propriedades finais dos polímeros obtidos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia de monitoramento em tempo real de reações de polimerização radicalar e reações de reticulação química em polímeros, através do emprego de técnicas de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), com ênfase em sequências de estado estacionário, em espectrômetro de baixo campo magnético.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar homopolímeros baseados em acrilamida, monitorando a reação de polimerização em tempo real por RMN-DT;
2. Sintetizar homopolímeros reticulados baseados em acrilamida, com monitoramento em tempo real por RMN-DT;
3. Desenvolver *scripts* que visem à automação do processamento dos dados gerados pelo espectrômetro de baixo campo, conduzindo experimentos de RMN-DT durante o monitoramento em tempo real;
4. Correlacionar os dados gerados durante a análise em tempo real por RMN-DT com aqueles obtidos por meio de técnicas tradicionais de monitoramento, como espectroscopia no ultravioleta-visível e reologia, para auxiliar na compreensão dos resultados do método proposto nesta Tese;
5. Compreender a influência de parâmetros específicos da polimerização radicalar em solução, como a presença de radicais livres, sobre a relaxação magnética nuclear das amostras estudadas.

### 3. JUSTIFICATIVA

O monitoramento em tempo real de reações químicas visa promover maior controle e possibilidade de melhorias nos processos de transformação química estudados. As técnicas de RMN-DT são robustas, adaptáveis e podem ser executadas em espectrômetros de baixo custo, apresentando-se como alternativas às técnicas mais tradicionais de monitoramento de reações químicas de polimerização, como espectroscopia no ultravioleta-visível e reologia. A possibilidade de desenvolvimento de rotinas automatizadas de monitoramento, processamento e armazenamento dos dados gerados torna o emprego da RMN-DT ainda mais desejável nesse contexto.

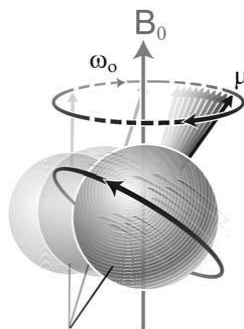
## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E RELAXOMETRIA

O fenômeno da ressonância magnética nuclear (RMN) consiste na reorientação energética dos núcleos atômicos que apresentam *spin* nuclear,  $I$ , diferente de zero, quando são submetidos a um campo magnético forte e externo,  $B_0$ , e têm seu equilíbrio perturbado pela aplicação de um pulso eletromagnético de energia suficiente para provocar transições entre os níveis de energia permitidos do sistema (BARBOSA-CANÓVA *et al*, 2007; BOVEY; MINARU, 1996; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Toda partícula carregada em movimento gera um campo magnético. A força do campo em torno de cada núcleo é dada por uma quantidade vetorial, conhecida como  $\mu$ , que interage com o campo magnético externo  $B_0$ . O torque exercido por  $B_0$  sobre o núcleo causa precessão do momento magnético, cuja frequência é proporcional à força de  $B_0$  (Figura 1).

Figura 1: Representação da precessão de um núcleo sujeito ao fenômeno da RMN.  $B_0$  é o campo magnético externo;  $\omega_0$  é a frequência de precessão e  $\mu$  é o vetor de momento magnético, que descreve a força e a direção do campo magnético que circula o núcleo



Fonte: Barbosa-Cánova *et al.*, 2007.

Sendo:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência angular em radianos por segundo (também conhecida como frequência de Larmor ou frequência de precessão) e  $\gamma$  é a razão giromagnética do

núcleo observado e é constante para cada um deles. Para o núcleo de hidrogênio,  $^1\text{H}$ , essa constante vale  $2,675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

A frequência angular também pode ser expressa em Hertz:

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

Na ausência de um campo magnético externo os núcleos encontram-se aleatoriamente orientados nos níveis energéticos permitidos. A submissão dos *spins* ao campo magnético  $B_0$  provoca uma separação entre os níveis de energia Zeeman:

$$E = -\mu B_0 \quad (3)$$

Como consequência, os estados energéticos dos *spins* em um campo magnético estão separados entre si por uma diferença de energia proporcional ao campo  $B_0$ . Um pequeno excesso de *spins* encontra-se no nível mais baixo de energia do sistema. O sinal de ressonância advém, essencialmente, das transições energéticas dessa população. Para núcleos com  $I = 1/2$  ( $^1\text{H}$ ), suas energias são dadas por:

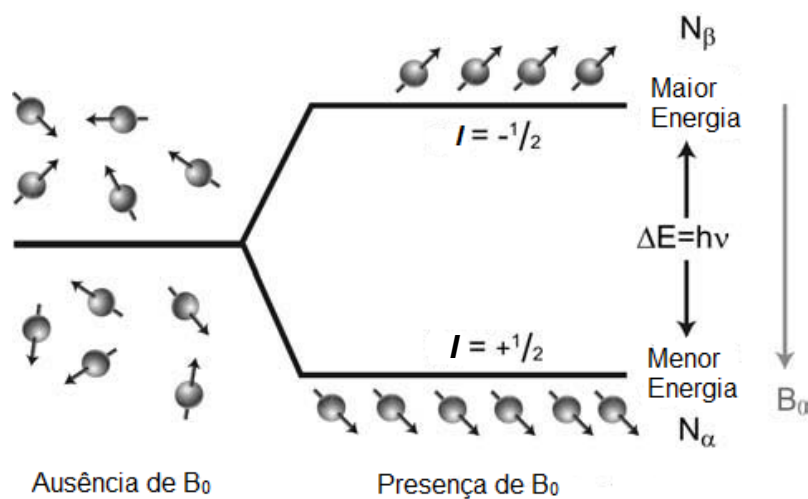
$$\Delta E = \left[ \frac{\gamma \hbar B_0}{2} - \left( -\frac{\gamma \hbar B_0}{2} \right) \right] = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 \quad (4)$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida e  $\omega_0$  é a frequência de precessão dos núcleos em torno do campo magnético  $B_0$  (AYALUR-KARUNAKARAN, 2010; BARBOSA-CANÓVA *et al*, 2007; BATHISTA; COLNAGO, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Valores positivos de  $I$  denotam que estes núcleos estão alinhados com o campo magnético externo e vice-versa (Figura 2) (AYALUR-KARUNAKARAN, 2010; BARBOSA-CANÓVA *et al*, 2007; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).



Figura 2: Separação dos spins nucleares em um experimento de RMN.



Fonte: Barbosa-Cánova *et al.* 2007

Em uma população de um mol de núcleos atômicos ( $N_A$ ), a distribuição dos estados dos *spins* nucleares é dada por:

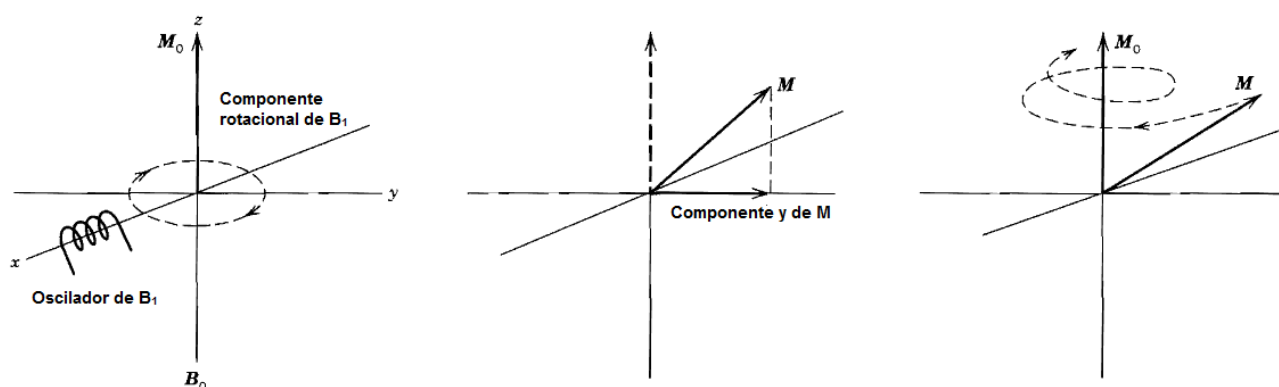
$$\frac{N_{A-}}{N_{A+}} = e^{\left(\frac{-\gamma\hbar B_0}{K_B T}\right)} \quad (5)$$

sendo  $K_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura de spin de Boltzmann.

A população de *spins* da amostra, submetida a um campo magnético  $B_0$ , tem seu equilíbrio perturbado por pulsos eletromagnéticos ortogonais ao eixo de  $B_0$ , que apresentam uma frequência igual à frequência de precessão dos núcleos em questão. Isto faz com que os núcleos adquiram energia suficiente para transitar entre os níveis Zeeman, saindo do estado de equilíbrio que existia. Ao cessar o pulso, os núcleos tendem a retornar ao estado fundamental de equilíbrio, através da relaxação de sua magnetização (Figura 3). Esse processo é governado por dois mecanismos: o de relaxação longitudinal e o de relaxação transversal. Ambos ocorrem concomitantemente e provocam o restabelecimento do estado original de equilíbrio do sistema.

O processo de relaxação magnética é influenciado por diversos fatores, dentre eles estão: microscópicas flutuações dos campos magnéticos nucleares, provocadas por interações dipolares, a diferença entre as mobilidades locais dos núcleos por causa do estado físico e composição da amostra, inhomogeneidades do campo magnético  $B_0$ , troca química entre os núcleos, troca por difusão e relaxação cruzada (BARBOSA-CANÓVA *et al.*, 2007; BATHISTA; COLNAGO, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Figura 3: Relaxação magnética de núcleos expostos a um campo magnético externo.



Fonte: Silverstein, Webster, 2000.

## 4.2 RELAXOMETRIA

Relaxação magnética é o processo que leva um núcleo atômico com momento magnético diferente de zero, sob a ação de um forte campo magnético externo e que se encontre em estados energéticos excitados, de volta ao estado fundamental de equilíbrio. Pode ser entendido como processo dirigido por fatores termodinâmicos que tendem a restabelecer um equilíbrio térmico entre os *spins* nucleares, de maneira que a maior parte da magnetização retorne a  $B_0$  (FRIEBOLIN, 1993). A medição desse fenômeno é chamada relaxometria, técnica que é aplicada no estudo da dinâmica molecular de sistemas micro e macromoleculares (BATHISTA; COLNAGO, 2004; TAVARES *et al.*, 2007; VENÂNCIO, 2006).

A relaxometria pode ser conduzida em um espectrômetro de baixo campo magnético ( $B_0 < 1,5$  Tesla, geralmente), dotado de um magneto permanente, mais barato e de manutenção mais fácil em relação àqueles equipamentos de alto campo magnético, cujos magnetos supercondutores precisam ser mantidos em temperaturas criogênicas para conservar a homogeneidade do campo (VENÂNCIO, 2006).

As amostras analisadas por este método podem ser sólidas, líquidas ou gasosas. A técnica é não destrutiva, rápida e fornece resultados reprodutíveis (BATHISTA; COLNAGO, 2004; CHOI; KERR, 2003; PEREIRAS; COLNAGO, 2012).

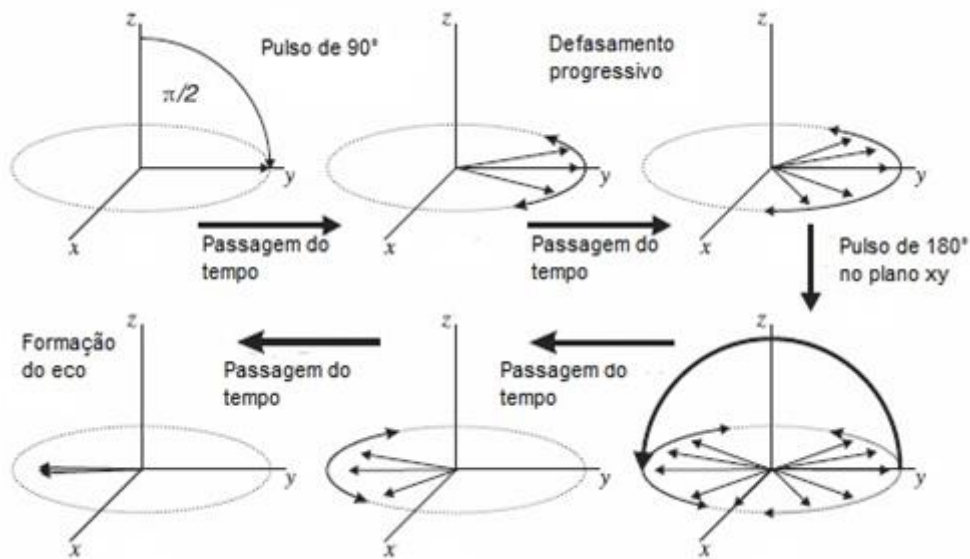
Existem diversos mecanismos de relaxação da magnetização através dos quais os núcleos podem retornar ao estado de equilíbrio original, depois de um pulso de radiofrequência. Os principais mecanismos de decaimento da magnetização são descritos por constantes de tempo específicas, que controlam a taxa do processo de relaxação. Um deles, entálpico, é caracterizado por uma constante de tempo  $T_1$ , e é chamado *spin-rede* ou longitudinal. Neste processo ocorre a dissipação do excesso de energia dos *spins* para a rede de núcleos onde eles estão inseridos. O outro, entrópico, é chamado de *spin-spin* ou transversal. Este é caracterizado por uma constante de tempo  $T_2$  e é gerado pela perda de coerência de fase da magnetização no plano transversal a  $B_0$  por interações entre os *spins* (AYALUR-KARUNAKARAN, 2010; BATHISTA; TAVARES, 2010; VENÂNCIO, 2006; TAVARES *et al.*, 2007). Existe também uma constante de tempo no referencial rotatório chamada  $T_{1\rho}$ . A constante  $T_{1\rho}$  é geralmente empregada na descrição da dinâmica molecular de sólidos (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

#### 4.2.1 Mecanismo de relaxação spin-spin

O mecanismo de relaxação *spin-spin* envolve transferência de energia entre núcleos idênticos, processo fortemente dependente da mobilidade molecular da amostra, da homogeneidade do campo gerado pelo magneto e das interações dipolares existentes no sistema.

A magnetização de equilíbrio é transferida pelo pulso de radiofrequência para o plano transversal a  $B_0$  e passa a ser representada por isocromatas de *spin* ( $m_i$ ), isto é, pequenos volumes de amostra que experimentam individualmente campos magnéticos ligeiramente diferentes entre si. A evolução temporal do processo de interação entre essas isocromatas provoca a perda de coerência de fase desse sistema (Figura 4).

Figura 4: Diagrama representativo do processo de relaxação transversal.



Fonte: <http://www.iomonitoring.pro/mrphysics.htm>.

Como o sinal de NMR pode ser compreendido como a variação do fluxo de campo produzido pela magnetização total que é composta no plano transversal por diversas contribuições individuais, ele tende a desaparecer conforme o experimento prossegue devido ao espalhamento da magnetização. A consequência disto é o decaimento do sinal a zero depois de um intervalo de tempo (BATHISTA; COLNAGO, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

O sinal de relaxação e a constante de tempo do processo podem ser descritos pela seguinte expressão, assumindo relaxação monoexponencial:

$$M_y(t) = M_{xy} \cos \omega_0 t \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \quad (6)$$

onde  $M_{xy}$  é a magnetização medida pelo processo de relaxação e  $\cos\omega_0 t$  é a quantidade de perda de coerência de fase entre os spins em relaxação durante a passagem do tempo.

A existência de diversas componentes de  $T_2$ , provocadas pelo estado físico, viscosidade, temperatura e interações dipolares entre os núcleos observados, induz uma variação da linha de decaimento. Líquidos pouco viscosos apresentam alta mobilidade de *spin*, portanto  $T_2$  tende a ser longo. Líquidos viscosos possuem  $T_2$  menores, e sólidos menores ainda. O reflexo disso é um gradual alargamento da linha da transformada de Fourier do sinal de decaimento, conforme a amostra vai se tornando mais viscosa e rígida (BATHISTA; TAVARES, 2010; VENÂNCIO, 2006).

Vale notar que os magnetos permanentes comumente utilizados nos espectrômetros de baixo campo costumam ser inomogêneos, provocando uma diferença de campo  $\delta B_0$ . Esta diferença gera uma dispersão na frequência de Larmor dos núcleos da amostra igual a  $\delta\omega_0 = \gamma\delta B_0$  (BATHISTA; COLNAGO, 2004; BOVEY; MINARU, 1996). Esse fenômeno dá origem a processos de relaxação anômalos, controlados por uma constante de relaxação  $T_2^*$ , que fornece um caminho extra, não ligado às interações existentes na amostra, para relaxação da magnetização dos núcleos. Isto é mais claramente percebido em amostras líquidas, de alta mobilidade de prótons. Nestas amostras, a relaxação acontece preferencialmente através da inomogeneidade do campo magnético. Sequências de pulsos adequadas ajudam a reduzir essa diferença (BLÜMICH; CASANOVA; APPELT, 2009; CHOI; KERR, 2003).

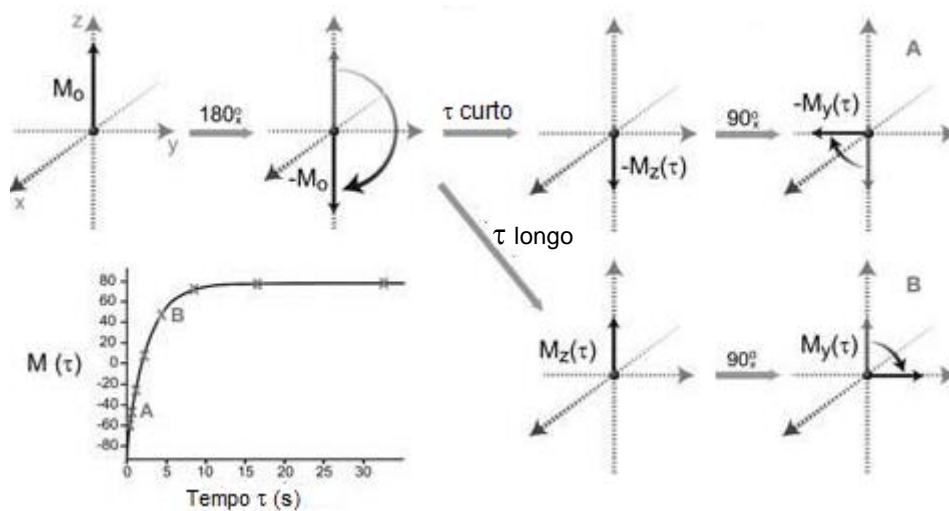
#### 4.2.2 Mecanismo de relaxação *spin*-rede

O mecanismo de relaxação *spin*-rede opera através da recuperação longitudinal da magnetização dos núcleos a partir de um estado de excitação estabelecido antes da relaxação e ocorre preferencialmente através da flutuação de campos magnéticos locais, produzidos pela vizinhança dos núcleos, chamada rede, através de dissipação não radiativa de energia.

A constante de decaimento  $T_1$  controla a evolução de uma função que representa um processo entálpico de relaxação. A frequência de flutuação dos campos magnéticos nucleares imersos na rede de spins depende da mobilidade destes spins e, portanto, da estrutura, morfologia e estado físico da amostra (BATHISTA; COLNAGO, 2004; BOVEY; MINARU, 1996).

A magnetização  $M_z$  dos núcleos da amostra é invertida ao longo do eixo através de um pulso de radiofrequência de  $180^\circ$ . Então, analisa-se a fração da magnetização que retorna após um intervalo de tempo ( $\tau$ ) (Figura 5) após o pulso de  $90^\circ$ . Variando  $\tau$  e acumulando diversas aquisições é possível determinar  $T_1$  através da curva de retorno da magnetização ao equilíbrio (FRIEBOLIN, 1993; MAUNU, 2002).

Figura 5: Representação esquemática da evolução da magnetização por relaxação longitudinal.



Fonte: BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007.

Esse processo é controlado por uma constante de tempo  $T_1$ . Assumindo que a relaxação é um processo de ordem zero, a magnetização obtida é dada por:

$$M_z(\tau) = M_0 \left( 1 - 2 \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right) \quad (7)$$

onde  $M_z$  é a recuperação da magnetização longitudinal pela relaxação e  $M_0$  é a magnetização de equilíbrio.

#### 4.2.3 Relaxometria de campo cíclico rápido (FFC)

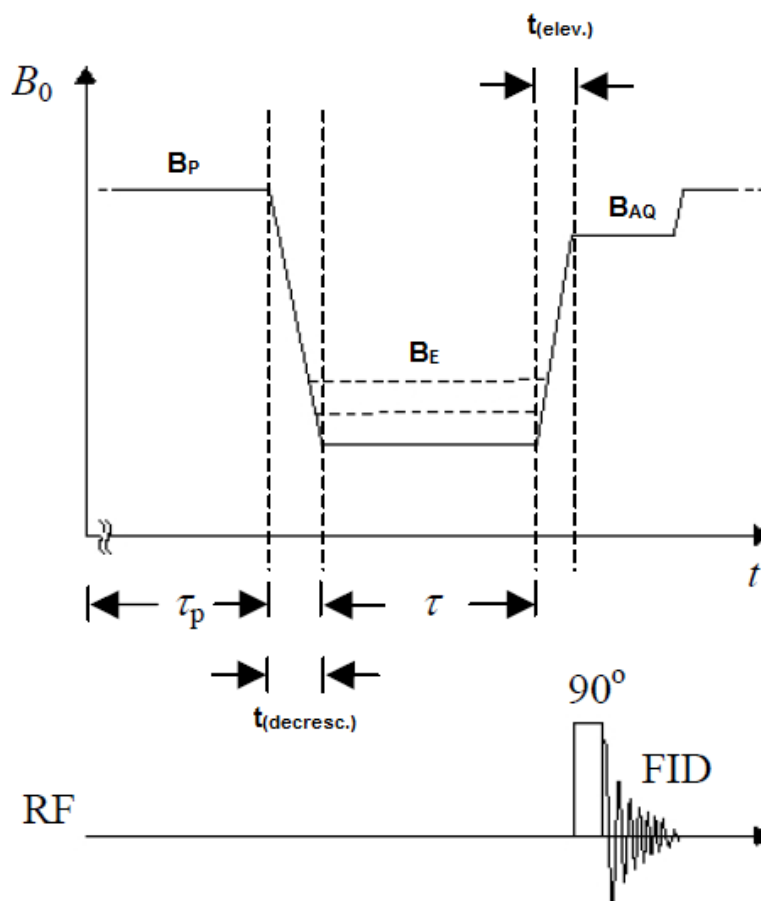
A técnica de RMN de Campo Cíclico Rápido (FFC) é utilizada para caracterizar a dinâmica molecular de materiais, pela determinação do tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ ), em função de uma ampla gama de frequências de Larmor, que pode variar de dezenas de Hz a MHz. Essa característica da FFC permite que se explore e identifique as contribuições individuais dos diferentes movimentos moleculares, por causa das distintas escalas de tempo observadas. Esta técnica tem sido empregada para obter informações acerca da dinâmica molecular de diferentes materiais, como por exemplo: sólidos orgânicos, metais, polímeros, cristais líquidos e sistemas biológicos (ANOARDO, GALLI, FERRANTE, 2001; KIMMICH, ANOARDO, 2004; SEBASTIÃO, CRUZ, RIBEIRO, 2009).

Diferentemente do que ocorre em experimentos de RMN-DT de campo fixo, a FFC permite a aplicação de um período de evolução da magnetização em campos  $B_0$  de frequências variáveis, inseridos entre os períodos de polarização e detecção. A Figura 6 exibe o esquema de um experimento típico de FFC para a medição da relaxação *spin-rede*.

Brevemente, a amostra é polarizada em um campo  $B_{0P}$ , que provoca o aparecimento de magnetização líquida na amostra. O campo  $B_{0P}$  é então rapidamente desligado, o que provoca a relaxação da magnetização por um período de tempo  $\tau$  em um campo que satisfaça  $B_{0P} \neq B_E$ . O valor de magnetização que relaxa nesse campo  $B_E$  por um período  $\tau$  é então sondado por um pulso de RF. A detecção do sinal é feita em um campo  $B_{AQ}$ , cujo valor de frequência é o mais alto possível e o mesmo para todos os experimentos, o que garante elevada razão sinal/ruído. Ao variar o intervalo de evolução, pode-se sondar a curva de relaxação longitudinal da amostra para determinada frequência. Assumindo um decaimento monoexponencial da magnetização e negligenciando perdas durante os intervalos do ciclo, podemos escrever:

$$M_z(B_E, \tau) = M_z(B_E) + [M_z(B_P) - M_z(B_E)]e^{-\frac{\tau}{T_1(B_E)}}$$

Figura 6: Esquema de um experimento típico de FFC para medição de relaxação longitudinal.  $t(\text{decresc.})$  e  $t(\text{aum.})$  representam o tempo de decréscimo e aumento da força do campo magnético, respectivamente.



Fonte: KARIYO, 2005.

No caso da análise de sistemas poliméricos, dois formalismos matemáticos são comumente empregados na literatura para descrever os fenômenos observados. O modelo de Rouse, para o caso da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) do sistema ser menor que uma quantidade conhecida como massa crítica ( $M_c$ ) (onde emaranhamentos físicos das cadeias poliméricas surgem); e o modelo de Rouse renormalizado, para o caso de  $M_w > M_c$  (KIMMICH, ANOARDO, 2004; KARIYO, 2005). Os valores de  $M_c$  para a maioria dos polímeros relatados na literatura está na ordem de dezenas de milhares de  $\text{g.mol}^{-1}$  (MARK, 2007).



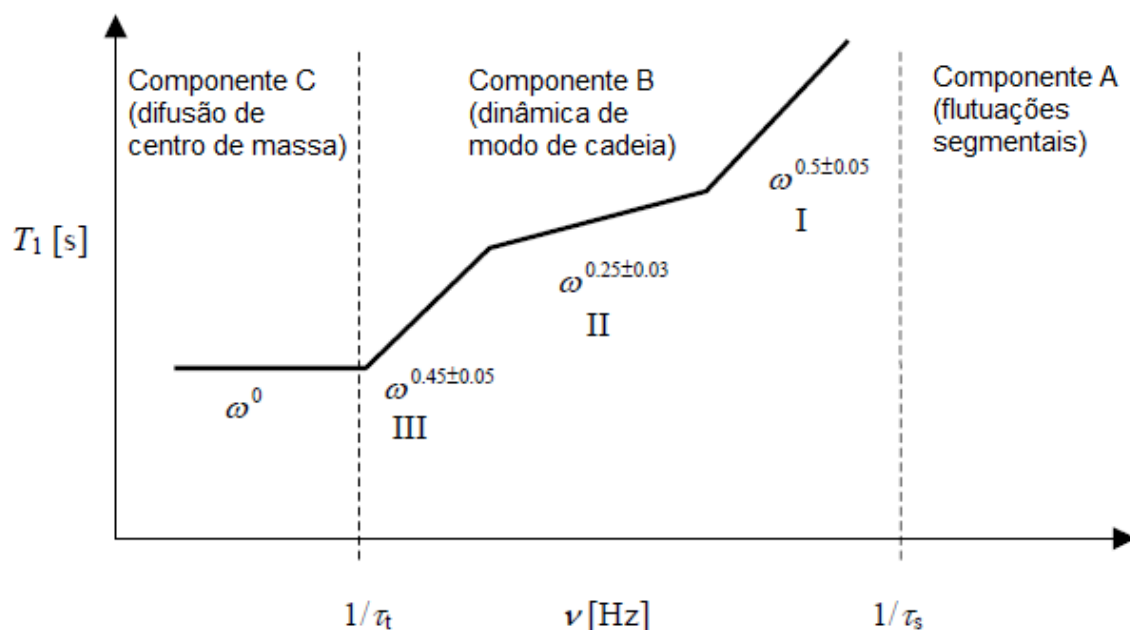
Como os polímeros estudados nesta Tese apresentaram  $M_w > M_c$ , o formalismo de Rouse renormalizado será brevemente discutido. Neste modelo, considera-se que os movimentos moleculares expressos pelas cadeias de polímero experimentam certa constrição provocada por cadeias poliméricas vizinhas. Três regimes, todos submetidos ao modo de dinâmica de cadeia, expressam a dependência da dispersão dos valores de  $T_1$  da amostra com uma lei de potência de acordo com a Equação 9:

$$T_1 \left\{ \begin{array}{l} M_w^0 \propto \omega^{0,5 \pm 0,05} (\text{região I; limite de modo de alto número}) \\ M_w^0 \propto \omega^{0,25 \pm 0,1} (\text{região II; limite de modo de baixo número}) \\ M_w^0 \propto \omega^{0,45 \pm 0,05} (\text{região III; limite de interação intersegmental}) \end{array} \right\} \quad (9)$$

Os três modos de dispersão de relaxação de prótons (movimentos rápidos (I) a lentos (II e III)), aparecem em sequência a partir de altas frequências de Larmor. Contudo, a janela de observação de FFC geralmente não é ampla o suficiente para cobrir os três modos, comumente revelando apenas um ou dois dos modos possíveis, dependendo da mobilidade do polímero analisado.

A Figura 7 ilustra o comportamento típico de um polímero sujeito às dinâmicas descritas pelo modelo de Rouse renormalizado. O Componente A representa flutuações restritas ocorrendo em segmentos na menor escala de alcance em polímeros, chamados de segmentos de Kuhn. Esses segmentos denotam a menor distância entre dois pontos não correlacionados em um polímero. O tempo de reorientação desses segmentos de Kuhn é denotado por  $\tau_s$ . O Componente B, governado por dinâmicas de cadeia, muito relevantes para materiais poliméricos, ocorre em escalas de tempo entre  $\tau_s$  e  $\tau_t$ . Pela Equação 9, os modos de cadeia são basicamente independentes de  $M_w$  e controlam a dispersão de  $T_1$  da amostra. O Componente C, quando ocorre, corresponde ao ponto de corte dos movimentos que deram origem ao Componente B, ou seja, é quando toda informação das conformações iniciais do polímero é perdida.

Figura 7: Representação em escala logarítmica da dispersão dos valores de  $T_1$  para um polímero  $M_w > M_c$ .  $\tau_t$  e  $\tau_s$  são os tempos 'terminal de relaxação de cadeia' e tempo de 'relaxação do segmento de Kuhn', respectivamente.



Fonte: KARIYO, 2005.

Murray *et al.* (2008) empregaram FFC para investigar processos dinâmicos em amostras de polianilina condutora e verificaram que a dependência das leis de potência do modelo de Rouse renormalizado com a quantidade de agente dopante era positiva, corroborando as observações feitas da condutividade apresentada pelos materiais.

Monteiro *et al.* (2013) estudaram por FFC e difração de raios X (DRX) sistemas poliméricos baseados em policaprolactama (PCL) e carregados com materiais inorgânicos nanométricos para liberação de fármaco. Os autores identificaram a presença de três domínios de relaxação longitudinal nos materiais, influenciados por carga de fármaco e por tipo e concentração de carga inorgânica, modificando significativamente o grau de cristalinidade dos materiais.

Martins *et al.* (2013) investigaram células a combustível de membrana polimérica baseada em um ionômero perfluorado carregado com líquido iônico através da FFC.

O estudo permitiu identificar a influência do cátion do líquido iônico sobre as membranas e determinar o grau de confinamento do líquido iônico nas membranas, fatores fundamentais para o desempenho dos materiais.

#### 4.2.4 Sequência de pulsos no estado estacionário

O valor da constante de relaxação transversal vem sendo empregado para o acompanhamento da cinética de reações químicas através da aplicação de sequências de pulso tradicionais, como a FID e a CPMG. Contudo, a obtenção do valor da constante de relaxação longitudinal é demorada por causa da sequência de pulsos tradicionalmente executada para sua determinação. Essa restrição técnica tem inviabilizado o acompanhamento da variação de  $T_1$  conforme o processo químico se desenrola (BATHISTA; COLNAGO, 2004). Venâncio e Colnago (2012) empregaram técnicas de *null-point* em uma reação de policondensação de uma amostra de epóxi comercial para determinar os valores de  $T_1$  em tempo real, mas essa técnica apresenta a desvantagem do operador ter que conhecer o alcance provável dos valores de  $T_1$  da amostra de antemão, um dado que muitas vezes não é imediatamente conhecido.

Uma alternativa para esse impedimento configura-se no emprego de sequências de pulsos de estado estacionário. Primeiramente descritas por Carr (1958), consistiam em uma série de pulsos de  $90^\circ$  de mesma fase, separados por um intervalo  $T_p$  menor que  $T_2$ , eram usadas como filtros para a aquisição do sinal em experimentos de RMN de alta resolução (COLNAGO *et al.*, 2014).

Ernst e Anderson (1966) derivaram uma solução analítica para o regime de estado estacionário ao verificar que o sinal de RMN nesse estado consistia de uma série de FIDs e ecos. Estes últimos eram compostos por sinais que apareciam imediatamente antes do pulso ( $M^-$ ) e os FIDs eram compostos por sinais que apareciam logo após os pulsos ( $M^+$ ), como mostram as Equações 10 a 15:

$$M_x^- = \frac{M_0(1-E_1)[E_2 \text{sen}\theta \text{sen}\varphi]}{D} \quad (10)$$

$$(11)$$

$$M_y^- = \frac{M_0(1-E_1)[E_2 \text{sen}\theta \cos\varphi - E_2^2 \text{sen}\theta]}{D}$$

$$M_z^- = \frac{M_0(1-E_1)[1 - E_2 \cos\varphi - E_2 \cos\theta (\cos\theta - E_2)]}{D} \quad (12)$$

$$M_x^+ = M_x^- \quad (13)$$

$$M_y^+ = \frac{M_0(1-E_1)[(1-E_2 \cos\varphi) \text{sen}\theta]}{D} \quad (14)$$

$$M_z^+ = \frac{M_0(1-E_1)[E_2(E_2 \cos\varphi) + (1-E_2 \cos\varphi) \cos\theta]}{D} \quad (15)$$

Onde  $D = [(1 - E_1 \cos\theta)(1 - E_2 \cos\varphi)] - [(E_1 - \cos\theta)(E_2 - \cos\varphi)E_2]$ , com o ângulo de precessão sendo  $\varphi = \Omega t$ , a frequência de *offset*  $\Omega = \omega_{ref} - \omega_0$ , e as componentes de relaxação  $E_1 = \exp(-T_p/T_1)$  e  $E_2 = \exp(-T_p/T_2)$ .

Aplicando essas Equações (10 a 15), a magnitude do sinal de RMN no plano xy após o  $n$ -ésimo pulso, assumindo  $T_p \ll T_1$  é dada por (Equação 16):

$$|\vec{M}| = \frac{M_0 |\text{sen}(\theta)| \sqrt{2-2\cos\varphi}}{(1+\cos\theta)(1-\cos\varphi) + (1-\cos\theta)2T_1/T_2} \quad (16)$$

Portanto, a amplitude do sinal de estado estacionário é dependente do ângulo de giro da magnetização,  $\theta$ , ângulo de precessão,  $\varphi$ , e da razão  $T_1/T_2$ . Para ângulos de precessão pares de  $\Omega$ , FIDs e ecos interferem destrutivamente e o sinal é mínimo; para ângulos ímpares, há interferência construtiva e o sinal é máximo (AZEREDO *et al.*, 2003).

Quando  $T_p < T_2^*$  do sistema,  $\theta = 90^\circ$  e  $\varphi$  é um valor ímpar, uma condição especial de precessão da magnetização é alcançada. Essa condição recebeu o nome de precessão livre de onda contínua (*Continuous Wave Free Precession, CWFP*) (AZEREDO *et al.*, 2003; COLNAGO *et al.*, 2007). Nessa condição, as componentes da magnetização podem ser escritas como (Equação 17):

$$\sqrt{[(M_x^\pm)_s]^2 + [(M_y^\pm)_s]^2} = \frac{M_0 T_2}{(T_1 + T_2)} \quad (17)$$

Além disso, a condição  $T_p < T_2^*$  implica defasagem pequena das isocromatas entre intervalos  $T_p$ . Isso torna a amplitude do sinal praticamente constante. Simulações do sinal de CWFP mostram que a amplitude também permanece praticamente constante com variações no ângulo de giro da magnetização (AZEREDO *et al.*, 2003).

A determinação dos valores de  $T_1$  e  $T_2$  das amostras estudadas a partir de um experimento de estado estacionário em duas etapas foi proposta pioneiramente por Kronenbitter e Schwenk (1977). Primeiro determinava-se o ângulo ótimo de giro da magnetização através da verificação da razão  $T_1/T_2$  da amostra. Em seguida, utilizava-se o ângulo ótimo para medir uma constante de tempo  $T^*$  (Equação 18) que controlava a evolução do sinal de estado estacionário.

$$T^* = \frac{2T_1 T_2}{T_1(1 - \cos\theta) + T_2(1 + \cos\theta)} \quad (18)$$

Contudo, Venâncio *et al.* (2006) provaram que é necessário apenas um passo para determinar ambas as constantes de relaxação, quando o ângulo de giro da magnetização é de  $90^\circ$  e o ângulo de precessão é ímpar.

A sequência estabelecida como CWFP, quando aplicada em sistemas onde  $T_1 \sim T_2$ , apresenta um mínimo na amplitude de  $T^*$ , dificultando a determinação de seu valor. Para esses casos, a sequência foi aprimorada, adicionando-se um pulso de  $90^\circ$  separado por um tempo  $T_p$  antes do trem de pulsos de  $90^\circ$ . Essa sequência ficou conhecida como Carr-Purcell Precessão Livre de Onda Contínua (*Carr-Purcell Continuous Wave Free Precession*, CP-CWFP). O primeiro pulso da sequência perturba a magnetização de equilíbrio térmico ( $M_0$ ). Os pulsos subsequentes provocam o aparecimento de uma oscilação na magnetização, evoluindo para um estado quase-estacionário. A magnetização evolui exponencialmente ao estado verdadeiramente estacionário ( $M_s$ ) com uma constante de tempo  $T^*$ . No estado estacionário, a magnetização tem amplitude constante no tempo, dependente

diretamente dos valores de  $T_1$  e  $T_2$  (Figura 8), como pode ser visto na Equação 19 (ANDRADE, 2011; COBRA, 2012; KOCK, COLNAGO, 2015):

$$M_S = \frac{M_0 T_2}{T_1 + T_2} \quad (19)$$

A constante  $T^*$  apresenta a seguinte dependência com  $T_1$  e  $T_2$ :

$$T^* = \frac{2T_1 T_2}{T_1 + T_2} \quad (20)$$

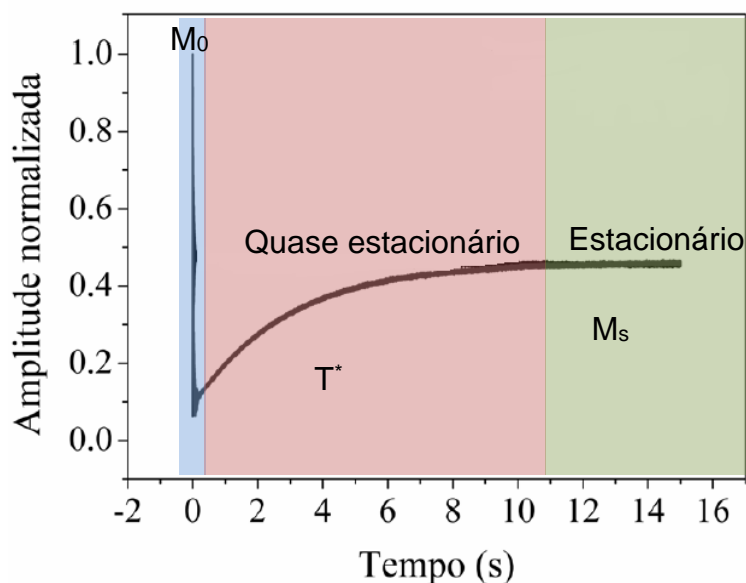
Rearranjando as Eq. 19 e 20, é possível extrair os valores de  $T_1$  e  $T_2$  a partir de um único experimento de CP-CWFP, bastando apenas extrair o valor de  $T^*$  através de um ajuste exponencial da curva obtida experimentalmente.

$$T_1 = \frac{\frac{T^*}{2}}{\frac{M_S}{M_0}} \quad (21)$$

e

$$T_2 = \frac{\frac{T^*}{2}}{1 - \left(\frac{M_S}{M_0}\right)} \quad (22)$$

Figura 8: Sinal de CP-CWFP de uma amostra. Os estágios pelos quais a magnetização passa estão identificados, bem como a localização de seus valores.



Fonte: ANDRADE, 2011.

Assim, torna-se possível acompanhar o valor da constante  $T_1$  durante um processo dinâmico, como uma reação química.

#### 4.3 MONITORAMENTO DE REAÇÕES QUÍMICAS

O uso das técnicas de estado estacionário em sensores com potenciais aplicações industriais (ANDRADE, COLNAGO, 2012) no ramo alimentício e de energia vem sendo relatado na literatura. A medida rápida de ambas as constantes de relaxação em um único experimento fornece informações a respeito da quantidade de óleo presente em uma semente (COLNAGO *et al.*, 2011; ANDRADE, NETTO, COLNAGO, 2012) e características qualitativas de carnes (CORRÊA, FORATO, COLNAGO, 2009; PEREIRA, COLNAGO, 2012; PEREIRA *et al.*, 2013).

O controle eficiente de uma reação química depende do conhecimento da evolução de fatores como concentração de reagentes e produtos e da própria cinética do processo. Conhecer e prever as mudanças nesses e em outros parâmetros é

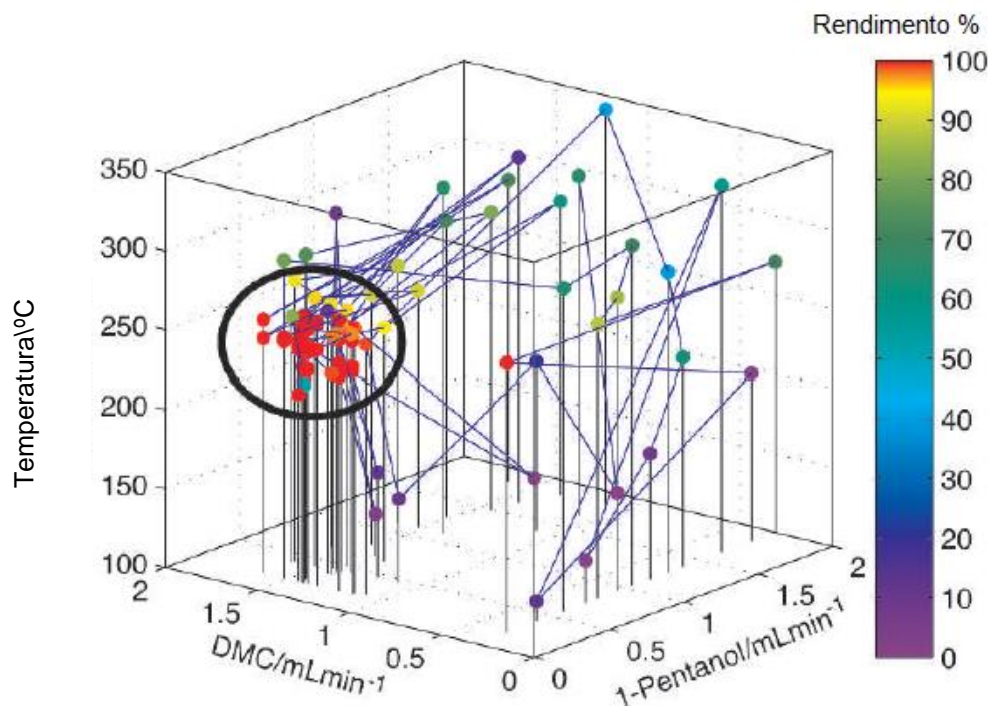
fundamental na melhoria inteligente das condições reacionais, visando a modelagem de processos mais eficientes, tanto em escala piloto quanto industrial (ALB, REED, 2010; FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010).

As técnicas espectroscópicas e cromatográficas são comumente aplicadas no acompanhamento de uma reação química, para verificação de sua extensão, cinética e quantidade de produtos formados (SKILTON *et al.*, 2013; DENG *et al.*, 2014). Tradicionalmente, as análises são efetuadas sobre alíquotas retiradas do reator, que são diluídas ou manipuladas de acordo com o método de caracterização (REED, 2004). Contudo, a retirada de material do meio reacional e seu posterior transporte até onde os equipamentos de caracterização se encontram pode ser inconveniente, perigoso e introduzir erros na medição da propriedade de interesse. Esses fatores comprometem a reprodutibilidade da medida e adicionam dificuldades ao controle da variação na qualidade do produto a cada batelada (FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010). O monitoramento *on-line* de uma determinada reação química apresenta-se como uma solução para os problemas apontados. Essa classe de monitoramento reacional é aquela onde a análise é feita com auxílio de sondas empregadas no próprio reator, sem a necessidade de retirada e transporte de frações dos reagentes, meio reacional ou produtos (COLNAGO, ANDRADE, 2017)

A otimização de uma reação de metilação do pentan-1-ol por dimetilcarbonato através de monitoramento contínuo e retroalimentação com dados extraídos do processo reacional foi descrita por Skilton *et al.* (2013). Os autores empregaram um algoritmo que, baseado nas concentrações de alimentação e saída do reator informadas por espectroscopia de infravermelho e cromatografia, controlava os parâmetros reacionais de maneira a seletivamente aumentar a produção do composto de interesse (Figura 9).



Figura 9: Resultado do algoritmo de otimização da produção do composto de interesse. O círculo representa a região ótima de parâmetros reacionais.

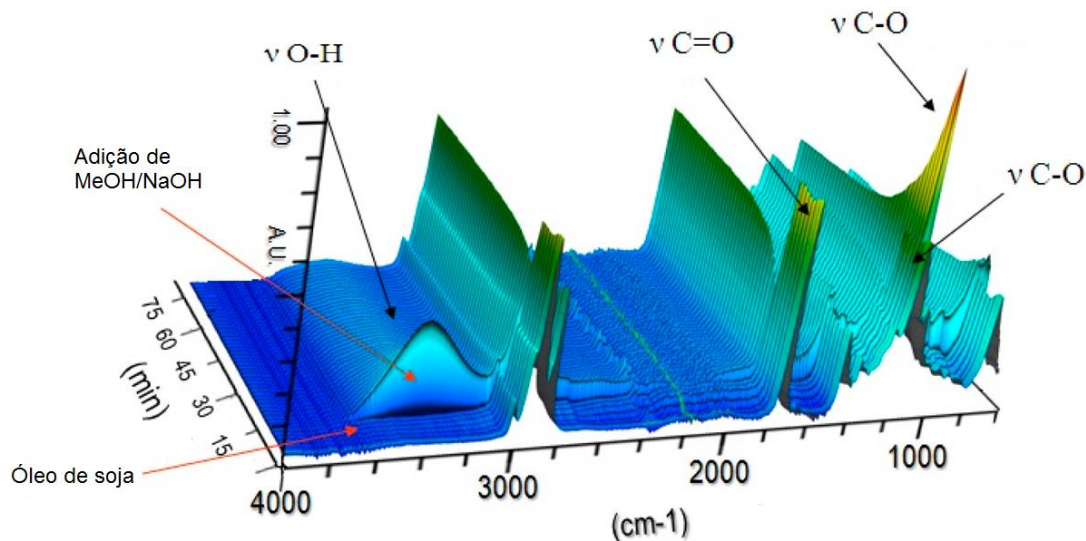


Fonte: SKILTON *et al.*, 2013.

A síntese do biodiesel é uma reação química que vem recebendo bastante atenção, por sua importância no setor de energia. O conhecimento e controle dos seus parâmetros para obtenção mais eficiente de um produto de maior qualidade tornam-se fundamentais (CABEÇA *et al.*, 2011).

Velloso, Souza, Silva (2012) acompanharam por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) a transesterificação de óleo de soja com metanol catalisada por álcali, para determinar o começo, o fim e a conversão dos reagentes em biodiesel, através da variação das absorções de grupos funcionais presentes nos reagentes. A Figura 10 mostra os espectros de FT-IR, adquiridos durante a reação química.

Figura 10: Conjunto de espectros adquiridos durante a reação de transesterificação do óleo de soja.

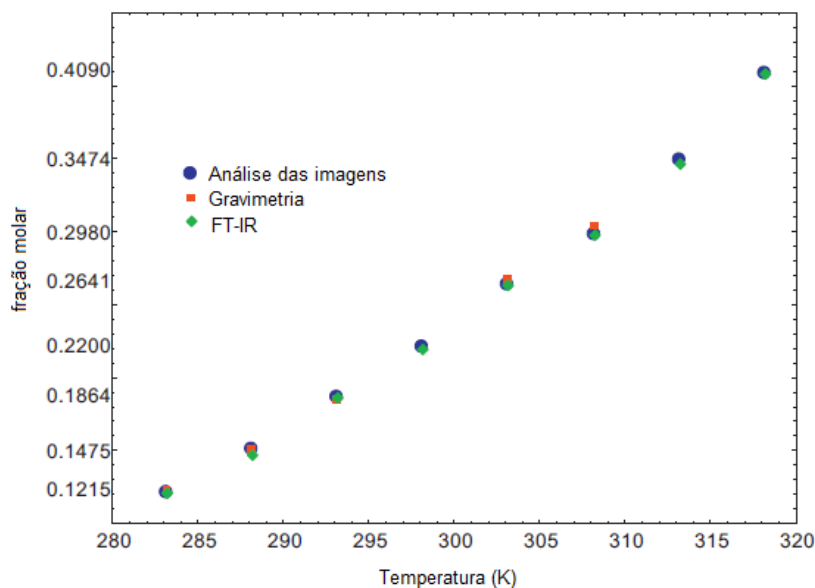


Fonte: VELLOSO, SOUZA, SILVA, 2012.

Alguns processos físicos de interesse acadêmico e industrial também podem ser acompanhados em tempo real, com equipamentos de baixo custo e precisão razoável. Silva *et al.* (2013) estabeleceram curvas de solubilidade do ácido adípico e do ibuprofeno empregando análise computadorizada de imagens tomadas por uma câmera digital, comparando os resultados obtidos com aqueles fornecidos por técnicas tradicionais. O resultado pode ser visto na Figura 11. Os valores são bastante concordantes entre si, estabelecendo a método de caracterização proposto pelos autores como uma alternativa barata e prática às análises tradicionais.

O monitoramento de reações químicas de polimerização também se beneficiou de diversos esforços de grupos de pesquisa, seja na proposição, implantação ou melhoria dos métodos utilizados. Características como viscosidade, composição de copolímeros, distribuição do tamanho de partículas em polimerizações heterofásicas e distribuição de massa molar podem ser usadas para sondar o desenrolar de uma polimerização e identificar eventuais erros na condução da reação, evitando a produção de polímeros com propriedades indesejáveis e a consequente perda de tempo e matéria-prima (REED, 2004; FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010).

Figura 11: Dados de solubilidade do ibuprofeno em acetato de etila obtidos por análise de imagens, *in situ* FT-IR e termogravimetria.



Fonte: Silva *et al.*, 2013.

Técnicas de acompanhamento em tempo real de reações de polimerização vêm sendo propostas há algumas décadas. Valendo-se de calorimetria, viscosimetria, cromatografias e técnicas espectroscópicas, numa ampla gama de frequências, os autores obtêm informações a respeito da reação (FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010). Contudo, impedimentos técnicos parecem ter mediado a evolução de um único método de acompanhamento em direção à hegemonia nesse campo. Geralmente, as técnicas viscosimétricas e de espalhamento de luz requerem diluição da massa reacional e pureza da solução resultante. Técnicas calorimétricas, como a calorimetria de varredura diferencial (DSC), precisam ser calibradas adequadamente para levar em consideração os gradientes de temperatura dentro do volume do reator, assim como a dissipação de energia térmica provocada pela agitação dos reagentes (FONSECA, DUBÉ, PENLIDIS, 2009).

Técnicas espectroscópicas, como infravermelho médio (DENG *et al.*, 2014), infravermelho próximo (SANTOS JÚNIOR, 2012), ultravioleta (GIZ *et al.*, 2001) e espalhamento Raman (BRUN *et al.*, 2012) dependem da não deposição de material sobre o sensor para fornecerem resultados confiáveis. Já a RMN tradicional, ou seja,

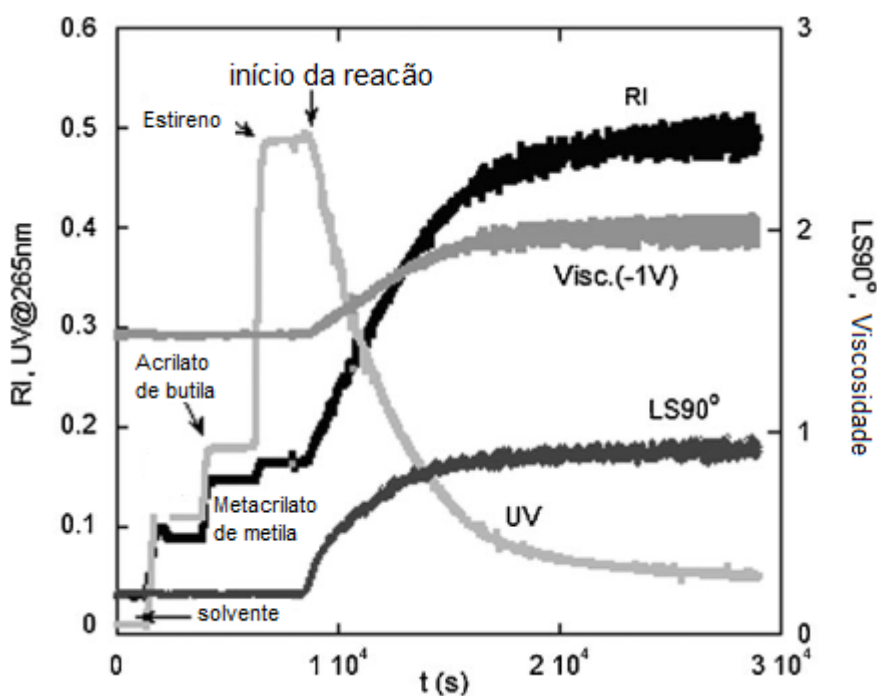
de alto campo magnético, apresenta restrições de infraestrutura, manutenção e operação (COLNAGO *et al.*, 2014). Outras técnicas como atenuação de ultrassom, condutimetria e espectroscopia dielétrica também são relatadas na literatura como métodos de caracterização em tempo real de monitoramento de reações de polimerização (HAUPTMANN, HOPPE, PÜTTMER, 2002; SANTOS *et al.*, 2003; FONSECA, DUBÉ, PENLIDIS, 2009; FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010).

Alguns autores descrevem o desenvolvimento de sistemas de monitoramento que empregam uma série de técnicas absolutas de caracterização, como refratometria, espectroscopia de ultravioleta-visível, espalhamento de luz e viscosimetria para fornecer dados sobre o sistema reacional sem a necessidade de recorrer à modelagem matemática para descrição do sistema reacional (GIZ *et al.*, 2001; REED, 2004; ALB, REED, 2010). Esses sistemas são compostos por reatores de bancada, ligados ao aparato eletrônico de monitoramento, com um sistema de bombeamento e diluição contínuo responsável pela entrega de pequenas alíquotas do meio reacional, previamente diluídas, aos diferentes sensores. Na Figura 12 é possível observar como os sinais desses sensores variam no tempo com a adição dos monômeros e sua posterior terpolimerização. Os dados podem ser utilizados como estão ou aplicados às equações particulares de cada técnica para extração de mais informações.

A relaxometria, ou ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT), constitui uma alternativa interessante às técnicas de monitoramento apresentadas. A aparelhagem é mais robusta e mais barata do que aquela empregada pela RMN tradicional, não depende da transparência óptica do analito, não é sensível à cor da amostra, não requer diluição prévia da solução analisada e realiza análise em fluxo. A RMN-DT analisa a amostra tomograficamente e encerra no mesmo aparelho o potencial de extrair informações diferentes, bastando programar as sequências de pulso corretas. Como não há necessidade de preparo prévio do analito, ao fim da análise ele fica disponível para caracterizações subsequentes, caso seja necessário. Como desvantagens, apresenta sensibilidade às partículas magnéticas dispersas na amostra e frequentemente tem geometria de amostragem restrita (geralmente um cilindro de diâmetro variável). Essa última desvantagem vem sendo contornada com

o desenvolvimento de aparelhos de RMN-DT com área sensível aberta, permitindo uma maior flexibilidade na forma e volume da amostra (VARGAS *et al.*, 2010; CABEÇA *et al.*, 2012; COBRA, 2012, HEROLD *et al.*, 2013; COLNAGO *et al.*, 2014).

Figura 12: Sinais típicos coletados durante a terpolimerização radicalar de metacrilato de metila, acrilato de butila e estireno.



Fonte: ALB, REED, 2010.

De maneira geral, o acompanhamento em tempo real de reações químicas é interessante por promover a otimização de parâmetros reacionais que se traduzem em maior eficiência e rendimento do processo. Essas melhorias se transformam em economia de recursos, maior produtividade, maior qualidade dos produtos e a possibilidade de efetuar ajustes durante o curso da reação (GIZ *et al.*, 2001; REED, 2004, ALB, REED, 2010; FRAUENDORFER, WOLF, HERGETH, 2010).

Sistemas baseados em reações químicas de endurecimento em resinas autocuráveis foram analisados por RMN-DT em diversos trabalhos, como será apresentado a seguir. Nesses sistemas, ocorre uma reação de reticulação química entre um composto contendo, geralmente, um grupo funcional epóxi e um uma diamina, com

duração dependente de fatores estequiométricos e termodinâmicos. O processo de cura leva o material de um estado pouco viscoso a um sólido, fazendo variar muito suas constantes de relaxação e, portanto, a resposta obtida pelo espectrômetro.

Dare, Chadwick (1995) estudaram a dinâmica do endurecimento de uma resina epóxi baseada em bisfenol-A funcionalizado com epicloridrina e amido-poliaminas através do acompanhamento do comportamento do FID da amostra durante a reação de cura, verificando a diminuição da intensidade do sinal conforme a reação prosseguia e o sistema se tornava cada vez mais rígido.

Cocker *et al.* (1998) empregaram técnicas de RMN-DT e propagação de ultrassom pulsado de banda larga para monitorar a reação de cura de um sistema semelhante ao estudado por DARE e CHADWICK (1995). Neste trabalho, os autores utilizaram a CPMG para decompor a variação do valor de  $T_2$  das amostras em contribuições de dinâmica lenta e rápida atribuídas, respectivamente, às frações rígida e líquida. Conforme a reação prosseguia, a contribuição da dinâmica lenta aumentava enquanto a da rápida diminuía até ser praticamente extinta, no momento em que o material se solidificava. Os resultados de RMN-DT foram confirmados pelos de ultrassom.

Vargas, Kerstin e Guthausen (2012) investigaram sistemas de poliésteres termofixos obtidos por reações de reticulação radicalar através de RMN-DT, utilizando CPMG e a variação do valor da constante de relaxação transversal e compararam os resultados com aqueles obtidos por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). A cinética das reações foi bem descrita por um modelo autocatalítico ajustado sobre os dados obtidos por ambas as técnicas.

Venâncio, Colnago (2012) demonstraram o potencial da sequência de pulso de estado estacionário (CWFP, uma versão anterior àquela utilizada nesta Tese) para a determinação simultânea de  $T_1$  e  $T_2$  durante o processo de cura de uma resina comercial e concluíram que este segue uma cinética de primeira ordem, com etapas relativas à abertura do anel epóxi e subsequente reação de reticulação responsável pelo endurecimento do material.

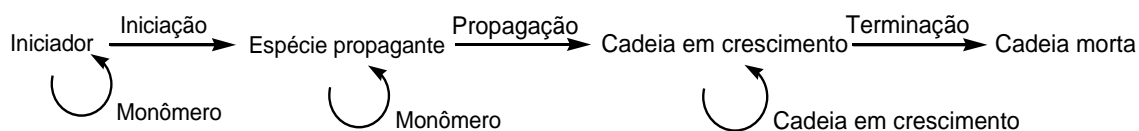
Esforços para o entendimento da dinâmica de sistemas poliméricos curáveis por RMN-DT, com auxílio de técnicas complementares ou não, foram descritos na literatura para os casos onde o material parte de um estado líquido e pouco viscoso para um extremamente viscoso ou sólido, no final da reação química. Entretanto, não foram encontrados registros na literatura, até o início da pesquisa bibliográfica para a geração desta Tese, para o caso onde o sistema estudado por RMN-DT permanece em solução ou possui frações líquidas durante e após o término da reação de polimerização ou reticulação.

#### 4.4 POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA VIA RADICAIS LIVRES

A polimerização em cadeia (ou poliadição) iniciada por radicais livres é um método de obtenção de materiais poliméricos que apresenta versatilidade na escolha dos monômeros e nas técnicas de polimerização (de massa à emulsão), além de ser relativamente barata e facilmente implementável do ponto de vista tecnológico (ODIAN, 2004; COUTINHO, OLIVEIRA, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2012; NICOLAS *et al.*, 2013). As polimerizações radicalares (PR) são possibilitadas pela homólise de uma ligação química presente na molécula do iniciador da reação, geralmente um peróxido ou azocomposto, dando origem a uma espécie radicalar. Outras formas de aporte de radicais livres ao meio reacional incluem reações de oxirredução, fotólise de moléculas sensíveis à luz ultravioleta e o uso de radiação ionizante. Nessas reações, ao menos três etapas cinéticas distintas podem ser identificadas: iniciação, propagação e terminação (COUTINHO, OLIVEIRA, 2006; JENKINS ET AL., 2010). A etapa de iniciação é geralmente a mais lenta do ponto de vista cinético, sendo aquela que rege a velocidade de polimerização. A espécie iniciadora é ativada através de estímulos físico-químicos adequados e sofre homólise gerando ao menos uma espécie intermediária hibridizada em  $sp^2$ , que reage com o carbono menos substituído que participa de uma ligação  $\pi$  em uma molécula de monômero. Esta etapa gera a espécie propagante, que se adiciona com alguma regiosseletividade (encadeamento cabeça-cauda) às outras moléculas de monômero. Esse encadeamento ocorre com velocidades pelo menos  $10^3$  vezes superiores às etapas

de iniciação e terminação e faz aumentar a massa molar da macromolécula logo no início da reação. Cada cadeia cresce por alguns segundos antes de sofrer algum processo de terminação, de forma que, em um dado momento durante a reação, considera-se haver somente radicais livres, monômeros e cadeias poliméricas mortas no meio reacional. Na Figura 13, a etapa de terminação é representada por um evento de combinação entre duas cadeias em crescimento, cujos radicais se chocam formando uma ligação simples entre as espécies propagantes, efetivamente encerrando a polimerização para ambas naquele momento. Em polimerizações radicalares, eventos de transferência de cadeia são menos comuns se comparados aos que ocorrem em uma polimerização catiônica. Como apresentam alta energia de ativação, esses eventos tornam-se mais relevantes a altas temperaturas ou na presença de agentes de transferência de cadeia, como certos solventes e tióis. Um interferente extremamente nocivo à concentração de radicais livres no meio reacional é o oxigênio molecular, sendo sua remoção por meio de aplicação de ciclos de vácuo ou purga com gases inertes o principal cuidado nas reações radicalares (ODIAN, 2004; COUTINHO, OLIVEIRA, 2006; BRAUNECKER, MATYJASZEWSKI, 2007; MOAD *et al.*, 2008).

Figura 13: Esquema de iniciação, propagação e terminação por combinação de uma polimerização radicalar.



Fonte: ODIAN, 2004.

O esquema cinético simplificado de uma PR é descrito a seguir. A velocidade da etapa de iniciação pode ser escrita como:

$$V_i = 2fK_i[I] \quad (23)$$

onde  $f$  é um fator de eficiência do iniciador, ou seja, mede a quantidade dos radicais formados que efetivamente se adicionam às moléculas de monômero;  $K_i$  é a constante de velocidade dessa etapa;  $[I]$  é a concentração da espécie iniciadora.

(24)



$$V_p = K_p [M] [M \bullet]$$

A velocidade de propagação assume a forma: onde  $K_p$  é a constante de velocidade da etapa de propagação,  $[M]$  é a concentração de monômero e  $[M \bullet]$  é a concentração total das cadeias radicalares, independentes do seu tamanho.

A velocidade de terminação por um evento de combinação entre radicais propagantes é:

$$V_t = 2K_t [M \bullet]^2 \quad (25)$$

onde  $K_t$  é a constante de velocidade da etapa de terminação. Para simplificar os cálculos, assume-se que os valores das velocidades de terminação e iniciação são iguais. Tal condição é conhecida como hipótese do estado estacionário, portanto:

$$V_i = 2K_t [M \bullet]^2 \quad (26)$$

Essa condição permite escrever:

$$[M \bullet] = \sqrt{\frac{fK_i[I]}{K_t}} \quad (27)$$

que é uma expressão para encontrar a concentração de cadeias propagantes, em função principalmente da concentração de iniciador.

Substituindo  $[M \bullet]$  da Equação 27 na Equação 24, tem-se:

$$V_p = K_p \sqrt{\frac{fK_i[I]}{K_t}} [M] \quad (28)$$

Nas reações de polimerização em cadeia, altas massas moleculares são obtidas logo nos primeiros instantes de reação e seus valores tendem a decair com a conversão, por força da depleção da concentração de monômero no meio reacional. Além disso, a arquitetura dos polímeros obtidos é de difícil controle, principalmente por causa do curto tempo de vida das cadeias em crescimento. Os eventos frequentes de terminação colaboram para a ausência de controle reacional, levando o material formado a apresentar uma larga distribuição de massas moleculares e,

consequentemente, a um grande valor de índice de polidispersão (COUTINHO, OLIVEIRA, 2006; MOAD *et al.*, 2006; JENKINS *et al.*, 2010)

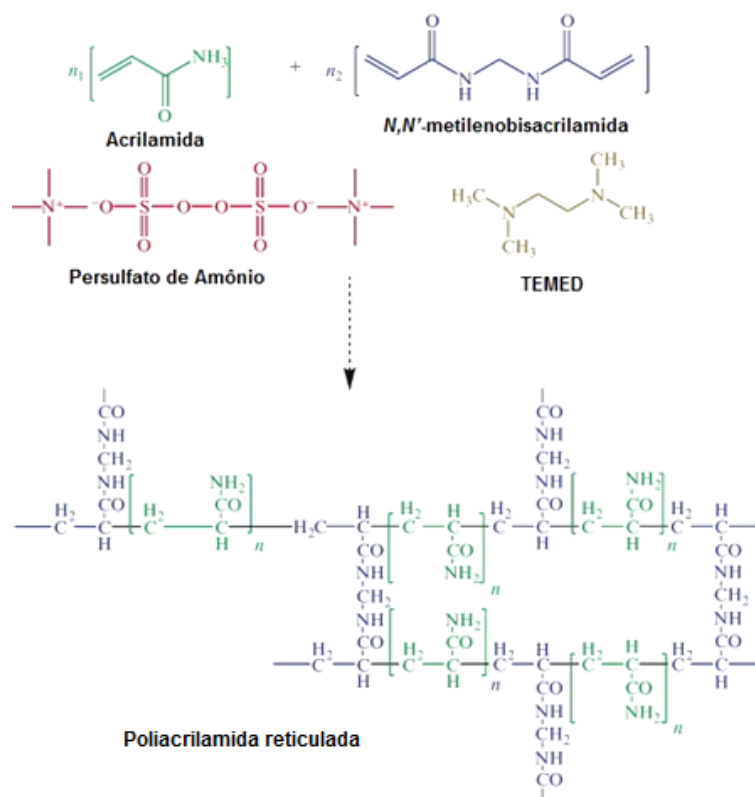
Ainda assim, as reações de poliadição via radicalar gozam de amplo emprego em ciência de polímeros, seja para obtenção de homopolímeros ou copolímeros. Industrialmente, elas representam aproximadamente 50% da produção de todos os polímeros comerciais (BRAUNECKER, MATYJASZEWSKI, 2007; FERREIRA *et al.*, 2012; NIKOLAIDIS *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2012; CONTRERAS-LÓPEZ *et al.*, 2013).

#### 4.5 POLIACRILAMIDA

O poliacrilamida (PAam) é um polímero hidrossolúvel de carga neutra comumente obtido pela polimerização radicalar do acrilamida (Aam), composto que apresenta elevada absorção cutânea, classificado como neurotóxico, provável carcinogênico e teratogênico. Embora o monômero apresente riscos à saúde, o polímero é considerado seguro para uso e manuseio. O PAam e seus derivados são bastante utilizados na indústria de petróleo, em aplicações cosméticas, biomédicas, em tratamento de água e condicionamento de solo (SIYAM, 2001; CAUFIELD *et al.*, 2003; WEVER *et al.*, 2012; CODONI, BELTON, QI, 2015).

Já foi demonstrado que a arquitetura molecular do PAam pode ser controlada por fatores como temperatura, solvente e tipo e concentração de iniciador de polimerização (KULICKE, KNIEWSKE, KLEIN, 1982). A variação nesses parâmetros pode fornecer cadeias lineares ou ramificadas, reticuladas ou não. De maneira geral, polimerizações em água, em temperaturas próximas a 25 °C e com concentrações reduzidas de iniciador fornecem polímeros lineares de alta massa molar. O PAam pode ser copolimerizado com compostos de maior funcionalidade para fornecer polímeros reticulados. O composto mais empregado para esse fim é o *N,N'*-metilenobisacrilamida (MBAam) (Figura 14). Os géis obtidos por esse processo são utilizados, por exemplo, na condução de eletroforese em pesquisas biomédicas.

Figura 14: Esquema representativo da reação de reticulação do Aam e MBAam na presença de sistema de iniciador radical persulfato de amônio (APS) e N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina (TEMED). O polímero reticulado formado é conhecido como gel de poliacrilamida.



Fonte: KANDOW, 2007.

A polimerização radicalar em solução aquosa do poliacrilamida é bastante descrita na literatura e apresenta algumas características interessantes para o trabalho desenvolvido nesta Tese, como: baixa constante de transferência radicalar para o solvente e para o monômero, alta capacidade de radicais hidroxila formados em meio aquoso de promover a reiniciação de cadeia polimérica e alta constante de propagação radicalar, devido a efeitos de carga advindos da protonação do grupamento amida do macroradical pela água (CHEN, CHRAMBACH, 1979; SHAWKI, HAMIELEC, 1979; GIZ *et al.*, 2001; REED, 2004; ALB, REED, 2010; LACIK *et al.* 2016)

Além dos métodos tradicionais descritos para obtenção de diferentes arquiteturas de PAam, técnicas avançadas de polimerização radicalar foram utilizadas para fornecer

estruturas de interesse tecnológico por alguns grupos de pesquisa. Wever *et al.* (2013) utilizaram polimerização radicalar controlada via ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) para obter PAam com morfologia estelar e de escova, com ganhos significativos no controle sobre a viscosidade do material em solução aquosa, que se demonstrou superior ao dos seus análogos lineares.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Nesta Seção estão descritos a origem e o grau de pureza dos reagentes químicos empregados no desenvolvimento da Tese, que foram usados como recebidos. Os equipamentos utilizados nas diferentes análises realizadas tiveram suas informações relevantes apresentadas nas Seções correspondentes. As vidrarias comuns de laboratório usadas foram omitidas por questões de brevidade.

- Acrilamida (Aam), grau eletroforese, >99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Água destilada e deionizada (H<sub>2</sub>O);
- Água deuterada (D<sub>2</sub>O), 99,990% D, Sigma-Aldrich;
- Etanol Absoluto (EtOH), P.A., Merck;
- Isopropanol, 98%, Sigma-Aldrich;
- *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina (TEMED), 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- *N,N'*-metilenobisacrilamida (MBAam), 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Nitrogênio (N<sub>2</sub>);
- Persulfato de amônio (APS), 99% de pureza, Sigma-Aldrich.

Nesta Tese, o Aam foi frequentemente referido como monômero, a TEMED como estabilizador radicalar, o MBAam como agente de reticulação e o APS como iniciador radicalar.

### 5.2 MÉTODOS

Nesta Seção estão dispostos os métodos de obtenção das amostras utilizadas na Tese, assim como as caracterizações instrumentais empregadas na investigação do comportamento dessas amostras durante as reações de polimerização/reticulação e após essas reações.

### 5.2.1 Obtenção das formulações para as reações de polimerização

As diferentes formulações designadas para o estudo das reações de polimerização e reticulação química encontram-se na Tabela 1. Como será visto em outra Seção deste trabalho, algumas formulações foram descartadas por não apresentarem resposta adequada durante os experimentos realizados.

Tabela 1: Formulações das reações de polimerização e reticulação química

<b>Código da Amostra</b>	<b>Concentração da solução de polímero (% m/m)<sup>a</sup></b>	<b>Grau de reticulação (%)<sup>b</sup></b>	<b>Massa de monômero (g)</b>	<b>Massa de agente de reticulação (g)</b>	<b>Volume de solução de APS a 10% (m/m) (μL)</b>	<b>Volume de TEMED (μL)</b>
PAam 1	1	0	0,0600	0	30	3
PAam 3	3	0	0,1800	0	30	3
PAam 6	6	0	0,3600	0	30	3
PAam 9	9	0	0,5400	0	30	3
PAam 12	12	0	0,7200	0	30	3
PAam 18	18	0	1,0800	0	30	3
XPAam 1	1	2,6	0,0600	0,0016	30	3
XPAam 3	3	2,6	0,1800	0,0047	30	3
XPAam 6	6	2,6	0,3600	0,0094	30	3
XPAam 9	9	2,6	0,5400	0,0140	30	3
XPAam 12	12	2,6	0,7200	0,0187	30	3
XPAam 18	18	2,6	1,0800	0,0281	30	3

Fonte: Elaborado pelo autor.

<sup>a</sup>- o volume de solvente foi fixado em 6 mL.

<sup>b</sup>- o grau de reticulação nominal foi calculado em função da massa de monômero utilizada em cada polimerização.

### 5.2.2 Reações de polimerização radicalar em solução

As reações de polimerização estudadas nesta Tese foram conduzidas por processos radicalares, com iniciadores do tipo peróxido inorgânico, cuja dissociação homolítica foi provocada por ação da temperatura do sistema ou presença de estabilizador de meia-vida do radical, na forma de uma amina terciária (TEMED), em temperatura ambiente.

No caso das reações iniciadas por ação da temperatura, o procedimento adotado consistiu em degasar o volume adequado de H<sub>2</sub>O por 10 minutos com fluxo de N<sub>2</sub>, seguido da elevação da temperatura do sistema até 60 °C e adição da massa de monômero (Aam) – com a presença do agente de reticulação (MBAam) quando necessário – e do volume de solução de iniciador, previamente medidos. O sistema então era rapidamente agitado manualmente para dissolução dos sólidos e retornado à fonte de calor empregada para elevação da temperatura. O tempo zero (t<sub>0</sub>) da reação ficou convencionado como aquele onde ocorre a adição do monômero e iniciador ao solvente.

Nas reações que ocorreram por ação do TEMED, as etapas foram similares às aquelas descritas acima, salvo a reação ocorrer em temperatura ambiente e t<sub>0</sub> ser considerado o momento da adição do volume designado de TEMED. A combinação de TEMED e APS será referida, em algumas Seções, como sistema iniciador [S.I.].

Durante a etapa de monitoramento em tempo real por RMN-DT, as reações de polimerização e reticulação ocorriam em tubos de vidro devidamente selados com septos de silicone contendo a mistura reacional. Esses tubos eram inseridos na sonda do espectrômetro, onde ocorria a condução automatizada monitoramento por CP-CWFP e/ou CPMG.

A despeito do meio de iniciação empregado, todas as polimerizações e reticulações foram conduzidas até 100 minutos de reação, tempo que a literatura aponta como sendo suficiente para alcançar altas taxas de conversão (GIZ *et al.*, 2001; PREUSSER, HUTCHINSON, 2013).

### 5.2.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises foram conduzidas apenas nas reações de polimerização e reticulação realizadas em temperatura ambiente. O equipamento (modelo Biospectro SP-220) foi calibrado com o branco, constituído por solvente, iniciador e TEMED em quantidades adequadas para a formulação e ajustado para medir a absorvância em 275 nm, valor correspondente à absorção da insaturação C=C (CHEN, CHRAMBACH, 1979) presente no monômero e no agente de reticulação. O decréscimo no valor de absorvância foi medido a cada cinco minutos a partir de  $t_0$  e posteriormente transformados em valores de conversão entre 0 e 1 pelo uso da Equação 29 (CASTOR *et al.*, 2015):

$$\xi = [1 - (m_t/m_0)] \quad (29)$$

onde,  $\xi$  é o valor da conversão de monômero em polímero e varia entre 0 e 1,  $m_t$  é o valor de absorvância medida no tempo  $t$  e  $m_0$  é o valor de absorvância medida no  $t_0$ . Os valores obtidos foram processados no aplicativo de tratamento de dados OriginLab v. 8.5.

### 5.2.4 Medidas reológicas

Duas formulações (PAam 6% e PAam 12%) foram preparadas de acordo com método previamente descrito para polimerizações em temperatura ambiente (Tabela 1). Então, um volume adequado da formulação a ser analisada foi alimentado em um reômetro (modelo Advanced Rheometer 2000, TA) de geometria cone-e-placa (afastamento de 1 mm), com controlador de temperatura do tipo Peltier ajustado para 25 °C durante toda a análise (50 minutos). O regime de deformação se manteve dentro do intervalo correspondente ao comportamento elástico das amostras (previamente determinado). A viscosidade das formulações foi medida em função do tempo de reação.



### 5.2.5 Acompanhamento da variação da temperatura das amostras durante as polimerizações/reticulações conduzidas com TEMED em temperatura ambiente

A variação na temperatura dos sistemas em função do tempo de reação foi sondada, em intervalos de dois minutos e trinta segundos a partir de  $t_0$ , através de um termopar (FT 266-C), com resolução  $\pm 1$  °C, mergulhado na formulação a ser polimerizada/reticulada, conforme descrito na Seção 5.2.2. O sistema foi mantido isolado do contato com oxigênio atmosférico através de selos de Parafilm®.

### 5.2.6 Determinação de distribuição de massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

As distribuições de massas molares em função da formulação de polímeros selecionados (PAam 3, 6 e 9%) foi efetuada em um equipamento de SEC Max Viscotek, com parâmetros de análise listados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de análise de SEC

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura das colunas	40 °C
Volume de injeção	100 $\mu$ L
Composição da fase móvel	Solução aquosa a 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de NaNO <sub>3</sub> e 0,02% (m/m) de NaN <sub>3</sub>
Concentração da amostra	1 a 5 mg/mL
Tipo de coluna	Coluna de recheio misto SB-806M.
Volume de exclusão	45 mL
Tipo de detector	Espalhamento de luz
Padrões de massa molar	PEO 19K e Dextrana

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os polímeros foram obtidos pelo método de polimerização do acrilamida com auxílio de TEMED descrito na Seção 5.2.2 e não pelo método mais convencional,

conduzido por termoativação do iniciador radicalar. As amostras foram polimerizadas por 100 minutos, precipitadas em excesso de não solvente (EtOH) e deixadas em estufa com circulação de ar a 50 °C até apresentarem massa constante. Em seguida, uma quantidade adequada de cada formulação foi dissolvida na fase móvel e submetida à análise.

### 5.2.7 Acompanhamento das reações de polimerização e reticulação por RMN-DT

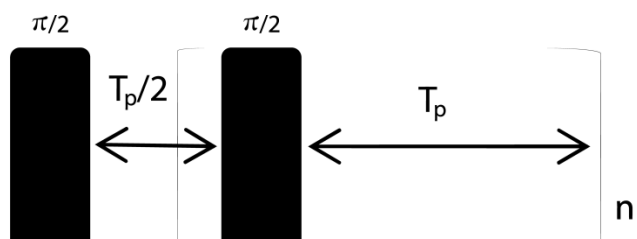
O acompanhamento das reações por RMN-DT foi realizado em um aparelho Maran Ultra com eletromagneto operando a 0,54 T (23,4 MHz para o  $^1\text{H}$ ), com unidade de variação de temperatura por fluxo de ar (resolução de 0,1 °C), utilizando as sequências de pulsos CP-CWFP (Figura 15) e CPMG (Figura 16). Os parâmetros de aquisição de cada sequência estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros dos experimentos de CP-CWFP e CPMG

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor para CP-CWFP</b>	<b>Valor para CPMG</b>
Pulso de 90° (p90)	7,5 $\mu\text{s}$	7,5 $\mu\text{s}$
Pulso de 180° (p180)	-	15 $\mu\text{s}$
Tempo morto (emissor+ receptor)	12,5 $\mu\text{s}$	12,5 $\mu\text{s}$
Número de pontos por eco	1	1
Tempo entre p90 e p180 ( $\tau$ )	300 $\mu\text{s}$	300 $\mu\text{s}$
Número de aquisições	4	4
Intervalo de reciclo	20 s	20 s
Ganho do receptor	1%	1%
Ajuste de <i>offset</i>	2,500 kHz ( $\psi = 1.5\pi$ )	0 kHz (em ressonância)

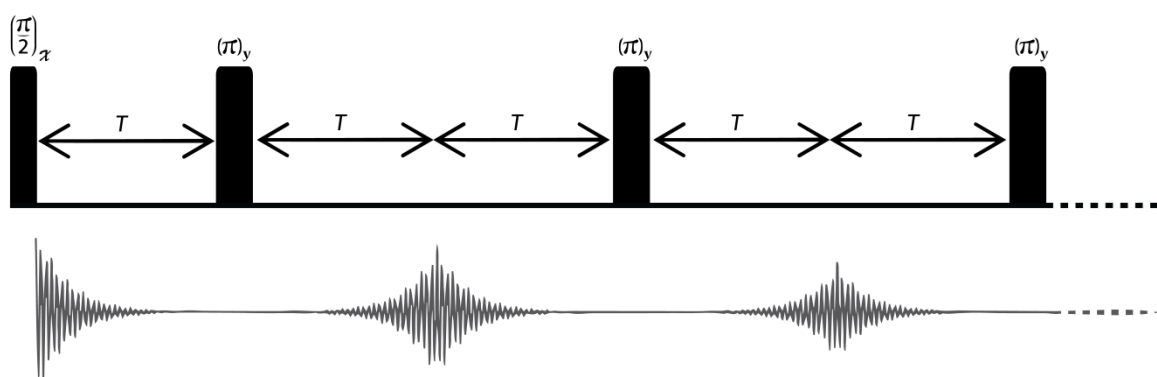
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15: Esquema de pulsos da sequência CP-CWFP.  $T_p$  é um intervalo igual ao dobro do valor de  $\tau$  (300  $\mu$ s), que é repetido  $n$  vezes dentro do trem de pulsos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16: Esquema de pulsos da sequência CPMG, com a representação dos ecos formados a cada intervalo  $2\tau$ . O ajuste exponencial do máximo de cada eco fornece o valor de  $T_2$  da amostra, com a influência de não homogeneidades externas severamente diminuídas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses parâmetros mostraram-se adequados para permitir uma janela de observação de 18 segundos (maior que  $5T_1$  da água pura a 23,4 MHz). As formulações analisadas seguiram o protocolo de preparo previamente descrito (Seção 5.2.2).

Os *scripts* de controle do aparelho foram escritos em Visual Basic (Apêndices B e CB) e eram responsáveis por iniciar a sequência, com intervalos de aquisição de dados programados para cada 5 minutos da reação e pelo armazenamento dos dados para posterior tratamento matemático nos aplicativos OriginLab v. 8.5 e GNU Octave v. 3.6.4. O fluxo de análise é ilustrado no Apêndice D por capturas da tela durante a execução de um experimento teste da sequência CP-CWFP.

A sequência CPMG (Figura 16) é amplamente empregada para estudo da relaxação transversal em sistemas diversos, uma vez que seu esquema de pulsos de

refocagem da magnetização da amostra diminui consideravelmente a influência da inhomogeneidade do campo  $B_0$ .

Após a realização de um experimento de CPMG, os valores de magnetização obtidos em função do número de ecos formados pela refocagem provocada pelo trem de pulsos de  $180^\circ$  decaem à linha-base com constante de tempo  $T_2$ , que pode ser obtida pela Equação 30:

$$M(t) = M_0 \sum_i A_i \exp\left(-t/T_{2i}\right) \quad (30)$$

onde,  $M(t)$  é a amplitude do sinal de RMN no tempo  $t$ ,  $M_0$  é a magnetização de equilíbrio térmico,  $A_i$  é a  $i$ -ésima fração da população de prótons que relaxa com constante de tempo  $T_{2i}$ .

As distribuições de tempo de relaxação transversal em função do tempo de reação de amostras selecionadas foram obtidas por aplicação da Transformada Inversa de Laplace (ILT) no aplicativo WinDXP v. 1.8.1.0, com parâmetros previamente otimizados e posteriormente traçadas em função do tempo de reação como mapas de superfície, no aplicativo OriginLab v. 8.5.

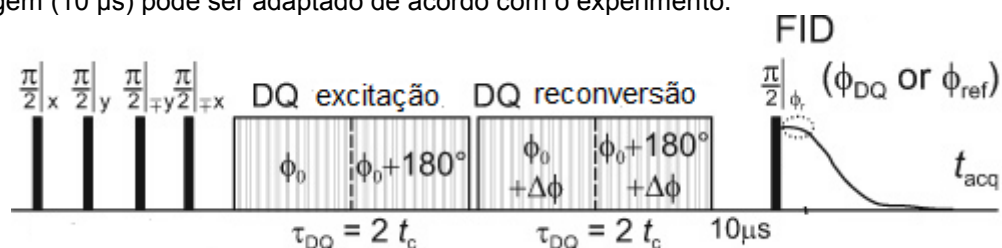
#### 5.2.8 Análises das amostras polimerizadas/reticuladas

Estudos posteriores ao acompanhamento em tempo real das reações de polimerização e reticulação foram conduzidos com vistas à possibilidade de relacionar a estrutura dos materiais formados com as respostas obtidas durante a realização do monitoramento reacional.

### 5.2.8.1 Excitação de Múltiplo Quantum do Próton ( $^1\text{H}$ MQ)

Parâmetros morfológicos importantes de materiais reticulados quimicamente ou fisicamente, como os hidrogéis, podem ser analisados quali-quantitativamente pela aplicação da sequência de pulsos  $^1\text{H}$  MQ (Figura 17).

Figura 17: Esquema da sequência de pulsos MQ, onde  $\Phi_n$  são as diferentes fases programadas no emissor/receptor no equipamento,  $\Delta\Phi$  é o incremento de fase de acordo com a fase inicial ( $\Phi_0$ ),  $t_c$  é o tempo total do ciclo de fases,  $\tau_{\text{DQ}}$  é o tempo de evolução das coerências quânticas. O tempo de defasagem ( $10\ \mu\text{s}$ ) pode ser adaptado de acordo com o experimento.



Fonte: SAALWÄCHTER *et al.*, 2007.

A sequência permite isolar as contribuições oriundas das reticulações presentes em um gel polimérico daquelas que apresentam regimes de maior mobilidade molecular, através da observação da intensidade das interações dipolares presentes em cada uma das regiões descritas. A individualização das contribuições é alcançada através de um esquema de mudança de fase no emissor/receptor de RF do equipamento de RMN-DT, fornecendo uma curva característica conhecida como  $\text{DQ}_{\text{buildup}}$ . O valor da inclinação dos pontos experimentais obtidos durante essa etapa é um parâmetro qualitativo da quantidade de interações dipolares – e, conseqüentemente, das regiões de mobilidade restrita, como reticulações – presentes na amostra.

Uma abordagem mais aprofundada do formalismo matemático que embasa o tratamento das coerências quânticas entre dois prótons exploradas nessa técnica é fornecida na literatura (SAALWÄCHTER *et al.*, 2007; HÖPFNER *et al.*, 2014).

Além do valor de  $\text{DQ}_{\text{buildup}}$ , aqui chamado de  $I_{\text{DQ}}$ , é possível extrair uma quantidade conhecida como densidade de interação dipolar residual média ( $D_{\text{res}}$ ), que é diretamente ligado à anisotropia residual provocada pela estrutura reticulada do gel,

bem como às deformações causadas pelo inchamento desses materiais com solventes apropriados.

A determinação numérica de  $D_{res}$  é alcançada pelo tratamento das curvas de  $I_{nDQ}$ , cujas intensidades foram subtraídas das contribuições de segmentos de alta mobilidade, como frações não reticuladas das cadeias poliméricas e moléculas de baixa massa molar, que apresentam tempos de relaxação transversal elevados.

A curva normalizada ( $I_{nDQ}$ ) (Equação 31) foi obtida para permitir a extração do valor de  $D_{res}$ :

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}) = \frac{I_{DQ}(\tau_{DQ})}{I_{\Sigma MQ}(\tau_{DQ})} \quad (31)$$

Em que  $I_{\Sigma MQ}$  é:

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ}(\tau_{DQ}) + I_{REF}(\tau_{DQ}) - \delta \quad (32)$$

sendo  $I_{DQ}$  e  $I_{REF}$  os valores das intensidades dos sinais obtidos experimentalmente a partir dos tempos de evolução,  $\tau_{DQ}$ . A quantidade  $\delta$  é determinada pela subtração dos valores da curva de  $I_{REF}$  por aqueles da curva de  $I_{DQ}$ . Um ajuste exponencial, da forma  $y = y_0 + Ae^{-x/t}$ , aplicado à curva  $\delta$ , fornece as intensidades de sinal relativas aos segmentos de maior mobilidade da amostra.

Aplicando a Equação 33 sobre a curva obtida pela Equação 31 ( $I_{nDQ}$ ), extraímos os valores de  $D_{res}n$  das amostras estudadas nesta Tese:

$$I_{nDQ} = \sum_n A_n \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2}{5}D_{res}n^2\tau_{DQ}^2\right) \right] \quad (33)$$

onde,  $A_n$  representa os fatores de peso de cada contribuição de  $D_{res}n$  presente na amostra.

Amostras de poliácridamida reticulada, nas concentrações XPAam 3, 6, 12 e 18% foram obtidas conforme descrito na Seção 5.2.2 e deixadas em temperatura ambiente por pelo menos cinco dias. Após este período, os géis foram triturados e levados à estufa com circulação de ar para secagem da água. Frações de 70 mg de

cada formulação dos xerogéis foram então hidratados com D<sub>2</sub>O e novamente levados à estufa. Posteriormente, volumes suficientes de D<sub>2</sub>O foram adicionados a cada amostra e elas foram acondicionadas em tubos de RMN com diâmetro externo de 18 mm selados com Parafilm® para serem analisadas. As adições de D<sub>2</sub>O serviram para promover o inchamento dos materiais e reduzir as contribuições de interações dipolares existentes no estado sólido. Os experimentos de <sup>1</sup>H MQ foram realizados no equipamento de RMN-DT descrito na Seção 5.2.7., e os parâmetros utilizados para aquisição dos dados estão listados na Tabela 4. A aquisição dos dados foi automatizada utilizando *script* descrito no Apêndice E.

Tabela 4: Parâmetros de aquisição de dados do experimento de <sup>1</sup>H MQ

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Pulso de 90° (p90)	7,5 µs
Pulso de 189° (p180)	15 µs
Tempo morto (emissor+ receptor)	12,5 µs
Número de pontos do FID	1024
Tempo entre cada ponto do FID	0,5 µs
Número de aquisições	16
Intervalo de reciclo	25 s
Intervalo de valores de evolução ( $\tau DQ$ )	350-15.000 µs (32 valores log-espaçados)
Ganho do receptor	10%
Tempo de defasagem	3 µs

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.2.8.2 Relaxometria de Campo Cíclico Rápido (FFC)

A dependência dos valores de  $T_1$  com a frequência do campo magnético, conhecida como dispersão, medida entre 100 kHz e 300 MHz a 21 °C foi realizada em três espectrômetros diferentes. Um espectrômetro de FFC, construído no Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados do Instituto Superior Técnico de Lisboa,

operando campos de polarização e detecção de 0,21 T ( $\nu_L = 8.9 \text{ MHz}$ ) e um tempo de mudança de campo de 2-3 ms foi utilizado para medidas em frequências entre 100 kHz e 9 MHz. Um console Bruker Avance II ligado a um eletromagneto de campo variável e a um equipamento com magneto supercondutor, operando a 7 T, foram empregados para cobrir frequências de 10 a 90 MHz e 300 MHz, respectivamente. O valor de  $T_1$  foi medido aplicando a sequência de inversão-recuperação no caso dos experimentos em frequências acima de 9 MHz (MONTEIRO *et al.*, 2013).

Amostras de poli(acrilamida) linear nas concentrações PAam 3, 6, 12 e 18% foram obtidos conforme descrito na Seção 5.2.2 e imediatamente após a polimerização, foram diluídos (1:10 v/v) em H<sub>2</sub>O destilada (com exceção do PAam 3%) e precipitados sobre EtOH absoluto em temperatura ambiente. Então, os polímeros precipitados foram levados à estufa com circulação de ar a 50 °C até que suas massas parassem de variar. Esses polímeros foram, em seguida, adicionados aos tubos de amostra e selados com Parafilm® para serem analisados.

Amostras de poli(acrilamida) reticulada, nas concentrações XPAam 3, 6, 12 e 18% foram obtidos conforme descrito na Seção 5.2.2 e deixados em temperatura ambiente por pelo menos cinco dias. Após este período, os géis foram triturados e levados à estufa com circulação de ar para secagem da água. Frações de 70 mg de cada formulação dos xerogéis também foram adicionadas a tubos de amostra e selados com Parafilm® para serem analisados.

Em todos os casos, as análises de FFC foram conduzidas com as amostras no estado sólido.

### 5.2.8.3 Inchamento dos géis

Amostras secas em estufa até massa constante de XPAam 3, 6, 12 e 18%, em duplicata, foram cortadas em cilindros de 250 mm de espessura por 750 mm de diâmetro e em seguida mergulhadas em água destilada em temperatura ambiente. A



cada 30 minutos eram removidos, secos superficialmente com papel absorvente e pesados. O conteúdo de água absorvida foi expresso pela Equação 34:

$$M.S.A. (\%) = \left( \frac{M_i - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (34)$$

onde  $M.S.A. (\%)$  é a massa de solvente absorvida,  $M_i$  é a massa da amostra inchada no tempo  $t$  e  $M_s$  é a massa da amostra seca.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 OBTENÇÃO DAS FORMULAÇÕES PARA AS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As polimerizações geraram amostras com viscosidade progressivamente maior, conforme a quantidade de monômero aumentava nas formulações. Acima de PAam 9%, a viscosidade da amostra era elevada suficiente para impedir o fluxo do material dentro do recipiente reacional quando este era invertido. Portanto, as discussões nesta Tese se aprofundam para amostras até essa formulação, já que a elevada viscosidade das outras amostras dificulta sua aplicação em situações industriais. Todas as amostras se apresentaram como massas transparentes e incolores, sem aparente heterogeneidade quando agitadas com um bastão de vidro.

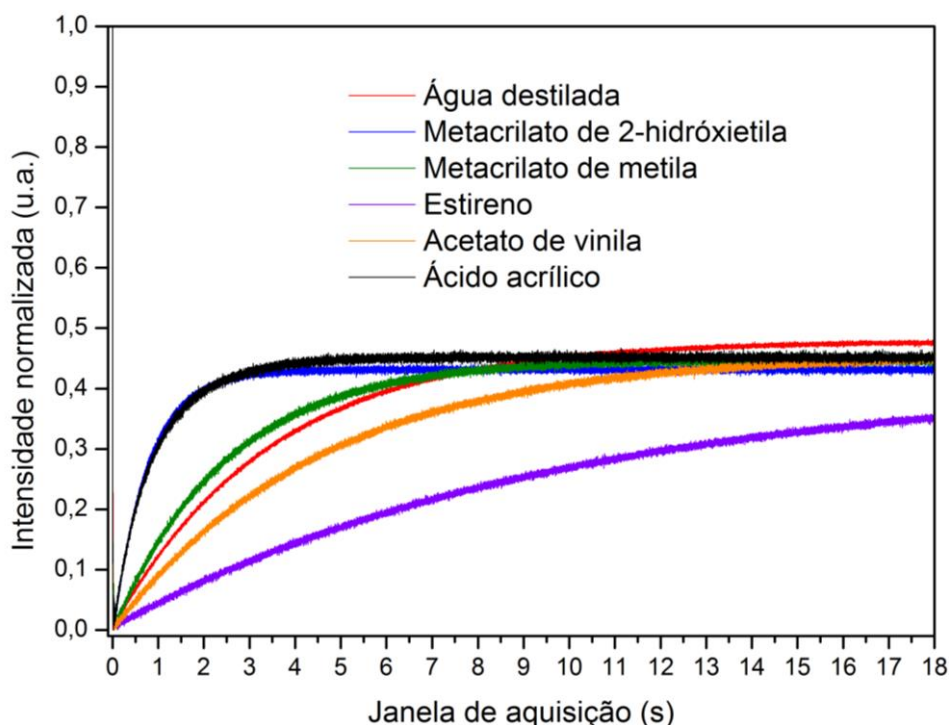
As polimerizações-reticulações deram origem a géis transparentes e incolores. A formulação XPAam 1% não formou gel, muito embora o monitoramento por UV-Vis e relaxometria tenham demonstrado algum tipo de atividade de polimerização, como será apresentado mais a frente.

### 6.2 ASPECTOS TÉCNICOS DA RELAXOMETRIA POR CP-CWFP

A correta implantação da CP-CWFP no espectrômetro utilizado nesta Tese foi verificada ao analisar os valores das constantes de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) e

transversal ( $T_2$ ) obtidas através de técnicas tradicionais (Inversão-Recuperação, IR, e CPMG, respectivamente) de amostras líquidas disponíveis no laboratório. A Figura 18 mostra as curvas de CP-CWFP obtidas com os parâmetros utilizados para o monitoramento das reações de polimerização. As curvas apresentaram diferenças estruturais oriundas das constantes  $T_1$  e  $T_2$  características de cada amostra.

Figura 18: Sinais de CP-CWFP medidos a 28 °C para amostras líquidas selecionadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 5 mostra os valores de  $T_1$  e  $T_2$  obtidos através de ajustes monoexponenciais aos sinais de RMN obtidos por CP-CWFP, IR e CPMG para as amostras estudadas. A comparação entre os valores mostra diferenças em torno de 10%, dentro da margem relatada na literatura (VENÂNCIO, ENGELSBERG, AZEREDO, ALEM, COLNAGO, 2005) demonstrando que a sequência foi instalada corretamente no equipamento.

A aquisição rápida dos valores da constante de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) e transversal ( $T_2$ ) de amostras que apresentam  $T_1$  da ordem de segundos, como o estireno, constitui alguns problemas do ponto de vista experimental, como longos

intervalos de espera durante a promediação do sinal. Essa característica torna complicada a determinação dos valores de  $T_1$  e  $T_2$  utilizando as sequências de pulsos de radiofrequência comumente empregadas para esse fim (Inversão-recuperação e CPMG, por exemplo).

Técnicas chamadas de *null point* já foram empregadas para determinação de longos valores de  $T_1$  ou para casos onde o sistema se comporta de maneira dinâmica, como durante transições de fase e reações químicas (VENÂNCIO, COLNAGO, 2012), contudo, a determinação quantitativa do valor de  $T_2$  ainda fica restrita pela necessidade de se respeitar, pelo menos, cinco vezes o valor de  $T_1$  da amostra.

A sequência CP-CWFP permite a determinação simultânea do valor quantitativo de  $T_1$  e de  $T_2$  das amostras, contanto que a janela de aquisição do experimento seja maior do que três vezes o valor de  $T^*$  (AZEREDO *et al.*, 2003). Contudo, verificou-se experimentalmente que se a janela de aquisição for aproximadamente  $T^*$  da amostra, é possível ajustar uma curva monoexponencial sobre o resultado e obter valores das constantes de relaxação muito próximos àqueles calculados com a janela de aquisição completa. O ganho no tempo de análise com este artifício permite a realização de mais medidas em um determinado intervalo de tempo.

Tabela 5: Valores das constantes de relaxação de amostras líquidas, obtidas a 28 °C em um campo de 0,54 T, utilizando CP-CWFP e técnicas tradicionais (IR/CPMG).

Amostra	$T_1$ CP-	$T_2$ CP-		
	CWFP (s)	$T_1$ IR (s)	CWFP (s)	$T_2$ CPMG (s)
Água destilada	3,5	3,5	3,4	3,5
Acetato de vinila	4,8	4,8	4,3	4,2
Ácido Acrílico	0,966	0,827	0,892	0,869
Estireno	11	11	8,5s	10
Metacrilato de 2-hidróxietila	0,825	0,769	0,703	0,726
Metacrilato de Metila	2,6	2,6	2,3	2,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

O desenvolvimento de *scripts* que permitissem a automação e simplificação da configuração de parâmetros operacionais, bem como a aquisição, pré-processamento e armazenamento dos dados experimentais faz parte do cerne da proposta desta Tese. Rotinas automáticas para experimentos de monitoramento em tempo real por CP-CWFP e CP-CWFP/CPMG foram elaboradas e testadas com sucesso. Um *script* para aquisição e armazenamento automático das intensidades de  $I_{DQ}$  e  $I_{REF}$  em um experimento de  $^1\text{H}$  MQ também foi proposto. Um exemplo do fluxo de funcionamento do *script* de aquisição de dados por CP-CWFP pode ser visto no Apêndice B. As rotinas permitem ao operador do espectrômetro programar diversos tipos de experimento com as sequências de pulso utilizadas, variando duração total da análise, intervalo entre aquisição de dados, controle de temperatura da análise e tipo de dado a ser armazenado (valor monoexponencial da constante de relaxação  $T_2$ , razão  $M_s/M_0$ , valor de  $M_s$ , valor de  $M_0$ , intensidades de  $^1\text{H}$  MQ etc.). Os dados brutos da análise são exportados para formatos de arquivo facilmente trabalháveis em programas de processamento de dados, para seu eventual refinamento, conforme a necessidade.

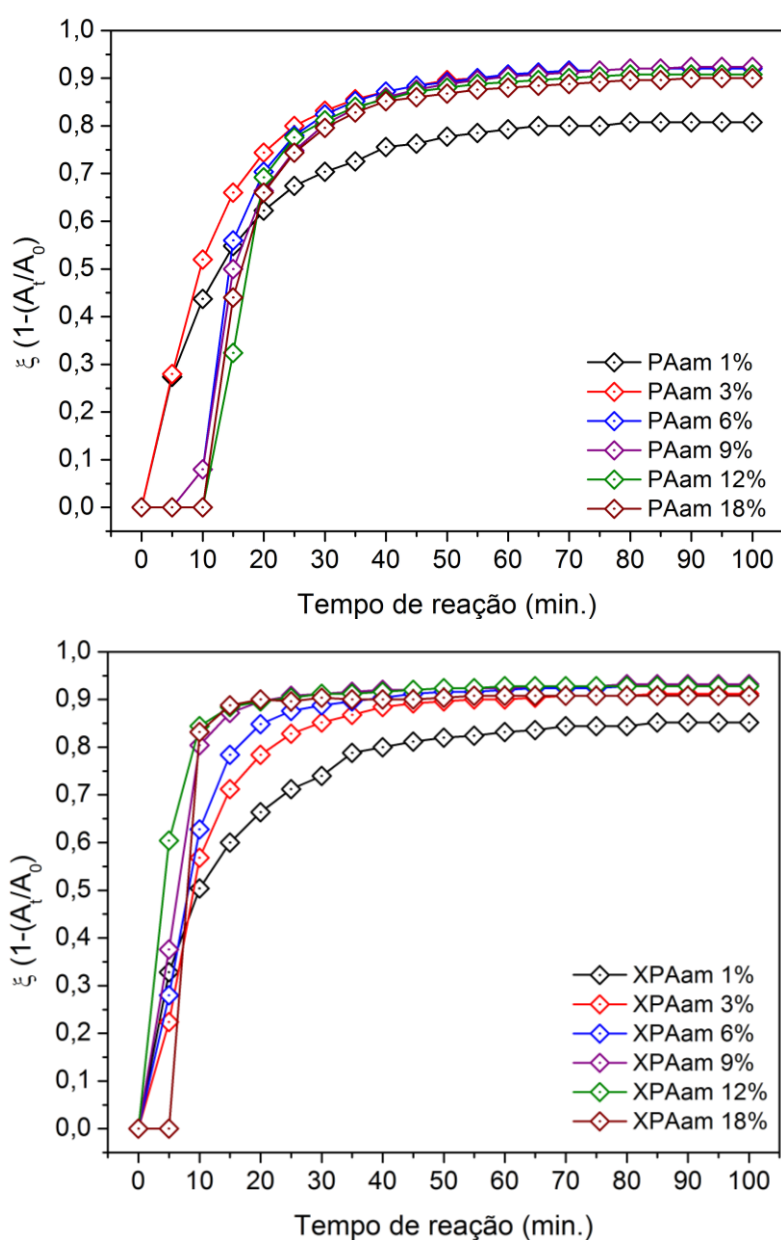
Contudo, o pós-processamento dos dados, como ajustes matemáticos mais complexos ainda precisa ser feito manualmente. Além disso, os *scripts* oferecidos nos Apêndices B, C e E desta Tese foram desenvolvidos especificamente para o espectrômetro descrito na Seção 5.2.7.

### 6.3 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A espectroscopia UV-Vis tem sido empregada como método de monitoramento de reações químicas há muito tempo. Seu uso no acompanhamento *in situ* de reações de reticulação química é bem descrito na literatura (CHEN, CHRAMBACH, 1979; CASTOR *et al.*, 2015). No caso de polimerizações, o método se baseia em ajustar o equipamento para observar a absorvância no comprimento de onda equivalente à absorção provocada pela ligação C=C presente nas moléculas de monômero. O desaparecimento dessas ligações durante a reação provoca a diminuição da absorvância medida pelo equipamento. Ao tomar o valor de absorvância em função

do tempo de reação tem-se uma curva cinética da reação. Nesta Tese a Equação 29 foi utilizada para forçar os valores de absorvância a variarem entre 0, no início da reação, a próximo de 1, no final dos 100 minutos, fornecendo, assim, a conversão monomérica ( $\xi$ ) durante a reação. A Figura 19 mostra a evolução dos valores de conversão para cada formulação.

Figura 19: Conversão em função do tempo de reação medida por UV-Vis para amostras de polímeros/géis obtidas em temperatura ambiente. As linhas são guias para olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto, a conversão de todas as amostras alcançou valores elevados já nos primeiros 30 minutos de reação, com períodos de indução sendo detectados para amostras com maior quantidade de monômero (a partir de 9% (m/m)), demonstrando uma deficiência de sensibilidade do aparelho de UV-Vis quando a carga de Aam era muito alta. Como será visto adiante, o método de monitoramento por relaxometria proposto nesta Tese não possui esse tipo de impedimento. A velocidade da reação diminuiu em torno dos 40 minutos de reação, alcançando um patamar a partir desse tempo.

As formulações mais diluídas (PAam e XPAam 1%) apresentaram cinética mais lenta e menores valores de conversão quando comparadas às outras formulações. Isso se deve, possivelmente, à raridade de choques efetivos entre os monômeros e os radicais livres presentes na solução.

O comportamento das velocidades de polimerização seguiu o previsto pela Equação 28, sendo proporcionais à molaridade dos monômeros utilizados em cada reação. Além disso, as reações de polimerização-reticulação demonstraram uma cinética mais acelerada do que as reações de polimerização. Atribuiu-se esse fato à natureza do agente reticulante empregado, que possui ligações duplas reativas detectáveis no comprimento de onda utilizado na análise ( $\lambda = 275 \text{ nm}$ ).

Com base nesses dados, determinou-se que a reação começou dentro dos 5 primeiros minutos de análise, alcançou valores elevados de conversão em torno dos 30 minutos e começou a parar em torno dos 40 minutos. Esses marcos temporais serão relevantes para auxiliar a interpretação dos dados de monitoramento por relaxometria.

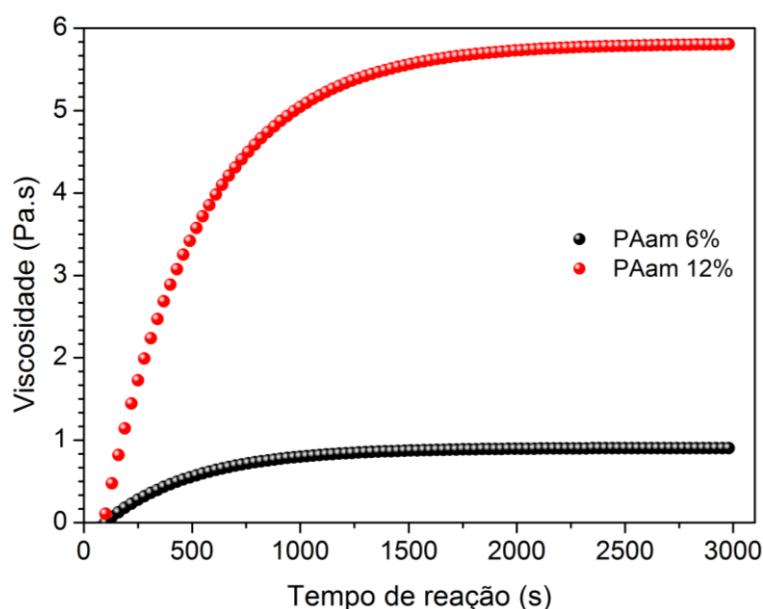
#### 6.4 MEDIDAS REOLÓGICAS

Reações de polimerização radicalar em solução e em massa provocam um rápido aumento da viscosidade do meio, devido ao aparecimento de cadeias de macromoléculas de elevada massa molar já no início da reação (OMIDIAN,

ZOHURIAAN-MEHR, BOUHENDI, 2003; ODIAN, 2004; VENÂNCIO, COLNAGO, 2012). A viscosidade é um fator importante para medidas de TD-NMR, e sua variação em um sistema guarda uma relação inversamente proporcional com a constante de relaxação transversal,  $T_2$ .

A Figura 20 exibe o comportamento do valor de viscosidade das amostras em função do tempo de reação para PAam 6% e PAam 12%, escolhidas como amostras representativas da progressão da quantidade de monômero empregada nas reações de polimerização.

Figura 20: Dependência da viscosidade com o tempo de reação para duas amostras selecionadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A viscosidade dos sistemas aumentou desde os primeiros instantes da reação e continuou variando positivamente até que alcançou um patamar em torno dos 1000 s para PAam 6% e 2000 s para PAam 12%. O valor temporal de fim da variação da viscosidade da amostra PAam 6% é menor do que aquele verificado por UV-Vis como ponto de maior conversão. Já a amostra PAam 12% apresentou estabilização de sua viscosidade próximo ao marco temporal indicado por UV-Vis como ponto de maior conversão de monômero. Notou-se uma variação não linear da viscosidade

com a quantidade de monômero no reator: ao dobrar esse valor houve um aumento de aproximadamente seis vezes no valor da viscosidade.

A variação da viscosidade em ambos os sistemas estudados pareceu acompanhar o consumo de monômero no meio reacional. Assim, era natural que a viscosidade da amostra PAam 6% parasse de variar antes da amostra de PAam 12%, como verificado experimentalmente.

Nita *et al.* (2007) estudaram sistemas baseados em PAam reticulados com MBAam, similares aos que foram obtidos nesta Tese. Eles determinaram por reologia o ponto de gel dos materiais, que ocorria em aproximadamente 830 s (em torno de 14 minutos), que é um valor razoavelmente próximo daqueles encontrados para o ponto de maior viscosidade da amostra de PAam 6%. A amostra de PAam 12% precisou de aproximadamente o dobro desse tempo para alcançar seu ponto de maior viscosidade, efeito que pode ser atribuído às diferenças entre a carga de monômero utilizada no trabalho citado e nesta Tese. Além disso, é preciso se levar em conta que o ponto de gel não necessariamente corresponde ao ponto de maior viscosidade de sistemas lineares.

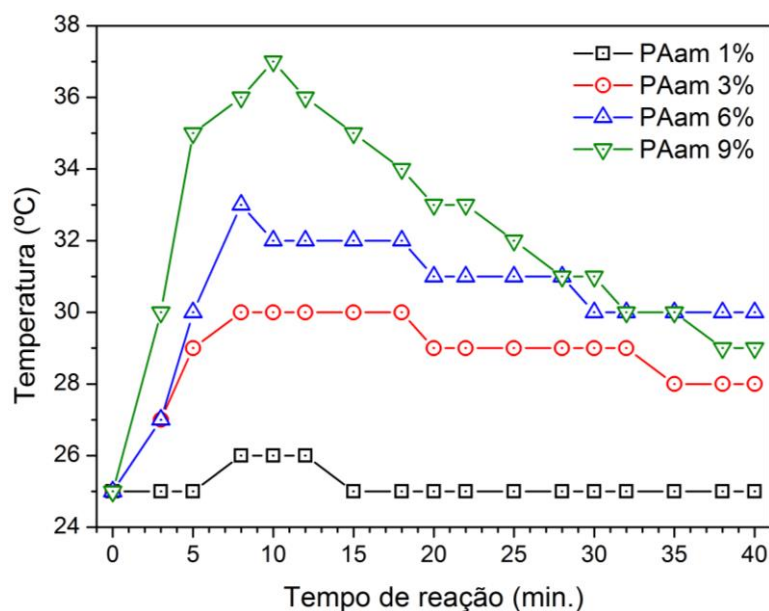
#### 6.5 ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DURANTE AS POLIMERIZAÇÕES/RETICULAÇÕES CONDUZIDAS COM TEMED EM TEMPERATURA AMBIENTE

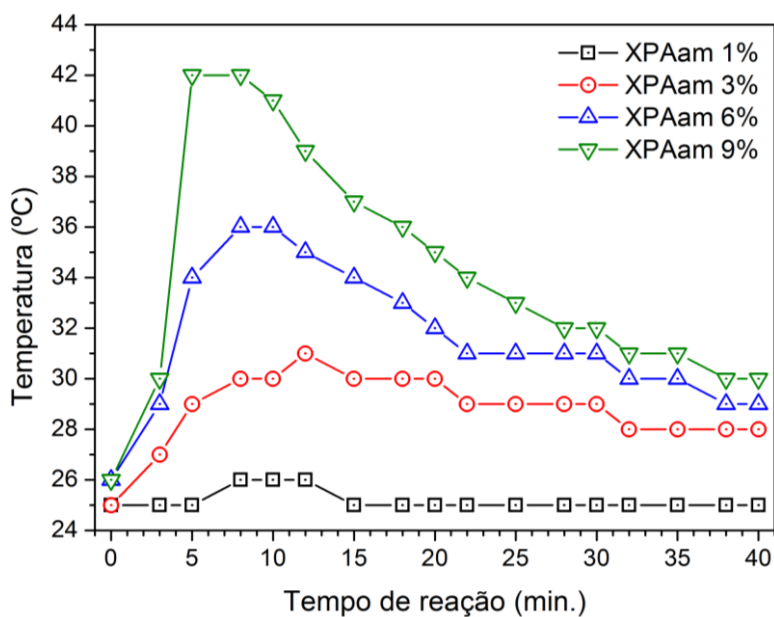
Além da viscosidade, a temperatura é outro parâmetro relevante no estudo da cinética de reações de polimerização (ODIAN, 2004; VARGAS, KERSTIN, GUTHAUSEN, 2012). Os valores das constantes de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  também já foram relatados como sendo dependentes da temperatura da amostra (CAROSIO *et al.*, 2016; GULTEKIN, GORE, 2005), demonstrando forte dependência positiva dos valores das constantes de relaxação com o aumento da temperatura no sistema. Portanto, a medida da temperatura das reações de polimerização e polimerização-reticulação em função do tempo tornou-se relevante para o entendimento dos fenômenos observados pelo monitoramento por relaxometria.



A Figura 21 mostra os perfis de variação da temperatura durante as reações conduzidas em temperatura ambiente. A origem dessa variação encontra-se na termodinâmica estabelecida para reações radiculares de polimerização: a abertura de ligações duplas entre carbonos nos monômeros por ação do radical livre é um processo exotérmico (ODIAN, 2004). Assim, a concentração de monômeros ( $[M]$ ) presente numa determinada formulação influencia diretamente no calor gerado durante a polimerização dessa formulação.

Figura 21: Perfis de variação de temperatura em função do tempo de reação para cada formulação. As variações de temperatura para os polímeros reticulados são até 20% maiores do que suas contrapartes não reticuladas. As linhas são guias para os olhos.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme pode ser visto, a variação da temperatura é tão maior quanto maior é a  $[M]$ . A temperatura começa a variar já nos primeiros minutos de reação e alcança seu valor máximo em torno dos 10 minutos de reação. As polimerizações-reticulações (XPAam n%) apresentaram valores mais altos de máximo de temperatura quando comparadas às polimerizações (PAam n%). Essa diferença é análoga à maior velocidade de polimerização das amostras reticuladas observada por UV-Vis, já que essas amostras possuíam maiores  $[M]$ . Apenas os quarenta primeiros minutos de reação foram analisados porque os resultados de UV-Vis indicaram que, após esse intervalo, não havia mais mudança significativa na conversão. Para as amostras com carga maior que 1% (m/m) de monômero, não houve tempo para que as temperaturas dos sistemas retornassem ao valor da temperatura inicial (tomada como sendo a do ambiente) e seus valores pararam de variar intensamente em torno de 35 minutos.

## 6.6 DETERMINAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR POR CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

A determinação da distribuição de massa molar de uma amostra de polímero é relevante já que esse parâmetro governa diversas propriedades físicas do material:

temperaturas de transição, propriedades mecânicas, propriedades ópticas e, de maneira mais relevante para este trabalho, a viscosidade de suas soluções (MANO, MENDES, 1999). Em uma polimerização radicalar tradicional, é comum observar polímeros com valores elevados de distribuição de massa molar e índice de polidispersão (PDI), que é uma medida da variação de tamanhos de cadeia polimérica na amostra.

Nas amostras analisadas, o PDI apresentou valores relativamente pequenos, em torno de 1,0. Atribuiu-se a esse fato à reduzida presença de reações de transferência de cadeia já relatadas para reações de polimerização radicalar de acrilamida em água (SHAWKI, HAMIELEC, 1979). Além desse fator, as cadeias de poli(acrilamida) que terminam em grupamentos hidroxila são passíveis de reiniciação, já que o radical hidroxila é um iniciador eficiente (GIZ *et al.*, 2001). A tendência ao aumento da massa molar com o aumento da carga de monômero, nesse caso específico, parece então ser adequada.

Os dados para PAam 1% não foram obtidos porque a quantidade de polímero precipitado por batelada era muito reduzida e seriam necessárias diversas bateladas diferentes para alcançar a massa necessária para amostragem, tornando a análise dessa amostra por SEC distinta daquela feita para as outras amostras, que eram provenientes de uma única batelada.

A pouca quantidade de reações de transferência de cadeia evidenciadas pelos resultados de SEC indicou amostras com comprimentos similares de cadeia polimérica.

Tabela 6: Valores de distribuição de massa molar e PDI de amostras de PAam

<b>Amostra</b>	<b>M<sub>n</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>M<sub>w</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>PDI</b>
PAam 3%	525.406	615.210	1,2
PAam 6%	1.390.000	1.337.000	1,2
PAam 9%	1.680.000	1.853.000	1,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.7 ACOMPANHAMENTO DAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E RETICULAÇÃO POR RMN-DT

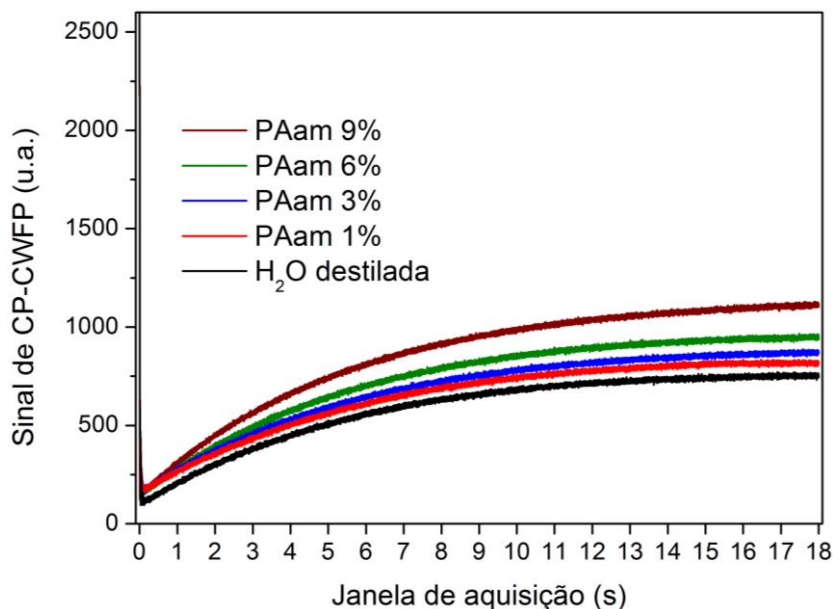
### 6.7.1 Acompanhamento das reações de polimerização termoativadas por RMN-DT

A ativação térmica de reações de polimerização radicalar é um método bastante prático para obter polímeros. As reações de polimerização radicalar termoativadas foram conduzidas conforme descrito na Seção 5.2.2 e seu monitoramento em tempo real foi conduzido por emprego da rotina de automação fornecida no Apêndice B.

A Figura 22 mostra os sinais de CP-CWFP da água destilada e purgada com N<sub>2</sub>, além das quatro primeiras formulações de PAam. Todas as amostras se encontravam a 60 °C e as curvas foram obtidas na marca dos cinco minutos de reação de polimerização. O comportamento das curvas das amostras em relação à da água pura efetivamente demonstra que os valores das constantes de relaxação das amostras contendo o sistema reacional devem ser mais elevados (ver Seção 6.2). Isso se deve ao fato da temperatura nesses sistemas ter sido maior, em função do calor de polimerização, do que aquela apresentada pela água pura.

Uma separação na região relativa à magnetização do estado estacionário ( $M_s$ ) das curvas foi notada, demonstrando que a sequência de pulsos apresentou alguma sensibilidade ao conteúdo do meio reacional. Ao fim do tempo de reação (100 minutos), as curvas obtidas automaticamente a cada cinco minutos de reação a partir do tempo zero foram tratadas para extrair os valores de  $T_1$  e  $T_2$ , por aplicação das Equações 10 e 11. Esses valores foram exibidos na forma de taxa de relaxação  $R_n = 1/T_n$ , onde o subscrito  $n$  vale 1 ou 2, dependendo da constante de relaxação obtida.

Figura 22: Sinais de RMN da sequência de pulsos CP-CWFP medidos em 5 minutos de reação de polimerização a 60 °C para as amostras obtidas nesta Tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses resultados compõem a Figura 23 e mostraram que os valores de  $R_n$  tenderam a diminuir conforme o tempo de reação aumentava, tendo se tornado mais ou menos estáveis em torno de 30 minutos de reação, em valores de  $R_n$  distintos daqueles apresentados pelo sistema no  $T_0$ . A variação dos valores das constantes de relaxação foi relativamente pequena já que, aparentemente, o principal processo responsável por essa mudança era a temperatura do sistema, que desde o início era elevada. Um valor mínimo de  $R_n$  foi atingido em 10 minutos de reação, voltando a se elevar até atingir o platô descrito acima. Foi encontrado certo acordo entre os valores de  $R_n$  medidos e os descritos no trabalho de Krynicki (1966), que mediu os valores de  $T_1$  em amostras de  $H_2O$  purgada com  $N_2$  em função da temperatura.

O comportamento descrito pelas amostras não foi atribuído ao aumento da viscosidade no meio por força das cadeias poliméricas em crescimento, já que isso causaria um efeito contrário ao verificado, principalmente no valor de  $R_2$ . Os valores das constantes de relaxação durante a reação de polimerização das amostras,

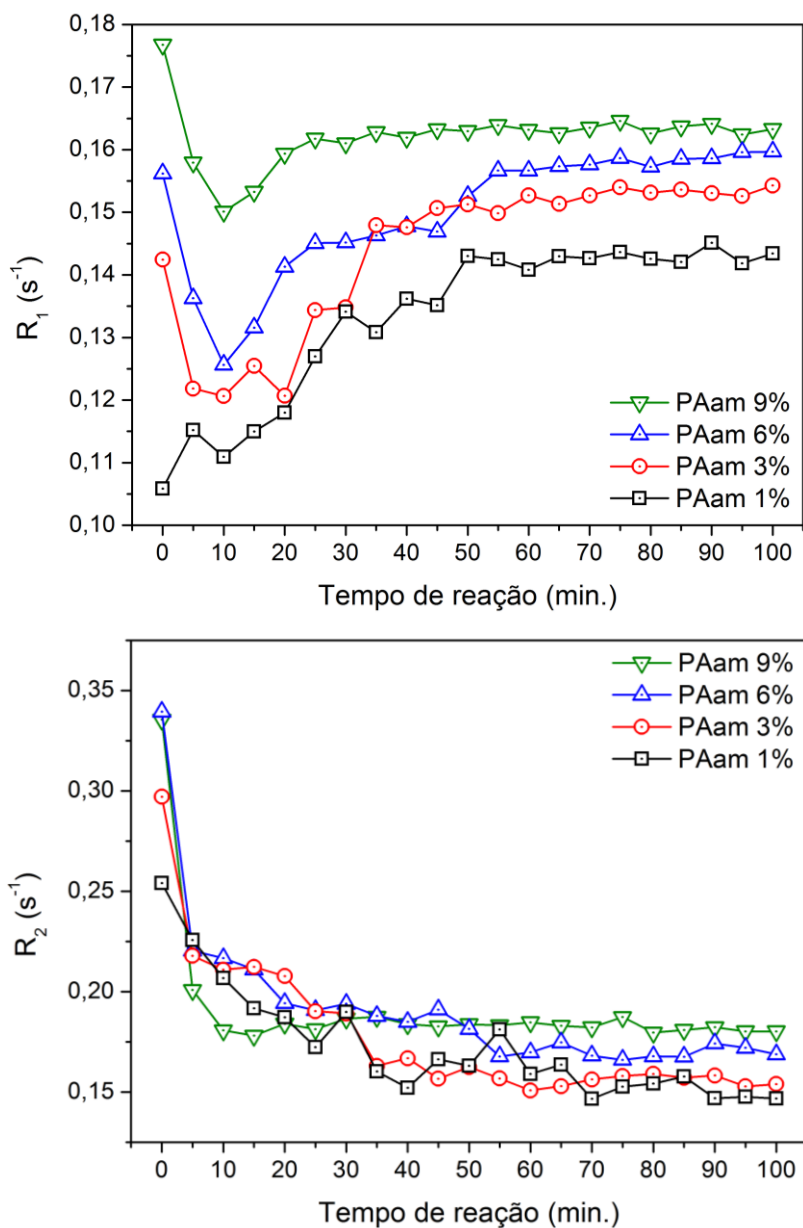
desde o momento inicial, acompanharam a carga de monômero presente no reator, com valores de  $R_1$  mais distintos do que os valores de  $R_2$ .

A influência da presença de radicais livres, espécies portando elétrons desemparelhados em seus orbitais, em uma amostra analisada por relaxometria está relatada na literatura. Tanto radicais orgânicos quanto inorgânicos tiveram seu comportamento em solução descrito. Brevemente, uma interação dipolar entre o *spin* nuclear e o *spin* eletrônico do radical livre fornece um escoadouro efetivo para a magnetização nuclear do próton e de outros núcleos com *spin* nuclear diferente de zero. Por força dessa interação, a relaxação longitudinal ( $T_1$ ), principalmente, sofre uma diminuição em seu valor em função da concentração de radicais na amostra (GUTOWSKY, TAI, 1963, GOMES *et al.*, 2016).

A polimerização radicalar ocorre com a presença de espécies propagantes que carregam radicais livres, responsáveis pela abertura das ligações duplas e inserção de monômeros em sequência, o que forma as cadeias de polímeros. Entretanto, o que se verificou na prática foi uma diminuição nos valores de  $R_n$  ao invés do aumento esperado. Evidências de que a reação de polimerização ocorreu foram identificadas qualitativamente pela inversão do tubo de amostra, ao fim dos 100 minutos, onde se percebeu um aumento considerável da viscosidade da amostra PAam 9%.

Na tentativa de isolar a possível contribuição dos radicais livres sobre a relaxação magnética nuclear dos sistemas iniciados por termólise do iniciador radicalar, uma polimerização com iniciação térmica da formulação PAam 6% foi conduzida conforme descrito na Seção 5.2.2. Contudo, a seguinte etapa foi adicionada: a cada cinco minutos de reação, uma fração de volume adequada era retirada do reator, adicionada a um tubo de RMN-DT e mergulhada em um banho de gelo para extinguir o processo de polimerização. No total, nove frações foram retiradas, além da fração correspondente ao tempo zero. Essas amostras foram, então, analisadas por CP-CWFP, utilizando os mesmos parâmetros empregados no monitoramento em tempo real.

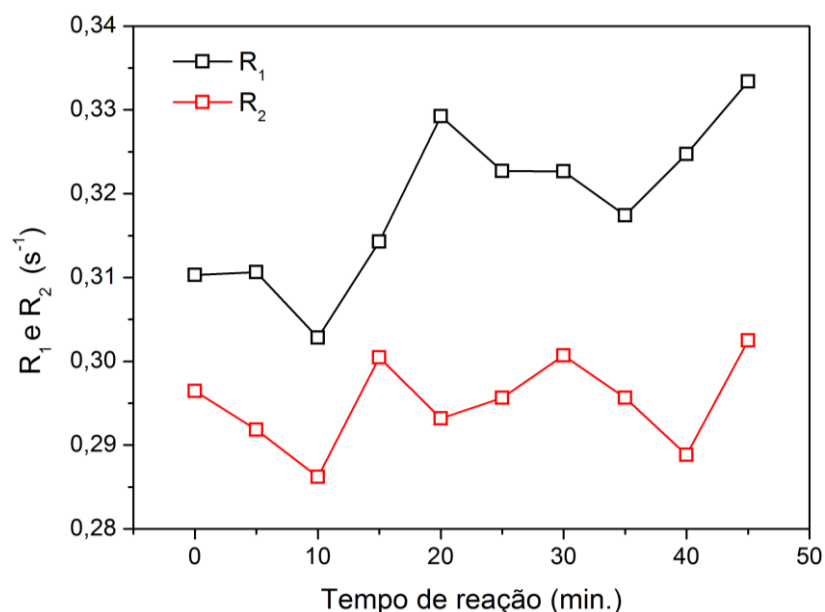
Figura 23: Dependência das taxas de relaxação  $R_1$  e  $R_2$  com o tempo de reação para amostras selecionadas de polímeros não reticulados, obtidas em polimerizações a 60 °C. As linhas são guias para olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados desse ensaio encontram-se na Figura 24. O comportamento verificado durante o monitoramento em tempo real da polimerização dessa formulação (Figura 23) não se repetiu quando a reação foi previamente extinta, tendo sido analisado apenas o produto da conversão em função do tempo de reação. Os valores de  $R_n$  apresentaram variações muito baixas, em torno de 10%, o que os tornou estatisticamente iguais.

Figura 24: Valores de  $R_n$  de frações de PAam 6% retiradas em intervalos de cinco minutos durante reação de polimerização, incluindo o tempo zero. As linhas são guias para os olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora a temperatura do meio reacional tenha tido uma contribuição relevante para o comportamento das taxas de relaxação das amostras durante o monitoramento em tempo real por CP-CWFP das reações de polimerização, esse parâmetro não era o único. A presença dos radicais livres durante a reação também influenciou os processos que provocaram a variação dessas constantes de relaxação, como pode ser inferido pela análise dos resultados apresentados na Figura 23.

Com o intuito de entender a relevância da presença de espécies radicalares sobre a dinâmica molecular dos sistemas estudados, a contribuição da elevada temperatura do meio reacional foi isolada e reações de polimerização e reticulação química de Aam em temperatura ambiente, com auxílio de TEMED como estabilizador de radicais livres, foram conduzidas e monitoradas.

### 6.7.2 Acompanhamento das reações de polimerização em temperatura ambiente por RMN-DT

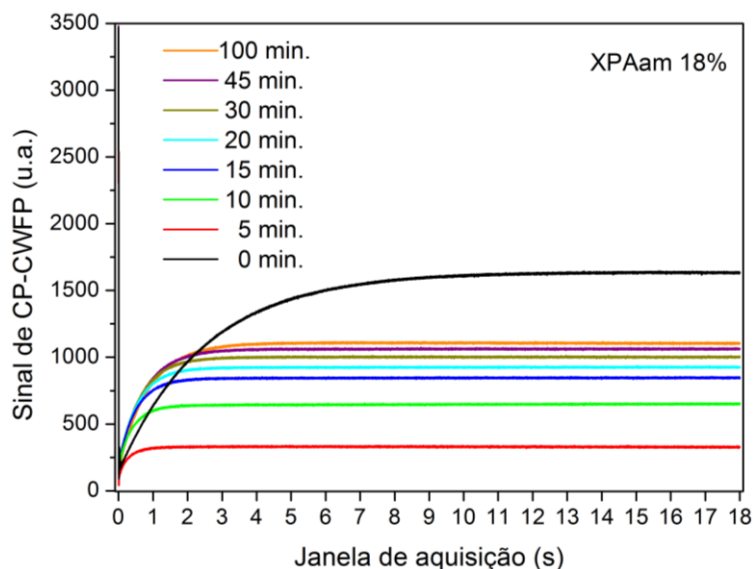


Além da homólise térmica de peróxidos orgânicos ou inorgânicos, como o APS utilizado nesta Tese, existem maneiras de aproveitar a homólise do iniciador radicalar em temperatura ambiente. Uma forma conveniente de conseguir esse tipo de cisão é pelo emprego de aminas estericamente impedidas, como a TEMED. Tais moléculas estabilizam os radicais livres por um mecanismo conhecido como ligação de três elétrons. Esse mecanismo envolve os elétrons não ligantes dos átomos de nitrogênio e o elétron desemparelhado da molécula radicalar (BAIRD, 1977). Assim, conseguem-se espécies radicalares estáveis o suficiente para provocar a iniciação das reações de polimerização sem a necessidade de elevar a temperatura do sistema reacional e qualquer variação de temperatura apresentada, se observada em um sistema adiabático, vem necessariamente da polimerização/reticulação das amostras.

Como será visto na presente Seção, o monitoramento por CP-CWFP de reações de polimerização e reticulação em temperatura ambiente forneceu resultados bastante dissimilares aos discutidos anteriormente. Enquanto apenas algumas formulações foram estudadas na Seção 6.7.1, nesta Seção foram realizados monitoramentos em tempo real de todas as formulações de polímeros e géis previstas na Tabela 1. O enfoque das discussões, contudo, foi dado a alguns sistemas de interesse. As polimerizações foram conduzidas conforme descrito na Seção 5.2.2 e monitoradas em tempo real através do uso do *script* fornecido no Apêndice C.

A Figura 25 ilustra a evolução temporal das curvas de CP-CWFP durante todo o processo de polimerização e reticulação da amostra XPAam 18%, escolhida por apresentar uma das maiores variações da forma das curvas em função do tempo reacional. A variação foi mais intensa nos primeiros 15 minutos de reação, reduzindo sua intensidade conforme a reação progredia. A pequena diferença de aspecto das curvas aos 45 e aos 100 minutos de reação sugeriu que os processos que provocaram as mudanças nas constantes detectadas por CP-CWFP provavelmente acompanham a conversão reacional.

Figura 25: Curvas de CP-CWFP obtidas durante a polimerização de XPAAm 18%. Apenas alguns intervalos de tempo foram selecionados para maior clareza.

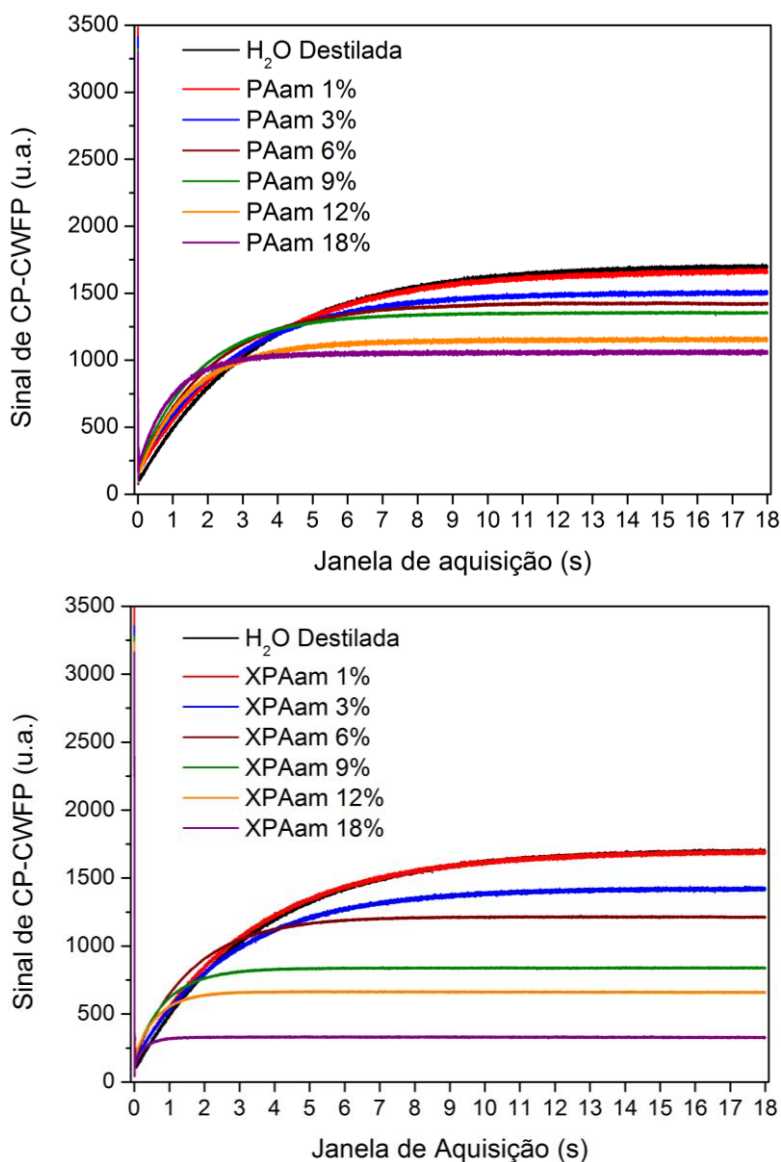


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 26 mostra as curvas de CP-CWFP para todas as amostras aos 5 minutos de reação de polimerização. Diferenças acentuadas entre os sistemas e a curva relativa ao sinal da água destilada foram percebidas, exceto para as amostras PAam 1% e XPAam 1%. Atribuiu-se essas mudanças ao efeito da rápida dinâmica do sistema reacional sobre os processos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  da amostra, já que tanto  $T^*$  quanto  $M_s$  têm dependência direta dessas constantes (ver Equações 19 e 20).

Além disso, ao observar as curvas de CP-CWFP aos 5 minutos de reação dos pares reticulados/não reticulados exibidos na Figura 27, notou-se uma diferença entre o comportamento descrito por elas, o que demonstra a sensibilidade da técnica para resolver sistemas estruturalmente diferentes, mas com cargas de monômero similares. Tomando como referência a intensidade do estado estacionário ( $M_s$ ) da amostra de água destilada (aproximadamente 1750 u.a.), percebeu-se que nas amostras onde houve reticulação o valor desse parâmetro foi sistematicamente menor. Os valores de  $M_s$  são dependentes das constantes de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  e do valor de  $M_0$  da amostra, o que torna essa constante bastante sensível às mudanças no meio reacional.

Figura 26: Sinais de RMN da sequência de pulsos CP-CWFP medidos em 5 minutos de reação de polimerização em temperatura ambiente para as amostras obtidas nesta Tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de  $M_0$  reduziram seu valor de acordo com a amostra em relação ao  $M_0$  da água destilada, tomado como padrão. Nos sistemas com 3% (m/m) de monômero a variação desse parâmetro foi menor que 10%; já para as concentrações maiores (6, 12 e 18% (m/m)) a variação foi ligeiramente superior. Contudo, uma variação expressiva do valor de  $M_0$  em relação ao padrão não foi verificada. Torna-se relevante lembrar que o valor de  $T_p$  usado na sequência CP-CWFP (300  $\mu$ s) é considerado longo demais para detectar relaxações de magnetização vindas dos núcleos de  $^1\text{H}$  presentes nas cadeias do polímero (VENÂNCIO, COLNAGO, 2012).

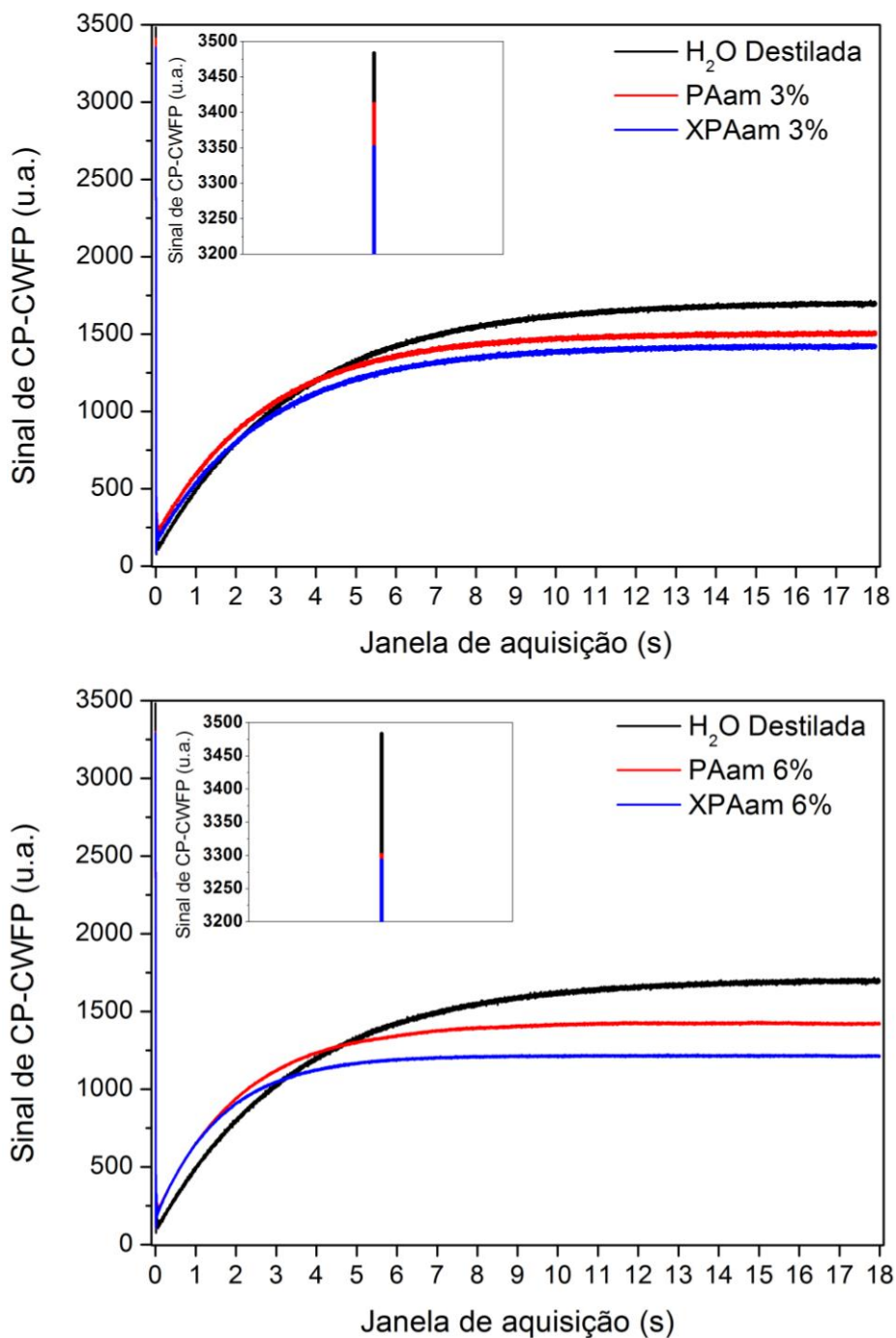
Dessa forma, se supõe estar observando os prótons presentes no solvente (H<sub>2</sub>O) durante o monitoramento da reação química. Alguma contribuição de outras moléculas pequenas (monômeros, iniciador, TEMED) também pode estar presente, ainda que seja desprezível, por sua fração mássica reduzida no meio. O comportamento relativo de pares reticulados/não reticulados de mesma carga (Figura 27) pode ser entendido se for levado em conta que, em um sistema reticulado, as moléculas de solvente, quando presentes, experimentam crescente anisotropia em seu ambiente com o aumento do grau de reticulação, o que acaba provocando maior variação positiva na taxa de relaxação transversal dos sistemas (BARBUCCI *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2016). Esse efeito é provavelmente menor nos sistemas não reticulados, como demonstrado pela análise das curvas de CP-CWFP de sistemas PAam na Figura 27. Quando as curvas dos sistemas, de forma geral, foram comparadas entre si e em relação à água destilada, se verificou que a variação era tão maior quanto maior era a carga de monômero no reator. Assim, a mudança no perfil das curvas de CP-CWFP foi muito maior, em relação ao padrão, para os sistemas de 18, 12 e 9% (m/m) do que para os de 6, 3 e 1% (m/m), sendo que este último não apresenta quase nenhuma diferença em relação à água destilada, como seria de se esperar em uma solução muito diluída. Essa hipótese será mais bem fundamentada durante a discussão dos próximos resultados.

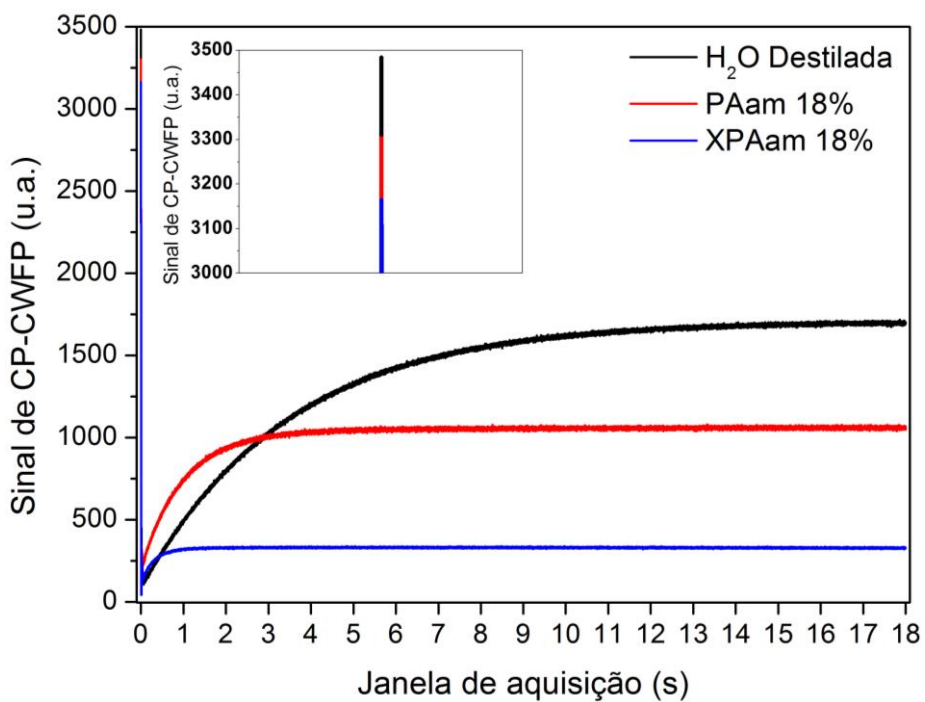
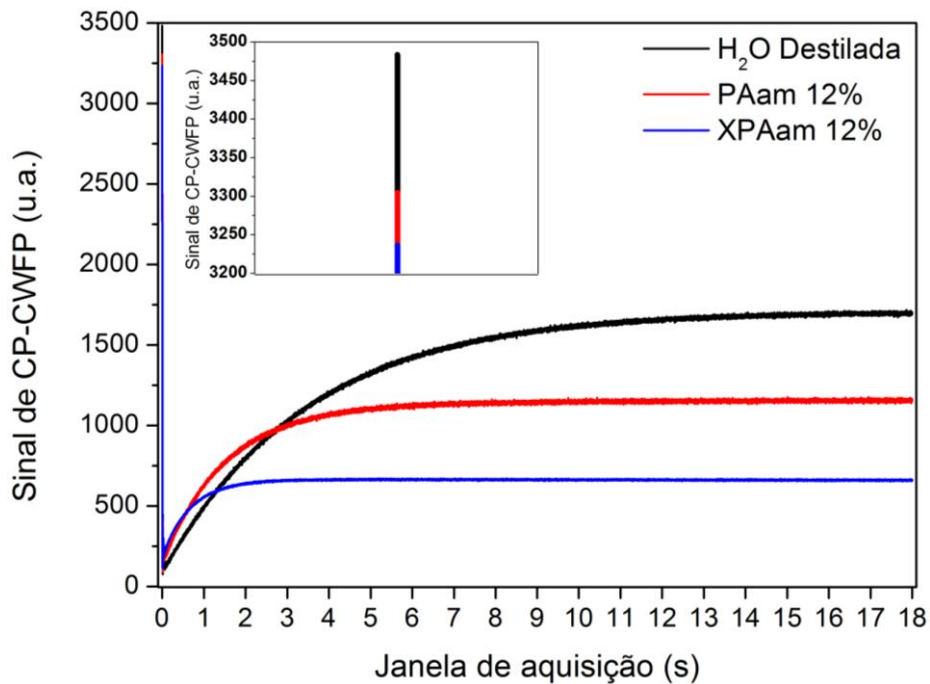
A Figura 28 traz os valores de  $M_s$  aos 5 minutos de reação de cada formulação estudada na Tese para demonstrar a possibilidade da elaboração de uma curva de calibração, caso seja necessária para controle de processo, já que esses valores variaram proporcionalmente à carga de monômero no reator e podem ser obtidos diretamente da curva de CP-CWFP. O exame dos resultados demonstra alta correlação ( $R^2 \cong 0,95$  e  $0,97$ ) entre os valores de  $M_s$  e a carga do reator.

Antes de iniciar a discussão a respeito das polimerizações em si, cabe analisar o comportamento do sistema composto por H<sub>2</sub>O destilada e purgada com N<sub>2</sub> e as quantidades de solução de APS e TEMED descritas na Tabela 1. Os valores das constantes de relaxação e, por consequência, das taxas de relaxação observadas para esse sistema servem de linha-base para comparação com as amostras

monitoradas onde houve polimerização/reticulação. A Figura 29 exibe a variação temporal das taxas de relaxação longitudinal e transversal do sistema proposto.

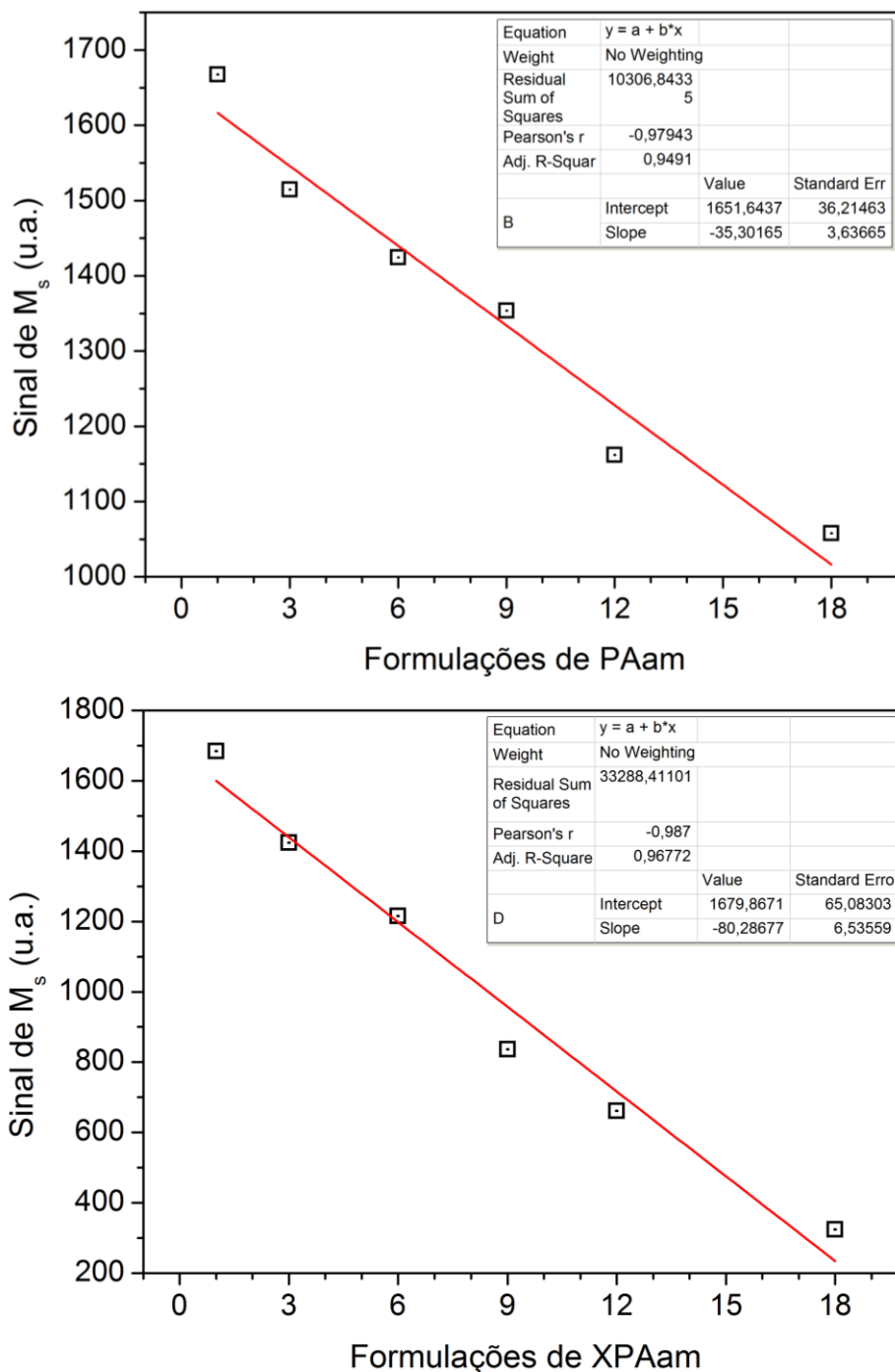
Figura 27: Comparação entre os sinais de CP-CWFP obtidos em 5 minutos de reação de pares de amostras reticuladas e não reticuladas de mesma carga de monômero. O gráfico interno é uma ampliação do início dos valores de  $M_0$ .





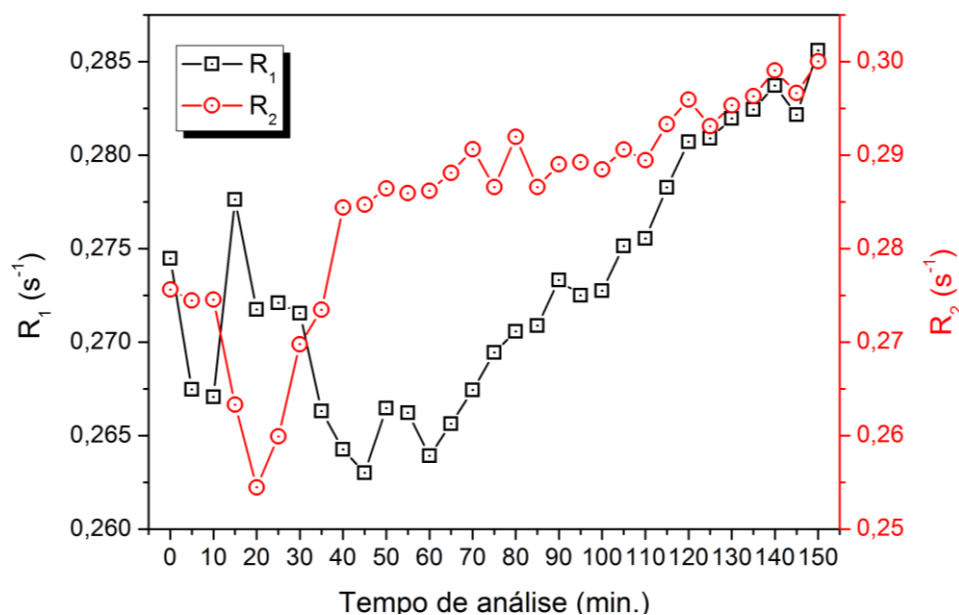
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28: Melhor ajuste linear sobre os valores de  $M_s$  aos 5 minutos de reação das formulações estudadas nesta Tese.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: Comportamento das taxas de relaxação da solução de iniciador e TEMED em H<sub>2</sub>O destilada e purgada com N<sub>2</sub> em temperatura ambiente. As linhas são guias para os olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação das taxas de relaxação apresentada pelo sistema durante 150 minutos de monitoramento foi bastante reduzida. Atribuíram-se as mudanças observadas a flutuações térmicas na amostra. Não há indício de que, durante o tempo de análise, tenha havido atividade detectável por CP-CWFP do [S.I.] sem a presença de monômeros.

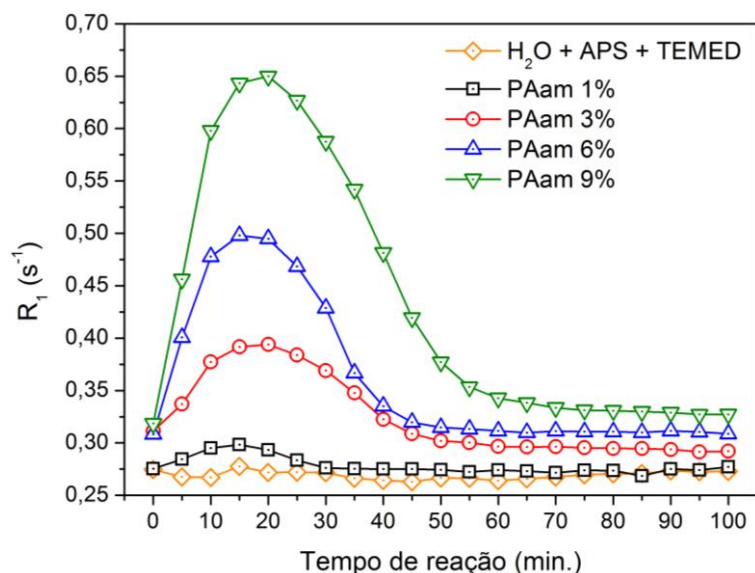
Os valores de R<sub>1</sub> para o sistema iniciador e quatro formulações de PAam podem ser vistos na Figura 30. Quando comparados em uma escala global, os valores para o sistema iniciador aparentaram serem constantes com o tempo de reação, enquanto que os resultados da formulação mais diluída (PAam 1% (m/m)) apresentaram certa variação, consoante com aquela dos sistemas mais concentrados. Esse ensaio demonstrou que os processos responsáveis pelas mudanças observadas originaram-se das reações químicas analisadas por CP-CWFP.

Gutowsky e Tai (1963) observaram o efeito de duas moléculas portando radicais livres estáveis sobre as taxas de relaxação longitudinal e transversal de diversas soluções aquosas e orgânicas. Tanto o 2,2-difenil-picrilhidrazil (DPPH) quanto o di-*tert*-butil nitróxido (DTBN) portam radicais livres estabilizados por efeitos estéricos e



eletrônicos e os autores encontraram, em temperatura ambiente, alta correlação linear positiva entre a concentração de DPPH ou DTBN em solução e o valor de  $R_1$  e  $R_2$  das soluções analisadas.

Figura 30: Comparação entre os valores de  $R_1$  da solução do sistema iniciador e quatro formulações de PAam. As linhas são guias para os olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

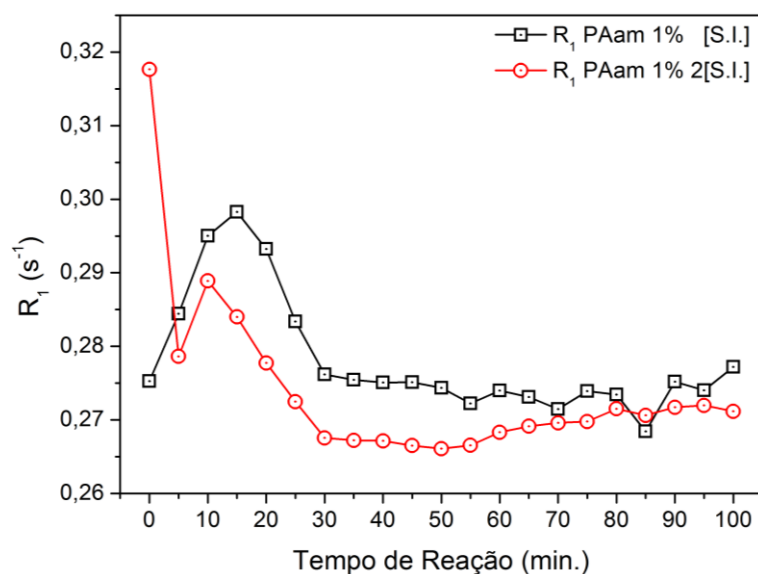
No caso do sistema de iniciação radicalar empregado nesta Tese, dois efeitos podem ser apontados para essa aparente discrepância entre os dados encontrados na literatura para espécies radicalares em solução e aqueles observados experimentalmente: (1) o APS não porta radicais estáveis em solução em quantidade suficiente, além de sua concentração no sistema ser bastante baixa (Tabela 1). (2) a meia-vida de decomposição homolítica de peróxidos em temperatura ambiente é relatada como sendo de dezenas de horas (MANO, DIAS, OLIVEIRA, 2004; ODIAN, 2004). Contudo, quando se adicionou carga de monômero durante as polimerizações, aumentou-se a concentração de espécies portando radicais livres (as cadeias poliméricas em crescimento) e também a quantidade de radicais ativos durante o tempo de monitoramento.

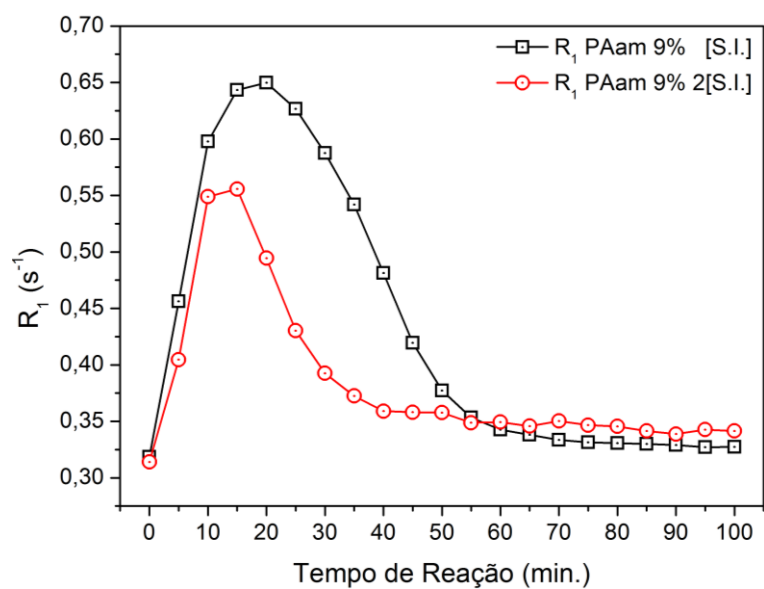
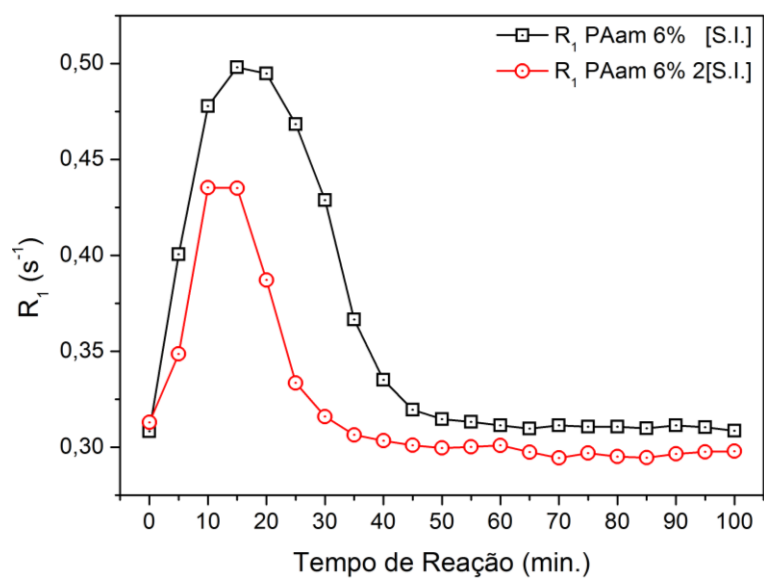
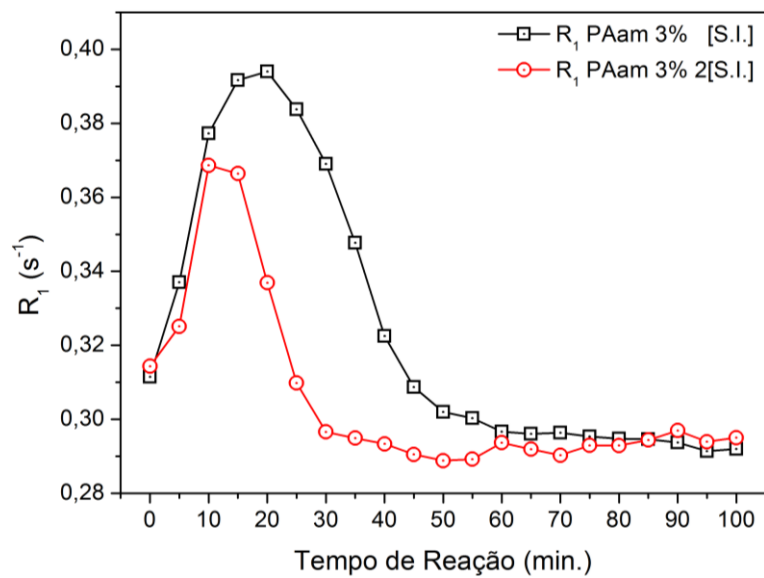
Durante a reação de polimerização, os radicais livres formados e adicionados aos monômeros estão em meio de moléculas de H<sub>2</sub>O (ODIAN, 2004; COUTINHO,

OLIVEIRA, 2006), cuja relaxação magnética é detectada pelo tempo  $T_p$  ajustado para as análises conduzidas na Tese. Portanto, a presença dos radicais livres durante a polimerização pode ser a fonte da elevação do valor da taxa de relaxação longitudinal ( $R_1$ ), uma vez que sua intensidade seguiu uma relação de proporcionalidade com a quantidade de monômero carregada em cada formulação, como visto na Figura 30. Ao tomarmos, por exemplo, o valor de  $R_1$  aos 20 minutos de reação, se verifica que ele é tão maior quanto mais carregado de monômero era o reator durante aquela reação.

Um teste dessa hipótese foi conduzido ao dobrar as quantidades de APS e TEMED descritas na Tabela 1 durante polimerizações, aumentando assim a quantidade de radicais livres disponíveis no reator. Essas reações foram monitoradas utilizando os mesmos parâmetros daquelas onde o [S.I.] não foi alterado. A comparação do comportamento de  $R_1$  entre os sistemas encontra-se na Figura 31.

Figura 31: Comparação entre o comportamento dos valores de  $R_1$  de sistemas de PAam em função da quantidade de sistema iniciador. As linhas são guias para os olhos.





Fonte: Elaborado pelo autor.

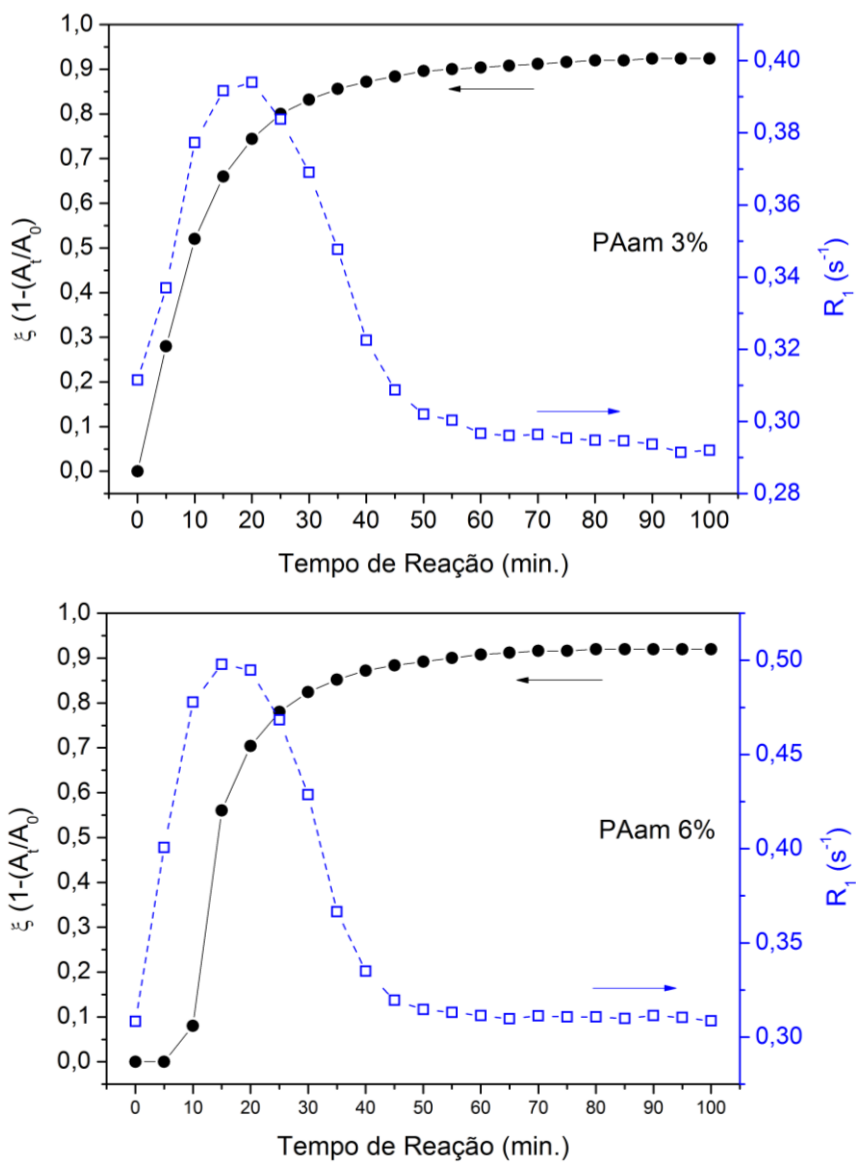
Tanto o valor máximo de  $R_1$  quanto a largura da curva variaram quando a [S.I.] variou, indicando alguma mudança no processo de relaxação. O exame macroscópico dos reatores contendo cada formulação demonstrou que a viscosidade das soluções de polímeros formados era visivelmente menor quando a [S.I.] foi dobrada, indicando a possibilidade de polímeros com menor massa molar (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; ODIAN, 2004). Os resultados das análises de reologia e SEC conduzidas nesta Tese reforçam essa hipótese.

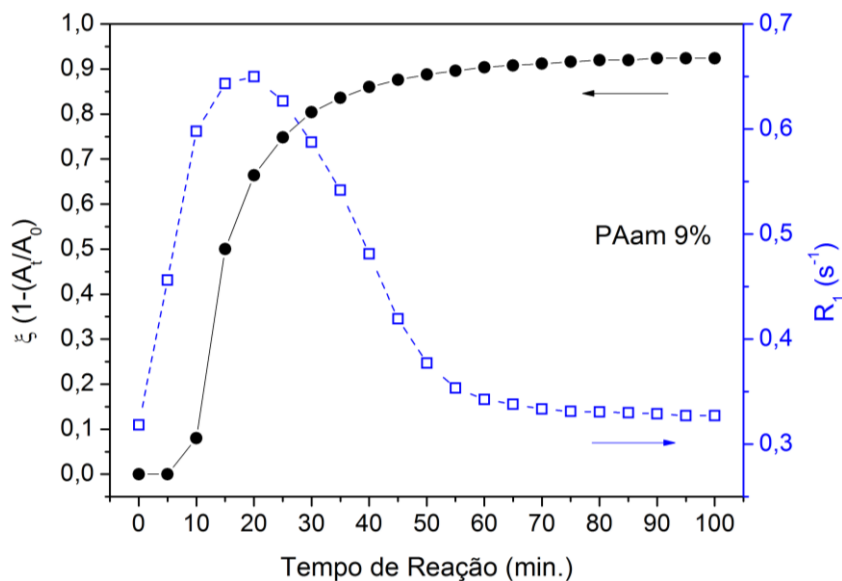
Um dos mecanismos de terminação do processo de propagação radicalar é a recombinação de radicais entre si, sejam eles provenientes de cadeias em crescimento, de novas espécies radicalares formadas por fragmentos de iniciador ou solvente. Esse mecanismo é tão mais provável de ocorrer quanto maior for a concentração de radicais livres durante a reação, quanto menor for a viscosidade do meio e quanto menos impedido estericamente for o monômero (COUTINHO, OLIVEIRA, 2006). Os critérios são teoricamente cumpridos para o caso das polimerizações estudadas. O aumento na concentração de iniciador radicalar influi diretamente, tudo o mais constante, no grau de polimerização (GP) da reação. O GP é o número médio de moléculas de monômero em uma molécula de polímero e tem relação inversamente proporcional com a concentração de iniciador e diretamente proporcional com a concentração de monômero na reação (COUTINHO, OLIVEIRA, 2006)

A relação entre a variação da taxa de relaxação longitudinal e a conversão das reações monitoradas foi investigada através dos valores de  $R_1$  e de  $\xi$  para três formulações de PAam em função do tempo de reação, como visto na Figura 32. Notou-se uma tendência de variação similar àquela verificada por espectroscopia no UV-Vis. O máximo de  $R_1$  coincide com a aproximação do valor máximo de conversão, sugerindo que os processos de relaxação por intermédio de radicais livres serem responsáveis pela modulação da evolução da magnetização dos núcleos de hidrogênio presentes no sistema, tornando a análise da variação de  $R_1$

sondas eficazes para determinar o tempo necessário para alcançar a maior conversão durante uma reação de polimerização.

Figura 32: Comparação entre os valores de  $\xi$  e  $R_1$  calculados para três formulações de PAam. As linhas são guias para os olhos.





Fonte: Elaborado pelo autor.

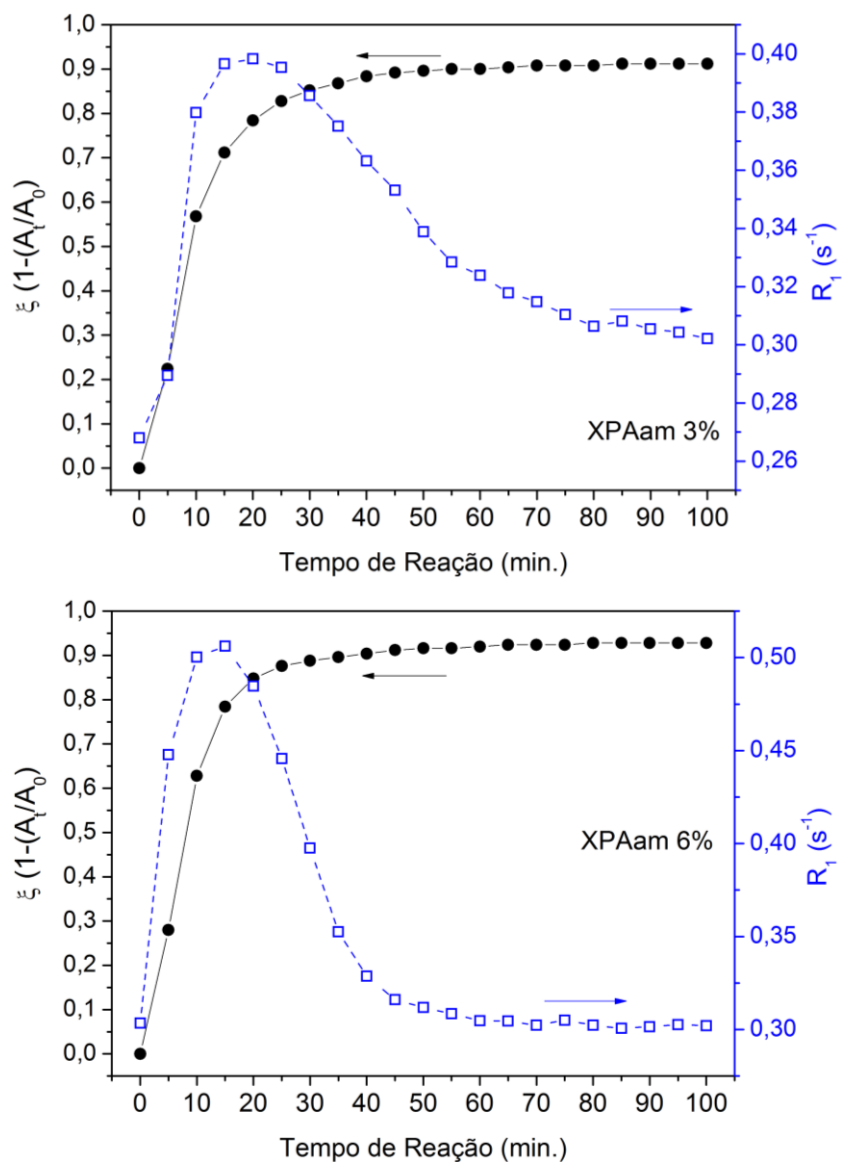
O mesmo procedimento foi adotado para amostras reticuladas com as mesmas cargas de monômero exploradas anteriormente, como exibido na Figura 33. Um comportamento similar ao discutido para as amostras de PAam foi verificado, com máximos de  $R_1$  em intervalos de tempo próximos àqueles onde o valor máximo de conversão de cada sistema era alcançado. Vale ressaltar que os valores absolutos de  $R_1$  dos polímeros reticulados não foram iguais aos dos polímeros lineares. Uma discussão de resultados envolvendo essa observação foi oferecida no texto referente à Figura 27.

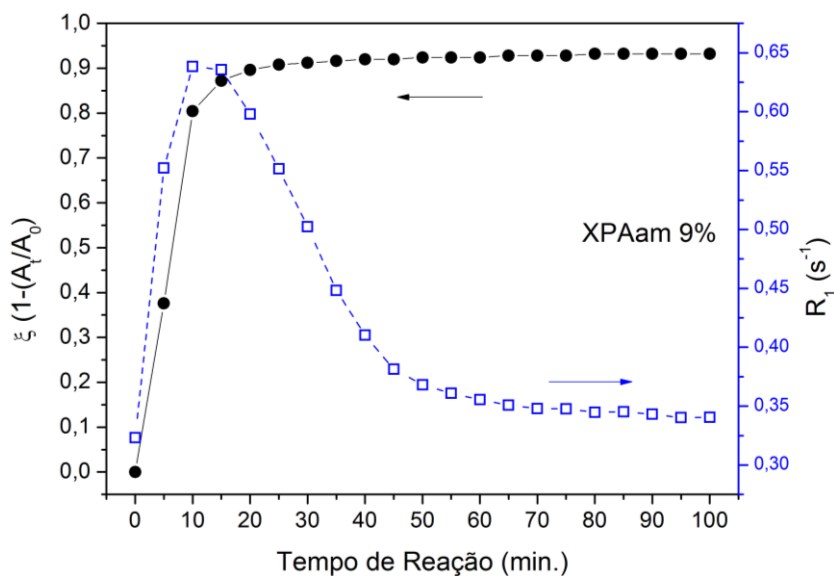
A comparação direta dos perfis de  $R_1$  das quatro primeiras formulações descritas na Tabela 1 pode ser vista na Figura 34. Como visto anteriormente, os máximos das intensidades de  $R_1$ , assim como a largura da curva variaram de acordo com a carga de monômero no reator.

As hipóteses da presença de sítios paramagnéticos no meio reacional e a progressiva anisotropia provocada por reticulação e/ou concentração de cadeias poliméricas solvatadas como prováveis responsáveis pelos comportamentos exibidos pelas amostras durante o monitoramento foram testadas pelos experimentos descritos a seguir.

Utilizando os dados relatados na Figura 34, um ajuste linear sobre as intensidades de  $R_1$  aos 15 minutos de reação (o ponto de inflexão da curva na maioria das formulações de PAam) nos sistemas polymerizados através de reações em [S.I.] e 2[S.I.] foi realizado e o resultado é exibido na Figura 35.

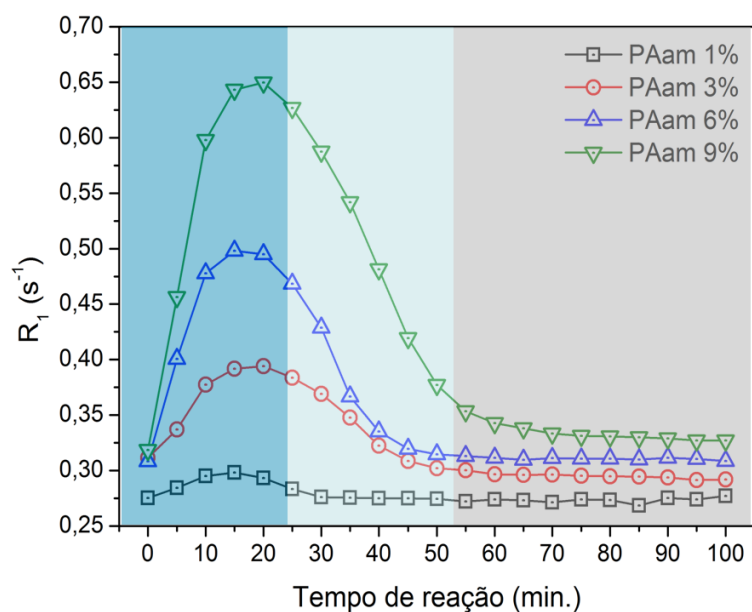
Figura 33: Comparação entre os valores de  $\xi$  e  $R_1$  calculados para três formulações de XPAam. As linhas são guias para os olhos.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34: Comparação entre os perfis de variação de  $R_1$  de PAam 1 a 9% (m/m). As linhas são guias para os olhos.

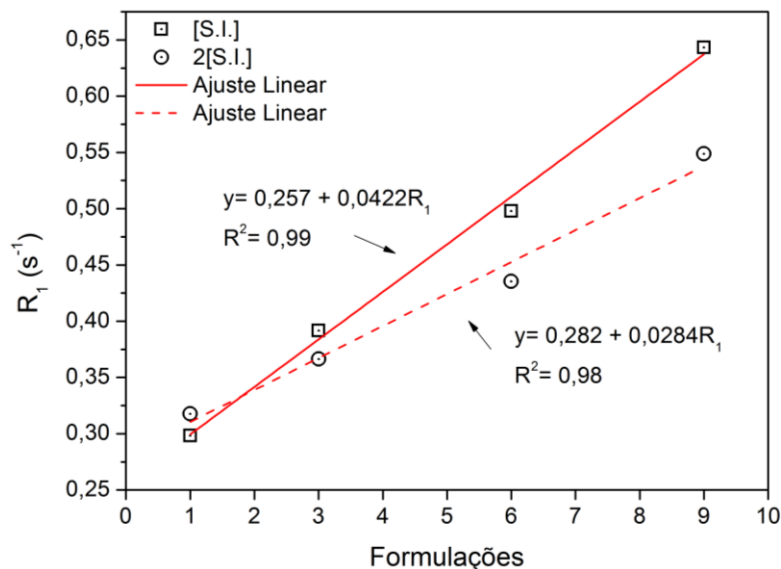


Fonte: Elaborado pelo autor.

A inclinação do ajuste da curva sobre as formulações obtidas por [S.I.] é aproximadamente o dobro daquela verificada para os sistemas obtidos por 2[S.I.], sugerindo que os processos de relaxação longitudinal analisados durante o monitoramento podem ter sido de fato provocados pela presença dos radicais livres das cadeias propagantes durante a polimerização.



Figura 35: Comparação entre os ajustes lineares sobre os valores de  $R_1$  dos sistemas obtidos através de polimerização de formulações com concentrações diferentes de sistema iniciador.



Fonte: Elaborado pelo autor.

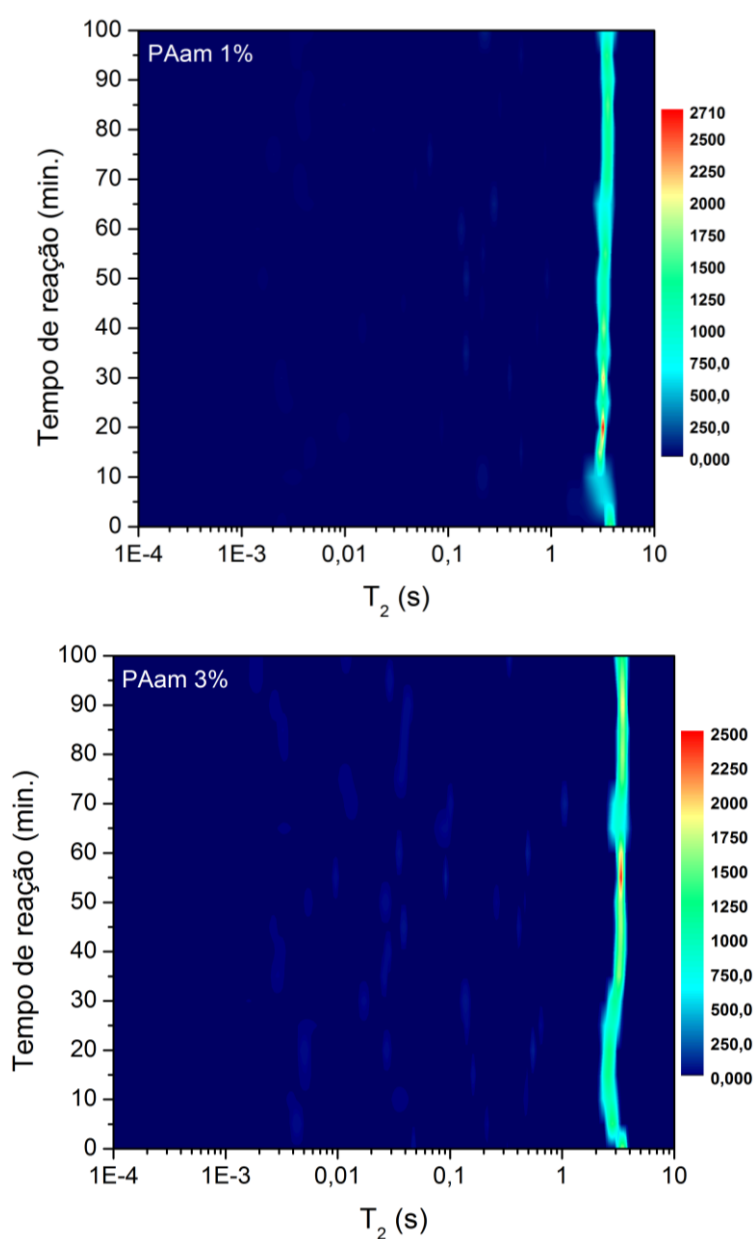
A forma das curvas de  $R_1$  pode ser então interpretada, de maneira geral, como sendo fruto de um processo composto por três estágios. A duração de cada um desses três estágios é dependente, como foi discutido, da carga de monômero no reator e da quantidade de sistema iniciador empregado na reação. Os estágios são:

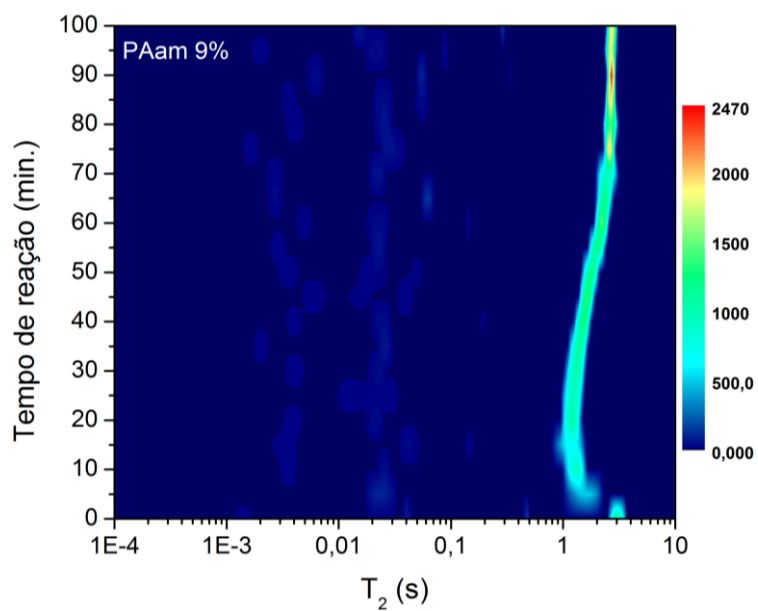
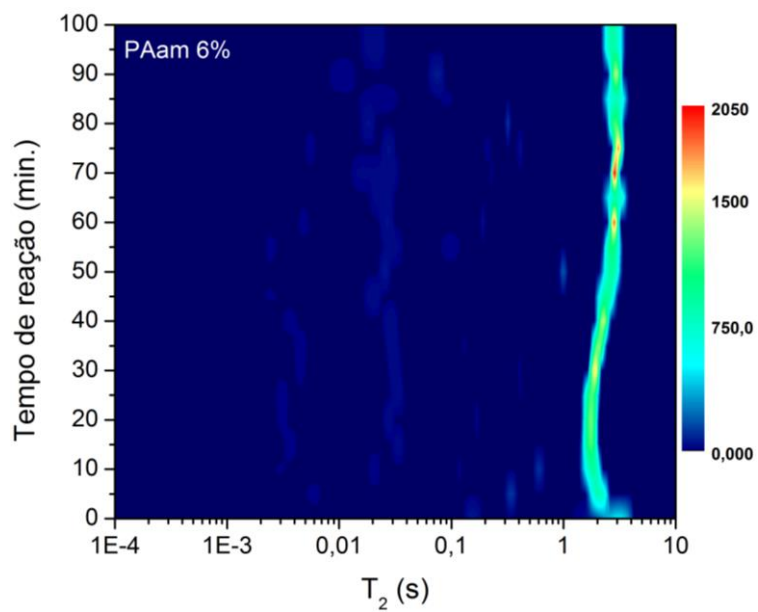
- (1) Iniciação e propagação das cadeias contendo os radicais livres, provocando o aumento do valor de  $R_1$  (Figura 34, área azul);
- (2) Propagação e extinção dos radicais livres, fazendo com que o valor de  $R_1$  comece a diminuir (Figura 34, área azul-claro);
- (3) Solução polimérica com concentração baixa ou inexistente de radicais livres, levando à estabilização do valor da taxa de relaxação em intensidades dependentes da anisotropia da solução polimérica formada (Figura 34, área cinza).

Para testar a influência da anisotropia provocada pela alta concentração de cadeias poliméricas no meio reacional, experimentos de monitoramento das reações de

polimerização por CPMG foram conduzidos, empregando o mesmo tempo de eco utilizado para as análises de CP-CWFP, para diminuir a relevância de efeitos de difusão de *spins*. Os resultados foram exibidos na forma de mapas de superfície de contorno, que demonstraram a presença crescente de domínios de menor mobilidade do solvente. A presença desses domínios de relaxação em valores baixos de  $T_2$  indica situação de alta anisotropia nas amostras (Figura 36 e 37) (SABADINI *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2016).

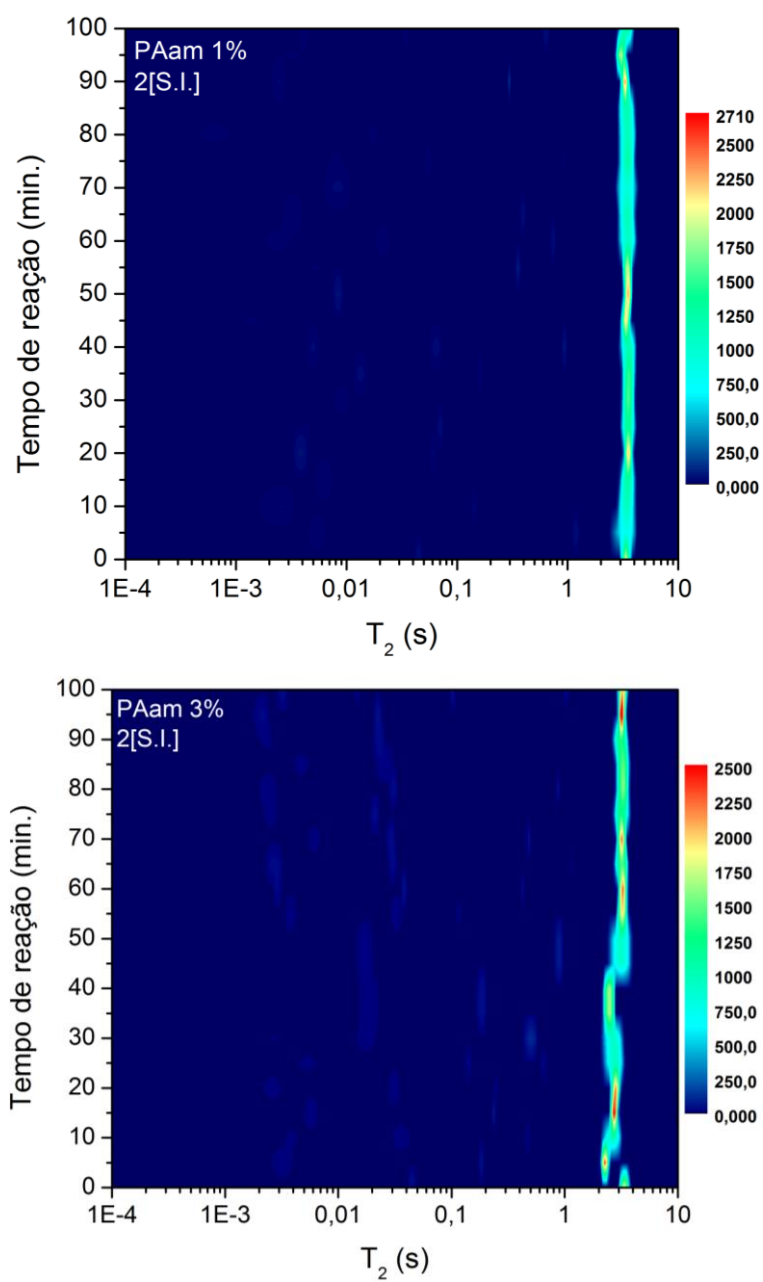
Figura 36: Mapa semilogarítmico de superfície dos domínios de relaxação superficial de PAam 1, 3, 6 e 9%. As intensidades representadas na barra vertical no lado direito possuem unidades arbitrárias.

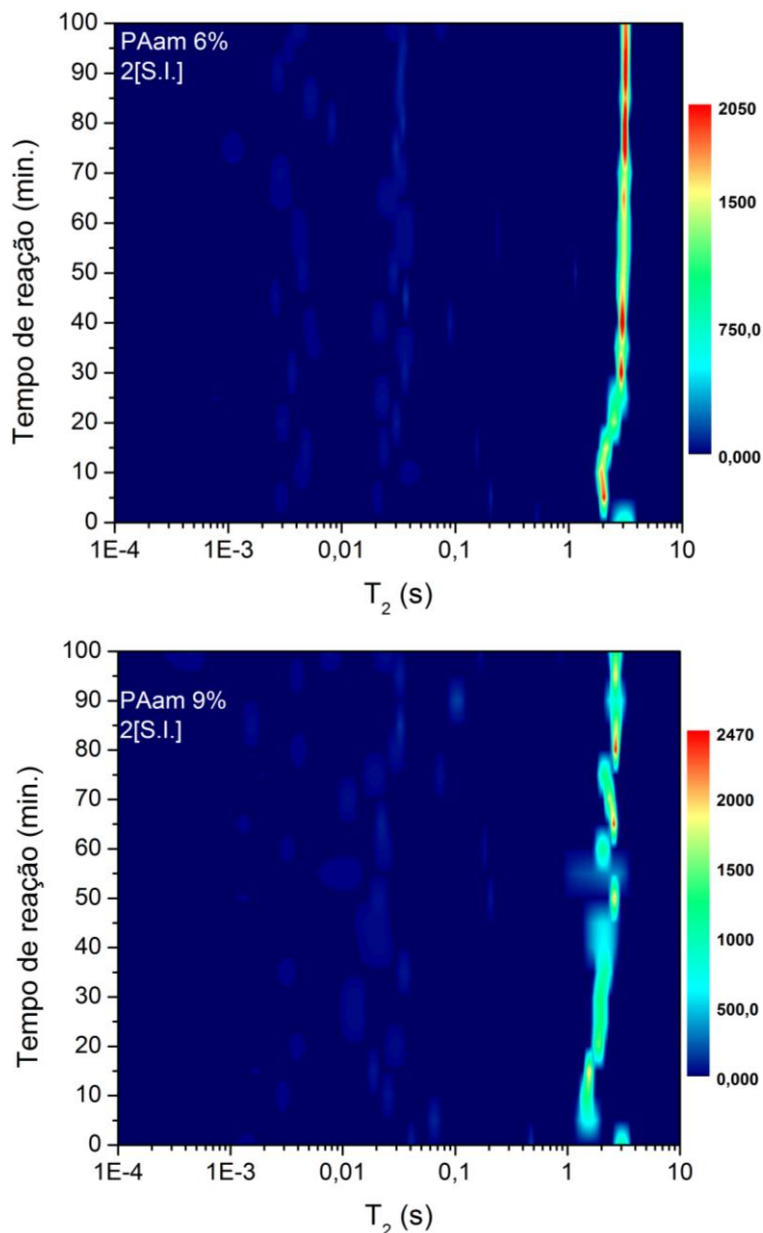




Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37: Mapa semilogarítmico de superfície dos domínios de relaxação superficial de PAam 1, 3, 6 e 9% obtidos com o dobro da concentração do sistema iniciador. As intensidades representadas na barra vertical no lado direito possuem unidades arbitrárias.



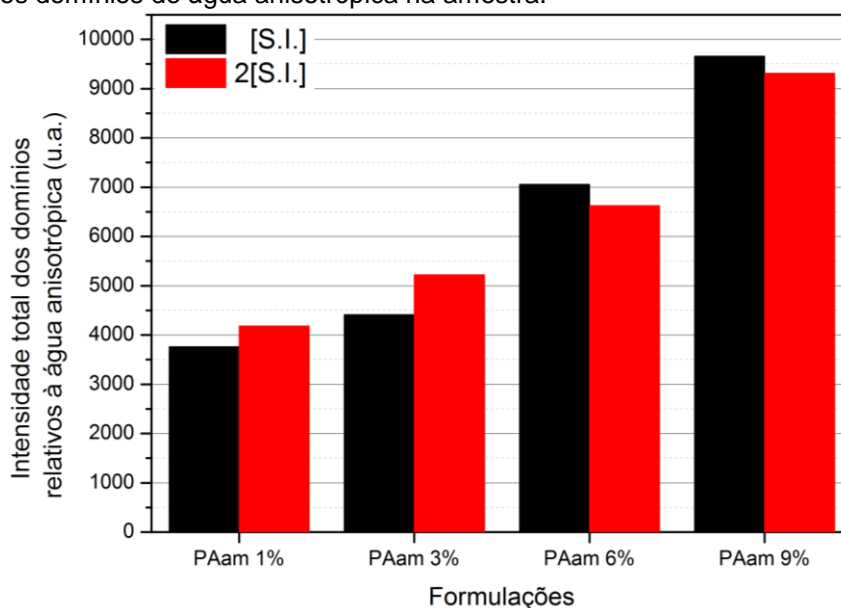


Fonte: Elaborado pelo autor.

A mancha azul-claro contínua em  $T_2 \cong 3$  segundos foi atribuída aos domínios de relaxação de prótons pertencentes a moléculas de água que experimentavam menor anisotropia (BARBUCCI *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2016). Notou-se um pequeno desvio para valores menores de  $T_2$  durante os 40 primeiros minutos de reação, com posterior retorno aos valores iniciais. Atribuiu-se a isso o efeito paramagnético dos radicais livres presentes no meio reacional.

A intensidade e número de domínios de relaxação relativos às moléculas de água em ambiente anisotrópico aumentaram progressivamente com a carga de monômero no reator. Portanto, diferentes níveis de anisotropia das moléculas de solvente e sua correlação com a carga de monômero no reator parecem ser os mecanismos responsáveis pelos resultados exibidos na Figura 38.

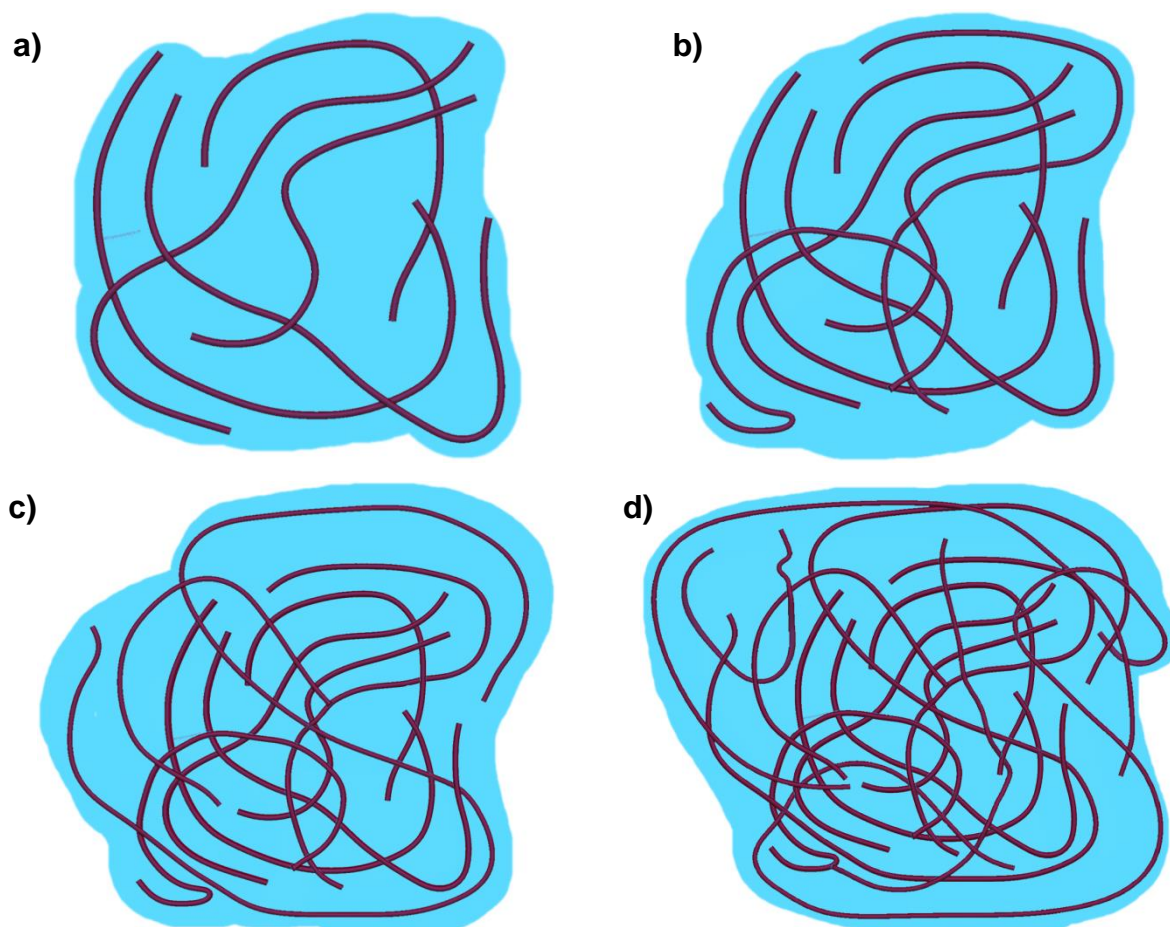
Figura 38: Correlação entre as quantidades de monômero carregada no reator e o somatório das intensidades dos domínios de água anisotrópica na amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos pela análise dos mapas de superfície de contorno de domínios de  $T_2$  corroboraram os dados relativos ao comportamento da viscosidade das formulações (Seção 6.4), sugerindo a influência desse parâmetro sobre a resposta dos sistemas às análises de RMN-DT, por efeito da restrição da mobilidade de moléculas de solvente. A Figura 39 representa esquematicamente a situação de crescente anisotropia experimentada pelas moléculas de solvente conforme a quantidade de monômero carregada no reator aumenta e é convertida em cadeias poliméricas. Um maior número de cadeias, com maior distribuição de massa molar requer quantidades cada vez mais elevadas de moléculas de solvente para permanecer em solução. Assim, o volume disponível para ser ocupado pelo solvente livre de interações com o polímero diminui (CODONI, BELTON, QI, 2015).

Figura 39: Representação esquemática de diferentes níveis de anisotropia experimentada pelas moléculas de solvente (azul), provocada pela presença de quantidades cada vez maiores de cadeias poliméricas (crescendo de a para d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Algumas considerações a respeito da reprodutibilidade dos resultados obtidos em cada experimento de monitoramento reacional devem ser feitas. A Figura 40 traz as médias ( $n=2$ ) com os respectivos desvios-padrão dos  $R_1$  do par reticulado e não reticulado da formulação 3% (m/m).

De maneira geral, polimerizações radiculares tradicionais dispõem de mecanismos de crescimento e terminação de cadeia bastante aleatórios, o que se reflete em uma ampla dispersão de arquiteturas e massas moleculares dos polímeros formados (ODIAN, 2004). Apesar disso, os baixos valores de desvio-padrão durante a etapa inicial da reação sugeriram adequada homogeneização da mistura reacional, além

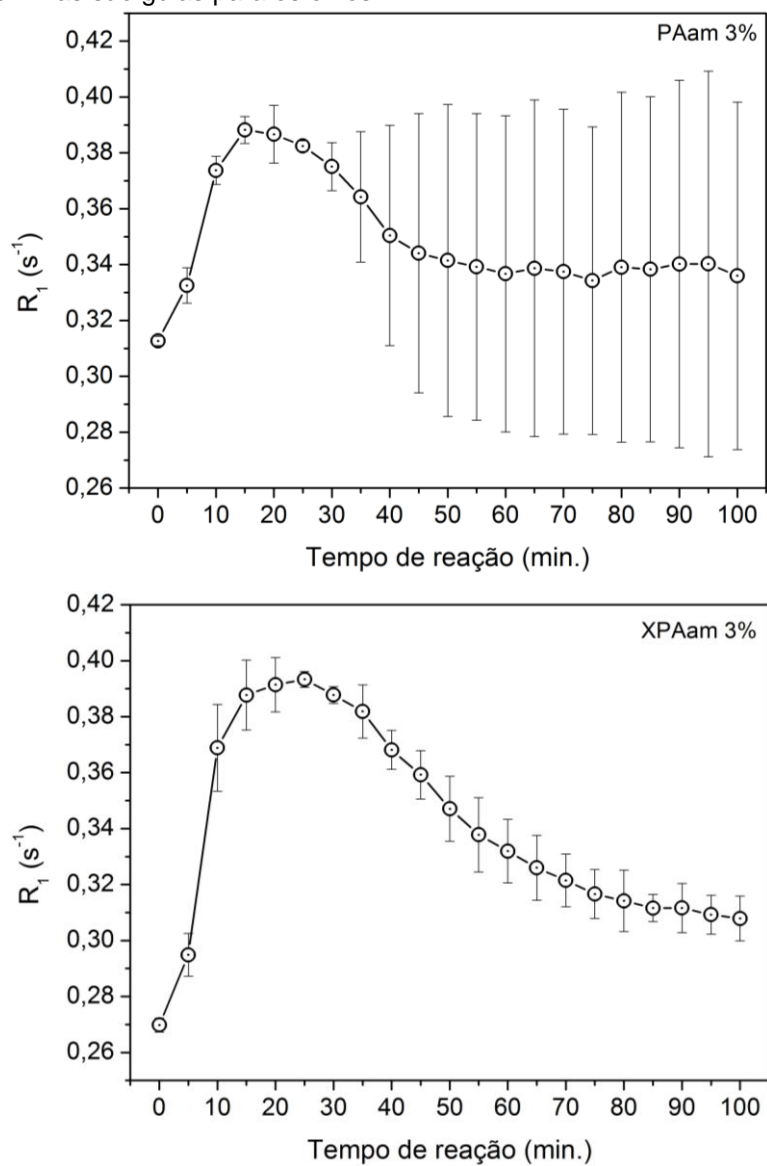
de bom controle térmico do processo. A alta dispersão dos valores de  $R_1$  na etapa final do processo indicou uma diferença entre os ambientes químicos ocupados pelas moléculas de solvente no final da reação. Essa hipótese se tornou mais bem fundamentada quando se analisaram os resultados obtidos durante a reticulação de XPAam 3%, que exibiram menores valores de desvio-padrão durante todo o monitoramento. Como nessa formulação existe a premissa da formação de ligações cruzadas, entende-se que o número e tipo de ambientes químicos distintos ocupados pelas moléculas de solvente são menores e mais similares entre as repetições da reação, quando comparados àqueles presentes em uma polimerização que não forme géis.

O desenvolvimento de um *script* que permitiu combinar experimentos contíguos de CPMG e CP-CWFP (Apêndice C) possibilitou também a comparação entre os valores de  $R_2$  obtidos por cada sequência de pulsos. Os resultados para dois sistemas, PAam 3% e PAam 9%, se encontram na Figura 41.

Os valores de  $R_2$  obtidos por ambas estiveram bem próximos, o que demonstrou certa exatidão da sequência CP-CWFP durante processos dinâmicos, como as reações químicas estudadas. A evolução temporal dos valores de  $R_2$  também pareceu acompanhar a que foi apresentada por  $R_1$ . Muito embora os processos de relaxação magnética que controlam os valores das constantes sejam diferentes, sistemas com alta mobilidade molecular, como líquidos, são comumente descritos como possuindo  $R_1/R_2 \cong 1$  (BATHISTA, COLNAGO, 2004; COBRA, 2012).

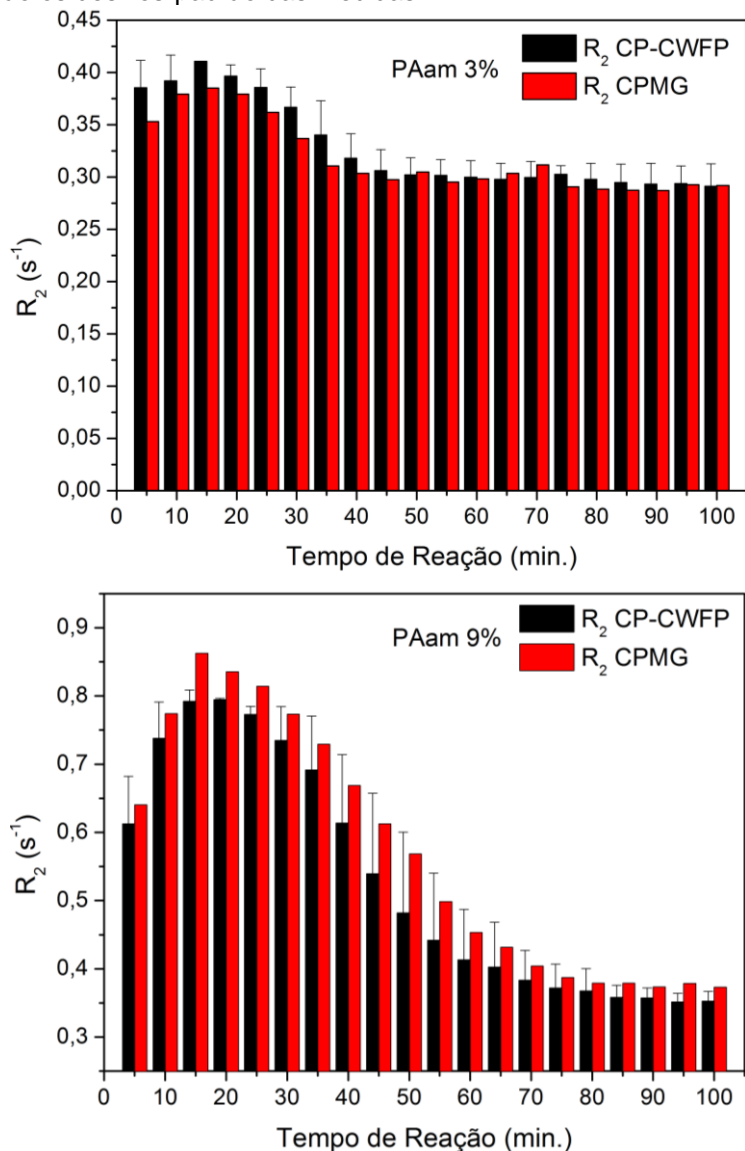


Figura 40: Valores de  $R_1$  de amostras de PAam e XPAam 3%, expressos como a média ( $n=2$ ) e desvio-padrão. As linhas são guias para os olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41: Comparação entre os valores das taxas de relaxação transversal de amostras de PAam 3 e 9% obtidas por CP-CWFP e CPMG. Os valores de CP-CWFP correspondem a uma média (n=2) e as barras de erro são os desvios-padrão das medidas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.8 ANÁLISES DAS AMOSTRAS POLIMERIZADAS/RETICULADAS

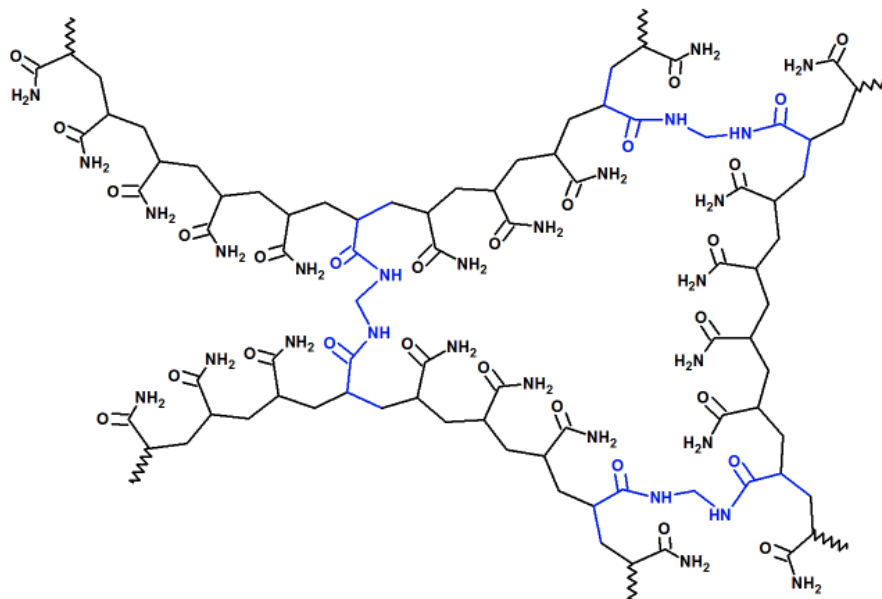
A comparação entre as curvas de CP-CWFP de PAam e XPAam 3, 6, 12 e 18% exibidas na Figura 27 demonstrou haver dissimilaridades entre esses sistemas. Embora as considerações explicitadas para as amostras não reticuladas tenham se aplicado também às formulações de XPAam, foi notado, por exemplo, que a conversão dos sistemas reticulados era ligeiramente mais rápida. Além disso, formulações que possuem ligações cruzadas permanentes apresentam

características próprias, não existentes em sistemas poliméricos solúveis. Então, para reforçar a aplicabilidade do monitoramento automatizado proposto nesta Tese a diferentes tipos de sistemas, algumas análises extras foram realizadas sobre os materiais reticulados.

### 6.8.1 Excitação de Múltiplo Quantum do Próton ( $^1\text{H}$ MQ)

A sequência de  $^1\text{H}$  MQ foi utilizada para determinar a extensão das constrições topológicas presentes nas amostras, como as reticulações criadas pelo MBAam (Figura 42). Essas reticulações foram formadas durante as reações de polimerização monitoradas por CP-CWFP, portanto esses experimentos constituíram maneiras indiretas de sondar a influência dessas estruturas no monitoramento reacional.

Figura 42: Ilustração representando as cadeias de PAam reticuladas com MBAam (em azul). As ligações cruzadas são representadas em azul.

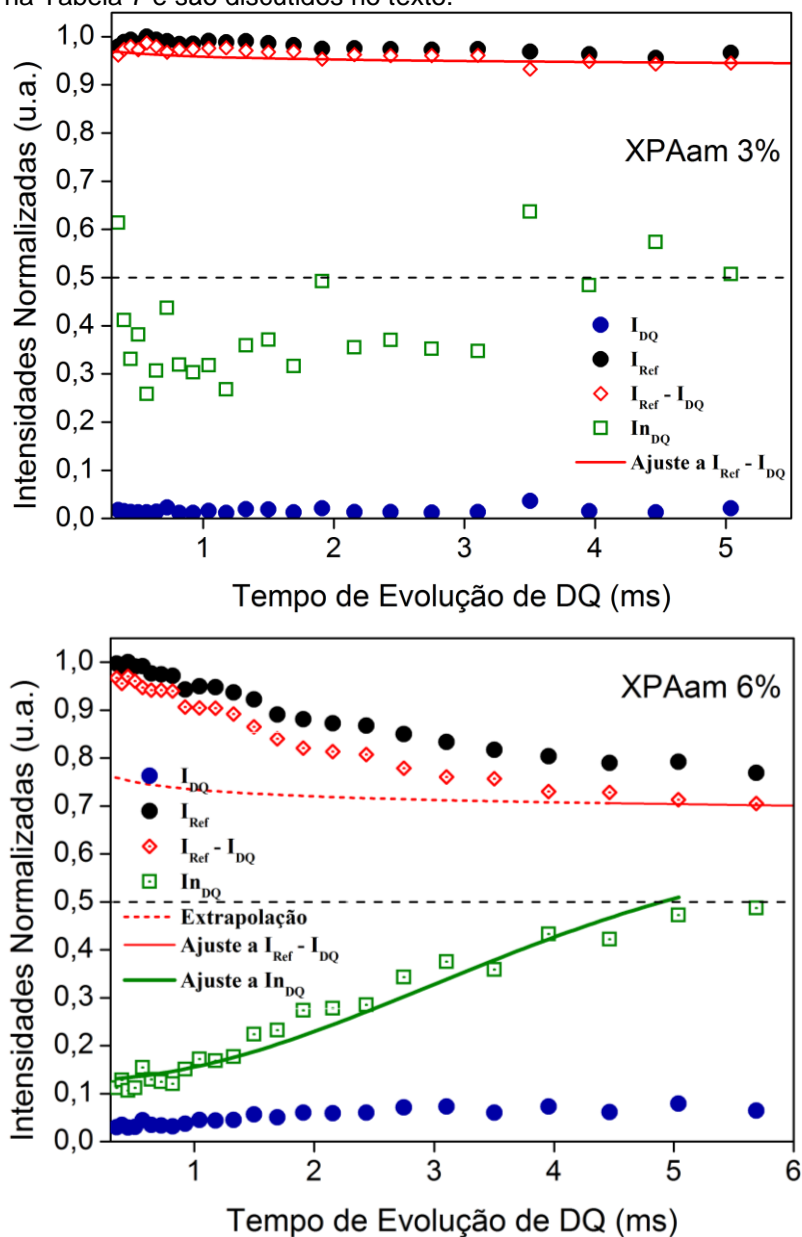


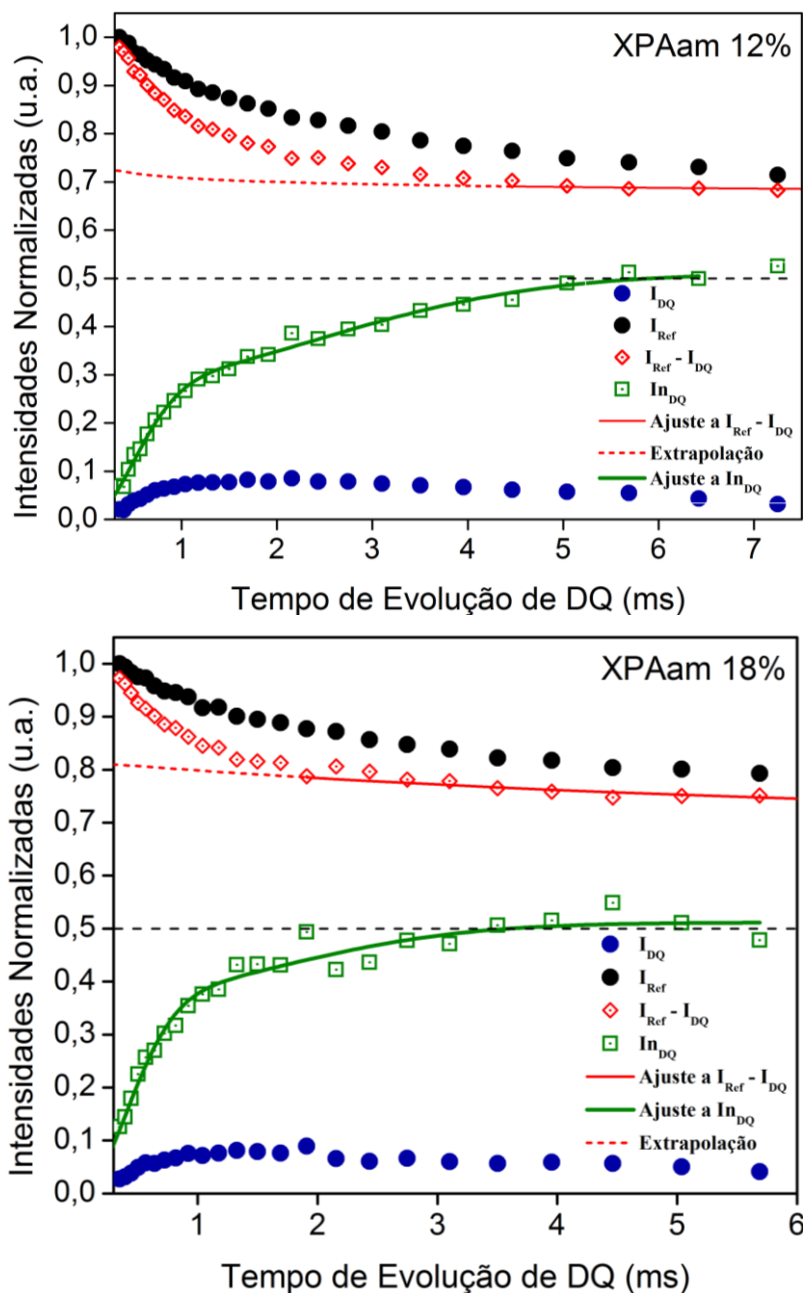
Fonte: DE SOUZA *et al.*, 2014.

As curvas de relaxação obtidas pela aplicação das Equações 31 e 32 aos dados experimentais encontram-se na Figura 43. A curva de  $I_{nDQ}$  traz informações sobre os prótons de cadeia polimérica em situação de forte acomplamento dipolar (HÖPFNER *et al.*, 2014), provocadas pelas reticulações químicas, sem a contribuição daqueles

núcleos com mobilidade elevada, como advindas de cadeias livres. A análise qualitativa desse parâmetro mostrou que os sistemas estudados apresentaram dependência positiva entre o mesmo e a quantidade de agente reticulante carregada em cada reação. Isso sugere que esses sistemas demonstraram possuir arquiteturas poliméricas bastante dissimilares entre si, com níveis de reticulação e ordenamento particulares.

Figura 43: Medidas de  $^1\text{H}$  MQ em géis das formulações XPAam 3, 6, 12, 18%. Os resultados dos ajustes constam na Tabela 7 e são discutidos no texto.





Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 7 informa os valores dos parâmetros  $D_{res}n$  obtidos pelo melhor ajuste (coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9$ , no mínimo) da Equação 33 à curva de  $I_{nDQ}$  das amostras e do parâmetro  $\delta$ , obtido pelo ajuste de um decaimento monoexponencial sobre os dados da curva  $I_{Ref} - I_{DQ}$ . A Fração 1, por apresentar maior valor de  $D_{res}n$ , foi atribuída a prótons pertencentes às cadeias poliméricas altamente reticuladas; já a Fração 2 foi atribuída a prótons de cadeias maior mobilidade molecular. Não há valores para XPAam 3% porque o ajuste da Equação

33 sobre o  $I_{nDQ}$  dessa amostra apresentou um valor de  $R^2$  muito baixo, o que sugere um sistema pobre em ligações cruzadas, sendo constituído basicamente por cadeias poliméricas livres. Novamente, foi notada dependência positiva entre a carga de agente reticulante e os valores do parâmetro  $D_{res}n$ , indicando que as reações de reticulação passaram por etapas pouco similares.

Todas as amostras exibiram altos valores de defeitos de cadeia ( $\delta$ ). Esse fato pode ser atribuído à deficiência do processo de difusão do agente de reticulação do MBAam, devido aos altos graus de conversão alcançados ainda nos primeiros minutos de reação, como visto por UV-Vis e CP-CWFP (Figura 30).

Tabela 7: Valores calculados de  $D_{res}n$  e  $\delta$  para as amostras

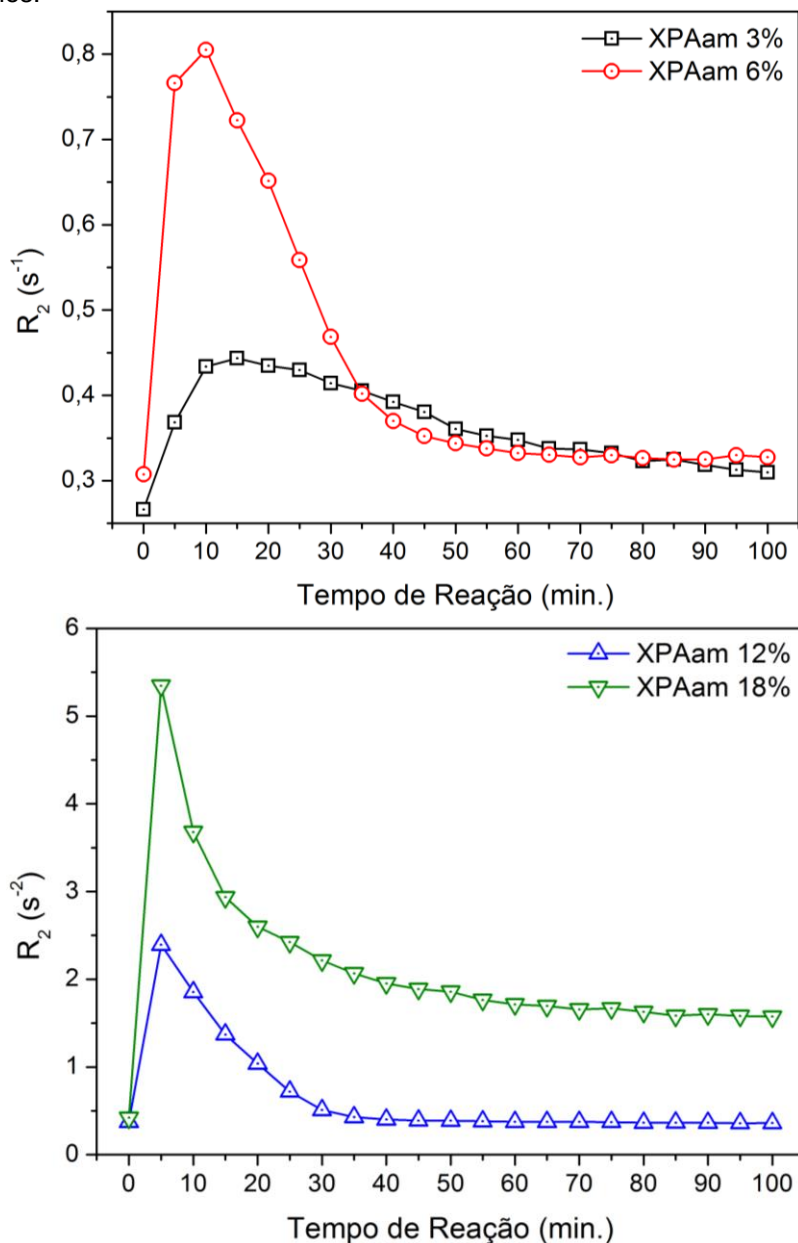
Amostra	Fração 1 (%)	$D_{res}/2\pi$ 1 (Hz)	Fração 2 (%)	$D_{res}/2\pi$ 2 (Hz)	$\delta$
XPAam 3% <sup>a</sup>	-	-	-	-	0,97
XPAam 6%	100	59.6 $\pm$ 3	-	-	0,76
XPAam 12%	56	367.6 $\pm$ 11	44	74.7 $\pm$ 5	0,72
XPAam 18%	74	444 $\pm$ 27	26	111 $\pm$ 22	0,81

Fonte: Elaborado pelo autor

<sup>a</sup> dados da amostra não puderam ser ajustados. Ver texto.

A presença de reticulações químicas nas amostras XPAam constitui a principal diferença entre esses sistemas e aqueles formados por cadeias lineares não ligadas quimicamente. A Figura 44 exibe os valores de  $R_2$  obtidos durante o monitoramento por CP-CWFP. Por causa da elevada diferença entre esses valores, as amostras foram separadas em dois grupos.

Figura 44: Valores de  $R_2$  obtidos durante o monitoramento das reações de reticulação. As linhas são guias para os olhos.



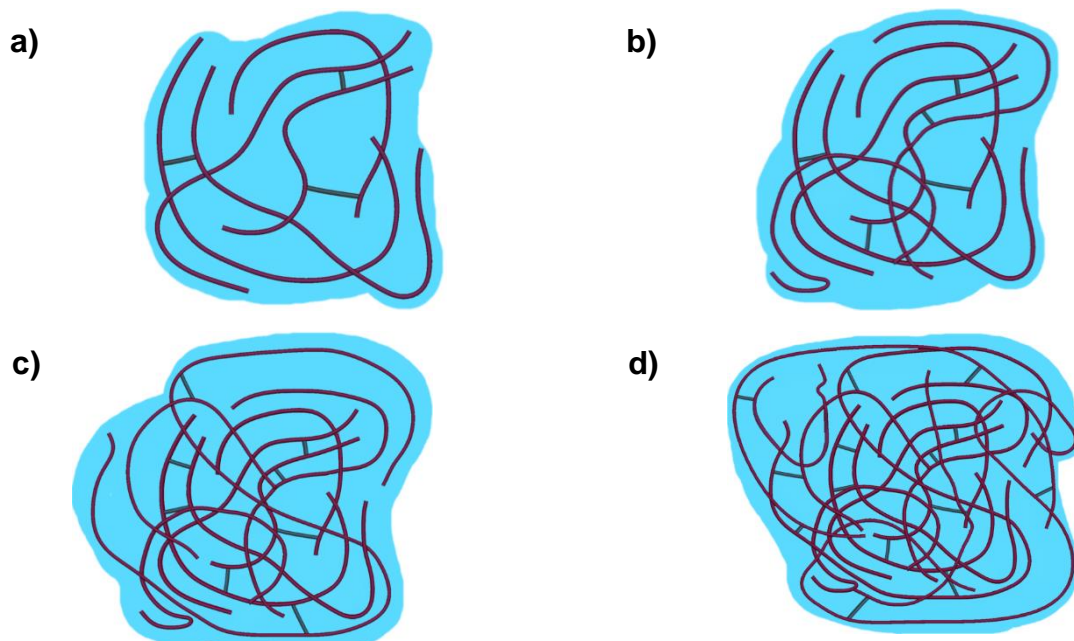
Fonte: Elaborado pelo autor.

O perfil das curvas das taxas de relaxação das amostras do primeiro grupo foi similar às do sistema PAam, o que sugere que a quantidade de ligações cruzadas nesses sistemas não deve influenciar fortemente a relaxação magnética das amostras. De fato, a análise dos dados da Tabela 7 mostrou valores de  $D_{res}$  muito reduzidos. Já as amostras do segundo grupo apresentaram duas características relevantes: o valor máximo e a forma da curva das taxas de relaxação. Essas amostras exibiram altos valores de  $D_{res}$ , o que indica extensiva reticulação. Tal

ambiente influenciou sobre a dinâmica das moléculas de solvente, reduzindo sua isotropia, o que foi detectado pelo monitoramento reacional por CP-CWFP. A técnica demonstrou sensibilidade para distinguir entre os níveis relativos de anisotropia dos sistemas ainda durante a reação de polimerização.

A Figura 45 ilustra a formação de ligações cruzadas provocadas pela presença do MBAam durante a reação de polimerização do Aam. A quantidade de ligações cruzadas formadas deve ser proporcional à concentração de agente de reticulação. Isso, por sua vez, promove os diferentes valores de  $D_{res}$  detectados nas amostras e estabelece ambientes com níveis de confinamento cada vez maiores para as moléculas de solvente, provocando o efeito detectado sobre as taxas de relaxação transversal dos géis (Figura 44).

Figura 45: Representação esquemática de diferentes níveis de ligações cruzadas (crescendo de a) para d)) nas amostras polimerizadas com MBAam. O efeito dessas estruturas sobre o sinal de  $^1\text{H}$  MQ do material e CP-CWFP/CPMG do solvente é discutido no texto.

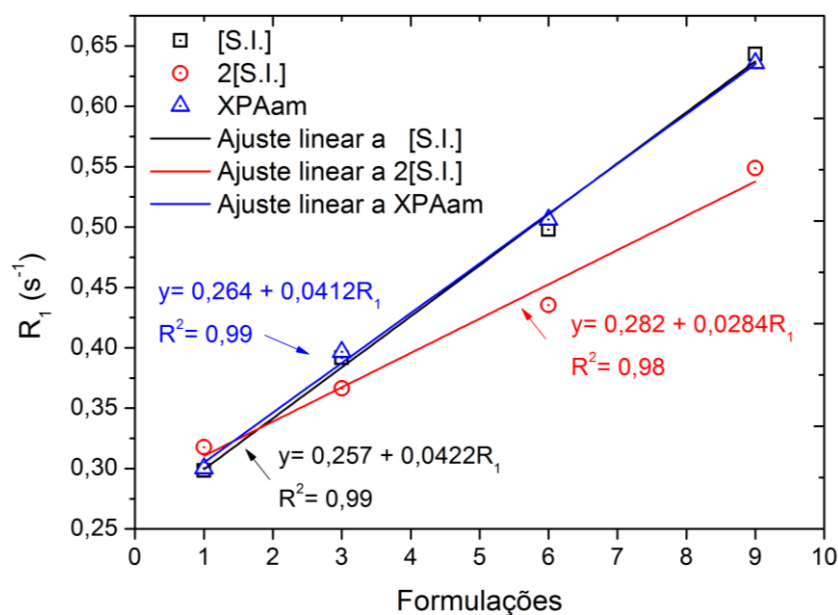


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 46 exibe os valores de inclinação do ajuste linear realizado sobre a intensidade de  $R_1$  aos 15 minutos de reação de sistemas de XPAam 1, 3, 6 e 9% .



Figura 46: Comparação entre os ajustes lineares sobre os valores de  $R_1$  dos sistemas reticulados e não reticulados, obtidos através de polimerização de formulações com concentrações diferentes de sistema iniciador. Todos os pontos foram retirados aos 15 minutos de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Notou-se que a dissimilaridade entre os grupos de sistemas encontra-se somente na quantidade de [S.I.] e não na presença ou ausência de agente de reticulação nas formulações analisadas. Isso sugere que menos ajustes de parâmetros operacionais e suposições *a priori* devem ser efetuados no monitoramento por CP-CWFP para compensar as diferenças estruturais, como presença ou ausência de reticulações e tipo de sistema de iniciação. Essas peculiaridades das formulações foram detectadas automaticamente durante o próprio processo de monitoramento.

### 6.8.2 Relaxometria de Campo Cíclico Rápido (FFC)

Como visto na Seção 4.2.3., quando ocorre o emaranhamento de cadeias de polímeros ( $M_w > M_c$ ), os diferentes regimes de relaxação são relacionados a diferentes intervalos de frequência de observação. Tipicamente, em polímeros fundidos e em redes poliméricas – solvatadas ou não – que apresentem emaranhamento, três regiões de dispersão (I, II e III) são encontradas e em cada uma delas a dispersão de  $T_1$  é descrita adequadamente por uma lei de potência do tipo  $T_1 \sim \nu^p$ , com o expoente  $p$  entre 0 e 1. As regiões de dispersão associadas aos

limites de modos de alto e baixo número (I e II) são dominadas por interações dipolares intra-segmentais e a região III, que reflete a influência de interações dipolares inter-segmentais (KIMMICH, ANOARDO, 2004). No caso específico de redes poliméricas reticuladas, a dispersão da relaxação é adicionalmente dependente do tempo de vida das ligações cruzadas. Particularmente no caso de ligações cruzadas permanentes, como as obtidas nos materiais estudados nesta Tese, não é incomum observar dispersões de  $T_1$  similares, onde os modos de dinâmica de cadeia foram deslocados para frequências menores (WEBER, KIMMICH, 1993). Entretanto, como será visto adiante, esse não é sempre o caso.

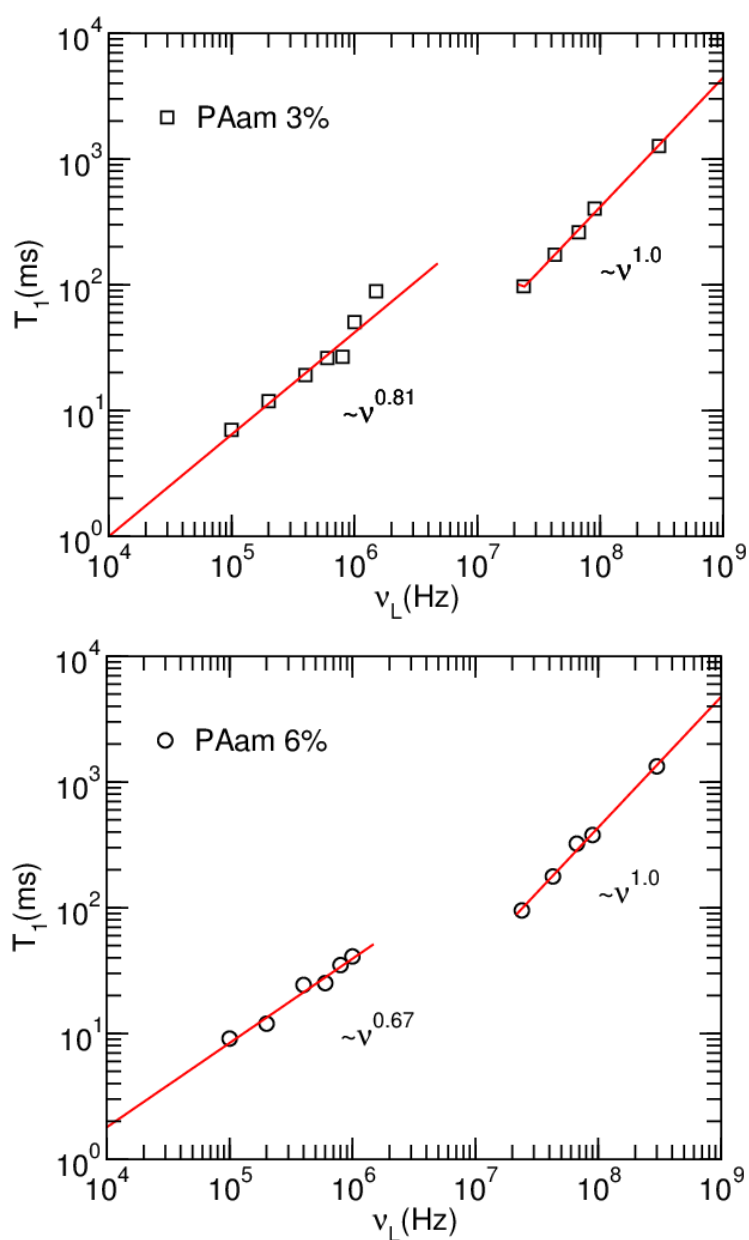
As curvas de dispersão de relaxação spin-rede e o modelo de Rouse renormalizado aplicado sobre cada uma das curvas experimentais estão descritos nas Figuras 47 e 48. As curvas de recuperação da magnetização do  $^1\text{H}$  foram monoexponenciais para todas as frequências de Larmor estudadas. Isso sugere processos de difusão rápida de *spins* nos sistemas estudados.

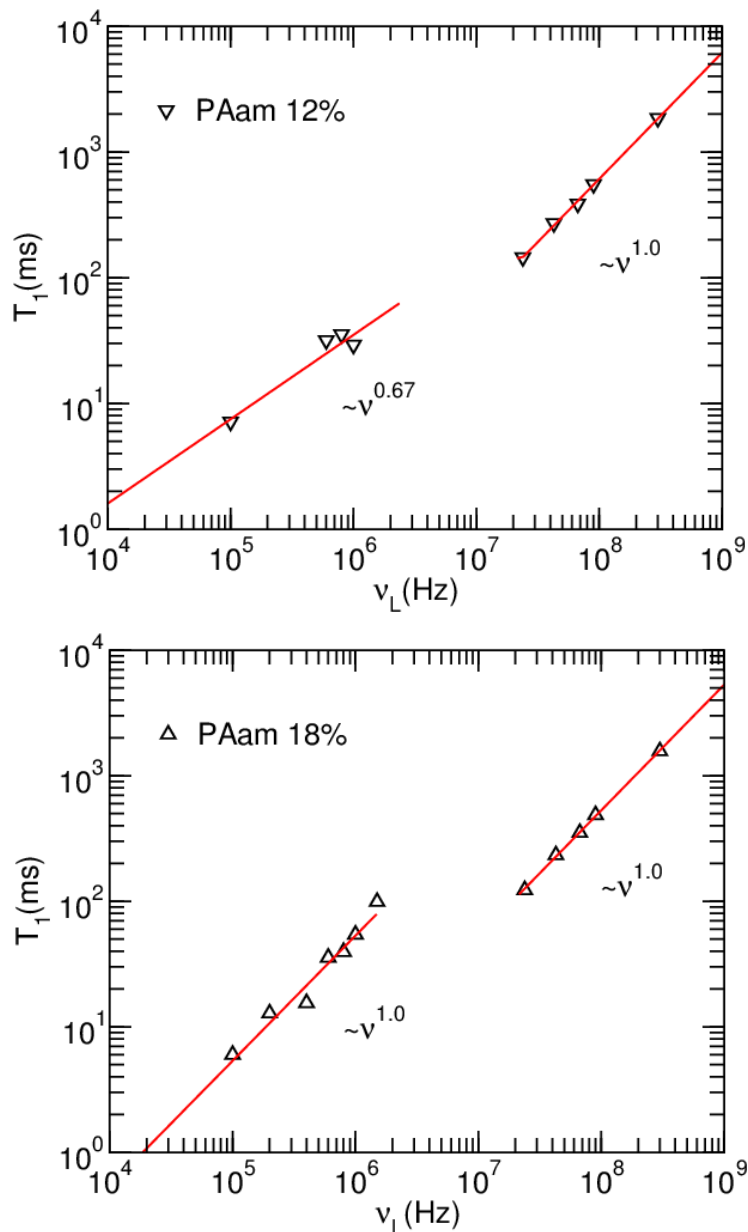
O intervalo entre 1 e 9 MHz foi adicionado para compensar os *quadrupolar dips* apresentados pelos materiais. Os *quadrupolar dips* são regiões de frequência de Larmor (geralmente entre 300 KHz e 5 MHz) onde ocorre o cruzamento entre as frequências de transição entre núcleos quadruplares ( $^{14}\text{N}$ , por exemplo) e o próton, provocando uma relaxação da magnetização desses últimos para a rede através do núcleo quadrupolar. O efeito disso sobre o perfil de dispersão de  $T_1$  é o aparecimento de regiões onde os valores das constantes de relaxação apresentam valores inconstantes e muito díspares do resto do perfil de dispersão. Assim, para possibilitar o ajuste do modelo de Rouse renormalizado sobre as curvas experimentais dos materiais, essa região foi omitida (WINTER, KIMMICH, 1982; MURRAY *et al.*, 2006).

A dependência do valor da inclinação para os três regimes teóricos (I,  $p \sim 0,5$ , altas frequências; II,  $p \sim 0,25$ , frequências intermediárias; III,  $p \sim 0,5$ , baixas frequências) não foi encontrada para nenhum dos sistemas estudados, que apresentaram valores mais elevados do que os previstos para dois ou para os três regimes. Desvios do

modelo teórico como os encontrados neste trabalho já foram verificados na literatura (KARIYO, STAPF, 2004; MURRAY *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2013) em sistemas termoplásticos e termorrígidos, incluindo elastômeros. Contudo, como sugerido por Kariyo e Stapf (2004), esses valores podem ser utilizados como parâmetros empíricos, que podem descrever com precisão razoável o comportamento das amostras.

Figura 47: Dispersão de  $T_1$  com aplicação do modelo de Rouse renormalizado para PAam 3, 6, 12 e 18% obtidos através de [S.I.]. Os valores da dependência do expoente de cada regime de relaxação estão indicados.



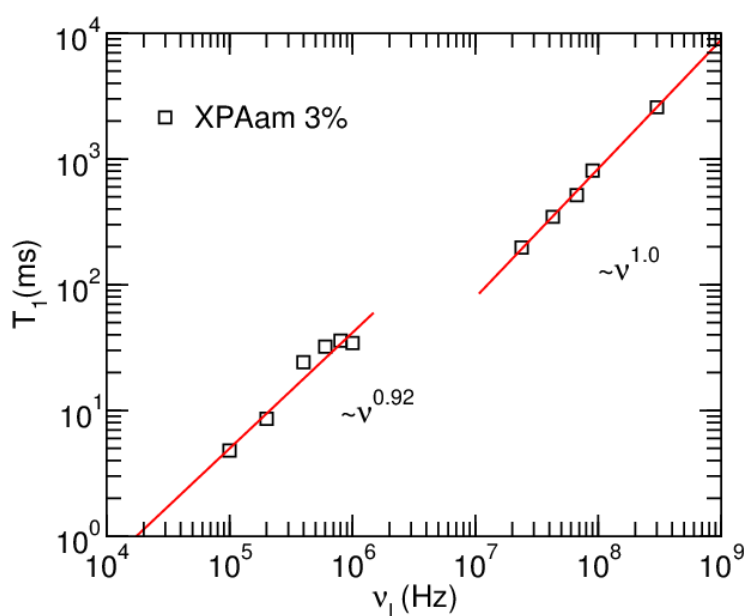


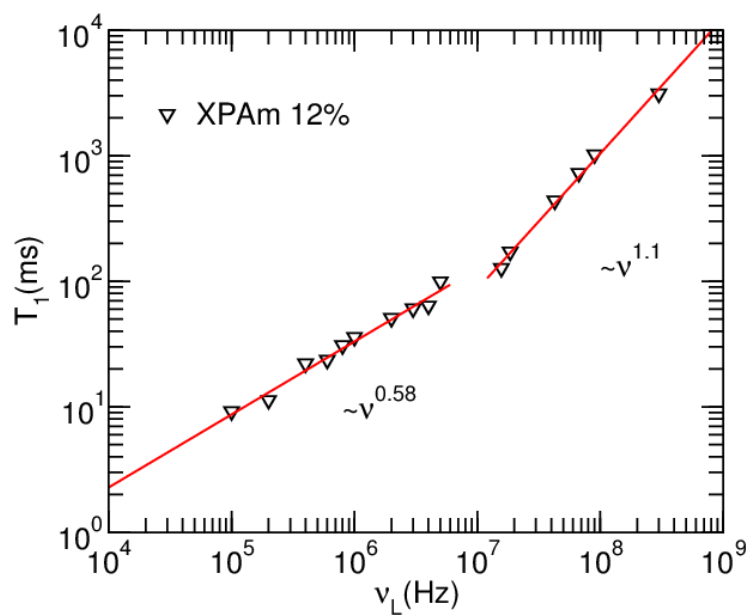
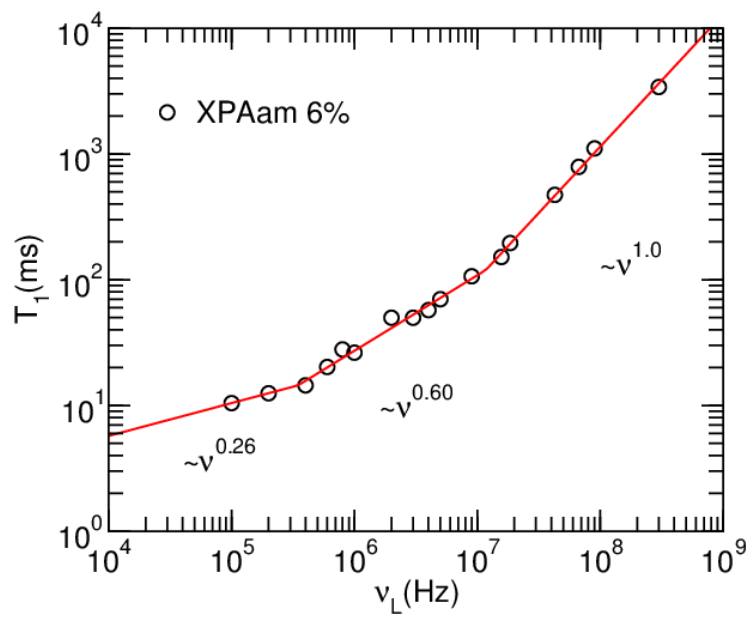
Fonte: Elaborado pelo autor.

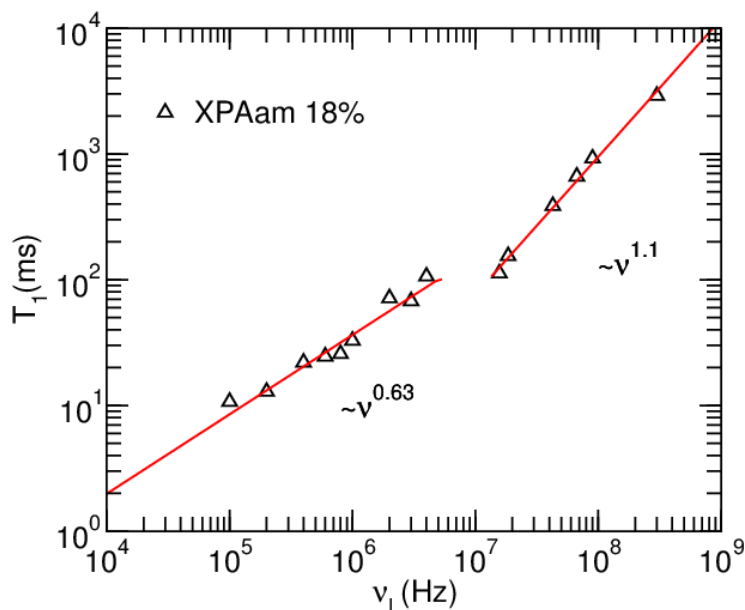
Os valores de dispersão de  $T_1$  exibidos pelos materiais não reticulados são semelhantes aos encontrados por Monteiro *et al.* (2013) e Sebastião *et al.* (2016). Valores acima de 0,5 para o Regime I do modelo de Rouse renormalizado indicaram movimentos de reorientação segmental das cadeias poliméricas ocorrendo em regiões altamente organizadas, que podem surgir em materiais que apresentem forte interações de hidrogênio, como é o caso do PAam. Esses materiais podem ser classificados como amorfos-rígidos, já que algum fator estrutural impede sua cristalização, mas não uma organização espacial mais ou menos ordenada

(RODRIGUES, CAVALCANTE, TAVARES, 2016). Em PAam 18% esse modo de reorientação não foi visto, o que sugere uma elevada constrição espacial das cadeias no estado sólido. Em solução, isso se traduziria, não levando em conta efeitos de concentração, na situação descrita pela Figura 38, que demonstra o efeito do aumento da quantidade e da distribuição de massa molar das cadeias poliméricas sobre a dinâmica das moléculas de solvente. Esses dados ajudam a suportar a hipótese levantada sobre esse efeito, conforme discutido na Figura 39.

Figura 48: Dispersão de  $T_1$  com aplicação do modelo de Rouse renormalizado para XPAam 3, 6, 12 e 18%. Os valores da dependência do expoente de cada regime de relaxação estão indicados.







Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso dos sistemas reticulados, os valores de  $T_1$  em altas frequências (a partir de  $10^7$  Hz) aumentaram com o aumento o aumento do número de ligações cruzadas, efeito atribuído por Kariyo e Stapf (2004) a uma variação global do espectro de dispersão de relaxação nos sistemas. Diferentes inclinações foram encontradas para cada sistema estudado, sugerindo que os processos responsáveis pela relaxação são dependentes da arquitetura macromolecular de cada amostra, corroborando os resultados obtidos por  $^1\text{H}$  MQ.

Os valores de  $\nu$  nos Regimes previstos pelo modelo de Rouse renormalizado foram bastante similares aos relatados no trabalho de Kimmich *et al.* (1997) em diversas amostras de poliuretanos que apresentavam quantidades progressivamente maiores de reticulações termorreversíveis por ligações de hidrogênio. Nesse tipo de material, o comportamento das reticulações em temperaturas próximas a  $0^\circ\text{C}$  assemelha-se a de um polímero reticulado com ligações cruzadas permanentes, como é o caso dos XPAam. Essa similaridade permite inferir que os processos de reorientação segmental presentes nas amostras estudadas nesta Tese também são controlados pela quantidade de ligações cruzadas, tornando o comportamento de cada amostra particular e dependente desse fator. Novamente, o monitoramento automatizado por

CP-CWFP apontou essas distinções, sem a necessidade de ajustes *a priori* de parâmetros experimentais para cada amostra.

A frequência de corte entre os Regimes, ao contrário do que foi descrito por Kimmich *et al.* (1997), foi deslocada para valores maiores com o aumento da quantidade de ligações cruzadas nos materiais (Tabela 8). A discussão conduzida por esses autores, contudo, se concentrou em reticulações termorreversíveis, cujo caso que mais se aproxima das amostras de XPAam é o de sistemas analisados em temperaturas muito baixas (por volta de 0 °C). As análises efetuadas nas amostras de hidrogéis baseados em poli(acrilamida) desenvolvidas no presente estudo ocorreram a 21 °C, portanto, alguns modos de reorientação das cadeias poliméricas poderiam estar disponíveis. Dessa forma, a discrepância observada sobre as frequências de corte pode ser explicada com base nas diferenças estruturais e de condições de análise .

Tabela 8: Frequências de corte em função da amostra

<b>Amostra</b>	<b>Frequência de Corte</b>
XPAam 3%	10,6 MHz
XPAam 6%	11,7 MHz
XPAam 12%	11,1 MHz
XPAam 18%	12,8 MHz

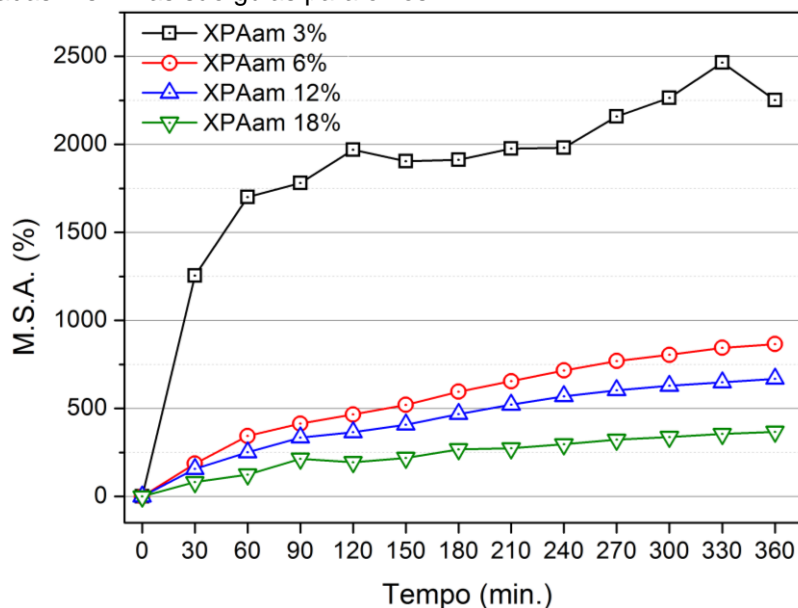
Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.8.3 Inchamento dos géis

O ensaio de inchamento em solvente constitui uma maneira de sondar o comportamento de um material reticulado em função, tudo o mais constante, da quantidade e propriedades de suas ligações cruzadas. A Figura 49 traz os resultados de 6 h de inchamento em dos XPAam em H<sub>2</sub>O destilada.



Figura 49: Absorção de água (M.S.A.) em função do grau de reticulação nominal de algumas amostras reticuladas. As linhas são guias para olhos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto no experimento, quanto maior o grau de reticulação nominal da amostra menor foi o valor de M.S.A. O comportamento da amostra XPAam 3%, que apresentou graus de inchamento altíssimos, pode ser entendido ao examinarmos seus resultados de  $^1\text{H}$  MQ, que indicaram valores tão baixos de  $D_{res}$  que não puderam ser calculados de maneira satisfatória a partir dos resultados experimentais (ver Seção 6.8.1). Levando em conta o valor de  $D_{res}$  como métrica, o comportamento das amostras seguiu como esperado: altos valores desse parâmetro indicam altas concentrações de reticulações, o que se traduz em menor capacidade do material de absorver solvente e desloca o valor do seu inchamento de equilíbrio para valores de tempo menores (HÖPFNER *et al.*, 2014). Outra consequência da quantidade de água que um determinado material pode absorver é informar sobre razão entre a água anisotrópica e a isotrópica presente no meio. Quanto mais reticulado o material, mais anisotrópico será o ambiente experimentado pelas moléculas de solvente (BARBUCCI *et al.*, 2006), consequentemente aumentando o valor de seu  $R_2$ , como visto por CP-CWFP (Figura 45).

## 7. CONCLUSÕES

O monitoramento automatizado e em tempo real de reações químicas de polimerização radicalar em solução aquosa de PAam e de reticulação química dos polímeros estudados foi proposto e alcançado, através do emprego de *scripts* de controle do equipamento de RMN-DT desenvolvidos durante a Tese. A sequência de pulsos em estado estacionário CP-CWFP demonstrou suficiente sensibilidade para detectar e diferenciar características relevantes do processo, como: carga de monômero no reator, tipo de reação sendo conduzida (polimerização simples ou reticulação) e ponto de maior conversão dos sistemas. As conclusões derivadas da discussão dos resultados do monitoramento por CP-CWFP exibiram adequada concordância com dados obtidos por métodos de monitoramento de polimerização mais tradicionais, como espectroscopia no UV-Vis e Reologia.

De acordo com os resultados obtidos nesta Tese, se estabeleceu uma correlação entre a presença de radicais livres das cadeias propagantes em meio ao solvente e sua influência sobre as taxas de relaxação longitudinal e transversal, como determinado por interpretação dos resultados de espectroscopia no UV-Vis, Reologia, CPMG e, finalmente, CP-CWFP. Esses resultados são interessantes porque estabelecem uma ligação útil entre a teoria estabelecida para o efeito paramagnético de radicais livres em solução e a tecnologia de obtenção de polímeros utilizada mais comumente na indústria de produção de plásticos, a polimerização radicalar em cadeia.

Técnicas auxiliares de RMN-DT, como  $^1\text{H}$  MQ e FFC, foram utilizadas para fundamentar as discussões envolvendo o efeito das cadeias poliméricas sobre o ambiente experimentado pelas moléculas de solvente durante e depois das reações de polimerização e reticulação. Além disso, os resultados de estudos empregando FFC de sistemas baseados em poliacrilamida são pouco relatados na literatura, tornando o trabalho desenvolvido durante a Tese uma relevante fonte de informações.

## 8. SUGESTÕES

Efetuar reações de polimerização com outros monômeros além do Aam e comparar os resultados com os obtidos neste trabalho;

Conduzir reações de copolimerização e terpolimerização do Aam, estudando seu comportamento por monitoramento através do método desenvolvido nesta Tese;

Realizar polimerizações radiculares por ação de radiação UV e acompanhar as reações pelo método de monitoramento empregado neste trabalho;

Empregar o método proposto nesta Tese na investigação de reações de polimerização radicalar controlada;

Desenvolver um *script* de controle de monitoramento que automatize o pós-processamento dos dados;

Estabelecer modelos matemáticos que descrevam o comportamento dos sistemas de polimerização radicalar em solução estudados nesta Tese;

Realizar medições de FFC em sistemas reticulados baseados em PAam com variação sistemática de temperatura

## REFERÊNCIAS

ALB, A. M.; REED, W. F. Fundamental measurements in online polymerization reaction monitoring and control with a focus on ACOMP. **Macromolecular Reaction Engineering**, Weinheim, [S.l.], v. 4, p. 470-485, 2010. DOI: 10.1002/mren.200900079 Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.200900079>>. Acesso em: 21 jan. 2015.

ANDRADE, F. D. **Desenvolvimento de sequências de pulso de eco de spin de baixa potência para RMN *on-line***. 2011. 97 f. Tese (Doutorado Ciências, Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-06072011-163715/en.php>>. Acesso em: 03 fev. 2015.

ANDRADE, F. D.; COLNAGO, L. A. Uso da RMN como um sensor *online* em processos industriais. **Química Nova**, [S.l.], v. 35, p. 2019-2024, 2012. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No10\\_2019\\_22-RV11974.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No10_2019_22-RV11974.pdf)>. Acesso em: 30 jun. 2014.

ANDRADE, F. D.; NETTO, A. M.; COLNAGO, L. A. Use of Carr-Purcell pulse sequence with low refocusing flip angle to measure  $T_1$  and  $T_2$  in a single experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, [S.l.], v. 214, p. 184-188, 2012. DOI: 10.1016/j.jmr.2011.11.004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S109078071100454X>>. Acesso em: 15 set. 2014.

ANOARDO, E; GALLI, G.; FERRANTE, G. Fast-field-cycling NMR: Applications and instrumentation. **Applied Magnetic Resonance**, [S.l.], v. 20, p. 365-404, 2001. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF03162287>>. Acesso em: 24 set. 2016.

AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; SOUZA, A. A.; ENGELSBERG, M. Continuous wave free precession Practical analytical tool for low-resolution nuclear magnetic resonance measurements. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v. 476, p. 313-320, 2003. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)01514-3. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267002015143>>. Acesso em: 16 set. 2014.

AYALUR-KARUNAKARAN, S.K. **Molecular Dynamics of adsorbed polymer thin films using NMR Field Cycling Relaxometry**. 2010. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Instituto de Matemática, Informática e Ciências Naturais da Universidade de Aachen, Aachen, 2010. Disponível em: < <http://publications.rwth-aachen.de/record/63727/files/>>. Acesso em: 25 out. 2016.

BAIRD, N.C. The three-electron bond. **Journal of Chemical Education**, [S.l.], v. 54, p. 291-293, 1977. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed054p291?journalCode=jceda8>>. Acesso em: 12 mai. 2016.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods**. Iowa: Blackwell Publishing Professional, 2007.

BARBUCCI, R.; LEONE, G.; CHIUMIENTO, A.; DI COCCO, M.E.; D'ORAZIO, G.; GIANFERRI, R.; DELFINI, M. Low- and high-resolution nuclear magnetic resonance (NMR) characterisation of hyaluronan-based native and sulfated hydrogels. **Carbohydrate Research**, [S.l.], v. 341, p. 1848-1858, 2006. DOI: 10.1016/j.carres.2006.04.046. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621506001960>>. Acesso em: 22 set. 2015.

BATHISTA, A. L. B. S.; COLNAGO, L. A. **Elementos históricos de ressonância magnética nuclear**. São Paulo: São Carlos, 2004.

BLÜMICH, B.; CASANOVA, F.; APPELT, S. NMR at low magnetic fields. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v. 477, n. 4-6, p. 231-240, 2009. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.06.096. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261409008070>>. Acesso em: 10 nov. 2015.

BOLTO, B.; TRAN, T.; HOANG, M.; XIE, Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 34, p. 969-981, 2009. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.05.003. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000549>>. Acesso em: 29 ago. 2016.

BOVEY, F.A.; MINARU, P.A. **NMR of polymers**. New York: New York Academic Press. 1996.

BRAUNECKER, W. A.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments and perspectives. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 32, p. 93-146, 2007. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000600133X>>. Acesso em: 20 jan. 2016.

BRUN, N.; YOUSSEF, I.; CHEVREL, M.-C.; CHAPRON, D.; SCHRAUWEN, C.; HOPPE, S.; BOURSON, P.; DURAND, A. In situ monitoring of styrene polymerization using Raman spectroscopy. Multi-scale approach of homogenous and heterogeneous polymerization processes. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S.l.], v. 44, p. 909-915, 2013. DOI: 10.1002/jrs.4279. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jrs.4279>>. Acesso em: 23 out. 2014.

CABEÇA, L. F.; MARCONCINI, V.; MAMBRINI, G. P.; AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A. Monitoring the transesterification reaction used in biodiesel production, with a low cost unilateral nuclear magnetic resonance sensor. **Energy and Fuels**, [S.l.], v. 25, p. 2696-2701, 2011. DOI: 10.1021/ef200294j. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef200294j>>. Acesso em: 13 set. 2014.

CAO, L.; YANG, H.; ZHOU, Y.; ZHAO, F.; XU, P.; YAO, Q.; YU, N.; HU, Z.; PENG, Z. A new process for preparation of porous polyacrylamide resins and their humidity control properties. **Energy and Buildings**, [S.l.], v. 62, p. 590-596, 2013. DOI: 10.1016/j.enbuild.2013.03.041. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378778813002090>>. Acesso em: 13 out. 2014.

CAROSIO, M.G.A.; BERNARDES, D.F.; ANDRADE, F.D.; MORAES, T.B.; TOSIN, G.; COLNAGO, L.A. Measuring thermal properties of oilseeds using time domain nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 173, p. 143-149, 2016. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.11.004. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877415300522>>. Acesso em: 02 dez. 2016.

CARR, H. Y. Steady-state free precession in nuclear magnetic resonance. **Physical Reviews**, [S.l.], v. 112, p. 1693, 1958. DOI: 10.1103/PhysRev.112.1693. Disponível em: < <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.112.1693>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

CASTOR, C.A.; PONTIER, A.; DURAND, J.; PINTO, J.C.; PRAT, L. Real time monitoring of the quiescent suspension polymerization of methyl methacrylate in microreactors – Part 1. A kinetic study by Raman spectroscopy and evolution of droplet size. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 131, p. 340-352, 2015. DOI: 10.1016/j.ces.2015.02.037. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915001529>>. Acesso em: 15 jul. 2016.

CHEN, B.; CHRAMBACH, A. Estimation of polymerization efficiency in the formation of polyacrylamide gel, using continuous optical scanning during polymerization. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, [S.l.], v. 1, p. 105-116, 1979. DOI: 10.1016/0165-022X(79)90017-4. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0165022X79900174>>. Acesso em: 23 dez. 2014.

CHOI, S.G.; KERR, W.L.  $^1\text{H}$  NMR studies of molecular mobility in wheat starch, **Food Research International**, [S.l.], v. 36, n. 4, p. 341–348. 2003. DOI: 10.1016/S0963-9969(02)00225-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996902002259>>. Acesso em: 04 fev. 2015.

COBRA, P. F. **Uso da relaxometria de RMN no domínio do tempo para estudo de íons paramagnéticos em solução**. 2012. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-19102012-161738/es.php>>. Acesso em: 03 fev. 2015.

COCKER, R.P.; CHADWICK, D.L.; DARE, D.J.; CHALLIS, R.E. A low resolution pulsed NMR and ultrasound study to monitor the cure of an epoxy resin adhesive. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, [S.l.], v. 18, p. 319-331, 1998. DOI: 10.1016/S0143-7496(98)00013-X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014374969800013X>>. Acesso em: 13 nov. 2014.

CODONI, D.; BELTON, P.; QI, S. Nanostructural analysis of water distribution in hydrated multicomponent gels using thermal analysis and NMR relaxometry. **Molecular Pharmaceutics**, [S.l.], v.12, n. 6, p. 2068-2079, 2015. DOI: 10.1021/mp5008508. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/mp5008508>>. Acesso em: 22 out. 2016.

COLNAGO, L.A.; ANDRADE, F.D. **RMN no domínio do tempo fundamentos e aplicações offline e inline**. São Paulo: Blücher. 2017.

COLNAGO, L.A.; ENGELSBERG, M.; SOUZA, A.A.; BARBOSA, L.L. High-throughput, non-destructive determination of oil content in intact seeds by continuous wave-free precession NMR. **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 79, n. 3, p. 1271-1274, 2007. DOI: 10.1021/ac062091+. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac062091%2B>>. Acesso em: 12 jan. 2016.



COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D.; SOUZA, A. A.; AZEREDO, R. B. V.; LIMA, A. A.; CERIONI, L. M.; OSÁN, T. M.; PUSIOL, D. J. Why is inline NMR rarely used as industrial sensor? Challenges and opportunities. **Chemical Engineering and technology**, [S.l.], v. 37, p. 191-203, 2014. DOI: 10.1002/ceat.201300380. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201300380>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

COLNAGO, L. A.; AZEREDO, R. B. V.; NETTO, A. M.; ANDRADE, F. D.; VENÂNCIO, T. Rapid analyses of oil and fat content in agri-food products using continuous wave free precession time domain NMR. **Magnetic Resonance in Chemistry**, [S.l.], v. 49, p. 113-120, 2011. DOI: 10.1002/mrc.2841. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mrc.2841>>. Acesso em: 13 jan. 2016.

CONTRERAS-LÓPEZ, D.; SALDÍVAR-GUERRA, E.; LUNA-BÁRCENAS, G. Copolymerization of isoprene with polar vinyl monomers: reactivity ratios, characterization and thermal properties. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 49, p. 1760-1772, 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.03.030. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713001626>>. Acesso em: 29 jan. 2015.

CORRÊA, C. C.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A. High-throughput non-destructive nuclear magnetic resonance method to measure intramuscular fat content in beef. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S.l.], v. 393, p. 1357-1360, 2009. DOI: 10.1007/s00216-008-2526-6. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-008-2526-6>>. Acesso em: 23 dez. 2014.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

CREDI, C.; BIELLA, S.; DE MARCO, C.; LEVI, M.; SURIANO, R.; TURRI, S. Fine tuning and measurement of mechanical properties of crosslinked hyaluronic acid hydrogels as biomimetic scaffold coating in regenerative medicine. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S.l.], v. 29, p. 309-316, 2014. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2013.09.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616113003263>>. Acesso em: 02 out. 2015.

DARE, D. J.; CHADWICK, D. L. A low resolution pulsed nuclear magnetic resonance study of epoxy resin during cure. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, [S.l.], v. 16, p. 155-163, 1995. DOI: 10.1016/0143-7496(95)00036-4. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0143749695000364>>. Acesso em: 02 jan. 2015.

DENG, H.; SHEN, Z.; LI, L.; YIN, H.; CHEN, J. Real-time monitoring of ring-opening polymerization of tetrahydrofuran via *in situ* fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v.131, p. 40503-40509, 2014. DOI: 10.1002/app.40503. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.40503>> Acesso em: 23 nov. 2015.

ERNST, R.R.; ANDERSON, W.A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. **Review of Scientific Instruments**, [S.l.], v. 37, n. 1, p. 93-102, 1966. DOI: 10.1063/1.1719961. Disponível: < <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1719961>>. Acesso em: 13 mai. 2015.

FERREIRA, G. R.; SEGURA, T.; SOUZA Jr., F. G.; UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. (2012). Synthesis of poly(vinyl acetate)-based magnetic polymer microparticles. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 48, p. 2050-2069, 2012. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.09.003. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305712002844>>. Acesso em: 23 jan. 2016.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A critical overview of sensors for monitoring polymerizations. **Macromolecular Reaction Engineering**, [S.l.], v.3, p. 327-373, 2009. DOI: 10.1002/mren.200900024. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mren.200900024>>. Acesso em: 27 jul. 2016.

FRAUENDORFER, E.; WOLF, A.; HERGETH, W.-D. Polymerization Online Monitoring. **Chemical Engineering and Technology**, [S.l.], v. 33, p. 1767-1778, 2010. DOI: 10.1002/ceat.201000265. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.201000265>>. Acesso em: 20 jul. 2015.

FRIEBOLIN, H. **Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy**. 2<sup>a</sup> ed. Weinheim: VCH, 1993.

GIZ, A.; ÇATALAGIL-GIZ, H.; ALB, A.; BROUSSEAU, J.-L.; REED, W. F. Kinetics and mechanisms of acrylamide polymerization from absolute, online monitoring of polymerization reaction. **Macromolecules**, [S.l.], v. 34, p. 1180-1191, 2001. DOI: 10.1021/ma000815s. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma000815s>>. Acesso em: 04 set. 2015.

GOMES, B.F.; BURATO, J.S.S.; LOBO, C.M.S.; COLNAGO, L.A. Use of the relaxometry technique for quantification of paramagnetic ions in aqueous solutions and a comparison with other analytical methods. **International Journal of Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 2016, p. 5, 2016. DOI: 10.1155/2016/8256437. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ijac/2016/8256437/>>. Acesso em: 14 dez. 2016.

GULTEKIN, D.H.; GORE, J.C. Temperature dependence of nuclear magnetization and relaxation. **Journal of Magnetic Resonance**, [S.l.], v. 172, p. 133-141, 2005. DOI: 10.1016/j.jmr.2004.09.007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780704002812>>. Acesso em: 03 jan. 2015.

GUTOWSKY, H.S.; TAI, J.C. Nuclear relaxation in molecular liquids containing free radicals, **Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 39, p. 208-219, 1963. DOI: 10.1063/1.1734004. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1734004>>. Acesso em: 10 jan. 2015.

HAUPTMANN, P.; HOPPE, N.; PÜTTMER, A. Application of ultrasonic sensors in the process industry. **Measurement Science and Technology**, [S.l.], v. 13, p. R73-R83, 2002. DOI: 10.1088/0957-0233. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/13/8/201/meta>>. Acesso em: 23 mai. 2016.

HEROLD, H.; HARDY, E. H.; RANFT, M.; WASSMER, K.-H.; NESTLE, N. Online rheo-TD NMR for analyzing batch polymerization processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v. 178, p. 74-78, 2013. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.03.001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181113001194>>. Acesso em: 23 mar. 2016.

HÖPFNER, J.; GUTHAUSEN, G.; SAALWÄTCHER, K.; WILHELM, M. Network structure and inhomogeneities of model and commercial polyelectrolyte hydrogels as investigated by low-field proton NMR techniques. **Macromolecules**, [S.l.], v. 47, p. 4251-4265, 2014. DOI: 10.1021/ma500558v. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma500558v>>. Acesso em: 13 dez. 2016.

KANDOW, C.E.; GEORGES, P.C.; JANMEY, P.A.; BENINGO, K.A. Polyacrylamide hydrogels for cell mechanics: steps toward optimization and alternative uses. **Methods in Cell Biology**, [S.l.], v. 83, p. 29-46, 2007. DOI: 10.1016/S0091-679X(07)83002-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0091679X07830020?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 mai. 2015.

KARIYO, S. **Molecular Dynamics of Polymers by Means of NMR Field Cycling Relaxometry**. 2005. 125 f. Tese de Doutorado (Doutora em Ciências da Natureza) – Faculdade de Matemática, Informática e Ciências da Natureza, Escola Técnica de Aachen, Aachen. 2005. Disponível em: <[http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus/volltexte/2005/1070/pdf/Kariyo\\_Sobiroh.pdf](http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus/volltexte/2005/1070/pdf/Kariyo_Sobiroh.pdf)>. Acesso em: 03 fev. 2015.

KIMMICH, R.; ANOARDO, E. Field-cycling NMR relaxometry. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, [S.l.], v. 44, p. 257-320, 2004. DOI: 10.1016/j.pnmrs.2004.03.002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/journal/progress-in-nuclear-magnetic-resonance-spectroscopy/vol/44/issue/3>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

KIMMICH, R.; GILLE, K.; FATKULLIN, N.; SEITTER, R.; HAFNER, S.; MÜLLER, M. Field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry of thermoreversible polybutadiene networks. **Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 107, p. 5973-5979, 1997. DOI: doi.org/10.1063/1.474322. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.474322>>. Acesso em: 13 out. 2016.

KOCK, F.V.C.; COLNAGO, L.A. Rapid and simultaneous relaxometric methods to study paramagnetic ion complexes in solution: An alternative to spectrophotometry. **Microchemical Journal**, [S.l.], v. 122, p. 144-148, 2015. DOI: 10.1016/j.microc.2015.05.003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X15000879>>. Acesso em: 10 out. 2016.

KRYNICKI, K. Proton spin-lattice relaxation in pure water between 0°C and 100°C. **Physica**, [S.l.], v. 32, n. 1, p. 167-178, 1966. DOI: 10.1016/0031-8914(66)90113-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891466901133>>. Acesso em: 23 ago. 2015.

KULICKE, W.M.; KNIEWSKE, R.; KLEIN, J. Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 8, p. 373-468, 1982. DOI: 10.1016/0079-6700(82)90004-1. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079670082900041>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

KRONENBITTER, J.; SCHWENK, A. A new technique for measuring the relaxation times  $T_1$  and  $T_2$  and the equilibrium magnetization  $M_0$  of slowly relaxing systems with weak NMR signals. **Journal of Magnetic Resonance**, [S.l.], v. 25, p. 147, 1977. DOI: 10.1016/0022-2364(77)90127-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022236477901275>>. Acesso em: 15 fev. 2016.

LACIK, I.; CHOVANCOVA, A.; UHELKA, L.; PREUSSER, C.; HUTCHINSON, R. A.; BUBACK, M. PLP-SEC Studies into the Propagation Rate Coefficient of Acrylamide Radical Polymerization in Aqueous Solution. **Macromolecules**, [S.l.], v. 49, n. 9, p.

3244-3253, 2016. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00526. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b00526>>. Acesso em: 09 nov. 2016.

LEVIC, S.; RAC, V.; MANOJLOVIC, V.; RAKIC, V.; BUGARSKI, B.; FLOCK, T.; KRYCZMONIK, K. E.; NEDOVIC, V. Limonene encapsulation in alginate/poly(vinyl alcohol). **Procedia Food Science**, [S.l.], v. 1, p. 1816-1820, 2011. DOI: 10.1016/j.profoo.2011.09.266. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211601X11002677>>. Acesso em: 02 jun 2015.

LI, Y.; LI, X.; CHEN, C.; ZHAO, D.; SU, Z.; MA, G.; YU, R. A rapid, non-invasive and non-destructive method for studying swelling behavior and microstructure variations of hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.151, p.1251-1260, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.06.054. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716307299>>. Acesso em: 22 dez. 2016.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, 2ª Ed. rev. amp. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MANO, E.B.; DIAS, M.L.; OLIVEIRA, C.M.F. **Química Experimental de Polímeros**, 1ª Ed. São Paulo: Blücher. 2004.

MAUNU, S.L. NMR studies of wood and wood products. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, [S.l.], v. 40, n. 2, p. 151-174, 2002. DOI: 10.1016/S0079-6565(01)00041-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/journal/progress-in-nuclear-magnetic-resonance-spectroscopy/vol/40/issue/2>>. Acesso em: 28 abr. 2015.

MARK, J.E. **Physical Properties of Polymers**. 2ª Ed. Nova York: Springer. 2007.

MARTINS, C.; NEVES, L.; COELHO, I.; CHÁVES, F.V.; CRESPO, J.; SEBASTIÃO, P.J. Temperature Effects on the Molecular Dynamics of Modified Nafion (R) Membranes Incorporating Ionic Liquids' Cations: A H-1 NMRD Study. **Fuel Cells**, [S.l.], v. 13, n. 6, p.1166-1176, 2013. DOI: 10.1002/face.201300131. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/face.201300131>>. Acesso em: 05 mai. 2015.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. **Polymer**, [S.l.], v. 49, p. 1079-1131, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.11.020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107010749>>. Acesso em: 22 out. 2014.

MONTEIRO, M.S.S.B.; CHÁVEZ, F.V.; SEBASTIÃO, P.J.; TAVARES, M.I.B. <sup>1</sup>H NMR relaxometry and X-ray study of PCL/Nevirapine hybrids. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 32, p. 553-566, 2013. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.01.016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941813000329>>. Acesso em: 12 mar. 2015.

MURRAY, E.; CARTY, D.; INNIS, P.C.; WALLACE, G.G.; BROUGHAM, D.F. Field-cycling NMR relaxometry study of dynamic processes in conducting polyaniline. **Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v. 112, p. 17688-17693, 2008. DOI: 10.1021/jp8034902. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp8034902>>. Acesso em: 14 nov 2016.

NICOLAS, J.; GUILLANEUF, Y.; LEFAY, C.; BERTIN, D.; GIGMES, D.; CHARLEUX, B. Nitroxide-mediated polymerization. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 38, p. 63-235, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670012000718>>. Acesso em: 01 set. 2014.

NIKOLAIDIS, A. K.; ACHILIAS, D. S.; KARAYANNIDIS, G. P. (2012). Effect of the type of organic modifier on the polymerization kinetics and the properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 48, p. 240-251, 2012. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.11.004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305711004216>>. Acesso em: 06 mai. 2015.

NITA, L.E.; CHIRIAC, A.P.; BERCEA, M.; NEAMTU, I. In situ monitoring the sol-gel transition for polyacrylamide gel. **Rheologica Acta**, [S.l.], v. 45, p. 595-600, 2007. DOI: 10.1007/s00397-006-0141-z. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00397-006-0141-z>>. Acesso em: 30 ago. 2016.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4<sup>a</sup> ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

OLIVEIRA, M. A. M.; MELO, MELO Jr, P. A.; NELE, M.; PINTO, J. C. Suspension copolymerization of vinyl acetate and methyl methacrylate in the presence of amoxicillin. **Macromolecular Reaction Engineering**, [S.l.], v. 6, p. 282-292, 2012. DOI: 10.1002/mren.201100083. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mren.201100083>>. Acesso em: 25 set. 2014.

OMIDIAN, H.; ZOHURIAAN-MEHR, M.J.; BOUHENDI, H. Aqueous solution polymerization of neutralized acrylic acid using  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  redox pair system under atmospheric conditions. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, [S.l.], v. 52, p. 307-321, 2003. DOI: 10.1080/00914030304914. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00914030304914?journalCode=gpom20>>. Acesso em: 28 out. 2015.



PEREIRA, F.M.V.; COLNAGO, L.A. Determination of the Moisture Content in Beef Without Weighing Using Benchtop Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer and Chemometrics. **Food Analytical Methods**, [S.l.], v. 5, p. 1349-1353, 2012. DOI: 10.1007/s12161-012-9383-9. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-012-9383-9>>. Acesso em: 19 jan. 2015.

PEREIRA, F. M. V.; PFLANZER, S. B.; GOMIG, T.; GOMES, C. L.; FELÍCIO, P. E.; COLNAGO, L. A. Fast determination of beef quality parameters with time-domain nuclear magnetic resonance spectroscopy and chemometrics. **Talanta**, [S.l.], v. 108, p. 88-91, 2013. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.02.070. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013001446?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 set. 2014.

PREUSSER, C.; HUTCHINSON, R.A. An in-situ NMR study of radical copolymerization kinetics of acrylamide and non-ionized acrylic acid in aqueous solution. **Macromolecular Symposia**, [S.l.], v. 333, p. 122-137, 2013. DOI: 10.1002/masy.201300048. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/masy.201300048>>. Acesso em: 12 jul. 2015.

REED, W. F. Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization Reactions (ACOMP). **Polymer News**, [S.l.], v. 29, p. 271-279, 2004. DOI: 10.1002/9780470027318.a9288. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a9288>>. Acesso em: 30 set. 2015.

REMPP, P.; MERRILL, E. W. **Polymer & Synthesis**. New York: Huethig Publishing, Ltd., 1991.

RESCIGNANO, N.; FORTUNATI, E.; MONTESANO, S.; EMILIANI, C.; KENNY, J.M.; MARTINO, S.; ARMENTANO, I. PVA bio-nanocomposites: A new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 99, p. 47-58, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.061. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171300845X>>. Acesso em: 24 ago. 2015.

RODRIGUES, E.J.R.; CAVALCANTE, M.P.; TAVARES, M.I.B. Time domain NMR evaluation of poly(vinyl alcohol) xerogels. **Polímeros**, [S.l.], v. 26, n. 3, p. 221-227, 2016. DOI: 10.1590/0104-1428.2093. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282016000300221](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000300221)>. Acesso em: 20 nov 2016.

SAALWÄCHTER, K.; GOTTLIEB, M.; LIU, R.; OPPERMANN, W. Gelation as studied by proton multiple-quantum NMR. **Macromolecules**, [S.l.], v. 40, p. 1555-1561, 2007. DOI: 10.1021/ma062776b. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma062776b?journalCode=mamobx>>. Acesso em: 25 dez. 2015.

SABADINI, E.; EGÍDIO, F.C.; FUJIWARA, F.Y.; COSGROVE, T. Use of water spin-spin relaxation rate to probe the solvation of cyclodextrins in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v. 112, p. 3328-3332, 2008. DOI: 10.1021/jp710013h. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp710013h>>. Acesso em: 13 jun. 2016.

SANTOS JUNIOR, J. G. F. **Monitoramento e controle dos tamanhos de partículas em polimerizações em suspensão do MMA usando NIRS**. 2012. 217 f. Tese (Doutorado em Ciências, Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <[objdig.ufrj.br/60/teses/coppe\\_d/JorgeGuimaraesFrancaDosSantosJunior.pdf](http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_d/JorgeGuimaraesFrancaDosSantosJunior.pdf)> . Acesso em: 03 fev. 2015.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; GRAILLAT, C.; McKENNA, T. Online monitoring of the evolution of the number of particles in emulsion polymerization by conductivity measurements. I. Model formulation. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 90, p. 1213-1226, 2003. DOI: 10.1002/app.12657. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.12657>>. Acesso em: 29 set. 2014.

SEBASTIÃO, P; CRUZ, C & RIBEIRO, A. “**Advances in Proton NMR Relaxometry in Thermotropic Liquid Crystals**”, Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of liquid crystals, ed. Dong, R. Y., World Scientific Co. 2009. 120p.

SEBASTIAO, P. J. O.; MONTEIRO, M. S. S. B.; BRITO, L. M.; RODRIGUES, E. ; CHAVEZ, F. V.; TAVARES, M. I. B. Conventional and Fast Field Cycling relaxometry study of the molecular dynamics in polymer nanocomposites for use as drug delivery systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Print)**, [S.l.], v. 16, n. 7, p. 1-7, 2016. DOI: 10.1166/jnn.2016.12476. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/contentone/asp/jnn/2016/00000016/00000007/art00131>>. Acesso em: 02 jan. 2017.

SHAWKI, S. M.; HAMIELEC, E. Estimation of transfer constants in the aqueous solution polymerization of acrylamide with potassium persulfate initiator. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 23, p. 3341-3354, 1979. DOI: 10.1002/app.1979.070231119. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1979.070231119>>. Acesso em: 25 set. 2016.

SILVA, A. P. M.; OLIVEIRA, P. B.; BANDINI, T. B.; JUNIOR, A. G. B.; SENA, R. C.; SILVA, J. F. C. Low-cost system based on image analysis to determine solubility curves. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.l.], v. 177, p. 1071-1074, 2013. DOI: 10.1016/j.snb.2012.11.097. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512012932>>. Acesso em: 23 jul. 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SIYAM, T. Development of acrylamide polymers for the treatment of waste water. **Designed Monomers and Polymers**, [S.l.], v. 4, p. 107-168, 2001. DOI: doi.org/10.1163/156855500300203377. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/156855500300203377>>. Acesso em: 04 fev. 2015.

SKILTON, R. A.; PARROT, A. J.; GEORGE, M. W.; POLIAKOFF, M.; BOURNE, R. A. Real-time feedback control using online attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR FT-IR) spectroscopy for continuous flow optimization and process knowledge. **Applied Spectroscopy**, [S.l.], v. 67, p. 1127-1131, 2013. DOI: 10.1366/13-06999. Disponível em: <[http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1366/13-06999?url\\_ver=Z39.88-2003&rfr\\_id=ori:rid:crossref.org&rfr\\_dat=cr\\_pub%3dpubmed](http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1366/13-06999?url_ver=Z39.88-2003&rfr_id=ori:rid:crossref.org&rfr_dat=cr_pub%3dpubmed)>. Acesso em: 20 set. 2016.

DE SOUZA, M.G.; GIL, Y.F.; RAMIREZ, A.L.; PRIN, J.L.; GUZMAN, P.J.; OTERO, B.; RODRIGUEZ, C.; KATIME, I.; GÁSCUE, B.R. Hidrogeles de poli(acrilamida): evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF). **Revista Iberoamericana de Polímeros**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 198-210, 2014. Disponível em: <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4760772>>. Acesso em: 23 ago. 2016.

SUN, C.; BOUTIS, G. S. Measurement of the exchange rate of waters of hydration in elastin by 2D T<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> correlation nuclear magnetic resonance spectroscopy. **New Journal of Physics**, [S.l.], v. 13, p. 2-15, 2011. DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025026. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/13/2/025026>>. Acesso em: 14 ago. 2015.

TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, R.F.; SAN GIL, R.A.S.; PRETO, M.; EMERSON, E.O.; SILVA, M.B.R.; MIGUEZ, E. Polypropylene–clay nanocomposite structure probed by H NMR relaxometry, **Polymer Testing**, [S.l.], v. 26, n. 8, p. 1100-1102, 2007. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.07.012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294180700116X>>. Acesso em: 30 jan. 2015.

VARGAS, M. A.; CUDAJ, M.; HAILU, K.; SACHSENHEIMER, K.; GUTHAUSEN, G. Online Low-field <sup>1</sup>H NMR spectroscopy: monitoring of emulsion polymerization on butyl acrylate. **Macromolecules**, [S.l.], v. 43, p. 5561-5568, 2010. DOI: 10.1021/ma1006599. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1006599>>. Acesso em: 20 fev. 2015.

VARGAS, M. A.; KERSTIN, S.; GUTHAUSEN, G. *In-situ* investigations of the curing of a polyester resin, **Polymer Testing**, [S.l.], v. 31, p. 127-135, 2012. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.10.004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941811001772>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

VELLOSO, A.; SOUZA, A.; SILVA, J. F. C. Biodiesel synthesis evaluated by using real-time ATR-FTIR. **Organic Process Research and Development**, [S.l.], v.17, p. 127-132, 2012. DOI: 10.1021/op300318k. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/op300318k>>. Acesso em: 13 jun. 2016.

VENÂNCIO, T. **Novas aplicações da precessão livre em onda contínua em Ressonância Magnética Nuclear de baixa e alta resolução**. 2006. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências, Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-18012007-093344/pt-br.php>>. Acesso em: 04 fev. 2015.

VENÂNCIO, T.; COLNAGO, L.A. Simultaneous measurements of  $T_1$  and  $T_2$  during fast polymerization reaction using continuous wave-free precession NMR method, **Magnetic Resonance in Chemistry**, [S.l.], v. 50, p. 534-538, 2012. DOI: 10.1002/mrc.3834. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/mrc.3834>>. Acesso em: 25 out. 2015.

VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R.B.V.; ALEM, N.E.R.; COLNAGO, L.A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, [S.l.], v. 173, p. 34-39, 2005. DOI: 10.1016/j.jmr.2004.11.016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780704003842>>. Acesso em: 14 jul. 2015.

WEBER, H.W.; KIMMICH, R. Anomalous segment diffusion in polymers and NMR relaxation spectroscopy. **Macromolecules**, [S.l.], v. 26, p. 2597-2606, 1993. DOI: 10.1021/ma00062a031. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00062a031?journalCode=mamobx>>. Acesso em: 14 abr. 2016.

WEVER, D.A.Z.; RAFFA, P.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A.A. Acrylamide homopolymers and acrylamide-*N*-isopropylamide block copolymers by atomic transfer radical polymerization in water. **Macromolecules**, [S.l.], v. 45, p. 4040-4045, 2012. DOI: 10.1021/ma3006125. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma3006125>>. Acesso em: 22 abr. 2015.

WEVER, D.A.Z.; PICCHIONI, F.; BROEKHUIS, A.A. Branched polyacrylamides: synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 40, n. 10, p. 3289-3301, 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.06.036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713003248>>. Acesso em: 10 jan. 2016.

WINTER, F.; KIMMICH, R. Spin lattice relaxation of dipole nuclei ( $I = \frac{1}{2}$ ) coupled to quadrupole nuclei ( $S = 1$ ). **Molecular Physics**, [S.l.], v. 45, n. 1, p. 33-49, 1982. DOI: 10.1080/00268978200100031. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268978200100031>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

YE, Z.; QIN, X.; LAI, N.; PENG, Q.; LI, X.; LI, C. Synthesis and performance of an acrylamide copolymer containing nano-SiO<sub>2</sub> as enhanced oil recovery chemical. **Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 2013, p. 1-10, 2013. DOI: 10.1155/2013/437309. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/437309/>>. Acesso em: 13 ago. 2016.

YUAN, X. Y.; ZOU, L. L.; LIAO, C. C.; DAI, J. W. Improved properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) nanocomposites via a facile *in-situ* bulk polymerization. **eXPRESS Polymer Letters**, [S.l.], v. 6, p. 847-858, 2012. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.90. Disponível em: <[www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0003553&mi=a](http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0003553&mi=a)>. Acesso em: 10 jun. 2016.

**APÊNDICE A - DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO DOUTORADO**

SEBASTIAO, P. J. O. ; MONTEIRO, M. S. S. B. ; BRITO, L. M. ; RODRIGUES, E. ; CHAVEZ, F. V. ; TAVARES, M. I. B. . Conventional and Fast Field Cycling relaxometry study of the molecular dynamics in polymer nanocomposites for use as drug delivery systems. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Print)**, v. 16, n. 7, p. 7539-7545, 2016.

RODRIGUES, E. J. R. ; SEBASTIÃO, P. J. O. ; TAVARES, M. I. B.  $^1\text{H}$  Time Domain NMR real time monitoring of polyacrylamide hydrogels synthesis. **Em Redação**.

RODRIGUES, E. J. R.; TAVARES, M. I. B. ; CAVALCANTE, M. P. ; SEBASTIAO, P. J. O. **Fast Field Cycling relaxometry assessment of hybrid hydrogels**. In: 15th Joint Vacuum Conference, 2014, Viena.

RODRIGUES, E. J. R.; TAVARES, M. I. B. **Monitoramento de reações de polimerização em solução aquosa por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo**. VIII Encontro Técnico de Materiais e Química, 2015, Rio de Janeiro.

**APÊNDICE B – SCRIPT DE MONITORAMENTO POR CP-CWFP**

Código-fonte em Microsoft Visual Basic® do *script* de automatização do monitoramento reacional por CP-CWFP:

Option Explicit

Dim DataName

Sub Main()

Dim Ext

Dim i

Dim SizeM0, SizeMs

Dim nech, ns, rg, rd, temp, NE, WT, DED1, DED2, TAUA, SMs

Dim NewO1

Dim x

Dim orchosen

Dim Current

Dim fso, aout

Dim ans

If NoHardware Then                   ' Performs a hardware scanning to see if it is  
available and functional

    ShowError("No hardware available")

    Exit Sub

End If

Show("Please, insert the experiment's file name.")



```
DataName=GetDataName(1)      ' Get name from command line; or prompt
If DataName="" Then          ' Empty string if <Cancel> pressed
    Exit Sub
End If
Set fso=CreateObject("Scripting.FileSystemObject") ' create a text file to store the
intensities
Set aout = fso.CreateTextFile(DataName & ".int",true)
Current=NMR.GetParameter("%DATADIR") ' Get current data directory
DeleteFile (Current & DataName & ".*") ' Delete any existing files
Show("Please, select the data Acquisition Parameters.")
NMR.ClearAll
NMR.DialogText="Select Acquisition Parameters"
NMR.GeneralEdit "DE1", "DEAD1 (us)"
NMR.GeneralEdit "DE2", "DEAD2 (us)"
NMR.GeneralEdit "NECH", "Number of Echoes"
NMR.GeneralEdit "Scans", "Number of Scans"
NMR.GeneralEdit "RG", "Receiver Gain (%)"
NMR.GeneralEdit "RD", "Recycle Delay (us)"
NMR.GeneralEdit "Taw", "Tau value (us)"
NMR.GeneralEdit "TEMP", "Probe Temperature (Celsius)"
NMR.GeneralEdit "NumMea", "Number of Measurements"
NMR.GeneralEdit "WaitT", "Idle Time Between Measurements (s)"
```

```
NMR.CreateRadioGroup("Choose plot type:")
NMR.CreateRadioOption("Plot CPCWFP Curve Stack")
NMR.CreateRadioOption("Plot M0 Intensity Values")
NMR.CreateRadioOption("Plot Ms Intensity Values")
NMR.SetEditValue "DE1", "8.5"
NMR.SetEditValue "DE2", "4.0"
NMR.SetEditValue "NECH", "30000"
NMR.SetEditValue "Scans", "4"
NMR.SetEditValue "RG", "1"
NMR.SetEditValue "RD", "20000000"
NMR.SetEditValue "Taw", "300"
NMR.SetEditValue "TEMP", "25"
NMR.SetEditValue "NumMea", "1"
NMR.SetEditValue "WaitT", "300"
If nmr.showform = 1 Then
  DED1=NMR.GetEditValue("DE1")
  DED2=NMR.GetEditValue("DE2")
  nech=NMR.GetEditValue("NECH")
  ns=NMR.GetEditValue("Scans")
  rg=NMR.GetEditValue("RG")
  rd=NMR.GetEditvalue("RD")
  temp=NMR.GetEditvalue("TEMP")
```

```
NE=NMR.GetEditValue("NumMea")
```

```
WT=NMR.GetEditValue("WaitT")
```

```
TAUA=NMR.GetEditValue("Taw")
```

```
Else Exit Sub
```

```
End If
```

```
orchosen=NMR.RadioOption
```

```
Show("Spectrometer offset and RF pulse adjustment will start.")
```

```
NMR.Execute("~AMODE")           ' Enters Acquisition mode
```

```
NMR.Execute("LOAD FID")
```

```
NMR.Execute("P90 7.5u")       ' Sets P90 to a medium value typical for the  
spectrometer
```

```
NMR.Execute("DW 1.0u")
```

```
NMR.Execute("SI 1024")
```

```
NMR.Execute("NS 4")
```

```
NMR.Execute("RG 1.0")
```

```
NMR.Execute("RD 1000000")
```

```
DOAUTOO1
```

```
DOAUTOP90
```

```
NMR.Execute("~PMODE")
```

```
NMR.Execute("XY DATA CLEAR")
```

```
NMR.Execute("XY QUIT")
```

```
NMR.Execute("~AMODE")           ' Enters Acquisition mode
```

```

NMR.Execute("LOAD CPCWFP")

NMR.Execute("DEAD1 " & DED1)      ' Inputs the parameters informed by the user

NMR.Execute("DEAD2 " & DED2)

NMR.Execute("NECH " & nech)      ' Inputs the parameters informed by the user

NMR.Execute("NS " & ns)

NMR.Execute("RG " & rg)

NMR.Execute("RD " & rd)

NMR.Execute("Tau " & TAU)

NMR.Execute("DW 1")

NMR.Execute("FW 1000000")

NMR.Execute("VT " & temp)

SMs=nech-5

Show("Wait until sample's thermal equilibrium is achieved and then click OK to start
data acquisition.")

For i=1 to NE

NMR.Execute("~AMODE")      ' Switch to Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD CPCWFP")      ' Load CPCWFP sequence

NewO1=DoAutoO1

x=(1.5/(TAU*2))*1e6      ' 2500 Valid for Echo = 600, 5000 Valid for Echo =
300, Echo = 2*TAU.

NMR.Execute("~AMODE")

NMR.Execute("O1 " & NewO1-x)

NMR.Go      ' Get data

```

```

NMR.Execute("~PMODE")          ' Switch to Process Mode

NMR.Execute("QA")             ' and do the calculations

NMR.Execute("MAG")

If orchosen=0 Then

NMR.Execute("~PMODE")

NMR.Execute("XY")             ' Start XY display

NMR.Execute("XY TITLE  CPCWFP Curves")

NMR.Execute("XY XTITLE Acquisition Window (us)")

NMR.Execute("XY YTITLE Amplitude")

NMR.Execute("XY SAMECOLOUR OFF")

NMR.Execute("XY A")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "CPCWFP_CURVE" & i)

NMR.Execute("SIZE 1")         ' Get size of the M0 signal and update XY

SizeM0=NMR.ReturnValue

NMR.Execute("SIZE " & 3 & SMs & 3)      ' Get size of the Ms signal and update XY
IMPORTANT: Argument N2 must be in accordance

SizeMs=NMR.ReturnValue      ' to the maximum value of NECH of that
experiment

ans=(SizeM0/SizeMs)-1

aout.WriteLine(ans)

```

End If

If orchosen=1 Then

NMR.Execute("~PMODE")

NMR.Execute("XY") ' Start XY display

NMR.Execute("XY TITLE M0 Measurement")

NMR.Execute("XY XTITLE Experiment Number")

NMR.Execute("XY YTITLE M0 Amplitude")

NMR.Execute("XY SAMECOLOUR ON")

NMR.Execute("SIZE 1") ' Get size of the M0 signal and update XY

SizeM0=NMR.ReturnValue

NMR.Execute("XY SERIES ADD POINT")

NMR.Execute("XY DATA " & i & SizeM0)

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "CPCWFP\_M0" & i)

NMR.Execute("SIZE 1") ' Get size of the M0 signal and update XY

SizeM0=NMR.ReturnValue

ans=SizeM0

aout.WriteLine(ans)

End If

If orchosen=2 Then

```

NMR.Execute("~PMODE")

NMR.Execute("XY")           ' Start XY display

NMR.Execute("XY TITLE Ms Measurement")

NMR.Execute("XY XTITLE Experiment Number")

NMR.Execute("XY YTITLE Ms Amplitude")

NMR.Execute("XY SAMECOLOUR ON")

NMR.Execute("SIZE " & 3 & SMs & 3)   ' Get size of the Ms signal and update XY
IMPORTANT: Argument N2 must be in accordance

SizeMs=NMR.ReturnValue      ' to the maximum value of NECH of that
experiment

NMR.Execute("XY SERIES ADD POINT")

NMR.Execute("XY DATA " & i & SizeMs)

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "CPCWFP_Ms" & i)

NMR.Execute("SIZE " & 3 & SMs & 3)

SizeMs=NMR.ReturnValue

ans=SizeMs

aout.WriteLine(ans)

End If

Ext=1                        ' Reset file extension

NMR.Execute("WAIT " & WT)   ' Sets an idle time for electronics cooldown

```

```
Next                ' Increments the file extension counter

NMR.Execute("VT " & 25)    ' Sets the VT to a certain value after the experiment
is complete and returns control to RiNMR.

NMR.Execute("XY QUIT")

DOAUTOO1

Show("Data acquisition is complete. Data was saved in the experiment's folder.")

aout.Close

End Sub
```



**APÊNDICE C – SCRIPT DE MONITORAMENTO POR CP-CWFP E CPMG**

Código-fonte em Microsoft Visual Basic do *script* de automatização do experimento híbrido de CP-CWFP e CPMG:

Dim DataName

Sub Main()

Dim Ext

Dim i

Dim nechfp, nechmg, ns, rg, rd, temp, NE, WT1, WT2, DED1, DED2, TAUfp, TAUmg, SizeM0, SizeMs, T2V

Dim NewO1

Dim x

Dim orchosen

Dim Current

Dim fso, aout

Dim ans, SMs

If NoHardware Then ' Performs a hardware scanning to see if it is available and functional

ShowError("No hardware available")

Exit Sub

End If

```
Show("Please, insert the experiment's file name.")
```

```
DataName=GetDataName(1)      ' Get name from command line; or prompt
```

```
If DataName="" Then          ' Empty string if <Cancel> pressed
```

```
    Exit Sub
```

```
End If
```

```
Set fso=CreateObject("Scripting.FileSystemObject") ' create a text file to store the intensities
```

```
    Set aout = fso.CreateTextFile(DataName & ".int",true)
```

```
Current=NMR.GetParameter("%DATADIR") ' Get current data directory
```

```
DeleteFile (Current & DataName & ".*") ' Delete any existing files
```

```
Show("Please, select the data Acquisition Parameters.")
```

```
NMR.ClearAll
```

```
NMR.DialogText="Select Acquisition Parameters"
```

```
NMR.GeneralEdit "DE1", "DEAD1 (us)"
```

```
NMR.GeneralEdit "DE2", "DEAD2 (us)"
```

```
NMR.GeneralEdit "NECHfp", "Number of Echoes (CP-CWFP)"
```

```
NMR.GeneralEdit "NECHmg", "Number of Echoes (CPMG)"
```

NMR.GeneralEdit "Scans", "Number of Scans"

NMR.GeneralEdit "RG", "Receiver Gain (%)"

NMR.GeneralEdit "RD", "Recycle Delay (us)"

NMR.GeneralEdit "Tawfp", "Tau value (us) (CP-CWFP)"

NMR.GeneralEdit "Tawmg", "Tau value (us) (CPMG)"

NMR.GeneralEdit "TEMP", "Probe Temperature (Celsius)"

NMR.GeneralEdit "NumMea", "Number of Measurements"

NMR.GeneralEdit "WaitT1", "Idle Time Between CP-CWFP and CPMG (s)"

NMR.GeneralEdit "WaitT2", "Idle Time Between Measurements (s)"

NMR.CreateRadioGroup("Choose plot type:")

NMR.CreateRadioOption("No Plots nor Logs")

NMR.CreateRadioOption("Plot CPCWFP Curve Stack and Log Ms/M0 Value")

NMR.CreateRadioOption("Plot CPMG Curve Stack and Log Monoexp T2 Value")

NMR.SetEditValue "DE1", "8.5"

NMR.SetEditValue "DE2", "4.0"

NMR.SetEditValue "NECHfp", "30000"

NMR.SetEditValue "NECHmg", "30000"

NMR.SetEditValue "Scans", "4"

NMR.SetEditValue "RG", "1"

NMR.SetEditValue "RD", "20000000"

NMR.SetEditValue "Tawfp","300"

NMR.SetEditValue "Tawmg","300"

NMR.SetEditValue "TEMP","25"

NMR.SetEditValue "NumMea","1"

NMR.SetEditValue "WaitT1", "0"

NMR.SetEditValue "WaitT2", "0"

If nmr.showform = 1 Then

DED1=NMR.GetEditValue("DE1")

DED2=NMR.GetEditValue("DE2")

nechfp=NMR.GetEditValue("NECHfp")

nechmg=NMR.GetEditValue("NECHmg")

ns=NMR.GetEditValue("Scans")

rg=NMR.GetEditValue("RG")

rd=NMR.GetEditvalue("RD")

temp=NMR.GetEditvalue("TEMP")

NE=NMR.GetEditValue("NumMea")

WT1=NMR.GetEditValue("WaitT1")

WT2=NMR.GetEditValue("WaitT2")

TAUfp=NMR.GetEditValue("Tawfp")

TAUmg=NMR.GetEditValue("Tawmg")

Else Exit Sub

End If

orchosen=NMR.RadioOption

Show("Spectrometer offset and RF pulse adjustment will start.")

NMR.Execute("~AMODE") ' Enters Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD FID")

NMR.Execute("P90 7.5u") ' Sets P90 to a medium value typical for the spectrometer

NMR.Execute("DW 1.0u")

NMR.Execute("SI 1024")

NMR.Execute("NS 4")

NMR.Execute("RG 1.0")

NMR.Execute("RD 1000000")

DOAUTOO1

'DOAUTOP90

'NMR.Execute("~PMODE")

'NMR.Execute("XY DATA CLEAR")

'NMR.Execute("XY QUIT")

NMR.Execute("~AMODE") ' Enters Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD CPCWFP")

NMR.Execute("DEAD1 " & DED1) ' Inputs the parameters informed by the user

NMR.Execute("DEAD2 " & DED2)

NMR.Execute("NECH " & nechfp)

NMR.Execute("NS " & ns)

NMR.Execute("RG " & rg)

NMR.Execute("RD " & rd)

NMR.Execute("Tau " & TAUfp)

NMR.Execute("SI 1")

NMR.Execute("DW 1")

NMR.Execute("FW 1000000")

NMR.Execute("VT " & temp)

SMs=nechfp-5

Show("Wait until sample's thermal equilibrium is achieved and then click OK to start data acquisition.")

For i=1 to NE

If orchosen=0 Then

NMR.Execute("~AMODE") ' Switch to Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD CPCWFP") ' Load CPCWFP sequence

NewO1=DoAutoO1

$x=(1.5/(TAUfp*2))*1e6$  ' 2500 Valid for Echo = 600, 5000 Valid for Echo =  
300, Echo = 2\*TAU.

NMR.Execute("~AMODE")

NMR.Execute("O1 " & NewO1-x)

NMR.Go ' Get data

NMR.Execute("~PMODE") ' Switch to Process Mode

NMR.Execute("QA") ' and do the calculations

NMR.Execute("MAG")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("WAIT " & WT1) ' Sets an idle time for electronics cooldown

```
NMR.Execute("~AMODE")

NMR.Execute("LOAD CPMG")      ' Load the CPMG pulse sequence

NMR.Execute("DEAD1 " & DED1)  ' Inputs the parameters informed by the user

NMR.Execute("DEAD2 " & DED2)

NMR.Execute("NECH " & nechmg)

NMR.Execute("NS " & ns)

NMR.Execute("RG " & rg)

NMR.Execute("RD " & rd)

NMR.Execute("Tau " & TAUmg)

NMR.Execute("SI 1")

NMR.Execute("DW 0.5")

NMR.Execute("FW 1000000")

NMR.Execute("P90 7.5u")

NMR.Execute("P180 15.0u")

NMR.Execute("DS 0")

DOAUTOO1

DOAUTOO1                      ' Another DC offset calibration is done to undo the
adjustments conducted under CPCWFP

NMR.Go

NMR.Execute("~PMODE")         ' Switch to Process Mode

NMR.Execute("QA")            ' and do the calculations
```



NMR.Execute("MAG")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPMG." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPMG." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("EVEN")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPMG\_EVEN." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPMG\_EVEN." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("WAIT " & WT2) ' Sets an idle time for electronics cooldown

End If

If orchosen=1 Then

NMR.Execute("~AMODE") ' Switch to Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD CPCWFP") ' Load CPCWFP sequence

NewO1=DoAutoO1

$x=(1.5/(TAUfp*2))*1e6$  ' 2500 Valid for Echo = 600, 5000 Valid for Echo =  
300, Echo = 2\*TAU.

NMR.Execute("~AMODE")

```

NMR.Execute("O1 " & NewO1-x)

NMR.Go          ' Get data

NMR.Execute("~PMODE")      ' Switch to Process Mode

NMR.Execute("QA")        ' and do the calculations

NMR.Execute("MAG")

NMR.Execute("~PMODE")

NMR.Execute("XY")        ' Start XY display

NMR.Execute("XY TITLE  CPCWFP Curves")

NMR.Execute("XY XTITLE Acquisition Window (us)")

NMR.Execute("XY YTITLE Amplitude")

NMR.Execute("XY SAMECOLOUR OFF")

NMR.Execute("XY A")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "CPCWFP_CURVE" & i)

NMR.Execute("SIZE 1")      ' Get size of the M0 signal and update XY

SizeM0=NMR.ReturnValue

NMR.Execute("SIZE " & 3 & SMs & 3)      ' Get size of the Ms signal and update XY
IMPORTANT: Argument N2 must be in accordance

SizeMs=NMR.ReturnValue      ' to the maximum value of NECH of that
experiment

```

```
ans=(SizeM0/SizeMs)-1
```

```
aout.WriteLine(ans)
```

```
NMR.Execute("WAIT " & WT1)      ' Sets an idle time for electronics cooldown
```

```
NMR.Execute("~AMODE")
```

```
NMR.Execute("LOAD CPMG")        ' Load the CPMG pulse sequence
```

```
NMR.Execute("DEAD1 " & DED1)     ' Inputs the parameters informed by the user
```

```
NMR.Execute("DEAD2 " & DED2)
```

```
NMR.Execute("NECH " & nechmg)
```

```
NMR.Execute("NS " & ns)
```

```
NMR.Execute("RG " & rg)
```

```
NMR.Execute("RD " & rd)
```

```
NMR.Execute("Tau " & TAUmg)
```

```
NMR.Execute("SI 1")
```

```
NMR.Execute("DW 0.5")
```

```
NMR.Execute("FW 1000000")
```

```
NMR.Execute("P90 7.5u")
```

```
NMR.Execute("P180 15.0u")
```

```
NMR.Execute("DS 0")
```

```
DOAUTOO1
```

DOAUTOO1 ' Another DC offset calibration is done to undo the adjustments conducted under CPCWFP

NMR.Go

NMR.Execute("~PMODE") ' Switch to Process Mode

NMR.Execute("QA") ' and do the calculations

NMR.Execute("MAG")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPMG." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPMG." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("EVEN")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPMG\_EVEN." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPMG\_EVEN." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("WAIT " & WT2) ' Sets an idle time for electronics cooldown

End If

If orchosen=2 Then

NMR.Execute("~AMODE") ' Switch to Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD CPCWFP") ' Load CPCWFP sequence

NewO1=DoAutoO1

$x=(1.5/(TAUfp*2))*1e6$  ' 2500 Valid for Echo = 600, 5000 Valid for Echo = 300, Echo = 2\*TAU.

NMR.Execute("~AMODE")

NMR.Execute("O1 " & NewO1-x)

NMR.Go ' Get data

NMR.Execute("~PMODE") ' Switch to Process Mode

NMR.Execute("QA") ' and do the calculations

NMR.Execute("MAG")

NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " Y") ' save and

NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPCWFP." & i & " T") ' export the files

NMR.Execute("WAIT " & WT1) ' Sets an idle time for electronics cooldown

NMR.Execute("~AMODE")

NMR.Execute("LOAD CPMG") ' Load the CPMG pulse sequence

NMR.Execute("DEAD1 " & DED1) ' Inputs the parameters informed by the user

NMR.Execute("DEAD2 " & DED2)

NMR.Execute("NECH " & nechmg)

NMR.Execute("NS " & ns)

NMR.Execute("RG " & rg)

```
NMR.Execute("RD " & rd)
```

```
NMR.Execute("Tau " & TAUmg)
```

```
NMR.Execute("SI 1")
```

```
NMR.Execute("DW 0.5")
```

```
NMR.Execute("FW 1000000")
```

```
NMR.Execute("P90 7.5u")
```

```
NMR.Execute("P180 15.0u")
```

```
NMR.Execute("DS 0")
```

```
DOAUTOO1
```

```
DOAUTOO1          ' Another DC offset calibration is done to undo the  
adjustments conducted under CPCWFP
```

```
NMR.Go
```

```
NMR.Execute("~PMODE")      ' Switch to Process Mode
```

```
NMR.Execute("XY")          ' Start XY display
```

```
NMR.Execute("XY TITLE Decay Curves")
```

```
NMR.Execute("XY XTITLE Acquisition Window (us)")
```

```
NMR.Execute("XY YTITLE Amplitude")
```

```
NMR.Execute("XY SAMECOLOUR OFF")
```

```
NMR.Execute("XY A")
```

```
NMR.Execute("QA")
```

```
NMR.Execute("MAG")
```

```
NMR.Execute("T2 F")      ' Performs a monoexponential decay fitting routine
```

```
NMR.Execute("%R0")
```

```
T2V=NMR.ReturnValue
```

```
NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPMG." & i & " Y") ' save and
```

```
NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPMG." & i & " T") ' export the files
```

```
NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "CPMG_Decay_Curve" & i)
```

```
NMR.Execute("EVEN")
```

```
NMR.Execute("WR C:\DADOS\" & "CPMG_EVEN_" & i & " Y") ' save and
```

```
NMR.Execute("EX C:\DADOS\" & "CPMG_EVEN_" & i & " T") ' export the files
```

```
aout.WriteLine(T2V)
```

```
NMR.Execute("WAIT " & WT2) ' Sets an idle time for electronics cooldown
```

```
End If
```

```
Ext=1 ' Reset file extension
```

```
Next ' Increments the file extension counter
```

```
NMR.Execute("VT " & 28) ' Sets the VT to a certain value after  
the experiment is complete and returns control to RiNMR.
```

```
NMR.Execute("XY QUIT")
```

```
DOAUTOO1
```

```
Show("Data acquisition is complete. Data points have been saved in the experiment's  
folder.")
```

```
aout.Close
```

```
End Sub
```



## APÊNDICE D – FLUXOGRAMA DE FUNCIONAMENTO DO SCRIPT DE MONITORAMENTO REACIONAL

Os *scripts* descritos nos Apêndices anteriores são compilados pelo software e apresentados como interface gráfica para o usuário. Com exceção de mudanças específicas em parâmetros, o fluxo geral do programa de automatização da aquisição e armazenamento dos dados acontece da seguinte maneira.

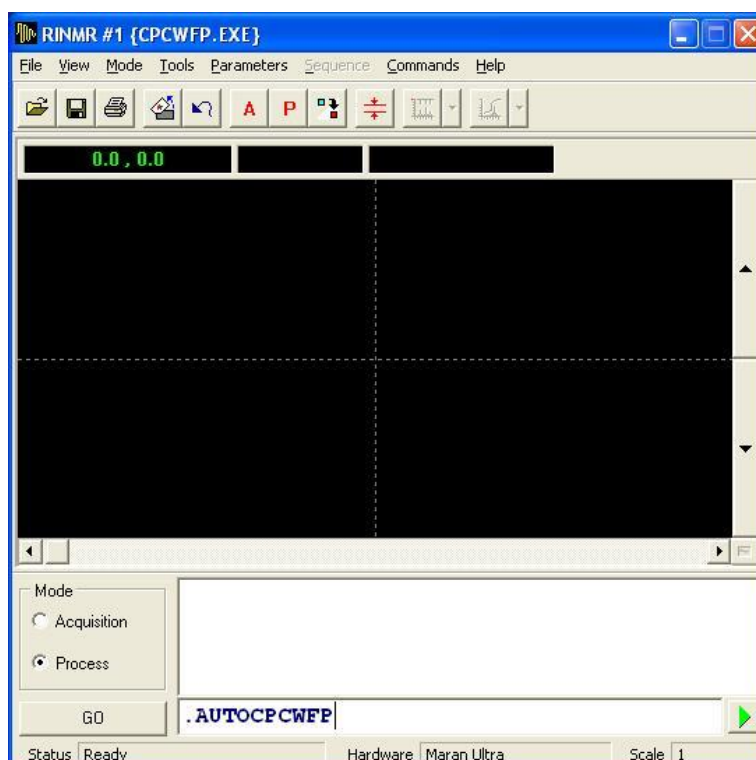


Figura 1D: Interface do software de controle do espectrômetro. O comando **.AutoCPCWFP** inicia o script salvo e compilado com sucesso.

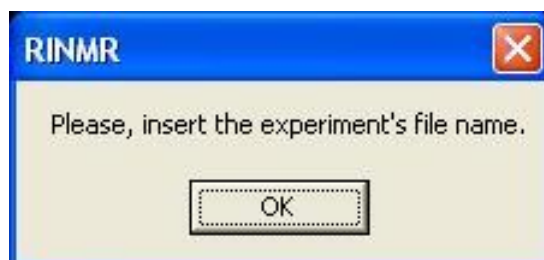


Figura 2D: Uma janela de diálogo solicitando o nome do experimento sendo conduzido é apresentada. Esse nome será utilizado pelo *script* para salvar um arquivo com as intensidades ou valores de constantes.

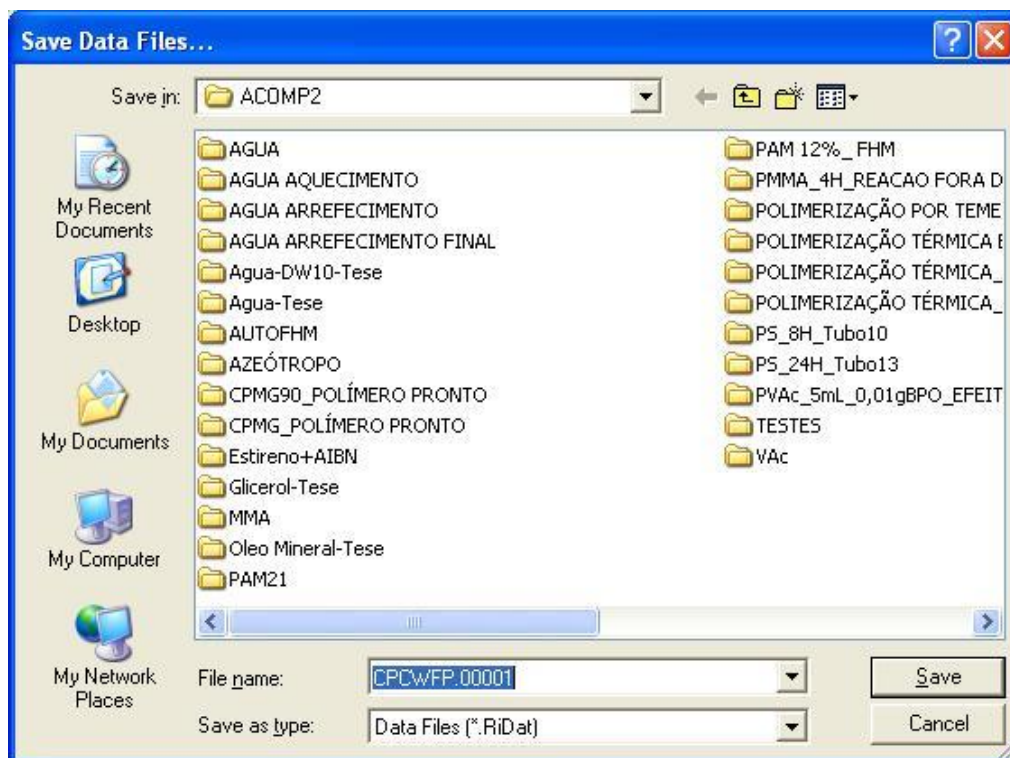
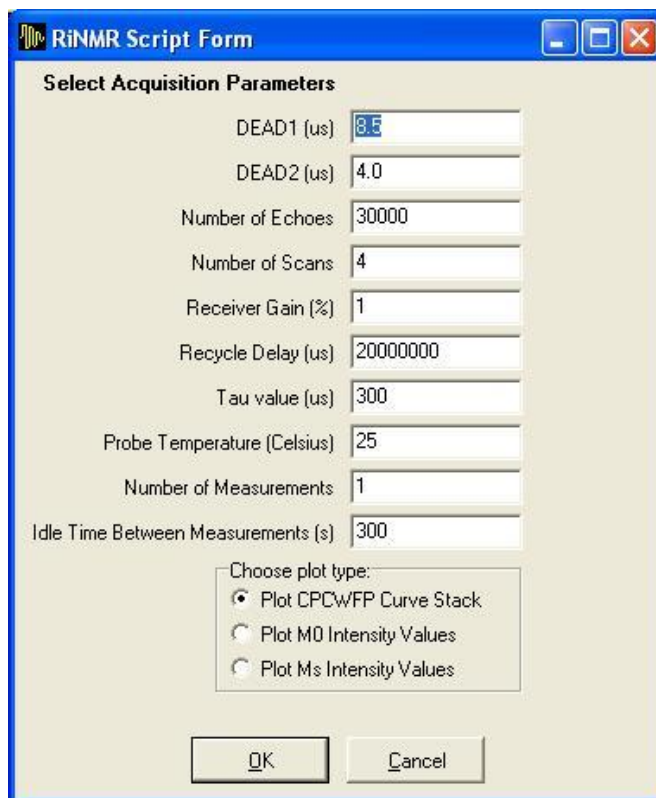


Figura 3D: Janela é aberta numa pasta que tenha sido inserida no código do *script*.



Figura 4D: Uma janela de diálogo solicita a inserção dos parâmetros do experimento que será conduzido.



The image shows a dialog box titled "RiNMR Script Form" with a blue header bar. Below the title bar, the text "Select Acquisition Parameters" is displayed. The dialog contains several input fields and a radio button group. The fields are: DEAD1 (us) with a value of 8.5, DEAD2 (us) with a value of 4.0, Number of Echoes with a value of 30000, Number of Scans with a value of 4, Receiver Gain (%) with a value of 1, Recycle Delay (us) with a value of 20000000, Tau value (us) with a value of 300, Probe Temperature (Celsius) with a value of 25, Number of Measurements with a value of 1, and Idle Time Between Measurements (s) with a value of 300. Below these fields is a section titled "Choose plot type:" with three radio buttons: "Plot CPCWFP Curve Stack" (which is selected), "Plot M0 Intensity Values", and "Plot Ms Intensity Values". At the bottom of the dialog are two buttons: "OK" and "Cancel".

Figura 5D: Janela de parâmetros de aquisição. Alguns parâmetros mudam dependendo do *script* executado. No exemplo, constam os parâmetros para um experimento de CP-CWFP.

Basicamente, os parâmetros “Number of Measurements” e “Idle Time Between Measurements (s)” são os responsáveis pela aquisição automatizada do sinal de RMN durante o monitoramento. O primeiro informa ao equipamento a quantidade de experimentos que deve ser efetuada; o segundo, o intervalo entre os experimentos. Qualquer combinação desses dois parâmetros pode ser efetuada.



Figura 6D: Janela de diálogo informando ao usuário que os ajustes de *offset* e duração de pulsos de RF começará. Essa seção do processo é relevante para futura correção do *offset* do equipamento para experimentos de CP-CWFP.

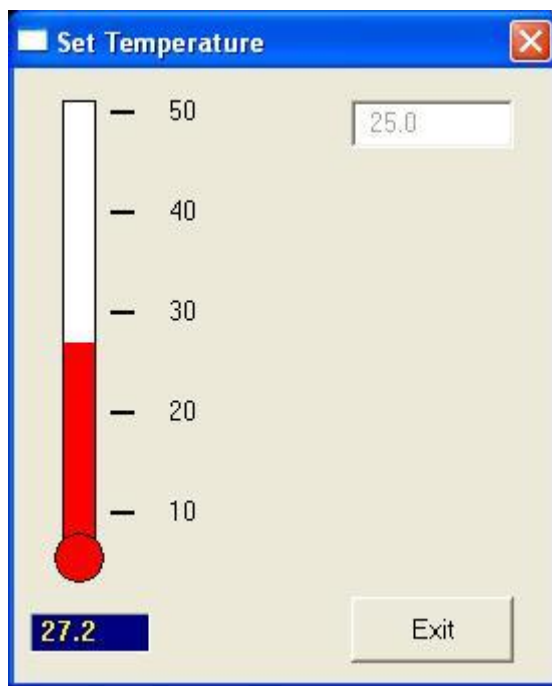


Figura 7D: Janela de ajuste de temperatura. Caso alguma temperatura diferente do valor padrão tenha sido selecionada para os experimentos, ela será automaticamente ajustada pelo equipamento.

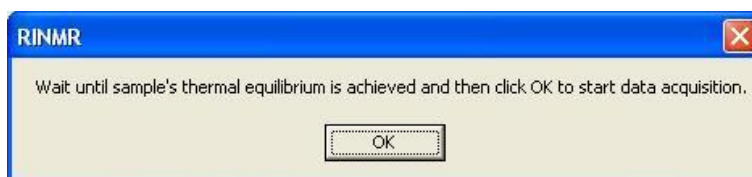


Figura 8D: Janela de diálogo solicitando ao usuário que aguarde até que a amostra alcance equilíbrio térmico antes de começar a aquisição dos sinais.

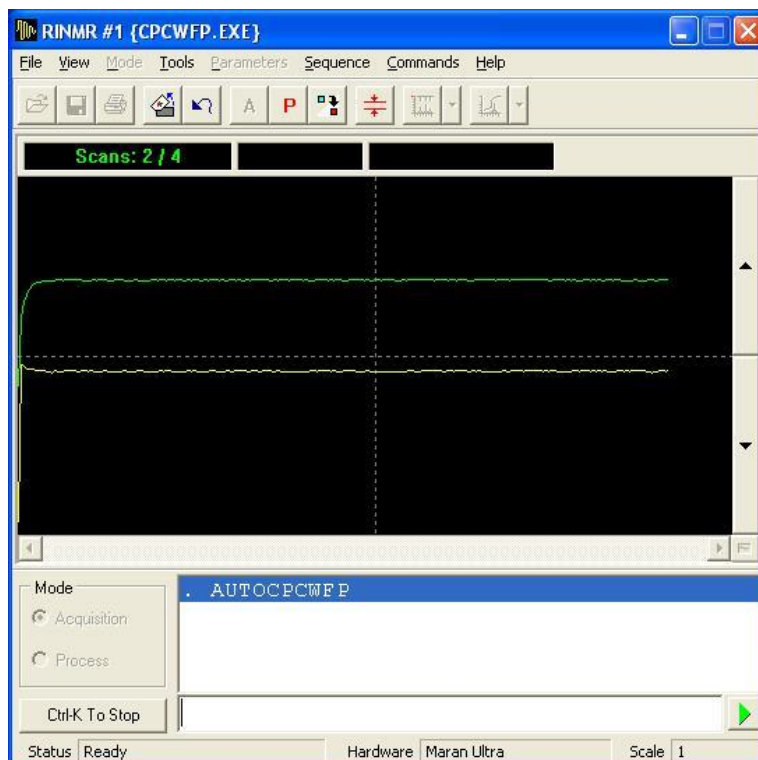


Figura 9D: Janela do software de controle do equipamento, executando a sequência CP-CWFP com os parâmetros informados pelo usuário.

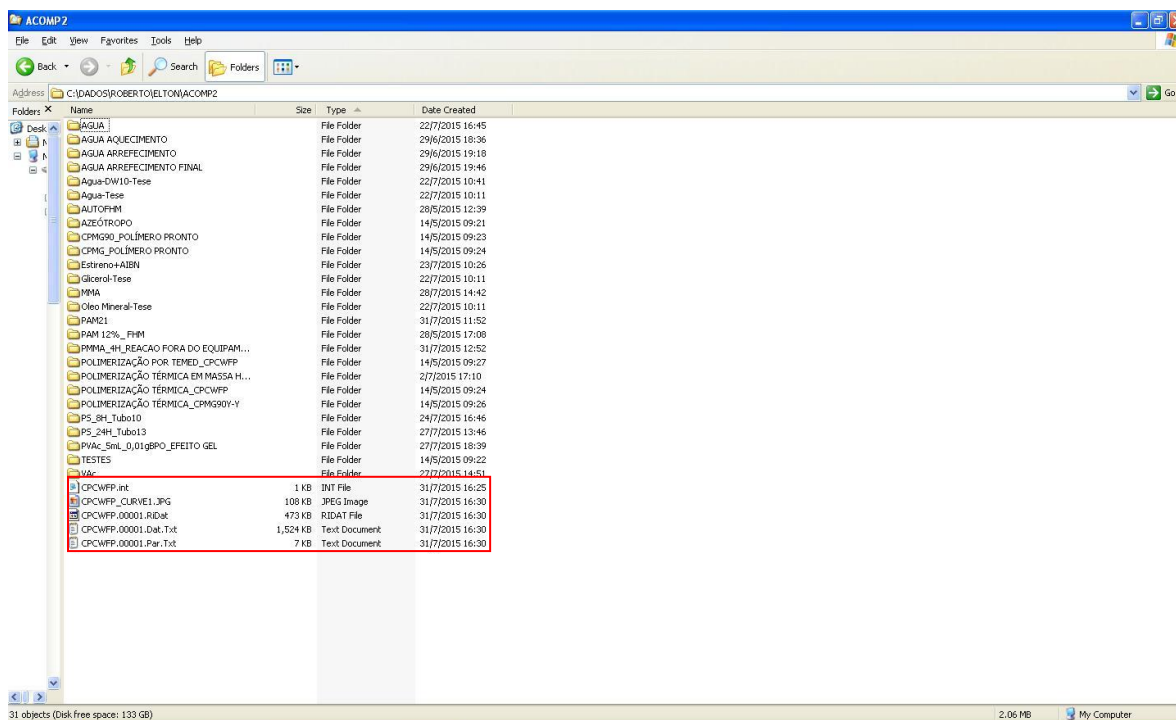


Figura 10D: Janela do Windows Explorer exibindo o que é armazenado ao fim de cada experimento, destacado pelo retângulo vermelho.

Ao fim de cada experimento solicitado pelo usuário, o *script* salva um arquivo contendo as intensidades ou constantes de todos os experimentos programados, uma figura com o sinal de RMN do experimento automaticamente capturada (Figura 11D) e os arquivos contendo cada ponto experimental analisado pelo aparelho durante um determinado experimento programado em “Number of Measurements” (Figura 12D).

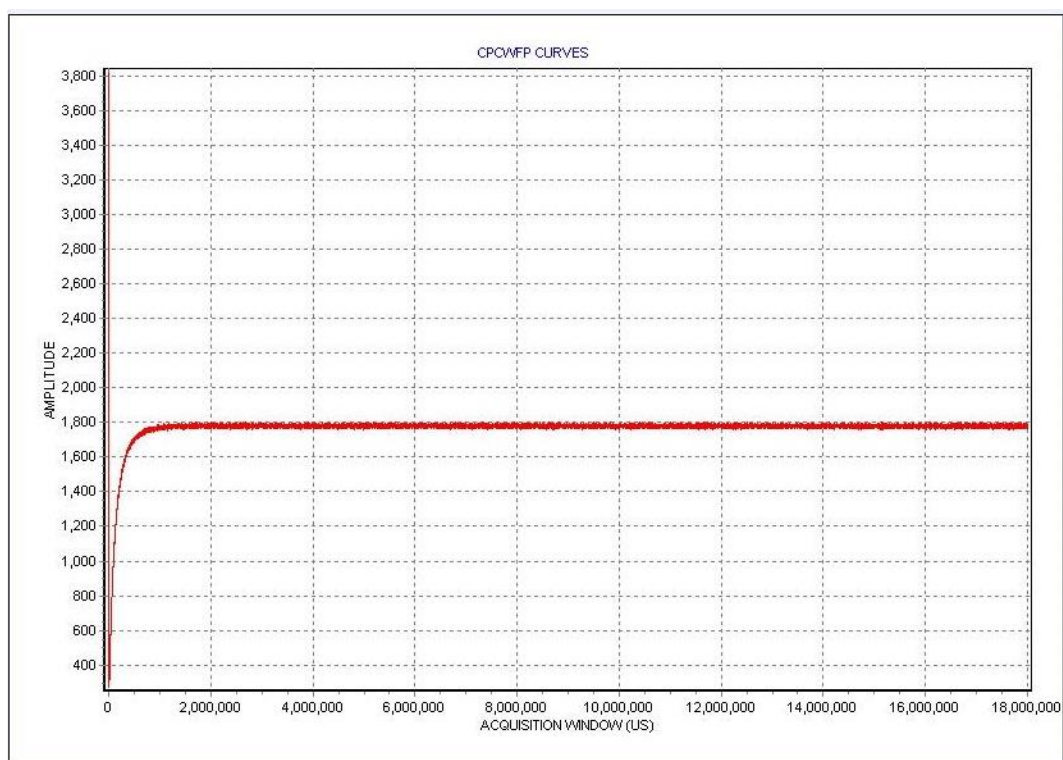


Figura 11D: Imagem capturada automaticamente pelo *script* mostrando o sinal de RMN de um experimento de CP-CWFP.

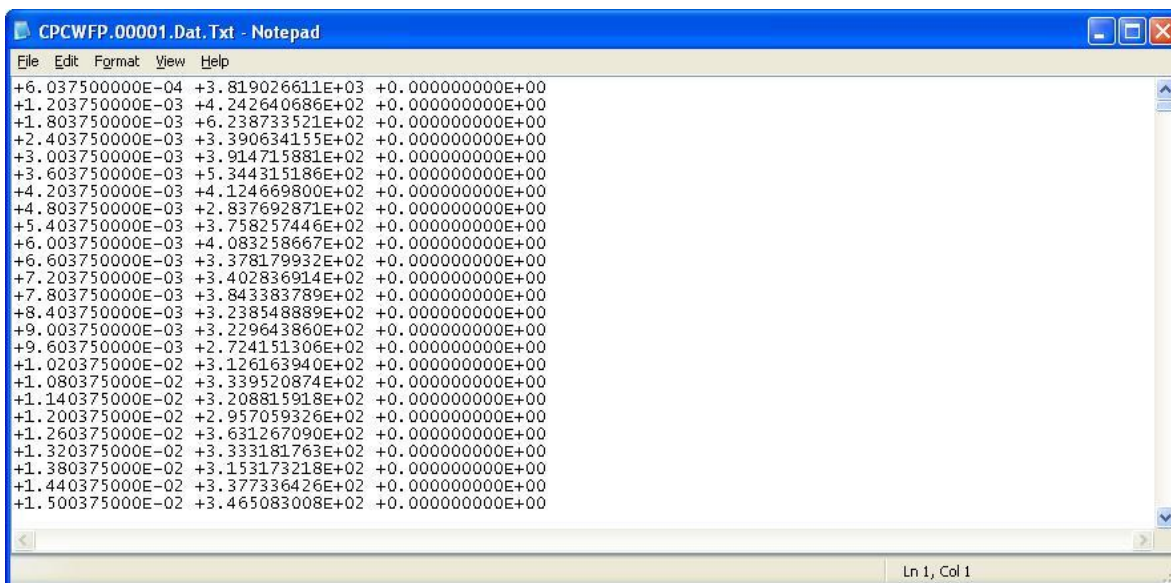


Figura 12D: Arquivo contendo as intensidades de um experimento de CP-CWFP.

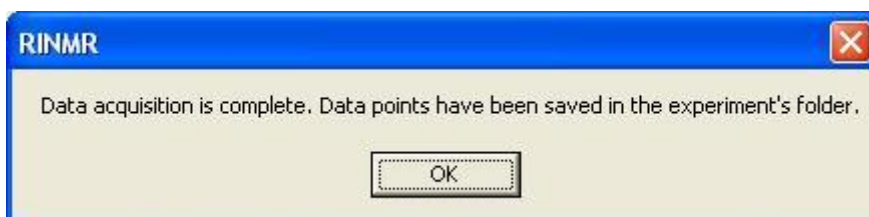


Figura 13D: Janela de diálogo informando que a aquisição dos dados se encerrou.

A janela de diálogo exibida na Figura 13D é apresentada no fim do último experimento programado pelo usuário no campo “Number of Measurements”. Além de salvar os dados relativos a cada experimento, o *script* retorna a temperatura da sonda para um valor programado e executa uma sub-rotina para ajustar automaticamente o *offset* do equipamento.

## APÊNDICE E – SCRIPT DE AUTOMAÇÃO DO EXPERIMENTO DE MQ

Código-fonte em Microsoft Visual Basic do *script* de automatização do experimento de Múltiplo Quantum, com as etapas de Duplo Quantum e Referência:

Option Explicit

Dim DataNameMQ ' Name of DQ data file

Dim DataNameREF ' Name of Ref data file

Sub Main()

Dim Tidq, Tndq, T0dq, ndq, cdq, Tiref, Tnref, T0ref, nref, cref

Dim Extdq, rdq, Extref, rref

Dim Current

Dim Sizedq, Sizeref

Dim MsBtn, msgtext

Dim fso, aout

Dim ns, rg, rd, temp, DS, DED1, DED2

If NoHardware Then ' Performs a hardware scanning to see if it is  
available and functional

ShowError("No hardware available")

Exit Sub

End If

Show("Please, inform DQ experiment name and then inform REF experiment name.")

DataNameMQ=GetDataName(1) ' Get name from command line; or prompt

If DataNameMQ="" Then ' Empty string if <Cancel> pressed



```
Exit Sub

End If

DataNameREF=GetDataName(1)      ' Get name from command line; or prompt

If DataNameREF="" Then          ' Empty string if <Cancel> pressed

    Exit Sub

End If

Set fso=CreateObject("Scripting.FileSystemObject") ' create a text file to store the
intensities

    Set aout = fso.CreateTextFile(DataNameMQ & ".int",true)

Set fso=CreateObject("Scripting.FileSystemObject") ' create a text file to store the
intensities

    Set aout = fso.CreateTextFile(DataNameREF & ".int",true)

Show("Please, select the data Acquisition Parameters.")

NMR.ClearAll

NMR.DialogText="Select Acquisition Parameters"

NMR.GeneralEdit "DE1", "DEAD1 (us)"

NMR.GeneralEdit "DE2", "DEAD2 (us)"

NMR.GeneralEdit "Scans", "Number of Scans"

NMR.GeneralEdit "DScns", "Number of Dummy Scans"

NMR.GeneralEdit "RG", "Receiver Gain (%)"

NMR.GeneralEdit "RD", "Recycle Delay (us)"

NMR.GeneralEdit "TEMP", "Probe Temperature (Celsius)"

NMR.GeneralEdit "Firstdq", "First DQ tau value (us)"
```

```
NMR.GeneralEdit "Lastdq", "Last DQ tau value (us)"  
NMR.GeneralEdit "Numbdq", "Number of DQ tau values"  
NMR.GeneralEdit "Firstref", "First REF tau value (us)"  
NMR.GeneralEdit "Lastref", "Last REF tau value (us)"  
NMR.GeneralEdit "Numbref", "Number of REF tau values"
```

```
NMR.SetEditValue "DE1", "8.5"  
NMR.SetEditValue "DE2", "4.0"  
NMR.SetEditValue "Scans", "16"  
NMR.SetEditValue "DScns", "4"  
NMR.SetEditValue "RG", "1"  
NMR.SetEditValue "RD", "2000000"  
NMR.SetEditValue "TEMP", "25"  
NMR.SetEditValue "Firstdq", "0"  
NMR.SetEditValue "Lastdq", "0"  
NMR.SetEditValue "Numbdq", "0"  
NMR.SetEditValue "Firstref", "0"  
NMR.SetEditValue "Lastref", "0"  
NMR.SetEditValue "Numbref", "0"
```

```
If nmr.showform = 1 Then
```

```
DED1=NMR.GetEditValue("DE1")
```

```
DED2=NMR.GetEditValue("DE2")
```

```
ns=NMR.GetEditValue("Scans")
DS=NMR.GetEditValue("DScns")
rg=NMR.GetEditValue("RG")
rd=NMR.GetEditvalue("RD")
temp=NMR.GetEditvalue("TEMP")
T0dq=NMR.GetEditvalue("Firstdq")
Tndq=NMR.GetEditvalue("Lastdq")
ndq=NMR.GetEditvalue("Numbdq")
T0ref=NMR.GetEditvalue("Firstref")
Tnref=NMR.GetEditvalue("Lastref")
nref=NMR.GetEditvalue("Numbref")
```

```
Else Exit Sub
```

```
End If
```

```
NMR.Execute("~AMODE")           ' Enters Acquisition mode
```

```
NMR.Execute("LOAD FID")
```

```
NMR.Execute("P90 7.5u")         ' Sets P90 to a medium value typical for the
spectrometer
```

```
NMR.Execute("DW 1.0u")
```

```
NMR.Execute("SI 1024")
```

```
NMR.Execute("NS 4")
```

```
NMR.Execute("RG 1.0")
```

```
NMR.Execute("RD 1000000")
```

NMR.Execute("VT " & temp)

Show("Wait until sample's thermal equilibrium is achieved and then click OK to start data acquisition.")

DOAUTOO1

NMR.Execute("~AMODE") ' Enters Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD MQK")

NMR.Execute("DEAD1 " & DED1) ' Inputs the parameters informed by the user

NMR.Execute("DEAD2 " & DED2)

NMR.Execute("NS " & ns)

NMR.Execute("DS " & DS)

NMR.Execute("RG " & rg)

NMR.Execute("RD " & rd)

NMR.Execute("FW 1000000")

NMR.Execute("SI 1024")

NMR.Execute("DW 0.5")

NMR.Execute("D2 3")

NMR.Execute("D3 10")

NMR.Execute("C1 2")

NMR.Execute("C2 2")

NMR.Execute("PH1 010010232232010010232232121121303303121121303303")

NMR.Execute("PH2 0202131320203131") ' WARNING: This cycling steps refers to DQ build up

NMR.Execute("PH3 121121303303121121303303121121303303121121303303")

```
NMR.Execute("PH4 0000111122223333")

NMR.Execute("PH5 0213021302130213")

NMR.Execute("~PMODE")          ' Switch to Process mode and
NMR.Execute("XY QUIT")        ' Start XY display

NMR.Execute("XY")

NMR.Execute("XY TITLE MQ Measurement")

NMR.Execute("XY XTITLE DQ Evolution Time (us)")

NMR.Execute("XY YTITLE MQ Intensity")

NMR.Execute("XY SERIES ADD LINE")

NMR.Execute("~AMODE")          ' Enters Acquisition mode

NMR.Execute("LOAD MQK")

For rdq=1 to ndq

Tidq=exp((log(T0dq)*(ndq-1-cdq)+log(Tndq)*cdq)/(ndq-1))

NMR.Execute("~AMODE")          ' Go to Acquisition Mode and
NMR.Execute("D1 " & Tidq)      ' set D1

NMR.StatusMessage("D1 = " & Tidq)

NMR.Go                          ' Get data, rotate and

NMR.Execute("WR " & DataNameMQ & "." & rdq & " Y") ' save raw data

NMR.Execute("MAG")

NMR.Execute("SIZE")            ' Get size of the signal and update XY

Sizedq=NMR.ReturnValue

NMR.Execute("XY DATA " & Tidq & Sizedq)
```

```
aout.WriteLine(Tidq & Sizedq)

cdq=cdq+1

Extdq=1

Next

NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "DQ Experiment")

NMR.Execute("~PMODE")

NMR.Execute("XY QUIT")

NMR.Execute("~PMODE")

NMR.Execute("XY")

NMR.Execute("XY TITLE MQ Measurement")

NMR.Execute("XY XTITLE REF Evolution Time (us)")

NMR.Execute("XY YTITLE MQ Intensity")

NMR.Execute("XY SERIES ADD LINE")

NMR.Execute("~AMODE")

NMR.Execute("PH2 0000111122223333")

For rref=1 to nref

Tiref=exp((log(T0ref)*(nref-1-cref)+log(Tnref)*cref)/(nref-1))

NMR.Execute("~AMODE")          ' Go to Acquisition Mode and

NMR.Execute("D1 " & Tiref)    ' set D1

NMR.StatusMessage("D1 = " & Tiref)

NMR.Go                        ' Get data, rotate and

NMR.Execute("WR " & DataNameREF & "." & rref & " Y") ' save raw data
```

```
NMR.Execute("MAG")  
  
NMR.Execute("SIZE")      ' Get size of the signal and update XY  
  
Sizeref=NMR.ReturnValue  
  
NMR.Execute("XY DATA " & Teref & Sizeref)  
  
aout.WriteLine(Teref & Sizeref)  
  
cref=cref+1  
  
Extref=1  
  
Next  
  
NMR.Execute("XY SAVE C:\DADOS\" & "REF Experiment")  
  
NMR.Execute("XY QUIT")  
  
aout.Close  
  
Show("Data acquisition is complete. Data was saved in the experiment's folder.")  
  
End Sub
```