

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**ANÁLISE DE MISTURA DE COMPONENTES
DE ÓLEO DECANTADO POR MEIO DE DOSY/RMN
AUXILIADA POR MATRIZES**

VITOR DOS SANTOS ALMEIDA

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANÁLISE DE MISTURA DE COMPONENTES
DE ÓLEO DECANTADO POR MEIO DE DOSY/RMN
AUXILIADA POR MATRIZES

VITOR DOS SANTOS ALMEIDA

Sob a Orientação do Professor
Dr. Victor Marcos Rumjanek

e Co-orientação do Major
Dr. Alexandre Taschetto De Castro

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Orgânica.

Seropédica, RJ
Abril, 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

VITOR DOS SANTOS ALMEIDA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Química Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15/04/2016

Prof. Dr. Victor M. Rumjanek – NCDTC-CTEx
(Orientador)

Dr^a. Naira Machado da Silva Ruiz – PUC-RJ

Dr. Cleber Bomfim Barreto Jr. – IFRJ

*Àquele que é o Autor, Senhor e Grande
amor de toda minha vida, Criador de tudo e
todos, A própria sabedoria, O que chama as
estrelas pelo nome, Regente de todo universo,
Princípio, meio e fim, Alfa e Omega, Raiz de
Jessé, Resplandecente Estrela da manhã, Ancião
de dias, Príncipe do céu, Deus dos deuses,
Senhor dos senhores, Mestre dos mestres e
Doutor dos doutores. Ao meu melhor amigo
Jesus.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus por toda fidelidade, cuidados e bênçãos a mim dispensados. Mais uma etapa conclui em minha vida e mais uma vez vejo sua boa mão em tudo.

À minha esposa, Jesana Almeida, por toda dedicação, paciência e amor. Nesses dois anos de mestrado nós casamos, construímos nossa casa, e agora estamos terminando de mãos dadas esse mestrado. Te amo vida minha, você é a minha maior promessa.

Ao meu orientador, ex-chefe, professor, pai científico e amigo Dr. Victor M. Rumjanek. Sua paciência, humildade, respeito e amizade ao longo desses dois anos só me mostraram o quão certo eu estava quando lhe fiz o convite para esta orientação.

Ao meu primeiro professor de prática em laboratório de RMN e meu amigo de trabalho, o técnico da UFRRJ Maurício Lemos Mattos.

Aos doutores que compõem a banca de avaliação desta dissertação, por terem aceitado ao convite.

À minha instituição UFRRJ, ao DEQUIM e todos os amigos de departamento, em especial aos amigos Waleska, Andressa, Anderson, Aline e Frances.

Ao meu amigo, padrinho e irmão Fred.

À professora Dr. Rosane Nora, ao professor Dr. Mário Geraldo e ao professor Dr. Raimundo Braz.

Ao meu co-orientador Maj. Dr. Alexandre Taschetto de Castro e ao NCDTC-CTEx.

À minha igreja Assembleia de Deus em Campo Lindo – Seropédica – Rj, em especial aos meus pastores Rinaldo Dias e Simone Chaves.

A todos os jovens da UMADCL e aos meus líderes e padrinhos de casamento Marcelo e Maira.

A todos os meus familiares (primos, tios, avós, cunhados, sogros) e a todos os meus amigos (de perto, de longe, de agora, de sempre).

Aos meus irmãos Vinícius Almeida e Márcia Helena. Eu amo muito vocês.

Ao meu pai e à minha mãe, que sempre me incentivaram e acreditaram em mim. Lembro-me, quando ainda eu era apenas uma criança, o meu pai me dizendo: Vitor, você tem que estudar para ser um doutor na vida. Hoje, graças a todo o esforço que eles sempre fizeram, posso responder: Estou quase lá pai! Vocês são os melhores pais que eu poderia ter tido, meus amores, meus exemplos, meus amigos Valdemir Almeida e Roseni Almeida.

Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria
como do conhecimento de Deus! Quão
insondáveis são os Seus juízos, e quão
inescrutáveis são, os Seus caminhos! Quem, pois,
conheceu a mente do Senhor? Ou quem foi o Seu
conselheiro? Ou quem primeiro deu a Ele para
que lhe venha a ser restituído? Porque dEle, por
Ele, e para Ele são todas as coisas. A Ele, pois, a
Glória eternamente. Amém!

RESUMO

ALMEIDA, Vitor dos Santos. **Análise de mistura de componentes de óleo decantado por meio de DOSY/RMN auxiliada por matrizes**. 123p Dissertação (Mestre em Ciência, Área de Concentração em Química Orgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Um grande desafio, muitas das vezes até comum nos laboratórios, é a análise de misturas. Os métodos convencionais em sua maioria exigem um tratamento prévio das misturas, o que demanda tempo, além de interferir diretamente no equilíbrio do sistema. Hoje em dia, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear pode ser usada na análise de misturas medindo-se o coeficiente de difusão dos componentes da mistura, permitindo a obtenção dos espectros de cada componente individualmente por meio de um experimento rápido que não interfere na mistura em si. O experimento mais comum é o DOSY, do inglês Espectroscopia de Difusão Ordenada. Piches, em geral, são produtos que são empregados como matérias-primas na produção de uma variedade de materiais de carbono, tais como: anodos de carbono para produção de alumínio, eletrodos de grafite para a indústria siderúrgica e fibras de carbono. Piches obtidos a partir do alcatrão da hulha, resíduo da produção de coque metalúrgico, são os tradicionalmente mais usados, mas apresentam alto potencial carcinogênico e tem demanda decrescente em função de novas tecnologias empregadas nas coquearias. Piches de petróleo, produzidos a partir de óleos decantados, podem potencialmente constituir uma alternativa mais segura e com maior disponibilidade. O óleo decantado é uma fração pesada obtida nas unidades de craqueamento catalítico fluido no refino de petróleo, e o controle de seu processamento é dificultado pela complexidade de sua composição, que inclui compostos parafínicos, homoaromáticos e heteroaromáticos. O presente trabalho se propõe a investigar a análise por RMN de uma mistura de padrões de substâncias representativas dos tipos de compostos presentes no óleo decantado. Assim, foram escolhidos padrões de Tetracosano, Fenantreno, 9-metil Antraceno, Pireno, Carbazol, 9-metil Carbazol, Dibenzotiofeno, Dibenzofurano, Hexadecano, 1-metil Naftaleno, Tiofeno, Tetrahidrofurano. Todos os experimentos foram realizados no laboratório de RMN do PPGQ-UFRRJ a 20°C com o espectrômetro de RMN de 500 MHz Bruker Avance III, equipado com sonda BBO, gradiente no eixo z. Para auxiliar na separação dos componentes da mistura foram usados o polímero poli-(etilenoglicol), poli-(vinilpirrolidona), poli-(dimetilsiloxano), poli-(metacrilato de butila) e poli-(acetato de vinila), além do reagente de deslocamento $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Os resultados obtidos a partir dos experimentos de DOSY-INEPT mostraram que o polímero PMAB foi a matriz que mais auxiliou na separação dos componentes da mistura em questão no presente trabalho, sendo seguido pelas matrizes PAV, PEG e PVP, que também apresentaram resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Coeficiente de difusão, DOSY-INEPT, RMN.

ABSTRACT

ALMEIDA, Vitor dos Santos. **Analysis mixture of decanted oil components by matrix assisted DOSY/NMR**. 123p Dissertation (Master in Science, Concentration area in Organic Chemistry). Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

The analysis of mixtures is a common place challenge in the laboratory. Conventional methods demand a previous treatment which may be time consuming. At present, Nuclear Magnetic Resonance may be employed for the analysis of mixtures by using the DOSY (diffusion ordered spectroscopy) technique, whereby the different components of a mixture are separated by their diffusion coefficients. Pitches, in general, are products which are employed as starting material for the production of a variety of carbon materials, such as anodes for the production of aluminum, graphite electrodes for the steel industry, and carbon fibers. Pitches obtained from coal tar, itself a residue in the production of coke, are the most traditionally used. However, it is a carcinogen and therefore has had its use greatly diminished. Petroleum pitches, which are produced from decanted oil, may be a safer and less expensive alternative. The decanted oil is a heavy fraction obtained from catalytic cracking of petroleum. The difficulties in controlling its processing are derived from its complex composition, which includes paraffins, aromatic and heteroaromatic compounds. The present work investigates the analysis by NMR-DOSY of a mixture of model compounds present in decanted oil. Thus, a mixture of Tetracosane, Phenanthrene, 9-Methylanthracene, Pyrene, Carbazole, 9-methyl Carbazol, Dibenzothiophene, Dibenzofuran, Hexadecane, 1-Methylnaphthalene, Thiophene, Tetrahydrofuran was analyzed by NMR with an Avance III 500 MHz NMR spectrometer equipped with a BBO probe with a gradient on z-axis, at 20°C. To help in the separation by diffusion, the following polymers were used: poly-(ethyleneglycol), poly-(vinylpyrrolidone), poly-(dimethylsiloxan), poly-(butylmethacrylate) e poly-(vinylacetate). The shift reagent $\text{Eu}(\text{fod})_3$ was also employed. The results from DOSY-INEPT experiments show that poly-(butylmethacrylate) is the matrix which afforded the best separation of the different components of the mixture, followed by poly-(vinylacetate), poly-(ethyleneglycol) and finally, poly-(vinylpyrrolidone), which showed satisfactory results.

Key words: Diffusion Coefficient, DOSY-INEPT, NMR.

LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

AOT	1,4-bis(2-etilexil) sulfossuccinato de sdio
BBO	<i>Broad Band Observe</i>
B_0	campo magnético externo
$CDCl_3$	clorofrmio- <i>d</i>
CG	Cromatografia Gasosa
CL	Cromatografia Líquida
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
D	Coefficiente de Difusão
Δ	tempo de difusão
δ	tempo de durao do pulso de gradiente
DEPTQ	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer with retention of Quaternaries</i>
DOSY	<i>Diffusion-Ordered Spectroscopy</i>
DTAB	brometo de dodeciltrimetilamonio
FID	<i>Free Induction Decay</i>
FT	transformada de Fourier
g	força do gradiente
HR-DOSY	<i>High Resolution DOSY</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i>
INEPT	<i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i>
K_B	constante de Boltzmann
LED	<i>Longitudinal Eddy current Delay</i>
MAD	<i>Matrix Assisted DOSY</i>
MHz	megahertz
η	viscosidade
NCDTC-CTEx	Núcleo de Competncia de Desenvolvimento de Tecnologia de Carbono do Centro Tecnológico do Exrcito brasileiro
NOE	<i>Nuclear Overhauser Effect</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
PAV	poli-(acetato de vinila)
PDMS	poli-(dimetilsiloxano)

PEG	poli-(etilenoglicol)
PFM	<i>Pulsed Field Gradient</i>
PFMSE	<i>Pulsed Field Gradient Spin Echo</i>
PFMSTE	<i>Pulsed Field Gradient Stimulated-Echo</i>
PFMSTE-BPLED	<i>Pulsed Field Gradient Stimulated-Echo Bipolar Longitudinal Eddy current Delay</i>
PFMSTE-LED	<i>Pulsed Field Gradient Stimulated-Echo Longitudinal Eddy current Delay</i>
ppm	partes por milhão
PM	Peso Molecular
PMAB	poli-(metacrilato de butila)
PPGQ-UFRRJ	Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
PVP	poli-(vinilpirrolidona)
RF	Radiofrequência
R_H	raio hidrodinâmico da espécie
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SDS	dodecil sulfato de sódio
T	temperatura
T	tempo τ
T_1	relaxação longitudinal
T_2	relaxação transversal
TMS	tetrametilsilano
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
USA	<i>United States of America</i>
Z_{rms}	<i>root mean square</i>

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO	1
2) OBJETIVOS	3
3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
4) PARTE EXPERIMENTAL	21
4.1) MATERIAIS E REAGENTES.....	21
4.2) PREPARO DE AMOSTRAS.....	24
4.3) DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA	24
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1) DOSY ¹ H	27
5.2) DOSY-INEPT	29
5.3) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(ETILENOGLICOL) (PEG).....	39
5.4) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(VINILPIRROLIDONA) (PVP)	57
5.5) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(DIMETILSILOXANO) (PDMS).....	63
5.6) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(METACRILATO DE BUTILA) (PMAB).....	69
5.7) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(ACETATO DE VINILA) (PAV).....	75
5.8) COMPARAÇÃO ENTRE AS MATRIZES POLIMÉRICAS.....	81
5.9) DOSY-INEPT DA MISTURA COM Eu(fod) ₃	97
5.10) DOSY-INEPT DA MISTURA COM PEG E PAV	103
5.11) DOSY-INEPT DA MISTURA COM PEG E PMAB.....	108
5.12) DOSY-INEPT DA MISTURA COM PEG E PVP.....	113
6) CONCLUSÕES.....	119
7) REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1) INTRODUÇÃO

Piches são produtos ricos em carbono que são empregados como matérias-primas na produção de uma variedade de materiais, tais como: anodos de carbono para produção de alumínio, eletrodos de grafite para a indústria siderúrgica e fibras de carbono.

Piches obtidos a partir do alcatrão da hulha, resíduo da produção de coque metalúrgico, são os tradicionalmente mais usados, mas apresentam alto potencial carcinogênico e tem uso decrescente em função de novas tecnologias empregadas nas coquearias e legislação ambiental mais rigorosa. Piches de petróleo, produzidos a partir de óleos decantados, podem potencialmente constituir uma alternativa mais segura e com maior disponibilidade e conseqüentemente por um preço bem menor.

O óleo decantado é uma fração pesada obtida nas unidades de craqueamento catalítico fluido no refino de petróleo, e o controle de seu processamento é dificultado pela complexidade de sua composição, que inclui compostos parafínicos, homoaromáticos e heteroaromáticos.

Como o piche possui uma composição extremamente complexa e de difícil análise, o presente trabalho se propõe a investigar análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de padrões de substâncias representativas dos tipos de compostos presentes no óleo decantado.

Um grande desafio, muitas das vezes até comum nos laboratórios, é a análise de misturas. Os métodos convencionais em sua maioria exigem um tratamento prévio das misturas, o que demanda tempo, além de interferir diretamente no equilíbrio do sistema.

Uma vez que um espectro de RMN de uma mistura pode ser muito complexo, a simples execução de um experimento rotineiro, por exemplo, a aquisição de um espectro de hidrogênio, demandaria uma etapa anterior de purificação. (KAVAKKA; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2009).

Desta forma, a deficiência da RMN na análise de certas misturas permitiu o desenvolvimento de uma técnica hifenada: Cromatografia Líquida – Ressonância Magnética Nuclear (CL-RMN). Infelizmente, o grande problema é a aparelhagem que esta técnica demanda, não sendo comumente disponíveis nos laboratórios, além dos altos custos e difícil programação de uma simples análise (ALBERT, 2002).

Como uma alternativa, um tipo de CL-RMN pode ser obtido sem uma separação física real dos compostos. Hoje em dia, a técnica de RMN pode ser usada na análise de misturas medindo-se o coeficiente de difusão dos componentes da mistura, permitindo a obtenção dos espectros de cada componente individualmente por meio de um experimento rápido que não interfere na mistura em si. O experimento mais comum é o DOSY, do inglês espectroscopia de difusão ordenada (MORRIS; JOHNSON, 1992).

A técnica de DOSY consiste em uma coleção de espectros de RMN nos quais os sinais de cada molécula presente numa mistura são atenuados de acordo com o seu coeficiente de difusão translacional. Isso é possível graças à aplicação de um gradiente de campo durante o experimento de RMN que rotula os spins nucleares ao longo da direção em que o gradiente foi aplicado, geralmente ao longo do eixo z, e também, o uso de certas sequências baseadas em ecos de spins (JOHNSON JR., 1999).

Uma vez que o valor do coeficiente de difusão é relacionado ao tamanho das moléculas em solução, essa técnica é baseada no tamanho molecular, o que mostra muita similaridade a cromatografia de exclusão por tamanho. Por essa razão, essa técnica é descrita como “Cromatografia *in-tube*” ou “Cromatografia por RMN”, por permitir a separação virtual das espécies presentes na mistura (NOVOA-CARBALLAL *et al.*, 2011).

Devido à sobreposição de sinais nos espectros de RMN ^1H , algumas alternativas surgiram com os experimentos heteronucleares DOSY-INEPT, DOSY-DEPTQ e o uso de técnicas combinadas que geram espectros em três dimensões como DOSY-HSQC e DOSY-COSY. Além disso, foi também introduzido o uso de agentes de complexação, polímeros, surfactantes e fases estacionárias usadas na cromatografia, com o intuito de aumentar a capacidade de separação dos sinais dos componentes de misturas nos espectros de DOSY (NOVOA-CARBALLAL *et al.*, 2011).

2) OBJETIVOS

- Analisar, por RMN, mistura de compostos presentes em óleo decantado que dá origem aos componentes do piche, determinando o coeficiente de difusão de cada componente fazendo uso da técnica de espectroscopia de difusão ordenada, DOSY.
- Determinar as melhores condições para análise a partir do estudo prévio da mistura de padrões de substâncias que compõem o óleo decantado.
- Pesquisar um polímero que funcione como uma matriz ideal capaz de auxiliar a técnica de DOSY na separação dos componentes da mistura a ser analisada.

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A autodifusão, ou simplesmente difusão (**Figura 1**), consiste no movimento translacional aleatório (browniano) de um conjunto de moléculas (ou íons) devido à energia térmica do sistema (NOVOA-CARBALLAL *et al.*, 2011).

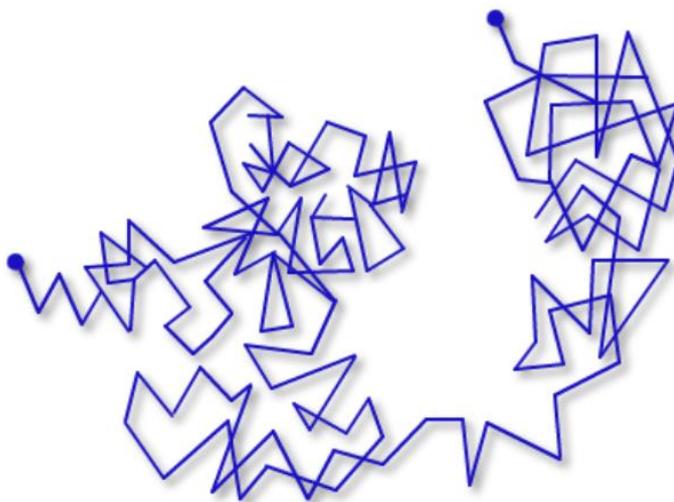


Figura 1 – Movimento Browniano de uma partícula (POGGETTO, 2015).

O quadrado da média da distância percorrida, Z_{rms} (do inglês, *root mean square*), por um conjunto de moléculas em uma única direção num determinado intervalo de tempo (t) é relacionado com o Coeficiente de Difusão, D ($m^2 s^{-1}$), de acordo com a equação a seguir (ANTALEK, 2002).

$$Z_{rms} = (2Dt)^{1/2} \quad \text{[Equação 1]}$$

Geralmente os valores de coeficiente de difusão em fase líquida, em temperaturas moderadas (25 – 30 °C), vão desde $10^{-12} m^2s^{-1}$ (para polímeros com alto peso molecular) até $10^{-9} m^2s^{-1}$ (para moléculas pequenas em soluções pouco viscosas) (SOUZA, 2002).

Grande parte do interesse sobre difusão advém da conexão entre coeficiente de difusão e tamanho molecular. O coeficiente de difusão de uma partícula esférica pode ser relacionado ao raio hidrodinâmico da mesma, através da equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad [\text{Equação 2}]$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade do meio e r_H é o raio hidrodinâmico da espécie. Desta forma, o coeficiente de difusão vai variar de acordo com as propriedades estruturais de uma espécie molecular, tais como: tamanho, forma, peso molecular, carga, etc. Além dos fenômenos de ligação, agregação, concentração, interações moleculares, solvente e temperatura que também influenciam no coeficiente de difusão (COHEN; AVRAM; FRISH, 2005; NOVOA-CARBALLAL *et al.*, 2011).

Diversos métodos podem ser empregados, quando se deseja determinar o coeficiente de difusão de uma determinada molécula em fase líquida. Segundo Souza e seus colaboradores, os principais métodos são: cela de diafragma (EASTEAL, 1990), métodos ótico (interferômetros) (PADUANO *et al.*, 1990), dispersão de Taylor (LOH, 1997; TAYLOR, 1953), injeção em Fluxo (FIA) (ZOU; LIU; WANG, 1997), espalhamento de luz (FORRESTER; GUDMUNDTSEN; JOHNSON, 1955) e ressonância magnética nuclear (RMN) (STEJSKAL; TANNER, 1965; STILBS, 1987). Dentre os métodos citados, apenas a técnica de RMN não necessita do estabelecimento de um gradiente de concentração no sistema (SOUZA, A. A. *et al.*, 2009).

Algumas características conferem certa vantagem à espectroscopia de RMN na determinação de coeficientes de difusão frente às outras técnicas mencionadas anteriormente. Dentre essas características podem ser destacadas a preservação da integridade da amostra, o tempo de análise relativamente curto e a possibilidade de aplicação a uma grande variedade de substâncias, desde que, estas apresentem núcleos observáveis por RMN.

Em seu trabalho pioneiro intitulado Ecos de Spin, o físico norte americano Erwin L. Hahn, em 1950, investigou qual seria o efeito da aplicação de dois pulsos de radiofrequência (RF) espaçados por um intervalo de tempo de precessão livre (HAHN, 1950). A partir daí, o fenômeno da difusão passou a ser estudado por RMN monitorando a amplitude dos ecos sob a ação de um campo magnético externo (B_0) não homogêneo.

O eco de spin de Hahn foi o primeiro experimento de RMN com mais de um pulso aplicado, sendo considerado o precursor de muitos experimentos usados atualmente (SOUZA, A. A. *et al.*, 2009). A literatura também atribui o mesmo nome, eco de spin de Hahn, à sequência de eco de spin proposta por Carr e Purcell em 1954 (**Figura 2**). Tais pesquisadores propuseram uma conveniente variação, por ser conceitualmente mais simples, mudando o segundo pulso aplicado de 90° para 180° (CARR; PURCELL, 1954).

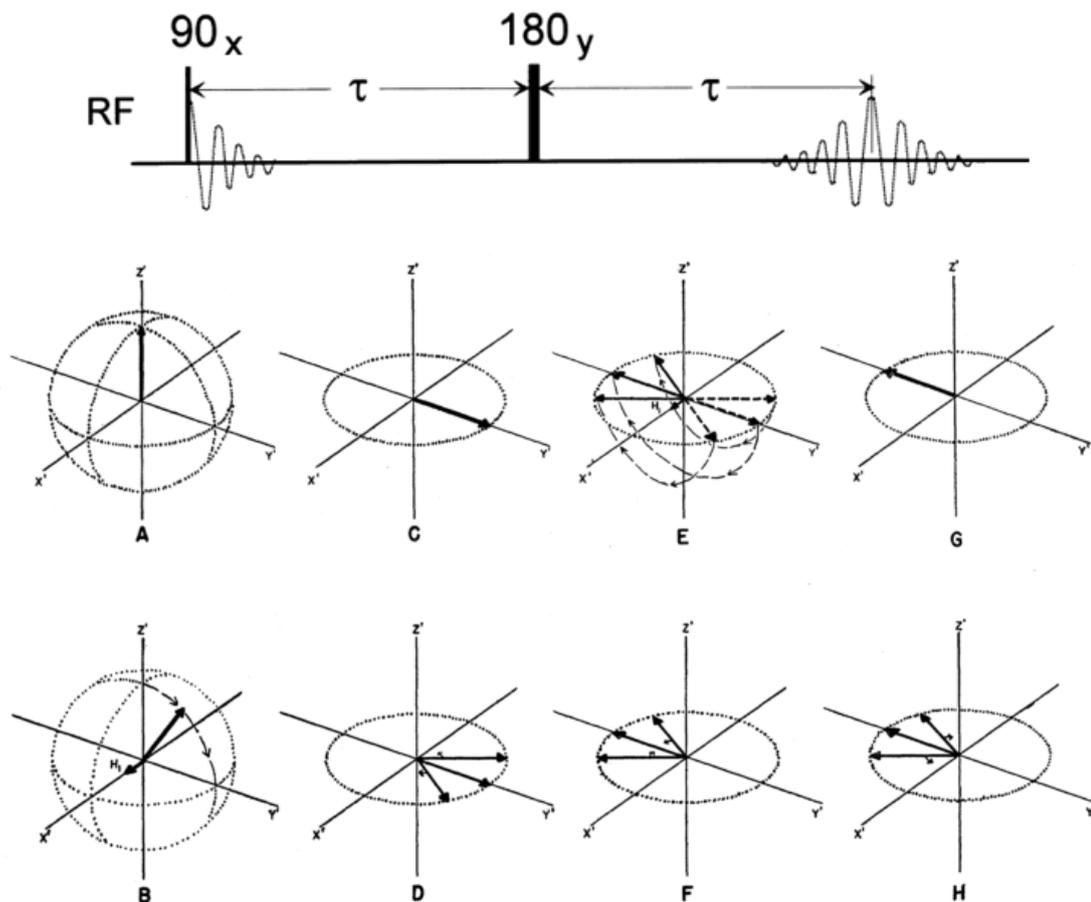


Figura 2 – Sequencia de Eco de Spin (SE) de Carr-Purcell, frequentemente chamada de Eco de Hahn, e a representação do vetor da magnetização resultante. Adaptado das referencias (CARR; PURCELL, 1954; JOHNSON JR., 1999).

Em 1965, Stejskal e Tanner, no lugar de campos magnéticos externos não homogêneos, passaram a aplicar pulsos de gradiente de campo para medir o efeito da difusão na intensidade do eco (STEJSKAL; TANNER, 1965). Essa metodologia, tendo como base o eco de spin de Hahn, ficou conhecida como Eco de spin com gradiente de campo pulsado (*Pulsed Field Gradient Spin Echo – PFGSE*), sendo considerada a precursora e a mais prática das sequencias usadas para medir coeficientes de difusão com gradiente de campo pulsado (**Figura 3**) (COHEN; AVRAM; FRISH, 2005).

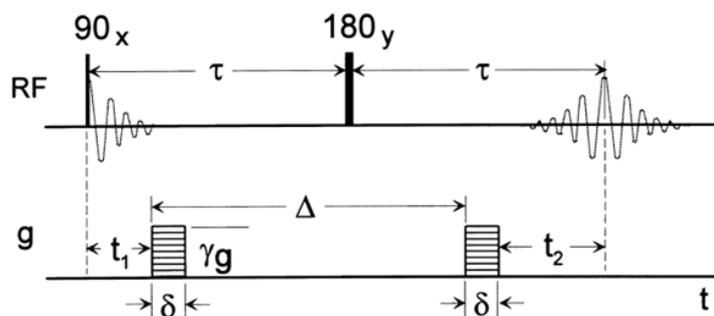


Figura 3 – Sequencia de Eco de Spin com gradiente de campo pulsado (PFGSE) descrita por Stejkal-Tanner em 1995 (JOHNSON JR., 1999).

Aplicando-se um pulso de RF de 90°_x , a magnetização resultante é transferida para o plano xy . Quando o primeiro pulso de gradiente é aplicado, os spins terão suas posições codificadas ao longo do eixo z (paralelo a B_0) por um ângulo de defasagem, devido ao campo magnético linearmente dependente da posição em z produzido pelo pulso de gradiente. Em um tempo T após o pulso de 90°_x , um pulso de 180°_y é aplicado invertendo a fase da magnetização. O segundo pulso de gradiente de polaridade inversa é então aplicado, decodificando o sinal ao reorientar a magnetização.

Duas situações podem ocorrer durante um experimento PFGSE. A primeira delas é quando não há difusão. Neste caso, desconsiderando a relaxação por T_2 (relaxação transversal), a intensidade do sinal total final referente à magnetização resultante é igual ao sinal total inicial, ou seja, não há atenuação de sinal (**Figura 4**).

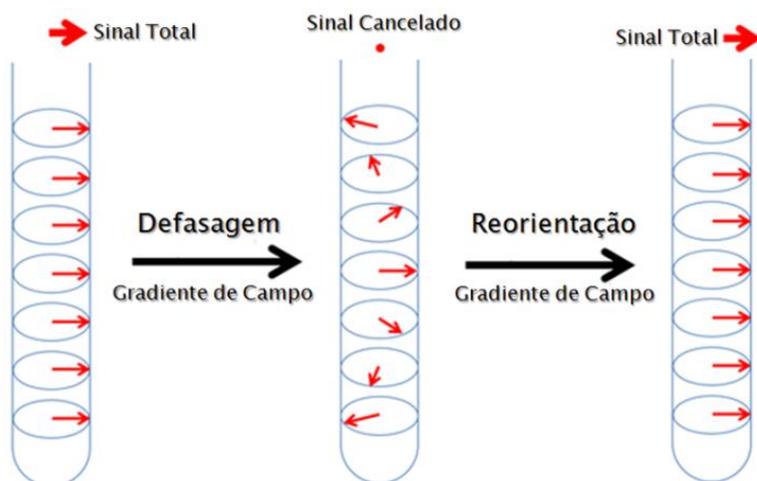


Figura 4 – Representação do efeito do experimento PFGSE na ausência de difusão desconsiderando a relaxação transversal. Adaptado do conteúdo disponível em:

<<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/other/diff/diff.html>> Acessado em: 23/11/2015.

Todavia, no caso de difusão molecular (**Figura 5**), a reorientação do sinal não será completa, pois uma vez que o analito se desloca sobre o eixo z , o segundo pulso de gradiente não será capaz de realinhar a fase. Desta forma, haverá uma perda ou atenuação do sinal total final.

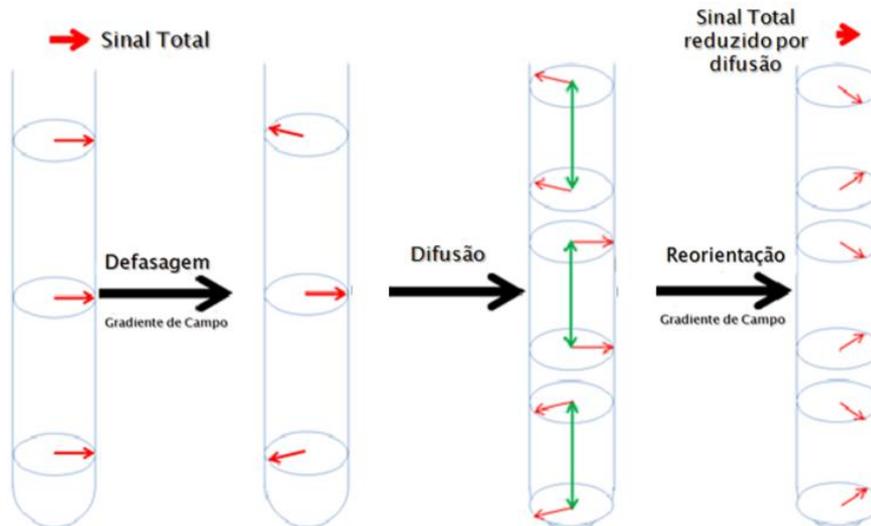


Figura 5 – Representação do efeito do experimento PFGSE na presença de difusão desconsiderando a relaxação transversal. Adaptado do conteúdo disponível em:

<<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/other/diff/diff.html>> Acessado em: 23/11/2015.

Como dito anteriormente, a sequência PFGSE é a mais simples das sequências de pulso com gradiente de campo magnético pulsado empregadas no estudo de difusão por RMN. Entretanto, com o passar do tempo outras sequências foram surgindo com o intuito de ampliar as possibilidades de aplicação do método (moléculas com T_2 curto) ou até mesmo corrigir ou diminuir o efeito de artefatos, como as correntes de vórtice, durante os experimentos.

Dentre as sequências de pulso mais usadas, além da PFGSE, estão a sequência de eco estimulado com gradiente de campo pulsado PFGSTE (*Pulsed Field Gradient Stimulated-Echo*). Esta sequência permite um tempo para dissipação de correntes de vórtice PFGSTE-LED (*Pulsed Field Gradient Stimulated-Echo Longitudinal Eddy current Delay*). A sequência com aplicação de pulsos de gradiente bipolares PFGSTE-BPLED (*Pulsed Field Gradient Stimulated-Echo Bipolar Longitudinal Eddy current Delay*) (**Figura 6**). Excelentes artigos de revisão sobre as sequências de gradiente de campo pulsado (PFG) estão disponíveis na literatura (ANTALEK, 2002; COHEN; AVRAM; FRISH, 2005; JOHNSON JR., 1999).

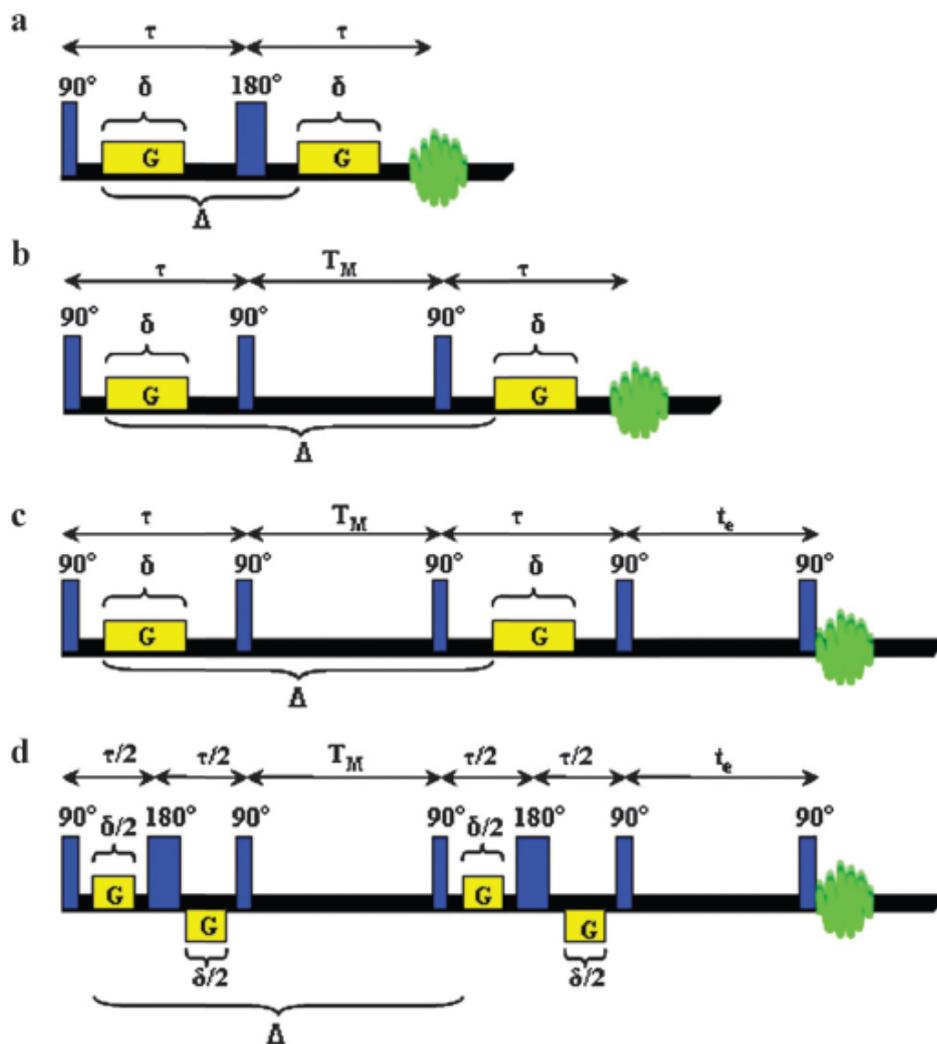


Figura 6 – As principais sequencias usadas para medir difusão por RMN: a) PFGSE; b) PFGSTE; c) PFGSTE-LED; d) PFGSTE-BPLED (AVRAM; COHEN, 2015).

Geralmente os experimentos de PFG são realizados aumentando a força do gradiente (g) e coletando o decaimento de indução livre (FID) para vários valores de g previamente estabelecidos. O tempo de difusão (Δ) ou o tempo de duração do pulso de gradiente aplicado (δ) também podem ser escolhidos para serem variados ao invés da força do gradiente (ANTALEK, 2002).

Após a transformada de Fourier (FT) de cada um dos FID's adquiridos, pode-se observar que os sinais dos espectros em uma dimensão vão apresentar um decaimento exponencial à medida que a força do gradiente aumenta (**Figura 7**).

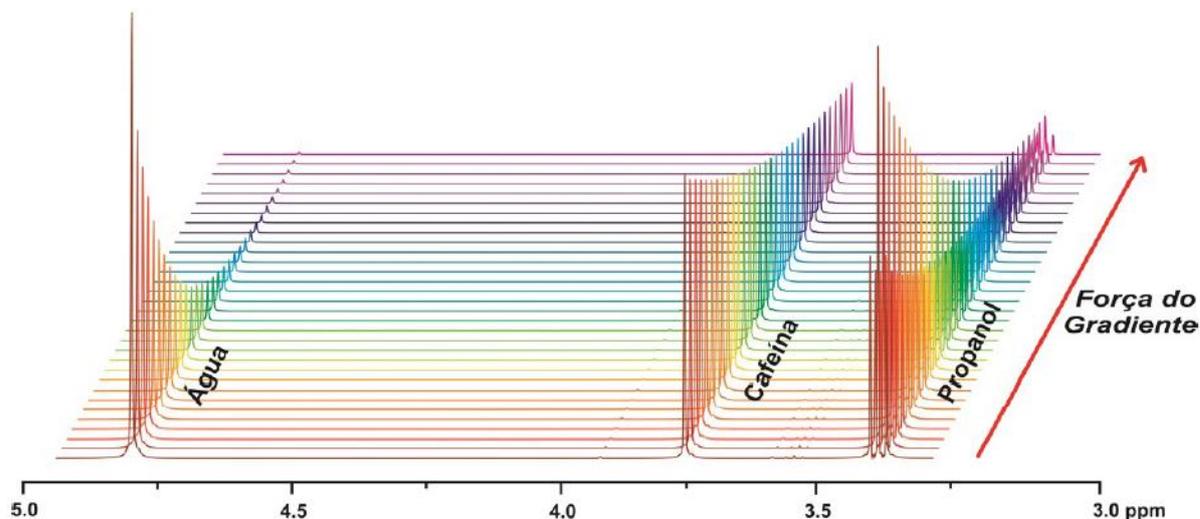


Figura 7 – Perfil de decaimento (POGGETTO, 2015).

Esse decaimento exponencial pode ser descrito pela equação de Stejskal-Tanner. Esta correlaciona alguns parâmetros da sequência como Δ , δ e g , com o coeficiente de difusão (D),

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})} \quad [\text{Equação 3}]$$

Onde (I_0) é intensidade do sinal inicial, (I) é a intensidade do sinal após a difusão (ou sinal atenuado), (Δ) o tempo de difusão, (δ) o tempo de duração do pulso de gradiente aplicado, (g) a força do gradiente aplicado, (γ) constante magnetogirica do núcleo analisado e (D) o coeficiente de difusão. Vale a pena ressaltar que a equação de Stejskal-Tanner pode ser modificada de acordo com a sequência de pulso utilizada, sendo que a equação 3 corresponde à sequência PFGSE.

Desta forma, de posse dos valores de cada um dos parâmetros da sequência de pulso utilizada, do valor da constante magnetogirica do núcleo analisado e das intensidades inicial e final dos sinais, pode-se determinar o coeficiente de difusão. É importante ressaltar que para cada sinal do espectro pode ser extraído um valor de D e que os sinais que pertencem à mesma molécula, apresentam o mesmo coeficiente de difusão, desde que não exista sobreposição de sinais.

Stilbs foi o primeiro a sugerir a ideia de que espectros de PFGSE pudessem ser usados para análise de misturas (STILBS, 1981). Todavia, o grande salto na análise de misturas por experimentos de PFGSE aconteceu em 1992, quando Morris e Johnson apresentaram uma maneira de apresentação dos resultados de prática e fácil interpretação, chamada DOSY, do

inglês *Diffusion-Ordered Spectroscopy*, ou espectroscopia de difusão ordenada (MORRIS; JOHNSON, 1992).

Esta forma de apresentar os dados de PFGSE envolve um mapa de contornos, em que no eixo das abscissas é representado o deslocamento químico e no eixo das ordenadas, o coeficiente de difusão dos componentes da mistura. A técnica de DOSY é extremamente útil por ser capaz de correlacionar rapidamente ressonâncias com um componente específico em solução sem a necessidade de separação física (**Figura 8**).

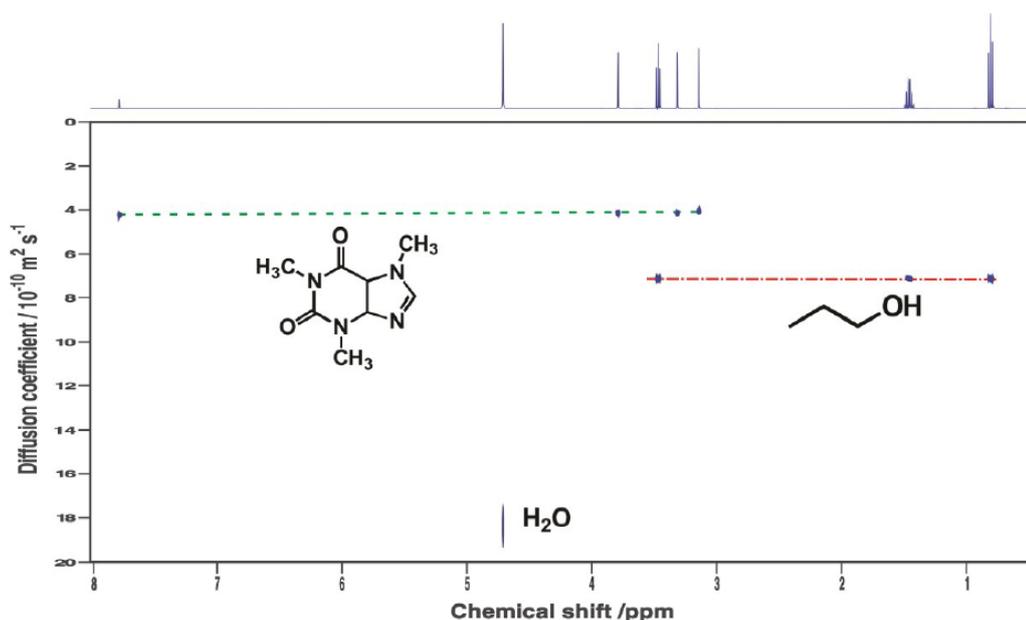


Figura 8 – Espectro de DOSY para mistura de cafeína, água e propanol (POGGETTO, 2015).

Existem cinco requisitos para a obtenção de um bom conjunto de dados para os experimentos de DOSY: excelente registro das ressonâncias; ausência de distorção de fase ou alargamento de sinal; boa diferença entre as curvas de decaimento dos sinais dos componentes; ausência de artefatos na linha base e decaimento exponencial puro (ANTALEK, 2002; VIZZOTTO, 2004).

No que tange a aquisição dos dados, existem três problemas que geram artefatos nos espectros adquiridos: correntes de vórtice causadas pela rápida mudança do pulso de gradiente aplicado (mesmo com bobinas ativamente blindadas); não uniformidade do campo de gradiente que é resultado do desenho da bobina, e também correntes de convecção causadas pelo gradiente de temperatura (ANTALEK, 2002). Em varias circunstancias, esses problemas podem ser controlados e os efeitos minimizados. As sequencias de LED apresentadas minimizam os problemas com as correntes de vórtice (GIBBS; JOHNSON, 1991). Quanto às

correntes de convecção, mais detalhes podem ser encontrados no trabalho de Swan e colaboradores (SWAN *et al.*, 2015), e o que se refere à não uniformidade do gradiente foi discutido por Hakansson (HAKANSSON *et al.*, 1997).

Na literatura existe o termo HR-DOSY (*High ResolutionDOSY*), ou DOSY de alta resolução, que se refere ao caso em que cada sinal no espectro de RMN corresponde a uma única espécie (PELTA *et al.*, 1998). Infelizmente, são comuns espectros de DOSY de baixa resolução devido à sobreposição de sinais de RMN de componentes diferentes. Esse fato aliado à baixa sensibilidade inerente à técnica de RMN acaba sendo um limitante para a técnica de DOSY.

Alguns autores chegam a afirmar que os sinais sobrepostos são impossíveis de separar se os coeficientes de difusão diferirem menos do que 30 – 50% (GLANZER; ZANGGER, 2014; PEMBERTON *et al.*, 2011). Neste caso, o resultado será expresso por um único sinal aparecendo na dimensão da difusão do espectro de DOSY, correspondendo a um coeficiente de difusão médio (MORRIS; STILBS; JOHNSON JR., 1994)

Uma solução para o problema de sobreposição de sinais, algo comum em espectros de ^1H devido à pequena faixa de frequências, é a aplicação da técnica de DOSY com a detecção de outros núcleos, tais como ^2H (GUANG; HOPSON; WILLIARD, 2015), ^6Li (KAGAN *et al.*, 2010), ^{13}C (BOTANA *et al.*, 2011), ^{19}F (SUBRAMANIAN; JASPERSE; SIBI, 2015), ^{29}Si (STCHEDROFF *et al.*, 2004) e ^{31}P (KAGAN *et al.*, 2009).

Experimento de DOSY ^{13}C é uma boa escolha quando se trabalha com compostos orgânicos, uma vez que os espectros são muito informativos e raramente sofrem com sobreposição de sinais. Na realidade, a primeira análise de misturas feita por medidas de difusão via RMN foi realizada usando ^{13}C (STILBS, 1981). Todavia, devido à baixa razão sinal-ruído, na época o experimento não se mostrou viável para muitas misturas (BOTANA *et al.*, 2011).

Kapur e seus colaboradores, ao analisarem frações destiladas de petróleo ricas em aromáticos, lançaram mão da técnica de DOSY para ^{13}C , conseguindo, apesar de muitos sinais com deslocamento químico próximo, uma boa separação e identificação dos componentes de uma mistura hidrocarbônica (**Figura 9**). Todavia, o autor destaca em seu trabalho as dificuldades encontradas quanto aos tempos de aquisição relativamente longos e à necessidade de alta concentração de amostra, além do uso de agentes de relaxação (KAPUR; FINDEISEN; BERGER, 2000), que podem ser usados quando se deseja aumentar a sensibilidade de experimentos de RMN ^{13}C (CAYTAN *et al.*, 2007).

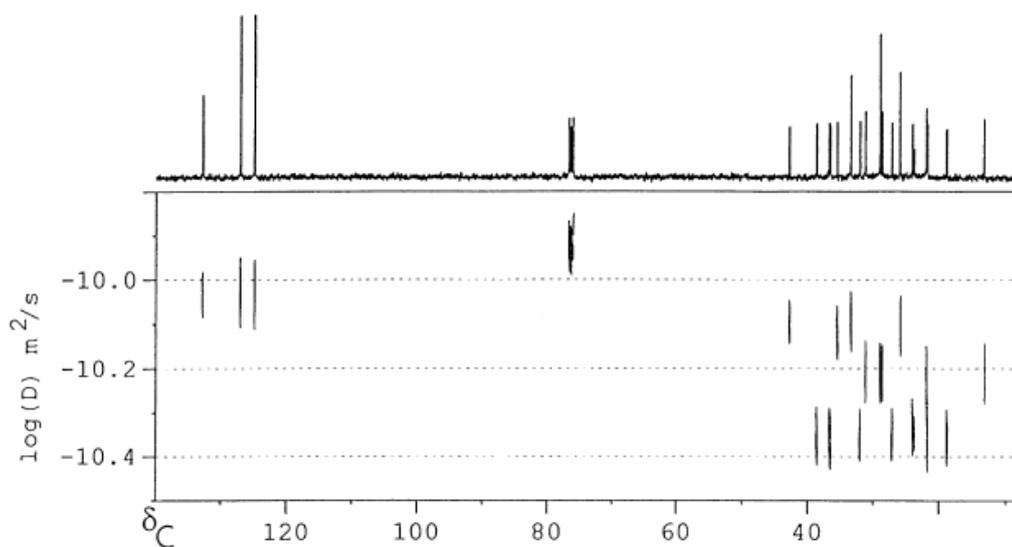


Figura 9 - ^{13}C DOSY para a mistura de naftaleno, decalina, tetradecano e 2,6,10,14-tetrametilpentadecano respectivamente de cima para baixo (KAPUR; FINDEISEN; BERGER, 2000).

Na tentativa de aumentar a sensibilidade da técnica de DOSY ^{13}C , tornando possível sua aquisição em um tempo razoável, surgiu a ideia de usar experimentos com transferência de polarização, resultando nos experimentos INEPT-DOSY (LI *et al.*, 2009) e DEPT-DOSY (WU; CHEN; JOHNSON, JR., 1996).

Ainda na tentativa de aumentar a resolução dos espectros de DOSY, surgiram os experimentos em três dimensões, DOSY 3D. Nesses experimentos, uma coordenada de difusão é adicionada ao mapa em um experimento 2D convencional. Como nas aplicações em espectros bidimensionais, estas experiências reduzem a probabilidade de sobreposição espectral por espalhar os sinais de RMN de uma mesma espécie ao longo de todo um plano 2D (**Figura 10**). Desta forma, em cada plano selecionado de acordo com o coeficiente de difusão, os sinais de um componente podem ser identificados (COHEN; AVRAM; FRISH, 2005).

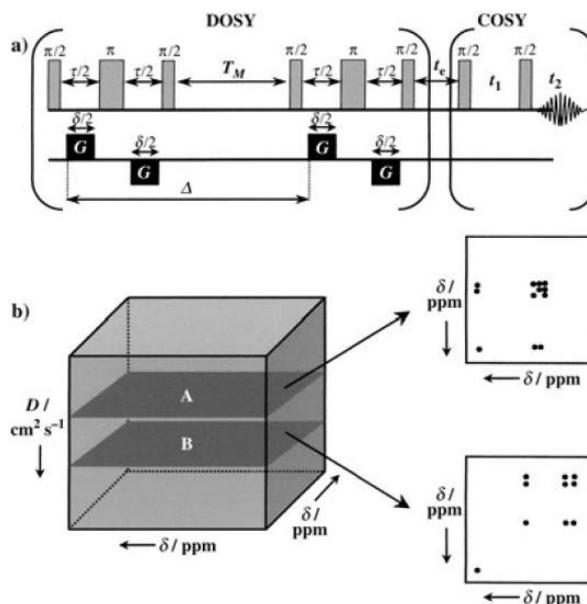


Figura 10– a) sequencia de pulso DOSY-COSY; b) Representação esquemática de um arquivo DOSY 3D obtido a partir da sequencia exposta em (a) (COHEN; AVRAM; FRISH, 2005).

Outras sequencias de DOSY em três dimensões, além da sequência DOSY-COSY (NILSSON *et al.*, 2005), são disponíveis atualmente nos espectrômetros de RMN. Dentre essas sequencias, podem ser destacadas: DOSY-NOESY (GOZANSKY; GORENSTEIN, 1996); DOSY-HSQC (VITORGE; JEANNERAT; JEANNEAT, 2006); DOSY-HMQC (BARJAT; MORRIS; SWANSON, 1998); DOSY-TOCSY (VIEL; CALDARELLI, 2008). Todavia, um grande limitante dos experimentos em 3D é o longo tempo de aquisição e o grande espaço de memória que esses experimentos ocupam (COHEN; AVRAM; FRISH, 2005).

Como dito anteriormente, para a obtenção de um espectro de DOSY de alta resolução é necessário que os sinais dos componentes da mistura estejam bem resolvidos, tanto em relação ao coeficiente de difusão, quanto ao deslocamento químico (NILSSON *et al.*, 2006). Uma vez que o coeficiente de difusão depende de características estruturais, quanto mais diferentes forem os analitos, mais discrepantes serão seus respectivos coeficientes de difusão. Todavia, nem sempre se tem a oportunidade de trabalhar com moléculas estruturalmente diferentes, e para não inviabilizar o uso da técnica de DOSY nesses casos, surgiu o conceito de MAD (*Matrix Assisted DOSY*), DOSY auxiliado por matriz. Esta técnica consiste na adição de uma molécula que ao interagir de forma diferente com os componentes da mistura, altera seus coeficientes de difusão de acordo com a intensidade da interação.

A primeira aplicação de MAD consta na literatura de 1994. Morris e seus colaboradores demonstraram que a adição do agente surfactante brometo de dodeciltrimetilamonio (DTAB), acima da concentração micelar crítica, era capaz de melhorar a separação dos componentes da mistura, devido às diferenças de solubilidade que estes apresentavam frente às micelas formadas (MORRIS; STILBS; JOHNSON JR., 1994).

A partir daí, diversos surfactantes passaram a ser usados. Dentre estes, pode ser destacado o uso do dodecil sulfato de sódio (SDS). Tormena e seus colaboradores usaram SDS para promover a separação dos isômeros 1,2-, 1,3- e 1,4-metoxifenol (TORMENA *et al.*, 2010). Dois anos depois, Tormena comparou a aplicação de SDS com o uso de surfactante de micela reversa, 1,4-bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio (AOT), este em clorofórmio-*d* e aquele em D₂O (TORMENA *et al.*, 2012). No mesmo ano, Cassani e seus colaboradores apresentaram o uso de SDS no auxílio de separação de misturas de flavonoides (flavona, fisetina, (+)-catequina e quercetina) (CASSANI; NILSSON; MORRIS, 2012). Ainda pode ser encontrado na literatura o uso de outros surfactantes em MAD: perfluordodecanoato de sódio (PFDD) (PEMBERTON *et al.*, 2011), Brij 78 e Brij 79 (VIEIRA *et al.*, 2014).

Dos muitos materiais usados para auxiliar a separação na técnica de DOSY alguns trabalhos tratam do uso em MAD da β -ciclodextrina (ADAMS *et al.*, 2011; CHAUDHARI; SRINIVASA; SURYAPRAKASH, 2013; PESSINE; CALDERINI; ALEXANDRINO, 1998; VIEIRA *et al.*, 2014), hidroxipropil- β -ciclodextrina (LIU; WU, 2013) e éteres coroa (CHAUDHARI; SRINIVASA; SURYAPRAKASH, 2012). Na literatura pode ser encontrado o uso para MAD de materiais usados como fase estacionária em cromatografia, como sílica gel (SiO₂), sílica gel funcionalizada com cadeias de C8 e C18. Entretanto, no uso de matrizes insolúveis em MAD, é necessário que o experimento seja feito em condições de RMN no estado sólido, com rotação no ângulo mágico para que seja alcançada uma boa resolução dos sinais (PAGES, 2006; DELAURENT; CALDARELLI, 2006; VIEL; ZIARELLI; CALDARELLI, 2003).

Ainda com relação ao uso em MAD de materiais geralmente empregados como fase estacionária na cromatografia, Alcade e seus colaboradores analisaram uma mistura de polímeros usando Sephadex G-50, uma fase estacionária muito usada em cromatografia de exclusão por tamanho (ALCALDE; JOYCE; DAY, 2014).

Nanopartículas de ouro (sintetizadas a partir de sais de Au em presença de agentes redutores e tióis funcionalizados) também se mostraram de grande valia para técnica de MAD (SALVIA *et al.*, 2015). Todavia, é importante ressaltar que as nanopartículas devem ser

suficientemente pequenas para não precipitarem em solução, do contrário a análise de DOSY deve ser realizada em condições de RMN no estado sólido.

Uma matriz com dupla vantagem quando aplicada a MAD são os reagentes de deslocamento. Rogerson e seus colaboradores demonstraram a eficácia do uso de $\text{Eu}(\text{fod})_3$ em experimentos de DOSY com misturas contendo hexano, hexan-1-ol e heptanal (ROGERSON *et al.*, 2011). Além de diminuir a sobreposição dos sinais dos componentes alterando seus deslocamentos químicos, o reagente de deslocamento mostrou interação diferenciada com os componentes da mistura, resultando em coeficientes de difusão significativamente diferentes, que possibilitaram a identificação dos componentes presentes na mistura (**Figura 11**).

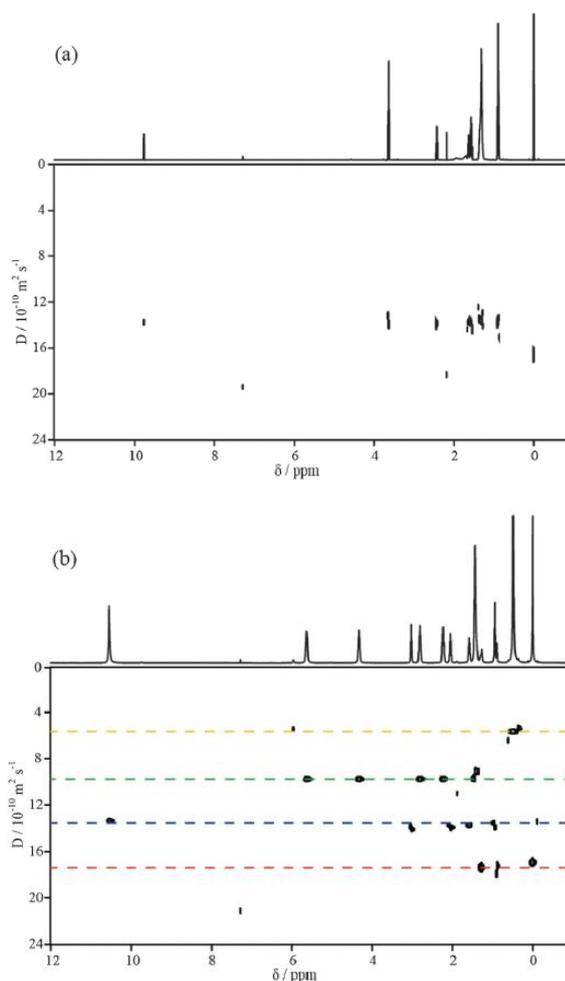


Figura 11 – Espectro de DOSY contendo hexano, hexan-1-ol, heptanal e tetrametilsilano (TMS) como referencia interna em CDCl_3 (a) sem e (b) com a adição de $\text{Eu}(\text{FOD})_3$. Em (b) o coeficiente de difusão de $\text{Eu}(\text{fod})_3$, hexanol, heptanal e hexano são indicados pelas linhas pontilhadas nas cores amarela, verde, azul e vermelho, respectivamente (ROGERSON *et al.*, 2011).

Outro tipo de macromolécula usada para MAD são os polímeros. Kavakka e seus colaboradores utilizaram poli-(vinilpirrolidona), PVP, ao tentar uma separação melhor de três compostos com forma molecular semelhante (**Figura 12**) (KAVAKKA; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2009).

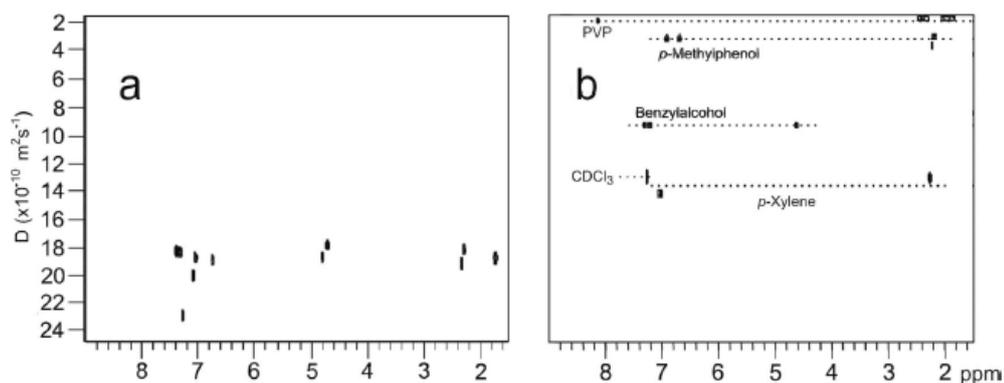


Figura 12 - Espectro ^1H DOSY (500 MHz) da mistura de álcool benzílico, *p*-metilfenol e *p*-xileno antes e depois da adição de 50 mg de PVP (KAVAKKA; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2009).

O mesmo grupo, no ano seguinte, publicou um trabalho em que as misturas em questão apresentavam estruturas com mais de dois anéis, com pequenas diferenças entre si (**Figura 13**).

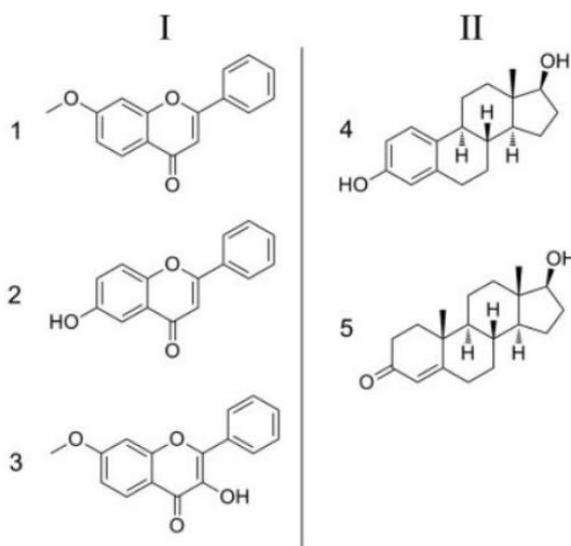


Figura 13 - Mistura de produtos naturais analisados. (I) 7-metoxiflavona (1), 6-hidroxiflavona (2) e 3-hidroxi-7-metoxiflavona (3). (II) β -Estradiol (4) e testosterona (5) (KAVAKKA *et al.*, 2010).

O polímero escolhido para ajudar na separação dos componentes das misturas foi o poli-(etilenoglicol), PEG. A análise de DOSY sem polímero não foi capaz de separar os componentes. Entretanto, com a adição do polímero foi possível identificar os sinais correspondentes à segunda substância presente, 6-hidroxi-flavona (sinais marcados com a linha pontilhada) (**Figura 14**) (KAVAKKA *et al.*, 2010).

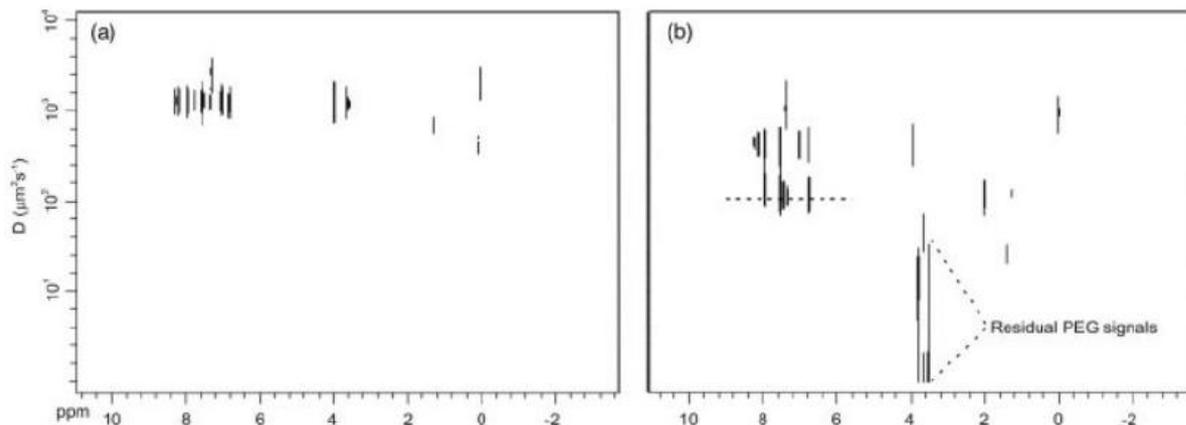


Figura 14 - Espectro ^1H DOSY da mistura (I) antes (a) e depois (b) da adição de 150 mg de PEG (KAVAKKA *et al.*, 2010).

O autor concluiu que a 6-hidroxi-flavona da mistura (I) separou dos outros componentes após a adição de PEG à mistura devido à presença da hidroxila espacialmente desimpedida na estrutura, o que possibilitou maior interação com o PEG. Mediante tal separação, o espectro 1D do analito (2) foi extraído e comparado ao do padrão da substância previamente solubilizado em CDCl_3 (**Figura 15**).

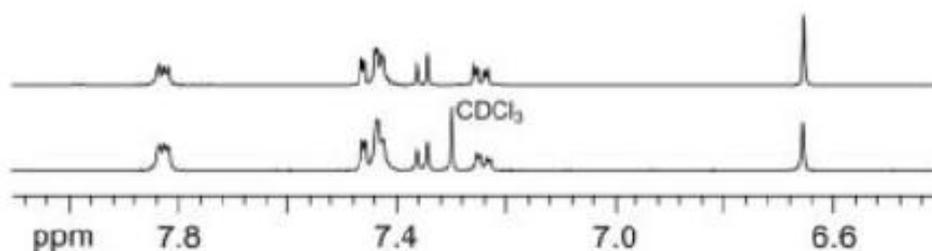


Figura 15 – Espectro de ^1H RMN extraído da parte tracejada do espectro de DOSY da figura 14b (espectro superior) e espectro ^1H RMN da 6-hidroxi-flavona em CDCl_3 com 150 mg de PEG (espectro inferior) (KAVAKKA *et al.*, 2010).

Quanto à análise dos hormônios (mistura II) por DOSY, na ausência de polímero, as duas substâncias apresentaram o mesmo coeficiente de difusão praticamente sendo impossível a identificação dos compostos. Entretanto, após a adição de PEG, as duas estruturas puderam ser facilmente identificadas (**Figura 16**) (KAVAKKA *et al.*, 2010).

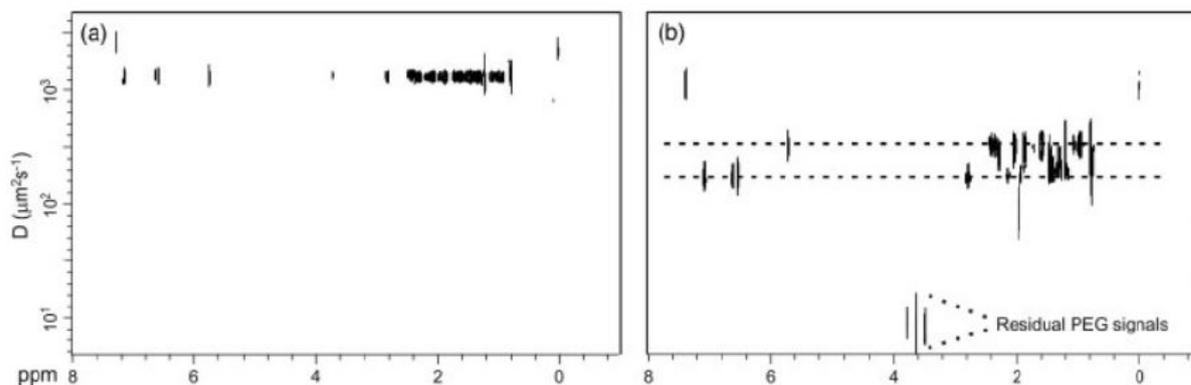


Figura 16 - Espectro ^1H DOSY da mistura (II) antes (a) e depois (b) da adição de 150 mg de PEG (KAVAKKA *et al.*, 2010).

Novamente, Kavakka concluiu que o hormônio fenólico foi capaz de interagir com o PEG devido à presença da hidroxila fenólica na estrutura. Por fim, ele afirma que adição de PEG a misturas com compostos que apresentam grupos funcionais polares, como hidroxilas e carboxilas, melhora consideravelmente a separação nos espectros de DOSY (KAVAKKA *et al.*, 2010).

Recentemente, Huang e seus colaboradores lançaram mão de outro polímero, poli-(dimetilsiloxano) ou PDMS, para facilitar a separação por DOSY de uma mistura de três componentes. Como pode ser observado (**Figura 17**), os sinais que anteriormente apresentavam praticamente o mesmo coeficiente de difusão, foram totalmente separados após a adição do polímero, possibilitando sua identificação (HUANG *et al.*, 2014).

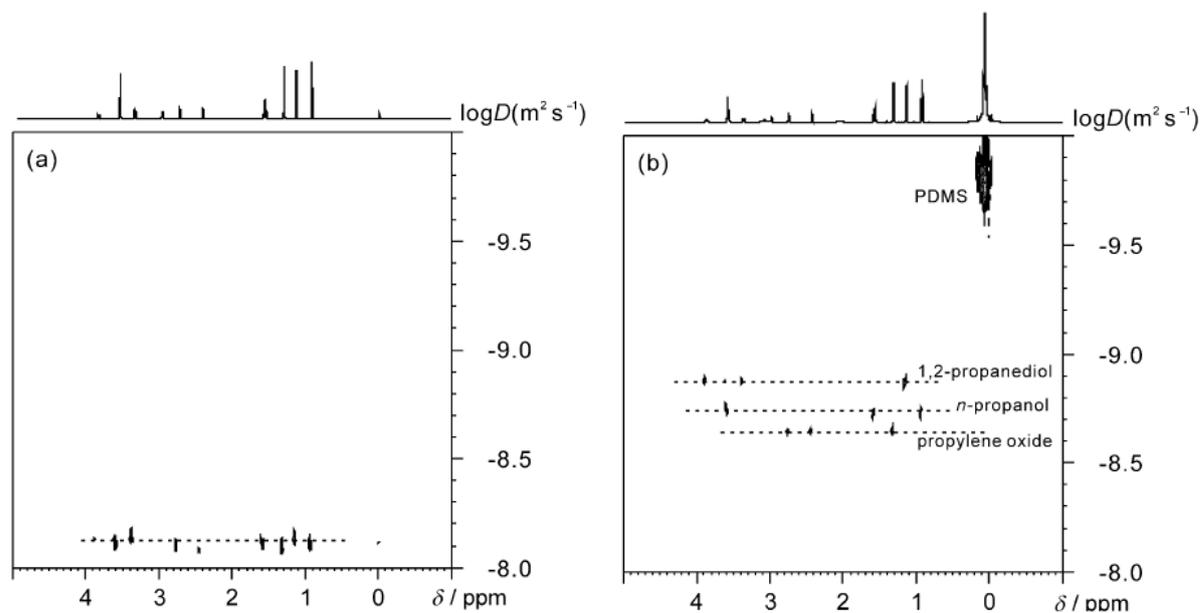


Figura 17 - Espectro ^1H DOSY (600 MHz) de uma mistura de 1,2 propanodiol, *n*-propanol e óxido de propileno antes (a) e depois (b) da adição de Poli(dimetilsiloxano). Adaptado da referência (HUANG *et al.*, 2014).

4) PARTE EXPERIMENTAL

4.1) MATERIAIS E REAGENTES

Com a finalidade de compor uma mistura que representaria o perfil de um óleo decantado, que dá origem ao piche na indústria do refino de petróleo, foram escolhidos padrões de substâncias alifáticas, aromáticas, heterocíclicas e policíclicas, que seguem logo abaixo (**Figura 18**):

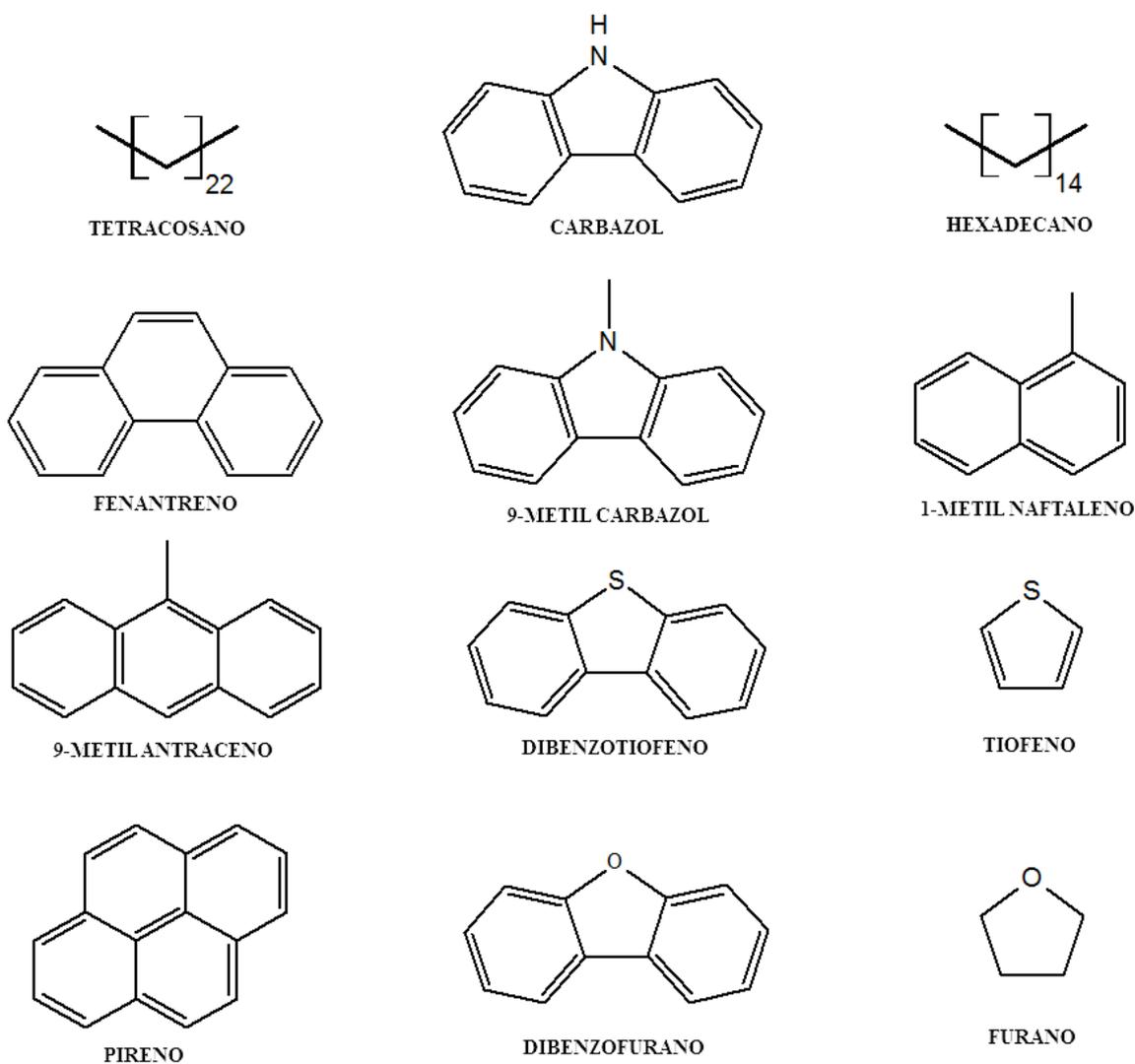


Figura 18 – Estruturas dos doze padrões escolhidos para o presente trabalho: Tetracosano (TEC); Fenantreno (FEN); 9-metil Antraceno (MAN); Pireno (PIR); Carbazol (CAR); 9-metil Carbazol (MCA); Dibenzotiofeno (DBT); Dibenzofurano (DBF); Hexadecano (HED); 1-metil Naftaleno (MNA); Tiofeno (TIO); Tetraidrofurano (THF).

Todos os padrões foram comprados da Sigma-Aldrich de acordo com as seguintes especificações: Tetracosano 99%; Fenantreno 98%; 9-metil Antraceno 98%; Pireno 98%; Carbazol $\geq 95\%$ (CG); 9-metil Carbazol 99%; Dibenzotiofeno $\geq 99\%$; Dibenzofurano 98%; Hexadecano $\geq 99\%$; 1-metil Naftaleno $\geq 97.0\%$ (CG); Tiofeno $\geq 99\%$ e Tetrahydrofurano $\geq 99.0\%$. Tais compostos foram escolhidos e solicitados a Sigma Aldrich pelo Núcleo de Competência de Desenvolvimento de Tecnologia de Carbono do Centro Tecnológico do Exército brasileiro (NCDTC-CTEx), uma vez que o presente trabalho foi desenvolvido em parceria entre o laboratório de RMN do PPGQ-UFRRJ (Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) e o NCDTC-CTEx. A escolha de tais compostos foi baseada em resultados prévios de CG-EM (Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas) obtidos pelo grupo de pesquisa do NCDTC-CTEx na análise de frações de óleo decantado.

Para auxiliar a técnica de DOSY na separação dos componentes da mistura, foram escolhidos cinco polímeros diferentes. Destes, três já constam na literatura como matrizes usadas em MAD: Poli-(etilenoglicol) (PEG) (KAVAKKA *et al.*, 2010); poli-(vinilpirrolidona) (PVP) (KAVAKKA; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2009) e poli-(dimetilsiloxano) (PDMS) (HUANG *et al.*, 2014) (**Figura 19a**). Os outros dois polímeros escolhidos são o poli-(metacrilato de butila) (PMAB) e o poli-(acetato de vinila) (PAV) (**Figura 19b**).

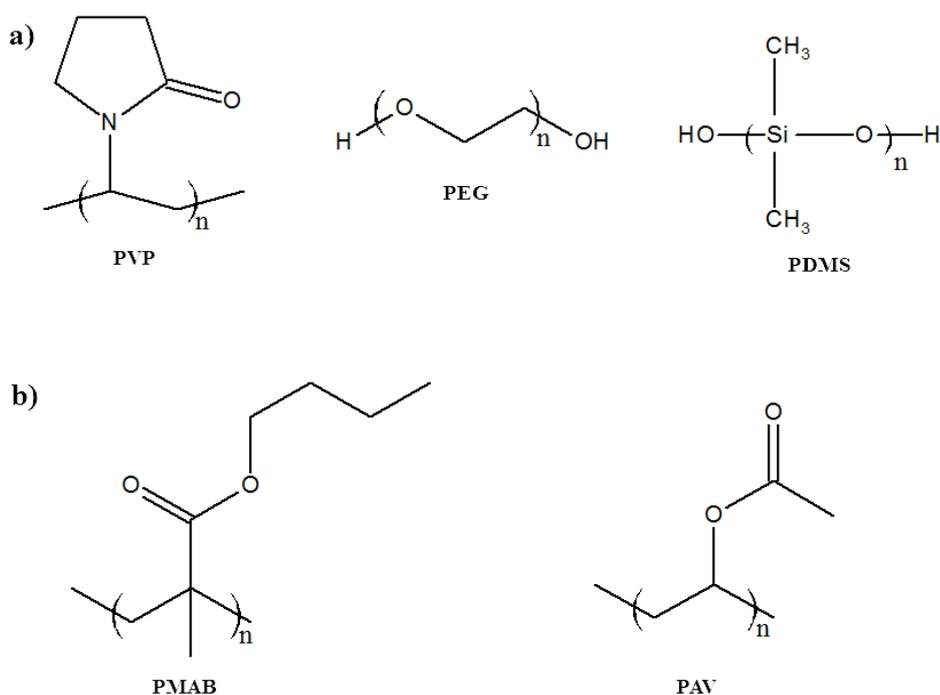


Figura 19 –Estruturas dos polímeros: a) PVP, PEG e PDMS; b) PMAB e PAV.

Todos os polímeros foram comprados da Sigma-Aldrich de acordo com as seguintes especificações: PEG com peso molecular médio (PM) aproximadamente igual a 4.600 g/mol, PVP (PM \approx 10.000 g/mol), PDMS (PM \approx 95.000g/mol), PMAB (PM \approx 337.000 g/mol), PAV (PM \approx 100.000 g/mol). Todos os polímeros foram usados sem qualquer purificação prévia.

O reagente de deslocamento Resolve-AlTMEuFOD 99%, fórmula molecular C₃₀H₃₀EuF₂₁O₆ e PM 1.037,49 g/mol foi comprado da Sigma-Aldrich e usado sem purificação prévia (**Figura 20**).

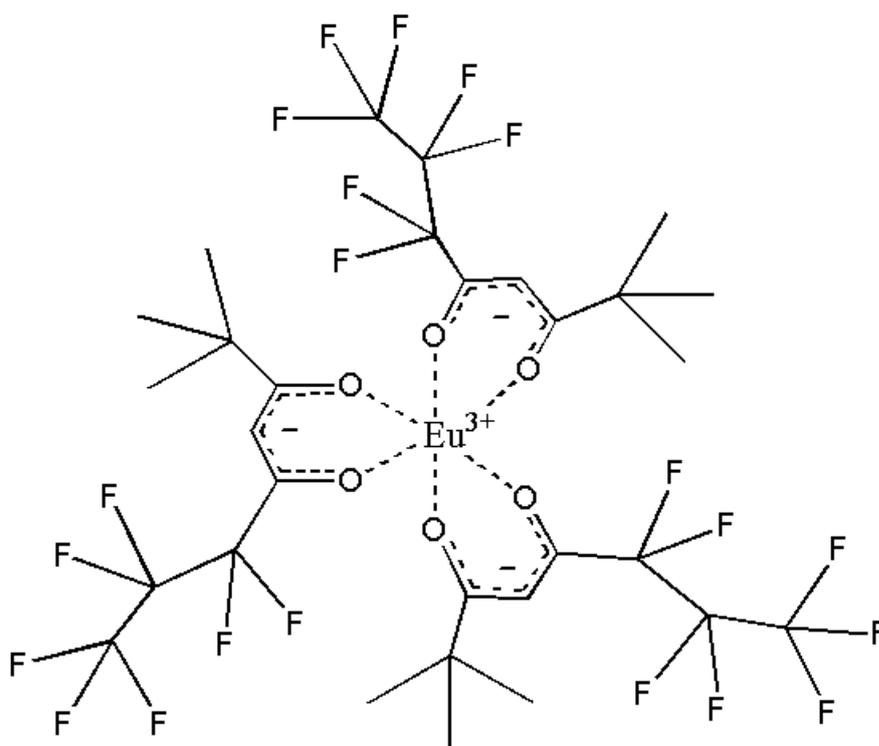


Figura 20 –Estrutura do Eu(fod)₃.

O solvente CDCl₃, utilizado na dissolução de todas as amostras, foi adquirido da Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (USA), com 1% v/v de TMS como padrão interno (D, 99,8%).

Todos os experimentos foram realizados no laboratório de RMN do PPGQ-UFRRJ a temperatura ambiente, sem rotação, com espectrômetro de RMN que opera a 500 MHz Bruker Avance III, equipado com sonda BBO com gradiente no eixo z de 53,5 G/cm. Todos os espectros obtidos foram processados com o programa *Topspin 3.2*, fornecido pela Bruker.

4.2) PREPARO DE AMOSTRAS

Em tubos de RMN de 5 mm, 3 mg de cada um dos padrões foram solubilizados individualmente em 600 μL de CDCl_3 para a aquisição de espectros de RMN ^1H e DEPTQ, para o posterior assinalamento dos sinais. Também foi preparada uma mistura contendo 3 mg de cada um dos doze padrões em 600 μL de CDCl_3 para a aquisição dos espectros de RMN ^1H , DEPTQ, DOSY ^1H e DOSY-INEPT da mistura sem a presença de qualquer matriz.

Foram preparadas cinco amostras contendo 3 mg de cada um dos doze padrões em 600 μL de CDCl_3 , para cada um dos polímeros a serem testados como matriz. Os polímeros foram sendo adicionados até que houvesse uma separação quando comparado com o espectro sem polímero. A quantidade inicial de polímero para todos os polímeros foi 20 mg, e a cada novo espectro, eram acrescentados 20 mg de polímero.

Além dos polímeros, o reagente de deslocamento $\text{Eu}(\text{fod})_3$ também teve seu efeito avaliado sobre a separação dos componentes da mistura proposta. Todavia, as quantidades utilizadas deste composto foram menores com relação às quantidades usadas dos polímeros, devido ao fato de que grandes quantidades $\text{Eu}(\text{fod})_3$ alargam as linhas dos sinais do espectro pois o Eu é paramagnético. À amostra contendo a mistura dos doze padrões, foram adicionados inicialmente 15 mg de $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e obtidos os espectros de RMN ^1H , DEPTQ e DOSY-INEPT. Em seguida, os mesmos espectros foram obtidos com 20, 30 e 50 mg de $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

As amostras que continham mistura de dois polímeros como matriz foram preparadas solubilizando 3 mg de cada um dos padrões que compunham a mistura mais 40 mg de cada um dos dois padrões escolhidos em 600 μL de CDCl_3 .

4.3) DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA

Para cada amostra de padrão foram adquiridos espectros de RMN ^1H e DEPTQ para fins de assinalamento dos sinais de cada um dos componentes da mistura. Os espectros de RMN ^1H foram obtidos com 16 *scans*, janela espectral igual a 10.5235 ppm e a sequencia de pulso utilizada foi zg30. Já os espectros de DEPTQ foram obtidos com 1024 *scans*, janela espectral igual a 219.2371 ppm e a sequencia de pulso utilizada foi deptqgsp. O mesmo foi realizado para o $\text{Eu}(\text{fod})_3$ e os polímeros que foram testados como matriz.

A princípio, a metodologia consistiria na aquisição de experimentos de DOSY ^1H da mistura com e sem os polímeros a serem testados como matrizes. A sequência de pulso utilizada seria ledbpgp2s (**Figura 21**).

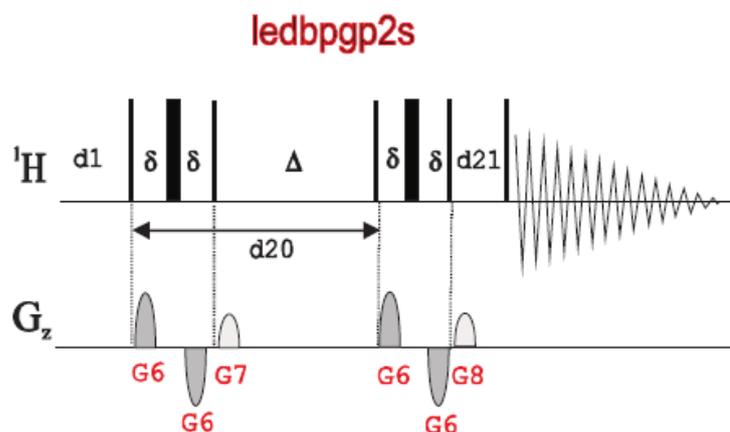


Figura 21 – Sequência de pulso ledbpgp2s (PARELLA, 2010).

Todavia, os primeiros espectros de DOSY ^1H mostraram severa sobreposição de sinais na região dos sinais aromáticos (7 – 8,5 ppm), tornando impossível a separação e a identificação dos componentes da mistura, mesmo na presença de matriz. Desta forma, optou-se pelos experimentos de DOSY-INEPT para a avaliação do efeito dos polímeros como matrizes frente à mistura. A sequência de pulso para a aquisição dos espectros de DOSY-INEPT foi a sequência de eco estimulado com pulsos de gradientes bipolares, **stebpgpin** (**Figura 22**).

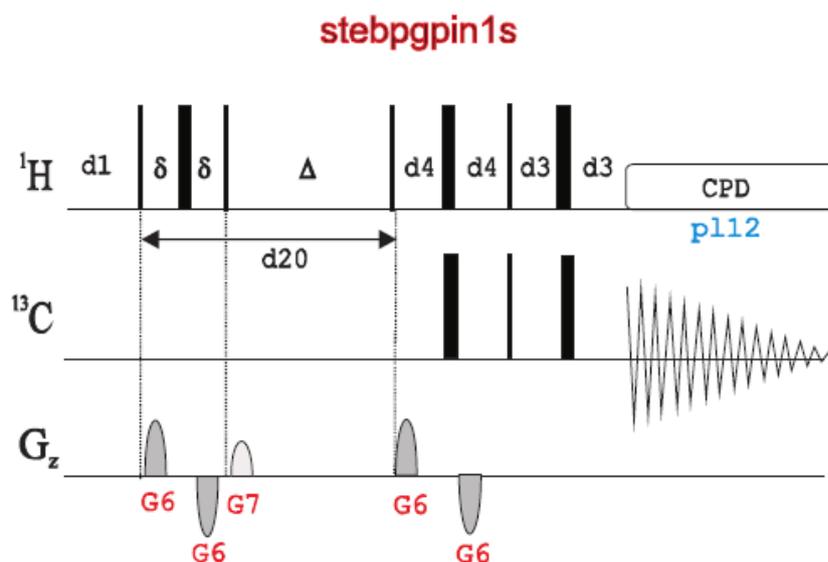


Figura 22 – Sequência de pulso **stebpgpin** (PARELLA, 2010).

Os espectros DOSY-INEPT foram adquiridos com 1024 *scans*, $\delta/2$ igual a 1400 μs (δ - duração do pulso de gradiente) e 50 ms para Δ (intervalo de tempo entre os pulsos de gradiente aplicados durante a sequência). Tais valores permitiram a atenuação dos sinais da amostra sem o desaparecimento total dos mesmos e foram usados tanto para os experimentos apenas com a mistura, quanto para as amostras que continham polímero além da mistura dos doze padrões. A rampa de gradiente foi construída em 16 passos variando a força total do gradiente de 2% a 98%.

Cada um dos polímeros citados foi testado separadamente como matriz frente à mistura dos doze padrões. Num segundo momento, o reagente de deslocamento $\text{Eu}(\text{fod})_3$ foi utilizado para ter seu efeito avaliado frente a mistura.

Por fim, junto a mistura com os doze padrões, 40 mg de três dos quatro polímeros que apresentaram melhor resultado individualmente (PVP, PMAB e PAV) foram testados com mais 40 mg de PEG, com a expectativa de que a separação pudesse ser melhorada mediante a mistura das matrizes.

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1) DOSY ^1H

Inicialmente, a metodologia consistia na aquisição de espectros de DOSY ^1H da mistura dos doze padrões sem a adição de matriz, para então, cada uma das matrizes serem testadas frente à mistura e terem seus espectros de DOSY ^1H comparados ao espectro da mistura sem matriz.

Todavia, o primeiro espectro de RMN ^1H adquirido revelou uma grande sobreposição de sinais, o que limitaria aplicação da técnica de DOSY ^1H à mistura em questão. Como pode ser observado na Figura 23 a seguir, devido à semelhança estrutural dos componentes da mistura, muitos sinais ficam sobrepostos na região espectral que compreende os sinais dos hidrogênios aromáticos (7,0 – 8,5 ppm).

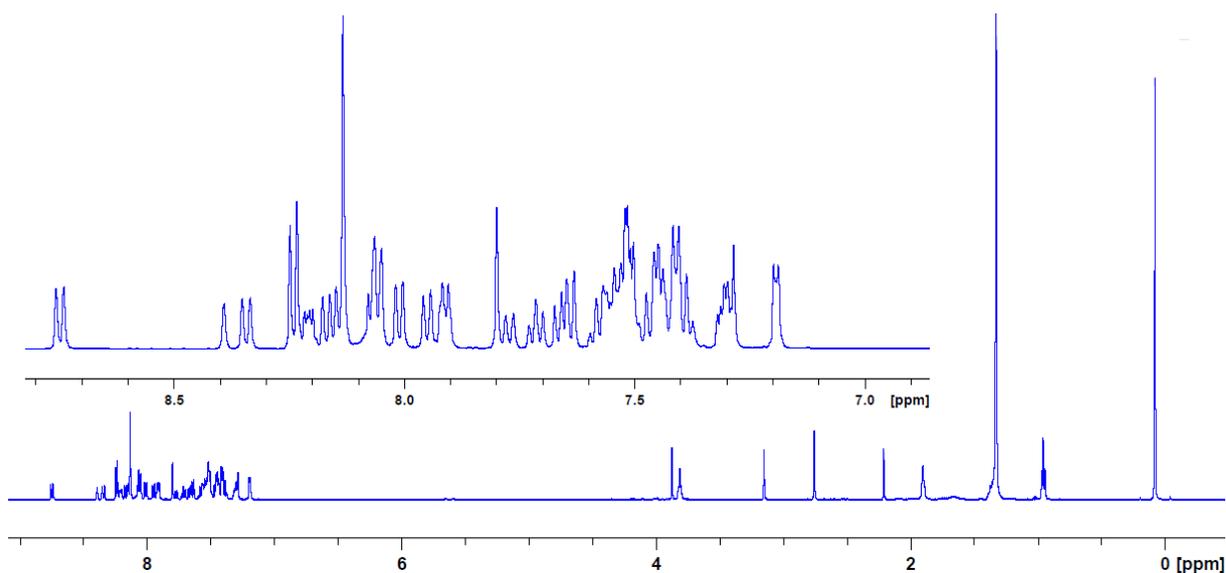


Figura 23– Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

Ainda assim, o espectro de DOSY ^1H da mistura foi adquirido e como já era esperado, muitos sinais, principalmente na região de aromáticos, não puderam ser separados, tornando inviável a identificação dos compostos que compunham a mistura (**Figura 24**). Alguns espectros de DOSY ^1H da mistura em presença de matriz foram adquiridos, mas não serão mostrados ao longo desta dissertação por não apresentarem resultados relevantes.

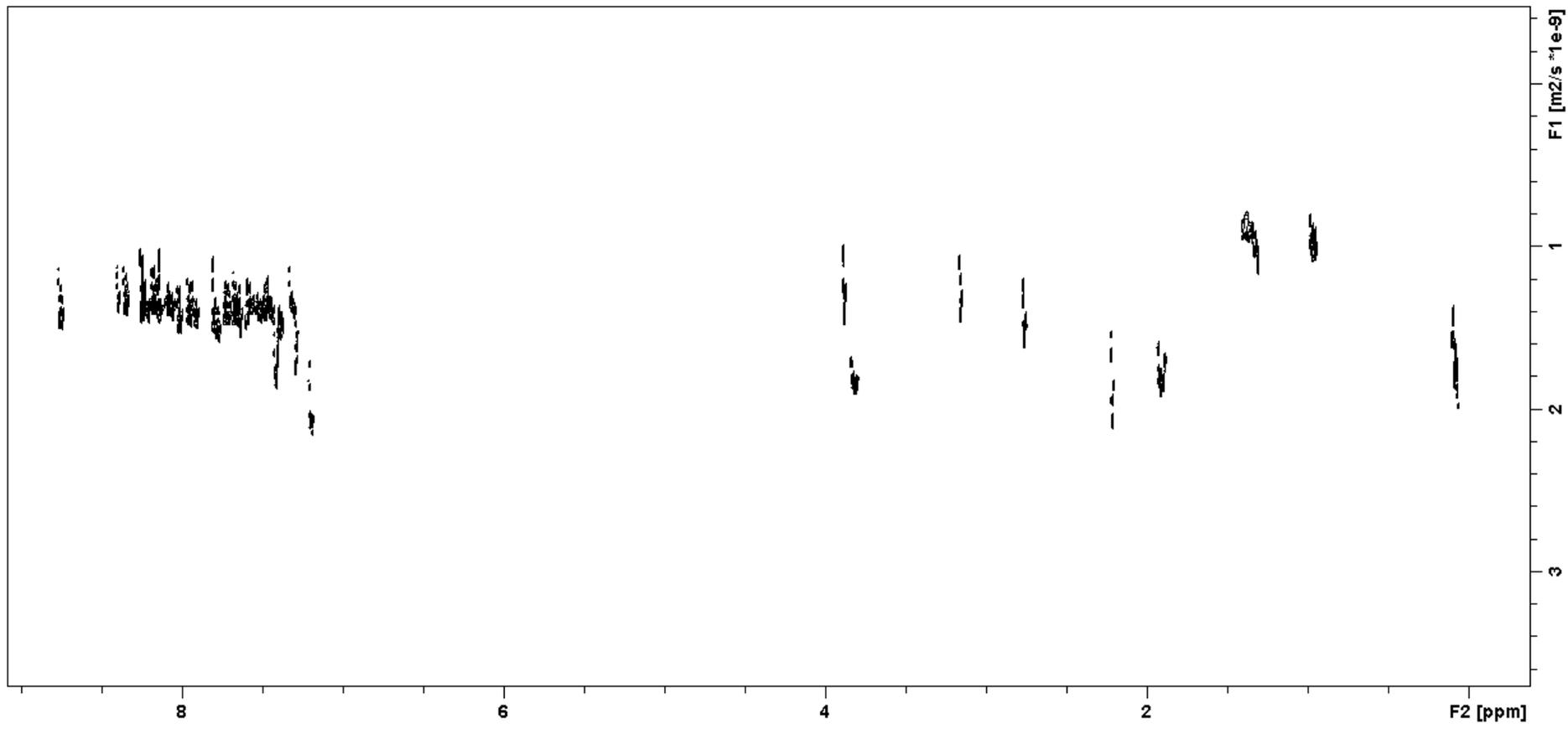


Figura 24 – Espectro de DOSY ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

5.2) DOSY-INEPT

Diante da limitação apresentada pela técnica de DOSY ^1H , foi decidido dar continuidade ao trabalho fazendo uso apenas de experimentos com RMN de ^{13}C , uma vez que a faixa espectral é maior (0 – 220 ppm) e os sinais são mais estreitos, o que diminui um pouco a sobreposição de sinais.

Os primeiros espectros de DEPTQ da mistura dos doze padrões, na região dos sinais alifáticos (0 – 40 ppm), apresentaram sinais bem separados assim como no espectro de RMN ^1H . A região de aromáticos no espectro de DEPTQ (105 – 130 ppm) apresentou muitos sinais com deslocamentos químicos muito próximos uns dos outros e até alguns casos de sobreposição de sinais (**Figura 25**), mas ainda assim mostrou-se ser uma boa alternativa frente à intensa sobreposição de sinais apresentada no espectro de RMN ^1H na região de aromáticos.

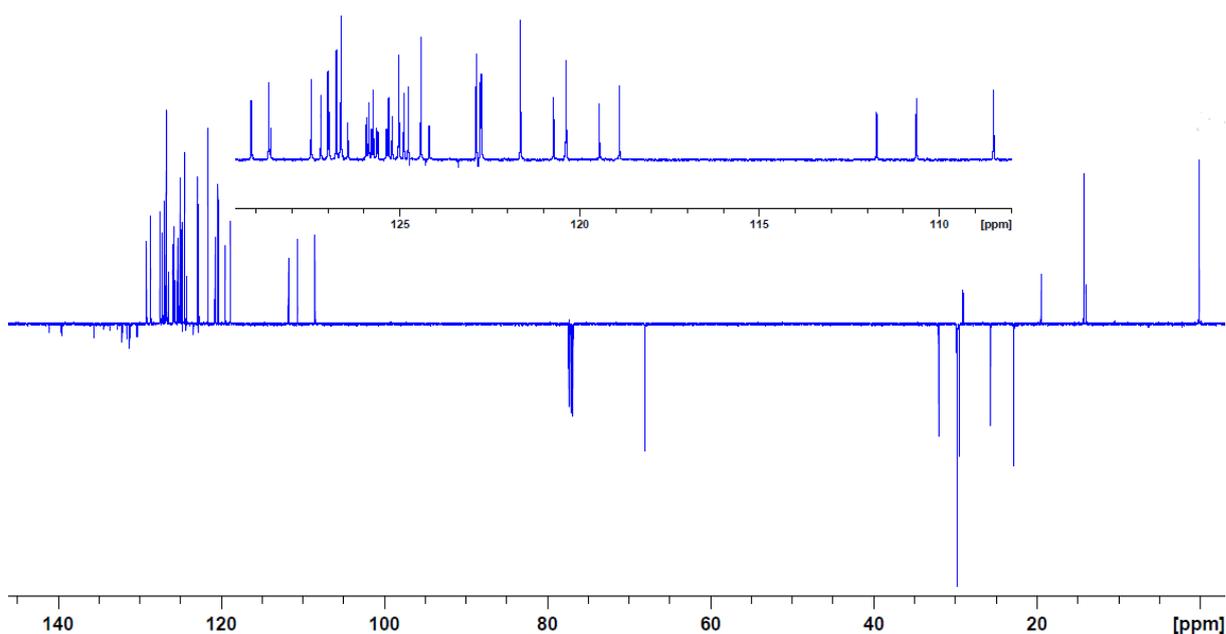


Figura 25 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

A partir daí, foram adquiridos cada um dos espectros de DEPTQ de cada um dos doze padrões e feito o assinalamento dos sinais nos espectros dos compostos: Tetracosano (TEC) (**Figura 26**); Fenantreno (FEN) (**Figura 27**); 9-Metil Antraceno (MAN) (**Figura 28**); Pireno (PIR) (**Figura 29**); Carbazol (CAR) (**Figura 30**); 9-Metil Carbazol (MCA) (**Figura 31**); Dibenzotiofeno (DBT) (**Figura 32**); Dibenzofurano (DBF) (**Figura 33**); Hexadecano (HED) (**Figura 34**); 1-Metil Naftaleno (MNA) (**Figura 35**); Tiofeno (TIO) (**Figura 36**); Tetraidrofurano (THF) (**Figura 37**).

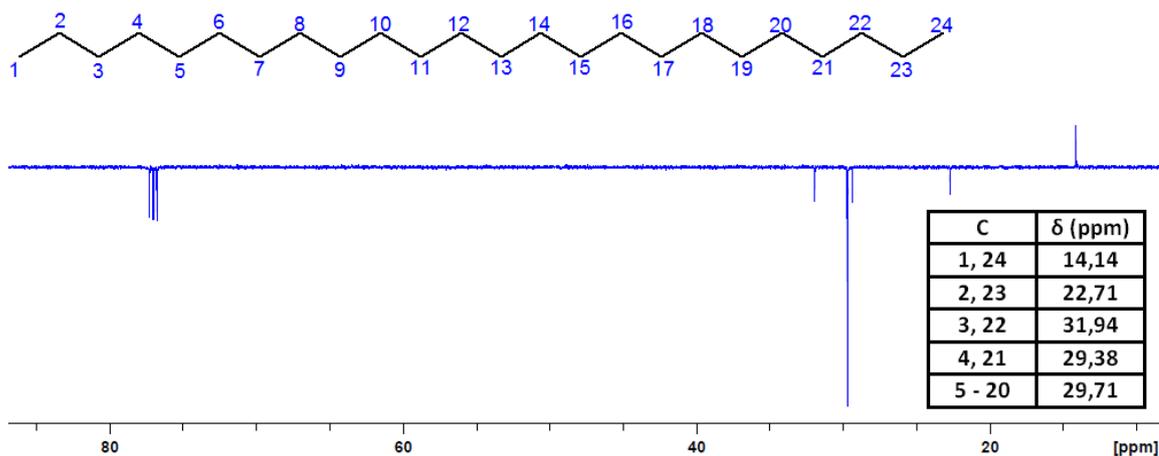


Figura 26 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Tetracosano (TEC).

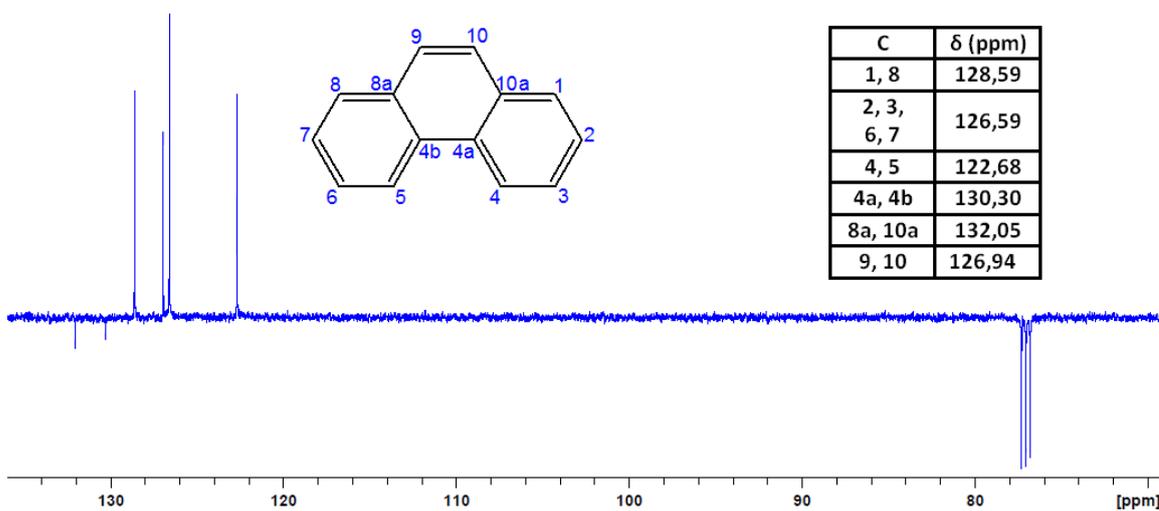


Figura 27 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Fenantreno (FEN).

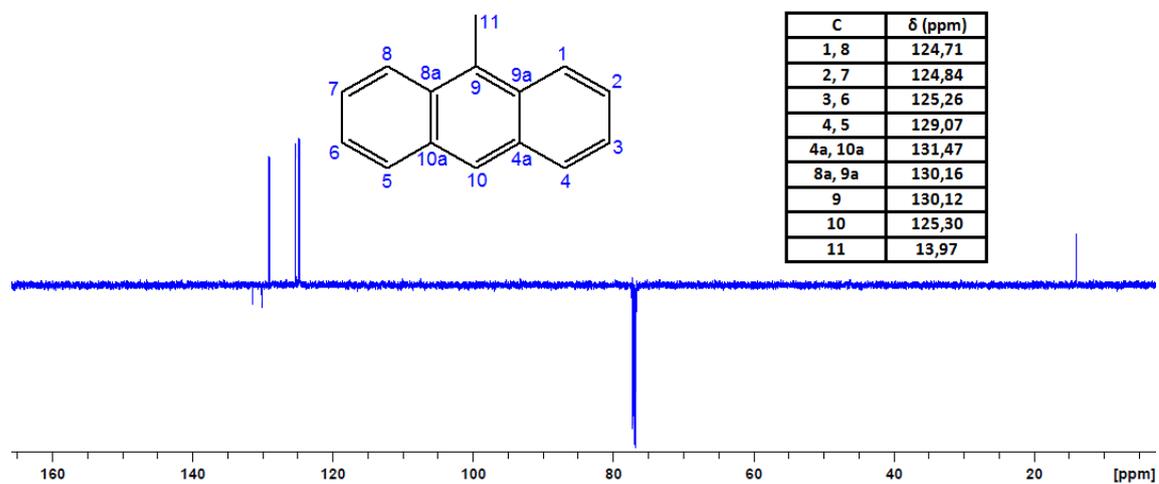


Figura 28 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de 9-Metil Antraceno (MAN).

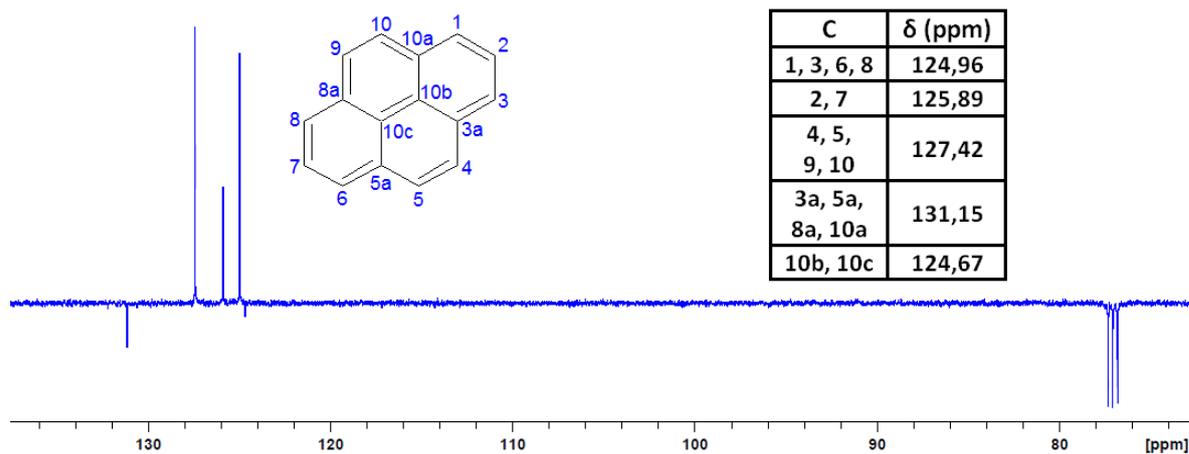


Figura 29 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Pireno (PIR).

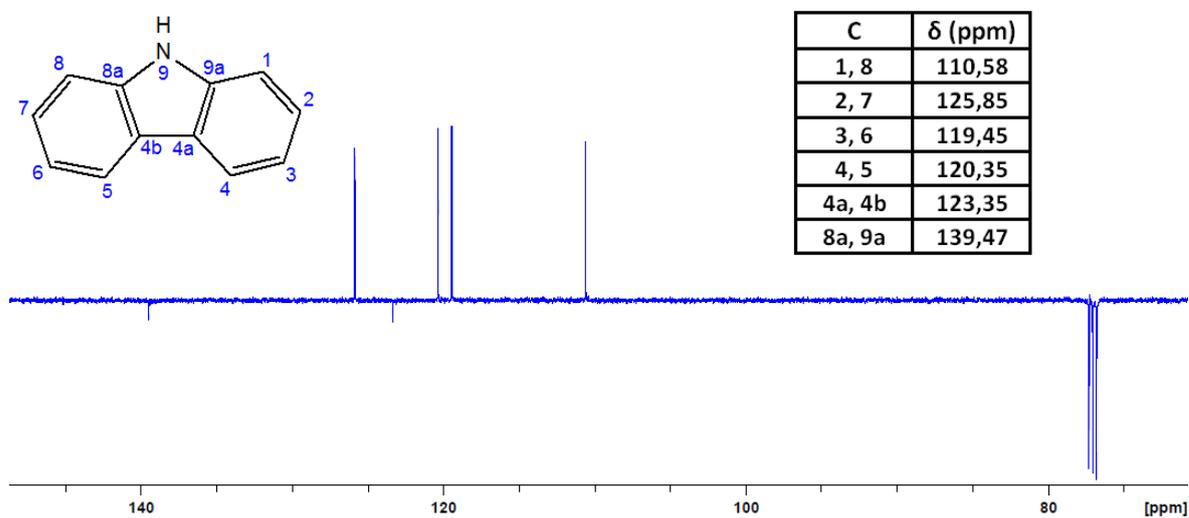


Figura 30 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Carbazol (CAR).

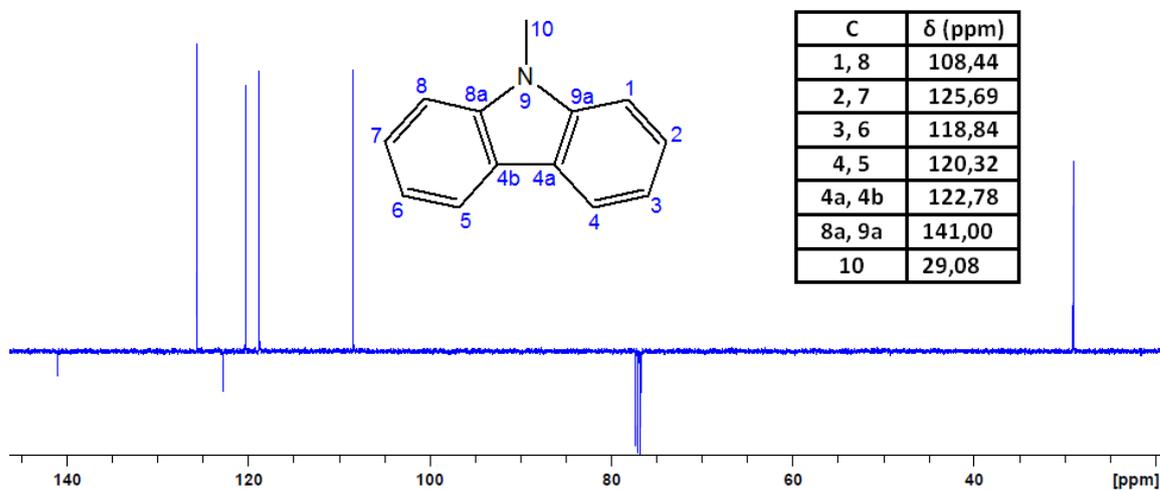


Figura 31 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de 9-Metil Carbazol (MCA).

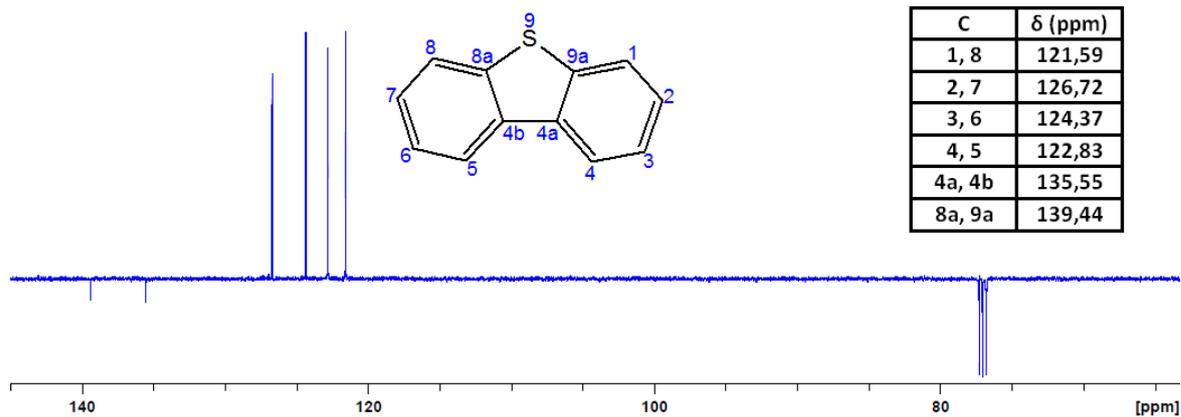


Figura 32 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Dibenzotiofeno (DBT).

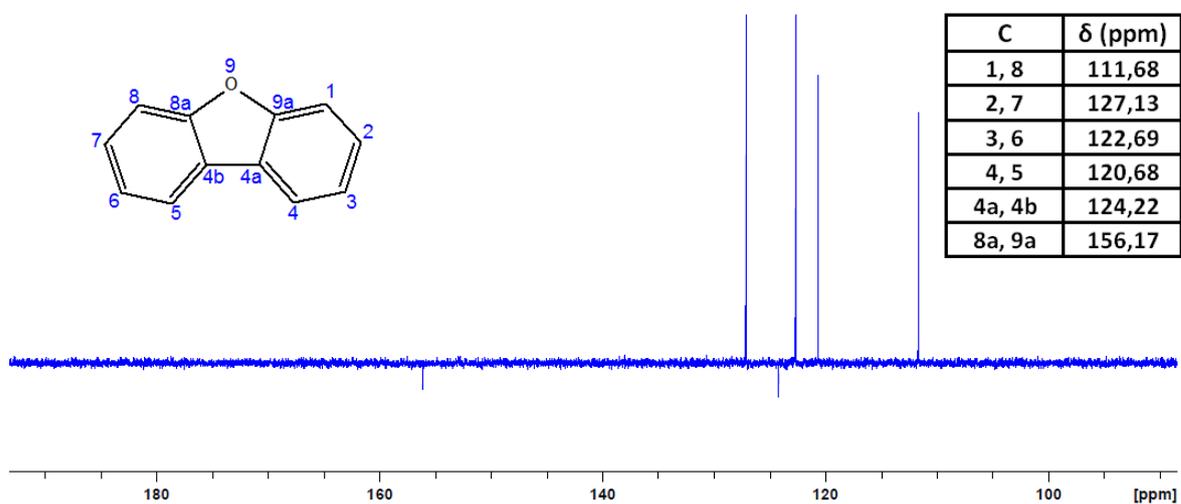


Figura 33 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Dibenzofurano (DBF).

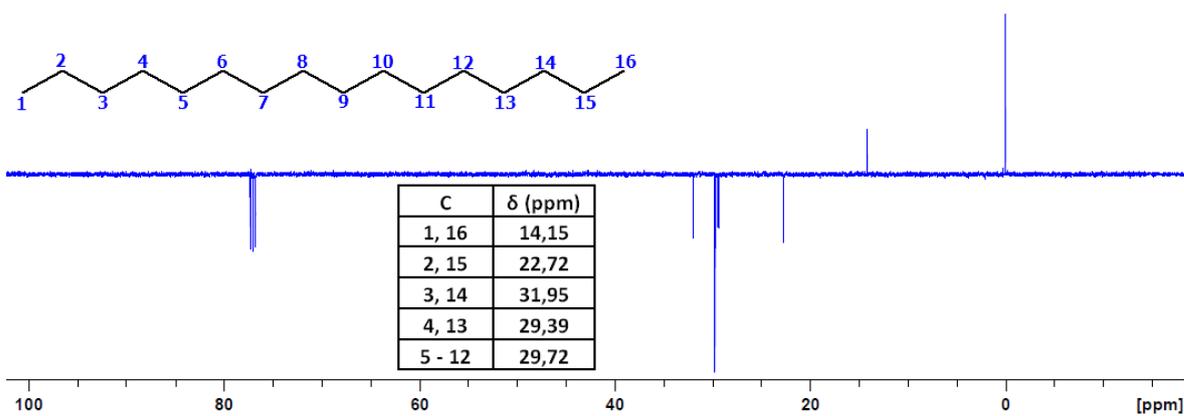


Figura 34 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Hexadecano (HED).

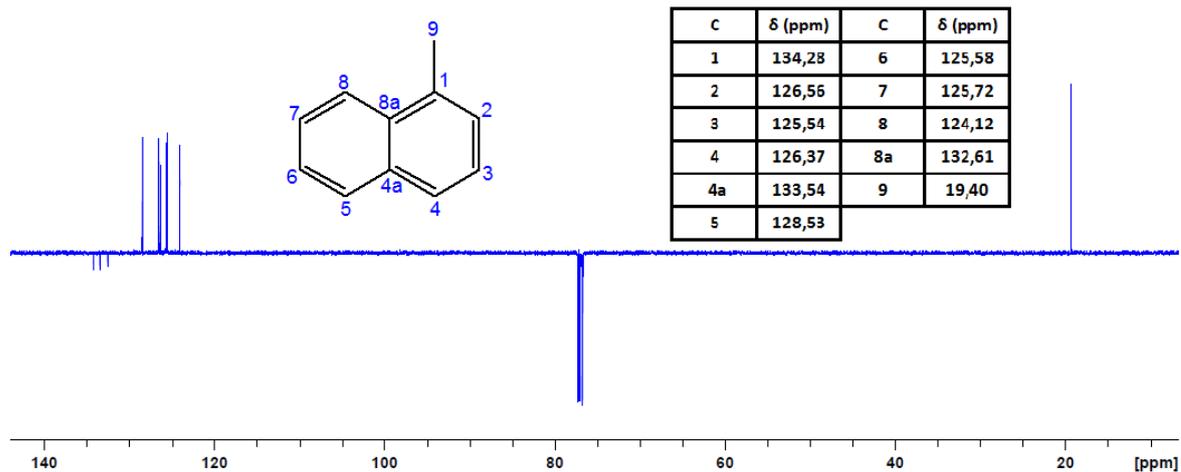


Figura 35 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de 1-Metil Naftaleno (MNA).

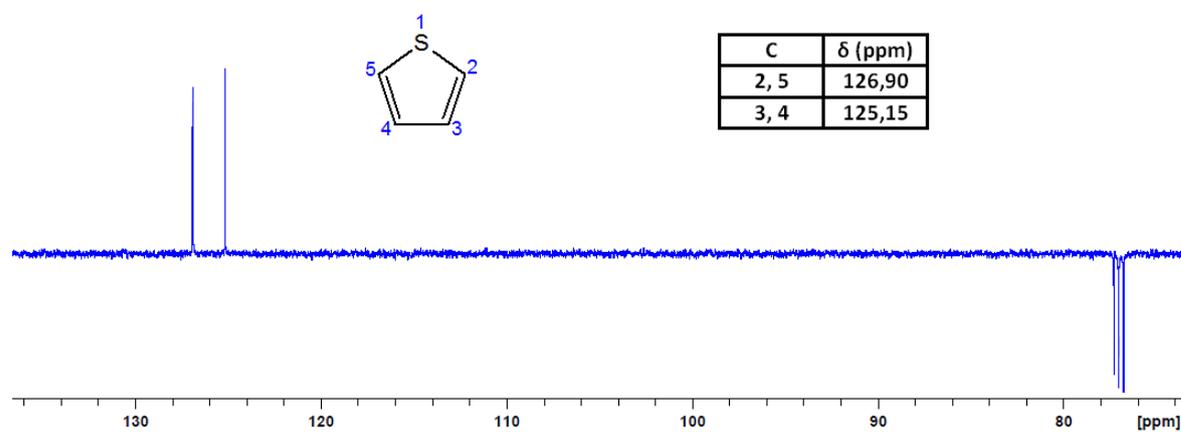


Figura 36 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Tiofeno (TIO).

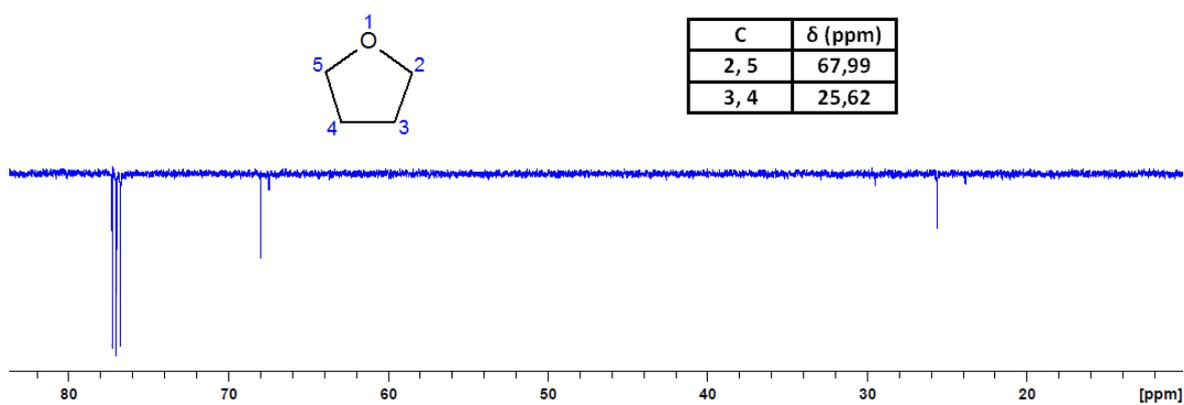


Figura 37 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) de Tetraidrofurano (THF).

De posse do assinalamento dos espectros de cada um dos doze padrões que compunham a mistura, foi adquirido o espectro de DOSY-INEPT da mistura (**Figura 38**). Por se tratar de um experimento de INEPT, em que a transferência de polarização acontece dos hidrogênios para os carbonos ligados a estes, os carbonos quaternários não aparecem nos espectros. Desta forma, apenas os carbonos primários, secundários e terciários foram usados na identificação dos padrões nos espectros de DOSY-INEPT. Para facilitar a identificação dos compostos, além do espectro total de DOSY-INEPT da mistura (**Figura 38**), é imprescindível observar a expansão com todos os sinais aromáticos do espectro de DOSY-INEPT (108 – 130 ppm) (**Figura 39**), a expansão da região onde há a maior incidência de sinais aromáticos para a mistura em questão (118 – 130 ppm) (**Figura 40**) e por último, mas não menos importante, a região dos sinais alifáticos do espectro (0 – 35 ppm) (**Figura 41**).

Uma vez que os padrões escolhidos para o presente trabalho são muito semelhantes no que se refere à forma estrutural, tamanho e massa, o coeficiente de difusão dos mesmos também são muito parecidos. Sendo assim, não é possível distinguir os componentes da mistura apenas fazendo uso da técnica de DOSY-INEPT, salvo algumas exceções como tiofeno e tetraidrofurano, em que a massa, tamanho e forma diferem muito da grande maioria dos compostos.

Apesar dos componentes da mistura apresentarem coeficientes de difusão muito próximos e alguns poucos sinais de diferentes moléculas da mistura se sobreporem por apresentarem deslocamentos químicos muito parecidos, a técnica de DOSY-INEPT ainda assim foi considerada uma boa alternativa para analisar e distinguir os sinais de cada um dos componentes em questão. Todavia, a necessidade do uso de matriz para promover maior separação dos compostos, no que se refere à difusão, se faz indispensável.

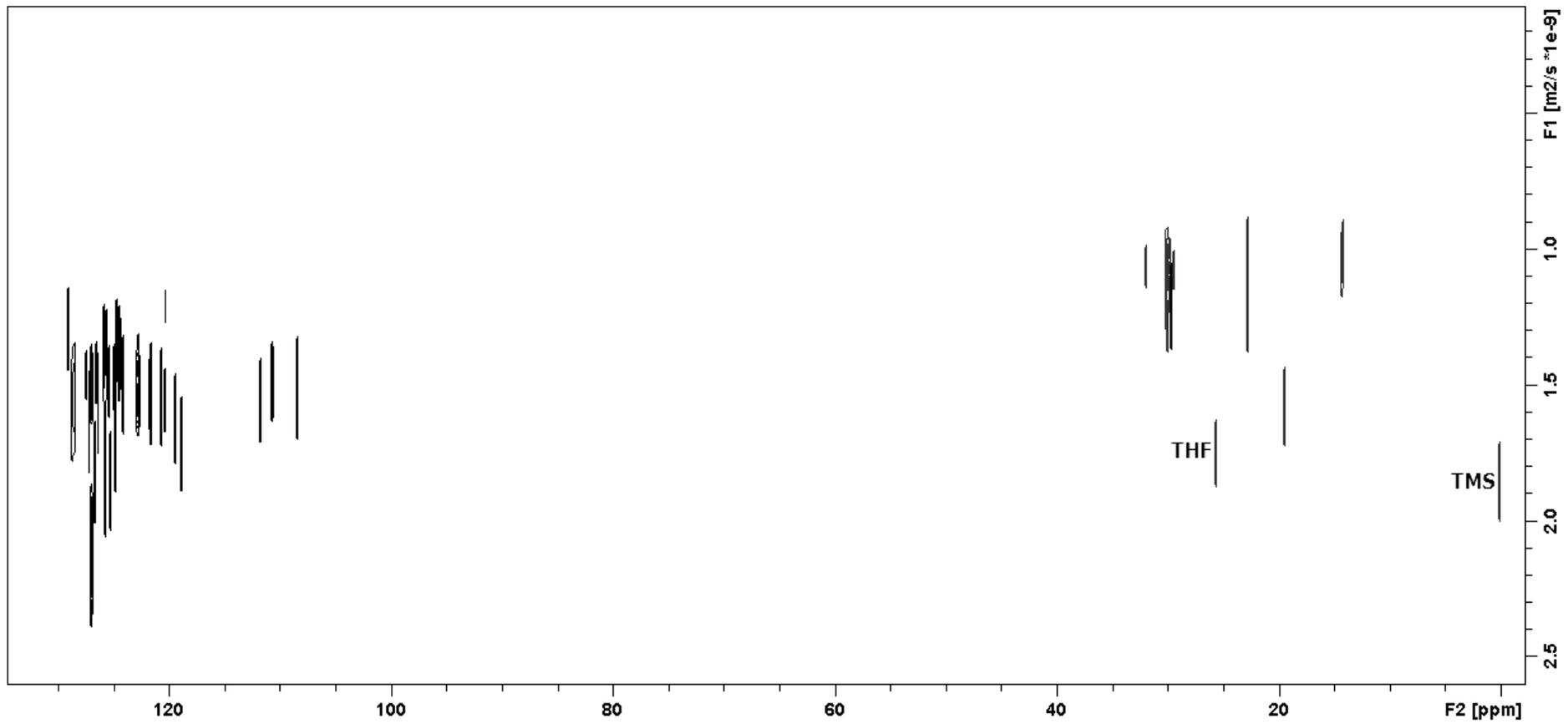


Figura 38 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

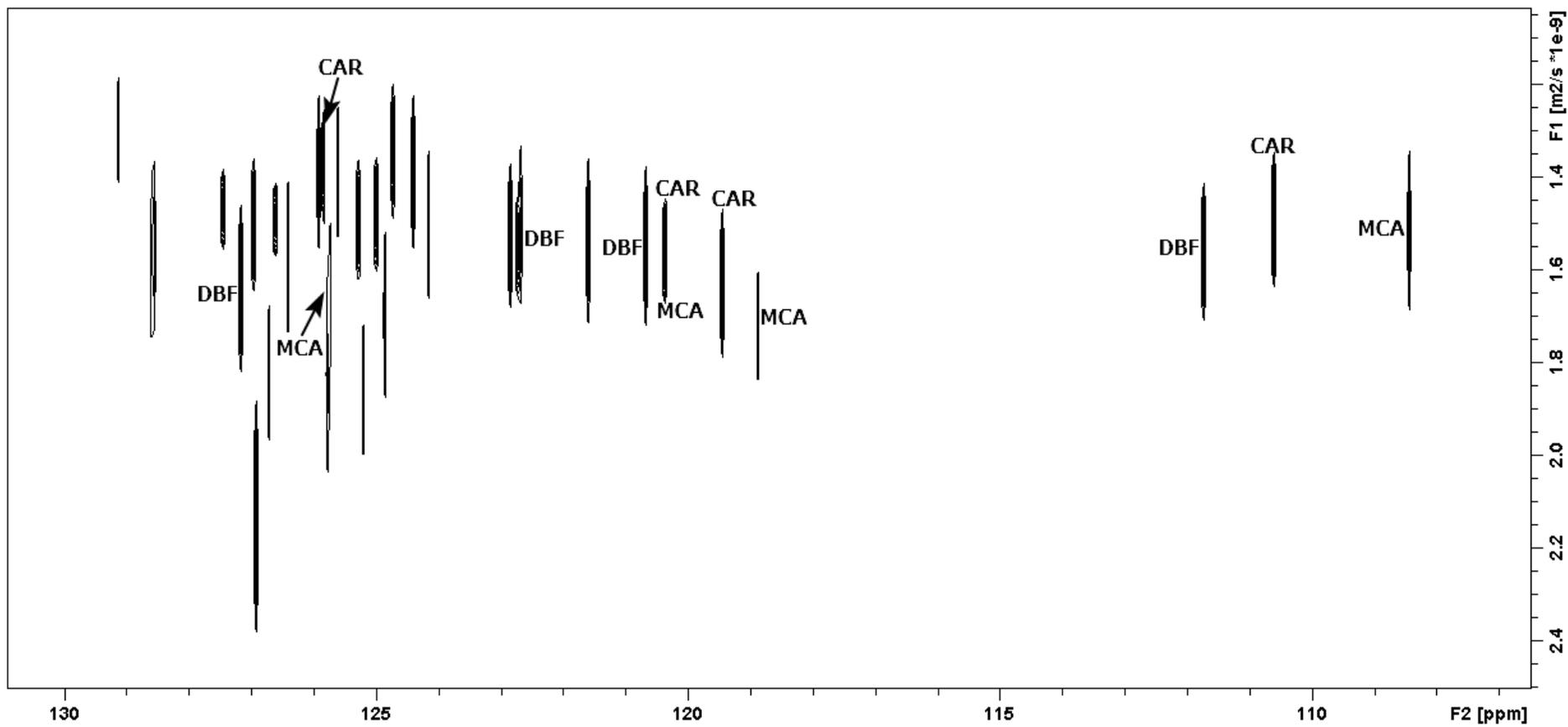


Figura 39 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

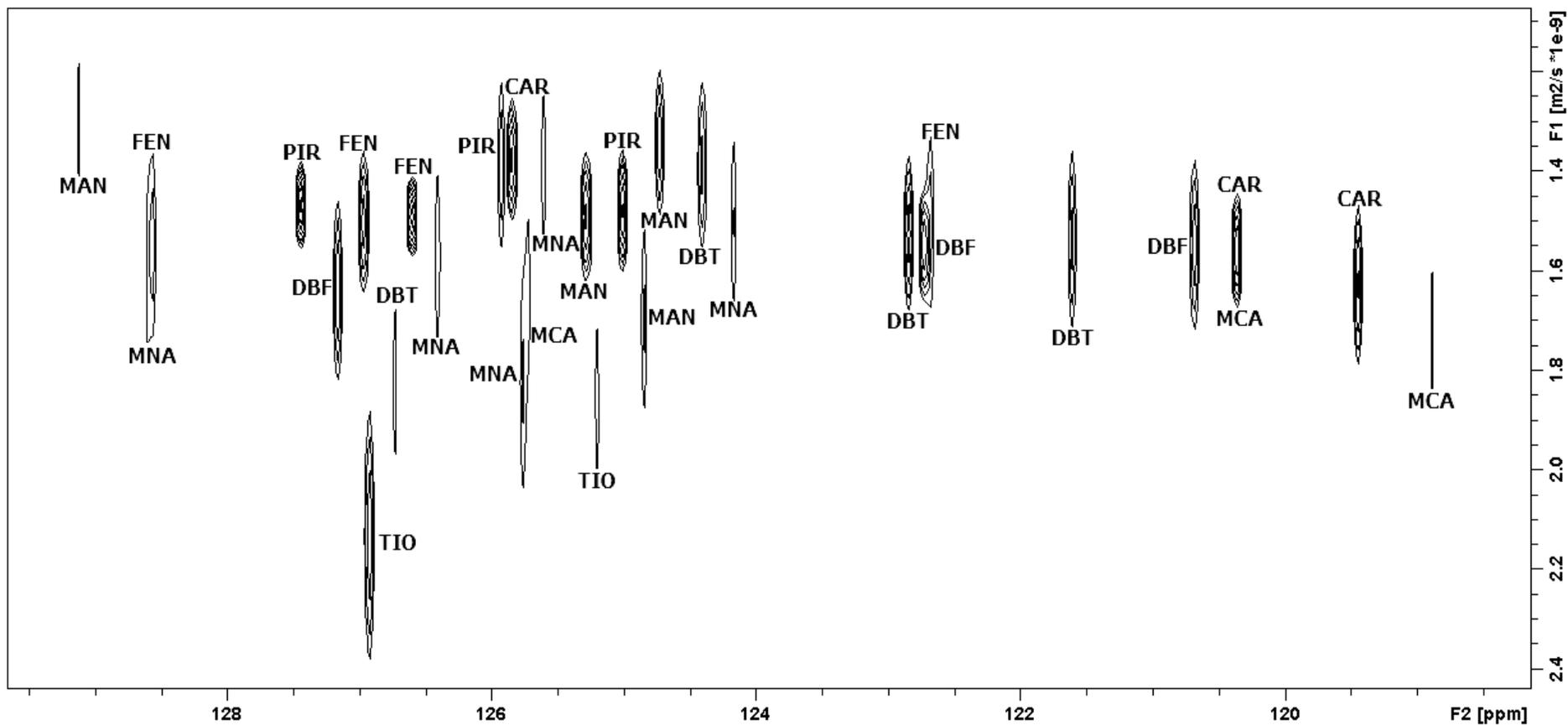


Figura 40 – Expansão de 118 – 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

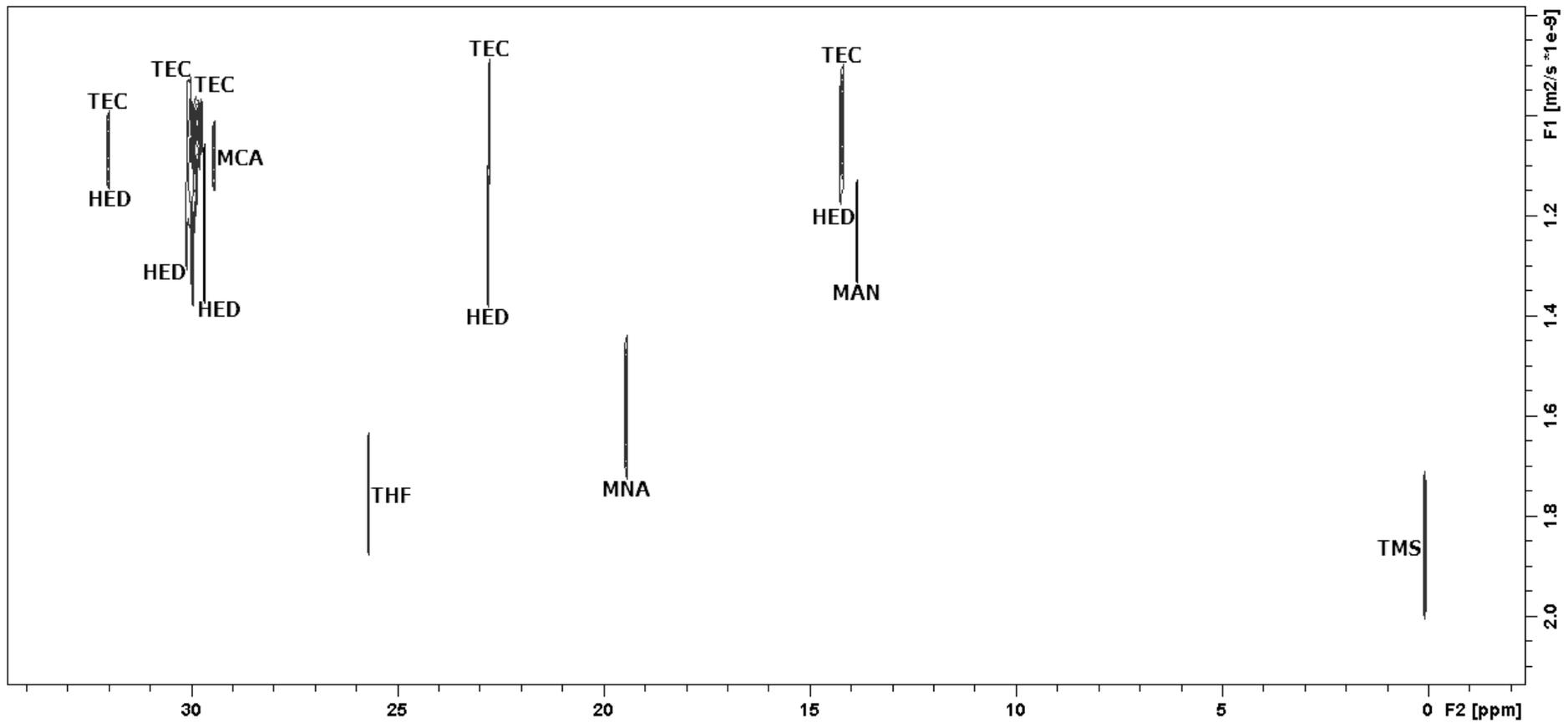


Figura 41 – Expansão de 0 – 35 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura.

5.3) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(ETILENOGLICOL) (PEG)

Mediante a necessidade do uso de uma matriz para auxiliar na separação dos componentes da mistura, optou-se por usar polímeros cujo uso em MAD já constava na literatura. Entre tais polímeros está o poli-(etilenoglicol) (PEG), usado por Kavakka e seus colaboradores para ajudar na separação de diferentes misturas de produtos naturais em experimentos de DOSY ^1H (KAVAKKA *et al.*, 2010).

Neste trabalho, os autores concluíram que o PEG é uma excelente matriz para ajudar na separação de misturas que contenham analitos como ácidos carboxílicos e fenóis. Além disso, os autores destacam as fortes interações entre o PEG e compostos polares, o que permite uma considerável alteração na mobilidade de tais analitos (KAVAKKA *et al.*, 2010).

Apesar da mistura em questão no presente trabalho não apresentar estruturas com funções de ácidos carboxílicos ou funções fenólicas (**Figura 18**), o auxílio do PEG na separação dos componentes foi investigado uma vez que ele apresenta uma estrutura simples com apenas um sinal em 70,54 ppm no espectro de DEPTQ (**Figura 42**), o que elimina a sobreposição de sinal da matriz com algum componente da mistura.

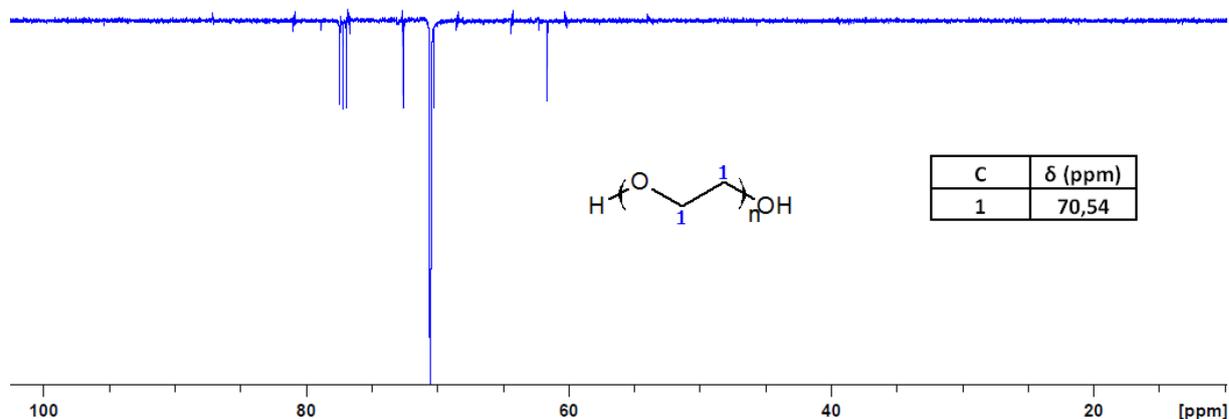


Figura 42 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) do polímero PEG.

Como foi descrito na parte experimental, cada um dos polímeros a serem testados como matriz foram adicionados à mistura numa quantidade inicial de 20 mg. Após a aquisição do espectro de DOSY-INEPT, mais 20 mg de polímero eram adicionados para a aquisição de um novo espectro de DOSY-INEPT nas mesmas condições experimentais do primeiro

espectro adquirido. O procedimento era repetido enquanto a separação dos componentes da mistura era favorecida com o aumento da quantidade de matriz no meio.

Os espectros de DOSY-INEPT da mistura com 20 mg e 40 mg de PEG foram adquiridos, mas não mostraram uma melhora significativa na separação dos componentes. Somente a partir da adição de 60 mg de PEG foi possível observar uma separação de sinais de alguns dos padrões que compunham a mistura.

Analisando o espectro total (**Figura 43**), é possível distinguir nitidamente os quatro carbonos aromáticos ligados a hidrogênios presentes na estrutura do CAR, o que antes não era possível (**Figura 38**). Da mesma forma, os dois carbonos aromáticos do tiofeno, o carbono aromático mais protegido do DBF e do MCA, o carbono metilênico do MNA e o carbono mais protegido do THF também puderam ser assinalados no espectro de DOSY-INEPT.

Na expansão feita na região de aromáticos do espectro (108 – 130 ppm) (**Figura 44**), novamente é possível observar com clareza os quatro sinais do CAR aproximadamente com o mesmo coeficiente de difusão ($0,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Ao mesmo tempo, os sinais de C-H aromáticos do DBF e do MCA apresentaram aproximadamente os valores ($1,05 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) e ($0,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) como seus respectivos coeficientes de difusão, o que não pode ser observado na mesma expansão realizada no espectro sem a presença de PEG (**Figura 39**). É importante ressaltar que não foi realizada nenhuma calibração ou correção quanto aos valores dos coeficientes de difusão, uma vez que o objetivo do presente trabalho não era determinar com exatidão tais valores de cada um dos padrões, mas apenas melhorar a separação entre os mesmos.

Na expansão realizada de 118 – 130 ppm (**Figura 45**), fica claro que com exceção do CAR e do TIO, os compostos caíram todos numa faixa muito estreita de coeficiente de difusão ($1,2 - 0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), ou seja, no geral a separação foi ruim neste caso. Já na expansão de 0 – 35 ppm (**Figura 46**), nenhuma melhora significativa na separação pode ser observada.

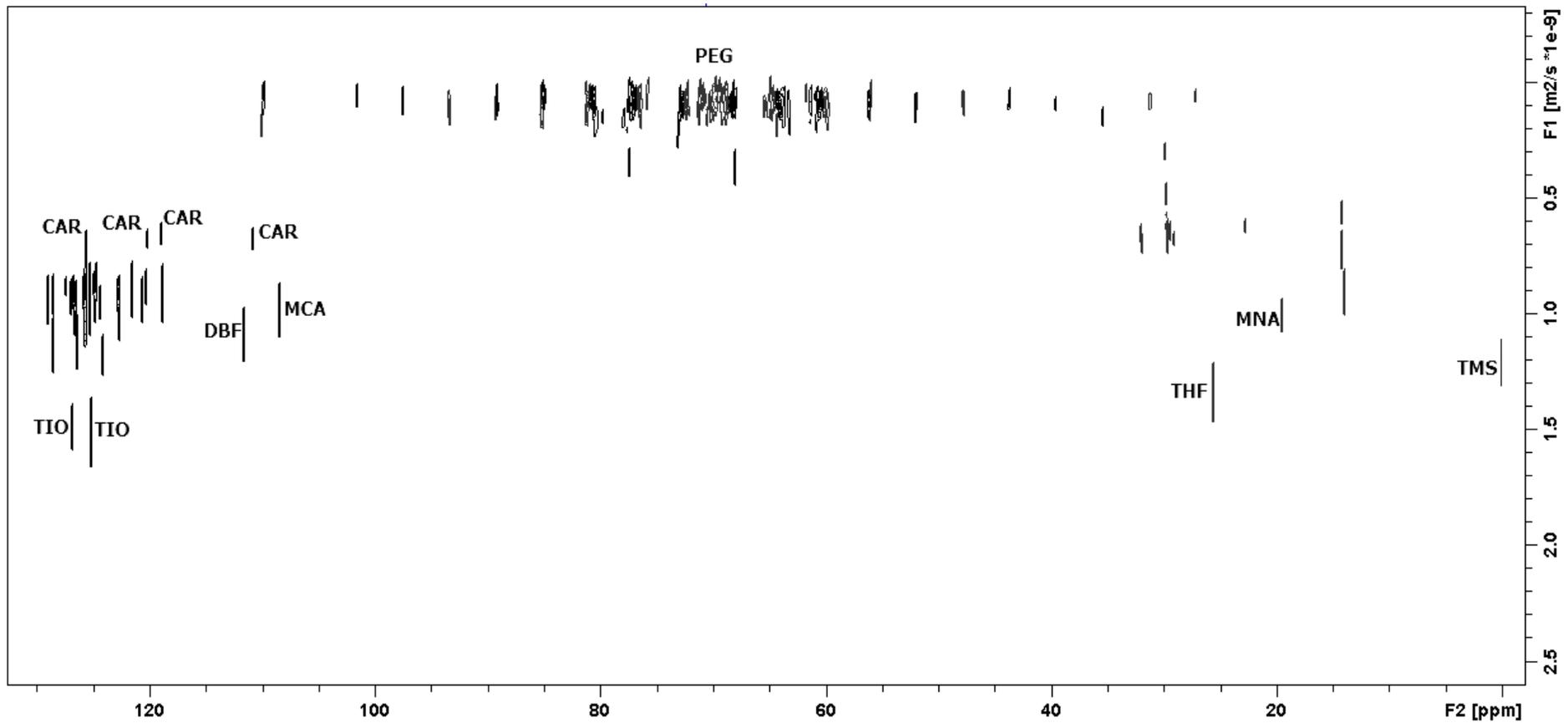


Figura 43 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 60 mg de PEG.

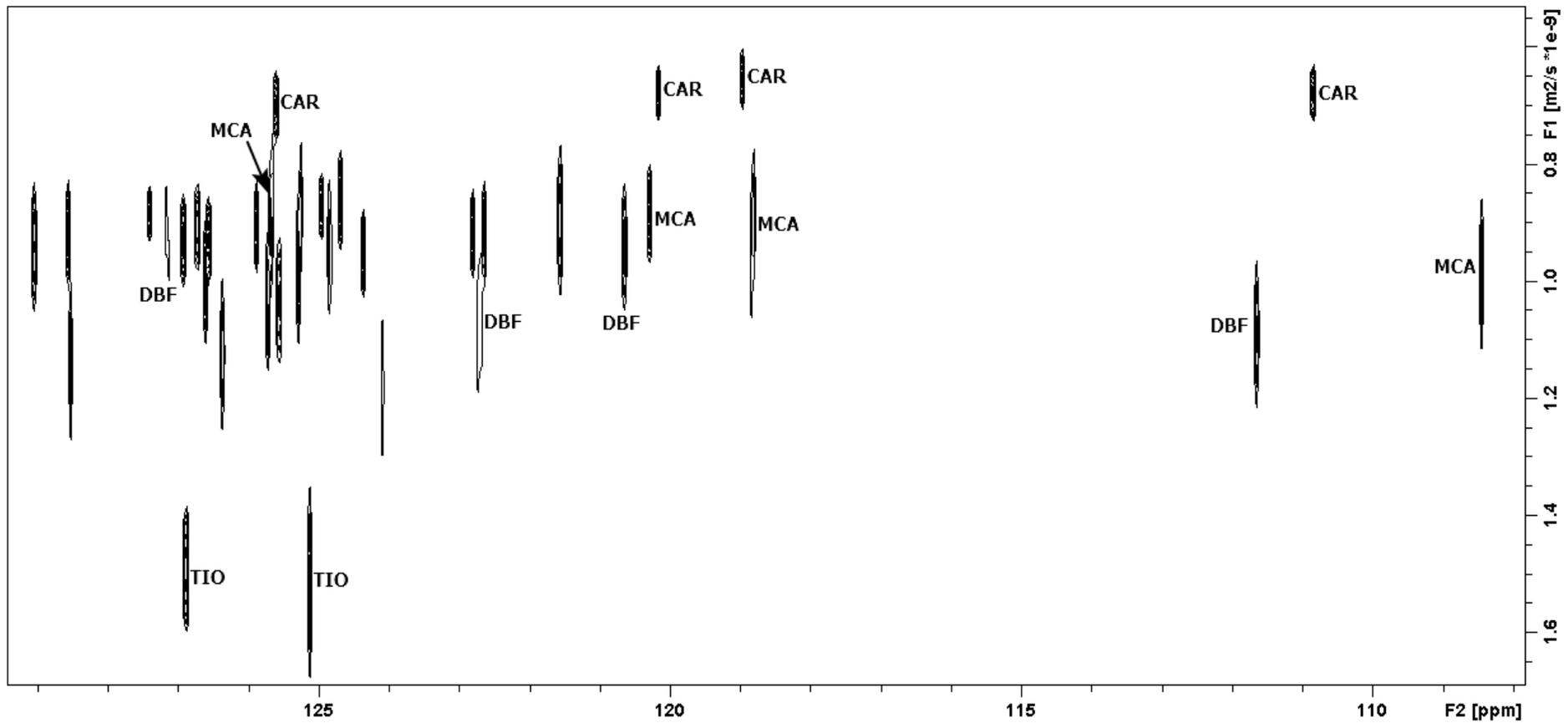


Figura 44 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 60 mg de PEG.

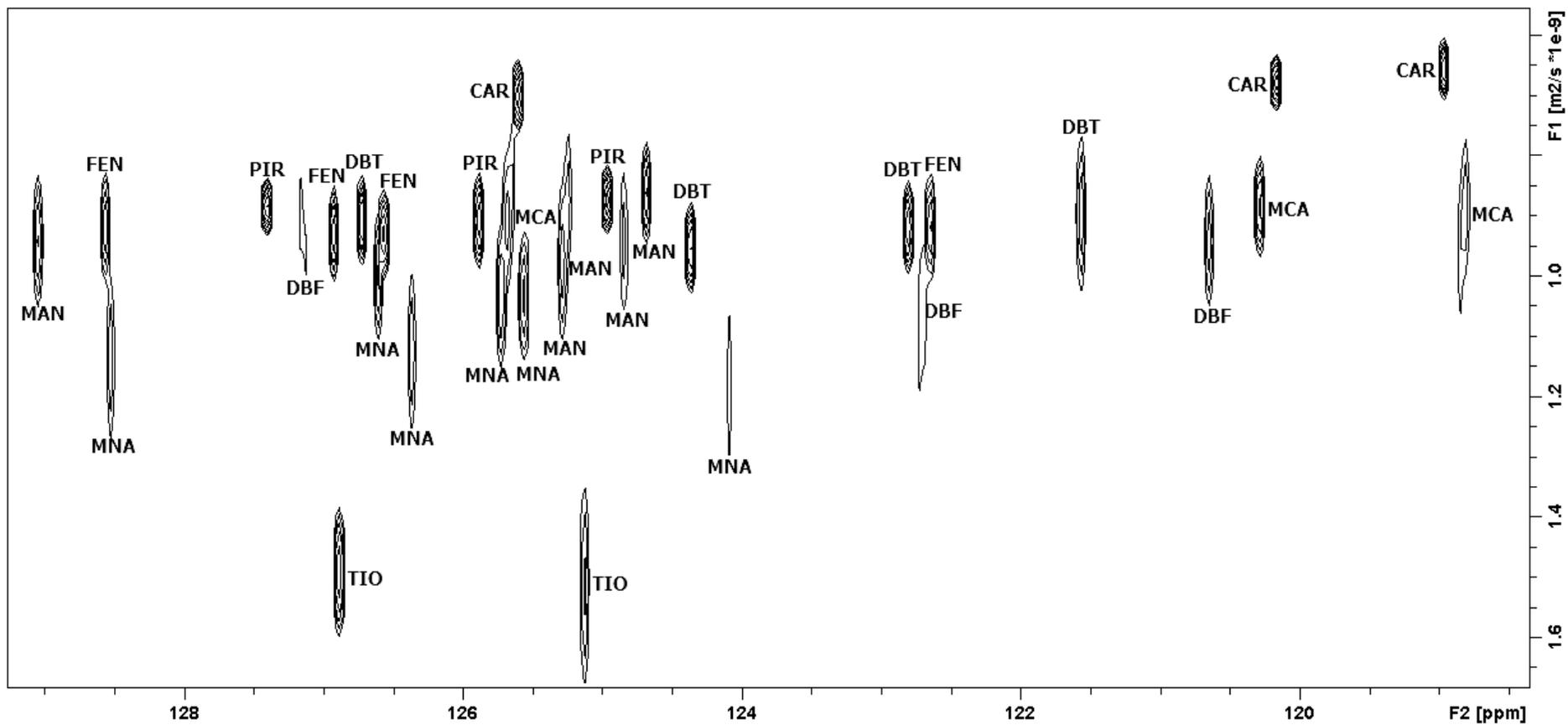


Figura 45 – Expansão de 118,5 – 129,5 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 60 mg de PEG.

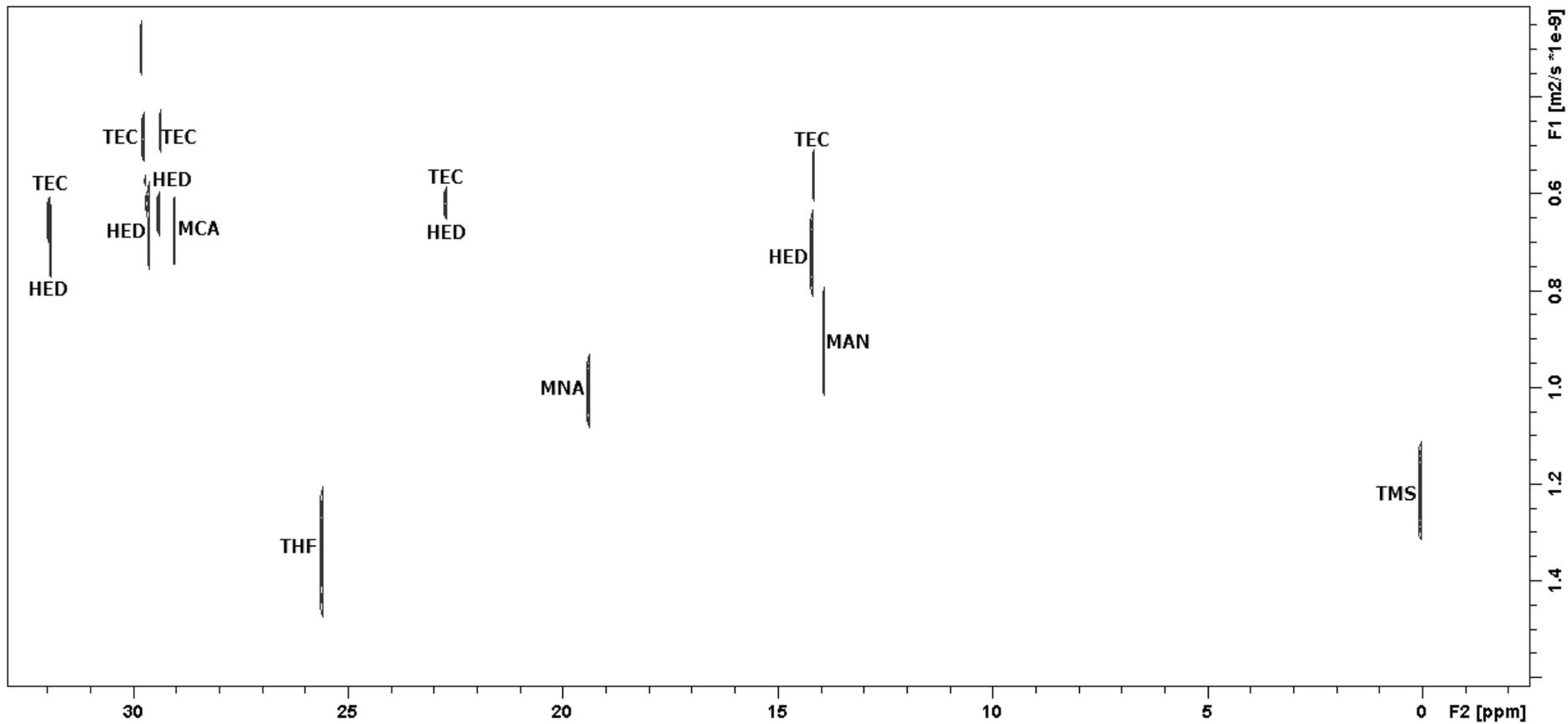


Figura 46 – Expansão de 0 – 35 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 60 mg de PEG.

Observando o espectro total (**Figura 47**) do experimento de DOSY-INEPT da mistura em presença de 80 mg de PEG, é possível identificar três dos quatro C-H aromáticos do CAR. Além disso, três sinais no espectro conferem com o deslocamento químico de três dos cinco sinais do MCA que podem aparecer num espectro de DOSY-INEPT. Tais sinais apresentam aproximadamente os mesmos valores de coeficiente de difusão, o que indica que estes pertencem à mesma molécula, MCA.

A expansão da região dos sinais aromáticos compreendida entre 108 – 130 ppm (**Figura 48**), permite uma melhor visualização do quão separados entre si estão os sinais do CAR ($0,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), MCA ($0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) e DBF ($1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), o que antes não era tão evidente na mesma expansão feita no espectro de DOSY-INEPT com 60 mg de PEG (**Figura 44**).

Todavia, o C-H mais desprotegido do CAR, que no espectro com 60 mg de PEG estava destacado, assim como os demais sinais de C-H aromático da molécula (**Figura 44**), no espectro com 80 mg de PEG (**Figura 48**), o mesmo sinal aparece com o coeficiente de difusão diferente dos demais, por apresentar um deslocamento químico muito próximo a um dos sinais do MCA e do MNA. Tal sobreposição de sinais fica ainda mais evidente na expansão de 118 – 130 ppm (**Figura 49**), onde também é possível observar próximo a 127 ppm a sobreposição de um sinal de TIO com um sinal de FEN, o que compromete a total separação dos sinais do TIO que antes era possível no espectro de DOSY-INEPT com 60 mg de PEG (**Figura 45**).

Quanto à expansão do espectro na região dos sinais alifáticos 0 – 33 ppm (**Figura 50**), pouca mudança pode ser observada com o aumento de matriz no meio. Os sinais do HED e do TEC, por serem totalmente sobrepostos, apresentam o mesmo coeficiente de difusão, logo não são separados no espectro de DOSY-INEPT. Todavia, estes sinais agora podem ser totalmente distinguidos dos sinais alifáticos dos demais componentes da mistura, até mesmo da metila em 29,08 ppm do MCA, que em presença de 80 mg de PEG passou a apresentar um coeficiente de difusão próximo a $0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Os sinais do THF em 25,62 ppm e do MNA em 19,40 ppm, indicam que, dos componentes que apresentam sinais na região de alifáticos, eles são os que mais difundem no meio, uma vez que apresentam os maiores coeficientes de difusão.

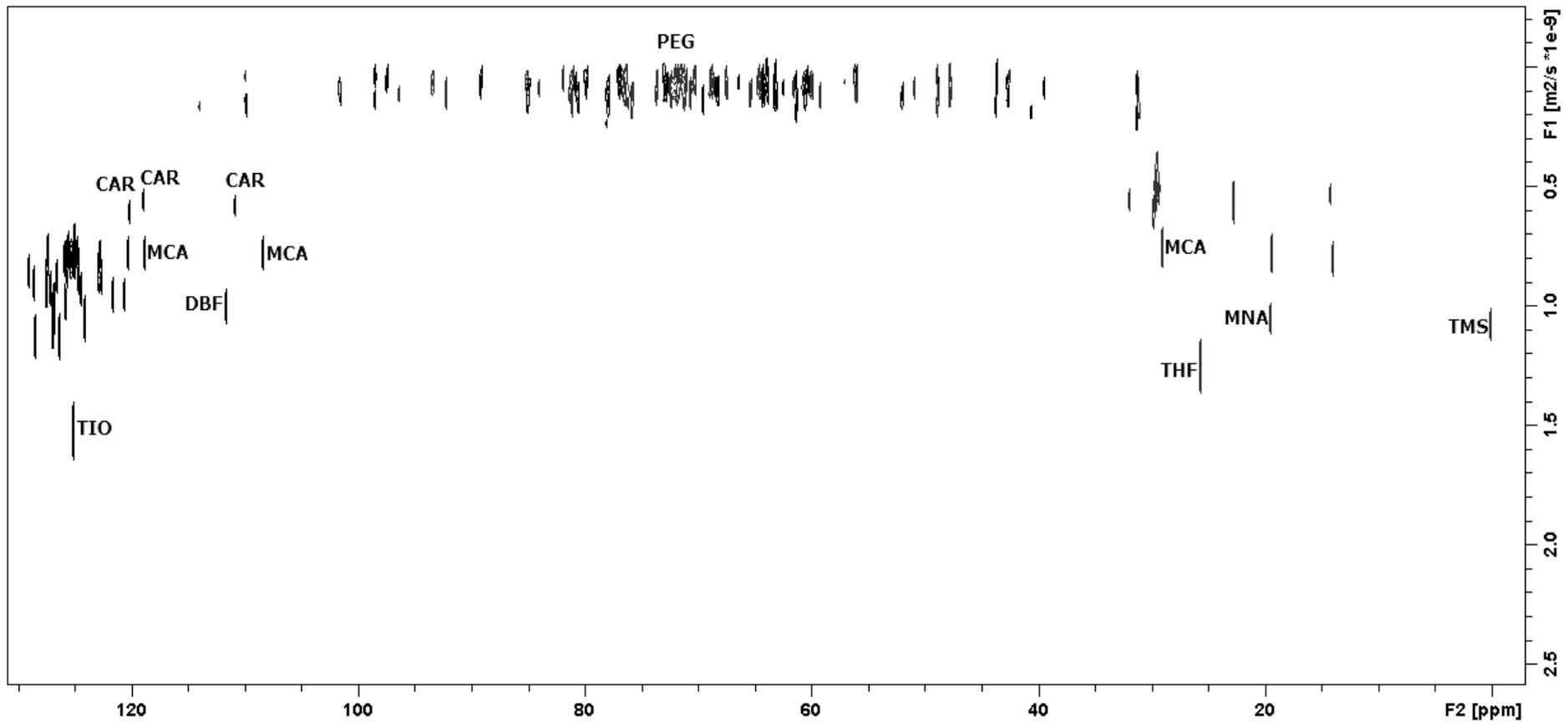


Figura 47 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PEG.

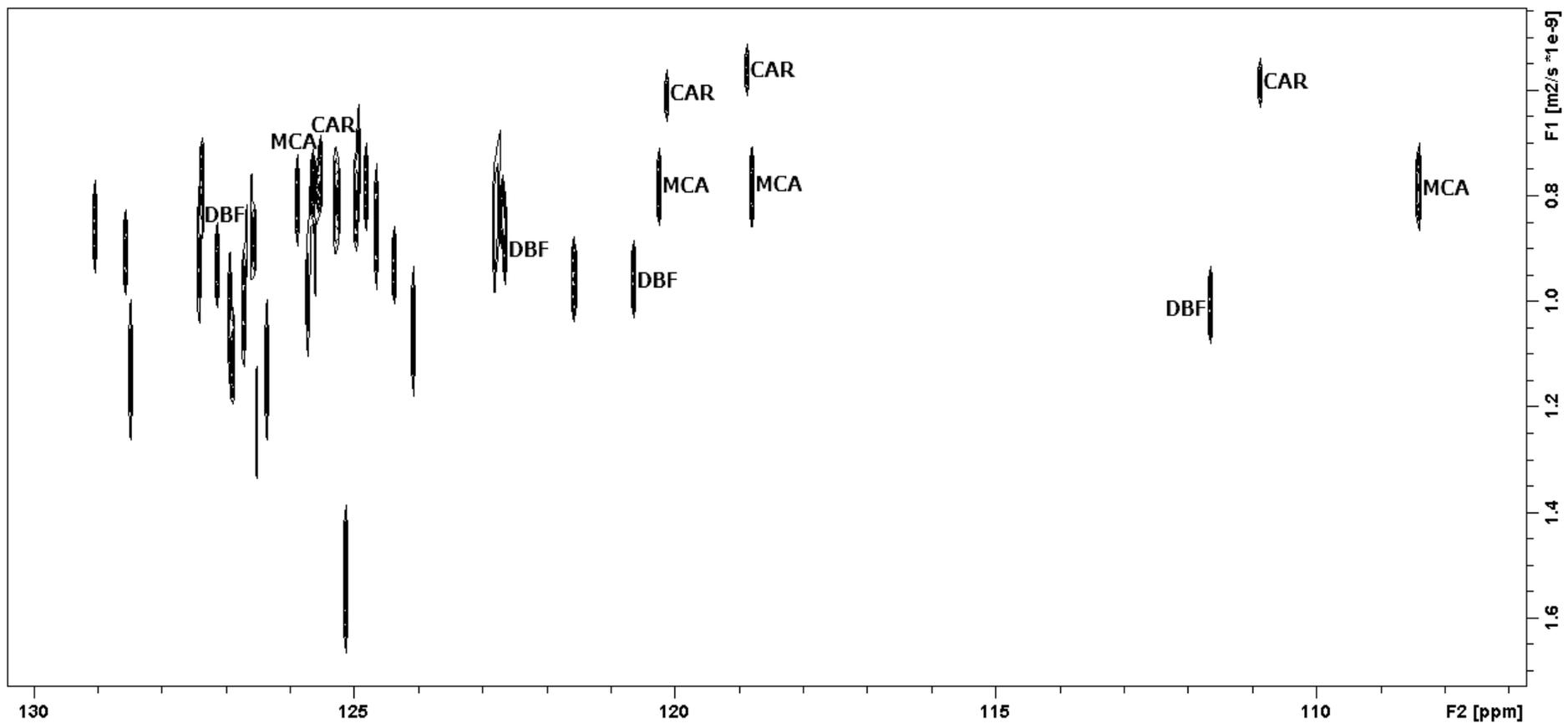


Figura 48 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PEG.

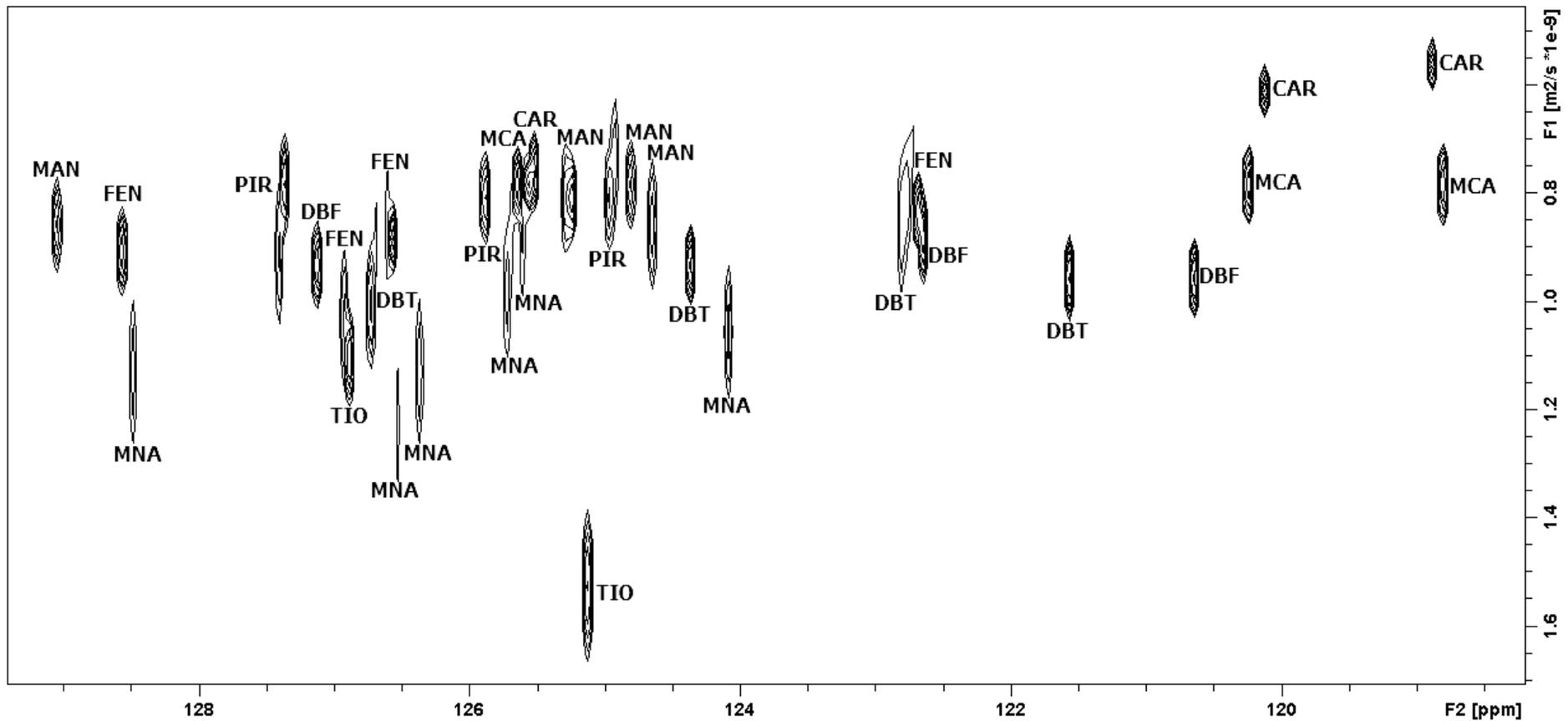


Figura 49 – Expansão de 118 – 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PEG.

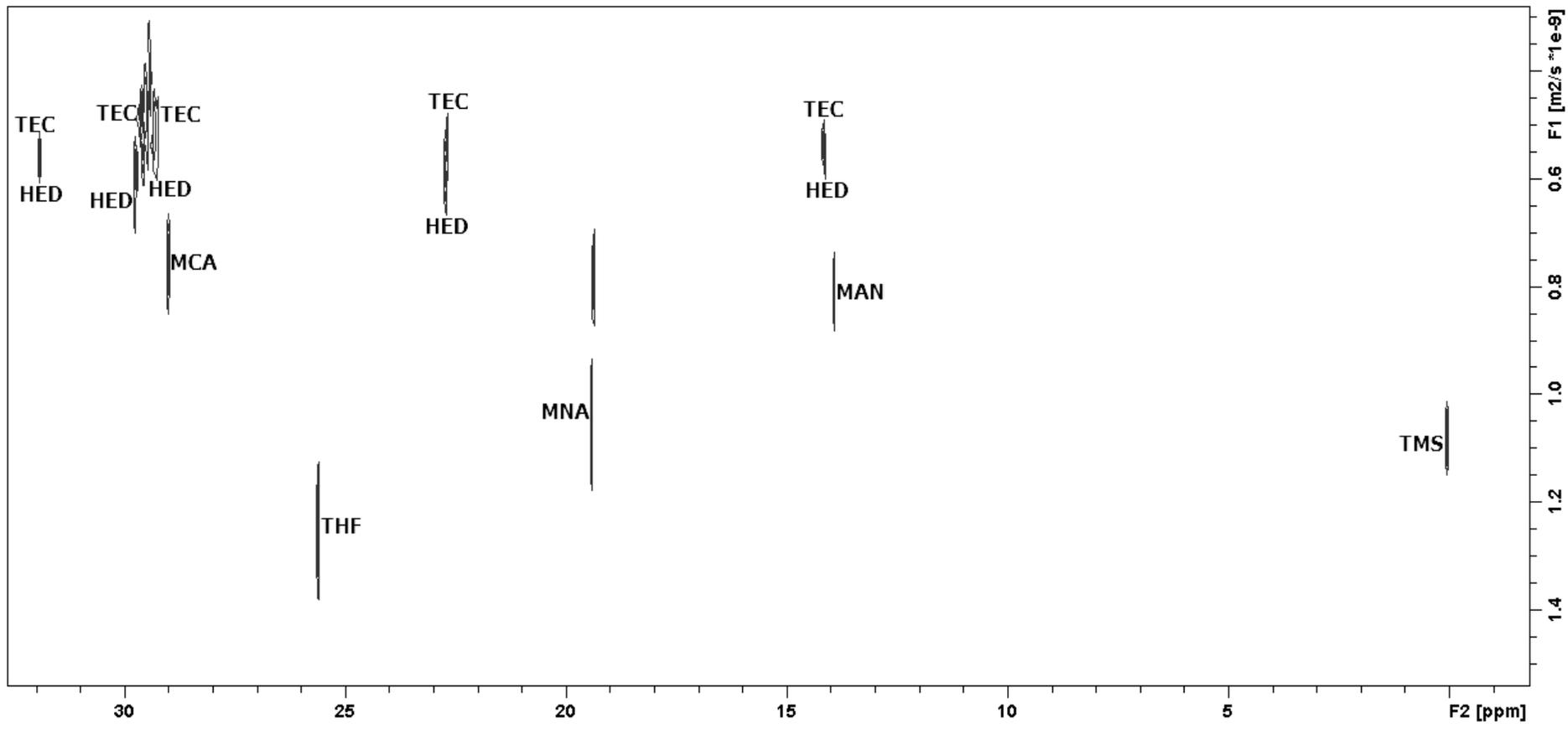


Figura 50 – Expansão de 0 – 33 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PEG.

O espectro de DOSY-INEPT da mistura dos doze padrões com a adição de 100 mg de PEG (**Figura 51**), mostra um aumento na intensidade do sinal de PEG em 70,54 ppm. Além disso, quando comparado com os espectros anteriores (**Figura 43**) e (**Figura 47**), o espectro mostra também um aumento na quantidade de sinais oriundos de bandas laterais.

A expansão do espectro de 108 – 130 ppm (**Figura 52**), mostra novamente os quatro sinais de C-H aromático do CAR separados dos outros sinais presentes nessa região do espectro, pois o sinal do CAR próximo a 125,5 ppm que no espectro com 80 mg de PEG estava sobreposto a sinais do MCA e do MNA (**Figura 49**), agora está totalmente separado. Todavia, a expansão de 118 – 130 ppm (**Figura 53**) mostra um sinal do CAR e outro do MCA com deslocamentos químicos muito próximos em aproximadamente 119 ppm. Tal proximidade dos sinais dos dois padrões acabou interferindo nos valores dos coeficientes de difusão dos dois sinais em particular, fazendo diferir um pouco dos valores dos demais sinais dos dois compostos, ou seja, devido à proximidade dos deslocamentos químicos dos sinais o processamento utilizado não foi capaz de distinguir tão bem os coeficientes de difusão destes sinais entre si.

Já um dos sinais do TIO vizinho a um sinal do FEN próximo a 127 ppm, agora no espectro com 100 mg de PEG (**Figura 53**) torna a aparecer com o mesmo coeficiente de difusão do outro sinal do TIO localizado em 125,15 ppm, o que não era visto no espectro com 80 mg de PEG (**Figura 49**), por causa do mesmo efeito mencionado no parágrafo anterior.

Outra separação que pode ser observada na expansão realizada de 118 – 130 ppm está compreendida entre 122,5 – 123 ppm. Nessa estreita faixa do espectro, os padrões DBT, DBF e FEN apresentam sinais que antes não podiam ser distinguidos com clareza nos espectros sem PEG (**Figura 40**), com 60 mg de PEG (**Figura 45**) e com 80 mg de PEG (**Figura 49**), apesar do deslocamento químico ainda muito próximo dos sinais (**Figura 53**). Ainda fazendo uma comparação entre esses quatro espectros, fica evidente a tendência apresentada pelos sinais do MNA em se separarem dos demais sinais compreendidos na faixa espectral entre 124 – 130 ppm, à medida que a quantidade de PEG aumenta no meio.

A expansão realizada na região espectral dos sinais alifáticos de 0 – 33 ppm (**Figura 54**) não mostra nenhuma melhora na separação com relação às expansões da mesma região realizada nos espectros de DOSY-INEPT da mistura dos doze padrões com 60 mg (**Figura 46**) e 80 mg (**Figura 50**).

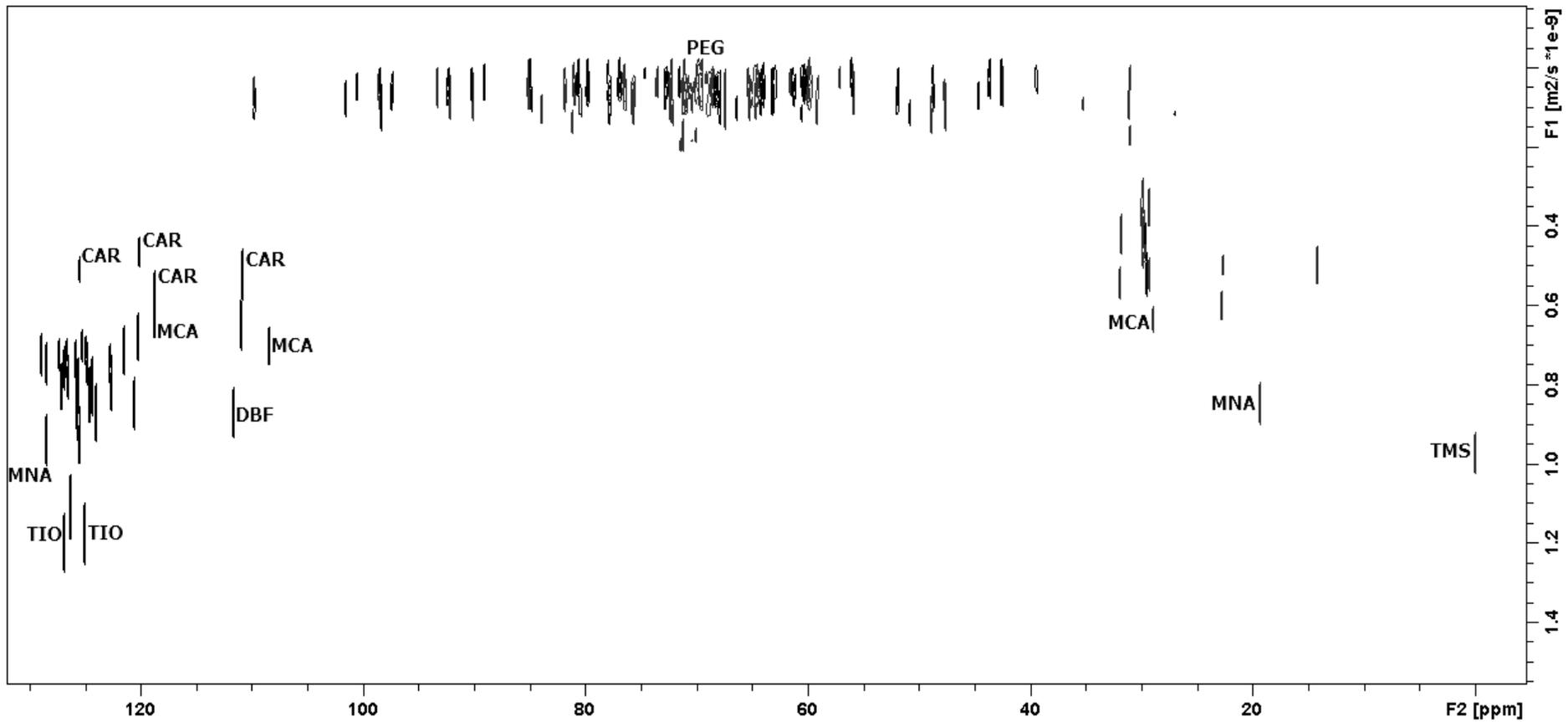


Figura 51 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PEG.

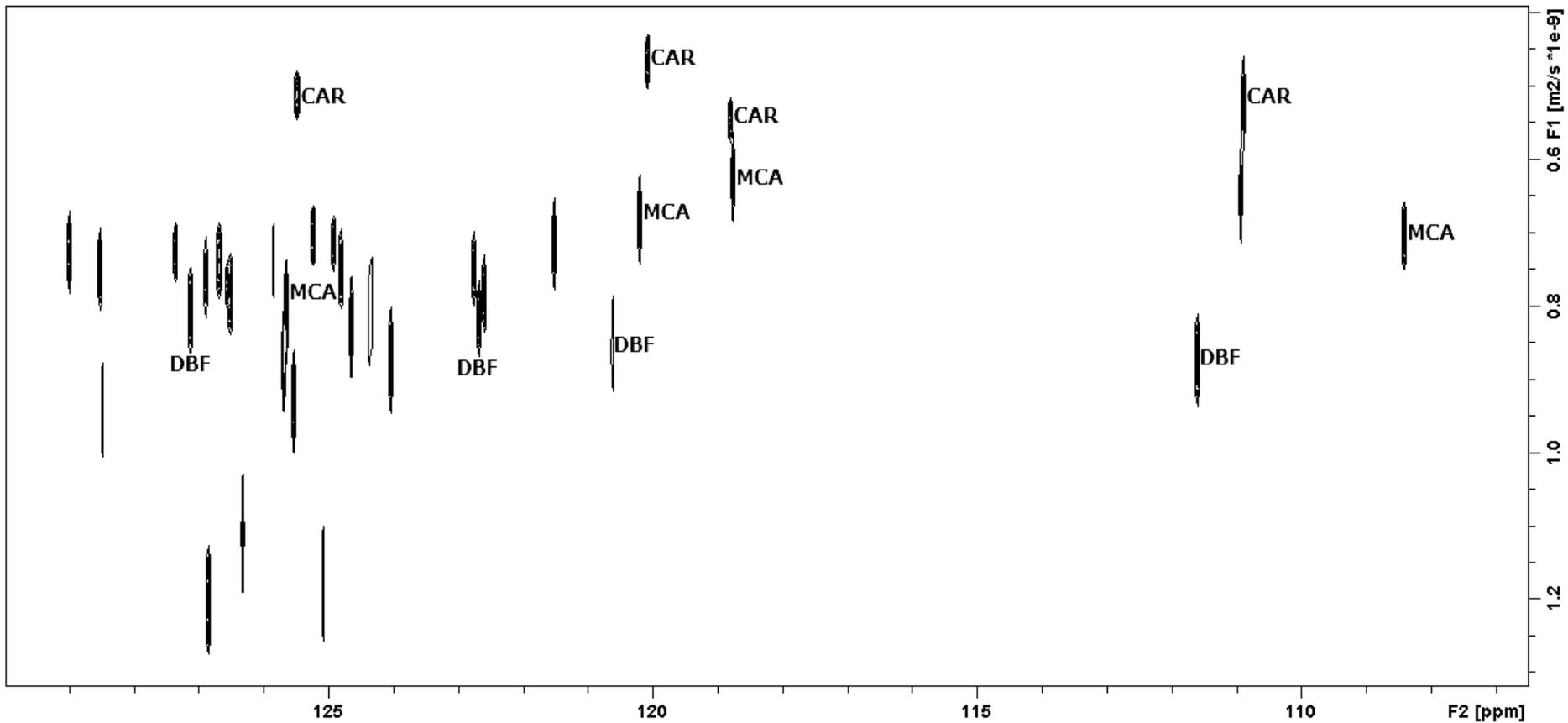


Figura 52 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PEG.

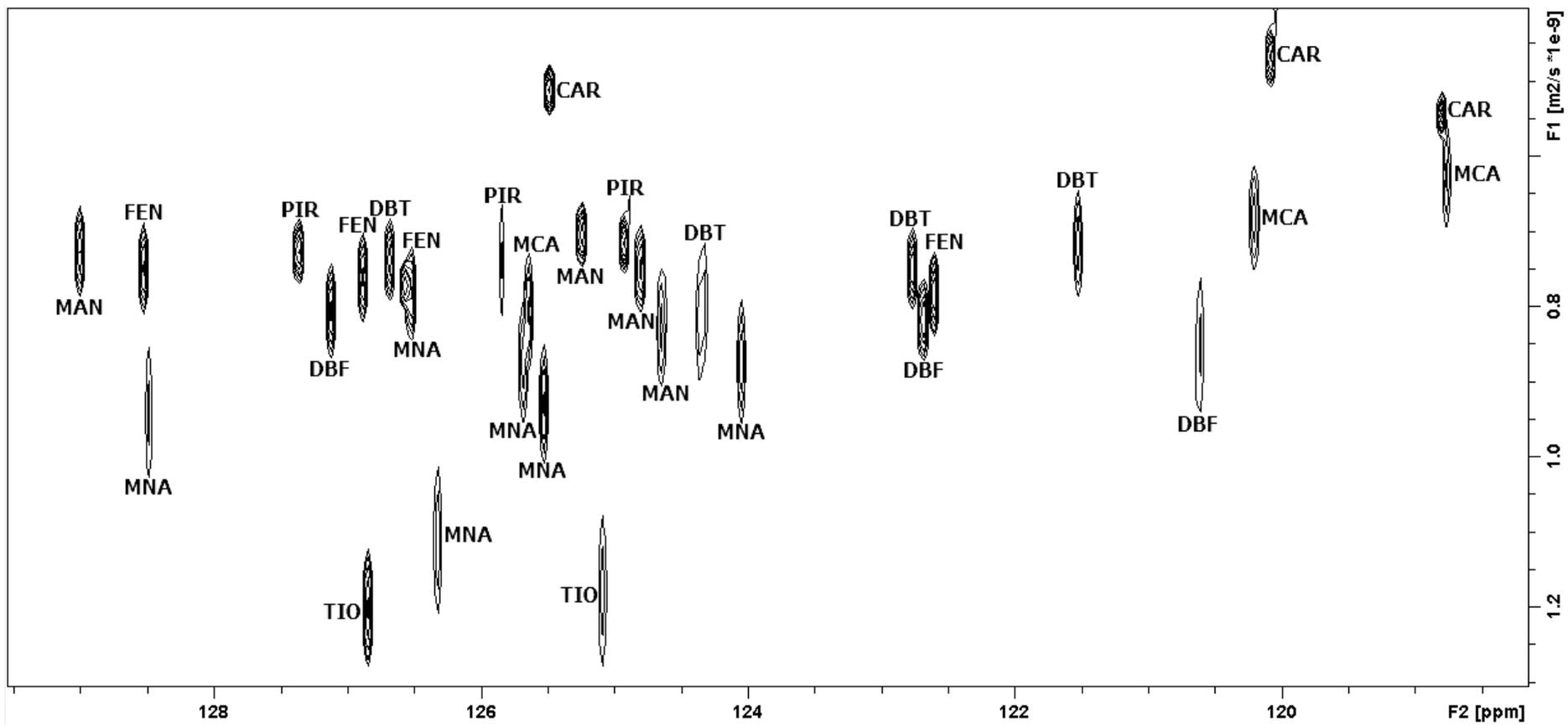


Figura 53 – Expansão de 118 – 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PEG.

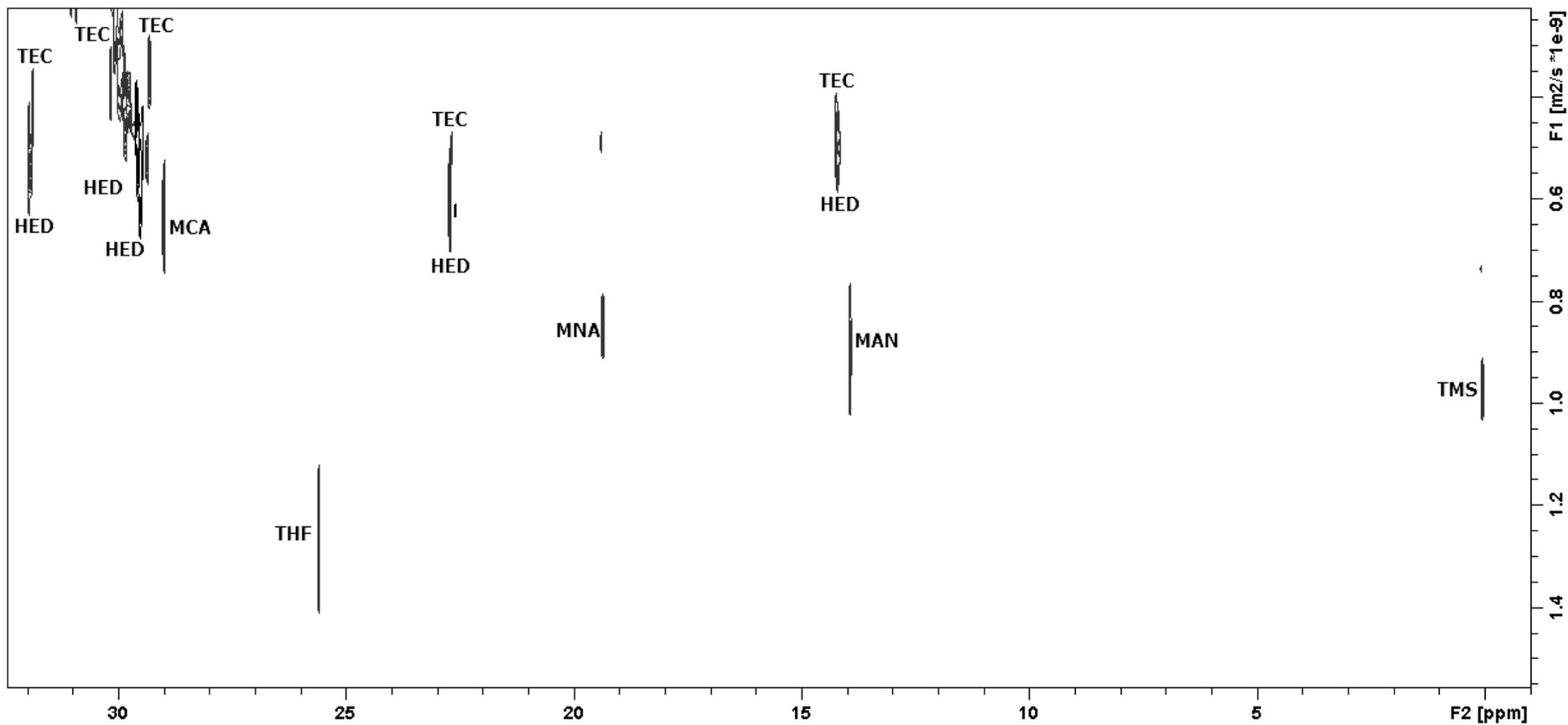


Figura 54 – Expansão de 0 – 33 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PEG.

De um modo geral, os experimentos de DOSY-INEPT da mistura em presença de PEG mostraram pouca melhora na separação dos sinais da região de alifáticos de 0 – 35 ppm.

Quanto aos sinais aromáticos, duas regiões podem ser destacadas. A primeira delas compreende os sinais na faixa de 122 – 130 ppm, onde há a maior concentração de sinais em todo espectro. Nesta região, apenas os sinais do TIO aparecem destacados dos demais. Porém, à medida que a quantidade de PEG aumenta, os sinais do 1-metil naftaleno (MNA) tendem a se separar dos outros sinais presentes nessa região espectral. Vale a pena lembrar, que tais compostos são os de menor massa molar entre os compostos aromáticos que compõem a mistura (TIO – 84,14 g mol⁻¹; MNA – 142,20 g mol⁻¹) e como os mesmos não apresentam nenhuma função que possibilite uma interação química ou física forte com o PEG, é esperado que tais componentes apresentem os maiores coeficientes de difusão dentre os compostos aromáticos.

A outra região dos sinais está compreendida entre 108 – 122 ppm. Nesta, a identificação dos sinais é mais simples de ser realizada. Uma vez que o número de sinais nesta região é menor, há menor chance de ocorrer sobreposição de sinal. Na expansão de 108 – 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT sem adição de PEG (**Figura 39**), é possível observar que todos os sinais compreendidos na faixa 108 – 122 ppm apresentam aproximadamente o mesmo coeficiente de difusão ($1,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Tais sinais, com exceção do sinal em 121,5 ppm, pertencem ou ao CAR, ou ao MCA, ou ao DBF. Tendo em vista que o tamanho e forma desses padrões são muito similares (**Figura 18**), e também que suas massas molares muito próximas, 167,21, 181,23, 168,19 g mol⁻¹ respectivamente, já era esperado que os três padrões apresentassem coeficientes de difusão muito próximos, como pode ser observado no experimento de DOSY-INEPT sem adição de matriz (**Figura 39**).

Todavia, a adição de PEG ao meio alterou consideravelmente os coeficientes de difusão, separando com clareza os sinais do CAR, MCA e do DBF. Essa separação, apesar de poder ser observada nos espectros com 60 mg (**Figura 44**) e 100 mg de PEG (**Figura 52**), é mais evidente no espectro com 80 mg de PEG (**Figura 48**).

O CAR, entre todos os componentes aromáticos presentes na mistura, é o que passou a apresentar o menor coeficiente de difusão ($0,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) em presença de PEG (**Figura 48**), indicando uma interação mais forte com a matriz do que os outros padrões. Analisando as estruturas dos padrões (**Figura 18**), nota-se que apenas o CAR possui hidrogênio ligado a elemento eletronegativo (F, O ou N). Desta forma, pode ser formada ligação de hidrogênio entre o CAR e os átomos de oxigênio presentes na longa cadeia de PEG, o que justifica a forte

interação entre o padrão e a matriz utilizada no experimento de DOSY. Vale a pena destacar que a substituição de tal hidrogênio por uma metila, o que fornece a estrutura do MCA, elimina a interação com a matriz. Esta hipótese é corroborada pela observação de que o MCA difundiu muito mais no meio ($D = 0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Os três experimentos de DOSY-INEPT realizados com três quantidades diferentes de PEG mostram o quão crítica é a sobreposição de sinais para experimentos de DOSY e como a quantidade de matriz é capaz de influenciar, não só nos coeficientes de difusão dos componentes, mas também, no deslocamento químico dos sinais dos mesmos.

Isso pode ser observado especificamente no sinal do CAR em 125,85 ppm, que por ter seu deslocamento químico alterado ligeiramente com o aumento de PEG de 60 mg para 80 mg, ora aparece separado assim como os demais sinais do CAR (**Figura 45**), ora aparece sobreposto a sinais de outros componentes (**Figura 49**), fazendo seu coeficiente de difusão diferir dos demais sinais do CAR. Já no espectro com 100 mg de PEG (**Figura 53**), o mesmo sinal torna a aparecer com aproximadamente o mesmo coeficiente de difusão dos demais sinais do CAR. Isso permite concluir, que dessa vez o aumento de matriz no meio foi favorável para a separação deste sinal em específico, pois agora a mínima mudança no deslocamento químico do sinal do CAR permitiu a separação do mesmo quanto à difusão, uma vez que a sobreposição deixou de existir.

Apesar dos sinais compreendidos entre 122 – 130 ppm continuarem com coeficientes de difusão muito próximos uns dos outros, nos espectros de DOSY-INEPT com 80 mg e 100 mg de PEG obteve-se a melhor separação dos componentes. Como a separação entre os componentes da mistura não apresentou melhora do espectro com 80 mg de PEG para o espectro com 100 mg de PEG, pode-se afirmar que 80 mg de PEG foi a quantidade ideal de matriz para separar os componentes da mistura em questão.

5.4) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(VINILPIRROLIDONA) (PVP)

Como já mencionado, os primeiros polímeros a serem testados como matrizes no presente trabalho foram aqueles cujo uso em MAD já constava na literatura. Desta forma, o segundo polímero a ser testado foi o poli-(vinilpirrolidona) PVP, usado também por Kavakka e seus colaboradores para auxiliar a técnica de DOSY ^1H na separação de compostos com diferentes funções (KAVAKKA; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2009).

Uma desvantagem que o PVP apresenta são os seus sinais na região de alifáticos, gerando sobreposição aos sinais presentes na mesma região da mistura (**Figura 55**). Em compensação, o PVP não apresenta nenhum sinal na região de aromáticos onde está a grande maioria dos sinais dos componentes da mistura em análise no presente trabalho, o que de certa forma é uma vantagem.

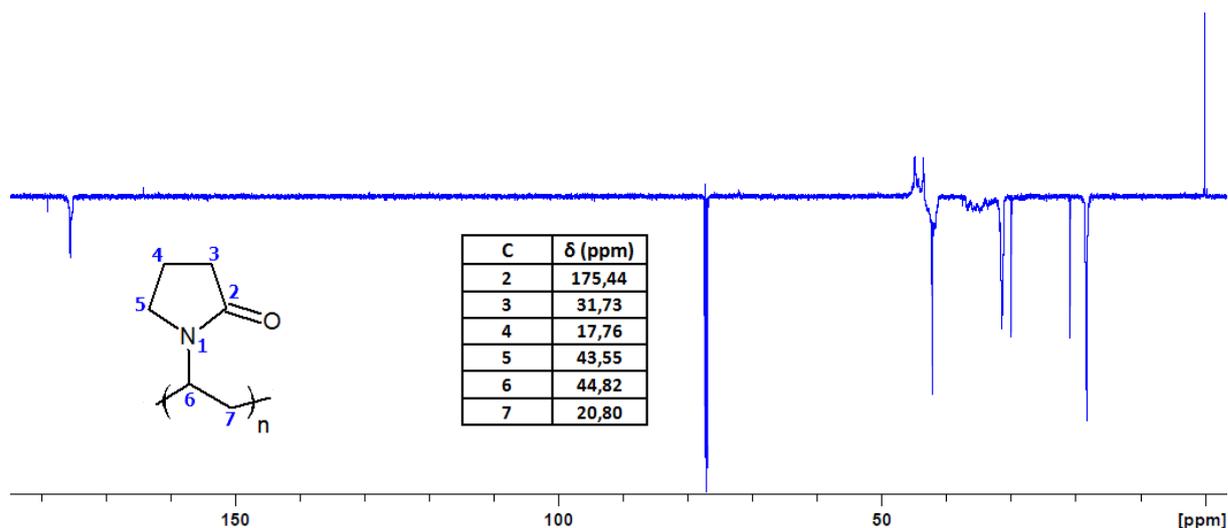


Figura 55—Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) do polímero PVP.

Assim como o PEG, diversos espectros de DOSY-INEPT com diferentes quantidades de PVP foram adquiridos. Todavia, só será discutido o experimento com 100 mg de PVP, que dentre todos foi o que apresentou melhor separação entre os dozes padrões escolhidos para compor a mistura.

No espectro total de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (**Figura 56**), é possível observar na região dos sinais aromáticos (105 – 130 ppm) três sinais com o mesmo coeficiente de difusão. Tais sinais são atribuídos a três dos quatro sinais de C-H aromático presentes na estrutura do CAR. Ainda na mesma figura, na região dos sinais aromáticos, é possível assinalar o C-H mais protegido do TIO, e também, os carbonos aromáticos mais

protegidos do MCA e do DBF, uma vez que o deslocamento químico destes é bem distinto em relação aos demais sinais presentes nessa região do espectro.

Expandindo-se a região dos sinais aromáticos no espectro com 100 mg de PVP (**Figura 57**), pode-se observar com clareza que os três sinais do CAR, que foram separados em presença de PVP, apresentam exatamente o mesmo coeficiente de difusão ($0,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Quanto ao sinal mais desprotegido do CAR, na expansão realizada de 118 – 130 ppm (**Figura 58**), pode-se observar que o mesmo encontra-se sobreposto a um sinal do MCA, o que impede sua total separação.

Mais uma vez o CAR, salvo o sinal sobreposto ao sinal do MCA, teve seus sinais totalmente separados, assim como no experimento em presença de PEG e, dos compostos aromáticos, foi o composto com menor coeficiente de difusão no meio indicando sua forte interação com a matriz. O CAR por possuir um hidrogênio ligado ao nitrogênio possibilita a formação de ligação de hidrogênio com o oxigênio da carbonila que compõe a estrutura do PVP, o que não é possível para nenhum outro componente presente na mistura.

Ainda na região dos sinais aromáticos, pode-se observar que o TIO novamente foi o componente da mistura com maior coeficiente de difusão, apesar de ter um de seus sinais sobreposto a um dos sinais do FEN, seguido do MNA. O restante dos sinais presentes nessa região espectral apresentaram coeficientes de difusão muito próximos uns dos outros, indicando uma separação pouco eficiente, contudo o resultado foi melhor do que o obtido no experimento sem a presença de matriz (**Figura 40**).

Na região dos sinais alifáticos (0 – 40 ppm), pode-se observar que, apesar de estarem próximos a sinais dos componentes da mistura, os sinais do PVP não ficaram sobrepostos a nenhum sinal da mistura (**Figura 59**). Todavia, pouca melhora quanto à separação dos sinais dessa região pode ser observada, se uma comparação é feita com a expansão realizada nessa mesma região no espectro sem matriz (**Figura 41**).

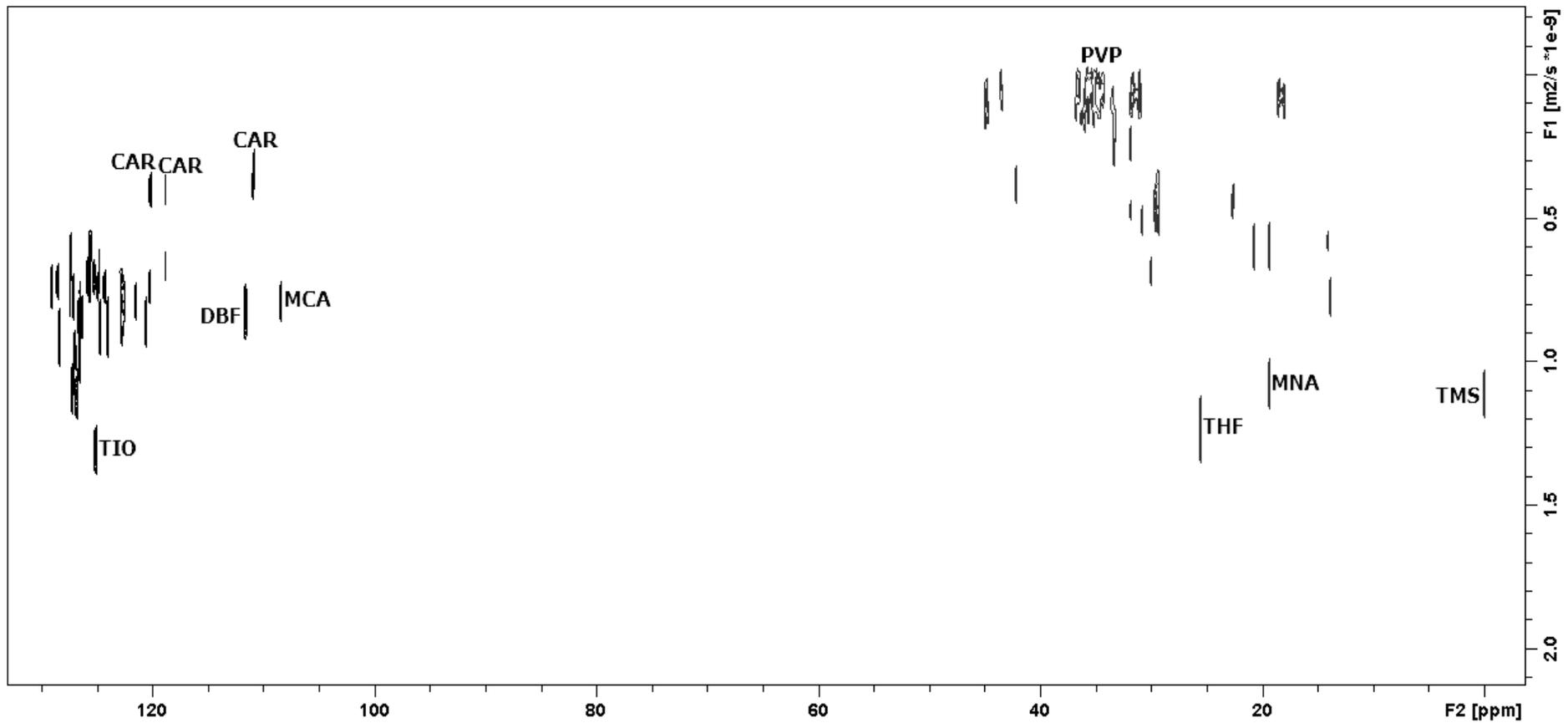


Figura 56 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PVP.

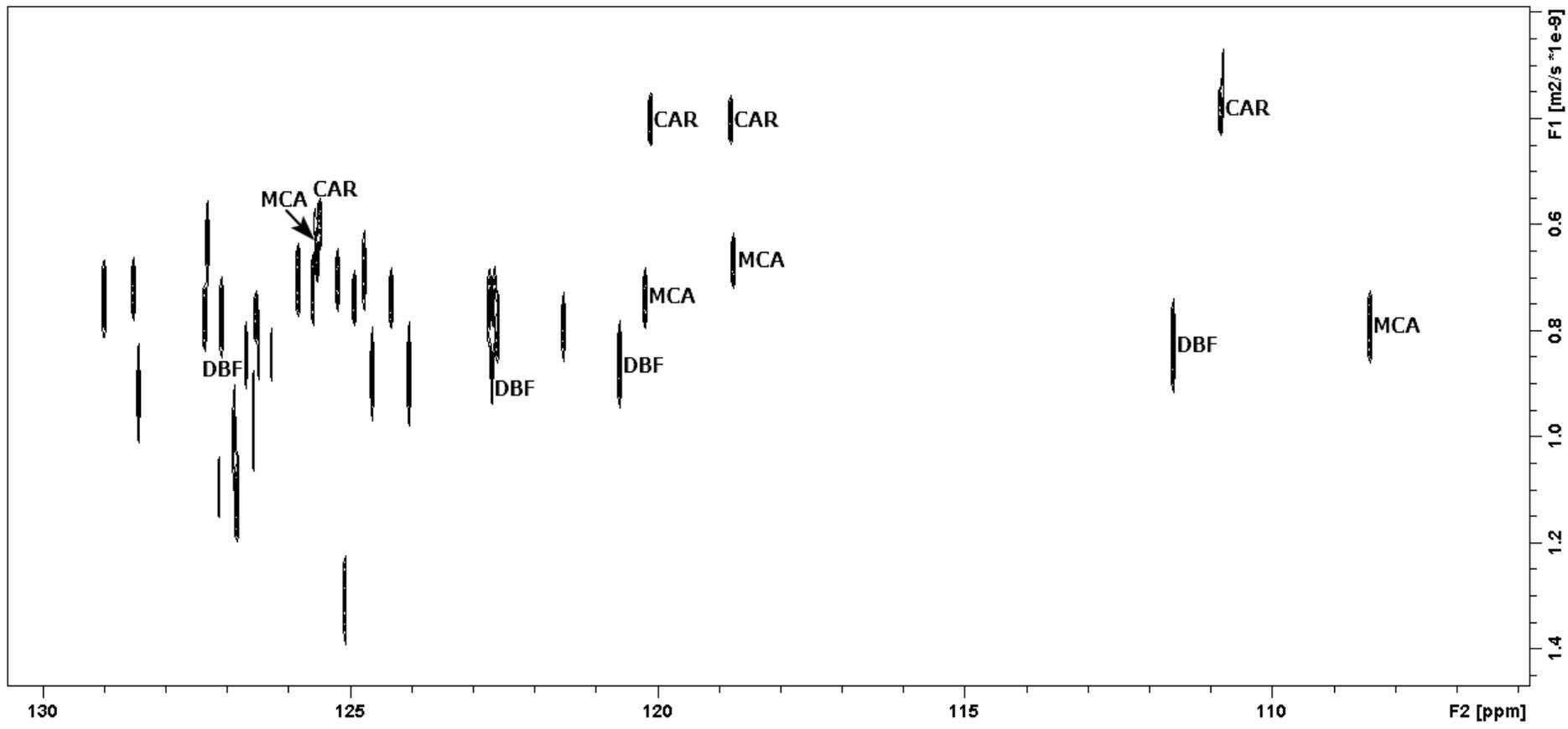


Figura 57 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PVP.

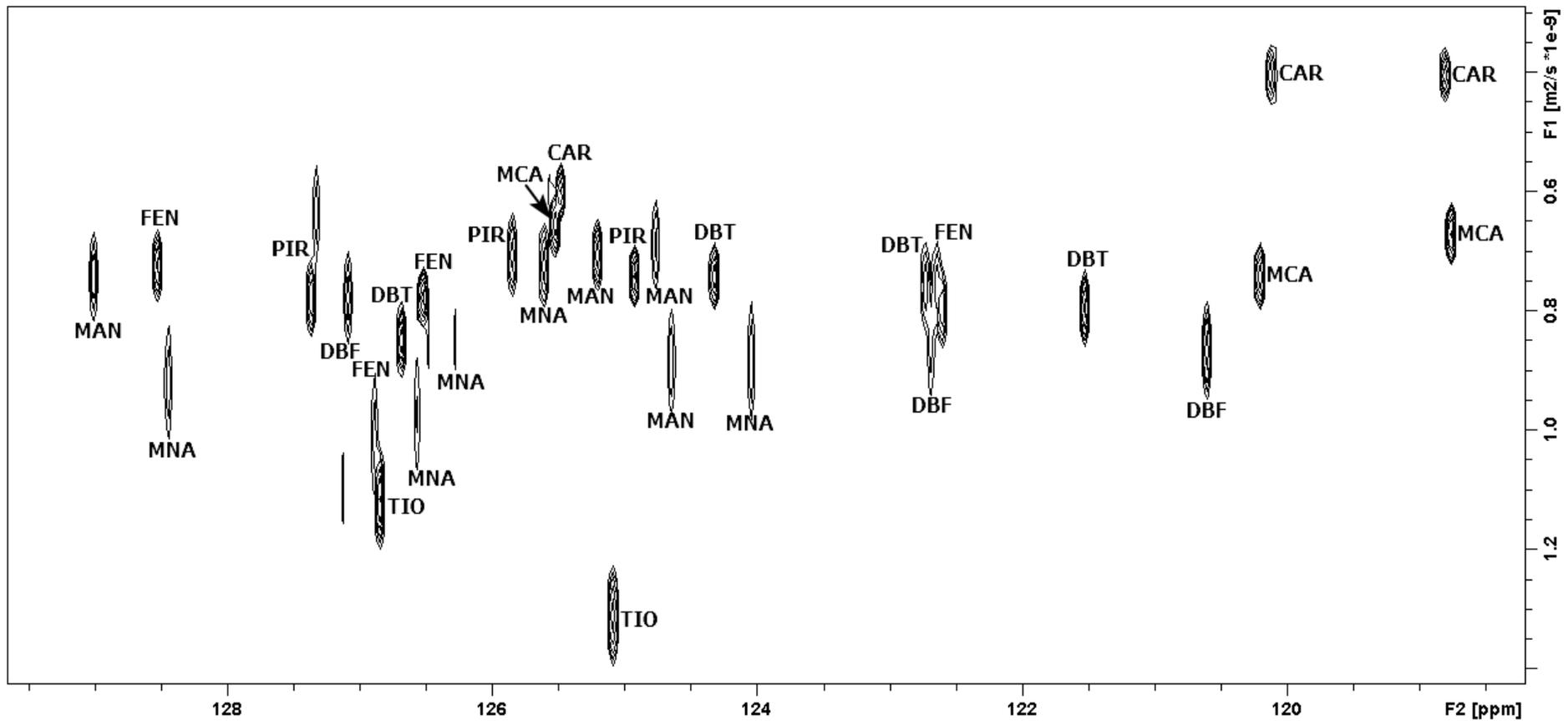


Figura 58 – Expansão de 118 – 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PVP.

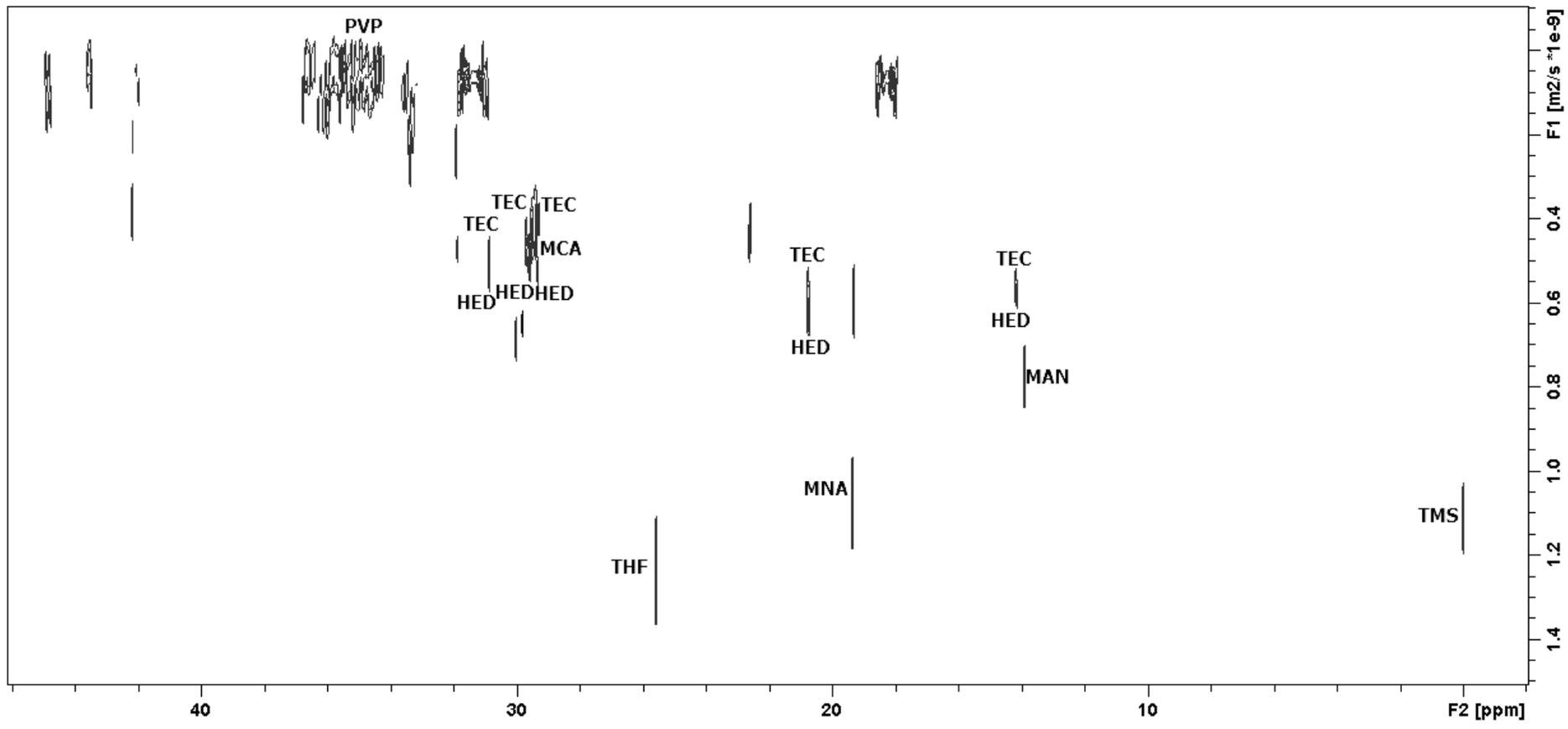


Figura 59 – Expansão de 0 – 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT ($CDCl_3$, 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PVP.

5.5) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(DIMETILSILOXANO) (PDMS)

Dos polímeros escolhidos para o presente trabalho cujo uso como matriz em experimentos de DOSY consta na literatura, o poli-(dimetilsiloxano) PDMS foi o último a ser testado junto à mistura em questão.

Segundo Huang e seus colaboradores, uma mistura formada por benzeno, naftaleno e antraceno, compostos com características bem parecidas com os que compõem a mistura do presente trabalho, foram totalmente separados por experimentos de DOSY, utilizando PDMS como matriz (HUANG *et al.*, 2014).

Uma grande vantagem inerente ao uso do PDMS em experimentos de DOSY-INEPT é a sua estrutura que apresenta apenas um sinal para carbono em 1,02 ppm (**Figura 60**), o que dá a garantia de que tal polímero não terá seu sinal sobreposto a nenhum sinal da mistura.

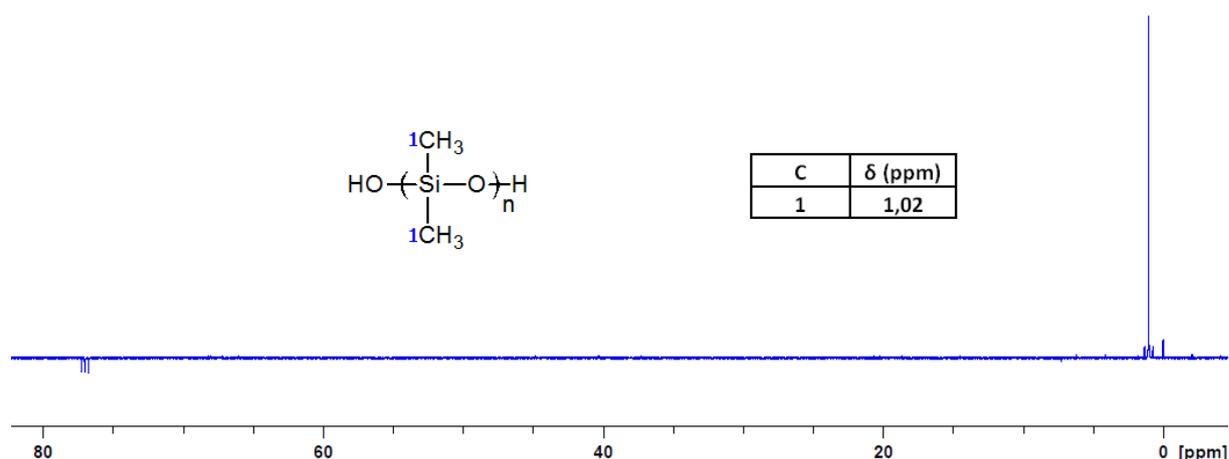


Figura 60—Espectro de DEPTQ (CDCl₃, 500 MHz) do polímero PDMS.

Analisando o espectro total de DOSY-INEPT da mistura em presença 80 mg de PDMS (**Figura 61**), observa-se pouca melhora na separação dos componentes da mistura, quando é feita uma comparação com o espectro de DOSY-INEPT sem presença de matriz (**Figura 38**).

Dos sinais aromáticos, os sinais do tiofeno (TIO) novamente foram os que apresentaram o maior coeficiente de difusão, aproximadamente $1,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, o que pode ser observado melhor na expansão realizada de 108 – 130 ppm (**Figura 62**). Ainda nesta mesma expansão, nota-se que os sinais compreendidos em 108 – 115 ppm, que mediante o uso das matrizes anteriores (PEG e PVP) foram separados, agora com PDMS não puderam

ser, apresentando coeficientes de difusão muito próximos como no espectro de DOSY-INEPT sem a presença de matriz (**Figura 39**).

Expandindo um pouco mais a região dos sinais aromáticos de 118 – 130 ppm (**Figura 63**), fica evidente que a separação dos sinais nessa região foi pouco favorecida mediante a adição de PDMS ao meio. Até mesmo os sinais do CAR, que em presença de PEG e PVP foram totalmente separados, agora com o uso de PDMS não puderam ser separados. Em princípio, o PDMS permite a formação de ligações de hidrogênio, entretanto pelos resultados obtidos (**Figura 63**) fica evidente que o CAR não pode ser separado indicando a não formação de ligações de hidrogênio. Isso pode ser atribuído ao impedimento estérico causado pelas metilas do PDMS frente à aproximação do CAR. Além disso, a sobreposição de sinais outra vez foi um fator limitador, dificultando ainda mais a separação.

Quando uma comparação é feita com o espectro de DOSY-INEPT sem matriz (**Figura 41**), a região dos sinais alifáticos (0 – 40 ppm) do espectro com 80 mg de PDMS (**Figura 64**) também não apresentou melhora na separação dos sinais presentes nessa faixa espectral.

Desta forma, o PDMS não foi uma matriz que pudesse auxiliar de modo satisfatório a separação dos componentes da mistura em questão no presente trabalho.

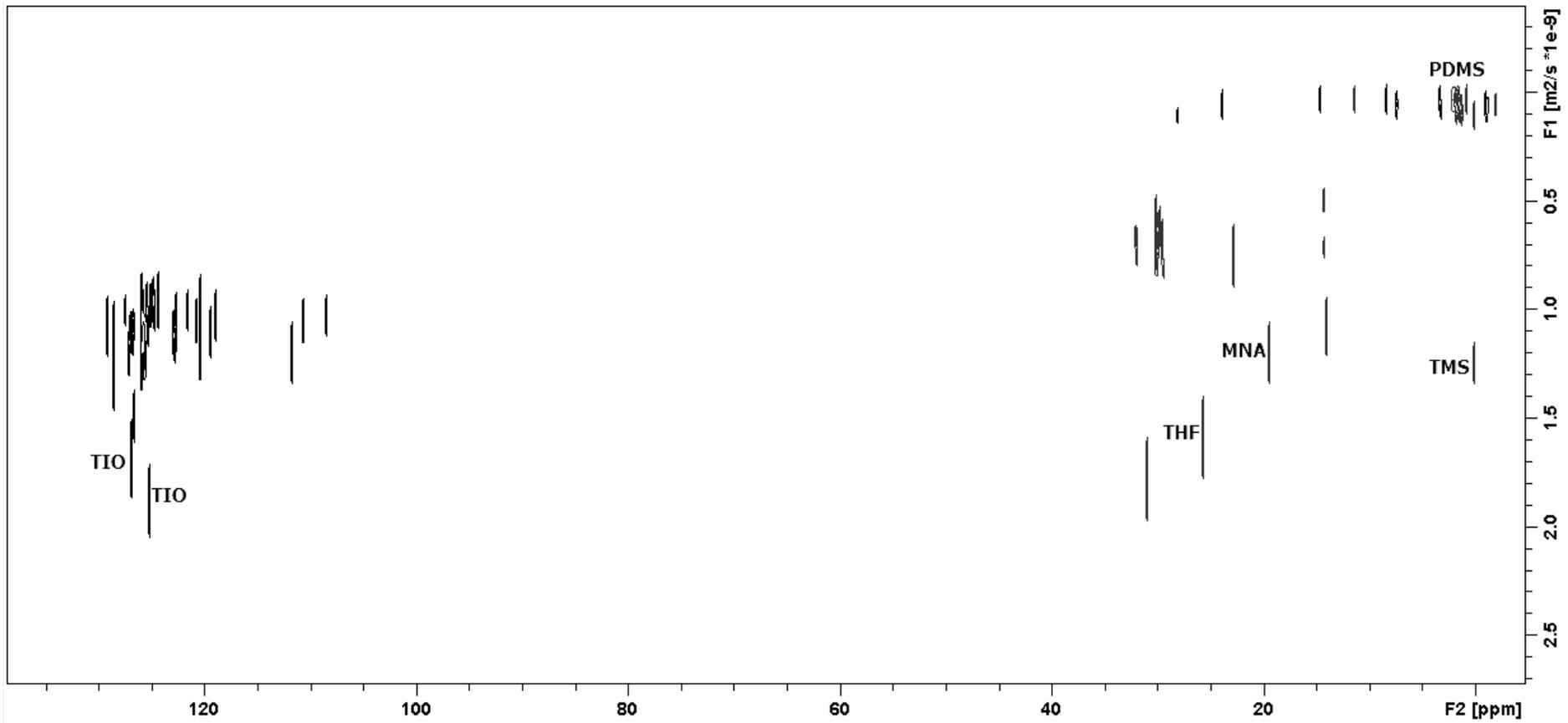


Figura 61 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PDMS.

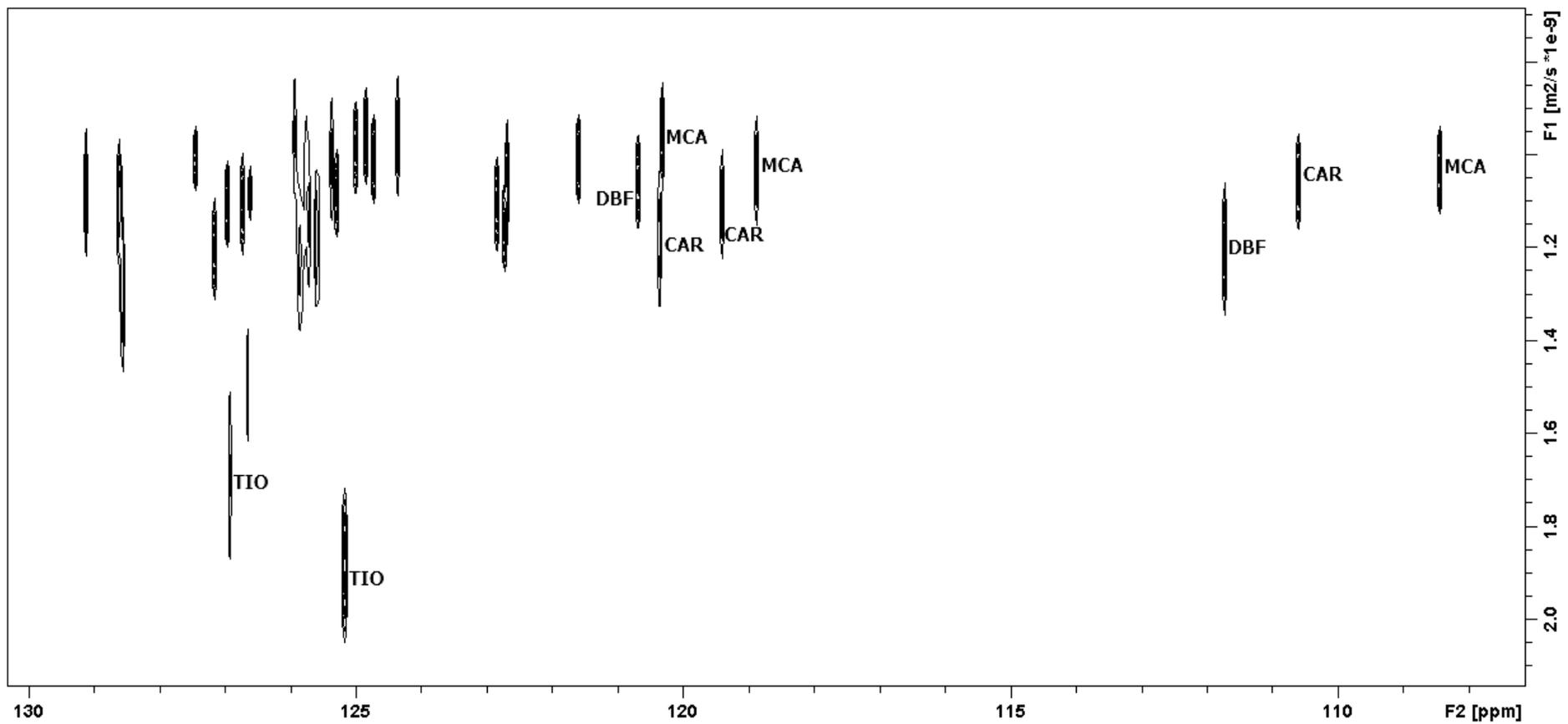


Figura 62 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PDMS.

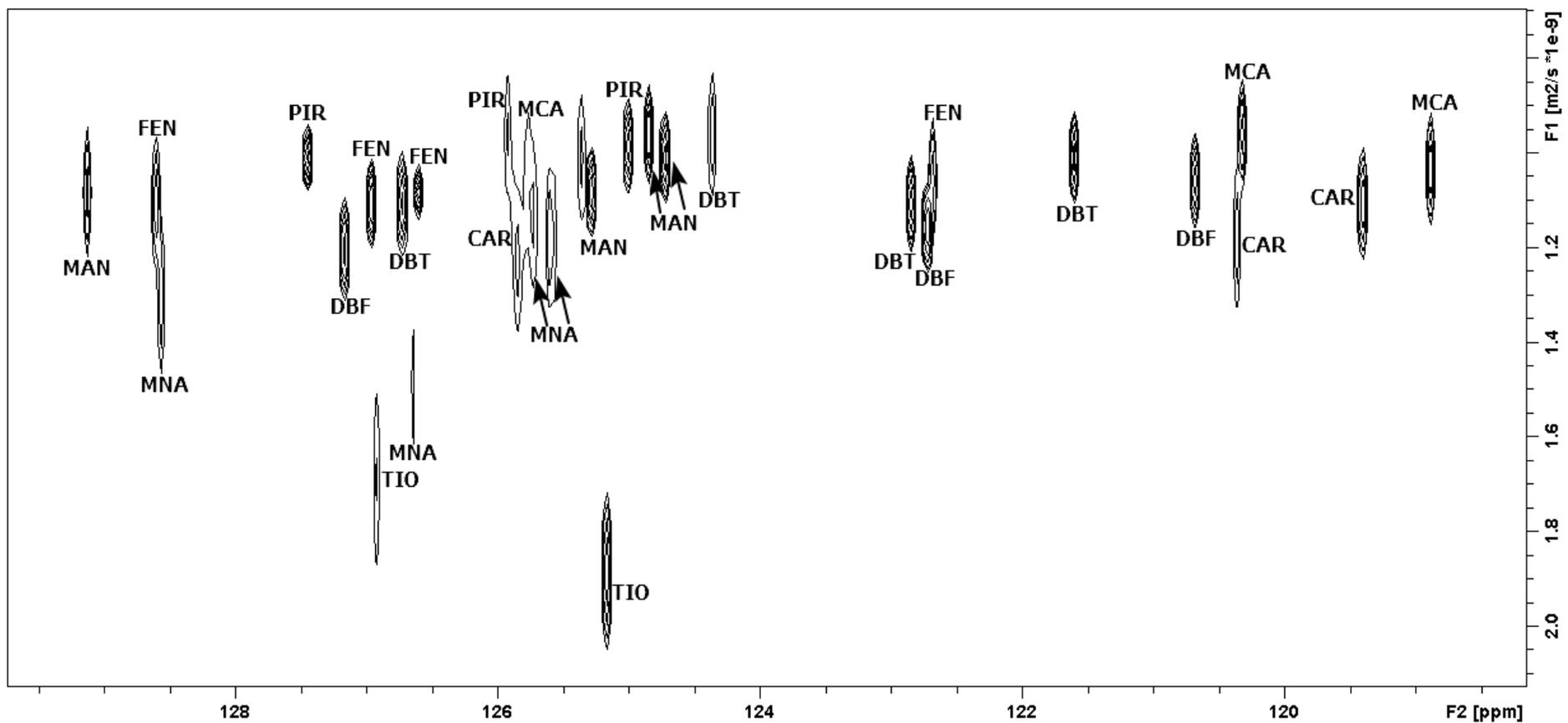


Figura 63 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PDMS.

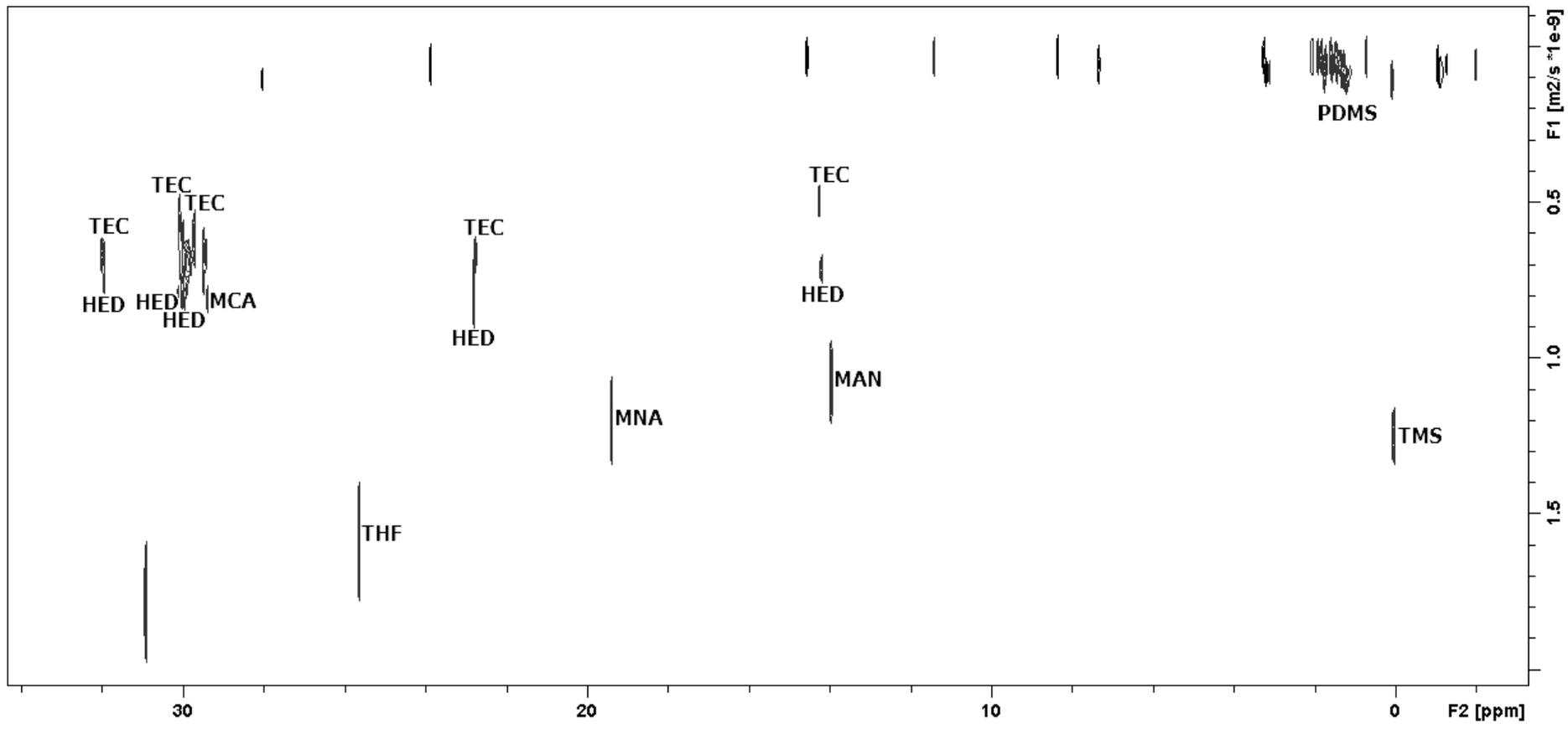


Figura 64 – Expansão de 0 - 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PDMS.

5.6) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(METACRILATO DE BUTILA) (PMAB)

Após o teste dos polímeros cujo uso em MAD já constava na literatura, deu-se início aos testes com polímeros que ainda não tinham sido usados como matriz em experimentos de DOSY. O primeiro polímero a ser testado foi poli-(metacrilato de butila) (PMAB) (**Figura 65**).

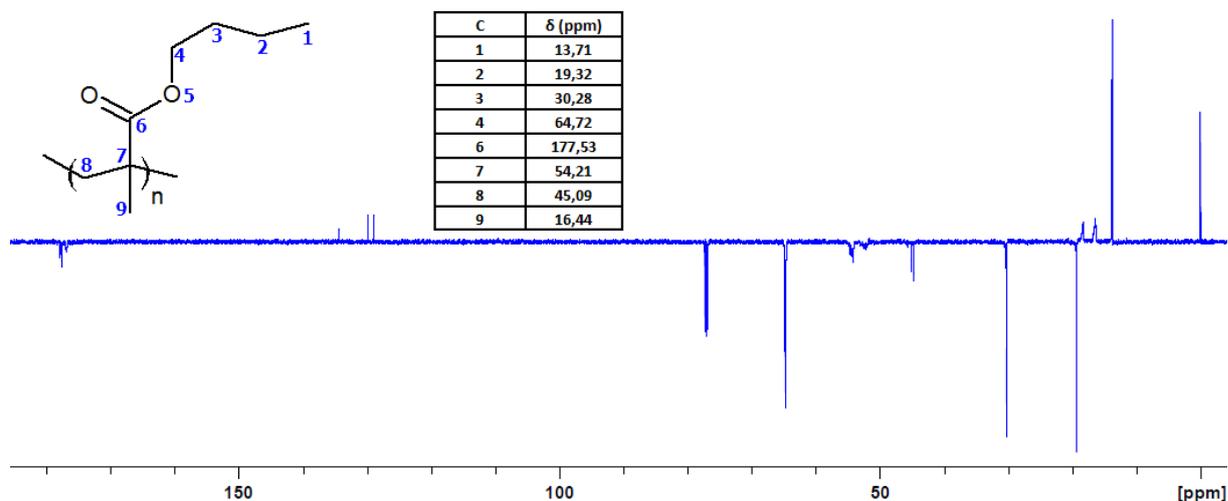


Figura 65—Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) do polímero PMAB.

No espectro de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PMAB (**Figura 66**), é possível observar que mais uma vez os sinais do DBF, CAR e MCA próximos a 115 ppm podem ser distinguidos entre si por apresentarem diferentes coeficientes de difusão.

Na expansão de 108 – 130 ppm (**Figura 67**), pode-se observar que o coeficiente de difusão do CAR novamente foi um dos menores entre os apresentados pelos demais componentes aromáticos da mistura. Todavia, a diferença entre o coeficiente de difusão do CAR e dos demais compostos foi menor, indicando que, desta vez, a matriz não interagiu apenas com o CAR.

Expandindo-se um pouco mais a região dos sinais aromáticos de 118 – 130 ppm (**Figura 68**) é possível observar que o PMAB foi capaz de auxiliar de forma satisfatória a separação dos sinais presentes nessa faixa espectral. Novamente, o TIO foi o componente com maior coeficiente de difusão seguido pelo MNA. Os compostos com três anéis, MAN, FEN, DBF, DBT e MCA, apesar de ainda próximos uns dos outros, apresentaram a maior separação de todos os experimentos realizados até então. Por fim, o PIR, o componente com maior

massa molar dentre os componentes aromáticos presente na mistura (com quatro anéis aromáticos), foi o que menos difundiu, tendo seus sinais separados nessa região com os menores valores de coeficiente de difusão ($0,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Observando-se a região dos sinais alifáticos de 0 - 40 ppm (**Figura 69**), pode-se concluir que o uso de PMAB não foi tão favorável no que se refere a auxiliar na separação dos sinais presentes nessa região em particular. O polímero, apesar de ter distinguido o sinal da metila do MCA (≈ 29 ppm) dos sinais do HED e do TEC ($\approx 29,5$ ppm), teve alguns de seus sinais sobrepostos a sinais do MNA ($\approx 19,5$ ppm), MAN (≈ 14 ppm), HED (≈ 14 ppm) e do TEC (≈ 14 ppm).

Em geral, o uso do PMAB foi satisfatório, uma vez que a região de sinais aromáticos apresentou certa separação entre seus sinais.

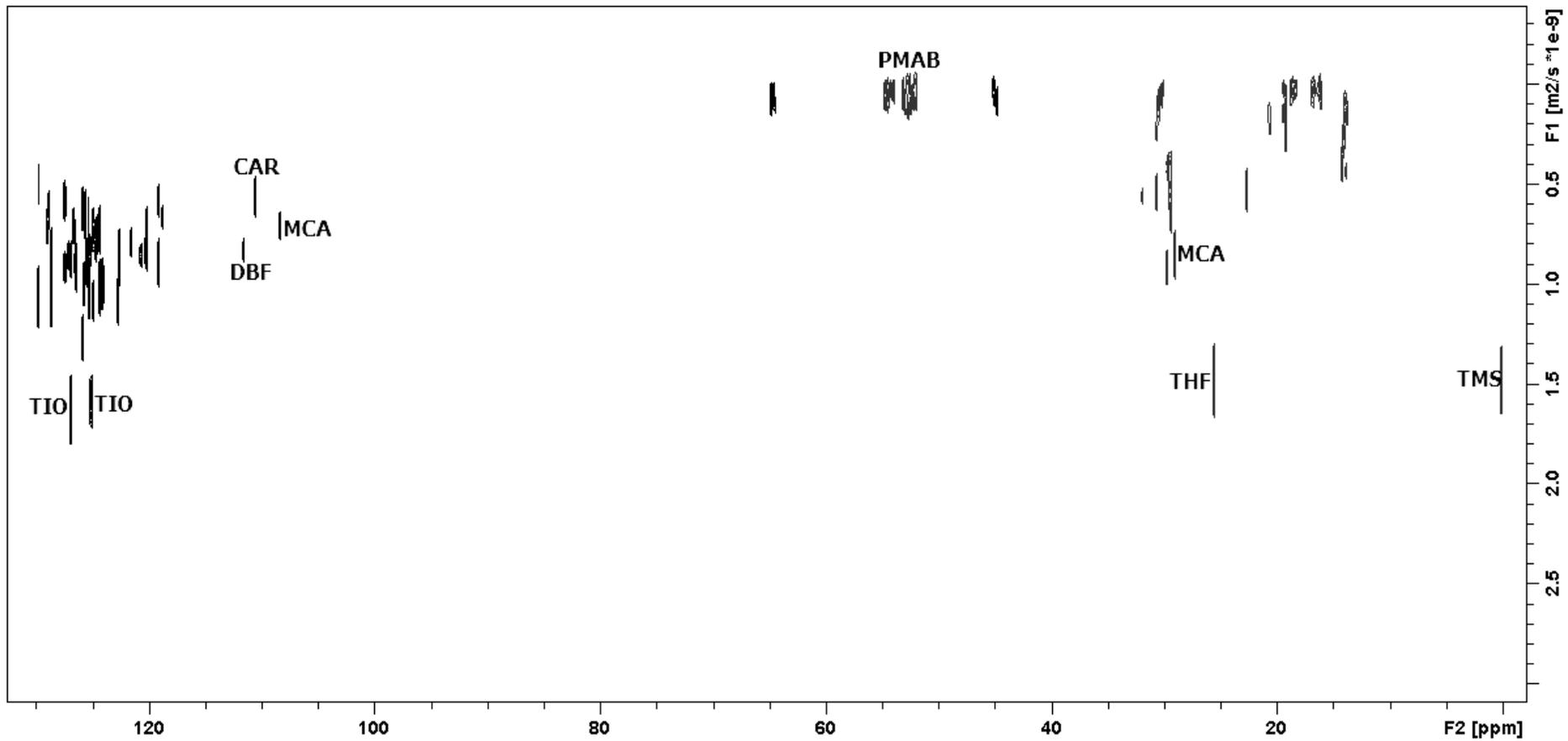


Figura 66 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PMAB.

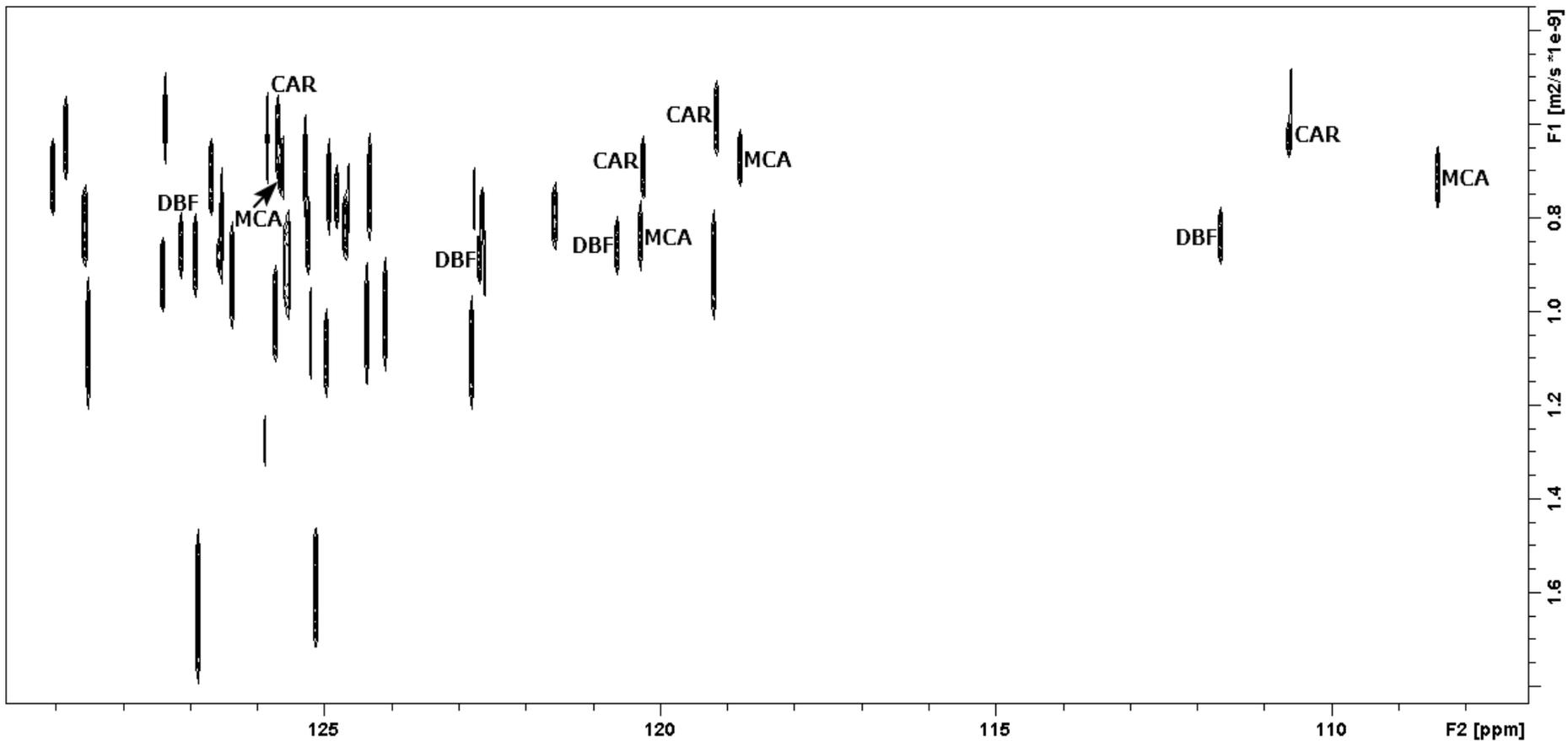


Figura 67 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PMAB.

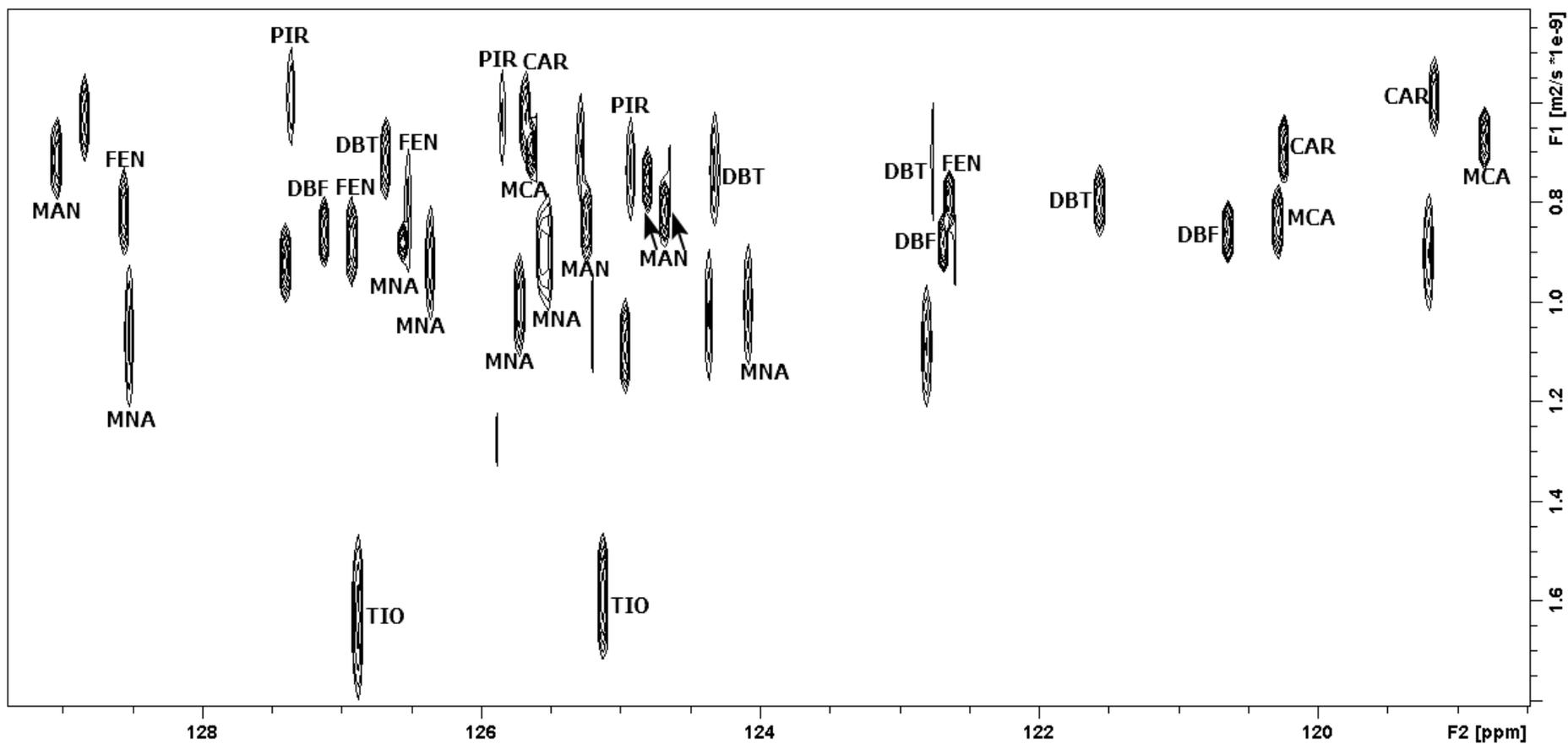


Figura 68 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PMAB.

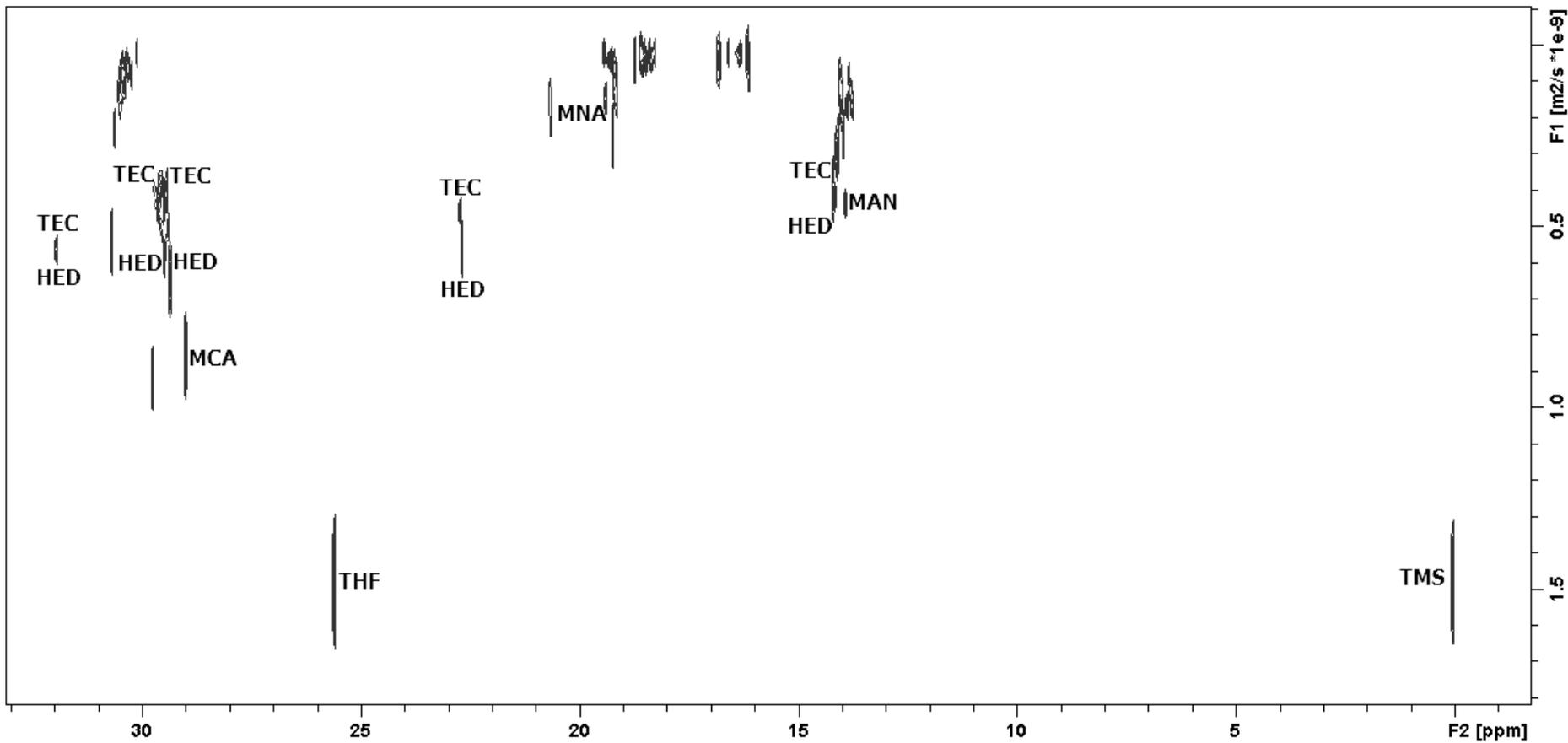


Figura 69 – Expansão de 0 - 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 100 mg de PMAB.

5.7) DOSY-INEPT DA MISTURA COM POLI-(ACETATO DE VINILA) (PAV)

O último dos polímeros a ser testado como matriz para os experimentos de DOSY-INEPT foi o poli-(acetato de vinila) (PAV), um polímero com estrutura relativamente simples, o que diminui as chances de sobreposição de sinal com os sinais da mistura (**Figura 70**).

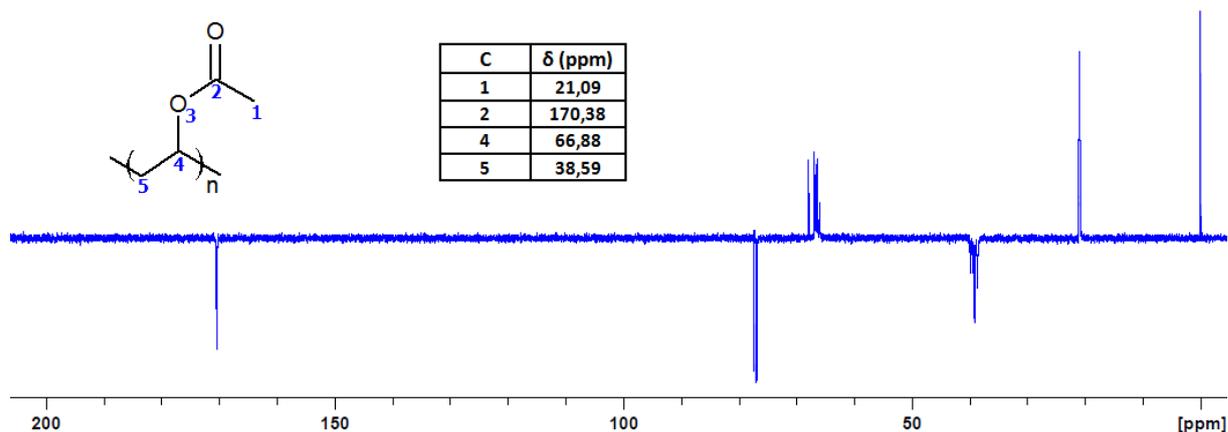


Figura 70 – Espectro de DEPTQ (CDCl_3 , 500 MHz) do polímero PAV.

Entre os experimentos com PAV, o espectro de DOSY-INEPT que apresentou a melhor separação foi o experimento realizado com 80 mg de polímero (**Figura 71**). A expansão realizada de 108 – 130 ppm (**Figura 72**) mostra o quão separados ficaram os sinais aromáticos com a adição de PAV. Mais uma vez, o CAR foi o composto que apresentou o menor coeficiente de difusão dentre os compostos aromáticos, $0,65 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, o que é explicado pelo fato do PAV possibilitar a formação de ligações de hidrogênio com o CAR.

O TIO foi o composto que menos interagiu com a matriz, apresentando o maior coeficiente de difusão, $1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (**Figura 73**). Entre os demais sinais presentes na região dos sinais aromáticos, merecem destaque os sinais do DBF, que depois dos sinais do TIO, foram os que mostraram o maior coeficiente de difusão seguido pelos sinais do MNA. O restante dos sinais pertencentes aos componentes da mistura com três e quatro anéis apresentaram uma separação muito tênue entre si.

A adição de PAV possibilitou a separação total dos sinais de TEC e HED, mesmo estes apresentando sinais com deslocamentos químicos praticamente iguais. O restante dos sinais presentes na região alifática apresentou o mesmo perfil que o apresentado em presença das outras matrizes testadas até aqui, ou seja, a adição de PAV não melhorou e nem piorou a

separação dos componentes, em relação à separação obtida com o uso das demais matrizes (Figura 74).

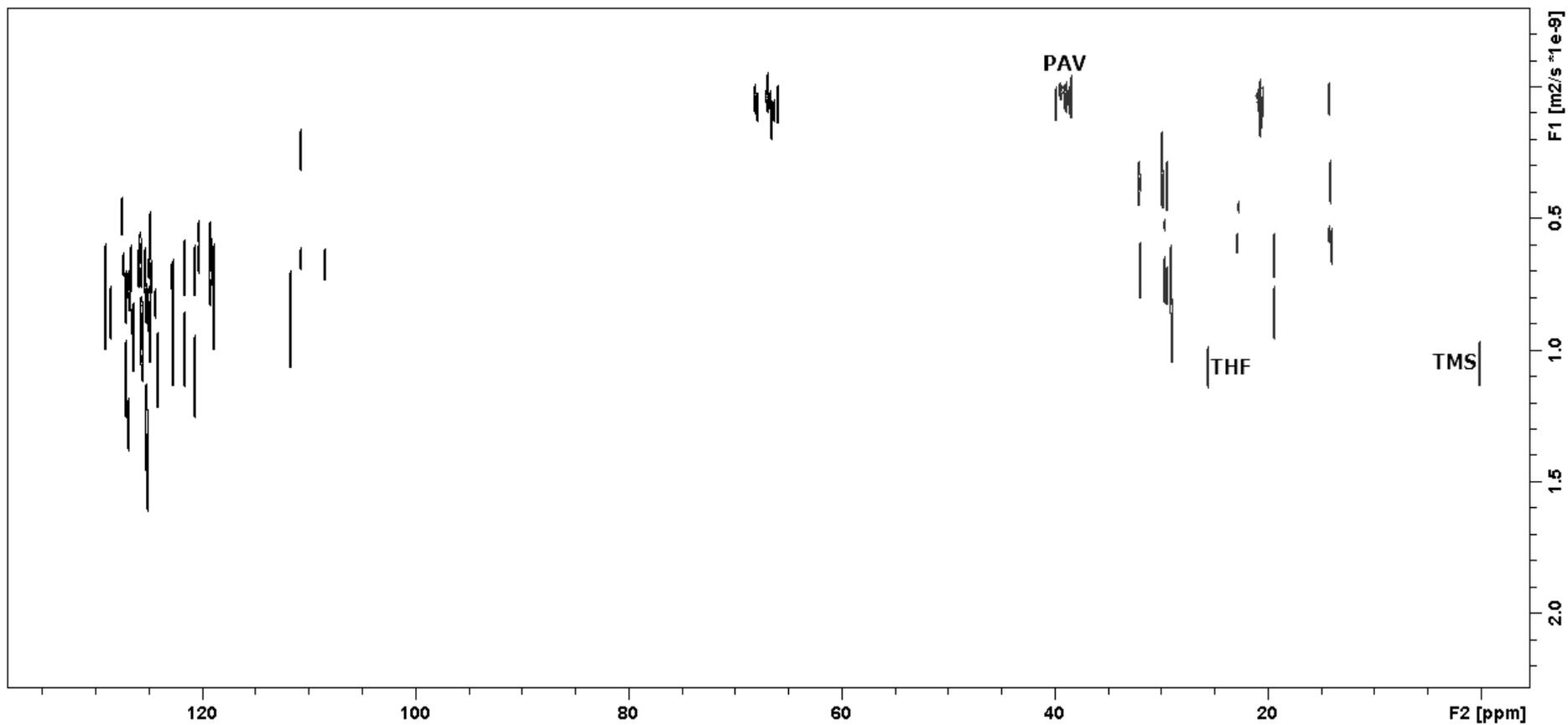


Figura 71 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PAV.

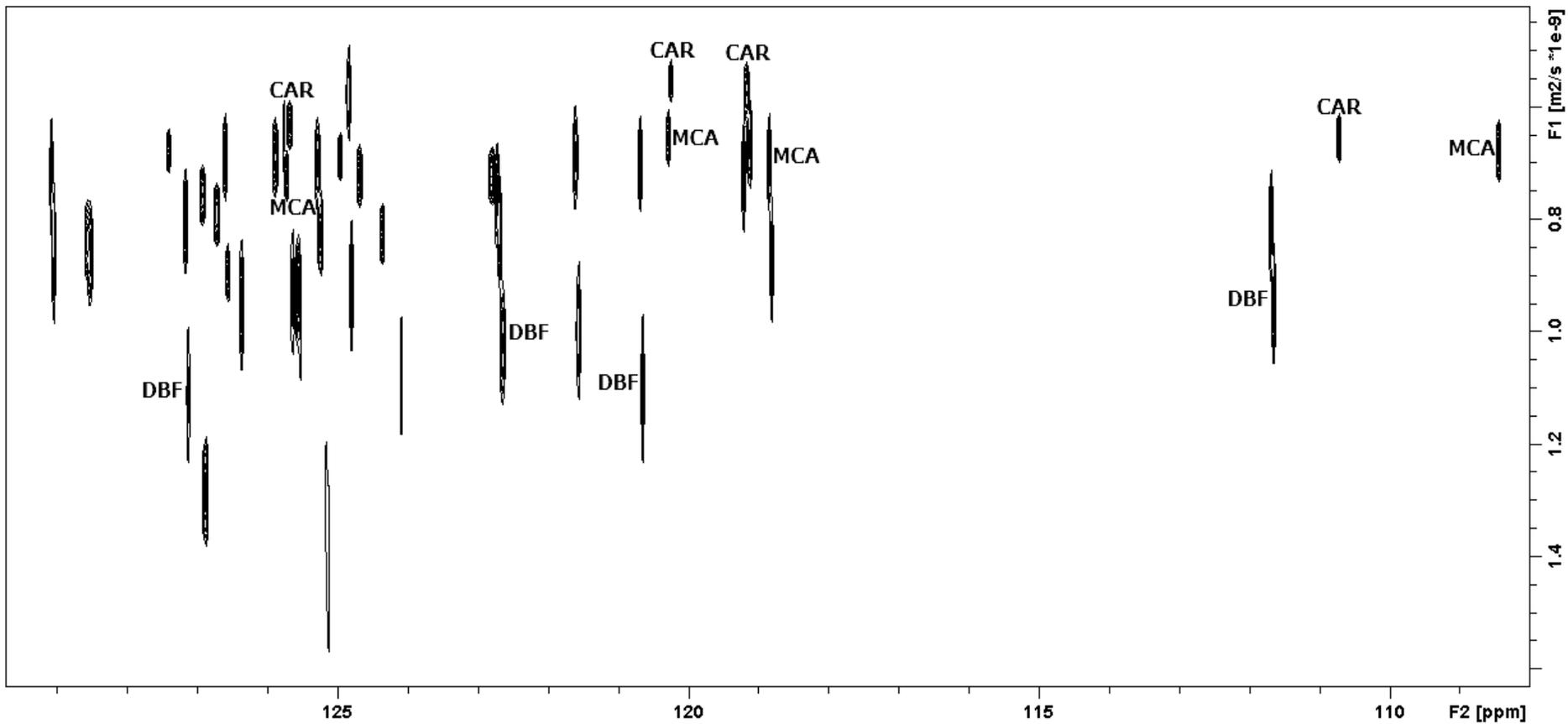


Figura 72 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PAV.

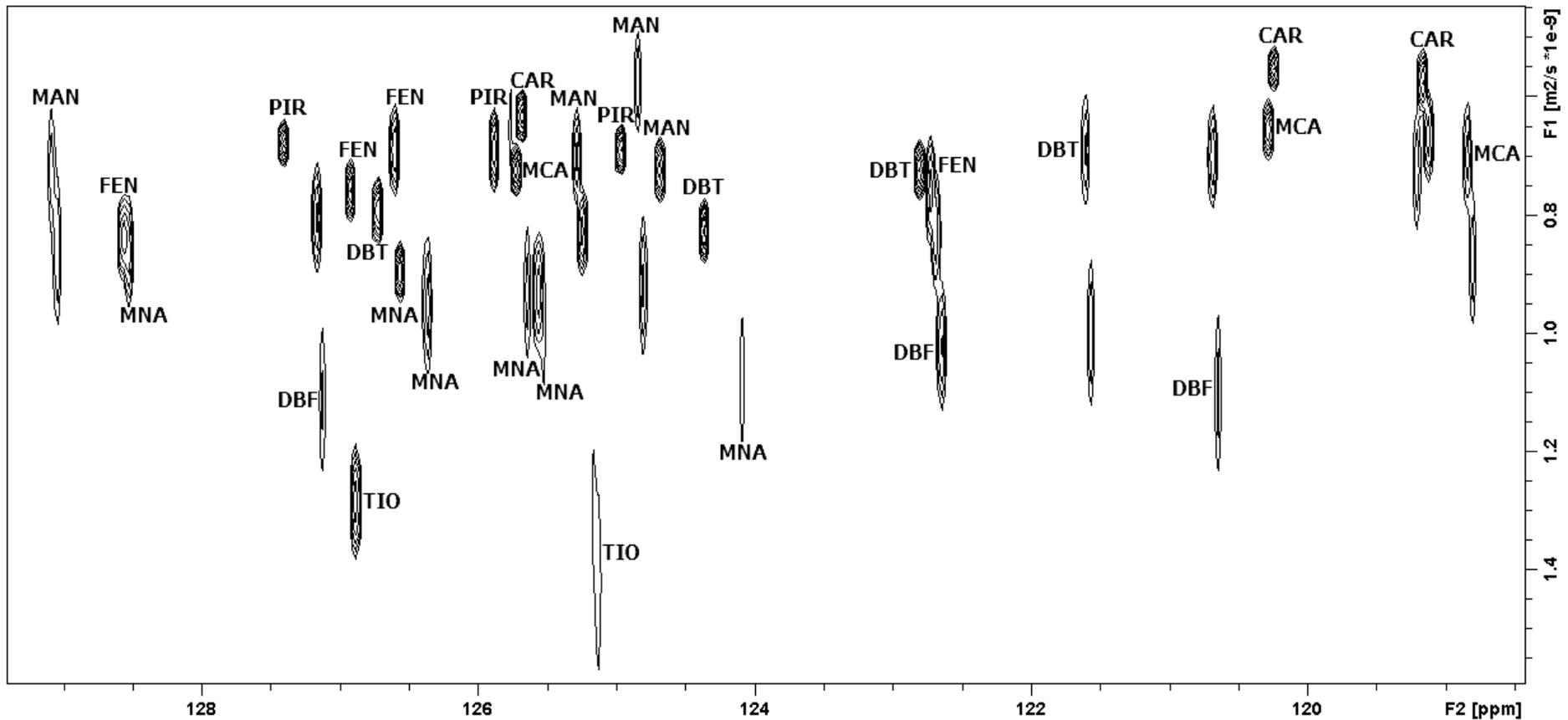


Figura 73 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PAV.

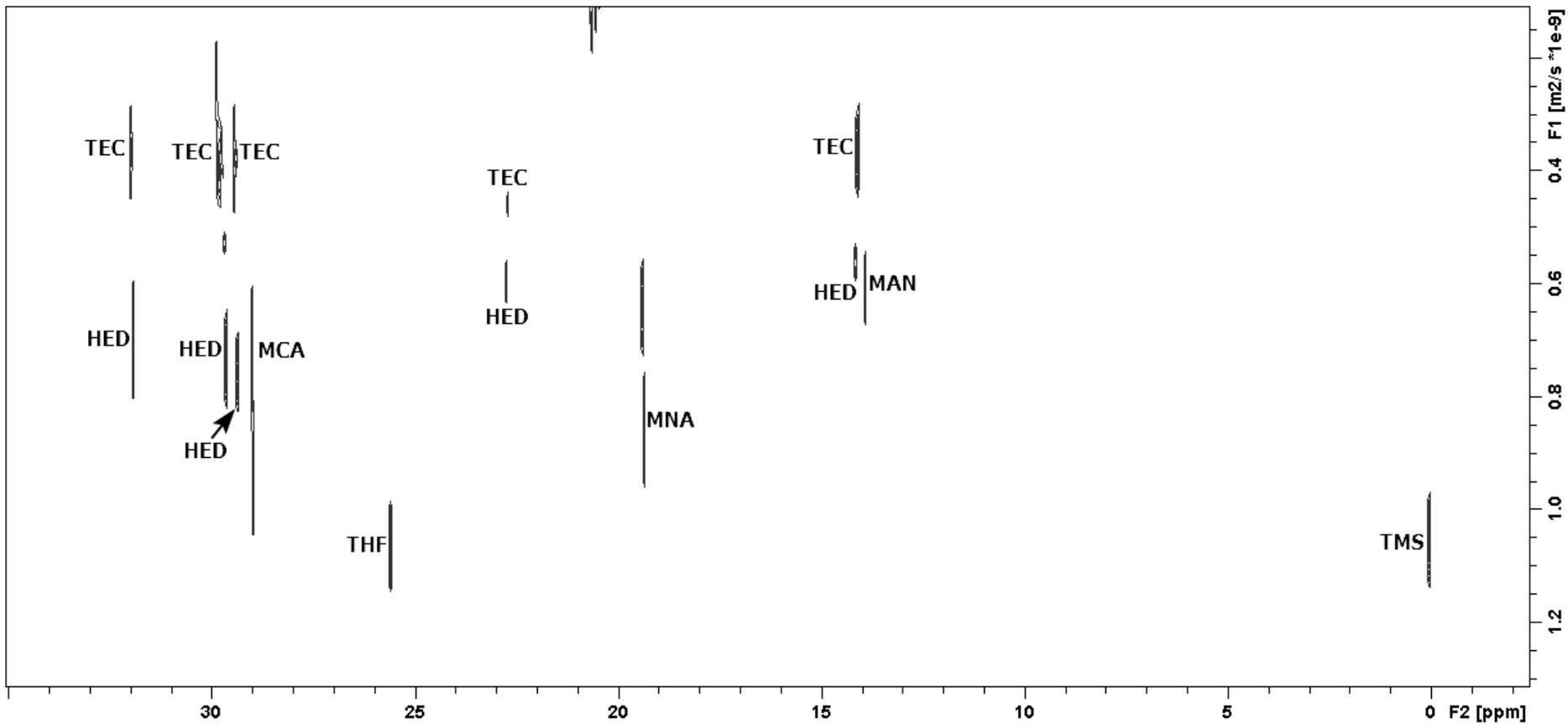


Figura 74 – Expansão de 0 - 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT ($CDCl_3$, 500 MHz) da mistura mais 80 mg de PAV.

5.8) COMPARAÇÃO ENTRE AS MATRIZES POLIMÉRICAS

Depois de obtidos os espectros de DOSY-INEPT com cada uma das matrizes poliméricas, foram realizadas comparações entre cada um dos casos para então determinar qual dos polímeros usados, com exceção do PDMS, melhor auxiliou na separação dos componentes da mistura.

A primeira comparação foi realizada entre os polímeros PEG e PVP. Como pode ser observado anteriormente, as duas matrizes agiram de forma muito similar no que tange a auxiliar a separação dos componentes. Isso fica ainda mais evidente ao sobrepor os sinais da região de aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT com PEG e PVP, onde é possível constatar que três dos quatro sinais do CAR foram totalmente separados nitidamente nos dois casos (**Figura 75**).

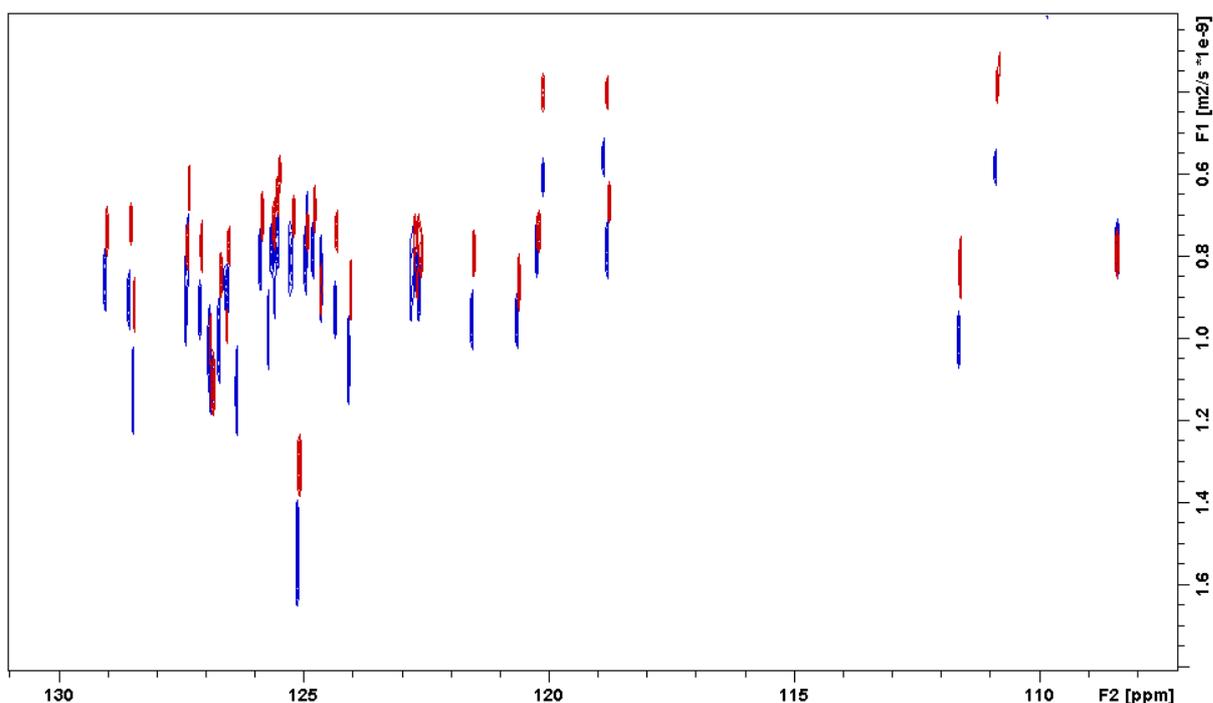


Figura 75 – Sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PVP (VERMELHO).

Para uma análise mais confiável foi preciso expandir um pouco mais essa região do espectro e observar em detalhes as mínimas alterações nos sinais de um experimento para outro. As expansões de 128 – 129 (**Figura 76**), 126 – 127,5 (**Figura 77**), 124 – 126 ppm (**Figura 78**) mostram muitos sinais sobrepostos devido à similaridade entre os experimentos.

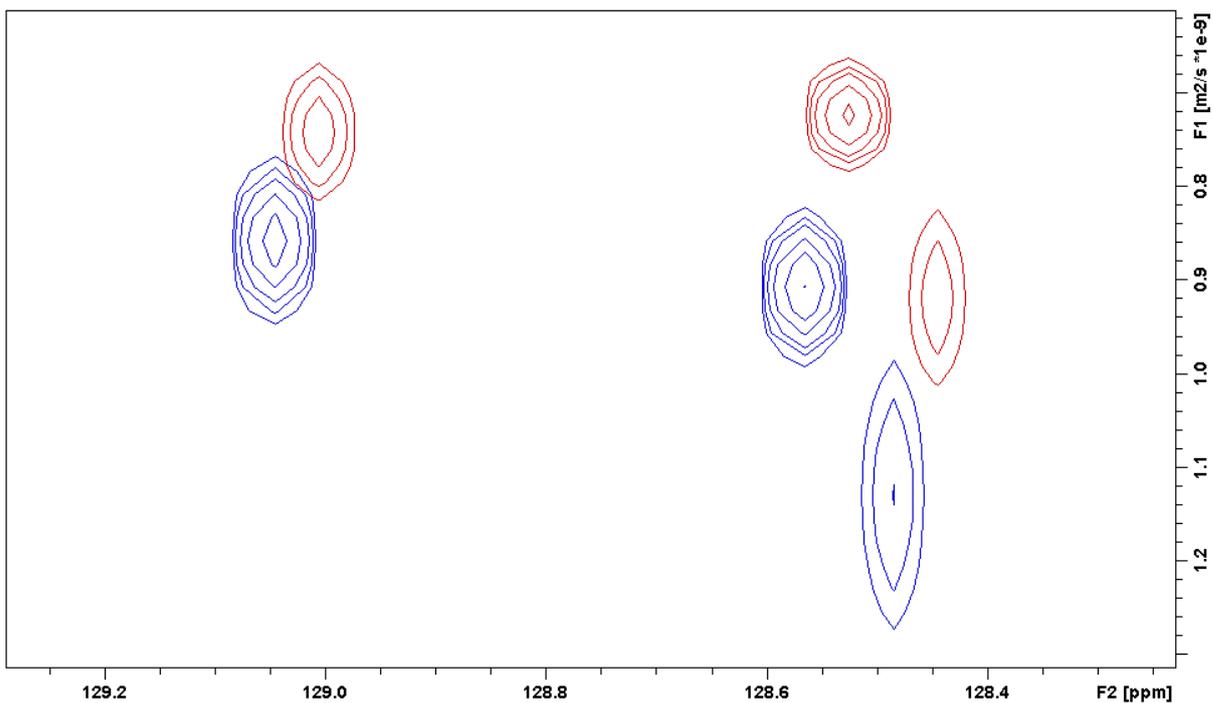


Figura 76 – Expansão de 128 – 129 ppm da sobreposição dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PVP (VERMELHO).

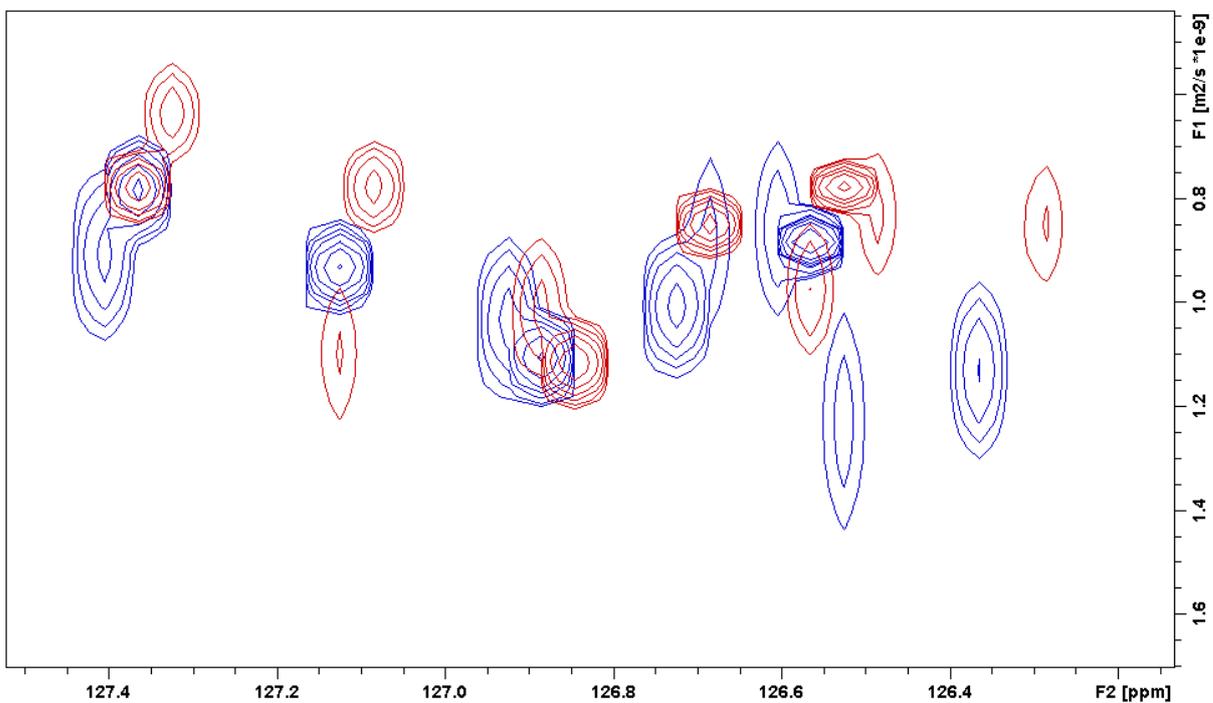


Figura 77 – Expansão de 126 – 127,5 ppm da sobreposição dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PVP (VERMELHO).

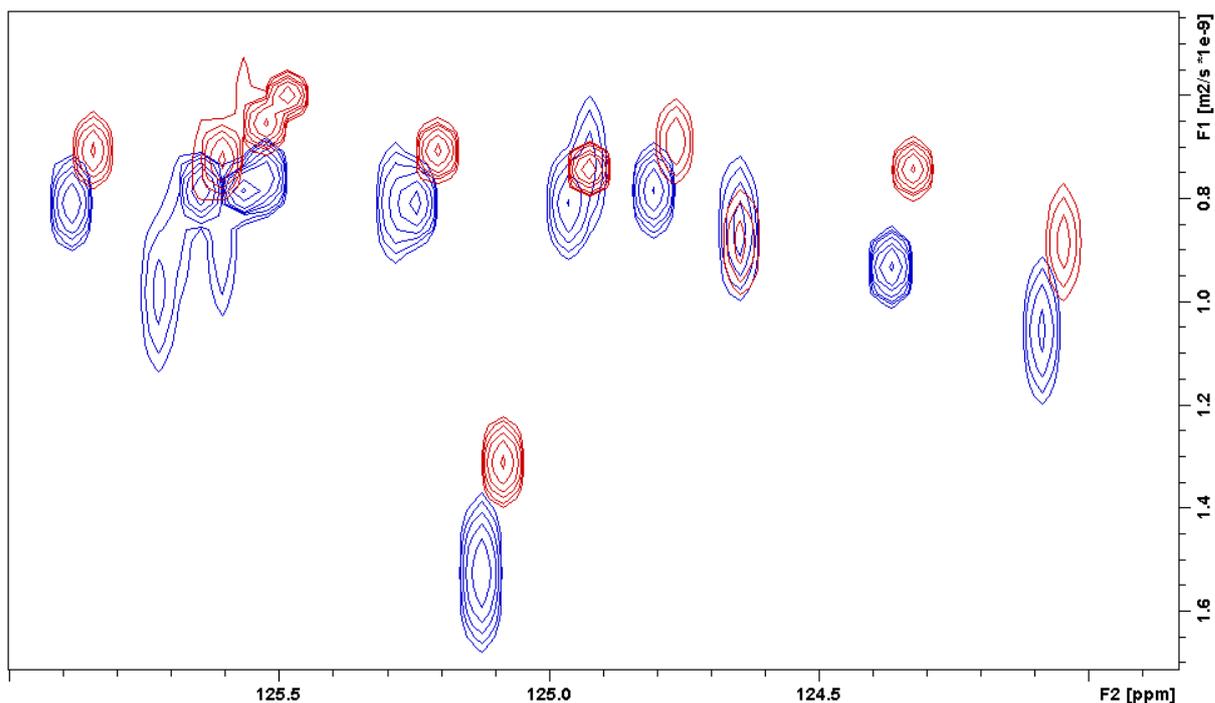


Figura 78 – Expansão de 124 – 126 ppm da sobreposição dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PVP (VERMELHO).

A partir das expansões de 119,5 – 123 ppm (**Figura 79**) e de 108 – 112 ppm (**Figura 80**) pode-se constatar que o PEG foi capaz de separar melhor do que o PVP os sinais do CAR, MCA e DBF compreendidos nessa região do espectro. No espectro com PVP, apesar dos sinais do CAR estarem mais separados dos sinais do MCA e do DBF, estes por sua vez não foram tão bem separados entre si, como no espectro com PEG. Desta forma, o uso de PEG como matriz para esta mistura foi mais satisfatório do que o do PVP, uma vez que mais sinais de um maior número de componentes pode ser melhor separado. Vale ainda lembrar, que para a região dos sinais alifáticos nenhuma diferença com relação ao auxílio na separação pode ser observada do espectro com PEG para o espectro com PVP.

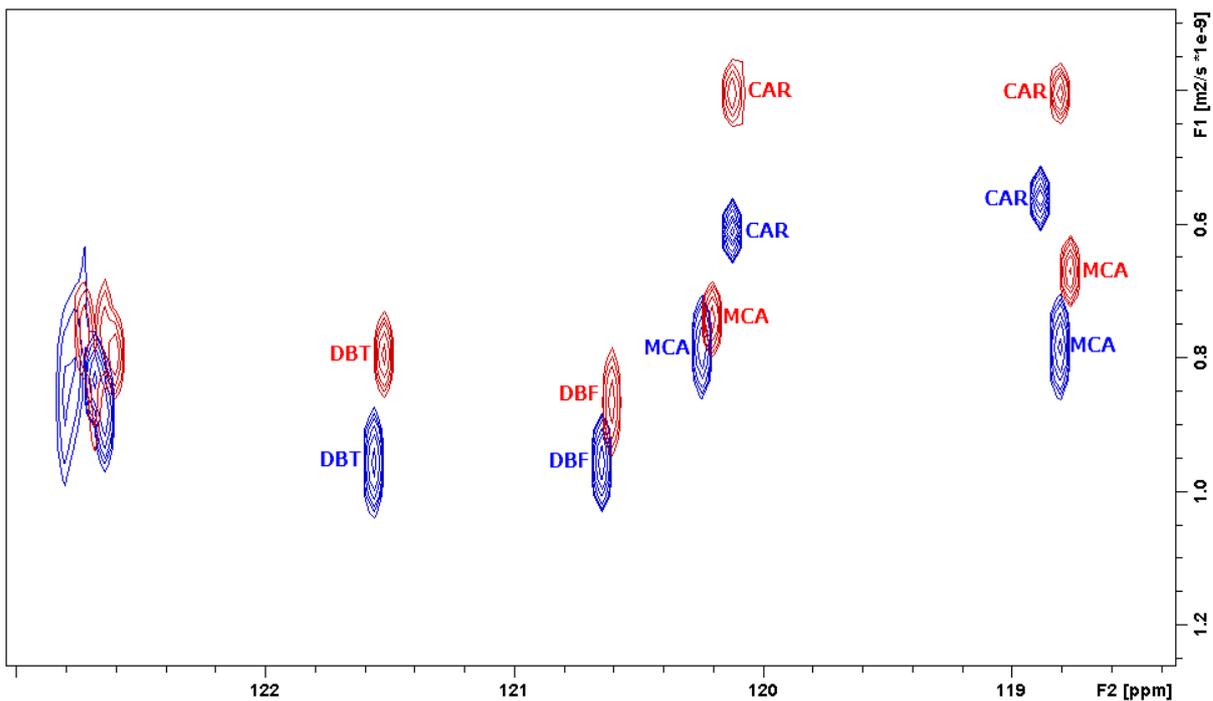


Figura 79 – Expansão de 119,5 – 123 ppm da sobreposição dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PVP (VERMELHO).

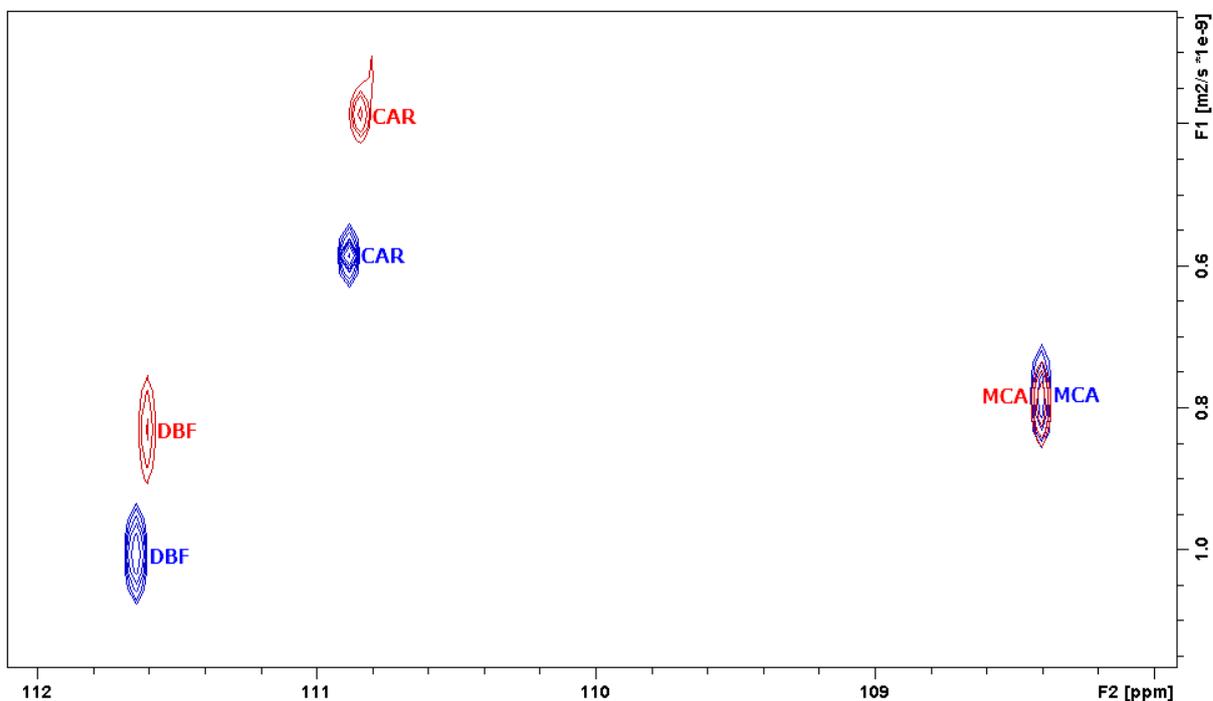


Figura 80 – Expansão de 108 – 112 ppm da sobreposição dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PVP (VERMELHO).

Para comparar o uso do PEG com o do PMAB, novamente algumas expansões foram realizadas na região do espectro que compreende os sinais aromáticos, uma vez que pouco se pode concluir a partir da observação desta região inteira, quando os espectros com PEG e PMAB estão sobrepostos (**Figura 81**).

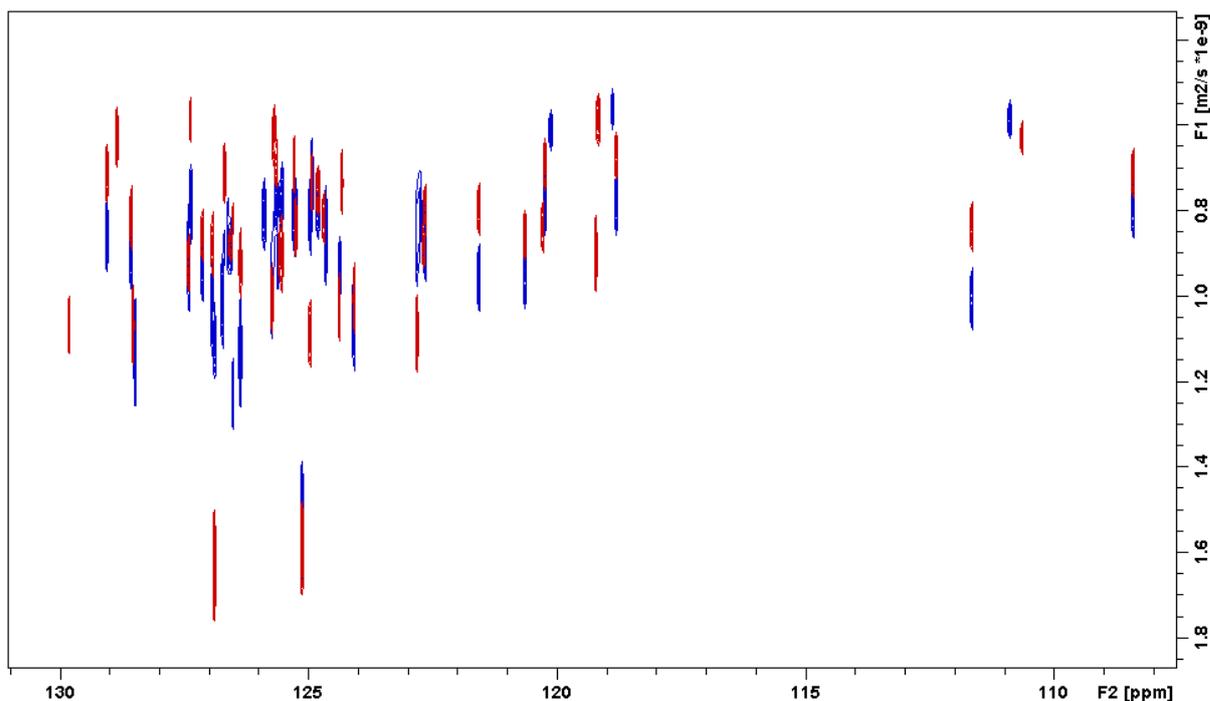


Figura 81 – Sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Na expansão realizada de 128,3 – 129,2 ppm observa-se que a separação promovida pelas duas matrizes foi a mesma para os sinais compreendidos nessa faixa do espectro, apesar dos sinais não estarem totalmente sobrepostos devido à variação observada de aproximadamente $0,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ nos valores dos coeficiente de difusão dos sinais do espectro com PEG para o espectro com PMAB (**Figura 82**). Vale ainda lembrar, que o sinal em 128,85 ppm, que aparece apenas no espectro com PMAB, não é de nenhum componente da mistura, mas sim de algum contaminante possivelmente presente na matriz utilizada, já que esta não foi purificada.

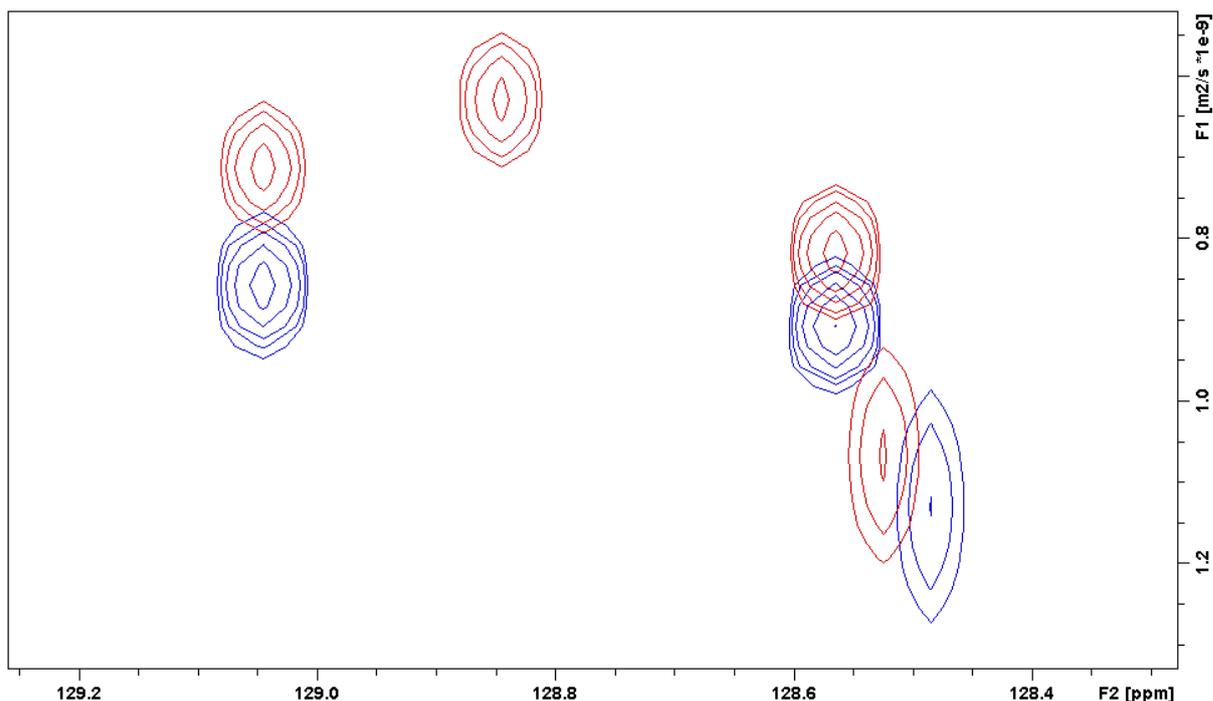


Figura 82 – Expansão de 128,3 – 129,2 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Na expansão realizada de 126,2 – 127,4 ppm observa-se que, próximo a 127,4 ppm, dois sinais aparecem, tanto no espectro com 80 mg de PEG (AZUL), quanto no espectro com 100 mg de PMAB (VERMELHO) (**Figura 83**). Apesar de estarem mais separados no espectro com PMAB, estes sinais não podem ser considerados como um indicativo da eficiência da separação, pois apenas um destes sinais foi assinalado, sendo atribuído aos carbonos C-4, C-5, C-9 e C-10 do PIR (**Figura 29**). É preciso ressaltar que nenhum dos outros componentes da mistura possuem sinal próximo a 127,4 ppm. Além disso, este segundo sinal aparece apenas nos espectros com 80 mg de PEG, 100 mg de PVP e 100 mg de PMAB, e não aparece nos espectros de DOSY-INEPT sem matriz, com 60 g de PEG, 100 mg de PEG, 80 mg de PDMS e 80 mg de PAV, o que leva a crer que este provavelmente tem sua origem em algum artefato ou erro de processamento nos espectros de DOSY-INEPT em que ele, o segundo sinal em 127,4 ppm, aparece.

Ainda sobre a expansão de 126,2 – 127,4 ppm (**Figura 83**), é importante assinalar que o sinal do TIO em 126,9 ppm foi totalmente separado do sinal do FEN em 126,95 ppm na presença de 100 mg de PMAB, o que não pode ser visto no espectro com 80 mg de PEG. Todavia, em presença de PEG, na mesma expansão é possível observar que o sinal do MNA

próximo a 126,5 ppm foi totalmente separado do sinal do FEN próximo a 126,55 ppm, enquanto que no espectro com PMAB estes mesmos sinais não puderam ser separados. Os demais sinais presentes nesta região apenas tiveram pequenas variações em seus coeficientes de difusão ao comparar os espectros com PEG e com PMAB, porém nada que justifique dizer que uma matriz foi melhor do que a outra no que se refere a auxiliar na separação.

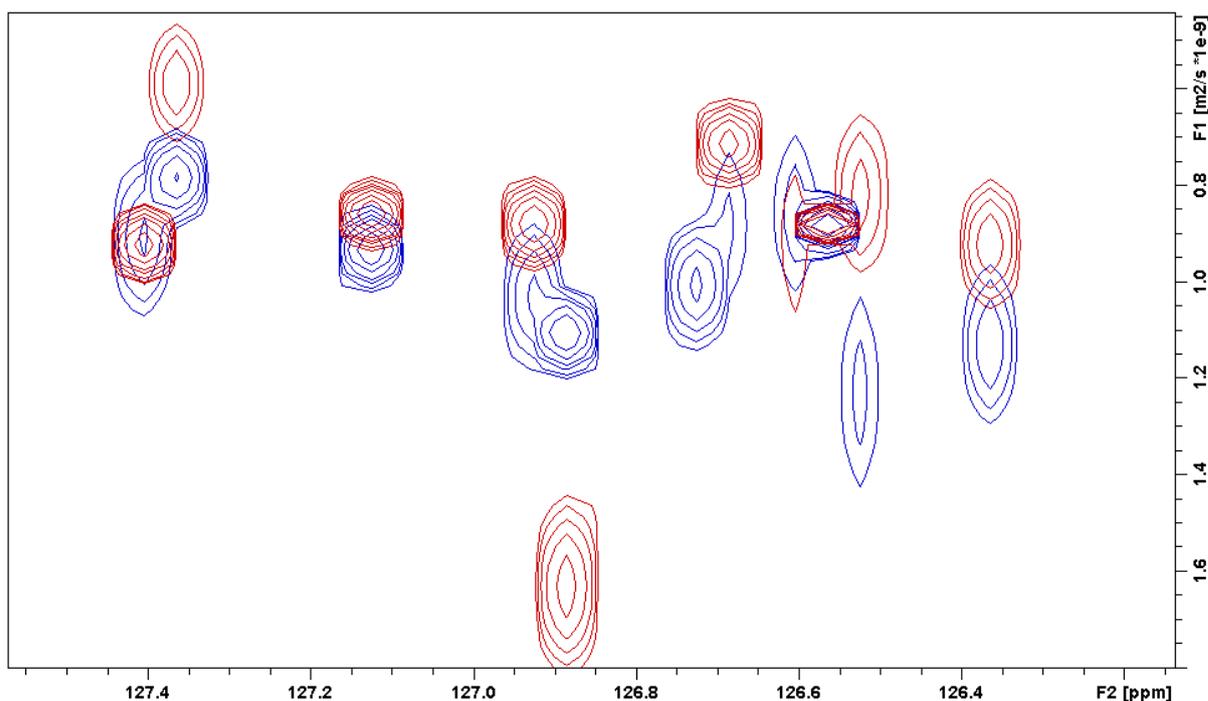


Figura 83 – Expansão de 126,2 – 127,4 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Na expansão realizada de 124 – 126 ppm é possível observar que, em presença de 100 mg de PMAB, dois sinais do MNA, em aproximadamente 125,5 e 125,7 ppm puderam ser totalmente separados dos sinais do CAR e do MCA que caem em aproximadamente 125,6 ppm, o que não pode ser constatado no espectro em presença de 80 mg de PEG (**Figura 84**). Este é o único fato relevante que pode ser observado nesta expansão da sobreposição dos dois espectros. Os demais sinais dos componentes da mistura aparecem sobrepostos quando a comparação entre o espectro com PEG e com PMAB é feita, com exceção dos sinais próximos a 124,9 e 124,3 ppm, que aparecem duplicados no espectro com PMAB provavelmente a algum artefato gerado ou a algum erro de processamento.

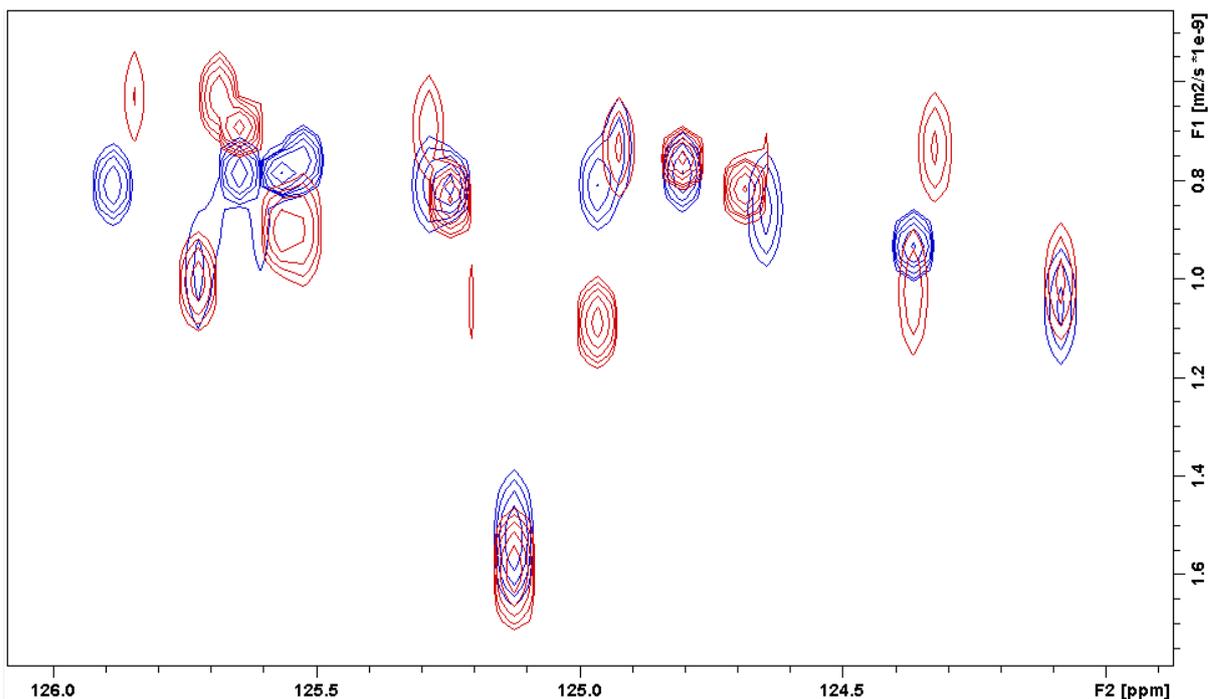


Figura 84 – Expansão de 124 – 126 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

A expansão realizada de 108 – 112 ppm mostra que tanto o PEG, quanto o PMAB foram capazes de distinguir os sinais compreendidos nesta região, apesar daquele ter separado mais os sinais do que este (**Figura 85**). Isso pode ser explicado pelo fato do impedimento estérico ser maior para o PMAB, o que dificulta a formação das ligações de hidrogênio, a que foi atribuído no presente trabalho o motivo da separação do CAR. Uma vez que os dois polímeros, PEG e PMAB, aparentemente não melhoraram a separação dos sinais na região dos sinais alifáticos, essa parte não será discutida aqui. Desta forma, pode-se afirmar que o PMAB é uma matriz melhor para esta mistura do que o PEG, pois além de permitir separar o CAR devido a ligações de hidrogênio, assim como o PEG, outras separações puderam ser observadas mediante o uso do PMAB como matriz provavelmente devido a efeitos de exclusão por tamanho, ao passo que com o PEG não.

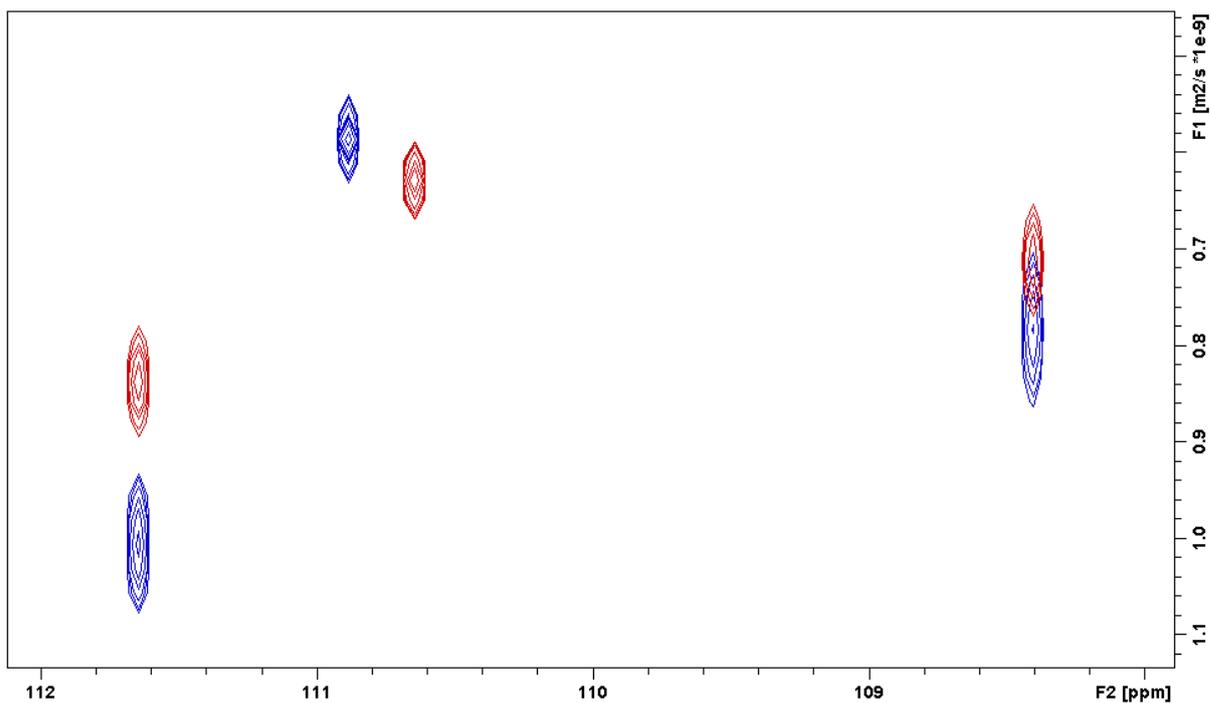


Figura 85 – Expansão de 108 – 112 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Para avaliar a ação da matriz PEG com a matriz PAV, os dois espectros de DOSY-INEPT com a presença de tais matrizes foram superpostos, assim como foi feito para PEG/PVP e PEG/PMAB. Fazendo uma expansão de 128,2 – 129,2 ppm pode-se observar que, em presença de 80 mg de PEG, os sinais próximos a 128,5 ppm atribuídos ao FEN e ao MNA puderam ser totalmente separados, o que já não foi conseguido quando 80 mg de PAV foram utilizados como matriz (**Figura 86**).

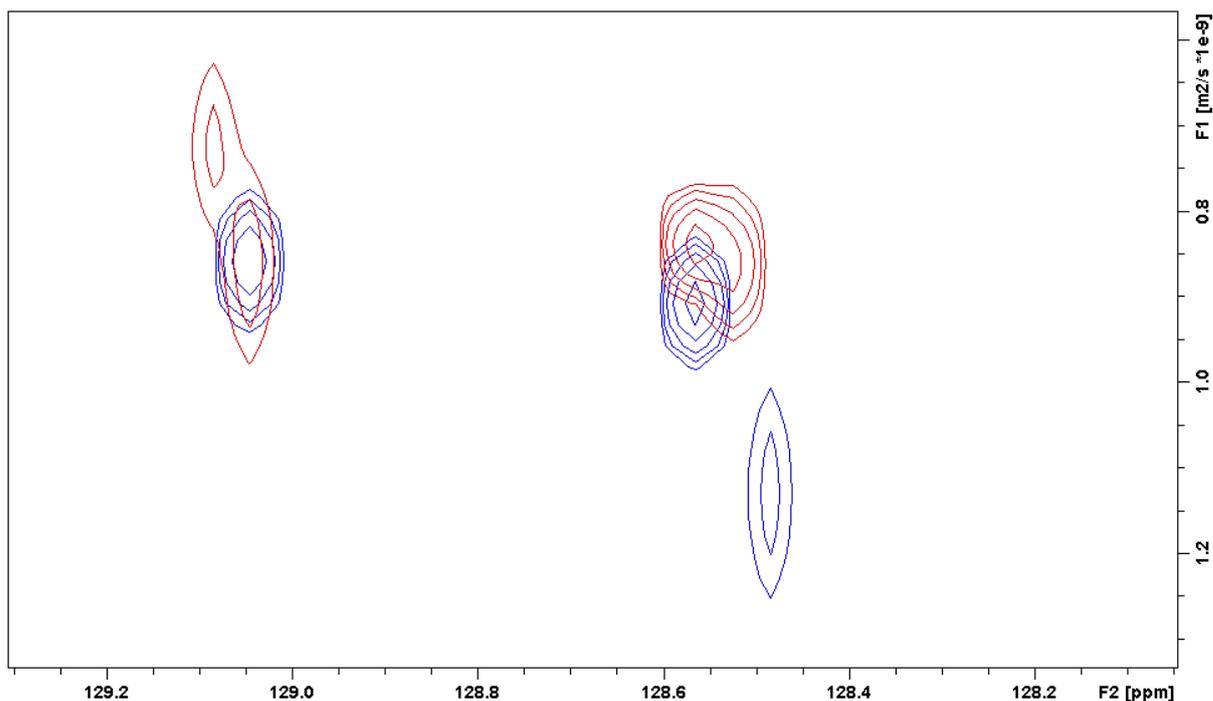


Figura 86 – Expansão de 128,2 – 129,2 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 80 mg de PAV (VERMELHO).

Outra expansão na região dos sinais aromáticos que vale a pena destacar é a de 124 – 126 ppm (**Figura 87**). Nesta expansão, observa-se que os sinais do CAR e do MCA próximos a 125,75 ppm, apesar de ainda próximos, puderam ser separados entre si, assim como dos dois sinais do MNA localizados em aproximadamente 125,5 e 125,6 ppm, quando o PAV foi utilizado como matriz. No experimento em que a matriz foi o PEG, como dito anteriormente, estes sinais não puderam ser separados. Os demais sinais presentes nesta expansão, assim como os sinais presentes no restante da região de aromáticos, pouco contribuem para uma avaliação de qual das matrizes entre PEG e PAV foi a melhor, no que se refere a auxiliar na separação dos componentes da mistura, tendo em vista a sobreposição de muitos deles quando o espectro com PEG é comparado ao espectro com PAV. A grande vantagem no uso do PAV com relação ao PEG se dá pela separação que o primeiro causou nos sinais pertencentes ao HED e ao TEC presentes na região dos sinais alifáticos de 13 – 33 ppm (**Figura 88**). Desta forma, o uso de PAV como matriz, frente à mistura em questão, mostrou ser mais favorável que o do PEG.

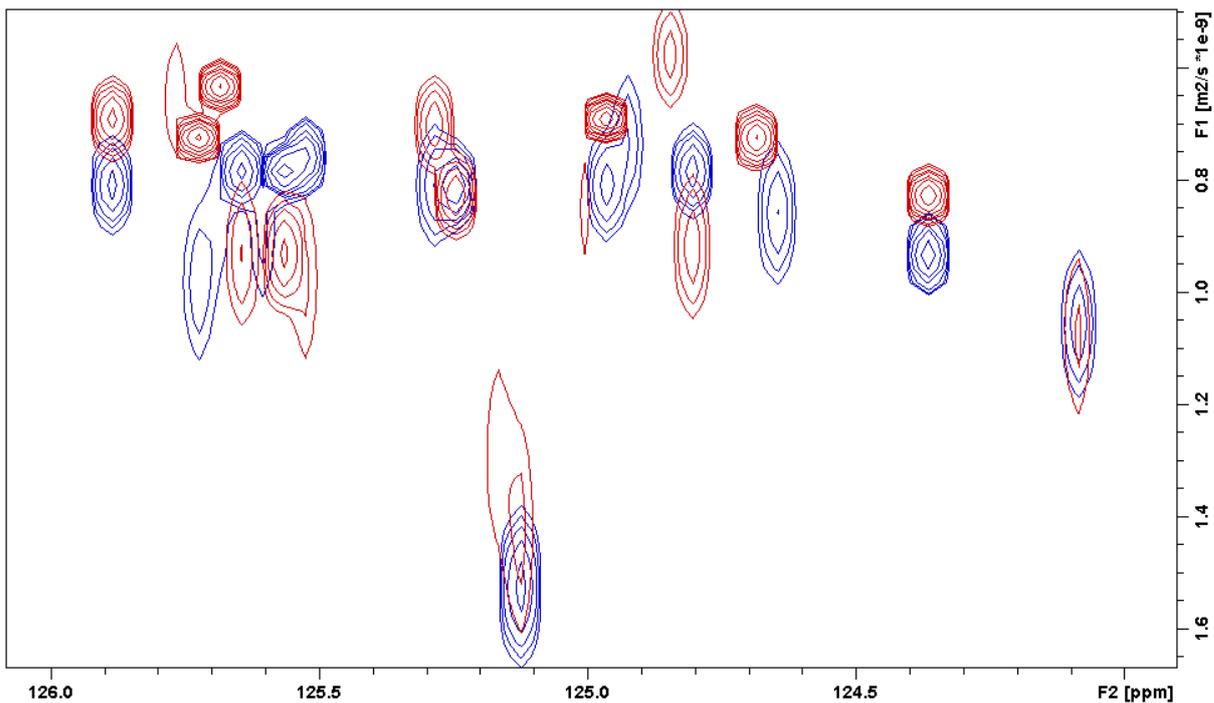


Figura 87 – Expansão de 124 – 126 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 80 mg de PAV (VERMELHO).

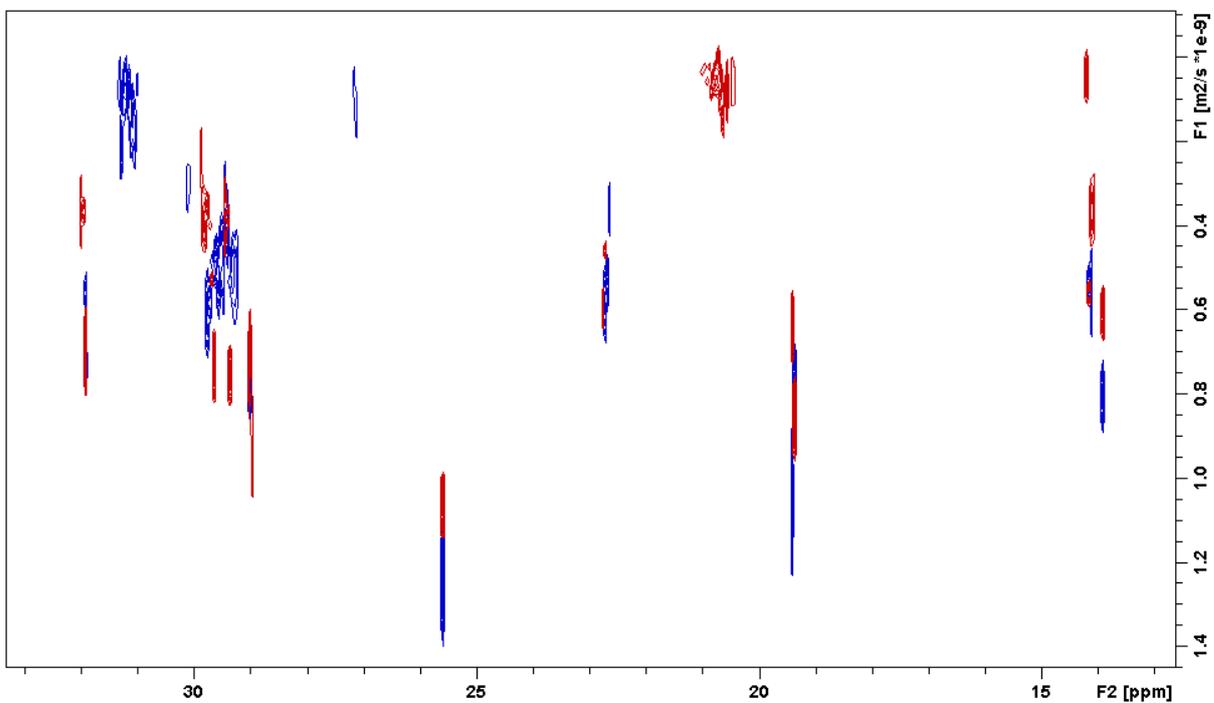


Figura 88 – Expansão de 13 – 33 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PEG (AZUL) e 80 mg de PAV (VERMELHO).

Os próximos polímeros cujo uso como matriz foi comparado foram PVP e PMAB. Na expansão realizada de 128,2 – 129,2 ppm (**Figura 89**) observa-se que em presença de 100 mg de PMAB (VERMELHO) os sinais MAN e FEN, assinalados no espectro, apresentaram coeficiente de difusão diferentes entre si (MAN – $0,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; FEN – $0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), o que não pode ser observado no espectro com 100 mg de PVP (AZUL), onde estes sinais de MAN e FEN apresentam o mesmo coeficiente de difusão, $\approx 0,75 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Em ambos os espectros, o sinal de MNA, assinalado nesta região, aparece nitidamente separado dos demais sinais.

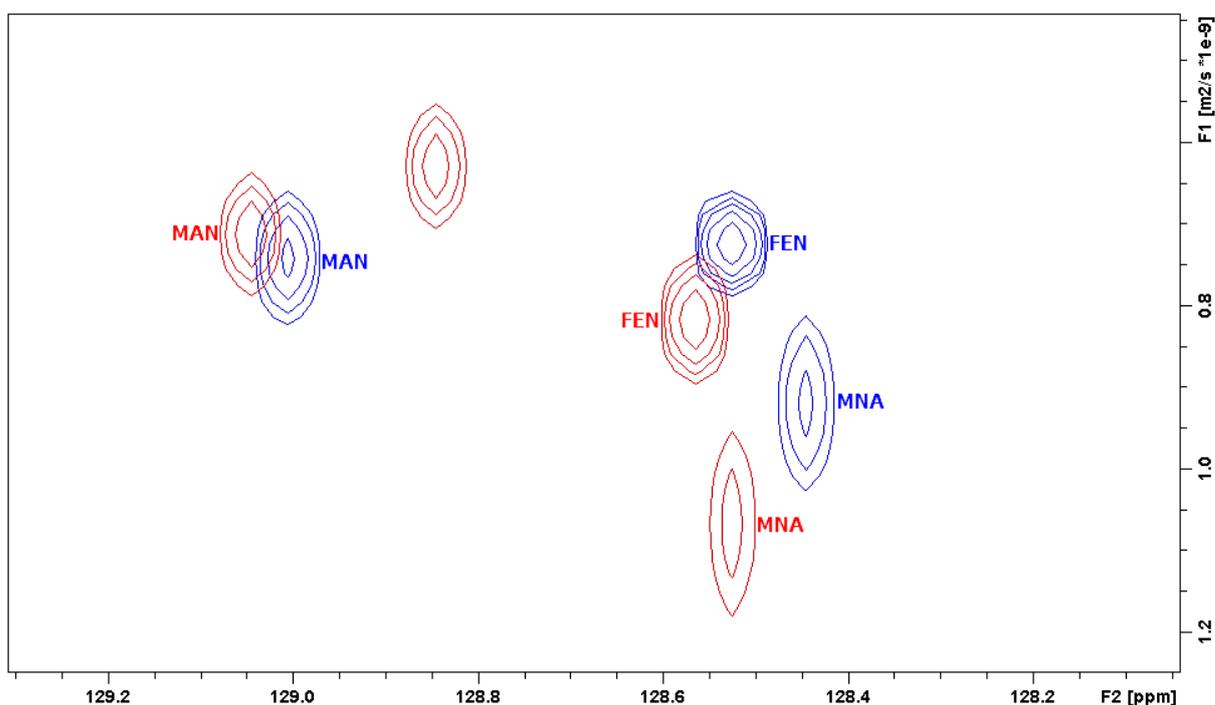


Figura 89 – Expansão de 128,2 – 129,2 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Observando-se a expansão de 126,2 – 127,5 ppm (**Figura 90**), nota-se que a única diferença do espectro com PVP para o espectro com PMAB é que, no primeiro, o sinal do TIO em aproximadamente 126,9 ppm não pode ser separado do sinal do FEN, que também cai próximo a 126,9 ppm. Já no segundo, estes dois sinais aparecem totalmente separados um do outro. Em relação aos demais sinais presentes nesta expansão, pouco se pode concluir sobre qual dos dois polímeros (PVP e PMAB) foi a melhor matriz auxiliando na separação dos componentes da mistura em questão.

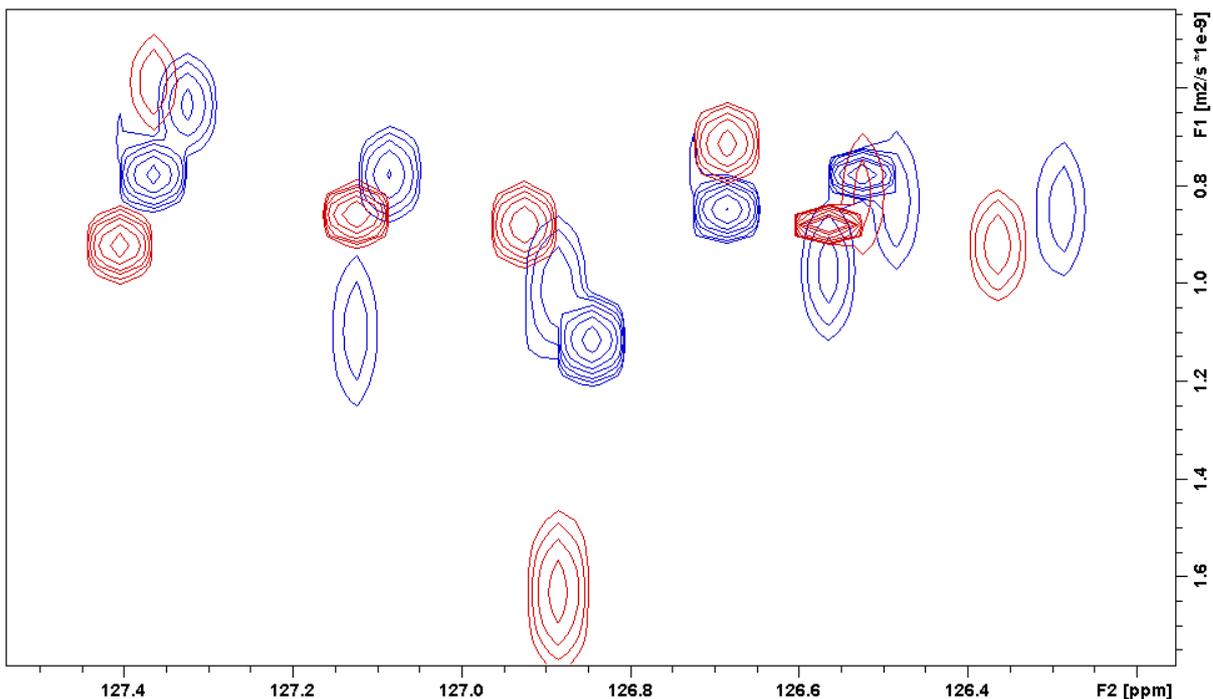


Figura 90 – Expansão de 126,2 – 127,5 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Na expansão de 124 – 126 ppm pode-se observar que os sinais do MNA, próximos a 125,5 e 125,7 ppm, foram totalmente separados dos sinais do CAR e do MCA, quando a matriz utilizada foi o PMAB. Nos espectro com 100 mg de PVP, estes mesmos sinais não puderam ser separados. Os demais sinais presentes nessa expansão pouco contribuem para um entendimento de qual dos dois polímeros, PVP e PMAB, foi a melhor matriz. No caso do espectro com 100 mg de PMAB em particular, observa-se que alguns sinais, que aparentemente parecem ter sido separados, na verdade tem a sua origem desconhecida. Este é o caso dos sinais com deslocamento químico próximos a 125, 2, 125,0 e 124,3, que aparecem marcados com asterisco na expansão (**Figura 91**).

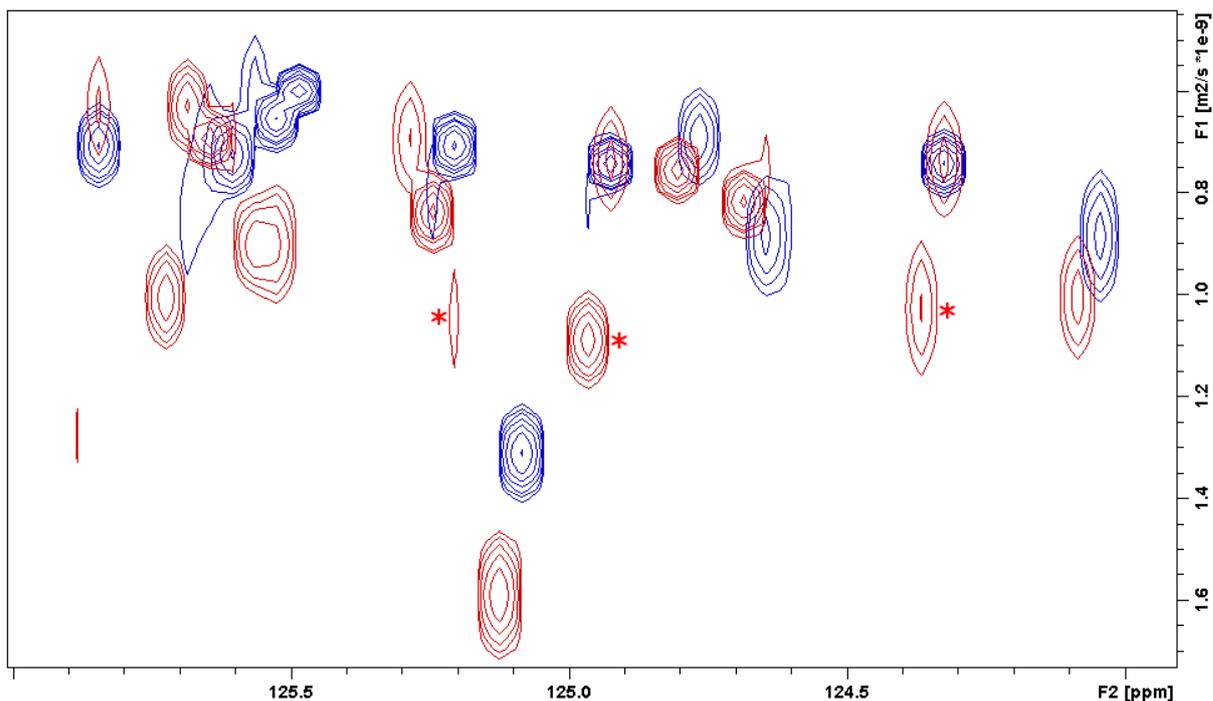


Figura 91 – Expansão de 124 – 126 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO). * Sinais com origem desconhecida.

Como dito anteriormente, a grande vantagem no uso de PVP foi a separação que este promoveu para os sinais do CAR. Na expansão de 108 – 112 ppm (**Figura 92**), observa-se que, apesar de ter separado menos que o PVP, o PMAB também atuou na separação do sinal do CAR. Como nenhum dos dois polímeros apresentou uma separação dos sinais presentes na região alifática que pudesse ser considerada melhor, o PMAB pode ser considerado com uma matriz melhor do que o PVP na separação dos componentes da mistura em questão no presente trabalho.

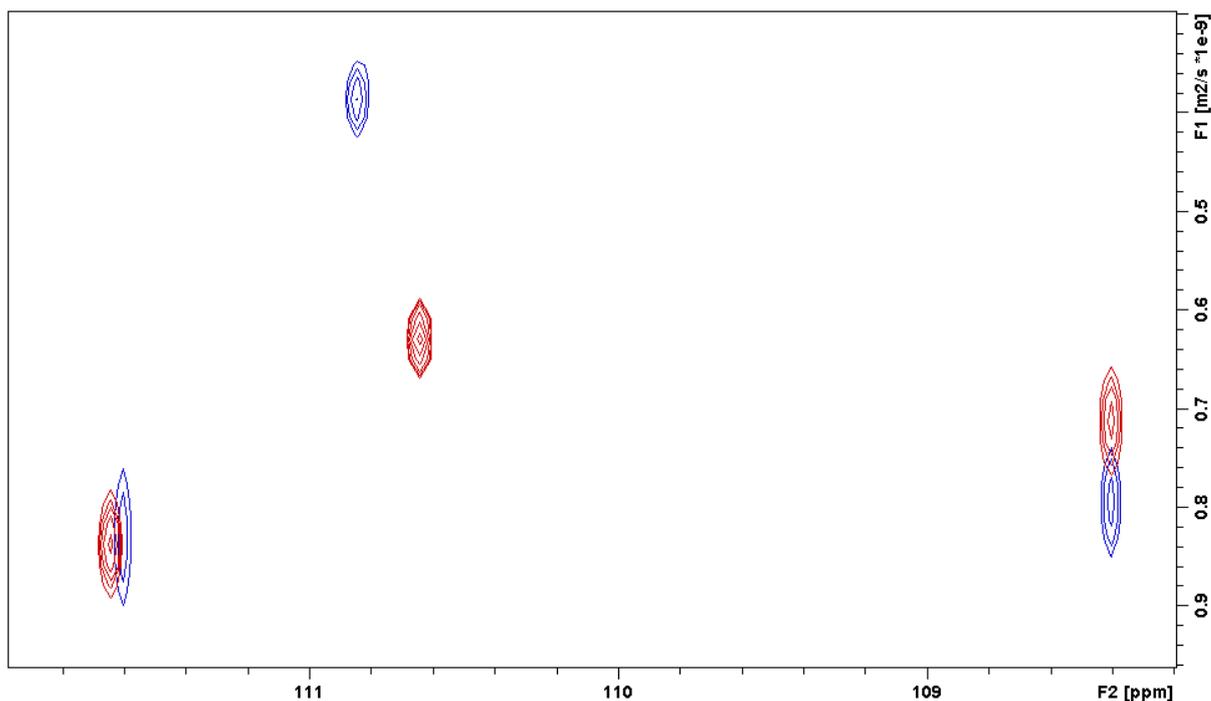


Figura 92 – Expansão de 108 – 112 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

Fazendo uma comparação entre os espectros de DOSY-INEPT com 100 mg de PVP e 100 mg de PAV, já pela sobreposição das expansões da região dos sinais aromáticos de cada um dos espectros pode-se perceber claramente que o PAV separou bem mais os sinais presentes nessa região do que o PVP (**Figura 93**). Além disso, o que caracteriza uma grande vantagem do uso de PAV frente ao uso do PVP é a separação que aquele causou nos sinais presentes na região dos sinais alifáticos, ao contrário deste (**Figura 94**).

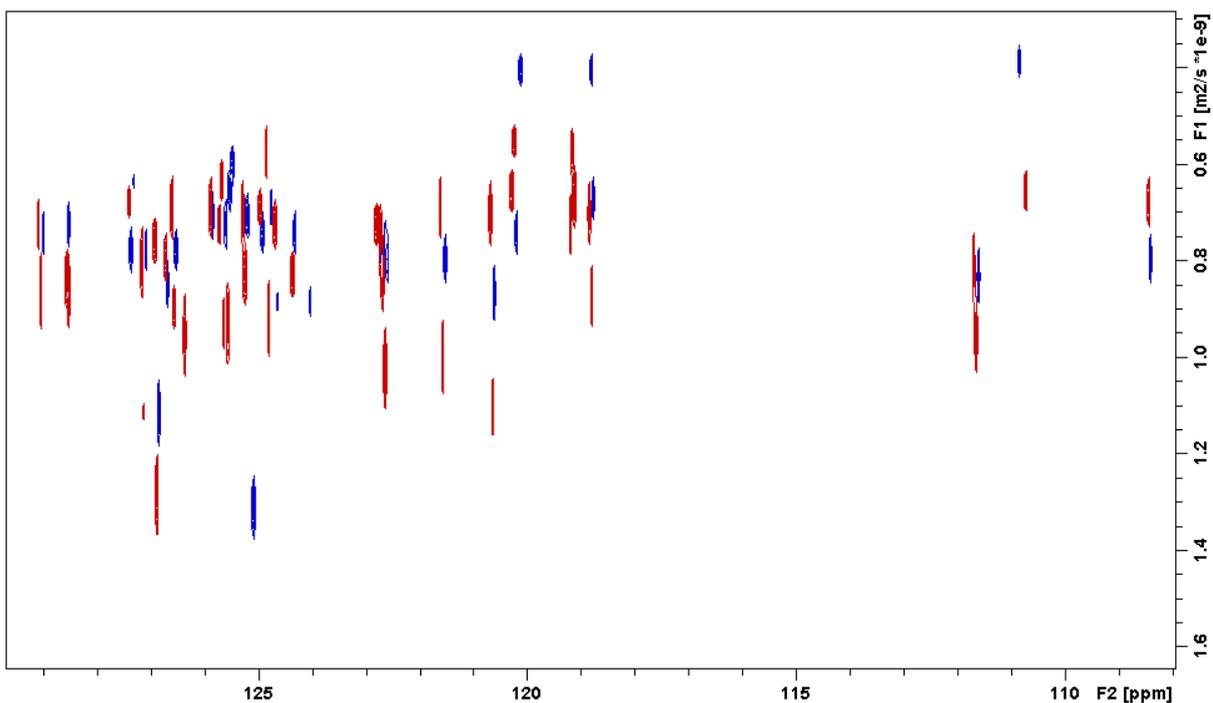


Figura 93 – Expansão de 108 – 130 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (AZUL) e 100 mg de PAV (VERMELHO).

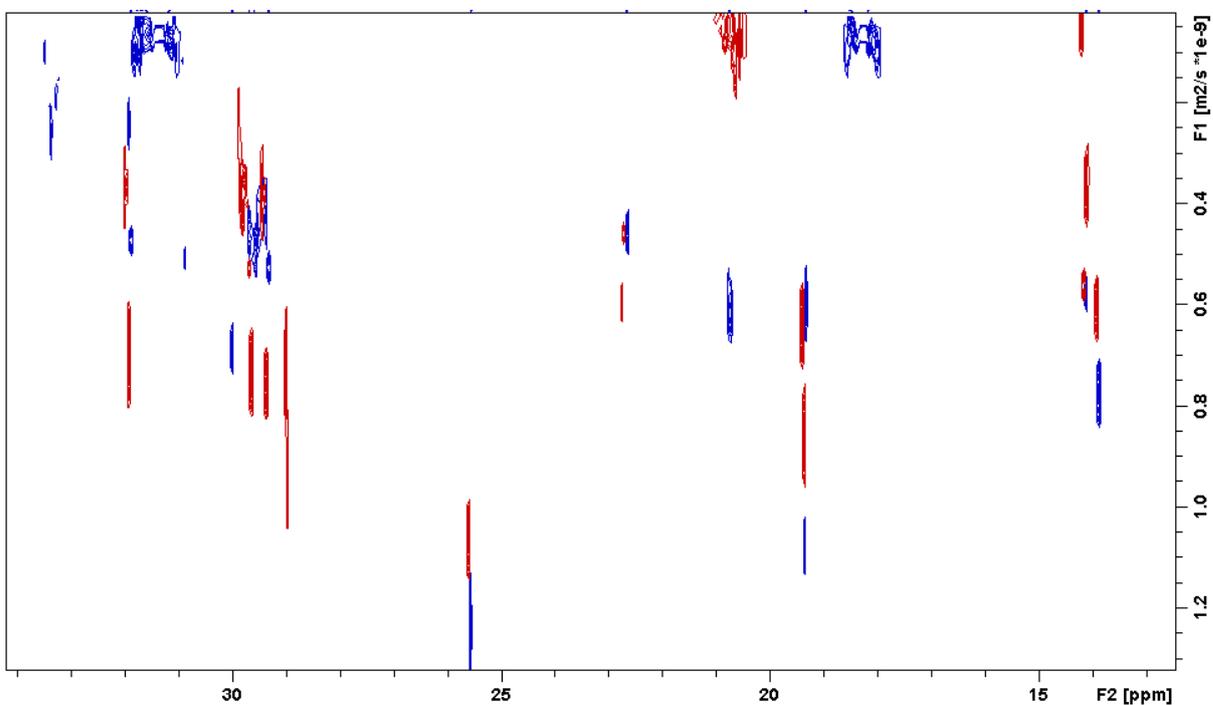


Figura 94 – Expansão de 13 – 34 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 100 mg de PVP (AZUL) e 100 mg de PAV (VERMELHO).

Os últimos polímeros a serem comparados foram PAV e PMAB, que até então apresentaram os melhores resultados quando comparados aos outros polímeros usados. Apesar do PAV ter permitido separar os sinais de TEC e HED na região dos sinais alifáticos, de um modo geral o PMAB auxiliou melhor na separação dos sinais aromáticos (**Figura 95**). Desta forma, para esta mistura o PMAB foi considerado como a melhor matriz.

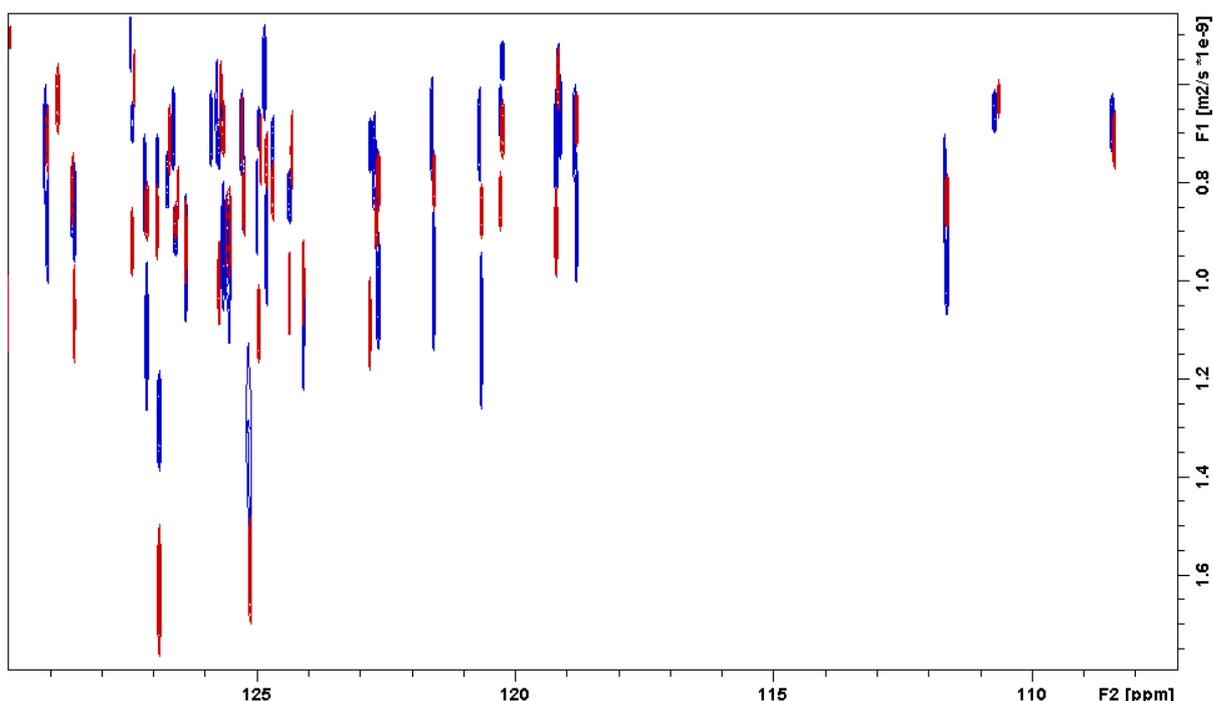


Figura 95 – Expansão de 108 – 130 ppm da sobreposição da região dos sinais aromáticos dos espectros de DOSY-INEPT da mistura com 80 mg de PAV (AZUL) e 100 mg de PMAB (VERMELHO).

5.9) DOSY-INEPT DA MISTURA COM $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Após o teste de cada um dos polímeros como matriz e a comparação daqueles que melhor auxiliaram na separação dos sinais da mistura, o reagente de deslocamento $\text{Eu}(\text{fod})_3$ foi usado na tentativa de auxiliar a separação nos experimentos de DOSY-INEPT. Como dito anteriormente, consta na literatura o uso do $\text{Eu}(\text{fod})_3$ como matriz em experimentos de DOSY (ROGERSON *et al.*, 2011).

Uma das vantagens do uso deste reagente é a possibilidade de melhorar não só a separação dos componentes da mistura podendo alterar o coeficiente de difusão dos mesmos,

mas também por alterar os deslocamentos químicos dos sinais, o que para situações em que há sobreposição de sinais é sempre favorável.

O espectro de DOSY-INEPT com 15 mg de $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (**Figura 96**) mostra uma separação maior dos sinais com relação ao espectro de DOSY-INEPT sem matriz (**Figura 38**). Expandindo-se a região dos sinais aromáticos de 108 – 130 ppm (**Figura 97**) e comparando com a mesma expansão realizada no espectro sem matriz (**Figura 39**), a separação fica ainda mais evidente.

Pela expansão realizada de 118 – 130 ppm (**Figura 98**) é possível observar que os sinais dos padrões de DBT, DBF e FEN próximos a 122,5 ppm puderam ser totalmente separados, o que até então não tinha sido conseguido devido à sobreposição destes sinais. Todavia, alguns sinais que antes tinham sido totalmente separados, agora não puderam ser separados por estarem completamente sobrepostos. É o caso dos sinais do FEN e do MNA próximos a 128,7 ppm e do FEN e TIO próximos a 126,9 ppm.

A expansão realizada na região dos sinais alifáticos de 0 – 40 ppm (**Figura 99**) mostra praticamente o mesmo perfil de separação apresentado nos casos anteriores, em que o THF foi o composto que mais difundiu, seguido pelo MNA. Os sinais de HED, TEC, MCA e MAN apresentaram coeficientes de difusão muito próximos $\approx 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $\approx 0,95 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $1,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $1,05 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente. Ainda assim, alguns sinais do HED e do TEC apresentaram uma tendência em se separarem. É o caso dos sinais em aproximadamente 37 ppm, que apresentaram coeficientes de difusão de $1,15 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o HED e $0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o TEC, e também, para os sinais em torno de 14,5 ppm, que apresentaram coeficientes de difusão de $1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o HED e $0,75 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para o TEC.

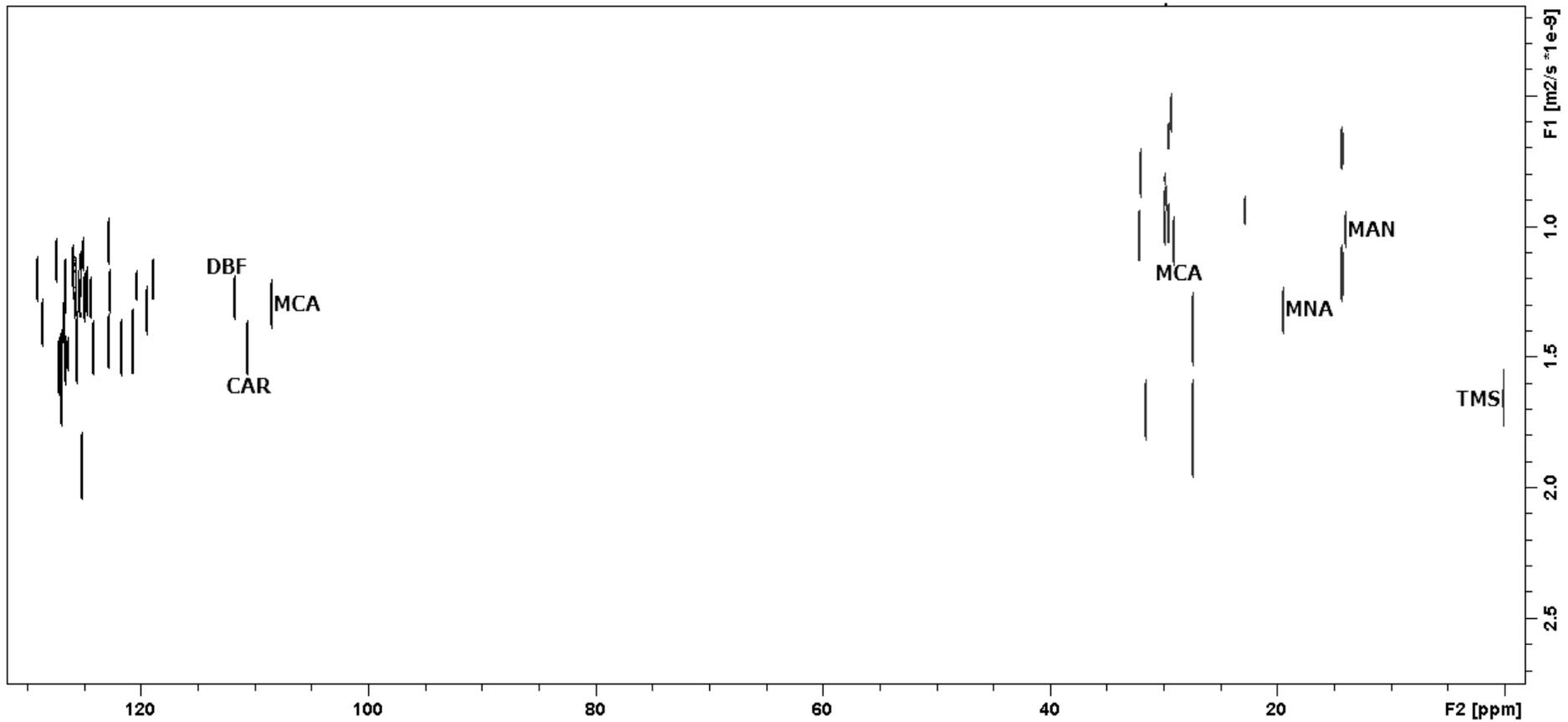


Figura 96 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 15 mg de $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

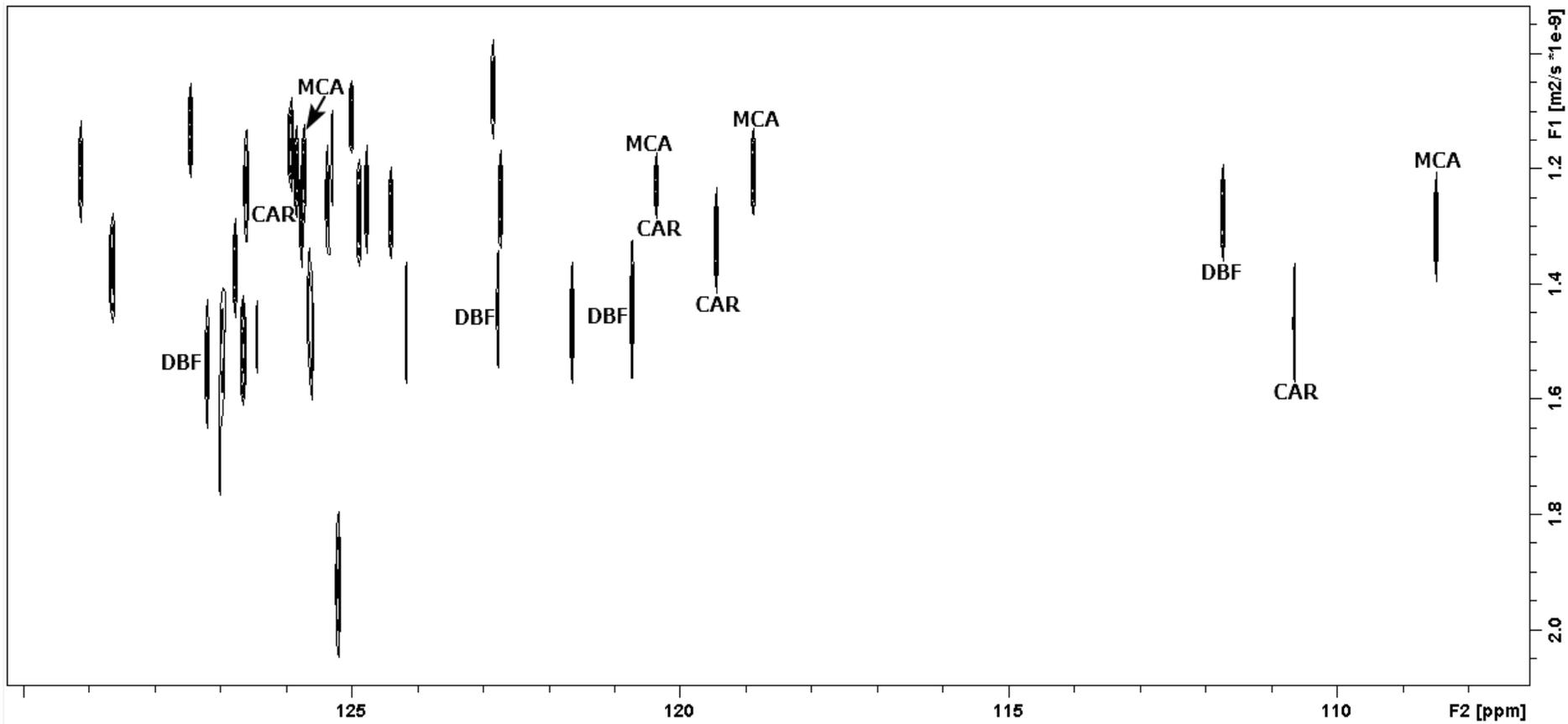


Figura 97 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 15 mg de Eu(fod)₃.

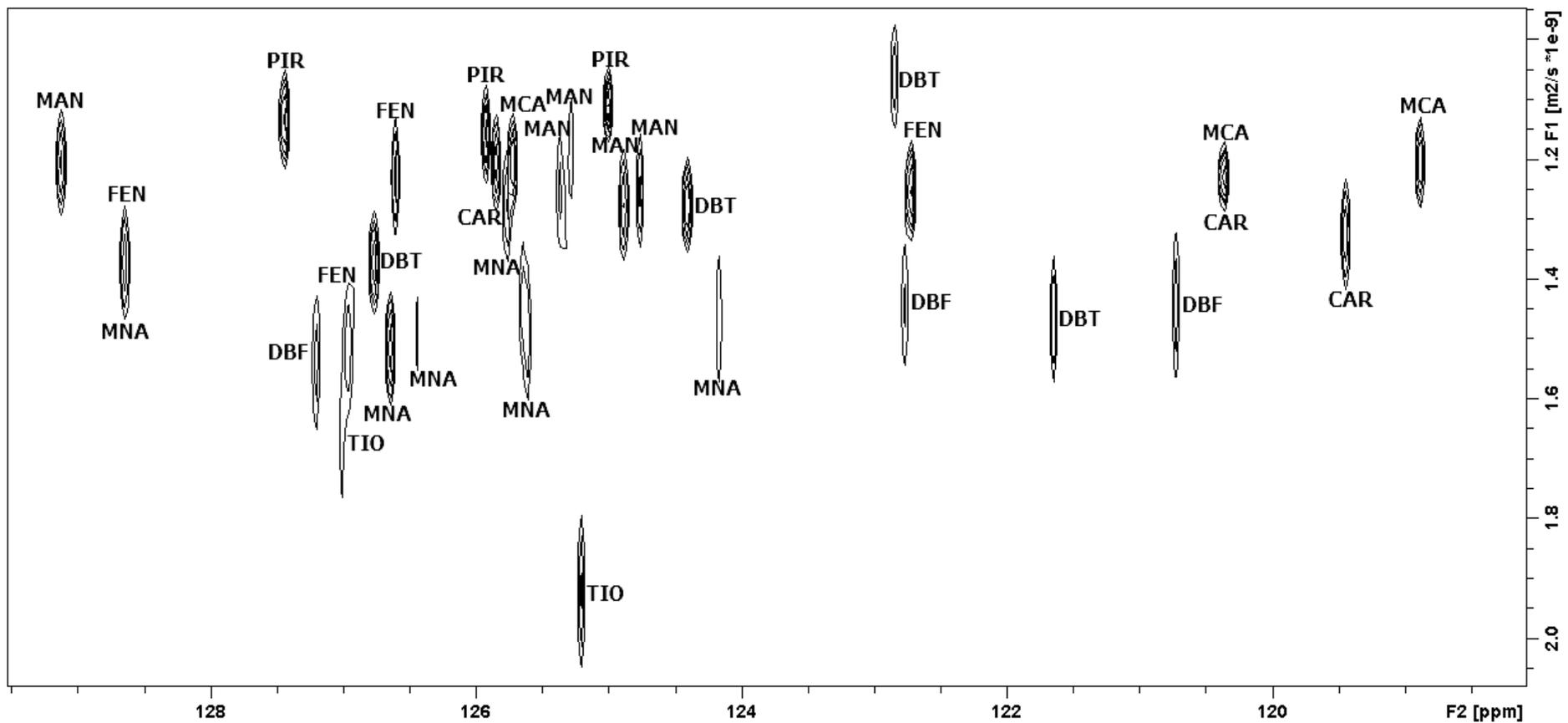


Figura 98 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 15 mg de $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

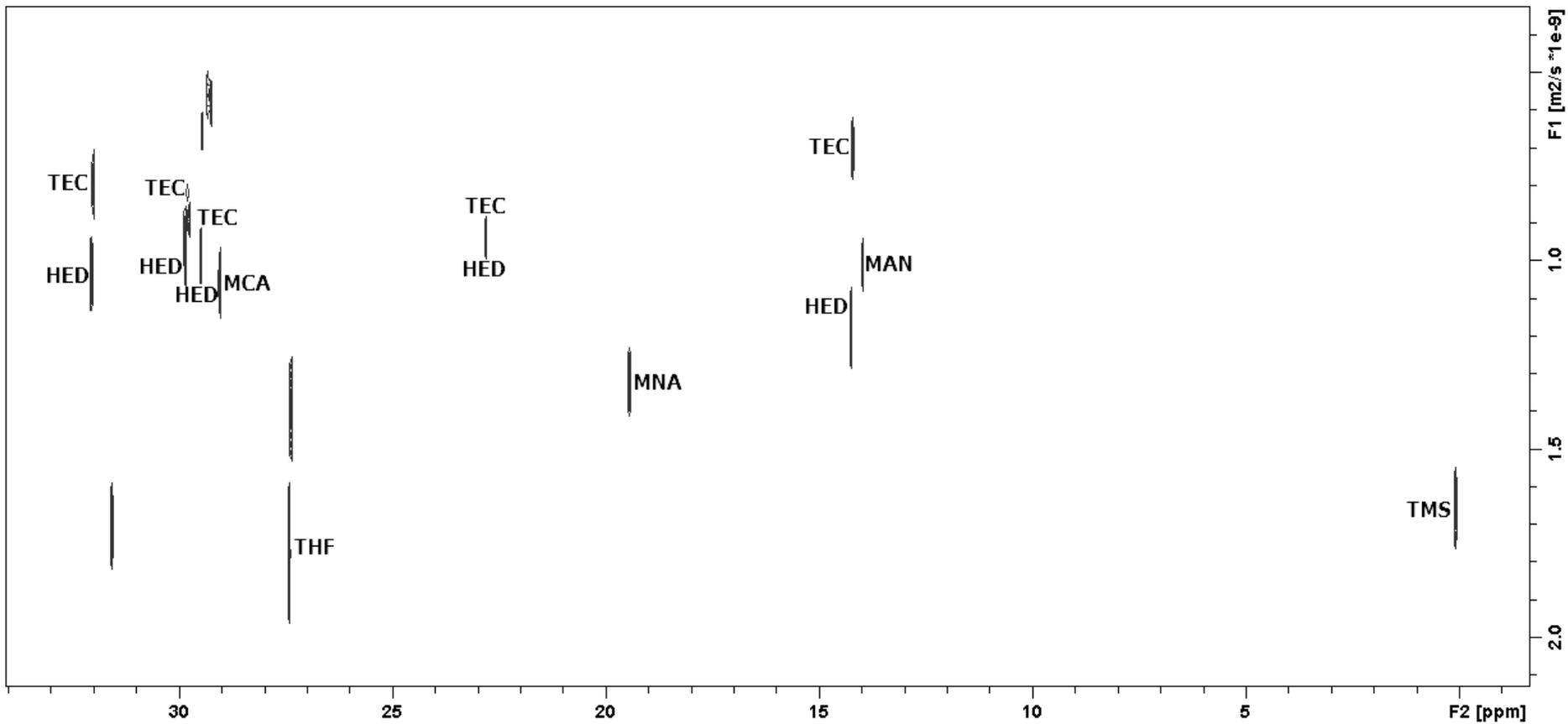


Figura 99 – Expansão de 0 - 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 15 mg de $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

5.10) DOSY-INEPT DA MISTURA COM PEG E PAV

Diante dos diferentes resultados obtidos nos espectros de DOSY-INEPT com adição de cada uma das matrizes poliméricas, foi decidido adquirir novos espectros de DOSY-INEPT da mistura dos doze padrões e mais uma mistura de dois polímeros sendo usados como matriz ao mesmo tempo.

A primeira mistura de polímeros foi formada por 40 mg de PEG e 40 mg de PAV. No espectro total de DOSY-INEPT (**Figura 100**), pode-se observar que, assim como no espectro com 80 mg PEG (**Figura 47**), três dos quatro sinais de C-H aromático do CAR foram totalmente separados. Tal separação pode ser mais bem observada na expansão de 108 – 130 ppm (**Figura 101**), onde é possível observar com clareza que o CAR foi o componente aromático que menos difundiu, tendo todos os seus quatro sinais com coeficiente de difusão aproximadamente igual a $0,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Na expansão de 118 – 130 ppm (**Figura 102**) observa-se que, após o CAR, o PIR foi o que menos difundiu no meio. Já os componentes com três anéis, apresentaram pouca separação entre si, enquanto que o TIO novamente foi o componente aromático com maior coeficiente de difusão, aproximadamente $1,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Na região do espectro de 0 – 35 ppm (**Figura 103**) a separação entre os componentes não foi tão favorecida quanto no espectro com 80 mg de PAV, onde os sinais do HED e do TEC foram totalmente separados (**Figura 74**). Todavia, a separação nessa região foi melhor do que no espectro sem a presença de matriz (**Figura 41**).

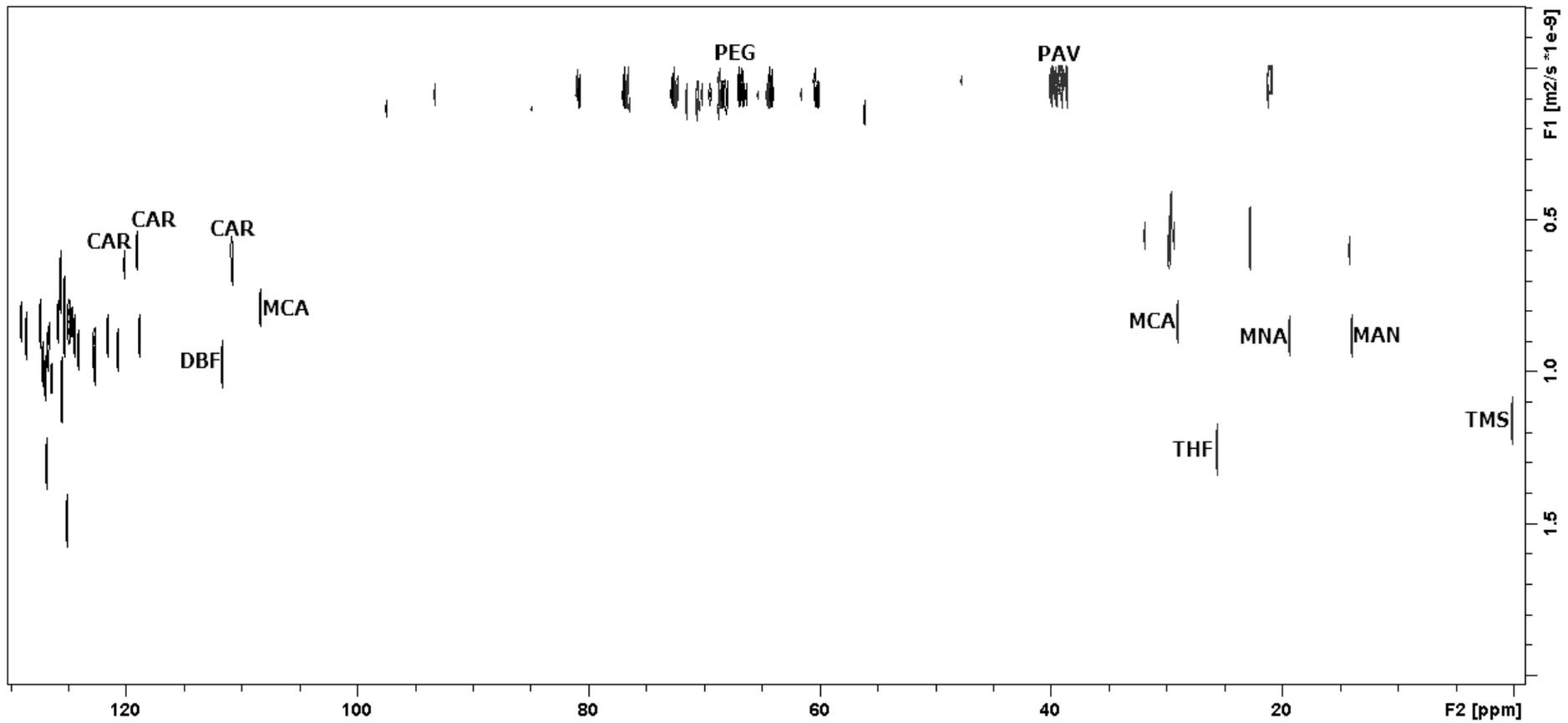


Figura 100 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PAV.

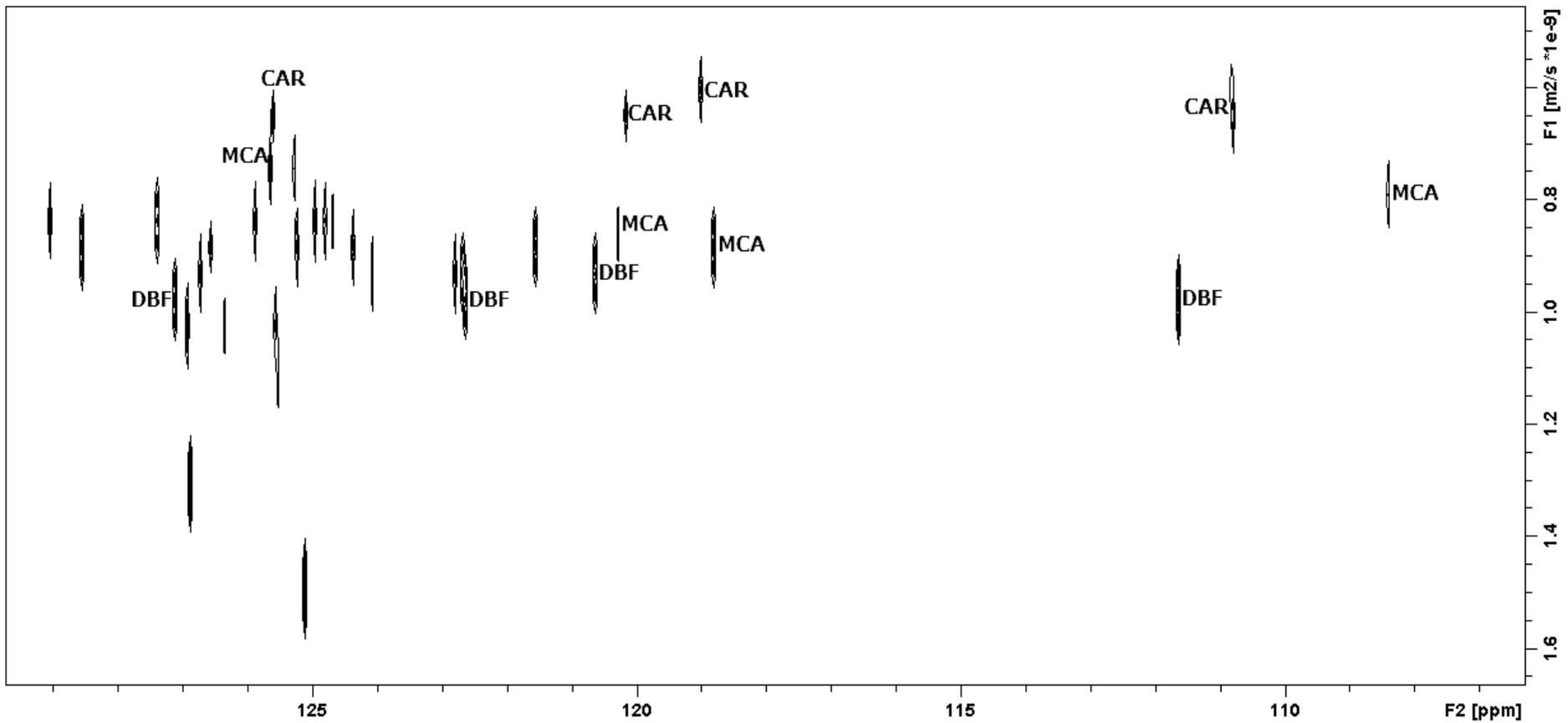


Figura 101 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PAV.

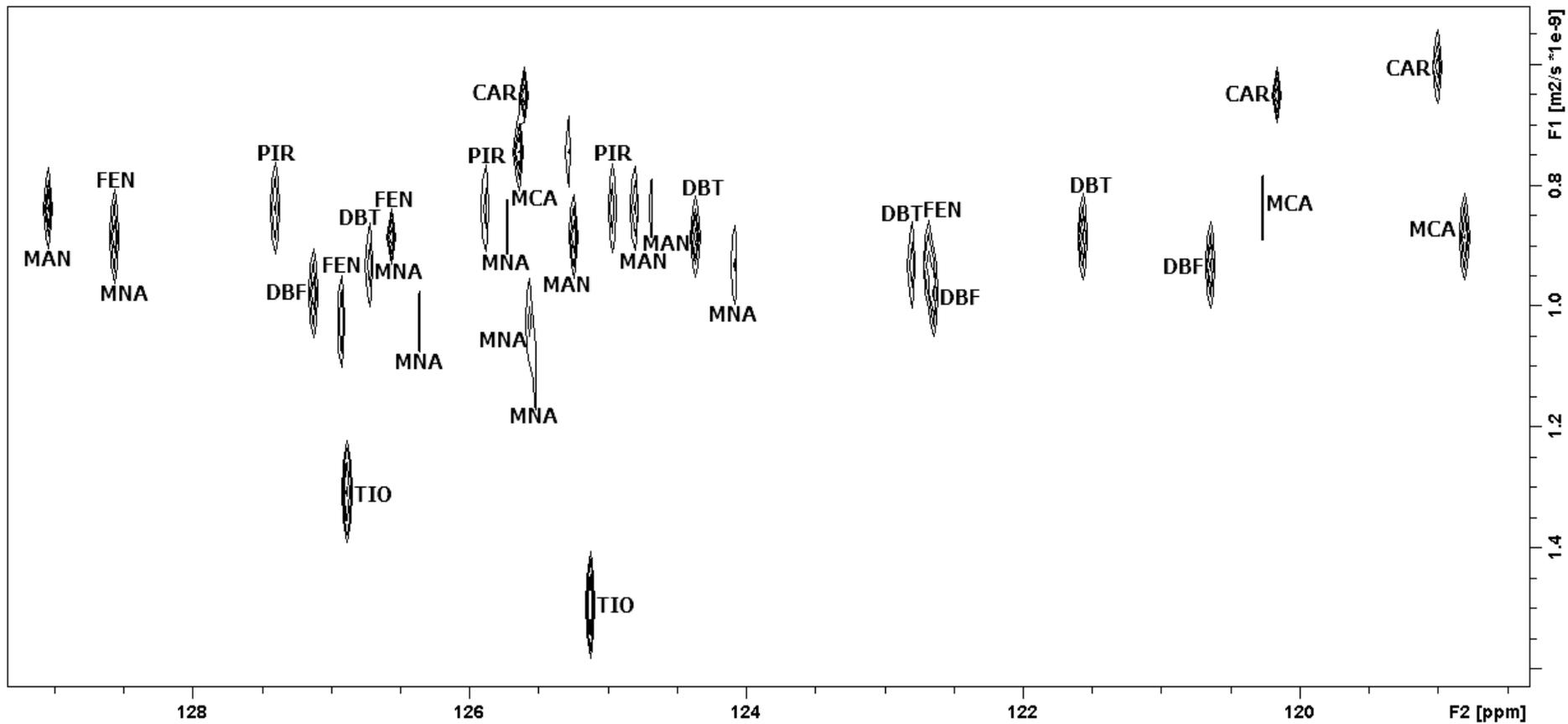


Figura 102 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PAV.

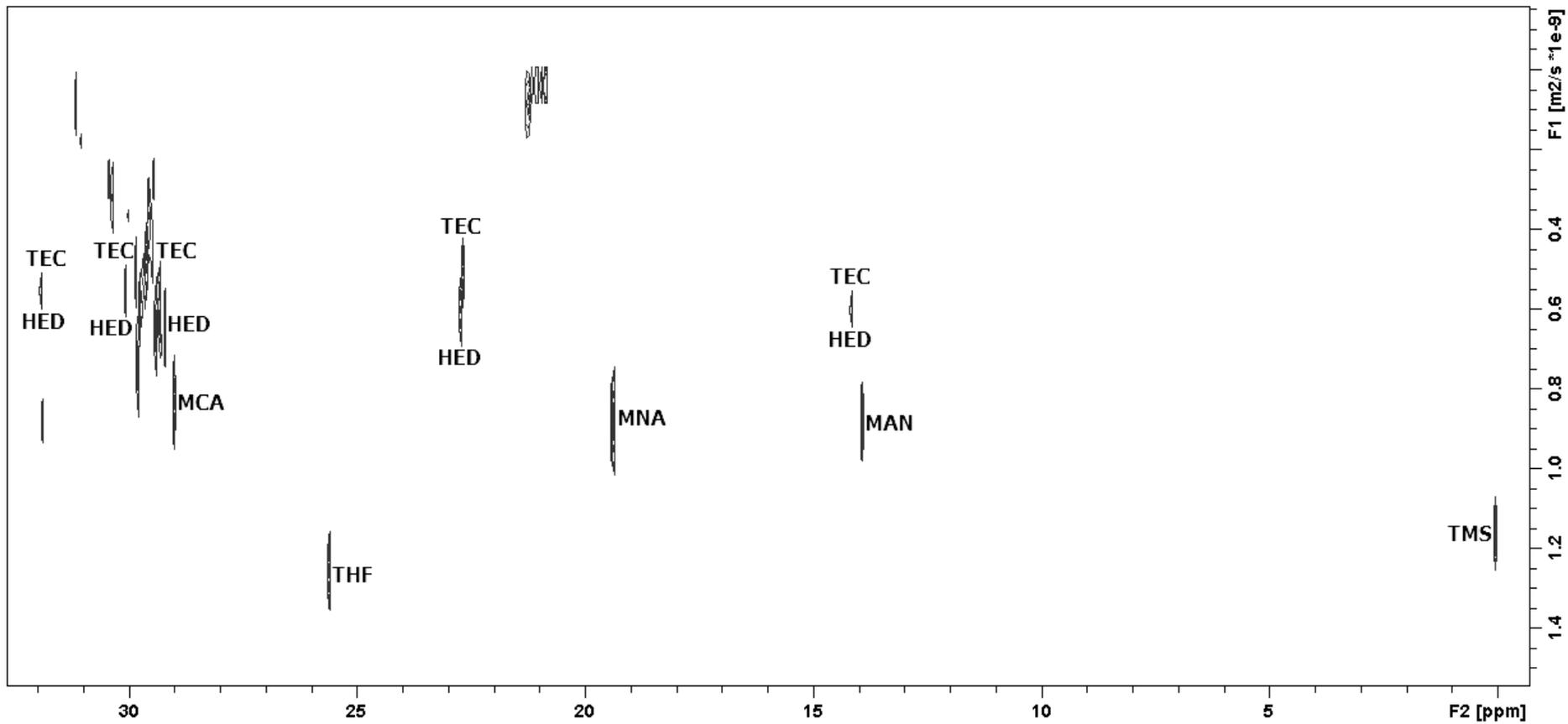


Figura 103 – Expansão de 0 - 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PAV.

5.11) DOSY-INEPT DA MISTURA COM PEG E PMAB

A segunda mistura de polímeros a ser testada foi composta por 40 mg de PEG e 40 mg de PMAB. Pelo espectro de DOSY-INEPT (**Figura 104**) é possível observar que o experimento não apresentou nenhuma grande melhora na separação com relação ao que tinha sido obtido até então.

Mais uma vez os sinais do CAR foram separados dos demais sinais presentes na região dos sinais aromáticos e uma boa separação pode ser observada entre os sinais do MCA, CAR e DBF compreendidos entre 108 – 112 ppm (**Figura 105**).

Já na região compreendida entre 118 – 130 ppm (**Figura 106**) os componentes que em sua estrutura apresentam três anéis ficaram todos com coeficientes de difusão muito próximos, indicando uma separação aparentemente inferior à que foi obtida no experimento com somente PMAB (**Figura 68**). Além disso, muitos sinais ficaram sobrepostos uns aos outros devido à semelhança de deslocamento químico, o que dificultou ainda mais a separação. Por fim, o TIO foi novamente o composto aromático que mais difundiu no meio, com coeficiente de difusão aproximadamente igual a $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Na região dos sinais alifáticos de 0 – 35 ppm (**Figura 107**), como já era esperado, os sinais do polímero PMAB acabaram comprometendo a separação, por ficarem sobrepostos a alguns sinais da mistura dos doze padrões.

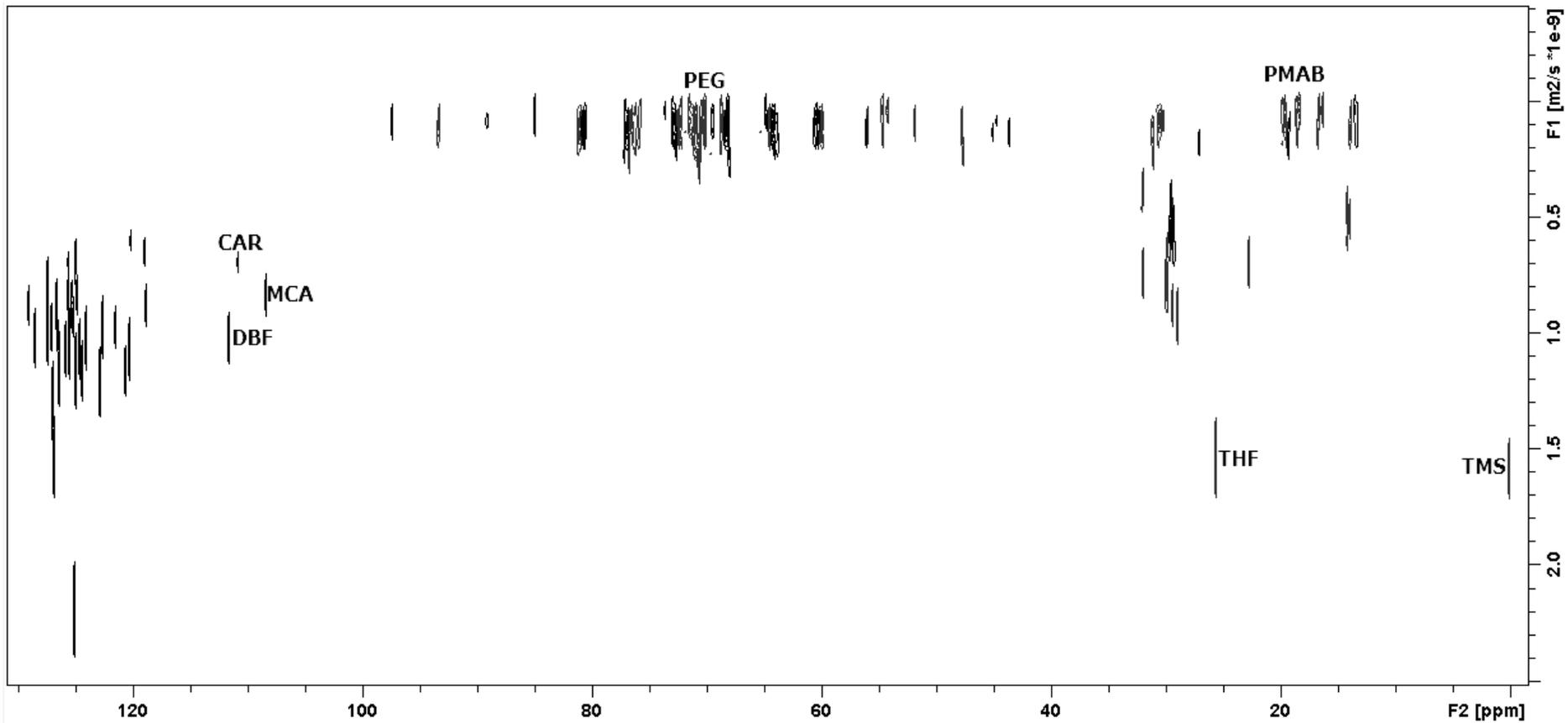


Figura 104 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PMAB.

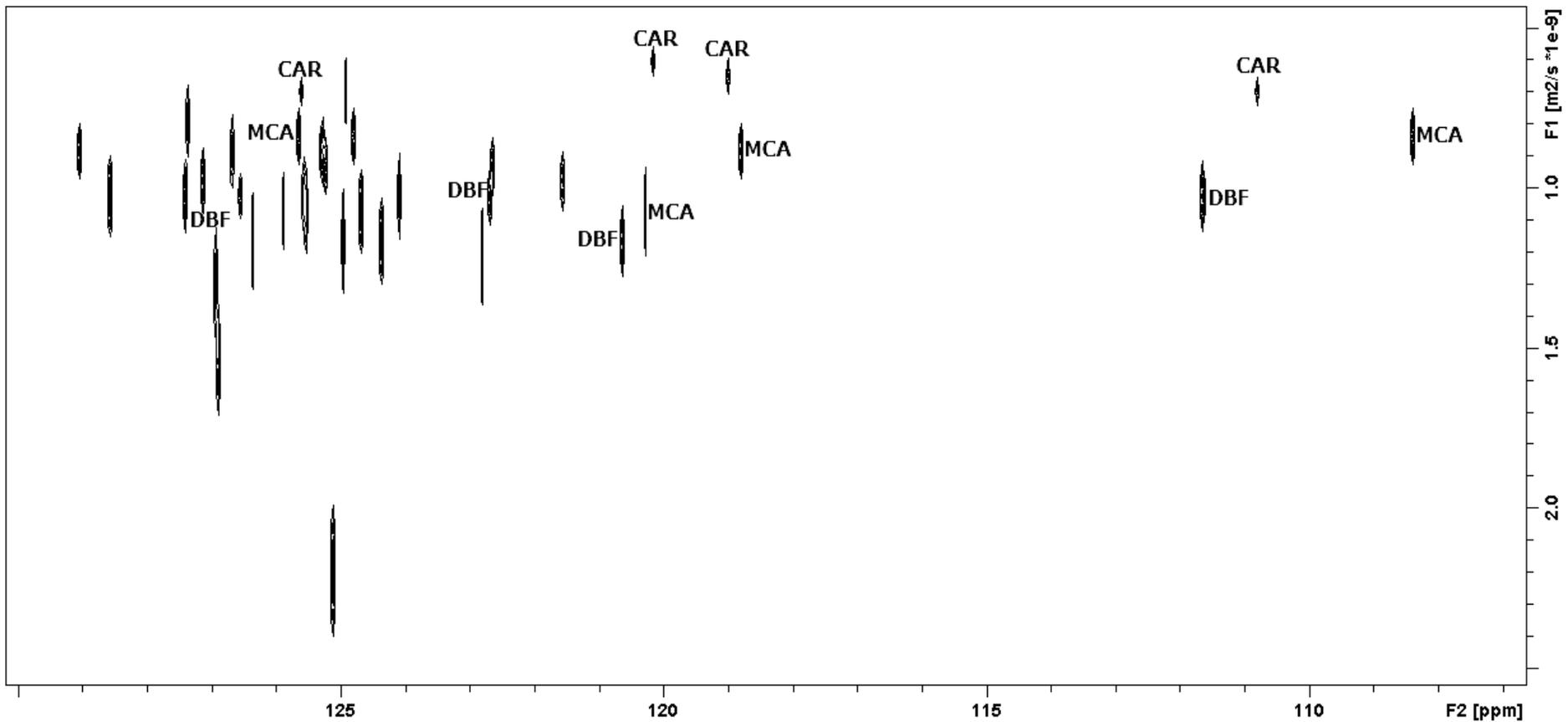


Figura 105 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PMAB.

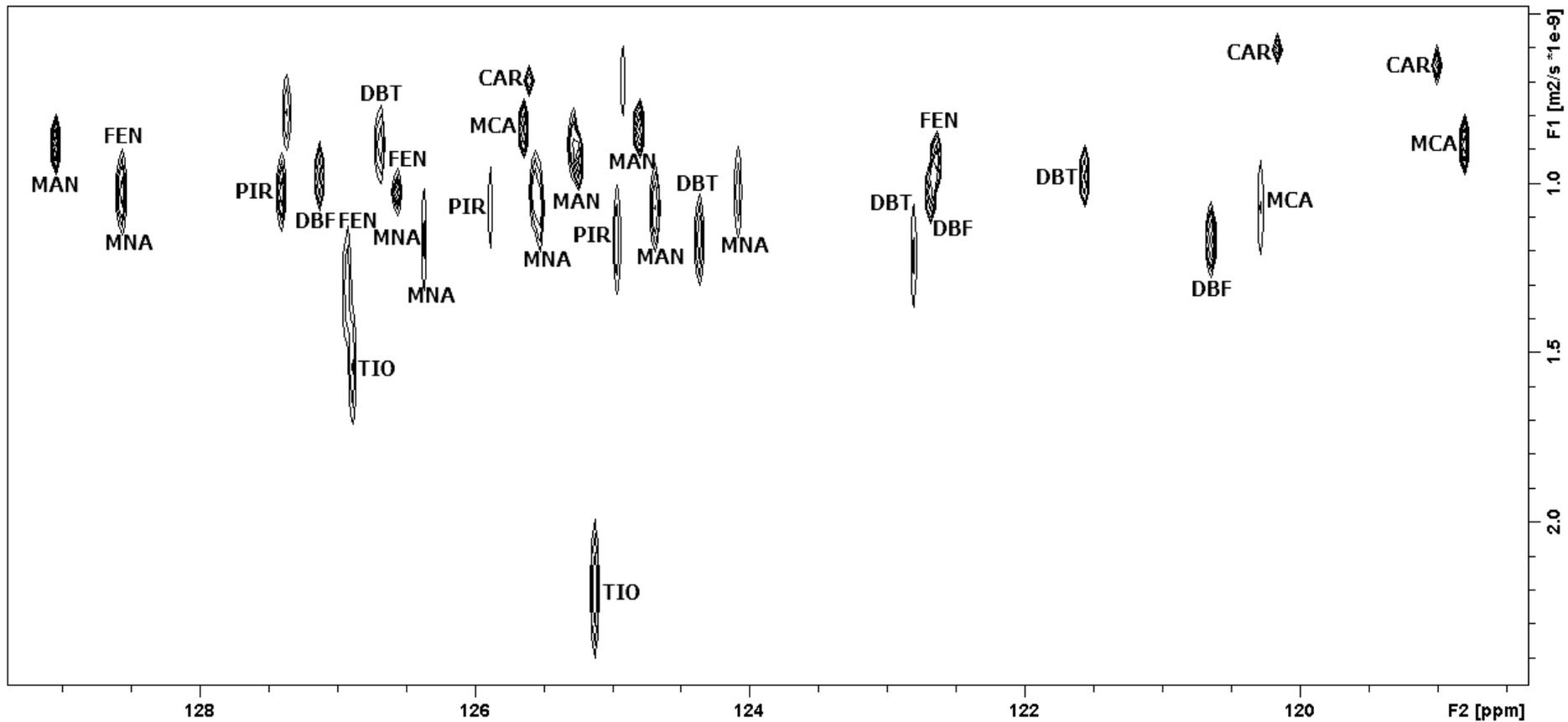


Figura 106 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PMAB.

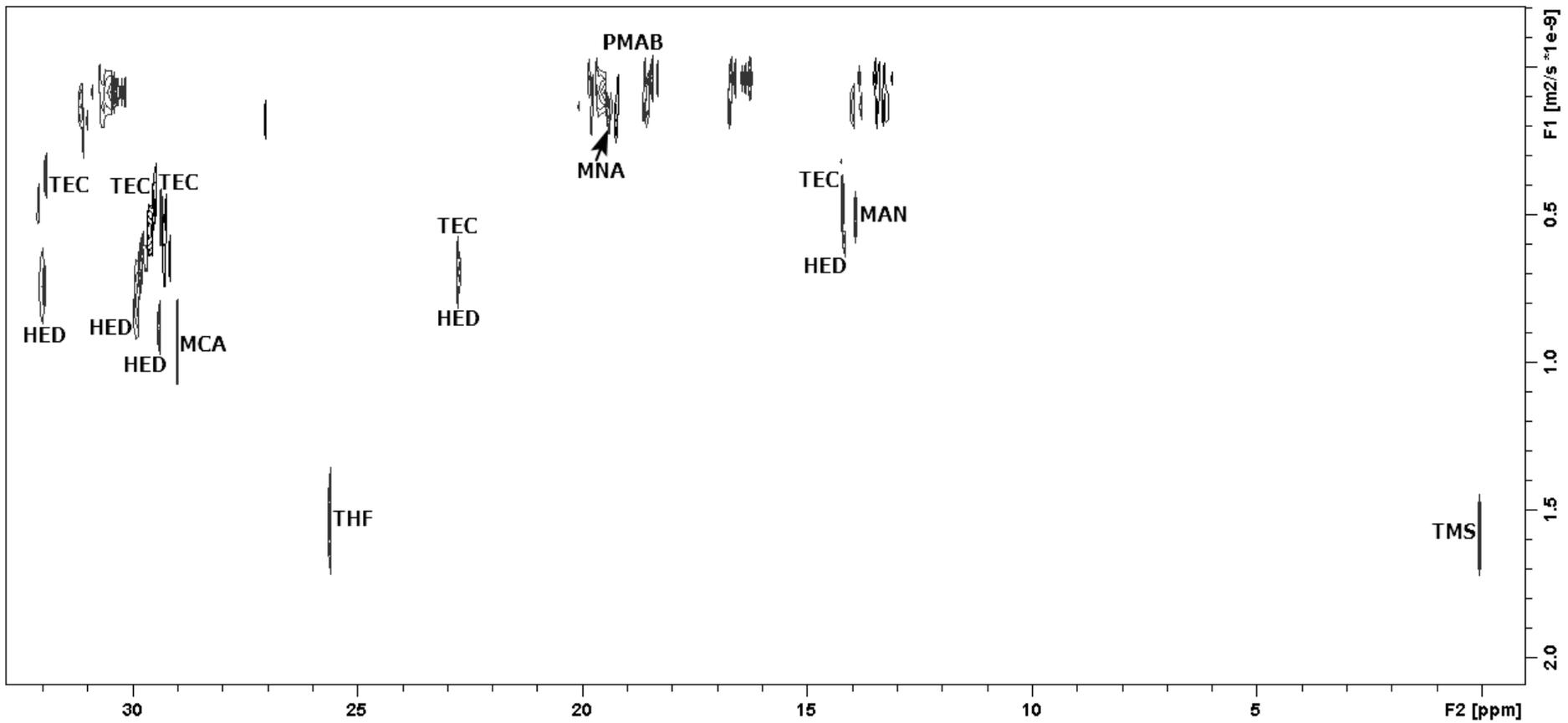


Figura 107 – Expansão de 0 - 40 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PMAB.

5.12) DOSY-INEPT DA MISTURA COM PEG E PVP

Os polímeros PEG e PVP foram os últimos a serem testados juntos como matriz e o resultado foi bem semelhante ao obtido quando os polímeros foram testados individualmente como matriz.

No espectro total de DOSY-INEPT (**Figura 108**) é possível observar que mais uma vez os sinais do CAR foram os que mais se destacaram, o que fica ainda mais evidente na expansão realizada na região dos sinais aromáticos de 108 – 130 ppm (**Figura 109**).

Expandindo-se um pouco mais, de 118 – 130 ppm (**Figura 110**) observa-se o quão próximos ficaram os sinais presentes nessa região do espectro, com exceção do TIO, que, como em todos os casos anteriores, foi o componente com o maior coeficiente de difusão.

Na região dos sinais alifáticos de 0 – 35 ppm (**Figura 111**), o destaque vai para o THF, que foi o que apresentou o maior coeficiente de difusão, seguido pelo MNA. Os sinais do TEC e do HED, com exceção dos sinais próximos a 30 ppm, não puderam ser separados uns dos outros, apresentando menores coeficientes de difusão que o MCA e o MAN.

Desta forma, a mistura dos polímeros PEG e PVP não acrescentou vantagem na separação dos componentes da mistura dos doze padrões, que não tenha sido obtida com apenas um dos polímeros testados como matriz.

Fazendo uma análise de cada um dos casos em que diferentes matrizes foram testadas, os resultados descritos na tabela a seguir (**Tabela 1**) mostram que, dos compostos aromáticos, o CAR foi o componente com menor coeficiente de difusão na presença de matrizes que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio, PEG, PVP e PAV. Todavia, quando as matrizes utilizadas não permitiram a formação de ligações de hidrogênio com o CAR por questões de impedimento estérico, o componente que menos difundiu foi o PIR, a molécula com maior massa molar ($202,25 \text{ g mol}^{-1}$) e tamanho (4 anéis aromáticos). Independentemente da matriz utilizada, o TIO, o composto aromático com menor massa ($84,14 \text{ g mol}^{-1}$), foi o que mais difundiu.

Com relação aos compostos alifáticos, o THF, o composto alifático de menor massa ($72,11 \text{ g mol}^{-1}$), foi o que mais difundiu em todas as situações, já o HED ($226,44 \text{ g mol}^{-1}$) e o TEC ($338,65 \text{ g mol}^{-1}$), os componentes alifáticos com as maiores massas molares, foram os que menos difundiram (**Tabela 1**).

Tabela 1 – Coeficiente de difusão dos compostos alifáticos e aromáticos que mais difundiram e que menos difundiram na ausência e em presença das diversas matrizes testadas

Matriz	Compostos alifáticos		Compostos aromáticos	
	Menor D ($\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Maior D ($\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Menor D ($\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Maior D ($\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
-	TEC/HED – 1,06	THF – 1,75	PIR – 1,43	TIO – 2,00
PEG (60 mg)	TEC – 0,56	THF – 1,30	CAR – 0,70	TIO – 1,50
PEG (80 mg)	TEC/HED – 0,55	THF – 1,25	CAR – 0,62	TIO – 1,35
PEG (100 mg)	TEC/HED – 0,55	THF – 1,30	CAR – 0,54	TIO – 1,20
PVP (100 mg)	TEC/HED – 0,51	THF – 1,25	CAR – 0,45	TIO – 1,20
PDMS (80 mg)	TEC/HED – 0,57	THF – 1,55	PIR – 0,98	TIO – 1,80
PMAB (80 mg)	TEC/HED – 0,52	THF – 1,50	PIR – 0,63	TIO – 1,60
PAV (80 mg)	TEC – 0,35	THF – 1,05	CAR – 0,61	TIO – 1,30
Eu(fod)₃ (15 mg)	TEC – 0,88	THF – 1,80	PIR – 1,10	TIO – 1,75
PEG + PAV	TEC/HED – 0,55	THF – 1,25	CAR – 0,64	TIO – 1,40
PEG + PMAB	TEC – 0,43	THF – 1,50	CAR – 0,68	TIO – 1,90
PEG + PVP	TEC/HED – 0,50	THF – 1,25	CAR – 0,54	TIO – 1,58

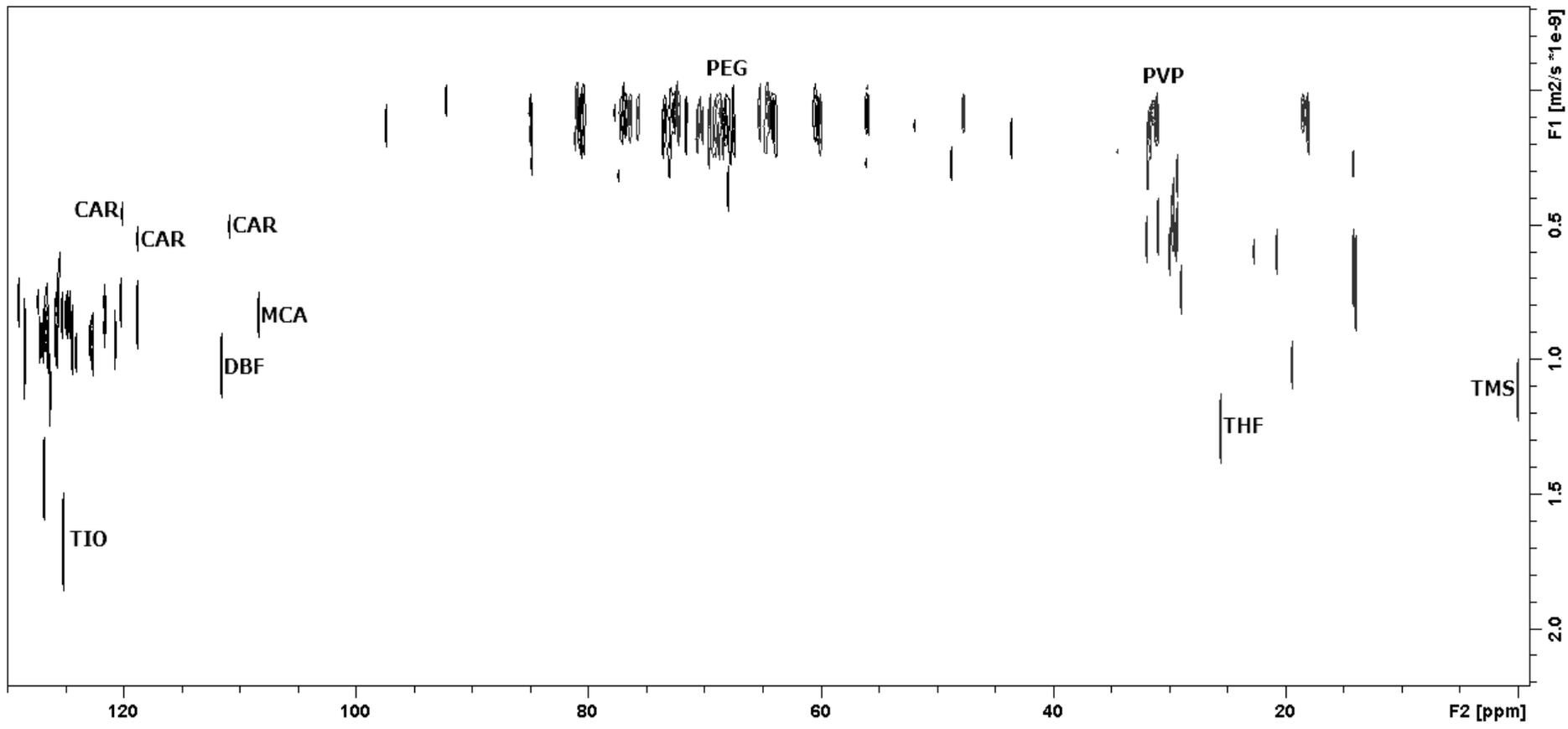


Figura 108 – Espectro de DOSY-INEPT (CDCl₃, 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PVP.

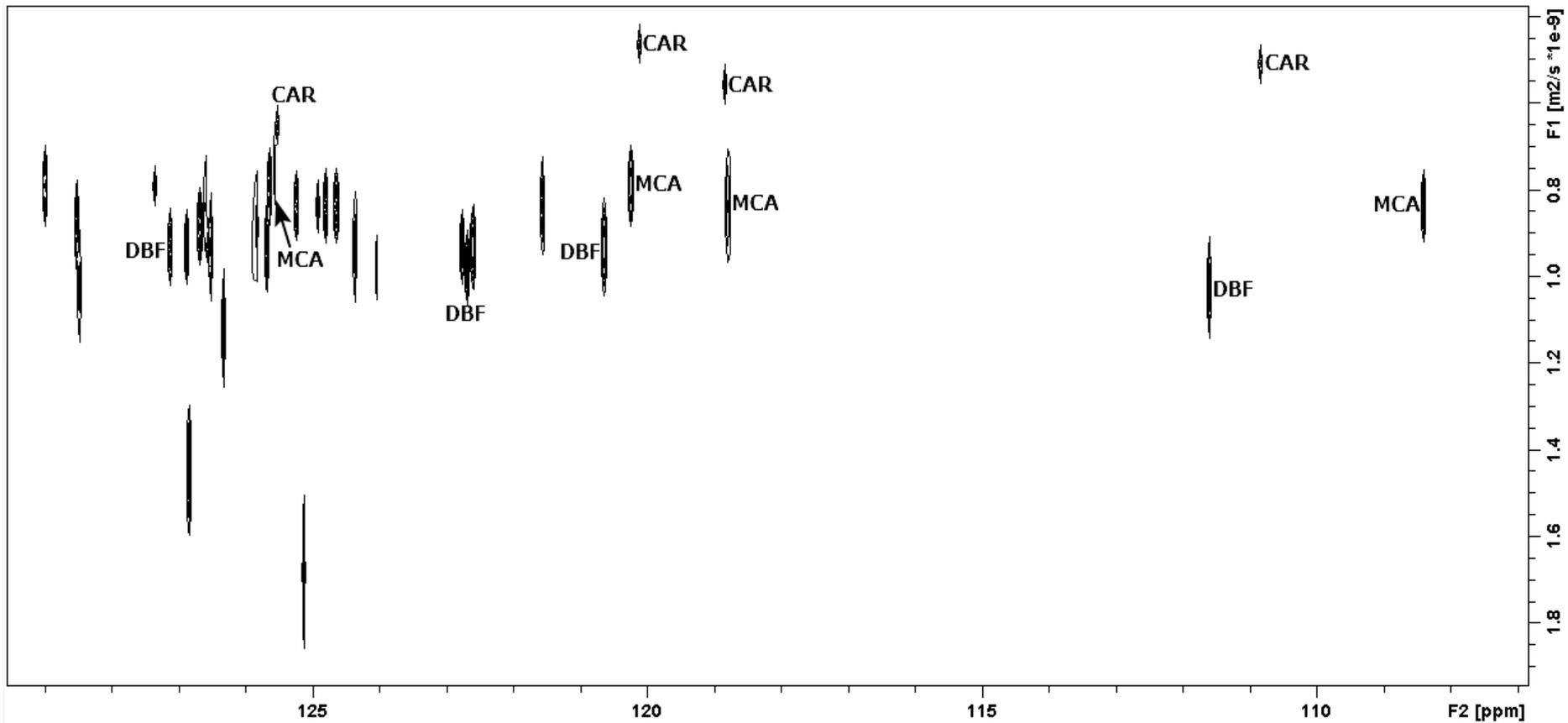


Figura 109 – Expansão de 108 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PVP.

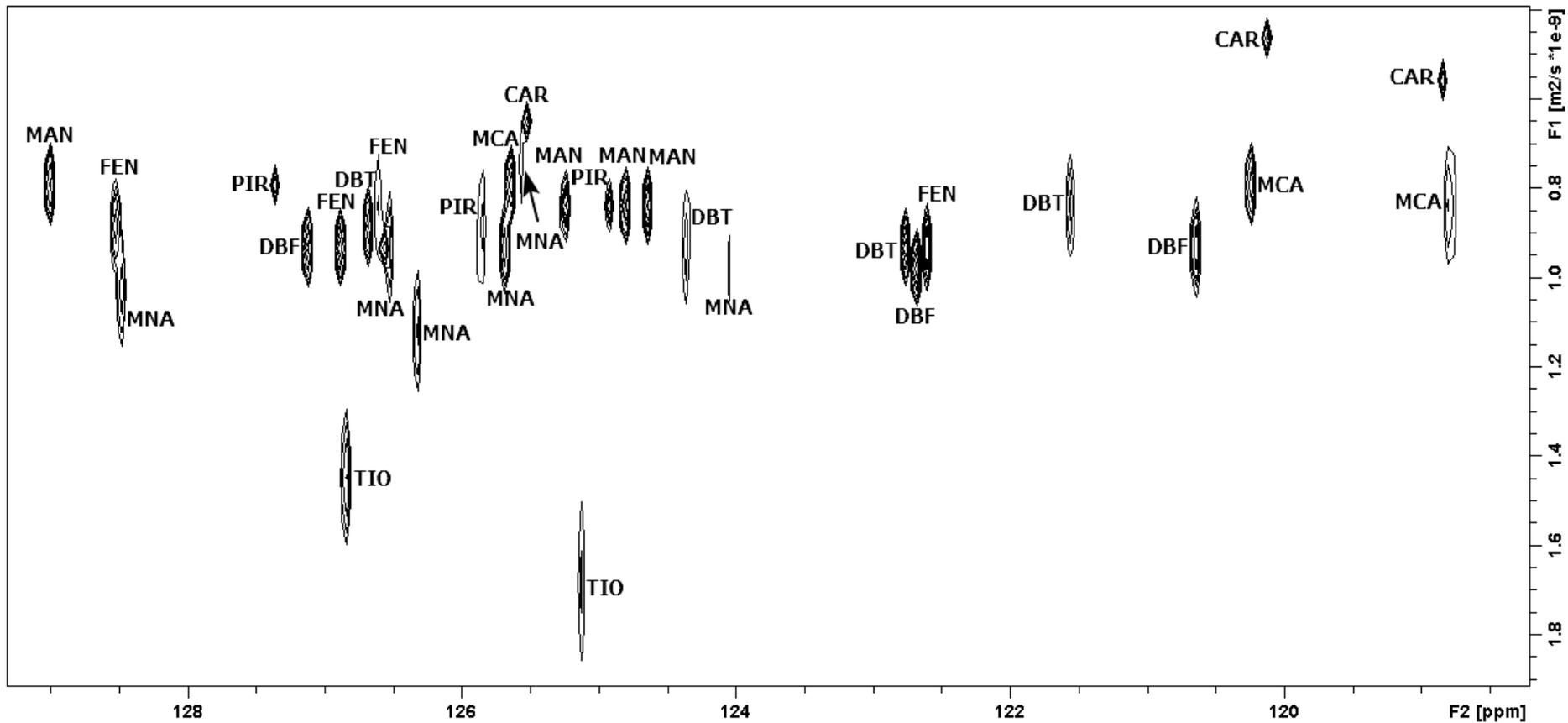


Figura 110 – Expansão de 118 - 130 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PVP.

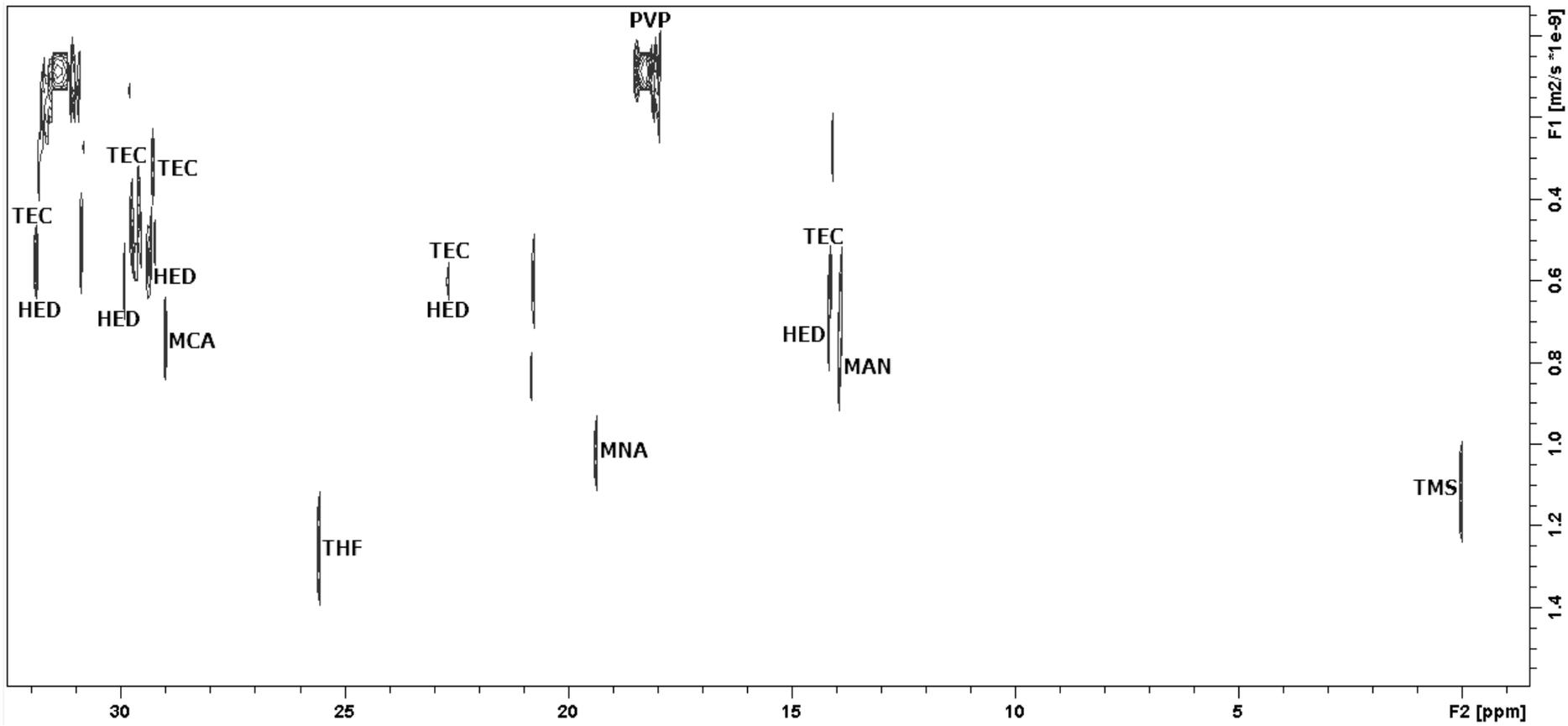


Figura 111 – Expansão de 0 – 35 ppm do espectro de DOSY-INEPT (CDCl_3 , 500 MHz) da mistura mais 40 mg de PEG e 40 mg de PVP.

6) CONCLUSÕES

Uma vez que a mistura em questão é uma mistura muito complexa por possuir um total de doze componentes com peso, forma e tamanhos moleculares muito parecidos entre si, o uso de matriz é imprescindível para que uma boa separação possa ser obtida e observada por meio de DOSY-INEPT.

As ligações de hidrogênio foram cruciais para que o composto CAR, único componente da mistura que possui átomo de hidrogênio ligado a elemento eletronegativo, pudesse ser separado quando os polímeros PEG, PVP e PAV foram utilizados como matrizes. Tanto o PEG, quanto o PVP pouco influenciaram na separação dos demais componentes da mistura, já o PAV foi determinante também na separação dos hidrocarbonetos HED e TEC, mesmo estes apresentando sinais com deslocamentos químicos muito semelhantes.

Além disso, o PAV mostrou-se uma boa matriz, auxiliando de forma satisfatória, assim como o PMAB, na separação dos componentes aromáticos, que foram poucos separados pelos polímeros PEG e PVP.

O PDMS foi de longe a matriz que menos influenciou na separação dos componentes da mistura em questão, não apresentando alteração na separação quando comparado ao experimento de DOSY em que não se fez uso de matriz. Todavia, os sinais do TIO foram separados dos demais sinais presentes na região de aromáticos, indicando a seletividade na separação do TIO mediante o uso de PDMS como matriz frente a esta mistura. Já o reagente de deslocamento $\text{Eu}(\text{fod})_3$ foi capaz de separar boa parte dos sinais na região de aromáticos, mas ainda assim o resultado obtido ficou aquém do obtido com PAV e PMAB.

As misturas de polímeros testadas como matrizes não apresentaram resultado algum que não tivesse sido obtido usando apenas PEG, PVP, PMAB ou PAV, que foram as matrizes que, dentro das considerações feitas, mais auxiliaram na separação dos componentes, possibilitando a observação da mesma por meio de DOSY.

Diante de tudo que foi discutido, concluiu-se que, para a mistura em questão no presente trabalho, dentre as matrizes testadas o PMAB foi a melhor matriz para a separação dos sinais presentes na região de aromáticos, seguido por PAV, que além de auxiliar na separação dos sinais presentes na região de aromáticos, também auxiliou na separação de alguns sinais da região de alifáticos. A terceira e a quarta melhor matrizes foram o PEG e PVP, que se mostraram bem seletivos para a separação do componente CAR.

7) REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. W. *et al.* Resolving natural product epimer spectra by matrix-assisted DOSY. *Organic & biomolecular chemistry*, v. 9, n. 20, p. 7062–4, **2011**.

ALBERT, K.; *On-line LC-NMR and Related Techiquer*; Albert, K., Ed.; Willey: Chichester, Sussex, **2002**.

ALCALDE, G. L.; JOYCE, R. E.; DAY, I. J. Size-exclusion chromatographic NMR of polymer mixtures. *Magnetic resonance in chemistry : MRC*, v. 52, n. 12, p. 760–3, **2014**.

ANTALEK, B. Using pulsed gradient spin echo NMR for chemical mixture analysis: How to obtain optimum results. *Concepts in Magnetic Resonance Part A: Bridging Education and Research*, v. 14, p. 225–258, **2002**.

AVRAM, L.; COHEN, Y. Diffusion NMR of molecular cages and capsules. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 2, p. 586–602, **2015**.

BARJAT, H.; MORRIS, G.; SWANSON, A. A three-dimensional DOSY-HMQC experiment for the high-resolution analysis of complex mixtures. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 131, n. 1, p. 131–8, **1998**.

BOTANA, A. *et al.* High resolution ¹³C DOSY: The DEPTSE experiment. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 211, n. 1, p. 25–29, **2011**.

CARR, H.; PURCELL, E. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Physical Review*, v. 94, n. 3, p. 630–638, **1954**.

CASSANI, J.; NILSSON, M.; MORRIS, G. A. Flavonoid Mixture Analysis by Matrix-Assisted Diffusion-Ordered Spectroscopy. *Journal of Natural Products*, v. 75, p. 131–134, **2012**.

CAYTAN, E. *et al.* Precise and accurate quantitative (¹³C) NMR with reduced experimental time. *Talanta*, v. 71, n. 3, p. 1016–21, **2007**.

CHAUDHARI, S. R.; SRINIVASA; SURYAPRAKASH, N. A versatile resolving agent for diffusion edited separation of enantiomers, complex mixtures and constitutional isomers. *RSC Advances*, v. 2, n. 23, p. 8689, **2012**.

CHAUDHARI, S. R.; SRINIVASA; SURYAPRAKASH, N. Cyclodextrin and its complexation for resolution of isomers using diffusion ordered spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, v. 1033, p. 75–78, **2013**.

COHEN, Y.; AVRAM, L.; FRISH, L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter - New Insights. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 4, p. 520–554, **2005**.

EASTEAL, J. A. Tracer diffusion in aqueous sucrose and urea solutions. *Can. J. Chem.*, v. 68, p. 0–4, **1990**.

FORRESTER, A. T.; GUDMUNDSEN, R. A.; JOHNSON, P. O. Photoelectric mixing of incoherent light. *Physical Review*, v. 99, p. 1691–1700, **1955**.

GIBBS, S. J.; JOHNSON, C. S. A PFG NMR experiment for accurate diffusion and flow studies in the presence of eddy currents. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 93, n. 2, p. 395–

402, **1991**.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. Ressonância Magnética Nuclear, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1987**, p. 549-552.

GLANZER, S.; ZANGGER, K. Directly decoupled diffusion-ordered NMR spectroscopy for the analysis of compound mixtures. *Chemistry - A European Journal*, v. 20, p. 11171–11175, **2014**.

GOZANSKY, E. K.; GORENSTEIN, D. G. DOSY-NOESY: Diffusion-Ordered NOESY. *Journal of Magnetic Resonance, Serie B*, v. 96, p. 94–96, **1996**.

GUANG, J.; HOPSON, R.; WILLIARD, P. G. Diffusion Coefficient-Formula Weight (D-FW) Analysis of ²H Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy (DOSY). *The Journal of Organic Chemistry*, v. 80, n. 18, p. 9102–9107, **2015**.

HAHN, E. Spin Echoes. *Physical Review*, v. 80, n. 4, p. 580–594, **1950**.

HAKANSSON, B. *et al.* The influence of a nonconstant Magnetic-field gradient on PFG NMR diffusion experiments. A Brownian-Dynamics computer simulation study. *Journal Of Magnetic Resonance*, v. 124, n. 2, p. 343–351, **1997**.

HUANG, S. *et al.* Polydimethylsiloxane: a general matrix for high-performance chromatographic NMR spectroscopy. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 53, n. 43, p. 11592–5, **2014**.

JOHNSON JR., C. S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 34, p. 203–256, **1999**.

KAGAN, G. *et al.* Internally referenced diffusion coefficient-Formula weight (D-FW) analysis of ³¹P diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY). *Organic Letters*, v. 11, n. 21, p. 4818–4821, **2009**.

KAGAN, G. *et al.* ⁶Li diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY) and applications to organometallic complexes. *Organic letters*, v. 12, n. 3, p. 520–523, **2010**.

KAPUR, G. S.; FINDEISEN, M.; BERGER, S. Analysis of hydrocarbon mixtures of diffusion-ordered NMR spectroscopy. *Fuel*, v. 79, n. 11, p. 1347–1351, **2000**.

KAVAKKA, J. S. *et al.* Enhanced chromatographic NMR with polyethyleneglycol. A novel resolving agent for diffusion ordered spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 48, n. June, p. 777–781, **2010**.

KAVAKKA, J. S.; KILPELÄINEN, I.; HEIKKINEN, S. General chromatographic NMR method in liquid state for synthetic chemistry: polyvinylpyrrolidone assisted DOSY experiments. *Organic letters*, v. 11, n. 6, p. 1349–52, **2009**.

LI, D. *et al.* Characterization of reactive intermediates by multinuclear diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY). *Accounts of chemical research*, v. 42, n. 2, p. 270–280, **2009**.

LIU, W.; WU, J.-J. Mixture Pseudo-Chromatographic Separation by Matrix-Assisted Diffusion Ordered Spectroscopy. *JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY OF PAKISTAN*, v. 35, n. 1, p. 77–81, **2013**.

LOH, W. A TÉCNICA DE DISPERSÃO DE TAYLOR PARA ESTUDOS DE DIFUSÃO EM LÍQUIDOS E SUAS APLICAÇÕES. *Química nova*, v. 20, n. 5, p. 541–545, **1997**.

- MORRIS, K. F.; JOHNSON, C. S. Diffusion-ordered 2-dimensional nuclear-magnetic-resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 3139–3141, **1992**.
- MORRIS, K. F.; STILBS, P.; JOHNSON JR., C. S. Analysis of mixtures based on molecular size and hydrophobicity by means of diffusion-ordered 2D NMR. *Analytical Chemistry*, v. 66, n. 2, p. 211–215, **1994**.
- NILSSON, M. et al. Improving pulse sequences for 3D DOSY: COSY-IDOSY. *Chemical Communications*, n. 13, p. 1737, **2005**.
- NILSSON, M. et al. Biexponential fitting of diffusion-ordered NMR data: Practicalities and limitations. *Analytical Chemistry*, v. 78, n. 9, p. 3040–3045, **2006**.
- NOVOA-CARBALLAL, R. et al. NMR methods for unravelling the spectra of complex mixtures. *Natural product reports*, v. 28, n. 1, p. 78–98, **2011**.
- PADUANO, L. et al. Diffusion properties of cyclodextrins in aqueous solution at 25°C. *Journal of Solution Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 31–39, **1990**.
- PAGES, G.; DELAURENT, C.; CALDARELLI, S. Simplified analysis of mixtures of small molecules by chromatographic NMR spectroscopy. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 45, p. 5950–5953, **2006**.
- PELTA, M. D. et al. Pulse sequences for high-resolution diffusion-ordered spectroscopy (HR-DOSY). *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 36, n. 10, p. 706–714, **1998**.
- PEMBERTON, C. et al. NMR chromatography using microemulsion systems. *Langmuir*, v. 27, p. 4497–4504, **2011**.
- PESSINE, F.; CALDERINI, A.; ALEXANDRINO, G. Review: Cyclodextrin Inclusion Complexes Probed by NMR Techniques. *Researchgate.Net*, v. 1, **1998**.
- POGGETTO, G. F. D. “EXPERIMENTOS DE DOSY UTILIZANDO RMN DE ¹⁹F PARA O ESTUDO DE MISTURAS COMPLEXAS”. DISSERTAÇÃO, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, **2015**.
- ROGERSON, A. K. et al. Simultaneous enhancement of chemical shift dispersion and diffusion resolution in mixture analysis by diffusion-ordered NMR spectroscopy. *Chem Commun (Camb)*, v. 47, n. 25, p. 7063–7064, **2011**.
- SALVIA, M.-V. et al. AuNP115-Nanoparticle-assisted NMR detection of organic anions: from chemosensing to chromatography. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 2, p. 886–92, **2015**.
- SOUZA, A. A. DE. Aplicação Da Espectroscopia De Ressonância Magnética Nuclear Para Estudos De Difusão Molecular Em Líquidos: a Técnica Dosy. *Química nova*, v. 25, n. 6, p. 1022–1026, **2002**.
- SOUZA, A. A.; MARSOLI, A. J.; FERREIRA, A. G.; LAVERDE JR., A.; FUJIWARA, F. Y.; FIGUEIREDO, I. M.; VIZZOTTO, L.; FERNANDES, S. A. . “Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear – Difusão Molecular por RMN”. 1°. ed. Rio de Janeiro: AUREMN, **2009**.
- STCHEDROFF, M. J. et al. 2D and 3D DOSY methods for studying mixtures of oligomeric dimethylsiloxanes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 6, n. 13, p. 3221, **2004**.

- STEJSKAL, E. O.; TANNER, J. E. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependant field gradient. *The Journal of chemical physics*, v. 42, n. 1, p. 5, **1965**.
- STILBS, P. Molecular self-diffusion coefficients in Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometric analysis of complex mixtures. *Analytical Chemistry*, v. 53, n. 13, p. 2135–2137, **1981**.
- STILBS, P. Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 19, n. 1, p. 1–45, **1987**.
- SUBRAMANIAN, H.; JASPERSE, C. P.; SIBI, M. P. Characterization of Brønsted Acid–Base Complexes by ¹⁹F DOSY. *Organic Letters*, p. 150302123116006, **2015**.
- SWAN, I. *et al.* Sample convection in liquid-state NMR: Why it is always with us, and what we can do about it. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 252, p. 120–129, **2015**.
- TAYLOR, G. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. Royal Soc. London Ser A*, v. 219, p. 186, **1953**.
- TORMENA, C. F. *et al.* Matrix-assisted diffusion-ordered spectroscopy: Mixture resolution by NMR using SDS micelles. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 48, n. April, p. 550–553, **2010**.
- TORMENA, C. F. *et al.* Matrix-assisted diffusion-ordered spectroscopy: application of surfactant solutions to the resolution of isomer spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 50, n. 6, p. 458–465, **2012**.
- VIEIRA, M. G. S. *et al.* Natural product mixture analysis by matrix-assisted DOSY using Brij surfactants in mixed solvents. *RSC Adv.*, v. 4, n. 79, p. 42029–42034, **2014**.
- VIEL, S.; CALDARELLI, S. Improved 3D DOSY-TOCSY experiment for mixture analysis. *Chemical communications (Cambridge, England)*, n. 17, p. 2013–5, **2008**.
- VIEL, S.; ZIARELLI, F.; CALDARELLI, S. Enhanced diffusion-edited NMR spectroscopy of mixtures using chromatographic stationary phases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 100, n. 17, p. 9696–8, **2003**.
- VITORGE, B.; JEANNERAT, D.; JEANNEAT, D. NMR diffusion measurements in complex mixtures using constant-time-HSQC-IDOSY and computer-optimized spectral aliasing for high resolution in the carbon dimension. *Analytical chemistry*, v. 78, n. 15, p. 5601–6, **2006**.
- VIZZOTTO, L. “ESTUDO E APLICAÇÕES DAS TÉCNICAS DE RMN HR-MAS E DOSY EM PLANTAS E EXTRATOS DE PLANTAS DA ORDEM RUTALES”. TESE DE DOUTORAMENTO, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, **2004**.
- WU, D.; CHEN, A.; JOHNSON, JR., C. S. Heteronuclear-Detected Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy through Coherence Transfer. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, v. 123, n. 2, p. 215–218, **1996**.
- ZOU, G.; LIU, Z.; WANG, C. Flow injection analysis methods for determination of diffusion coefficients. *Analytica Chimica Acta*, v. 350, n. 2, p. 277–278, **1997**.