A Control System for Performing Automated Time-Domain NMR Measurements in Bruker Minispec Spectrometers

Rafael Fenerick (b), Eduardo R. deAzevedo (b), and Tiago B. Moraes (b)

Abstract-Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance (TD-NMR) is a powerful method used for general characterization of a variety of materials as well as to online or in-situ monitoring of process. Because of that industries increasingly benefit from its use in process analytical technology (PAT) for production control and quality assurance. However, there is an increasing number of applications that requires automated signal acquisition as a function of temperatures, a resource that is not always available in many of the commercial equipments. We describe an automation procedure using the Bruker Minispec mq20 spectrometer with the BVT3000 temperature control, building software and hardware to execute TD-NMR experiments as a function of the temperature as well as the temperature calibration in an automatic form. Despite being developed for this specific equipment, the general idea can be used in other TD-NMR equipments that could benefit from this type of automation. As a demonstration, the system was used to monitor the temperature dependence of molecular mobility in polymers. All developed codes are shared in an open repository on GitHub.

Index Terms—Low-Field NMR, temperature control, Minispec, BVT3000.

I. INTRODUÇÃO

ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma espectroscopia muito importante em diversas áreas tecnológicas e científicas, como na determinação de propriedades estruturais e dinâmicas de átomos e moléculas na Química, Física e Ciências dos Materiais, e na obtenção de imagens com a técnica de MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) amplamente utilizada na indústria e na medicina. [1], [2]

Uma grande variedade de instrumentos e métodos de RMN são dedicados na determinação de propriedades físicoquímicas de materiais, onde podemos dividir essa área em basicamente dois grupos: i) a RMN de Alta Resolução, *High-Resolution NMR*, muito importante para a indústria farmacêutica devido sua alta resolução estrutural molecular; e a ii) RMN de Baixa Resolução, também denominada de RMN no domínio do tempo (RMN-DT) [2]–[4], mais utilizada na indústria de materiais e alimentos na determinação de propriedades mesoscópicas como viscosidade, teor de ¹H, teor sólidos solúveis, densidade de ligações cruzadas, entre outros [2].

A Fig. 1 ilustra as principais partes de um espectrômetro de RMN-DT construído com magnetos de ímãs permanentes.

E.R. Azevedo is a professor at IFSC USP, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos/SP, Brasil e-mail:azevedo@ifsc.usp.br

T.B. Moraes is an associate professor at ICEx/UFMG, Belo Horizonte/MG, Brasil e-mail:tiagobuemoraes@gmail.com

Essencialmente as técncias de RMN baseiam-se na observação das interações dos spins nucleares dos sistemas atômicos frente a aplicação de campos magnéticos externos na amostra. O campo magnético estátio \vec{B}_0 desdobra os níveis de energia dos spins nucleares por efeito Zeeman [1], e faz surgir uma magnetização resultante na amostra, \vec{M}_0 , que aponta na mesma direção do campo magnético externo \vec{B}_0 .



Fig. 1. Espectrômetro de RMN-DT. A amostra a ser analisada é inserida em um campo magnético estátio \vec{B}_0 produzido pelos ímãs. O transmissor aplica pulsos de radio-frequência na amostra através da bobina da sonda, que após o pulso detecta o sinal resposta de RMN.

Aplicando pulsos de radio-frequência, com campos magnéticos oscilantes na bobina da sonda, realizamos transições dos spins nucleares entre os níveis de energia, retirando a magnetização da posição de equilíbrio, podendo direcioná-la em uma direção perpendicular ao campo \vec{B}_0 , sendo denominada neste caso de '*pulso de 90*°'.

Após aplicado um pulso, a magentização resultante começa a retornar para sua posição de equilíbrio na direção do campo magnético estático \vec{B}_0 . O retorno da magnetização induz uma tensão em função do tempo na bobina sendo assim detectado o sinal de RMN, também denominado de *Free Induction Decay* (FID). Esse sinal fornece informações valiosas dos sistemas atômicos em observação, como as frequências de precessão dos núcleos, os tempos de relaxação, quantificação, grupos químicos, entre diversas outras informações [1].

R. Fenerick is an Electrical Engineering from EESC USP, Escola de Engenharia de São Carlos, Brasil e-mail:rafaelfene@usp.br.

Dessa forma, esquemas criativos de sequências de pulsos podem ser aplicados dependendo do tipo de informação química que se deseja obter, onde as sequências mais utilizadas são a Pulso Simples (FID), Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), Inversão Recuperação (IR), entre outras. Mais detalhes sobre as técnicas de RMN-DT podem ser consultadas nas referências [1]–[3].

A temperatura da amostra é um fator determinante na análise dos materiais, pois a alteração da temperatura está relacionada com mobilidade molecular dos sistemas, suas interações e portanto reflete informações químicas fundamentais nos sinais de RMN detectados [1]-[3]. Muitas metodologias dependendem de um ótimo controle da temperatura da amostra ou ainda da realização da aquisição de sinais da mesma amostra em diferentes temperaturas, entretando a maioria dos espectrômetros de RMN-DT comercializados não possuem um sistema computacional de controle capaz de executar de forma automatizada uma série de experimentos em função da temperatura. Assim, cabe ao operador um trabalho moroso de alterar a temperatura no equipamento; aguardar a estabilização da temperatura; iniciar a aquisição dos sinais de RMN; e repetir esse processo para todas as temperaturas necessárias. Dependendo da faixa de temperaturas necessárias em um experimento, este trabalho é exaustivo podendo demandar muitas horas de um analista.

Neste trabalho, desenvolvemos um sistema com *software* e *hardware* para i) execução automática de experimentos de RMN-DT em função de uma lista de temperaturas desejadas e para ii) automatização do processo de calibração de temperatura. O sistema desenvolvido foi implementado para controlar o espectrômetro de RMN-DT Minispec mq20 0,5 Tesla (Bruker Analytics) em conjunto com o controlador de temperatura BVT3000 [5]–[9]. São apresentadas as descrições do sistema criado, funcionalidades, interface gráfica e resultados experimentais obtidos no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP).

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Fig. 2 temos o espectrômetro de RMN-DT Minispec mq20 e o controlador de temperatura BVT3000 utilizados em conjunto para realizar as aquisições de sinais de RMN e controlar a temperatura das amostras. Ambos apresentam softwares de controles independentes, TheMinispec [5] o e WinEPR Acquisition [6], ambos com sistema implementados com a funcionalidade da Microsoft, ActiveX. [5]–[7]

Neste trabalho, a automatização dos sistemas foi desenvolvida em linguagem de programação Python [10], e criamos uma interface gráfica GUI (*Graphical User Interface*) única para controlar ambos os equipamentos, utilizando a biblioteca Tkinter e PyQT5 [11], [12], em sistema operacional Windows.

Devido a especificidade do trabalho, todo o material de base para seu desenvolvimento deriva das bibliotecas e *softwares* utilizados e dos manuais dos equipamentos. No caso do controle dos equipamentos, foi utilizado o Windows ActiveX Server, mecanismo do Windows que permite o controle remoto de objetos do sistema por meio do ambiente do sistema operacional. Ambos os equipamentos utilizados têm implementados



Fig. 2. Espectrômetro de RMN-DT Minispec mq20 e sistema de controle de tempratura BVT3000.

tais objetos (WinAcquisit [7] e PNMR [5]) por padrão, o que permite o controle direto a partir do sistema operacional.

Nas demonstrações experimentais foram utilizadas amostras de Poliestireno como massa molecular de \sim 280 kDa. Também foi utilizado borrachas de polibutadieno com massa molecular de \sim 200 kDa. Ambas as amostras foram adquiridas junto a empresa Merc e utilizadas como recebidas.

Para o circuito medidor de temperatura foi utilizado o microcontrolador Arduino Uno [13], um termistor modelo 44006RC [14] e um resistor de 10 $k\Omega$. Toda a comunicação do circuito com o computador e consequentemente com a interface é feito por meio de uma porta serial.

III. DESCRIÇÃO GERAL DO SISTEMA AUTOMATIZADO

O diagrama apresentado na Fig. 3 mostra o funcionamento geral e fluxo de dados do sistema e na Fig. 4 destacamos as três execuções paralelas do sistema. Todas as funcionalidades da biblioteca de controle são descritas abaixo, seguida de uma explicação do diagrama e do método geral de funcionamento do sistema.

- Inicialização: Nessa etapa são conectados os objetos WinAcquisit e PNMR com as devidas configurações de inicialização para que não haja conflitos durante as próximas seções. Também é estabelecido o número serial do equipamento para que as conexões sejam feitas corretamente. Por fim é checado se os equipamentos estão ligados e em correto funcionamento para prosseguir com os procedimentos.
- Finalização: É a última etapa da execução do processo automatizado. Nela, o aquecedor do controlador de temperatura é desativado e os objetos previamente criados são liberados para que os equipamentos possam novamente ser utilizados manualmente ou por um novo processo automatizado.
- Definição de temperatura: Nessa seção há duas formas para o estabelecimento da temperatura desejada, por meio da execução de uma rampa ou pelo estabelecimento direto. Em ambos os casos, o usuário define o tempo de estabilização que será esperado para que a amostra atinja a temperatura desejada.



Fig. 3. Diagrama de fluxo de dados.

- Execução de aplicação: Após estabelecida a temperatura, sucede a etapa de execução de aplicações. Para cada aplicação pré-definida segue-se o seguinte roteiro: carregamento da aplicação, início da execução, espera pela finalização da aquisição de dados e verificação do término da aplicação. Todas as aplicações escolhidas são executadas na sequência para cada temperatura definida.
- Execução de tune: Caso definido pelo usuário, antes da estabilização da primeira temperatura, é feita a sintonia automática dos valores do controlador PID (*Controlador Proporcional Integral Derivativo*) do equipamento controlador de temperatura.
- Possibilidade de interrupção do processamento: Durante a execução de qualquer uma das etapas explanadas acima, pode ser ativado pelo usuário a interrupção do experimento. Nesse caso, a etapa em execução é imediatamente interrompida e é iniciado o processo de desinicialização como descrito acima.

O sistema funciona por meio de três *threads* (processamento paralelo), responsáveis pela GUI, pelo controle de experimentos e pela comunicação entre essas duas tarefas. A comunicação entre *threads* é feita por meio de *queues* (filas de dados). Como execução de funções ligadas aos equipamentos também é feita através de *threads*, não há interrupção da interação do usuário, permitindo a finalização repentina de experimentos, caso desejado.

Através das queues utilizadas para transmissão de dados entre interface e experimento são enviadas todas as informações definidas pelo usuário durante a seção de configuração do experimento, entre elas: valor de *gas flow* estabelecido, opção de execução de *tune*, tempo de espera para estabilização de temperaturas, lista de temperaturas, aplicações e limites de diferença de temperatura para execução de rampas intermediárias (nota-se que as rampas de início e término do experimento são obrigatórias e independentes de definições do usuário).

A. Biblioteca de Controle dos Equipamentos e Interface GUI

O controle dos equipamentos Minispec e BVT3000 é feito por meio do mecanismo ActiveX do Windows. Na biblioteca, os objetos são criados e manipulados de acordo com as funções disponíveis. As funções implementadas na biblioteca estão apresentadas abaixo, e compõe todas as necessidades durante a execução dos experimentos de RMN automatizados:

- ConnectBVT: Conexão do computador com o BVT3000 e checagem de funcionamento do equipamento.
- ConnectPNMR: Conexão do computador com espectrômetro e configuração de inicialização do *software* de controle do equipamento.
- StartBVT: Inicialização do controlador de temperatura, estabelecendo nível de gás ou de evaporador, ligamento do aquecedor e realização de calibração do controlador PID.
- GetTemperature: Obtenção do valor corrente de temperatura estabelecido pelo controlador de temperatura.



Fig. 4. Execuções paralelas do sistema.

- SetTemperature: Estabelece temperatura desejada no controlador e espera tempo determinado pelo usuário para estabilização da temperatura.
- ExecuteApplication: Execução de aplicação escolhida e espera de término e aquisição de dados da aplicação.
- AbortApplication: Interrupção de aplicação em corrente execução.
- CheckGasFlow: Verificação de funcionamento do fluxo de gás. Função de segurança para que o programa encerre em caso de mal funcionamento do fluxo de gás.
- DoRamp: Execução de rampa em variações bruscas de temperatura que não devem ser feitas diretamente por questão de segurança dos equipamentos.
- Finish: Desligamento dos equipamentos e encerramento de conexão remota.

B. Interface de Comunicação com Usuário

Para a GUI foram implementadas diversas funcionalidades. Como função principal, foi implementada a execução de experimentos, na qual é possível determinar quais temperaturas e quais aplicações serão executadas. Para cada temperatura estabelecida, todas as aplicações escolhidas serão executadas.

Na execução de experimentos, é possível determinar quais aplicações, quais temperaturas, tempo de espera e dados de arquivo para registro de experimento. Também é configurável o tipo de temperatura de execução (altas ou baixas), o fluxo de gás ou do evaporador, situações específicas para realização de rampas e realização ou não da sintonia do PID.

Na seção de definição de temperaturas existem três formas de determinação. A primeira delas é uma única temperatura de execução, a segunda é um vetor linear de temperaturas e a terceira é por meio de um arquivo externo com as temperaturas desejadas.

E PNMR Control			– 🗆 X
Arquivo Configurações		-	
🔁 🕞 🕂 🗕	• 🎳 🎳 🔧	0	
Informações do Experimento			Aplicações
Amostra:	Amostra Teste		DF-Double Quantum
Diretório:	C:\	Escolher	df-mse-fid
Parâmentros de Temperatura			Double Quantum
	•		IR-FID
🔘 Uma Temperatura	Várias Temperaturas	O Por Arquivo	IR-MSE-FID
	BVT [K]	Amostra [ºC]	MSE-FID
Temperatura Inicial:	320	46	Altas Temperaturas O Baixas Temperaturas
Passo [K] / Quantidade:	10	4	Gas Flow: 2000
Temperatura Final:	360	98	Rampa (variações maiores que) 15
Tempo de Espera [min]: 10			Tune
Tempo Estimado:			Cancelar Iniciar

Fig. 5. Interface gráfica GUI desenvolvida, possibilita escolher temperaturas, experimentos e parâmetros dos instrumentos. No final informa o tempo estimado total para finalizar a execução de todos os experimentos selecionados.

Além da execução de experimentos, a interface possui outras funcionalidades, como a adição e remoção de aplicações e modificação de parâmetros experimentais. Mais detalhes das funcionalidades existentes na interface podem ser consultadas na referência. [9]

IV. DESCRIÇÃO GERAL DO SISTEMA AUTOMATIZADO DE CALIBRAÇÃO DE TEMPERATURA

Além da execução automatizada de experimentos de RMN-DT em função da temperatura, outro objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema para automatizar o procedimento de calibração de temperatura do BVT3000.

A temperatura real na amostra e a temperatura apresentada pelo controlador BVT3000 não são exatamente iguais. A diferença surge devido ao posicionamento do sensor que não pode ficar muito próximo da amostra, para não interferir no campo magnético do sistema, assim o manual de operação recomenda a realização de uma calibração do sistema.

A curva de calibração é tradicionalmente construída de forma manual, utilizando um multímetro com um sensor termopar inserido na amostra, como visualizado na Fig. 6. Neste procedimento o operador deve acionar no BVT3000 a temperatura desejada, ler a temperatura real na amostra indicada no multímetro, e repetir esse procedimento para uma ampla faixa de temperatura (-50 °C até 150 °C), procedimento moroso mas necessário para construír a curva de calibração.

Duas calibrações são necessárias, uma para a faixa de baixas temperaturas (-50°C até 30°C) e outra para a faixa de altas temperaturas (30°C até 150°C), pois o sistema de fluxo de ar do controlador e parâmetros são diferentes em cada caso.



Fig. 6. Foto do espectrômetro Minispec mq20 com sistema manual de calibração de temperatura (multímetro) e protótipo do sistema automatizado utilizando Arduino.

Esse sistema foi automatizado utilizando um microcontrolador Arduino, um termistor 44006RC [14] e um resistor de 10 $k\Omega$, para montar um circuito divisor de tensão, como mostra a Fig. 7. O termopar é inserido na amostra e o Arduino conectado no computador do espectrômetro. O Arduino lê a tensão no termopar e com a comunição serial fornece o valor ao computador do espectrômetro, que converte para o valor em temperatura. A relação logarítmica entre resistência e a temperatura do sensor, na faixa de operação de interesse (-50°C e 150°C), pode ser consultada no *datasheet* do sensor [14].

Na interface do programa são fornecidos os valores de temperatura que se deseja calibrar o sistema, que são acionadas automaticamente e sequênciamente, aguardando a estabilização de cada temperatura, coletando o sinal do Arduino e do



Fig. 7. Esquemático do circuito medidor de temperatura utilizado.

BVT3000. Finalizada a aquisição dos dados, através de um ajuste linear se obtém os coeficientes de calibração, como apresentados na Fig. 9.

V. RESULTADOS E TESTES

Nessa seção são apresentados alguns resultados e testes com o sistema automatizado para realização de experimentos em função da temperatura e o sistema automatizado de calibração da temperatura.

A. Experimentos de RMN-DT em função da Temperatura

O sistema automatizado desenvolvido já foi muito utilizado em análises descritas em relatórios técnicos e artigos científicos publicados. Entre os trabalhos publicados, destacamos o estudo da mobilidade molecular em função da temperatura em polímeros conjugados (MDMO-PPV e MEHPPV) [15], transições térmicas em PDMS *rubber* [16], comportamento reológico de suspensão aquosa de β -quitina [17], estimativa do grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos [18], hidratação de nanofibras de celulose [19], mobilidade molecular de gluteninas e gliadinas [20], entre outros.

Para mostrar um exemplo específico vamos considerar o monitoramento de mudanças de mobilidade em segmentos moleculares que ocorrem devido a transições dinâmicas em polímeros. Isso pode ser realizado monitorando a dependência com a temperatura da intensidade dos sinais de ¹H RMN-DT obtidos com a sequência de pulsos conhecida como *Dipolar Filtered Magic Sandwich Echo DF-MSE*. Detalhes sobre a técnica pode ser consultada nas referências [18].

Em materiais heterogêneos, essa técnica permite a separação de sinais com base na mobilidade molecular, devido à forte interação dipolar entre os núcleos de hidrogênio (H-H). Os sinais provenientes de moléculas mais rígidas (fração sólida da amostra) têm tempos de decaimento curto (constante de decaimento da ordem de 20 microsegundos) e formas do tipo Gaussianas. Por outro lado, a redução das intensidades das interações dipolares H-H das moléculas com o aumento da mobilidade molecular faz com que os sinais provenientes de moléculas móveis (fração móvel da amostra) apresentem constantes de decaimento maior (da ordem de milisegundos) e decaimento do tipo exponencial.

A técnica DF-MSE permite detectar seletivamente sinais de ${}^{1}H$ provenientes de segmentos moleculares móveis, ou seja, suprime os sinais de segmentos moleculares rígidos.

Neste sentido, monitorando a amplitude desses sinais como função da temperatura é possível detectar as temperaturas onde segmentos moleculares tornam-se móveis simplesmente pelo aumento da intensidade do sinal detectado. Em outras palavras, esse tipo de experimento permite detectar de modo simples e direto as temperaturas de transições dinâmicas, como por exemplo relaxações moleculares, transições vítreas ou fusão de fases cristalinas em polímeros. Da mesma maneira, processos de cristalização, reações químicas com formação de fase sólida também podem ser monitoradas em tempo real utilizando tal metodologia. Em todas essas aplicações, a automatização dos experimentos torna-se crucial, requerendo que seja possível variar a temperatura com taxas controladas além de introduzir tempos de estabilização de temperatura. Isto está ilustrado na Fig. 8, onde apresentamos a intensidade do sinal DF-MSE como função da temperatura para os polímeros poliestireno (PS), polibutadieno (PB) e para uma mistura física de 20 %PS e 80 % PB. Como pode ser observado para as amostras puras, as variações nas intensidades dos sinais ocorrem em \sim 230 K para o PB e 440 K para o PS, o que corresponde as temperaturas onde os segmentos moleculares adquirem mobilidade devido a transição vítrea dos polímeros. Em ambos os casos, a intensidade varia de 0.0 para 1.0, mostrando que todos os segmentos moleculares do polímero participam de tal transição, o que é esperado para polímeros completamente amorfos.

Para a amostra composta pela mistura dos dois polímeros, observa-se duas transições nas respectivas temperaturas de transição vítrea do PS e PB. É também interessante notar que o patamar intermediário de ~ 0.7 , reflete a fração entre a quantidade de átomos de hidrogênio nas amostras de PB e PS presentes na mistura. Neste caso é esperado que essa fração seja de 0,68, dado o número de hidrogênios em cada unidade repetitiva (8 no Ps e 6 no PB), a massa molecular dos polímeros e a proporção usada na mistura. É importante enfatizar que neste tipo de aplicação esperou-se 10 min para estabilização da temperatura na amostra antes de executar a medida. No entanto, com o sistema desenvolvido é possível também realizar experimentos semelhantes com variação de temperatura com taxas controladas. Em ambos os casos, os experimentos podem ser totalmente automatizados, possibilitando inclusive o monitoramento de processos em tempo real, por exemplo, em reações químicas com formação de produtos sólidos.

B. Calibração de Temperatura

Na aba configuração da GUI, pode-se selecionar a funcionalidade para calibrar a temperatura do sistema. Para utilização dessa funcionalidade é necessária a conexão do circuito medidor de temperatura, Fig. 7. Selecionam-se as temperaturas desejadas na calibração e aciona-se o sistema. Ao final da execução, os parâmetros de calibração são automaticamente atualizados no software para experimentos futuros.

A Fig. 9 apresenta a comparação da curva de calibração obtida manualmente (multímetro - Protek 506) com a curva obtida pelo sistema automatizado desenvolvido (sensor + arduino). Como exemplo aqui apresentamos a calibração do



Fig. 8. Intensidade dos sinais adquiridos com a técnica de ${}^{1}H$ RMN-DT DF-MSE em função da temperatura entre 175 K e 475 K, para os polímeros poliestireno (PS), polibutadieno (PB) e uma mistura física dos dois polímeros na proporção de 20% e 80%.

sistema entre 40°C e 150°C, com 10 pontos medidos. Cada aquisição ocorre após 15 minutos, tempo necessário para o sistema estabilizar a temperatura.

Em altas temperaturas, nota-se uma pequena variação entre os valores obtidos pelo método manual e o automático. Esta variação ocorre devido ao posicionamento dos sensores nas amostras, estando dentro da incerteza já considerada no modo de calibração manual do sistema $\pm 2^{\circ}$ C em altas temperaturas. Na extensão de temperaturas até 120°C essa diferença não representa grandes divergências entre as duas calibrações obtidas, estando abaixo de 1°C. Dessa forma, os resultados obtidos com a calibração automatizada são satifatórios e os coeficientes encontrados a partir dos métodos manual e automático foram respectivamente (0,80; 65,86) e (0,84; 49,13). Esse processo de calibração nessa faixa de temperatura demanda cerca de três horas de trabalho de um operador na forma manual.



Fig. 9. Curvas de calibração de Temperatura do BVT3000, obtidas de forma manual (multímetro) e pelo sistema automatizado desenvolvido.

VI. CONCLUSÃO

Experimentos de RMN-DT em função da temperatura podem demandar horas de um operador, sendo um processo repetitivo e moroso. Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento um sistema automatizado para realizar experimentos de RMN-DT, com o espectrômetro Minispec mq20 e o controlador de temperatura BVT3000. O sistema desenvolvido permite o controle e monitoramento automático da temperatura durante os experimentos com a possibilidade de variação controlada de taxas e inserção de períodos de estabilização durante as aquisições dos sinais de RMN. Também permite realizar calibrações automáticas de temperatura ou a realização de múltiplos experimentos com temperatura constante ou com variação de outros parâmetros dos experimentos. Algumas aplicações são estudos da mobilidade molecular em função da temperatura em polímeros e biopolímeros, monitoramento da viscosidade em suspensões aguosas, monitoramento da cristalização ou endurecimento de materiais, entre outros.

Os códigos desenvolvidos podem ser acessados neste repositório do GitHub [21].

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) e ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES-Petrobras) (Termo de cooperação 2016/00071-3) pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto.

REFERENCES

- N. E. Jacobsen, NMR Spectroscopy Explained. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [2] J. Mitchell, L. Gladden, T. Chandrasekera, and E. Fordham, "Low-field permanent magnets for industrial process and quality control," *Progress* in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 76, pp. 1–60, 2014.
- [3] A. Maus, C. Hertlein, and K. Saalwächter, "A robust proton nmr method to investigate hard/soft ratios, crystallinity, and component mobility in polymers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 207, no. 13, pp. 1150–1158, 2006.
- [4] T. B. Moraes, "Transformada Inversa de Laplace para analise de sinais de Ressonancia Magnetica Nuclear de Baixo Campo," *Química Nova*, vol. 44, pp. 1020–1027, 2021.
- [5] H. Meling, The Miniscrec Software for Windows PNMR Server Methods, vol. 2.59. 2011.
- [6] D. Podadera, BVT3000 Variable Temperature Unit Technical Manual, vol. Version 004. 2006.
- [7] H. Meling, BRUKER. WinEPR Acquisition Software for Windows Bruker Temperature Unit Server Methods, vol. 4.37. 2006.
- [8] H. Meling, BRUKER. Temperature-controlled Time Domain NMR measurements with Minispec Plus and BVT3000 Tempering Unit. 2012.
- [9] R. Fenerick, Sistema Automatizado para Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear em Função da Temperatura no Espectrômetro Bruker Minispec mq20 acoplado ao Controlador de Temperatura Bruker BVT3000. 54 p. monografica trabalho de conclusão de curso (engenharia elétrica), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- [10] G. Van Rossum and F. L. Drake Jr, Python reference manual. Centrum voor Wiskunde en Informatica Amsterdam, 1995.
- [11] Tkinter, "The python library reference." https://docs.python.org/3/ library/tkinter.html, 2021.
- [12] PyQT5, "Pyqt5 reference guide." https://pypi.org/project/PyQt5, 2021.
- [13] Arduino, "Arduino uno." https://www.arduino.cc, 2021.
- [14] Eletronics, "44006rc precision epoxy ntc thermistor." https://www. farnell.com/datasheets/656935.pdf, 2008.
- [15] R. H. Garcia, J. G. Filgueiras, E. R. deAzevedo, and L. A. Colnago, "Power-optimized, time-reversal pulse sequence for a robust recovery of signals from rigid segments using time domain nmr," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 104, p. 101619, 2019.

- [16] A. P. Munaro, G. P. da Cunha, J. G. Filgueiras, J. M. Pinto, M. Munaro, E. R. de Azevedo, and L. C. Akcelrud, "Ageing and structural changes in pdms rubber investigated by time domain nmr," *Polymer Degradation* and Stability, vol. 166, pp. 300–306, 2019.
- [17] W. M. Facchinatto, D. M. dos Santos, A. de Lacerda Bukzem, T. B. Moraes, F. Habitzreuter, E. R. de Azevedo, L. A. Colnago, and S. P. Campana-Filho, "Insight into morphological, physicochemical and spectroscopic properties of beta-chitin nanocrystalline structures," *Carbohydrate Polymers*, vol. 273, p. 118563, 2021.
- [18] J. G. Filgueiras, M. F. Cobo, G. C. Faria, T. B. Moraes, and E. R. de Azevedo, "Chapter 13 dipolar based nmr methods for probing intermediate regime motions in polymers," in *NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers*, pp. 271–298, The Royal Society of Chemistry, 2019.
- [19] J. C. Courtenay, J. G. Filgueiras, E. R. deAzevedo, Y. Jin, K. J. Edler, R. I. Sharma, and J. L. Scott, "Mechanically robust cationic cellulose nanofibril 3d scaffolds with tuneable biomimetic porosity for cell culture," *J. Mater. Chem. B*, vol. 7, pp. 53–64, 2019.
- [20] F. Diuk Andrade, W. R. Newson, O. D. Bernardinelli, F. Rasheed, M. F. Cobo, T. S. Plivelic, E. Ribeiro deAzevedo, and R. Kuktaite, "An insight into molecular motions and phase composition of gliadin/glutenin glycerol blends studied by 13c solid-state and 1h time-domain nmr," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 56, no. 9, pp. 739–750, 2018.
- [21] R. Fenerick, E. R. Azevedo, and T. B. Moraes, "Repositório GitHub: A control system for performing automated time-domain nmr measurements in bruker minispec spectrometers." https://github.com/ RafaelFenerick/automated-NMR-measurements, 2021.



R. Fenerick Bacharel em Engenharia Elétrica pela Universidade de São Paulo (USP), atualmente sócioproprietário em CMTrade Tecnologia em Investimentos.



E.R. Azevedo Professor Doutor na Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Física de São Carlos (IFSC), São Carlos/SP, Brasil.



T.B. Moraes Professor Adjunto da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Instituto de Ciências Exatas (ICEx), Belo Horizonte/MG, Brasil.