

2000/10

Tese de Doutorado

Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais

Jair Carlos Checon de Freitas

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro - 2000

À Lilia, com carinho.

2.3.3) Polarização cruzada (CP).....	42
2.4) Aspectos teóricos a respeito do deslocamento químico.....	46
2.5) Aspectos gerais da RMN de ^{13}C e de ^{29}Si	51
2.5.1) RMN de ^{13}C	51
2.5.1) RMN de ^{29}S	55
CAPÍTULO 3: Métodos experimentais.....	58
3.1) Características gerais dos precursores.....	58
3.1.1) CA e EB.....	58
3.1.2) Turfa.....	60
3.1.3) PVC.....	61
3.2) Preparação das amostras por tratamentos térmicos.....	62
3.3) Técnicas experimentais de caracterização.....	65
3.3.1) EAR-RMN.....	65
3.3.2) Difração de raios X (DRX).....	70
3.3.3) Espectroscopia Mössbauer.....	70
3.3.4) Medidas de magnetização.....	71
3.3.5) Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
3.3.6) Análise elementar de silício.....	72
3.3.7) Análise termogravimétrica (ATG).....	72
CAPÍTULO 4: O processo de carbonização dos precursores selecionados.....	73
4.1) Análise da perda de massa durante a carbonização.....	73
4.2) Espectros de RMN de ^{13}C para as amostras naturais.....	75
4.3) Carbonização das amostras de CA.....	78
4.3.1) Apresentação dos espectros de RMN de ^{13}C	78
4.3.2) Aspectos químicos envolvidos na pirólise da CA.....	83
4.4) Carbonização das amostras de PVC.....	84
4.4.1) Apresentação dos espectros de RMN de ^{13}C	84
4.4.2) Aspectos químicos envolvidos na pirólise do PVC.....	86
4.4.3) Comparações entre os resultados obtidos para as amostras de CA e de PVC.....	89

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Francisco G. Emmerich, pela idéia original do trabalho, pela orientação e pelo suporte concedido durante a sua realização.

Ao Dr. Luiz C. Sampaio, por ter assumido a minha co-orientação junto ao CBPF e por ter oferecido todo o apoio necessário dentro dessa instituição.

Ao Dr. Tito J. Bonagamba, por ter possibilitado a realização das medidas de RMN em São Carlos e pelas contribuições científicas e amistosas prestadas durante os trabalhos que desenvolvemos em parceria.

Ao Dr. Horácio Panepucci, pela utilização das facilidades do grupo de ressonância do IFSC, em São Carlos.

Ao CNPq, pelos seis meses iniciais de bolsa, e às instituições de fomento CAPES, CNPq, FINEP e FAPESP, pelo apoio financeiro aos diversos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

À Companhia Siderúrgica de Tubarão, em especial ao engenheiro Y. Nishida, pela aquisição das imagens de MEV.

À Companhia Vale do Rio Doce (Belo Horizonte), pela possibilidade de realização de medidas de DRX.

Ao Dr. Alfredo G. Cunha, pela cooperação nos mais diversos detalhes experimentais que surgiram ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Marcos T. D. Orlando, pela pronta ajuda em todos os momentos de necessidade.

Ao Dr. Edson Passamani, pela realização das medidas de espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. Geraldo R. C. Cernicchiaro e ao MSc. Flávio Garcia, pela realização das medidas de propriedade magnéticas no CBPF.

Ao Dr. Honório C. de Jesus, pela realização dos tratamentos químicos nas amostras de turfa.

Ao técnico Paulo César Martins, pela aquisição dos espectros de DRX na UFES.

Ao químico Carlos César, pela realização das medidas de análise elementar de silício.

PUBLICAÇÕES (período 1996-2000)

Relacionadas ao conteúdo desta tese:

- "Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using ^{13}C high-resolution solid-state NMR", JAIR C. C. FREITAS, TITO J. BONAGAMBA e FRANCISCO G. EMMERICH (aceito para publicação na revista **Carbon**).
- "High-resolution solid-state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials", JAIR C. C. FREITAS, FRANCISCO G. EMMERICH e TITO J. BONAGAMBA, **Chemistry of Materials**, Vol. 12, nº 3, pp. 711-718 (2000).
- " ^{13}C high resolution solid state NMR study of peat carbonization", JAIR C. C. FREITAS, TITO J. BONAGAMBA e FRANCISCO G. EMMERICH, **Energy & Fuels**, Vol 13, nº 1, pp. 53-59 (1999).
- "Formation of silicon carbide in biomass materials", JAIR C. C. FREITAS, FRANCISCO G. EMMERICH e TITO J. BONAGAMBA, **Carbon'98 – Science and Technology of New Carbons**, Extended Abstracts pp. 328-329, Tóquio, Japão, novembro de 1998.
- "A ^{13}C NMR study of peat carbonization", JAIR C. C. FREITAS, TITO J. BONAGAMBA e FRANCISCO G. EMMERICH, **Eurocarbon - Science and Technology of Carbon**, Extended Abstracts, pp. 215-216, Estrasburgo, França, julho de 1998.

Outras:

- "Os núcleos atômicos e a RMN", JAIR C. C. FREITAS e TITO J. BONAGAMBA. In: "*Fundamentos e aplicações da Ressonância Magnética Nuclear*", Nº 1, pp. 1-70. Editado por J. D. Figueroa Villar, Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (AUREMN). Rio de Janeiro, 1999.
- "Low field magnetic studies of some $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x$ alloys", CARLOS LARICA, EVARISTO NUNES e JAIR C. C. FREITAS, **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol. 11, nº 3, pp. 821-831 (1999).
- "Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as a function of HTT", JAIR C. C. FREITAS, ALFREDO G. CUNHA e FRANCISCO G. EMMERICH, **Fuel**, Vol. 76, nº 3, pp. 229-232 (1997).

ABSTRACT

This work is concerned with the preparation and characterization of carbon materials originated from the thermal decomposition of organic precursors. Samples were prepared from two biomass materials (rice hulls and endocarp of babassu coconut), a fossil fuel (peat), and a polymer (PVC), which were heat treated under inert atmosphere at temperatures up to 1450 °C. The main tool used in this study was high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy; other experimental techniques were employed additionally, such as X-ray diffraction, measurements of magnetic properties, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. The present results allowed a detailed description of several chemical, physical, and structural aspects involved in the carbonization process of the selected precursors. The ^{13}C NMR spectra for the samples prepared at low heat treatment temperatures (HTTs) showed the changes introduced by the carbonization process in the specific chemical structure of each material; it was evidenced the conversion of this structure in a highly aromatic network, typical of carbonaceous materials locally similar to graphite. For HTTs above about 600 °C, all materials presented ^{13}C NMR spectra composed of a unique resonance line associated with carbon atoms in aromatic planes. With the increase in HTT, a diamagnetic shift in the position of this resonance was verified for all samples, along with the broadening of its central maximum. These effects were connected to the structural evolution of the carbonized samples, with the presence of delocalized electrons throughout the aromatic planes explaining the changes observed for the resonance parameters. In other part of the work, high-resolution solid-state ^{29}Si NMR spectroscopy was used to investigate the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in the two biomass materials cited above, with special attention designated to the process of formation of silicon carbide from them. It was verified for the natural samples the occurrence of a bonding between some silicon species and the organic part of the materials, besides the existence of amorphous silica. With the sequence of carbonization, the organically bound moieties were progressively converted into oxygenated species, although they could be still detected up to HTT near 1000 °C, noticeably for the babassu coconut samples. Samples with HTT from 1200 °C upwards showed the occurrence of silicon carbide and crystalline silica, giving rise to a material composed of a predominant carbonaceous matrix with these inorganic phases there dispersed. These samples presented an enhanced oxidation resistance when compared to those of inferior HTTs, which is explained by a combination of the effects of their improved structural organization and the presence of the silicon-containing phases. The present results point to a possible use of the biomass materials with silicon in their structure as precursors for the production of materials involving the mixing of silicon compounds into a carbonaceous matrix.

Figura	Página
4.3 - Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos em 100 MHz para as amostras de CA carbonizadas em diversas TTTs, comparados com o espectro correspondente à amostra natural.....	79
4.4 - Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C obtidos em 100 MHz para as amostras de CA com TTT = 800 °C, adquiridos com CP e com DP.....	81
4.5 - Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de CA carbonizadas em diversas TTTs.....	82
4.6 - Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos em 100 MHz para as amostras de PVC carbonizadas em diversas TTTs, comparados com o espectro correspondente à amostra natural.....	84
4.7 - Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C obtidos em 100 MHz para as amostras de PVC com TTT = 700 °C adquiridos com CP e com DP.....	86
4.8 - Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de PVC carbonizadas em diversas TTTs.....	87
4.9 - Estrutura proposta por Otani para a "molécula de piche" de PVC, produzido por tratamento térmico a 400 °C.....	88
4.10 - Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C obtidos em 100 MHz (CP/MAS) e em 21 MHz (DP/MAS), para as amostras de PVC e de CA com TTTs similares.....	91
4.11 - Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de EB com TTT = 300 °C, para três valores do tempo de residência.....	92
4.12 - Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de EB carbonizadas em diversas TTTs.....	94
4.13 - Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de turfa carbonizadas em diversas TTTs, comparados com o espectro correspondente à amostra natural.....	95
4.14 - Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C adquiridos com CP e com DP em 21 MHz para as amostras de turfa carbonizadas em 700 e 800 °C.....	97

Figura	Página
4.25 - Evolução do deslocamento químico isotrópico da linha de ressonância associada aos átomos de carbono aromáticos em função da TTT; evolução da largura à meia altura para o máximo central da mesma ressonância em função da TTT; são mostrados os resultados obtidos para todos os precursores estudados.....	120
4.26 - Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para a amostra de grafite e para as amostras carbonizadas dos precursores com TTT = 1000 °C.....	122
4.27 - Evolução de δ_{iso} e de $\Delta\delta_{1/2}$, para a linha de ressonância associada aos átomos de carbono aromáticos em função de L_a , no caso das amostras de EB e de PVC.....	126
4.28 - Evolução de δ_{iso} em função da TTT e de χ , para as amostras de EB.....	129
5.1 - Espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) para as amostras naturais de CA e de EB, adquiridos com tempo de repetição de 2,0 s.....	134
5.2 - Espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) para a amostra natural de CA, adquiridos com diferentes tempos de repetição.....	135
5.3 - Espectros de RMN de ^{29}Si (CP/MAS) para a amostra natural de CA, adquiridos para diferentes tempos de contato.....	137
5.4 - Espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) para as amostras de CA e de EB (amostras naturais e amostras carbonizadas em diversas TTTs), adquiridos com tempo de repetição de 10,0 s.....	141
5.5 - Espectros de DRX para as amostras de CA preparadas em diversas TTTs.....	145
5.6 - Espectros de DRX para as amostras de EB preparadas em diversas TTTs.....	147
5.7 - Imagens de MEV da amostra de CA com TTT = 900 °C, obtidas com ampliações iguais a 1000× e 3000×.....	149
5.8 - Imagens de MEV da amostra de CA com TTT = 1450 °C, obtidas com ampliações iguais a 1000× e 4000×.....	150
5.9 - Espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) para as amostras de CA preparadas em diversas TTTs, adquiridos com tempo de repetição de 10,0 s.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
2.1 - Deslocamentos químicos típicos de ^{13}C para alguns grupos orgânicos.....	52
2.2 - Deslocamentos químicos típicos de ^{29}Si para alguns ambientes químicos.....	56
3.1 - Alguns parâmetros experimentais utilizados na RMN de ^{13}C	69
3.2 - Alguns parâmetros experimentais utilizados na RMN de ^{29}Si	69
4.1 - Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para as amostras de turfa carbonizadas em várias TTFs.....	103
4.2 - Valores do parâmetro L_a para as amostras carbonizadas.....	114

INTRODUÇÃO

Os materiais carbonosos[†] [1] constituem hoje uma classe de materiais com alto interesse científico e tecnológico, devido à sua ampla e variada aplicabilidade em diversos ramos da indústria e em várias situações da vida cotidiana. Aplicações em setores como siderurgia, eletroquímica, indústria nuclear, aeronáutica, automobilística, assim como na fabricação de filtros, freios e baterias, entre muitas outras, são comuns na atualidade. Por outro lado, o desenvolvimento de materiais sofisticados, com intrigantes propriedades físico-químicas, como fulerenos, nanotubos e carbono amorfo, despertam continuamente o interesse de cientistas ligados à Física, à Química ou à Engenharia [2,3].

Um dos aspectos que tornam os materiais carbonosos tão atrativos do ponto de vista de desenvolvimento tecnológico é a existência da possibilidade de manipulação desses materiais com vistas à obtenção de propriedades específicas para determinados tipos de aplicações. Diversos processos físicos e químicos podem ser utilizados nessa preparação, aí incluindo-se os tratamentos térmicos, a modelagem de forma e os processos de dopagem e de ativação, entre muitos outros [4]. Qualquer que seja o objetivo específico de um determinado processo de preparação sobre um material à base de carbono, em grande parte dos casos encontra-se envolvida a realização de tratamentos térmicos, em atmosfera inerte ou oxidante. É através de tratamentos térmicos que um precursor orgânico transforma-se em coque (carbonização), ou uma fibra de carbono adquire resistência mecânica (“curing”), ou uma amostra de carvão tem sua área superficial largamente aumentada (ativação física ou química), ou ainda um grafite sintético é produzido a partir de um precursor apropriado (grafitização) [2,4,5].

Neste trabalho focalizaremos nossa atenção no estudo das modificações químicas, físicas e estruturais envolvidas nos processos de pirólise e carbonização de alguns precursores orgânicos. Diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas ao longo dos anos nas pesquisas nessa área, conforme pode ser constatado nos trabalhos de Fitzer et al. [6] e de Jenkins e Kawamura [7]. Podemos citar, entre muitas outras: difração de raios X,

[†] Ao longo de todo este texto utilizaremos a expressão “materiais carbonosos” para designar os materiais que possuem o elemento carbono como seu principal constituinte, podendo conter em variadas proporções outros elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de componentes minerais. Usualmente o termo é empregado para designar os materiais que possuem arranjo atômico localmente semelhante ao grafite, embora com grau de cristalinidade variável. Essa é a definição recomendada pela IUPAC, como descrito em [1].

posteriormente – constituiu a motivação científica para sua escolha, permitindo-nos a interpretação e a comparação entre os resultados obtidos para cada um deles.

Um segundo objetivo diretamente relacionado a essa análise diz respeito ao estudo dos processos envolvidos na formação de carvão de silício a partir das biomassas citadas (casca de arroz e endocarpo de babaçu) e à análise de possíveis aplicações tecnológicas dos materiais assim obtidos. Para isso, as informações obtidas com o uso da espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear no estado sólido são utilizadas em conjunção com outras técnicas experimentais na investigação dos detalhes envolvidos na conversão térmica das espécies químicas contendo silício.

O desenvolvimento de técnicas experimentais específicas permitiu, a partir da década de 70, a realização de experimentos envolvendo o fenômeno de ressonância magnética nuclear (RMN) em materiais sólidos, levando à obtenção de resultados com qualidade semelhante em alguns aspectos àqueles obtidos em amostras líquidas [21,22]. O termo espectroscopia de alta resolução por RMN (o qual passaremos doravante a abreviar por EAR-RMN) em sólidos tem sido utilizado para designar esse tipo de experimento, conforme será descrito mais adiante, e sua utilização no estudo de materiais carbonosos tem sido vasta, embora com “entusiasmo” menor do que o encontrado com outras técnicas experimentais [8,21,23-25]. Poucos estudos, entretanto, têm utilizado a EAR-RMN para investigar os processos físico-químico-estruturais envolvidos na pirólise e carbonização de precursores orgânicos, talvez devido às complicações experimentais envolvidas na aplicação dessa técnica especialmente para materiais carbonizados em altas temperaturas [9,23,26-28].

Empregamos aqui portanto a EAR-RMN como principal técnica experimental na investigação a respeito dos precursores acima citados submetidos a tratamentos térmicos. Outras técnicas experimentais foram utilizadas em complemento, de modo a permitir a obtenção de informações adicionais sobre os materiais estudados e também uma confrontação com os resultados de EAR-RMN. O trabalho encontra-se organizado da forma descrita a seguir. O Capítulo 1 apresenta uma descrição breve a respeito das principais características e propriedades dos materiais carbonosos de um modo geral, e em particular daquelas propriedades mais diretamente envolvidas na análise do processo de carbonização. No Capítulo 2 descrevemos os fundamentos teóricos envolvidos na realização dos experimentos de EAR-RMN, incluindo aí os fatores que complicam a utilização dessa ferramenta no estado sólido e também as principais técnicas desenvolvidas no passado para solucionar, ou ao menos contornar, esses problemas. Nesses dois tópicos não há ao longo do texto nenhuma

CAPÍTULO 1

Os materiais carbonosos e o processo de carbonização

1.1) Aspectos estruturais de materiais carbonosos

1.1.1) Ligações químicas do átomo de carbono

Os átomos do elemento químico carbono possuem uma incomparável capacidade de se associar quimicamente entre si e a diversos outros elementos da natureza, dando origem a uma extensa quantidade de substâncias denominadas orgânicas. Essa propriedade está intimamente relacionada à configuração eletrônica do átomo de carbono: no seu estado fundamental, um átomo de carbono isolado apresenta seus seis elétrons na configuração $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$. Entretanto, esse tipo de configuração não é normalmente encontrado na natureza; a ocorrência do fenômeno da hibridização leva todos os quatro elétrons dos orbitais 2s e 2p a tomarem parte nas ligações químicas envolvendo os átomos de carbono, tanto entre si como com átomos de outros elementos químicos [29]. A hibridização decorre da obtenção de um estado de menor energia para o átomo envolvido numa ligação química através da ocorrência de uma mistura das funções de onda que descrevem os orbitais 2s e 2p [30]. Os orbitais decorrentes da hibridização no átomo de carbono normalmente podem ser de três tipos, de acordo com o número de orbitais s e p nela envolvidos: dois orbitais mistos sp e dois orbitais puros p; três orbitais mistos sp^2 e um orbital puro p; ou quatro orbitais mistos sp^3 .

Um átomo de carbono com hibridização do tipo sp^3 liga-se quimicamente a quatro outros átomos através de ligações covalentes denominadas ligações σ ; essas ligações são formadas a partir da superposição entre as densidades eletrônicas oriundas dos orbitais atômicos sp^3 , e levam a uma orientação tetraédrica para a molécula assim formada. Exemplos desse tipo de coordenação química podem ser encontrados na estrutura tridimensional do diamante e no gás etano (C_2H_6). A ligação química entre átomos com hibridização sp^2 envolve a formação de três ligações σ a partir dos orbitais híbridos sp^2 , concentradas num plano e fazendo ângulos de 120° entre si; os elétrons restantes nos orbitais atômicos p puros dão origem a uma quarta ligação denominada π , na qual a densidade eletrônica concentra-se na direção perpendicular ao plano formado pelas outras ligações. O grafite, o benzeno (C_6H_6) e o etileno (C_2H_4) são exemplos de estruturas planares originadas por ligações do tipo sp^2 . O terceiro tipo de hibridização (sp) envolve a formação de duas ligações σ entre os orbitais

$50 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, enquanto que perpendicularmente aos planos seu valor fica em torno de $1 \Omega\text{cm}$ [32].

Além do grafite e do diamante, o elemento carbono pode apresentar duas outras formas cristalinas alotrópicas, representadas pelos fulerenos e pelos carbinos. Os fulerenos consistem em moléculas compostas por elevado número de átomos de carbono (C_{60} , C_{70} , C_{84} e outros) organizados em estruturas globulares. A molécula C_{60} , por exemplo, corresponde a um icosaedro truncado com 12 pentágonos e 20 hexágonos constituindo suas faces, similar a uma bola de futebol. Os átomos de carbono aparecem conectados através de ligações com caráter intermediário entre as ligações sp^3 e sp^2 ; as moléculas C_{60} apresentam entre si interações do tipo Van der Waals, dando origem a sólidos moleculares com baixo ponto de fusão (1180 K), em comparação com os valores para o grafite e o diamante (4450 e 4500 K, respectivamente) [31]. Os carbinos são formados por cadeias de átomos de carbono com ligações conjugadas do tipo $C(sp) \equiv C(sp)$ ou $C(sp^2) = C(sp^2)$; diversas fases cristalinas (hexagonais e romboédricas) têm sido reportadas para os carbinos, com densidades variando entre 1,46 e $3,43 \text{ g/cm}^3$ [31]. Apesar de existir ainda alguma controvérsia a respeito da estabilidade e pureza dessas fases, a tendência atual é considerar os carbinos de fato como uma quarta forma alotrópica do elemento carbono.

Embora não consistam em formas cristalinas do carbono, devemos citar aqui algumas formas metaestáveis que vêm sendo exaustivamente estudadas nos últimos anos devido a interessantes e promissoras propriedades físico-químicas. Os filmes amorfos de carbono (tanto com estrutura tipo grafite quanto tipo diamante) são usualmente produzidos por métodos de deposição a partir de vapores contendo carbono ou hidrocarbonetos. Formas nanoscópicas de carbono também podem ser produzidas a partir de fases gasosas; as intrigantes propriedades eletrônicas e mecânicas colocam os nanotubos de carbono entre os materiais mais investigados na Física da Matéria Condensada nos dias de hoje [3,32].

1.1.3) Estrutura e propriedades físicas do grafite

O grafite possui, como descrito acima, uma estrutura altamente anisotrópica formada por átomos de carbono organizados em planos com ligação do tipo sp^2 . É ilustrativo considerar a molécula de benzeno (C_6H_6) como ponto de partida para a formação da estrutura gráfitica. Os elétrons π deslocalizados ao longo do anel benzênico conferem aos compostos aromáticos uma notável estabilidade. Hidrocarbonetos formados por anéis benzênicos

consecutivos (de um plano A para B ou vice-versa) e outro para os átomos que têm espaços vazios (centros dos hexágonos) nessas posições. Em virtude dessa distinção, a estrutura grafite é constituída por uma rede hexagonal com uma base de quatro átomos por célula unitária; esta consiste em um prisma reto com altura igual ao dobro da separação entre cada par de planos vizinhos e com as arestas no plano basal (conectando dois átomos de sítios cristalograficamente equivalentes) fazendo entre si um ângulo de 60° [5,32]. As dimensões da célula unitária são, portanto, dadas por $a = 1,42 \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$, no plano basal, e $c = 2 \times 3,35 = 6,70 \text{ \AA}$, na direção perpendicular aos planos; essas duas direções são usualmente designadas como eixos a e c , respectivamente. Com essas informações, a densidade cristalina do grafite pode ser calculada, sendo obtido o valor $2,26 \text{ g/cm}^3$ [5].

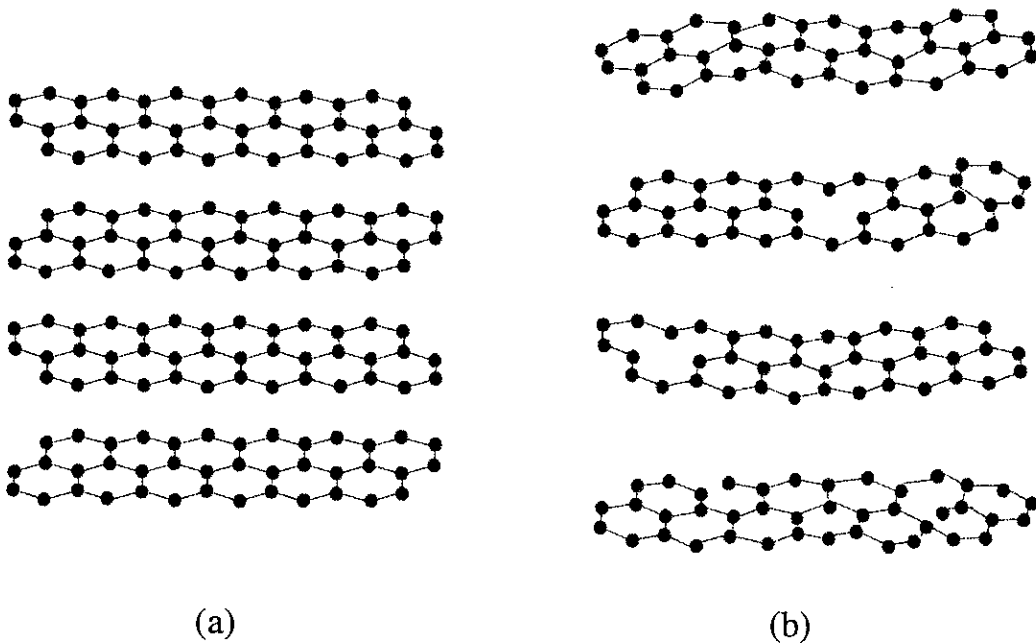


Figura 1.2: (a) Estrutura cristalina do grafite hexagonal. (b) Representação esquemática da estrutura turbostrática, ilustrando os defeitos internos aos planos, o reduzido grau de alinhamento e a distância interplanar aumentada em relação à estrutura do grafite.

Conforme delineado anteriormente, a estrutura cristalina do grafite conduz a propriedades altamente anisotrópicas em relação às direções paralela e perpendicular aos planos grafenos. Além disso, a existência de uma coesão bem maior ao longo da direção a confere ao grafite uma peculiar estrutura eletrônica, em que os maiores efeitos a serem levados em consideração provêm da interação entre os átomos vizinhos nos planos basais. Cálculos da estrutura de bandas derivada desse modelo quase bidimensional [32,33] mostram

elementares, além de não orientados, apresentam uma série de defeitos intrínsecos, o que leva a uma separação interplanar ainda maior.

Esse tipo de estrutura é usualmente encontrado em materiais carbonosos com temperatura de tratamento térmico (TTT) inferior àquela necessária para a obtenção da completa grafitação. Nesses materiais pré-grafíticos, a organização cristalina, além de imperfeita, é restrita a regiões de extensão limitada, denominadas *microcristalites*. Os espectros de DRX desses materiais revelam ainda os picos correspondentes à separação entre planos consecutivos da estrutura turbostrática (linhas 00*l*, com *l* par). Entretanto, as linhas associadas às reflexões ao longo da estrutura tridimensional do grafite não aparecem, sendo as linhas do tipo *hk0* substituídas por bandas assimétricas *hk*, correspondentes às reflexões bidimensionais ao longo dos planos basais [34].

As dimensões dos microcristalites tipo grafite na estrutura de materiais não grafitados podem ser estimadas através das larguras das linhas ou bandas observadas nos espectros de DRX. Denominamos L_a à extensão dos planos basais medida na direção *a* e L_c à espessura dos microcristalites, medida na direção *c* (associada portanto à quantidade de planos empilhados em cada microcristalite). Esses parâmetros, juntamente com a distância interplanar média *d*, podem ser obtidos através das expressões seguintes [15,29,36]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}} \quad (1.1)$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{B_{(hk)} \cos \theta_{(hk)}} \quad (1.2)$$

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{B_{(00l)} \cos \theta_{(00l)}} \quad (1.3)$$

Nessas expressões, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e $\theta_{(\dots)}$ e $B_{(\dots)}$ referem-se à posição e à largura à meia altura (medida em raios) da linha ou banda observada no espectro de DRX. A Equação 1.1 nada mais é do que a lei de Bragg aplicada à reflexão 002; a Equação 1.2 consiste numa estimativa feita por Warren a partir de um estudo sobre difração em materiais desordenados, originalmente aplicada a “carbon blacks” [37]; e a expressão dada em 1.3 é a tradicional fórmula de Scherrer (rigorosamente válida apenas para cristais cúbicos [38]). Normalmente L_a e L_c são obtidos através da utilização das fórmulas precedentes aplicadas respectivamente à reflexão 002 e à banda 10. Valores mais apropriados para esses parâmetros podem ser conseguidos com uso da análise de Fourier aplicada aos

esquemas, a estrutura básica consiste em unidades fundamentais representadas pelos *microcristalites tipo grafite*, constituídos por planos grafenos imperfeitos empilhados de maneira mais ou menos paralela. Interpondo-se entre essas unidades aparecem as *ligações cruzadas*, envolvendo estruturas arômató-alifáticas e/ou heteroátomos [31,41]. Nos materiais grafitizáveis, a estrutura desenvolvida em TTTs intermediárias demonstra uma forte tendência a um paralelismo entre os diversos microcristalites tipo grafite. O material, após a degradação da estrutura inicial do precursor orgânico, passa por uma fase de cristal líquido caracterizada por uma alta mobilidade, denominada *mesofase*, durante a qual as lamelas aromáticas se organizam de forma aproximadamente paralela, dando origem a aglomerados dispersos num arranjo coloidal [7,42]. A ocorrência de reduzido número de ligações cruzadas permite a reorganização estrutural com o aumento da temperatura, através do crescimento e fusão dos microcristalites, levando à formação da estrutura gráfitica em altas TTTs. Nos materiais não-grafitizáveis, por outro lado, a orientação não paralela entre as unidades básicas e a existência de um intrincado sistema de ligações cruzadas tornam a estrutura rígida, impedindo a ocorrência da mesofase e a posterior grafitização.

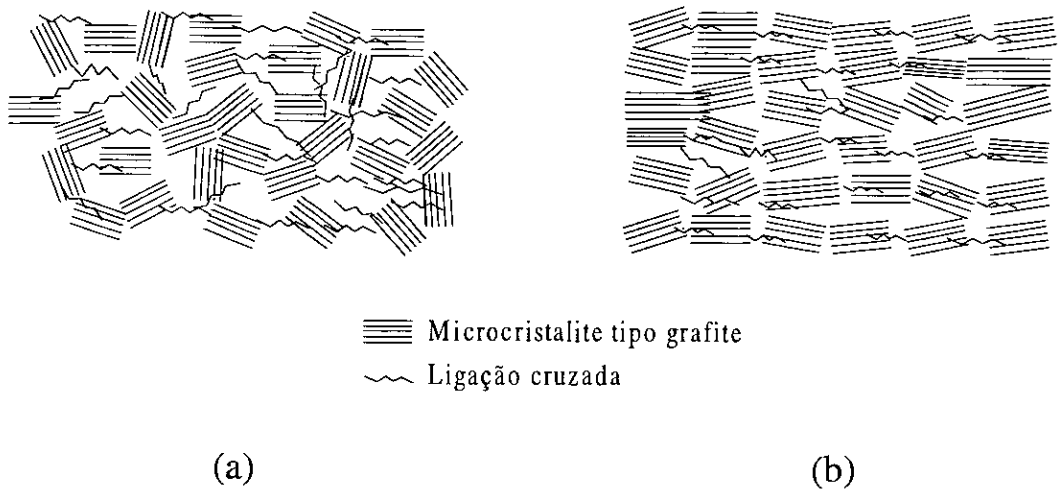


Figura 1.3: Visão esquemática da estrutura de materiais (a) não-grafitizáveis e (b) grafitizáveis, segundo o modelo de Franklin [40].

Como resultado, os materiais não-grafitizáveis são em geral duros, isotrópicos e com alto grau de porosidade. Normalmente são originados a partir de precursores ricos em oxigênio e/ou pobres em hidrogênio, como por exemplo celulose, cloreto de polivinilideno (PVDC) e resinas fenólicas. Nesses materiais, o diâmetro médio dos planos basais não cresce

materiais que não se encaixam nem em uma nem em outra; os antracitos constituem o exemplo mais conhecido desses casos intermediários. Esses materiais possuem normalmente as características do tipo não-grafitizável, com um forte sistema de ligações cruzadas. Entretanto, para TTTs acima de 1800 °C eles sofrem uma transformação abrupta e se tomam grafitizáveis, como decorrência de uma acentuada tendência ao paralelismo entre os microcristalites tipo grafite [40]. De um modo geral, podemos assim afirmar que a classificação apresentada é simplificada, havendo uma quase contínua fronteira de separação entre ambas as classes, o que não impede que os conceitos genéricos de materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis continuem a ser úteis e portanto largamente empregados [31].

1.2) Os materiais carbonosos e o processo de carbonização

1.2.1) Aspectos gerais da carbonização

Definimos como *carbonização* o processo através do qual um material orgânico tem sua estrutura modificada, usualmente mediante tratamentos térmicos em atmosfera inerte, dando origem a um resíduo sólido com acentuado aumento no seu teor de carbono [1]. A carbonização envolve transformações físicas e químicas no material, havendo uma progressiva, embora em muitos casos limitada, organização da estrutura em unidades localmente semelhantes ao grafite. Embora em geral seja obtida por mecanismos que envolvem tratamentos térmicos, outros meios físicos podem ser utilizados na carbonização, como a aplicação de pressões elevadas ou o uso de técnicas de plasma e laser.

Durante a carbonização, o precursor orgânico é termicamente degradado (num processo químico denominado *pirólise*) por tratamentos em temperaturas na faixa 400 - 1000 °C, dando origem a produtos voláteis que se desprendem do resíduo sólido. Alguns dos produtos volatilizados podem ser reincorporados nesse resíduo, formando precursores orgânicos secundários, como por exemplo piche e coque de petróleo. Normalmente utiliza-se o termo *carbonização primária* para designar essas reações que ocorrem até a TTT de 1000 °C; os materiais assim produzidos possuem em geral uma estrutura pouco organizada, com presença em variáveis quantidades de elementos como oxigênio, enxofre e hidrogênio. Ao serem tratados em TTTs mais altas, esses elementos são progressivamente liberados (exceto aqueles envolvidos na parte mineral do material), num processo denominado *carbonização secundária*, ocorrendo uma organização estrutural cuja

sugere que a formação de ligações do tipo éter ($-C-O-C-$) inibe e/ou limita o desenvolvimento dos microcristalites [7].

Extensivos estudos a respeito dos detalhes químicos envolvidos na carbonização de diversos precursores orgânicos (incluindo polímeros, hidrocarbonetos, celulose, resinas fenólicas e outros) e podem ser encontrados nos trabalhos de Jenkins e Kawamura [7] e Fitzer et al. [6]. Lá são revistos os diversos mecanismos propostos para as reações ocorrendo durante as várias etapas da carbonização, derivados a partir de dados obtidos com técnicas como as descritas na próxima seção. Referências a esses resultados serão feitas oportunamente, quando discutirmos de maneira específica os detalhes da carbonização dos precursores utilizados em nosso trabalho.

1.2.3) Técnicas experimentais aplicadas ao estudo da carbonização

Além da DRX, já discutida anteriormente, existem várias outras técnicas de análise no estado sólido com ampla aplicabilidade ao estudo das transformações físico-químico-estruturais sofridas por materiais carbonosos tratados termicamente. Entre essas podemos destacar: espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia de fase gasosa, espectrometria de massa, análise termogravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (ATD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), etc. Medidas da evolução de diversas propriedades físicas com a seqüência da carbonização também têm larga aplicação nesse sentido; podemos citar como propriedades físicas mais largamente investigadas: densidade verdadeira, área superficial específica, resistividade elétrica, condutividade térmica, calor específico, suscetibilidade magnética, magneto-resistência, etc [6,7,43]. Dentre essas técnicas e propriedades, dedicaremos especial enfoque nesta seção a uma breve revisão sobre a aplicação da RPE e das medidas de suscetibilidade diamagnética ao estudo de materiais carbonosos tratados termicamente, dada a elevada importância histórica de ambas na evolução do conhecimento adquirido sobre esse assunto e também devido às interpretações que apresentaremos mais adiante baseadas em resultados de medidas de suscetibilidade diamagnética nas amostras aqui investigadas. A EAR-RMN, que constitui o tema central deste trabalho, será discutida em detalhes no próximo capítulo.

A aplicação da RPE ao estudo do processo de carbonização de materiais carbonosos foi revisada por Lewis e Singer [44], a partir da compilação de uma extensa série de dados

numa propriedade anisotrópica e largamente dependente da estrutura e ordenamento dos planos basais. Para o grafite monocristalino χ_{dia} assume valores notavelmente distintos nas direções paralela e perpendicular ao eixo c ($\chi_{\parallel} = -21,6 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$ e $\chi_{\perp} = -0,5 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe}$, à temperatura ambiente). O alto valor de χ_{dia} quando o campo magnético é aplicado na direção paralela a c é resultado da circulação de portadores de carga ao longo dos planos basais (diamagnetismo de Landau); tanto os valores numéricos quanto a variação de χ_{dia} em função da temperatura de medida podem ser entendidos com base na estrutura de bandas do grafite [50,51]. Numa amostra policristalina ou pulverizada, o valor obtido experimentalmente corresponde a um valor médio tomado sobre as diferentes direções cristalinas e levando-se em conta a simetria axial da estrutura grafítica [5,49]:

$$\bar{\chi} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3 = -7,5 \times 10^{-6} \text{ emu/gOe} \quad (1.4)$$

Para os materiais carbonosos desordenados, a suscetibilidade diamagnética depende das dimensões e da perfeição dos planos basais, bem como do alinhamento entre eles, sendo assim um parâmetro diretamente relacionado às modificações estruturais que ocorrem durante os processos de carbonização e grafitação. Os compostos aromáticos de um modo geral apresentam uma notável suscetibilidade diamagnética, com elevada anisotropia, associada à circulação de correntes eletrônicas através dos anéis aromáticos conjugados ("ring currents", explicadas quanticamente pela teoria de London) [52-54]. No caso de precursores orgânicos tratados termicamente, com o aumento na TTT e conseqüente crescimento nas dimensões laterais dos planos basais, a suscetibilidade diamagnética demonstra um gradual crescimento em valor absoluto bem como em anisotropia, tendendo a valores próximos ao do grafite mesmo para TTTs inferiores àquelas necessárias para o estabelecimento da grafitação [43,55]. A seqüência de empilhamento dos planos grafenos também tem forte influência sobre os valores de χ_{dia} : resultados experimentais evidenciam que a desordem entre os planos na estrutura turbostrática leva a valores mais altos (em módulo) do que na estrutura ordenada do grafite. Assim, para os materiais grafitezáveis, os valores de $|\chi_{\text{dia}}|$ passam por um máximo para TTTs próximas a 2000 °C, atingindo um valor de saturação para TTTs maiores, devido aos efeitos opostos do aumento em L_a e do ordenamento entre os planos [49,56]. Em materiais não-grafitezáveis um comportamento similar pode ser observado, embora a evolução da suscetibilidade diamagnética em função da TTT, acompanhando o aumento em L_a , seja bem mais lenta que no caso anterior [43].

material carbonoso através de vários procedimentos: adição de SiC na forma de pó, seguido de tratamentos térmicos; impregnação do material carbonoso com sílica, seguida de tratamentos térmicos a temperaturas em torno de 2000 °C para gerar SiC como um produto da reação química entre a sílica e o carbono; métodos de deposição ou infiltração química de vapor, além de diversos outros métodos químicos [57-61]. Outros recobrimentos baseados em compostos de silício (Si_3N_4 , B_4Si , MoSi_2 , etc) podem também ser utilizados em substituição ao SiC, com boas propriedades de proteção contra a oxidação [57,62,63]; alternativamente, o silício pode ser diretamente incorporado ao material carbonoso (formando "ligas" de carbono-silício) durante o processo de carbonização, através da adição de compostos do tipo carbo-silano ao precursor do material carbonoso [64,65].

A utilização de recobrimentos baseados em compostos de silício enfrenta problemas em altas temperaturas, relacionados à recristalização da camada de sílica e à geração de pressões elevadas devidas aos gases (principalmente CO) produzidos pela redução do SiO_2 pelo substrato de carbono, o que leva ao surgimento de falhas na camada protetora [58]. A temperatura limite para esse tipo de recobrimento fica em torno de 1800 °C por causa das elevadas taxas de transporte de oxigênio através da camada de sílica em temperaturas mais altas. Concluindo, podemos afirmar que, a despeito da grande quantidade de esforços desenvolvidos nos últimos anos, o problema da proteção de materiais carbonosos contra a oxidação em elevadas temperaturas permanece em aberto e nenhuma solução universal para o problema foi ainda definitivamente estabelecida [57].

por $\omega_L = \gamma B_0$, sendo tal quantidade denominada frequência de Larmor; a origem desse movimento está relacionada à existência de um torque exercido por \vec{B}_0 sobre $\vec{\mu}$, dado por $\vec{\mu} \times \vec{B}_0$. Numa descrição quântica, à energia dada por 2.1 é associado um operador hamiltoniano Zeeman, H_Z , sendo a quantidade clássica μ_z substituída pelo operador quântico correspondente $\mu_z = \gamma \mathbf{I}_z$, de modo que a expressão para H_Z fica:

$$H_Z = -\gamma B_0 \mathbf{I}_z = -\omega_L \mathbf{I}_z \quad (2.2)$$

Os autovalores de H_Z são obviamente os mesmos de \mathbf{I}_z , dados por $E_m = -m \hbar \omega_L$, onde m é um número quântico ligado à orientação do dipolo em relação ao campo. Assim, para um núcleo com spin I , são criados $2I + 1$ níveis de energia com separação dada por $\hbar \omega_L$. Os estados de mais baixa energia correspondem aos maiores valores de m , sendo obviamente o estado fundamental aquele com $m = I$, ou seja, segundo uma visão semiclássica, aquele em que o momento angular do núcleo está o mais alinhado possível com a direção do campo aplicado. Para um "ensemble" de núcleos, as populações de cada nível são descritas pela distribuição de Boltzman [22], sendo que no caso de $I = 1/2$ temos um sistema de dois níveis ($m = \pm 1/2$) com populações dadas por:

$$\frac{n_-}{n_+} = e^{(-\hbar \omega_L / kT)}, \quad (2.3)$$

sendo k a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta do "ensemble". Para prótons num campo de 5 T, a magnitude de $\hbar \omega_L$ é da ordem de 10^{-6} eV, enquanto que, com $T = 300$ K, temos kT da ordem de $2,5 \times 10^{-2}$ eV, de modo que o fator de Boltzman $e^{(-\hbar \omega_L / kT)}$ é muito próximo da unidade, e a diferença de população entre os dois estados é da ordem de uma parte em 10^4 , o que justifica a baixa sensibilidade inerente a qualquer experimento de RMN.

Considerando o "ensemble" de núcleos com spin $1/2$, a diferença de energia acima descrita leva à produção de uma magnetização ao longo da direção z , uma vez que surge um desbalanceamento entre as populações dos níveis provocado pela aplicação do campo magnético em tal direção. Classicamente, podemos visualizar essa magnetização como o resultado da precessão de Larmor dos spins em torno de \vec{B}_0 , resultando numa componente não nula da magnetização ao longo da direção z e em componentes nulas no plano transversal, devido à aleatoriedade dos movimentos dos spins sobre o cone de precessão (ver Figura 2.1a). Assim, o efeito da aplicação do campo magnético é produzir uma magnetização resultante ao

$$\mathbf{H}_{RF} = -\gamma \vec{\mathbf{I}} \cdot \vec{\mathbf{B}}_1 = -\gamma \mathbf{I}_x (2B_1 \cos \omega t) \quad (2.4)$$

O efeito de \mathbf{H}_{RF} é induzir transições entre os autoestados de \mathbf{H}_Z , com probabilidades por unidade de tempo na condição de ressonância ($\omega = \omega_L$) dadas pela *regra de ouro de Fermi* [30,69]:

$$P_{m \rightarrow n} = P_{n \rightarrow m} \propto \gamma^2 B_1^2 \left| \langle m | \mathbf{I}_x | n \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

Como podemos notar nessa expressão, tal probabilidade é tanto maior quanto maiores forem o fator giromagnético do núcleo em questão e a intensidade do campo de RF de excitação. Ao mesmo tempo, fica claro que apenas campos perpendiculares a $\vec{\mathbf{B}}_0$ poderão induzir essas transições, já que apenas os operadores de spin \mathbf{I}_x e \mathbf{I}_y possuem elementos de matriz não nulos entre estados com diferentes valores de m ; a regra de seleção para as transições permitidas é portanto dada por $\Delta m = \pm 1$.

Uma interpretação semiclássica da excitação do sistema de spins é conseguida quando se considera o campo linearmente polarizado $\vec{\mathbf{B}}_1$ como composto de dois campos circularmente polarizados, ambos com frequência ω e amplitude B_1 , mas girando em torno do eixo z em sentidos opostos. Quando $\omega = \omega_L$ um desses dois campos (denominado $\vec{\mathbf{B}}_1'$) precessiona em torno de $\vec{\mathbf{B}}_0$ em fase com os spins nucleares, enquanto que o outro encontra-se totalmente fora de fase. Como ambos possuem pequena magnitude, apenas o efeito de $\vec{\mathbf{B}}_1'$ sobre o sistema de spins necessita ser considerado. Num sistema de coordenadas que gire em torno de $\vec{\mathbf{B}}_0$ com frequência ω_L (chamado *sistema girante de coordenadas*), temos portanto os vetores $\vec{\mu}$ estáticos juntamente com $\vec{\mathbf{B}}_1'$; a existência do torque $\vec{\mu} \times \vec{\mathbf{B}}_1'$ tende a alterar o ângulo entre $\vec{\mu}$ e $\vec{\mathbf{B}}_0$, o que corresponde às transições anteriormente citadas entre os níveis descritos por m .

Lembremos que o movimento dos spins era totalmente aleatório sobre o cone de precessão antes da excitação do sistema (ver Figura 2.1a), de modo que a magnetização resultante $\vec{\mathbf{M}}$ estava alinhada com a direção z . Após a aplicação do campo de RF, os vetores $\vec{\mu}$, sob a ação do torque devido a $\vec{\mathbf{B}}_1'$, tendem a girar em torno da direção x' do sistema girante de coordenadas, fazendo com que a magnetização resultante abandone a direção z e passe a precessionar em torno de tal direção com frequência ω_L no sistema de laboratório. Assim, o

tempo, o sistema retorna à sua configuração original, na presença de \vec{B}_0 ; podem ser identificados dois processos, simultâneos, mas fisicamente distintos, para tal *relaxação*, um denominado *relaxação transversal* e o outro *relaxação longitudinal*.

O processo de relaxação transversal é aquele que tem por resultado o desaparecimento das componentes transversais de \vec{M} , após o término da aplicação de \vec{B}_1 . A origem da relaxação transversal está na perda de coerência para o movimento dos spins, devida à existência de frequências de precessão não exatamente iguais para todos os núcleos. Isso ocorre em função dos campos eletromagnéticos locais gerados nas posições de cada núcleo pelas diversas interações que envolvem os spins nucleares, a serem descritas na próxima seção. Assim, após algum tempo, as componentes transversais dos momentos de dipolo magnético individuais começarão a se "espalhar" no plano transversal, resultando em uma diminuição progressiva de M_x e M_y até chegarem ao valor nulo, quando os spins voltam a se distribuir aleatoriamente no cone de precessão em torno de \vec{B}_0 . Tal processo está esquematizado na Figura 2.2. Notemos que a relaxação transversal não envolve troca de energia entre o sistema de núcleos e o meio que o circunda (denominado *rede*), mas implica num aumento de entropia para tal sistema [22,69].

Nessas condições, o FID apresenta um amortecimento no tempo, que pode ser em geral descrito por uma forma exponencial do tipo $M_0 e^{(-t/T_2)} \cos \omega_L t$, sendo M_0 o valor inicial da magnetização transversal e T_2 uma constante característica do decaimento, denominada *tempo de relaxação transversal* (ou *tempo de relaxação spin-spin*, por estar em muitos casos relacionado com a interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares). A TF de tal sinal tem a forma de uma curva lorentziana, com largura proporcional a $1/T_2$, de modo que tempos de relaxação transversal curtos implicam em espectros de RMN com linhas largas. Em geral não se registra o FID com sua frequência de ressonância (na faixa dos MHz), mas com uma frequência que é a diferença entre a frequência de um sinal de referência e aquela, de modo que a aquisição do FID se processa na faixa de frequências de áudio, o que, do ponto de vista instrumental, torna o experimento mais viável. É importante notar que a interação dipolar magnética citada não é a única origem de relaxação transversal; na verdade todas as interações discutidas na próxima seção contribuem para uma distribuição de frequências em torno da frequência de ressonância, levando portanto à relaxação transversal. Em particular, no caso de materiais sólidos tal distribuição de frequências é bem vasta, devido ao caráter anisotrópico das interações existentes, de forma que os FIDs adquiridos em amostras sólidas

definida pela população dos diversos estados de spin nuclear (ver Figura 2.2). Este processo, fisicamente distinto e em muitos casos independente da relaxação transversal, é exatamente o mesmo que ocorre quando a amostra desmagnetizada é colocada na presença de tal campo; neste caso, o sistema encontra-se fora do equilíbrio, já que apresenta uma distribuição igual de populações entre seus níveis, os quais apresentam, devido à interação Zeeman, diferentes energias. Assim, o sistema procura atingir o equilíbrio através de transições dos spins para os estados de mais baixa energia, até que seja estabelecida a distribuição ditada pela relação de Boltzman. Tais transições são, no caso nuclear, sempre induzidas por campos flutuantes existentes na amostra com frequência apropriada, já que a probabilidade de emissões espontâneas de radiação, que depende da terceira potência da frequência, é desprezível no caso da RMN, onde as frequências envolvidas são relativamente baixas [69]. Dessa forma, a relaxação longitudinal é, basicamente, um processo em que o sistema de spins nucleares libera, através de sua interação com a rede, a energia absorvida do pulso de RF.

Analogamente ao que ocorre com a relaxação transversal, também o retorno da magnetização à direção z pode ser, em geral, descrito por uma função exponencial, da forma $M_z(t) = M_0 + [M_z(0) - M_0] \exp(-t/T_1)$, sendo M_0 o valor original da magnetização ao longo de z , $M_z(0)$ o valor da magnetização após a aplicação do pulso (igual a $-M_0$ no caso de um pulso π e a zero no caso de um pulso $\pi/2$ ou no caso de a amostra estar inicialmente desmagnetizada) e T_1 uma constante característica do sistema, denominada *tempo de relaxação longitudinal* (ou *tempo de relaxação spin-rede*, por estar relacionado com a interação entre o sistema de spins e a rede). A evolução de M_z não envolve a geração de nenhum sinal na bobina de excitação/detecção, posicionada no plano transversal, de modo que a determinação de T_1 requer a realização de experimentos com seqüências de pulsos apropriadas [22]. A importância de T_1 em experimentos de espectroscopia por RMN está no fato de que um experimento desse tipo envolve a aplicação de diversos pulsos $\pi/2$ e a aquisição de vários FIDs que se acumulam, com o fim de se obter uma boa relação sinal/ruído (S/R); entretanto, entre dois pulsos $\pi/2$ sucessivos deve-se esperar um tempo da ordem de $5T_1$, denominado *tempo de repetição*, para que a magnetização retorne ao seu valor original ao longo da direção z , pois, caso contrário, a magnetização transversal induzida pelo pulso $\pi/2$ não apresentará sua intensidade máxima e haverá perda de intensidade no sinal (fenômeno conhecido por *saturação*) [69].

Também no caso da relaxação longitudinal os mecanismos envolvidos são vários, podendo participar diversos tipos de interação entre o sistema de spins nucleares e a rede. De

2.2) Interações de spin nuclear

Um núcleo, num sítio em equilíbrio eletrostático, experimenta interações com sua vizinhança através de seu momento de dipolo magnético e de seu momento de quadrupolo elétrico (neste caso para $I > 1/2$). Tais interações são de fundamental importância num experimento de RMN porque são responsáveis pela estrutura final do espectro obtido, algumas delas provocando deslocamentos na frequência de ressonância, outras provocando apenas alargamento das linhas observadas. É possível com os métodos de RMN efetuar uma investigação detalhada da estrutura e propriedades do material analisado, bem como extrair informações de natureza dinâmica sobre tal material através do estudo dos processos de relaxação envolvidos. O hamiltoniano que descreve a interação de um núcleo com os campos eletromagnéticos de origem interna e externa presentes em um material não condutor e não magnético pode ser escrito como [22]:

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_Q + H_J \quad (2.6)$$

Em tal expressão, H_Z representa a interação magnética do núcleo com o campo magnético estático e H_{RF} descreve a interação com o campo de radiofrequência; tais termos são denominados *hamiltonianos externos*. Os demais termos são chamados *hamiltonianos internos*, e descrevem as diversas possíveis interações de cada núcleo com sua vizinhança: H_{DQ} representa a interação do núcleos com os campos magnéticos originados pelo movimento orbital da nuvem eletrônica, induzidos pela presença do campo externo (o que leva ao surgimento dos *deslocamentos químicos*); H_D descreve a interação *dipolar* magnética entre o núcleo e outros núcleos atômicos presentes na amostra; H_J descreve também uma interação entre os momentos de dipolo magnético nucleares, mas agora intermediada pela presença da nuvem eletrônica (efeito denominado *acoplamento escalar J*); por fim, H_Q representa a interação *quadrupolar* entre o momento de quadrupolo elétrico dos núcleos com spin $I > 1/2$ e os gradientes de campo elétrico presentes no material. Esses hamiltonianos internos atuam como perturbações ao hamiltoniano Zeeman H_Z , sendo os responsáveis pelas informações específicas de cada tipo de material analisado no experimento de RMN.

Os hamiltonianos internos podem sempre ser escritos como combinações – em geral *produtos tensoriais* – de um termo característico do núcleo atômico (ligado aos operadores de spin nuclear) com um termo proveniente de um campo eletromagnético externo ou interno. Apresentamos a seguir as expressões para cada um desses hamiltonianos [69,75,76]:

espectros[69]). Finalmente na Equação 2.10, o parâmetro Q representa o momento de quadrupolo elétrico nuclear, grandeza que mede o desvio da forma dos núcleos com spin $> 1/2$ em relação à forma esférica [22,67]. O tensor \vec{V} , simétrico e com traço nulo, é o tensor gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo em questão; suas componentes são dadas pelas derivadas segundas do potencial eletrostático em relação às coordenadas cartesianas, calculadas na posição nuclear (este potencial pode ser originado pelos elétrons no próprio átomo ou pelos elétrons e núcleos dos átomos vizinhos). A interação quadrupolar anula-se para ambientes com simetria cúbica ou esférica, mas, quando presente, costuma constituir o principal efeito de alargamento e/ou desdobramento nas linhas de ressonância, devido à sua magnitude normalmente elevada em comparação com as demais interações [22,76].

Os efeitos das interações de spin nuclear descritas pelos hamiltonianos 2.7 - 2.10 são normalmente determinados através do uso de teoria de perturbação estacionária de primeira ordem, sendo utilizados os estados Zeeman (descritos pelo número quântico m) como autoestados não perturbados. (Para a interação quadrupolar, a correção de primeira ordem para a transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$ em núcleos com spin semi-inteiro é nula, de modo que faz-se necessário o uso de termos de segunda ordem; esses termos são entretanto inversamente proporcionais à magnitude do campo magnético aplicado, de modo que o uso de campos altos minimiza tais efeitos [22,76].) Como as expressões fornecidas estão escritas em termos dos operadores de spin, a aplicação de teoria de perturbação é direta; o resultado desses cálculos leva a uma modificação na frequência de ressonância (originalmente dada por $\omega_L = \gamma B_0$) devida a cada um daqueles termos, estando sempre presentes na expressão final para a frequência fatores geométricos ligados à orientação dos sistemas de eixos principais de cada um dos tensores acima descritos em relação ao campo \vec{B}_0 . Apresentamos a seguir a expressão para a modificação na frequência de ressonância devida a H_{DQ} ; expressões similares podem ser encontradas para as demais interações [69,76].

$$\omega = \omega_L - \omega_L \left[\sigma + \delta^{DQ} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^{DQ} \sin^2\theta \cos 2\varphi \right) \right] \quad (2.11)$$

Nessa expressão, θ e φ são respectivamente os ângulos polar e azimutal que localizam o sistema de eixos principais de $\vec{\sigma}$ em relação a \vec{B}_0 , enquanto que δ^{DQ} e η^{DQ} são parâmetros ligados às componentes principais de $\vec{\sigma}$, dados por:

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \equiv \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_L} = \sigma_{ref} - \sigma \quad (2.13)$$

Nessa expressão fez-se a aproximação $\omega_{ref} \equiv \omega_L$ no denominador, válida em geral para núcleos com valores de σ não excessivamente altos (mas não recomendável quando se deseja extrair valores precisos para δ). Os espectros de RMN são usualmente representados com o eixo de frequências na horizontal, com os valores de δ crescendo para a esquerda. Tais valores são em geral expressos em partes por milhão (ppm), dada a magnitude dos deslocamentos em relação à frequência de Larmor. Nessa representação, deslocamentos para a esquerda representam diminuição na blindagem ou proteção magnética (desvio paramagnético), enquanto que deslocamentos para a direita indicam aumento na proteção magnética (desvio diamagnético). As expressões "desvio para campo baixo" ou "desvio para campo alto" para indicar respectivamente desvios paramagnéticos ou diamagnéticos (oriundas de experimentos envolvendo detecção com onda contínua) estão atualmente em desuso e não serão utilizadas neste texto para evitar ambigüidades.

Como um comentário adicional, é importante salientar que as interações até aqui descritas referem-se a materiais diamagnéticos; quando há a presença de elétrons com spins desemparelhados, como em substâncias paramagnéticas ou ferromagnéticas, a interação entre os momentos de dipolo magnético eletrônico e nuclear passa a desempenhar um importante papel na determinação do campo local em cada núcleo, de modo que um termo correspondente a essa interação deve ser acrescentado no hamiltoniano total 2.6. Tal interação pode dar-se através do acoplamento dipolar direto entre os momentos magnéticos eletrônico e nuclear (semelhante ao termo H_D dado em 2.8) ou pela *interação de contato de Fermi* (devida à ocorrência de elétrons com probabilidade não nula de serem encontrados na região nuclear) [22]. A presença dessas interações, além de facilitar a relaxação spin-rede como descrito previamente, provoca dois efeitos importantes nos espectros de RMN de sólidos: primeiro, o alargamento anisotrópico da linha de ressonância, dando origem a espectros de pó similares àqueles descritos para a anisotropia de deslocamento químico [79]; e ainda o deslocamento isotrópico na posição da linha de ressonância, devido ao desvio de contato e ao traço do tensor de interação dipolar elétron-núcleo (que não é nulo em materiais magneticamente anisotrópicos, originando o chamado *desvio de pseudo-contato*) [22,69]. Em materiais condutores, a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e os momentos de dipolo magnético associados aos spins dos elétrons de condução constitui a origem do efeito chamado "*Knight shift*" (aumento na frequência de ressonância para um dado núcleo num

problema de baixa sensibilidade de tais núcleos, através da promoção de sua interação com um sistema de núcleos abundantes (usualmente prótons) presentes no material. Essa técnica é freqüentemente empregada para a RMN de núcleos raros em amostras com abundância de hidrogênio, sendo utilizada como alternativa à técnica de *polarização direta* (utilizaremos a sigla DP, de "direct polarization", para a polarização direta; tal método direto de detecção também é denominado decaimento Bloch ou experimento com pulso simples, sendo muitas vezes utilizada a sigla SPE, do inglês "single pulse experiment" [80]).

2.3.1) Rotação em torno do ângulo mágico (MAS)

Essa técnica, introduzida independentemente por Lowe e Andrew em 1959 [22], consiste na rotação da amostra como um todo em torno de um eixo inclinado de um ângulo de $54,74^\circ$ (o chamado *ângulo mágico*) em relação à direção do campo aplicado \vec{B}_0 . O princípio por trás da técnica MAS está ligado à constatação de que as interações anisotrópicas anteriormente descritas possuem uma forma em comum. Com efeito, podemos observar nas equações 2.7 - 2.10 que todos os hamiltonianos internos consistem, ignorando as somas sobre os núcleos, em produtos tensoriais que envolvem os operadores de spin nuclear combinados com tensores de segunda ordem simétricos característicos de cada interação. Utilizando as propriedades de transformação dos tensores de segunda ordem sob rotações, tais hamiltonianos podem ser colocados na seguinte forma [75,76,81]:

$$H_\lambda = C^\lambda \sum_l \sum_{m=-l}^l (-1)^m R_{l,-m}^\lambda T_{lm}^\lambda \quad (2.14)$$

Nessa expressão, λ é um índice que especifica cada interação em particular e as somas em l e m correspondem ao produto escalar de dois tensores na representação esférica irredutível [81]; C^λ é uma constante específica de cada interação; R_{lm}^λ é uma função das coordenadas angulares que localizam o sistema de eixos principais de cada interação em relação ao sistema de laboratório; e T_{lm}^λ corresponde a um operador tensorial que envolve os operadores de spin. Como todos os tensores são de segunda ordem e simétricos, apenas termos com $l = 0$ ou 2 contribuem para a soma em 2.14; além disso, apenas os hamiltonianos H_{DQ} e H_I possuem o termo $l = 0$, já que são as únicas interações com contribuições isotrópicas (traço diferente de zero). Assim, todos os termos em 2.14 possuem dependências angulares semelhantes, envolvendo os harmônicos esféricos de segunda ordem.

representa o ângulo entre o vetor internuclear e \vec{B}_0 . Podemos nesse caso interpretar pictoricamente a rotação da amostra como um processo mediante o qual os vetores internucleares, que numa amostra policristalina estão orientados aleatoriamente em relação a \vec{B}_0 , têm seu ângulo com o eixo z variado de maneira que, na média, tal ângulo seja igual ao ângulo mágico e portanto o termo geométrico anteriormente descrito se anule.

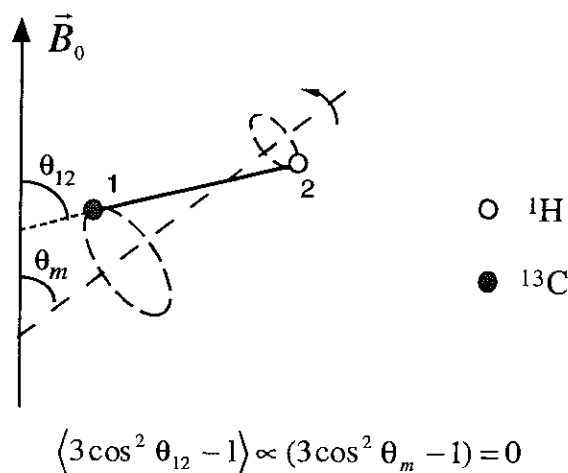


Figura 2.3: Visualização da técnica MAS, para o caso da interação dipolar entre os núcleos ^{13}C e ^1H .

As limitações da aplicabilidade da técnica MAS dizem respeito em primeiro lugar à magnitude da frequência de rotação ω_r . Para baixos valores de ω_r , a existência dos termos periódicos $\xi(t)$ leva ao surgimento no FID dos chamados *ecos rotacionais* (similares àqueles que aparecem na tradicional experiência de ecos de spin [22]), que consistem em réplicas do sinal de RMN separadas no tempo por uma quantidade igual ao período de rotação da amostra [77]. Quando é realizado o processo de TF do FID, surgem no espectro de RMN as *bandas laterais*, que são réplicas da linha de ressonância isotrópica separadas desta por uma frequência igual a ω_r . As bandas laterais estendem-se por uma região de frequências correspondente à determinada pelo espectro estático, de modo que para frequências de rotação baixas é possível reproduzir o padrão de espectro de pó e obter informações a respeito das componentes principais dos tensores envolvidos [22]. Mesmo para essas frequências baixas, entretanto, a linha de ressonância isotrópica e as bandas laterais apresentam-se estreitas. Esse raciocínio é válido para as interações de deslocamento químico, dipolar heteronuclear e quadrupolar (em primeira ordem), as quais são chamadas de *inomogêneas*, devido à

material analisado [83,84], fator que voltará a ser focado na discussão dos resultados por nós obtidos para as amostras de materiais carbonosos.

2.3.2) Desacoplamento (DEC)

O principal motivo de alargamento da linha de ressonância em espectros de RMN de núcleos raros é a interação dipolar com núcleos abundantes; em sólidos orgânicos, por exemplo, o espectro de RMN de ^{13}C aparece bastante alargado (na faixa de 50 kHz [85]) devido à interação deste com os abundantes núcleos ^1H na amostra. A técnica DEC utiliza a irradiação do sistema de núcleos abundantes através de um campo de RF com frequência de Larmor correspondente a estes núcleos, enquanto é feita a observação dos núcleos raros (através da excitação e detecção tradicionais na RMN pulsada) numa outra frequência (trata-se portanto de uma técnica de *ressonância dupla* [22]). Numa análise semiclássica, a irradiação dos núcleos abundantes com um campo de RF intenso na direção transversal leva os momentos de dipolo magnético associados a estes núcleos, vistos no sistema girante de coordenadas, a precessionar rapidamente em torno da direção do campo de RF, segundo o que foi discutido anteriormente, de modo que o campo magnético local produzido por eles sobre os núcleos raros terá, em média, um valor nulo [69]; a Figura 2.4 ilustra esquematicamente tal efeito. Os dois sistemas estarão assim desacoplados do ponto de vista da interação dipolar (direta e indireta), e o alargamento no espectro de RMN dos núcleos raros estará removido.

O raciocínio quântico é similar: o campo de RF transversal, com frequência igual à frequência de ressonância dos núcleos abundantes, induz rápidas transições de spin nesses núcleos, enquanto se registra a ressonância dos núcleos raros. Então, se a intensidade desse campo de RF for suficientemente alta para que o tempo médio de permanência dos núcleos abundantes em qualquer estado de spin seja bastante inferior ao inverso da largura de linha de origem dipolar no espectro de RMN dos núcleos raros, estes experimentarão apenas o efeito médio dos estados de spin dos núcleos abundantes; os núcleos distintos estarão então efetivamente desacoplados [69]. Essa condição só é satisfeita para campos bastante intensos (daí o nome *desacoplamento de alta potência*, muitas vezes utilizado), já que o alargamento devido à interação dipolar é razoavelmente grande e, além disso, existe uma gama de frequências de ressonância para os núcleos abundantes a ser coberta pelo espectro de frequências do campo de RF de desacoplamento; isso constitui uma limitação prática importante, principalmente porque esse campo deve estar presente durante toda a aquisição do FID dos núcleos raros. A utilização de modulação da fase da RF de desacoplamento constitui

de energia Zeeman, já que esta se dá mediante a atuação de campos de RF com as frequências de Larmor correspondentes a cada núcleo; na presença do campo \vec{B}_0 , as magnetizações de equilíbrio de cada sistema são dadas pela lei de Curie:

$$M_{H,C} = C_{H,C} B_0 / \theta_{H,C}, \quad (2.16)$$

onde $C_{H,C}$ é a constante de Curie, proporcional ao quadrado do fator giromagnético correspondente e ao número de núcleos da espécie considerada presentes na amostra. Inicialmente, ambos os sistemas estão à temperatura θ_R , referente à rede; ao se aplicar um pulso $\pi/2$ de RF ao sistema de prótons, sua magnetização (produzida na presença de \vec{B}_0) será transferida para o plano transversal. A seguir, efetua-se uma modificação de 90° na fase desse campo de RF (denominado \vec{B}_{1H}), de modo que a magnetização fique com ele alinhada no sistema girante de coordenadas (processo denominado "spin-locking"). O resultado final de tal operação será o de se obter uma situação onde o "ensemble" de prótons possui uma alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético, pois $B_{1H} \ll B_0$, o que corresponde a uma baixa temperatura de spin:

$$C_H B_0 / \theta_R = C_H B_{1H} / \theta_H \Rightarrow \theta_H = (B_{1H} / B_0) \theta_R, \quad (2.17)$$

sendo θ_H tipicamente da ordem de 0,3 K [69]. Como essa é uma situação de não-equilíbrio, a distribuição de spins entre os níveis de energia do sistema de prótons deverá ser alterada através da transferência de energia para a rede, num processo denominado *relaxação spin-rede no sistema girante de coordenadas*. Entretanto, se houver algum mecanismo através do qual um outro "ensemble" de núcleos (os núcleos ^{13}C , por exemplo), em que a maior parte dos spins encontra-se no mais baixo nível de energia, possa interagir com os prótons, então o excesso de energia poderá ser transferido para esse "ensemble" e ocorrerá um aumento na magnetização associada a tais núcleos [21]; esse é o princípio básico de funcionamento da técnica CP, introduzido por Pines, Gibby e Waugh em 1973 [22].

O sistema de núcleos ^{13}C encontra-se inicialmente com uma baixa magnetização, à temperatura $\theta_R \gg \theta_H$. Para que seja possível a troca de energia acima descrita, é necessário colocar esse sistema em contato "térmico" com o "ensemble" de prótons, o que significa, em se tratando de sistemas nucleares, possibilitar a troca de energia Zeeman entre ambos. Devemos portanto "preparar" o "ensemble" de núcleos ^{13}C para receber um quantum específico de energia, ocorrendo aí uma transição de spin enquanto uma transição oposta é verificada no sistema de prótons. Isso é conseguido irradiando-se o sistema de núcleos ^{13}C

de RF ao sistema de prótons, notando-se, contudo, que o tempo de repetição do experimento é ditado pela *relaxação longitudinal dos prótons*, bem mais rápida do que a dos núcleos ^{13}C . É esse último aspecto, juntamente com o aumento na magnetização dos núcleos raros indicado na Equação 2.19, que torna a técnica CP atrativa para núcleos raros que se encontram em interação com núcleos abundantes.

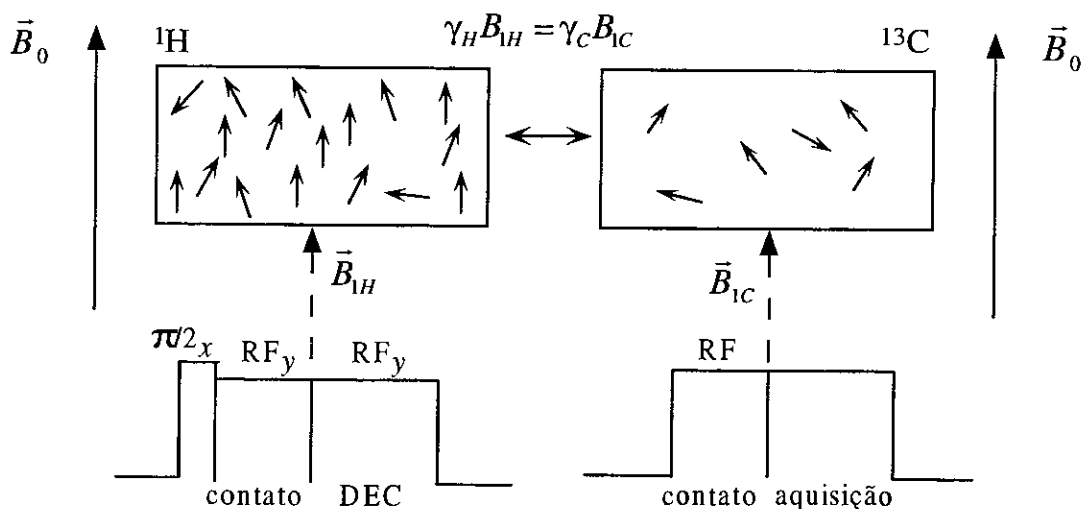


Figura 2.5: Ilustração da seqüência de eventos envolvidos na realização da técnica CP, para o caso dos núcleos ^1H e ^{13}C .

A transferência de magnetização do "ensemble" de prótons para o de núcleos ^{13}C é caracterizada por um parâmetro temporal denominado *tempo de polarização cruzada*, simbolizado por T_{CH} para o caso dos núcleos ^{13}C e ^1H . Os valores de T_{CH} (tipicamente na faixa de centenas de μs) para um dado grupo químico dependem de uma série de fatores, tais como mobilidade molecular e distância entre os átomos de carbono e de hidrogênio. Em geral T_{CH} tende a ser mais curto para átomos de carbono em grupos CH_2 e CH do que para aqueles em grupos CH_3 , os quais por sua vez possuem valores de T_{CH} menores que átomos de carbono em grupos não hydrogenados [21]. Já o decréscimo na magnetização do sistema de prótons, causado pela relaxação no sistema girante, é caracterizado por um parâmetro designado por $T_{1\rho\text{H}}$, denominado *tempo de relaxação spin-rede no sistema girante de coordenadas*. Esse parâmetro, embora ligado a interações fisicamente semelhantes àquelas correspondentes à relaxação spin-rede no referencial de laboratório (caracterizada por T_1), em geral não coincide com T_1 , uma vez que a relaxação spin-rede no referencial girante deve envolver flutuações eletromagnéticas com frequências na faixa dos kHz (em torno de $\gamma_{\text{H}}B_{1\text{H}}$), enquanto que no

Conforme descrito na Seção 2.2, a interação causada pelo movimento orbital dos elétrons sobre o núcleo atômico provoca uma modificação no campo magnético sentido na posição deste, o qual pode ser convenientemente escrito na forma:

$$\vec{B}_{loc} = (1 - \tilde{\sigma})\vec{B}_0 \quad (2.20)$$

Essa interação possui caráter tensorial; além disso, o valor médio do campo local pode ser aumentado (efeito paramagnético) ou enfraquecido (efeito diamagnético) em relação a B_0 . A origem do deslocamento químico encontra-se na interação simultânea entre o núcleo atômico e os elétrons e entre estes e o campo magnético externo. Os cálculos do tensor $\tilde{\sigma}$ e da constante de proteção σ são realizados através da determinação das modificações nas funções de onda associadas ao movimento orbital dos elétrons causadas pela presença do campo \vec{B}_0 . A densidade de corrente eletrônica modificada por este campo pode ser escrita na forma [22,69]:

$$\vec{J} = \frac{e}{2m} \frac{\hbar}{i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^2}{mc} \vec{A} \psi^* \psi, \quad (2.21)$$

onde e e m são respectivamente a carga elétrica e a massa do elétron ($e < 0$), c é a velocidade da luz no vácuo, ψ é a função de onda associada ao elétron e \vec{A} é o potencial vetor associado ao campo magnético externo, o qual pode ser escolhido no gauge de Landau como $\vec{A} = (1/2)\vec{B}_0 \times \vec{r}$.

Num átomo com camadas fechadas, a função de onda eletrônica pode sempre ser escolhida como real na ausência de campos magnéticos externos [69], desde que o estado eletrônico seja não degenerado, de modo que a densidade de corrente dada por 2.21 se anula (este fato é conhecido como "quenching" do momento angular orbital, e está relacionado à presença de campos elétricos no material que tornam o estado fundamental eletrônico não degenerado [22]). É a densidade de corrente modificada pelo campo magnético externo que determina o campo induzido pela circulação eletrônica sobre o núcleo. A determinação de \vec{J} , que leva portanto ao cálculo do deslocamento químico, envolve a utilização na Equação 2.21 das correções de primeira ordem em B_0 , tanto devidas ao termo que envolve o potencial vetor quanto aquelas oriundas das modificações nas próprias funções de onda ψ causadas pela perturbação introduzida pelo campo externo. Uma vez que essa densidade de corrente modificada tenha sido obtida, o cálculo do campo induzido no núcleo é imediato [22]:

fato livre numa molécula) e envolve uma mistura de estados excitados ao estado fundamental causada pela aplicação do campo magnético. Assim, se na ausência de \vec{B}_0 o estado fundamental não possui momento angular (estamos supondo uma substância diamagnética), a perturbação introduzida nos estados eletrônicos por tal campo distorce as funções de onda, de forma que os elementos de matriz não nulos entre o estado fundamental e os estados excitados dão origem a contribuições que reforçam o campo na posição do núcleo [69,87].

A obtenção das constantes σ^d e σ^p a partir das expressões anteriores constitui uma tarefa complicada do ponto de vista teórico, dada a dificuldade de avaliação dos elementos de matriz e de conhecimento correto de todos os estados excitados (incluindo suas energias) apresentados em 2.24, associados aos elétrons sob a influência do potencial molecular. Esses cálculos são em geral feitos por métodos aproximativos, em que são utilizadas funções de onda obtidas através da teoria de orbitais moleculares, as quais são expressas como combinações lineares das funções de onda atômicas [69]. Encontra-se com esses métodos que a constante de proteção magnética para um átomo A em uma molécula pode ser geralmente decomposta em uma contribuição local devida aos próprios elétrons em A (denominada σ_{AA}) somada a uma contribuição devida a elétrons em outros átomos, na seguinte forma:

$$\sigma_A = \sigma_{AA}^d + \sigma_{AA}^p + \sum_{B \neq A} \sigma_{AB} + \sigma_{A, \text{anel}} \quad (2.25)$$

Nessa expressão, os dois primeiros termos são equivalentes àqueles fornecidos em 2.23 e 2.24; o terceiro termo diz respeito a correntes induzidas em outros átomos B e o último a correntes π induzidas em anéis aromáticos. Essa expressão lembra em muito o esquema aditivo de Pascal para o cálculo da suscetibilidade magnética em compostos orgânicos, onde as correntes em anéis ("ring currents") desempenham importante papel [52,54]. No caso de átomos de hidrogênio, a principal contribuição para os deslocamentos químicos dos núcleos ^1H provém do termo diamagnético, mas em compostos aromáticos os efeitos de correntes em anéis são notáveis [53,69]. Para núcleos de átomos com maior número atômico (como o ^{13}C), o termo paramagnético local σ_{AA}^p predomina, sendo o principal responsável pela diferenciação entre ressonâncias devidas a grupos químicos distintos [69,87]. Existem situações entretanto em que têm sido observados também efeitos de correntes em anéis para a RMN de ^{13}C , embora com magnitude relativamente menor do que os observados no caso dos prótons [88].

Já o termo microscópico tem sua origem na circulação de correntes locais próximas ao núcleo em questão. É um termo similar ao dado pela equação de Ramsey (2.23 e 2.24), mas tem a vantagem de ser independente do "gauge" e de não sofrer dos problemas de cancelamento dos termos paramagnético e diamagnético no regime de longo alcance. Sempre que a suscetibilidade magnética de origem orbital é pequena, o termo $\tilde{\sigma}^{mag}$ pode ser desprezado e a principal contribuição para $\tilde{\sigma}$ provém de $\tilde{\sigma}^{mic}$, de maneira que os resultados são similares aos obtidos com a equação de Ramsey mas sem as complicações conceituais acima descritas.

Esse formalismo foi aplicado com sucesso tanto ao grafite quanto aos compostos de grafite intercalado (GICs) [89,93]; voltaremos a utilizar qualitativamente as conclusões dele derivadas na discussão a respeito dos nossos resultados na Seção 4.8. Encerramos essa seção ressaltando que diversos cálculos de tensores de deslocamento químico em sólidos têm sido reportados nos últimos anos, empregando métodos *ab initio* que fazem uso de recursos computacionais avançados e que contornam os problemas normalmente encontrados em materiais com ordem de longo alcance [90,94]; em particular, deslocamentos químicos de materiais carbonosos (incluindo diamante e carbono amorfo) foram determinados por tais métodos e uma satisfatória concordância com resultados experimentais foi obtida [95].

2.5) Aspectos gerais da RMN de ^{13}C e de ^{29}Si

Nesta seção descreveremos as principais características encontradas na EAR-RMN no estado sólido para as duas espécies nucleares utilizadas como sondas de modificações químico-físico-estruturais nos materiais investigados neste trabalho: ^{13}C e ^{29}Si .

2.5.1) RMN de ^{13}C

O ^{13}C é um núcleo com spin 1/2 e abundância natural de 1,1 %; os deslocamentos químicos de ^{13}C são em geral referidos à linha de ressonância do tetrametilsilano (TMS), e se estendem por uma faixa de aproximadamente 200 ppm para a região de altas frequências. Como descrito anteriormente, a principal contribuição para os deslocamentos químicos de ^{13}C , assim como para outros núcleos com número atômico mais alto, provém do termo paramagnético σ_{CC}^p na Equação 2.25, permitindo a diferenciação entre átomos de carbono

Como o ^{13}C é um núcleo raro e não quadrupolar, as duas principais interações anisotrópicas que aparecem em RMN de sólidos (para substâncias diamagnéticas e não condutoras) são a interação dipolar heteronuclear (principalmente com prótons) e a anisotropia de deslocamento químico (o efeito do acoplamento escalar J é normalmente obscurecido por essas interações). A interação dipolar é, nos casos favoráveis, removida por desacoplamento de prótons combinado com MAS (o mesmo vale para o acoplamento J); a anisotropia de deslocamento químico pode ser bastante grande no caso de compostos aromáticos, tipicamente em torno de 100 ppm, situação em que é comum a presença de bandas laterais, em particular quando são usados altos campos magnéticos [96]. Quando o núcleo ^{13}C encontra-se em um grupo químico interagindo com núcleos quadrupolares (tais como ^{35}Cl ou ^{14}N), surgem efeitos não removidos por MAS, como descrito na Seção 2.3, devido à interação dipolar entre o ^{13}C e o núcleo quadrupolar [76,82].

Também devido ao fato de ser um núcleo raro e não quadrupolar, os valores de T_1 para os núcleos ^{13}C tendem a ser grandes em materiais sólidos, principalmente para os núcleos sem ligação direta com átomos de hidrogênio, como aqueles pertencentes a átomos de carbono quaternários [23,69]. Essa relaxação spin-rede ineficiente para alguns grupos, aliada à baixa sensibilidade dos núcleos ^{13}C , fazem da técnica CP (utilizada em conjunção com DEC e MAS) a abordagem experimental mais utilizada para a análise de materiais orgânicos sólidos [21,96]. Entretanto, para materiais carbonosos como carvões, turfas e coques, o emprego dessa técnica tem sido alvo de sérios questionamentos, principalmente no que diz respeito à realização de análises quantitativas, como a determinação da aromaticidade [25,98].

São três os principais problemas envolvidos com a quantificação de grupos químicos em materiais carbonosos utilizando a RMN de ^{13}C com CP [98]: a variação na eficiência da transferência de magnetização dos prótons para os núcleos ^{13}C para diferentes grupos químicos no material (estima-se que apenas núcleos em átomos de carbono distantes de átomos de hidrogênio por aproximadamente duas ou três ligações químicas sejam efetivamente polarizados [99]); a existência de átomos de carbono insensíveis ao processo de CP devido à proximidade de centros paramagnéticos, que leva ao encurtamento excessivo no parâmetro T_{1p} dos prótons; e a perda de intensidade e distorção nas áreas das linhas de ressonâncias (em especial as aromáticas) devidas às bandas laterais. Os dois primeiros problemas são específicos da técnica CP, enquanto que o terceiro é comum aos processos de CP ou de DP. Não há soluções gerais para esses problemas, mas há procedimentos para tentar contorná-los, ainda que parcialmente, tais como a utilização de campos magnéticos com

Capítulo 4 em conexão com a apresentação de nossos resultados. Solum et al. investigaram as modificações químicas ocorridas durante a carbonização de uma espécie de madeira (carvalho branco) em função da TTT, numa análise que em muitos aspectos se assemelha à que aqui desenvolvemos para as biomassas, dada a similaridade na composição química desses materiais; entretanto, tal estudo foi restrito a TTTs até 500 °C e todos os espectros foram obtidos com a técnica CP [9]. Eckert et al. aplicaram a EAR-RMN de ^{13}C ao estudo da decomposição térmica de alguns polímeros, inclusive com caracterização das interessantes propriedades eletroquímicas dos materiais assim obtidos [27,28]. As modificações químico-físico-estruturais decorrentes da carbonização em piches, coques e carvões minerais também têm sido investigadas através dessa técnica, inclusive com aplicação de um método recente de aquisição de espectros de RMN de ^{13}C *in situ* durante a realização dos tratamentos térmicos [103,104].

2.5.1) RMN de ^{29}Si

O ^{29}Si é também um núcleo com spin 1/2 que apresenta baixa abundância natural (4,7%). Os deslocamentos químicos de ^{29}Si são em geral referidos à linha de ressonância do TMS [67,69]; na Tabela 2.2 são mostradas as posições em que ocorrem as ressonâncias para os principais ambientes químicos relacionados ao núcleo ^{29}Si [69,72,105-107]. Merece especial destaque a faixa de deslocamentos químicos (aproximadamente entre -60 e -120 ppm) associada a átomos de silício em grupos silicatos, usualmente denominados de *unidades Q* [21,69]. Nesses grupos, cada átomo de silício encontra-se envolvido em arranjo tetraédrico por quatro átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação; o deslocamento químico associado a tais grupos é particularmente sensível à natureza dos átomos que tomam parte da ligação química com esses átomos de oxigênio na segunda esfera de coordenação. Assim, um aumento na condensação a partir do tetraedro simples (unidades Q^0 , correspondendo aos monossilicatos) para o tetraedro duplo (unidades Q^1 , correspondendo aos dissilicatos), para as estruturas em cadeia (unidades Q^2) e estruturas cíclicas em camadas (unidades Q^3) e finalmente para estruturas tridimensionais (unidades Q^4) leva a desvios sucessivos (da ordem de 10 ppm) para valores mais baixos da frequência de ressonância (os números em sobrescrito indicam o número de ligações do tipo siloxano Si - O - Si que caracterizam as unidades Q) [21,69]. É possível desse modo a identificação estrutural dos diversos arranjos associados ao silício, em particular com a diferenciação de grupos terminais

da pirólise de precursores orgânicos contendo silício ou misturados com fontes de silício [64,106,111,112]. Em particular, Hamdan et al. empregaram recentemente essa técnica para o estudo da sílica presente em amostras de casca de arroz com vistas à preparação de zeólitas [114]. Essa investigação foi restrita contudo à análise da sílica presente na parte inorgânica do material após queima na presença de oxigênio, de maneira que a interação do silício com a parte orgânica e as possíveis modificações sofridas pelas espécies contendo silício ao longo do processo de carbonização do material (assuntos que serão amplamente discutidos no Capítulo 5) não foram contempladas nesse trabalho.

hemicelulose e outros, como substâncias pécicas) costumam ser reunidos sob o termo holocelulose [116].

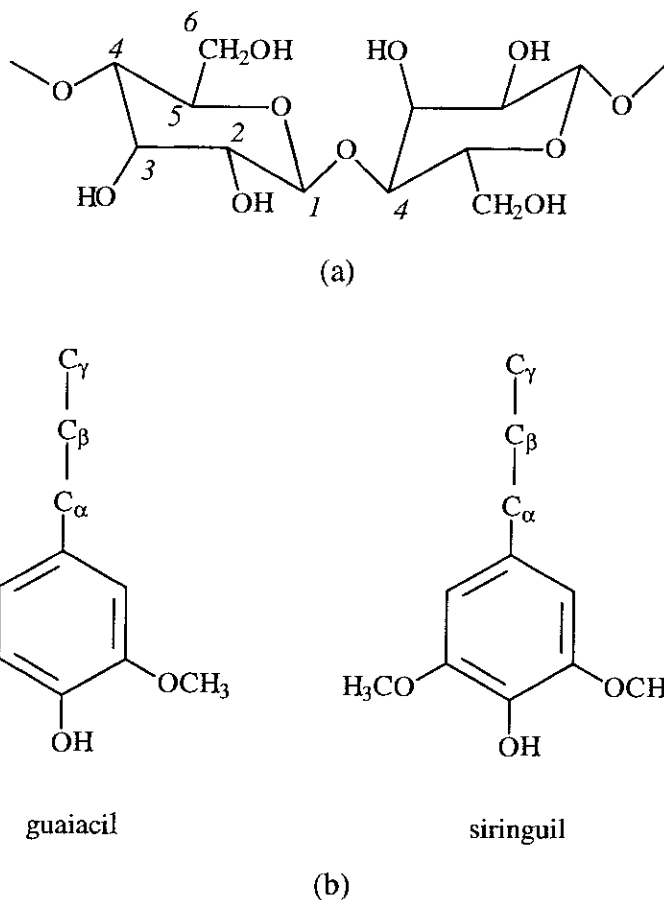


Figura 3.1: Unidades repetitivas fundamentais (a) da celulose e (b) da lignina.

A lignina possui natureza química bem distinta dos carboidratos, sendo caracterizada por uma estrutura largamente aromática; é o constituinte essencialmente presente nas madeiras, responsável em grande parte pela dureza que lhes é característica [115]. A lignina consiste em um polímero tridimensional formado a partir da condensação de unidades do tipo fenil-propano, com crescimento aleatório em direção a uma macromolécula com diferentes tipos de ligações entre os monômeros. As duas principais unidades repetitivas na estrutura da lignina – denominadas guaiacil e siringuil – estão representadas na Figura 3.1b; uma das principais características da lignina é o elevado grau de ligações cruzadas entre os monômeros, ligações estas que podem ser estabelecidas entre os anéis aromáticos ou através das cadeias alifáticas laterais [115,118].

por apresentar um alto teor de umidade *in natura* e por constituir uma excelente matéria-prima energética. A partir de avaliações feitas na década de 80, estima-se que o Brasil possua de 3 a 4 bilhões de m³ de turfa *in situ*, espalhados por aproximadamente 500 turfeiras de diferentes tamanhos e localizadas em várias partes do território nacional [16]. As reservas de turfa no Espírito Santo correspondem a aproximadamente 20 % das reservas nacionais, o que significa um importante potencial energético para o Estado [123].

Em se tratando de um material heterogêneo formado a partir de resíduos de origens variadas, a composição química da turfa é em geral complexa e um grande número de compostos químicos podem nela ser encontrados. Normalmente podem ser identificados os mesmos componentes típicos de biomassas (principalmente celulose, hemicelulose e lignina), embora as reações envolvidas nos processos biológicos de formação da turfa levem a modificações na estrutura e distribuição desses componentes. É comum por exemplo a ocorrência em amostras de turfa de compostos carboxílicos e de cadeias alifáticas, associados às reações de decomposição da estrutura química dos resíduos vegetais [21,124]. A turfa apresenta em geral uma alta concentração de matéria mineral, com a presença de compostos de silício, ferro e outros elementos [16].

Foram utilizadas neste trabalho amostras de turfa coletadas na *turfeira gigante do baixo rio Doce e arredores*, localizada próximo aos municípios de São Mateus e Linhares, no norte do Espírito Santo [16]. A amostra natural seca apresentou uma composição com aproximadamente 35 % de carbono fixo, 57 % de materiais voláteis e 8 % de cinzas (concentrações em massa) [125]. Através dos métodos de DRX, de MEV e de espectroscopia Mössbauer (a serem descritos posteriormente) foram identificadas as presenças de silício (principalmente na forma de quartzo), cálcio, enxofre e ferro na fase mineral do material. Maiores detalhes a respeito das propriedades físicas e químicas das amostras de turfa natural e carbonizadas aqui utilizadas estão reportados na referência 125.

3.1.3) PVC

O PVC é um dos polímeros mais conhecidos e estudados, possuindo inúmeras aplicações industriais e comerciais; sua produção cresce de ano a ano no Brasil, tendo atingido a marca de 600 mil toneladas em 1994 [18]. Sua inclusão entre os precursores investigados neste trabalho deve-se à sua bem estabelecida propriedade de originar um material carbonoso que passa por uma mesofase em temperaturas em torno de 400 °C e pode

(diferentes taxas de aquecimento e/ou tempos de residência), as quais serão oportunamente descritas quando da discussão a respeito da influência dessas condições nas características do material produzido (ver Capítulo 5).

Todos esses tratamentos foram realizados nas dependências do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES. O forno para tratamentos até 1000 °C foi projetado e construído pela equipe do LMC; os sistemas de controle do fornecimento de potência e de monitoramento da temperatura de ambos os fornos foram desenvolvidos no LMC, com placa de comunicação e controle desenvolvida pelo Dr. Alfredo G. Cunha e programas de controle (em linguagem C) desenvolvidos pelo autor e pelos Drs. Alfredo G. Cunha e Marcos T. D. Orlando. A temperatura do forno para tratamentos até 1000 °C foi medida com uso de um termopar tipo K (cromel/alumel), enquanto que no caso do forno para tratamentos até 1450 °C foi usado um termopar tipo S (Pt/Pt 10 % Rh). Nos sistemas de controle dos dois fornos foi aplicada uma correção devida à temperatura da junção de referência (assumida igual a 25 °C para o cálculo da conversão tensão/temperatura), utilizando a medida da tensão através de um diodo colocado junto a ela. Para ambos os fornos foi levantado o perfil de variação da temperatura ao longo dos tubos, de maneira que a posição da amostra fosse otimizada. Também foram realizados ensaios para avaliar a diferença entre a temperatura nominal (medida durante os tratamentos pelo termopar fora do tubo) e a temperatura na posição da amostra (medida nos testes com um termopar dentro do tubo). Foi encontrado um desvio em torno de 50 a 60 °C (dependendo da temperatura final e do tempo de residência) para o caso do forno para tratamentos até 1450 °C (sendo a temperatura interna ao tubo de alumina mais alta) e um desvio desprezível para o forno para tratamentos até 1000 °C. Assim, a temperatura final foi ajustada para 50 °C abaixo da TTT no primeiro caso (daí a possibilidade de preparação de amostras com TTTs até 1450 °C) e para um valor igual à TTT desejada no segundo. Na Figura 3.2 é mostrado um exemplo de um ensaio desse tipo, efetuado no forno para tratamentos até 1450 °C, onde pode ser verificada a magnitude do desvio acima referido, bem como pode ser observada a viabilidade do programa de controle para a execução de tratamentos com rampas múltiplas. (Esses testes foram efetuados sempre em temperaturas até no máximo 1100 °C porque foi usado um termopar tipo K para o monitoramento da temperatura interna.) As temperaturas finais foram mantidas constantes com oscilações de no máximo 5 °C para temperaturas até 1000 °C e no máximo 10 °C para temperaturas até 1450 °C.

amostra de grafite para comparação em medidas de RMN de ^{13}C e de magnetização; essa amostra foi obtida na forma de pó (partículas com diâmetro máximo de $75\ \mu\text{m}$) a partir de eletrodos de grafite de alta pureza (99,999 %).

Foram empregadas neste estudo algumas amostras de EB resultantes de uma preparação realizada pelo Dr. Francisco G. Emmerich em um trabalho anterior [15]. Os detalhes a respeito da preparação dessas amostras encontram-se na referência citada; foi empregada uma taxa de aquecimento igual àquela por nós utilizada ($2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$), mas com variados tempos de residência, os quais serão mencionados sempre que oportuno. O interesse no uso de tais amostras diz respeito particularmente à possibilidade de realização de medidas de caracterização com amostras com TTTs até $2200\ ^\circ\text{C}$, preparadas em forno de grafite (taxa de aquecimento de $60\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, tempo de residência de 5 min) após pré-tratamento em $1000\ ^\circ\text{C}$ [15].

3.3) Técnicas experimentais de caracterização

3.3.1) EAR-RMN

Os espectros de RMN de ^{13}C foram registrados à temperatura ambiente com duas intensidades de campo magnético: 2,0 ou 9,4 T; já os espectros de RMN de ^{29}Si foram sempre registrados à temperatura ambiente com o campo de 9,4 T. Todas essas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por RMN, no Instituto de Física de São Carlos (SP), da USP.

Para a aquisição dos espectros de RMN de ^{13}C no campo de 2,0 T foi utilizado um sistema de transmissão e detecção Tecmag-Libra e uma sonda de ressonância dupla e MAS da Doty. O campo magnético foi gerado por um magneto supercondutor da Oxford Instruments, com sistema de bobinas auxiliares para correção de inomogeneidades [76]. As frequências utilizadas para realização dessas medidas foram iguais a 21,390 MHz para ^{13}C e a 85,058 MHz para ^1H (nos casos de ressonância dupla). Todos os experimentos foram realizados com MAS, sendo a frequência de rotação em torno de 3,0 a 3,3 kHz. A rotação da amostra foi conseguida com uso de um rotor sustentado por mancal aerostático e equipado com aletas, impulsionadas por ar comprimido ou nitrogênio injetados sob alta pressão. As amostras foram vigorosamente empacotadas dentro dos rotores (volumes de 250 ou 350 μl), de modo a permitir uma boa acomodação para as rotações em altas frequências. Foram

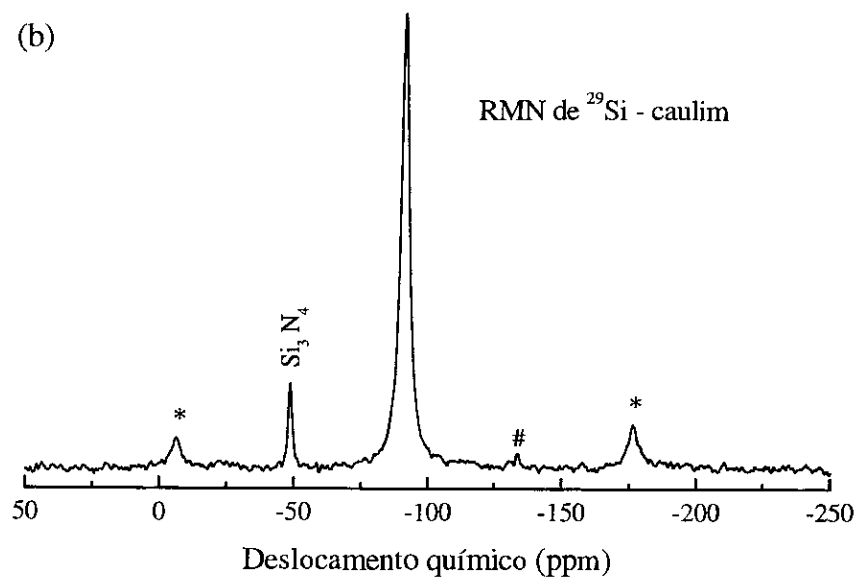
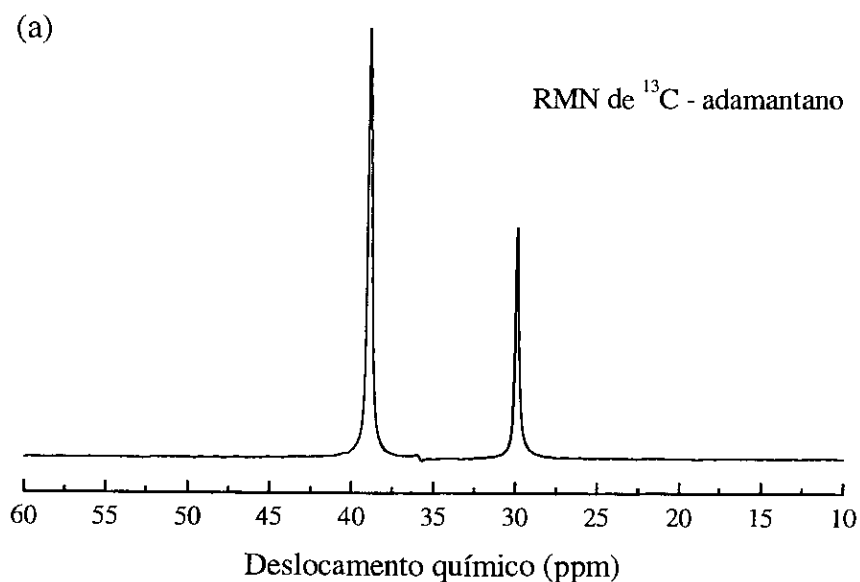


Figura 3.3: (a) Espectro de RMN de ^{13}C para o adamantano. (b) Espectro de RMN de ^{29}Si para o caulim. O sinal próximo a -49 ppm no espectro do item (b) corresponde ao nitreto de silício que constitui o material do rotor; os símbolos * e # referem-se às bandas laterais associadas respectivamente às ressonâncias do caulim e do nitreto de silício.

Tabela 3.1: Alguns parâmetros experimentais utilizados na RMN de ^{13}C .

	ν_{C} (MHz)	ν_{H} (MHz)	$\pi/2$ (μs)	t_{ct} (ms)	t_{rep} (s)	N_{FIDs}
^{13}C CP/MAS	100	400	3,5	1,0	1,5	2000
^{13}C DP/MAS	100	400	3,7	-	10,0	200
^{13}C CP/MAS	21	85	5,0	1,0	1,5	20000
^{13}C DP/MAS	21	85	4,8	-	5,0	8000

Tabela 3.2: Alguns parâmetros experimentais utilizados na RMN de ^{29}Si .

	ν_{Si} (MHz)	ν_{H} (MHz)	$\pi/2$ (μs)	t_{ct} (ms)	t_{rep} (s)	N_{FIDs}
^{29}Si CP/MAS	79	400	3,3	0,5 - 15,0	1,0	5000
^{29}Si DP/MAS	79	400	3,8	-	10,0	2000

ν = freqüências de ressonância para os núcleos ^{13}C , ^1H ou ^{29}Si .

$\pi/2$ = duração do pulso $\pi/2$ de RF, aplicado com freqüência ν_{C} ou ν_{Si} para medidas com DP e ν_{H} para medidas com CP.

t_{ct} = tempo de contato, nos experimentos com CP.

t_{rep} = tempo repetição.

N_{FIDs} = número total de FIDs acumulados por espectro (valores típicos).

Os FIDs foram normalmente registrados com 2048 ou 4096 pontos e com um tempo de amostragem em torno de 10 μs . Antes da obtenção da TF (pelo método de *transformada de Fourier rápida* [69]), os FIDs foram computacionalmente manipulados com o objetivo de melhorar a qualidade dos espectros finais. Foram utilizados os procedimentos de correção da linha de base, preenchimento com zeros (acrescentados ao final do FID, dobrando ou quadruplicando o número de pontos a serem utilizados na TF), deslocamentos para a esquerda (eliminando o começo do FID) e convolução com função exponencial decrescente (para aumentar a relação S/R a partir da atenuação dos ruídos na parte final do FID) [69]. Este último procedimento é caracterizado pela constante C com dimensão de freqüência envolvida na função exponencial ($\propto e^{-Ct}$), a qual foi escolhida para cada caso de modo a proporcionar um aumento de sensibilidade sem introduzir um alargamento pronunciado no espectro (a convolução implica sempre em um alargamento lorentziano adicional determinado por C).

quadrupolar e campo magnético hiperfino) e das áreas relativas a cada subespectro, foi efetuado com auxílio do programa computacional denominado "Normos Mössbauer Fit Program", versão de 1992.

3.3.4) *Medidas de magnetização*

As medidas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras com características ferromagnéticas (amostras de turfa) foram efetuadas num magnetômetro de amostra vibrante (MAV), pertencente ao Laboratório de Magnetismo do CBPF, com a colaboração do MSc. Flavio Garcia. Tais medidas foram realizadas num equipamento fabricado pela Princeton Applied Research (modelo 155), com campo magnético variando até 13 kOe, sendo empregadas amostras com aproximadamente 10 - 20 mg de massa.

Para as medidas com variação de temperatura e/ou envolvendo amostras com fraco sinal magnético (predominantemente diamagnéticas, como as amostras de EB), foi utilizado um magnetômetro SQUID ("superconductor quantum interference device") modelo MPMS, da Quantum Design. Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Medidas do CBPF, com colaboração do Dr. Geraldo R. C. Cernicchiaro. As medidas envolvendo variação de temperatura foram realizadas entre 10 e 300 K para as amostras de EB (com campo aplicado de 20 kOe) e entre 5 e 300 K para as amostras de turfa (com campo aplicado de 100 Oe). As medidas com variação de campo para as amostras de EB foram realizadas à temperatura ambiente (amostras com massas em torno de 30 mg), com intensidade do campo magnético aplicado variando até 20 kOe. Algumas amostras de turfa (com massas em torno de 10 mg) foram também caracterizadas por medidas no SQUID com variação de campo (até 50 kOe) em diferentes temperaturas (5, 50 e 300 K).

3.3.5) *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico Cambridge LEICA S440I, equipado com link Oxford para microanálise, pertencente à Companhia Siderúrgica de Tubarão (em Vitória, ES). As amostras foram diretamente colocadas em uma base de cobre, sendo a aquisição das imagens propiciada pelo caráter eletricamente condutor das amostras carbonizadas (foram empregadas amostras de CA tratadas em 900 e 1450 °C). Foi utilizada a técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) para a obtenção de

CAPÍTULO 4

O processo de carbonização dos precursores selecionados

4.1) Análise da perda de massa durante a carbonização

Como etapa prévia no estudo da carbonização dos quatro precursores apresentados no capítulo anterior, mostramos na Figura 4.1 a variação da massa residual das amostras carbonizadas em função da TTT. A massa residual está expressa em valores percentuais calculados em relação à massa de cada amostra natural seca; esse parâmetro é portanto equivalente ao rendimento em massa da carbonização.

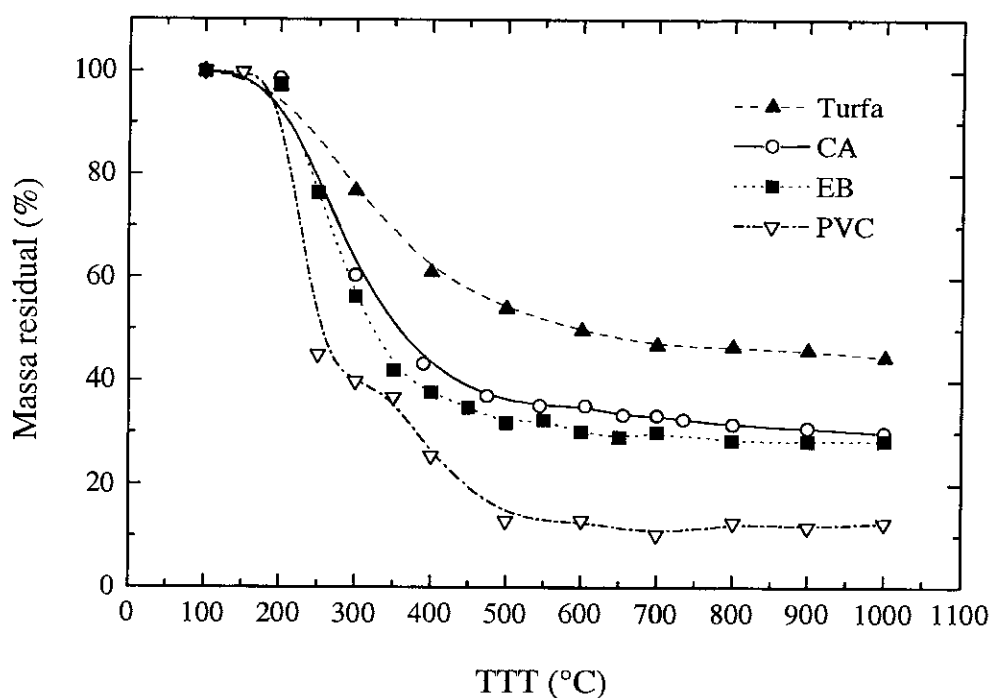


Figura 4.1: Variação da massa residual em função da TTT para os diversos precursores estudados.

massa de aproximadamente 55 %. Esse estágio pode ser identificado com a liberação de HCl (ainda parcial para a TTT de 250 °C) a partir da estrutura do PVC, o qual responde por uma fração de 58 % da massa do monômero. Após a liberação de HCl e também de alguns hidrocarbonetos leves, a estrutura do resíduo sólido passa a ser constituída por hidrocarbonetos intermediários; é a decomposição desses compostos intermediários que resulta na nova perda de massa entre 350 e 500 °C. Após essa TTT pouca variação é observada, e a massa residual estabiliza num valor em torno de 12 %, o que é indicativo de um baixo rendimento em massa da carbonização e é coerente com o baixo teor de cinzas do polímero comercial [6,129,132].

4.2) Espectros de RMN de ^{13}C para as amostras naturais

Na Figura 4.2 são mostrados os espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos à frequência de 100 MHz para as amostras naturais de CA, EB, turfa e PVC. Os picos de ressonância observados para as amostras de CA e de EB podem de uma maneira geral ser identificados com as ressonâncias esperadas para os seus três constituintes principais, como descrito no Capítulo 3: lignina, celulose e hemicelulose. Os picos mais pronunciados são devidos à celulose: C-1 em 105,8 ppm; C-2, C-3 e C-5 em 73,2 e 75,5 ppm; C-4 em 84,4 e 89,3 ppm; C-6 em 63,5 e 65,0 ppm; a numeração utilizada em tal assinalamento refere-se ao esquema para a unidade repetitiva fundamental da celulose mostrado na Figura 3.1a [9,117]. O desdobramento das linhas de ressonância devidas a C-4 e C-6 (este último verificado apenas para a amostra de CA) é atribuído à ocorrência de regiões cristalinas e amorfas na estrutura da celulose: os picos em 89,3 e 65,0 ppm estão associados à parte cristalina (normalmente no interior das fibras celulósicas) e aqueles em 84,4 and 63,5 à parte amorfa (na superfície das fibras) [117,133]. As ressonâncias devidas à hemicelulose aparecem em grande parte superpostas aos picos da celulose, devido à natureza quimicamente semelhante desses dois carboidratos. Normalmente essas ressonâncias são mais largas e têm posições ligeiramente deslocadas em relação às da celulose, de maneira que sua presença leva a um alargamento dos picos observados para a biomassa [117]. Além disso, os dois picos bem definidos em 21,8 (grupo metil) e 174,3 ppm (grupo carboxil) são típicos de grupos acetatos presentes nas unidades de hemicelulose [21,117]. As ressonâncias correspondentes à lignina podem ser identificadas em 56,8 ppm, associadas a grupos metoxil, e entre 115 and 150 ppm associadas aos átomos de carbono tomando parte de anéis aromáticos (ver o esquema representativo das unidades químicas constitutivas da lignina, na Figura 3.1b) [21,117]. Os

A análise do espectro correspondente à amostra de turfa (Figura 4.2c) pode ser conduzida de maneira similar. Como a turfa é essencialmente constituída de resíduos vegetais em decomposição, é razoável que encontremos nesse espectro muitas das linhas associadas à celulose, hemicelulose e lignina. Assim, o pico em 56 ppm (grupo metoxil) e as linhas largas em torno de 130 e 150 ppm (átomos de carbono aromáticos não oxigenados e oxigenados, respectivamente) são originados da lignina; os picos em 74 e 105 ppm, bem como os fracos sinais em torno de 64 e 85 ppm, indicam a presença dos carboidratos. Os pronunciados picos em 171 e 210 ppm são respectivamente associados a grupos carboxil e carbonil, e sugerem a ocorrência de um certo grau de oxidação no material natural. A existência de uma forte e larga ressonância entre 5 e 40 ppm, com pico em torno de 30 ppm, demonstra a presença de cadeias do tipo polimetileno e pode estar associada à ocorrência de ácidos húmicos [21]. É interessante observar que as linhas de ressonância presentes no espectro correspondente à turfa apresentam-se mais alargadas e menos definidas que nos casos das amostras de CA e de EB, o que obviamente está relacionado ao caráter parcialmente degradado dos componentes da turfa. Entretanto, a presença de alguns picos bem resolvidos, como os assinalados acima, indica que há ainda elementos identificados com os resíduos vegetais que deram origem ao material. Num estágio mais avançado de decomposição, caso dos lignitos e carvões minerais, por exemplo, observa-se um espectro com resolução ainda menor do que o aqui apresentado, sendo normalmente identificadas apenas linhas largas de ressonância associadas aos grupos químicos típicos desses materiais [21,134]. Cumpre por fim ressaltar o alto teor de lignina da amostra de turfa aqui estudada, o que pode ser observado a partir da apreciável intensidade relativa de região entre 108 e 140 ppm no espectro da Figura 4.2c. Esse fato, que será notado com maior evidência no espectro obtido em 21 MHz (ver seção 4.6), está diretamente ligado ao alto rendimento em massa obtido na carbonização da turfa, como citado na seção anterior.

Na Figura 4.2d é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C obtido para a amostra de PVC natural. As ressonâncias observadas podem ser prontamente identificadas com a estrutura química do monômero, descrita no Capítulo 3: os picos em 58,5 e 47,6 ppm correspondem respectivamente aos grupos CHCl e CH_2 [18,135]. Normalmente, a ressonância associada aos átomos de carbono ligados ou próximos a átomos de cloro apresenta uma elevada largura de linha, causada pela interação dipolar entre os núcleos ^{13}C e os núcleos quadrupolares ^{35}Cl e ^{37}Cl , a qual possui termos que não podem ser totalmente removidos através da técnica MAS, como brevemente descrito no Capítulo 2 [82,135]. Esse efeito, aliado a um possivelmente incompleto desacoplamento dos prótons (principalmente para o grupo

polimetileno, e o desenvolvimento de um fraco, mas perceptível, sinal em torno de 208 ppm, identificado com grupos do tipo cetona [9,21].

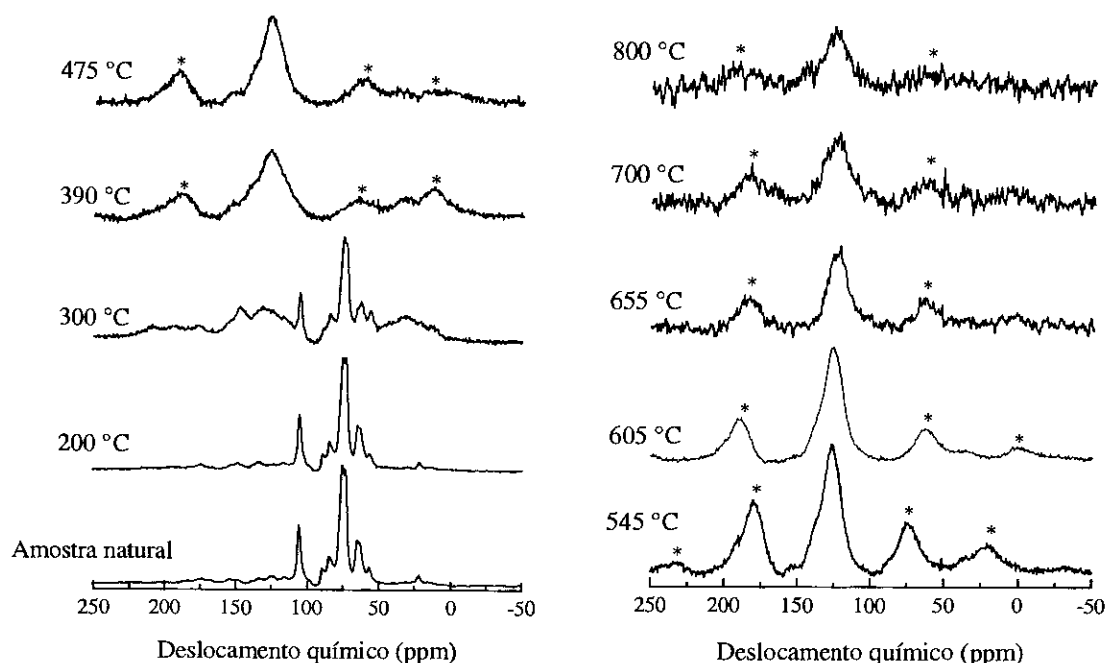


Figura 4.3: Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos em 100 MHz para as amostras de CA carbonizadas em diversas TTTs, comparados com o espectro correspondente à amostra natural. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais.

Para TTTs mais altas, podemos observar o progressivo desenvolvimento de uma linha de ressonância aromática bem definida, centrada próximo a 125 ppm, o que ocorre simultaneamente à diminuição dos sinais referentes aos átomos de carbono aromáticos oxigenados (sinal largo em torno de 150 ppm) e a grupos alifáticos (em torno de 30 ppm). A partir da TTT de 390 °C, um notável conjunto de bandas laterais pode ser claramente observado, superpondo-se às residuais ressonâncias devidas a grupos alifáticos; a ocorrência dessas bandas (identificadas com asteriscos na Figura 4.3) indica a existência de uma elevada anisotropia de deslocamento químico, típica de compostos aromáticos [69]. Para TTT = 605 °C encontramos o espectro com a melhor relação S/R, o que indica uma boa organização química do material (reduzindo a dispersão de deslocamentos químicos isotrópicos e portanto a largura da linha de ressonância) e uma notável eficiência do processo

estudado. A detecção de átomos de carbono em ambientes bem menos restritos torna, como descrevemos no Capítulo 2, a técnica DP atraente. O problema envolvido é a utilização de tempos de repetição mais elevados do que no caso da técnica CP. Além disso, como podemos observar na Figura 4.4, a elevada anisotropia de deslocamento químico presente nas medidas com o campo de 9,4 T (100 MHz) origina bandas laterais bastante intensas, para a frequência de rotação em torno de 5 a 6 kHz, tornando o espectro pouco resolvido. Assim, para a aplicação da técnica DP passamos a discutir apenas as medidas realizadas com campo magnético de 2,0 T (21 MHz).

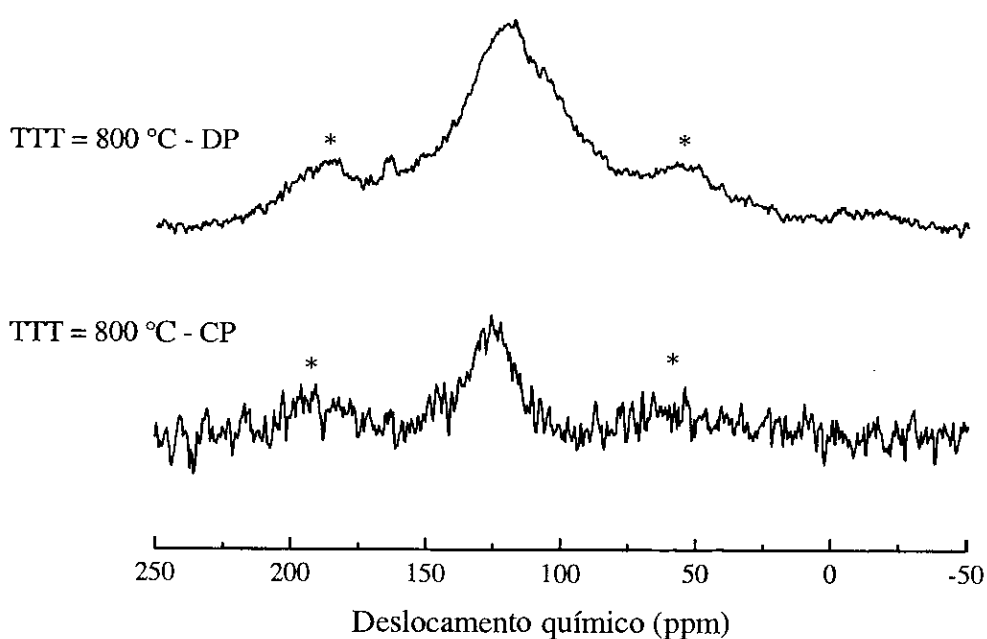


Figura 4.4: Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C obtidos em 100 MHz para as amostras de CA com TTT = 800 °C, adquiridos com CP e com DP. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais.

A Figura 4.5 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C obtidos com DP/MAS em 21 MHz para as amostras de CA carbonizadas a partir da TTT de 700 °C. Todos os espectros são constituídos por apenas uma linha de ressonância associada aos átomos de carbono organizados em planos aromáticos; essa linha encontra-se localizada próximo a 125 ppm, em concordância com os resultados obtidos com CP em 100 MHz. Ressonâncias residuais devidas a grupos alifáticos podem estar presentes misturadas ao ruído de fundo, mas isso não

conseguida sem problemas. Por outro lado, o aumento na TTT implica numa melhora na organização estrutural no material, não sendo coerente com um aumento na dispersão de deslocamentos químicos isotrópicos que poderia explicar o alargamento observado. Como veremos, esse alargamento e o deslocamento do máximo de ressonância para frequências menores com o aumento na TTT constituem uma tendência geral para a carbonização de precursores orgânicos, e encontra explicação nos aspectos físicos e estruturais envolvidos no processo de carbonização secundária.

4.3.2) Aspectos químicos envolvidos na pirólise da CA

A pirólise da CA é governada pelas reações de decomposição e despolimerização dos seus principais constituintes celulose, hemicelulose e lignina [136,137]. A estrutura da celulose é degradada em temperaturas entre 240 e 400 °C, através da perda de moléculas de água e da ruptura da ligação glicosídica entre suas unidades básicas (ver descrição no Capítulo 3, especialmente a Figura 3.1a), enquanto que a aromatização ocorre subsequente em temperaturas mais altas [6,138]. Os grupo químicos da hemicelulose são termicamente mais reativos, sendo pirolisados entre 200 e 260 °C [139]. A lignina é o mais estável componente, sendo degradada entre 280 e 500 °C e dando origem a grande quantidade de compostos aromáticos [137,139].

A análise dos resultados de perda de massa (Figura 4.1) e dos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em 100 MHz (Figura 4.3) para as amostras de CA carbonizadas permitem um exame detalhado dessas modificações químicas. A forte perda de massa entre as TTTs de 200 e 390 °C coincide com o desaparecimento das ressonâncias devidas aos carboidratos e com o surgimento das linhas largas próximas a 130 ppm (estruturas aromáticas) e a 31 ppm (cadeias alifáticas). O mecanismo proposto por Tang e Bacon para a decomposição térmica da celulose, baseado em resultados de espectroscopia no infravermelho [138], explica também a presença de espécies oxigenadas na estrutura das amostras carbonizadas nessa faixa de temperaturas, como demonstrado pelas ressonâncias em 148 e 208 ppm (átomos de carbono oxigenados e grupos cetona, respectivamente). A progressiva diminuição na intensidade das ressonâncias associadas a grupos alifáticos e a aromatização das amostras com TTT superior a 300 °C estão de acordo com a contínua diminuição nos valores da massa residual até sua estabilização em temperaturas acima de aproximadamente 500 °C, onde, como observado nos espectros de RMN de ^{13}C , o arranjo dos átomos de carbono em planos aromáticos é claramente definido.

Acima de 250 °C, as ressonâncias associadas aos grupos aromáticos tornam-se mais estreitas, ocorrendo um nítido desdobramento em dois picos em 141 e 127 ppm para a TTT de 400 °C. Como discutiremos mais adiante, esses picos indicam a existência de átomos de carbono aromáticos em sítios quimicamente não equivalentes. A banda de ressonância alifática ainda está presente nesse espectro, embora com intensidade relativa progressivamente reduzida com o aumento da TTT. Por outro lado, nenhum sinal devido a átomos de carbono ligados ao cloro pode ser observado já na TTT de 300 °C. A partir de 500 °C verifica-se uma acentuada diminuição na intensidade da linha próxima a 140 ppm e um quase completo desaparecimento da banda associada aos grupos alifáticos. Na amostra com TTT = 600 °C, o espectro é inteiramente dominado pela ressonância associada aos conjugados aromáticos, agora com um deslocamento químico isotrópico de 127 ppm e com um "ombro" em 138 ppm; o processo de CP é realizado com sucesso nessa amostra, levando a uma boa relação S/R. Para TTTs maiores, entretanto, os mesmos problemas discutidos para as amostras de CA provocam a deterioração na qualidade do sinal. Em particular, o efeito do aumento na condutividade elétrica é mais pronunciado no caso das amostras de PVC, o que é entendido com base na mais fácil evolução estrutural que ocorre nesse material em virtude do seu caráter grafitizável [40]. Na Figura 4.7 estão mostrados comparativamente os espectros obtidos com CP e DP em 100 MHz para a amostra de PVC com TTT = 700 °C. Como pode ser observado, o sinal obtido com CP é mais fraco; contudo, ambos os espectros apresentam baixa relação S/R e elevada intensidade associada às bandas laterais, problemas que podem ser em parte contornados com a realização de medidas em 21 MHz.

A Figura 4.8 mostra os espectros adquiridos com DP/MAS à frequência de 21 MHz. O caráter aromático das amostras é claramente identificado, com a linha de ressonância apresentando um deslocamento químico isotrópico em torno de 128 ppm para a TTT de 600 °C. Com o aumento na TTT, a ressonância torna-se mais larga e o deslocamento químico isotrópico decresce, de maneira análoga ao verificado para as amostras de CA.

polimérica original e a formação de grupos alifáticos e aromáticos (linhas largas em torno de 130 e 43 ppm, respectivamente, para a amostra com TTT = 250 °C).

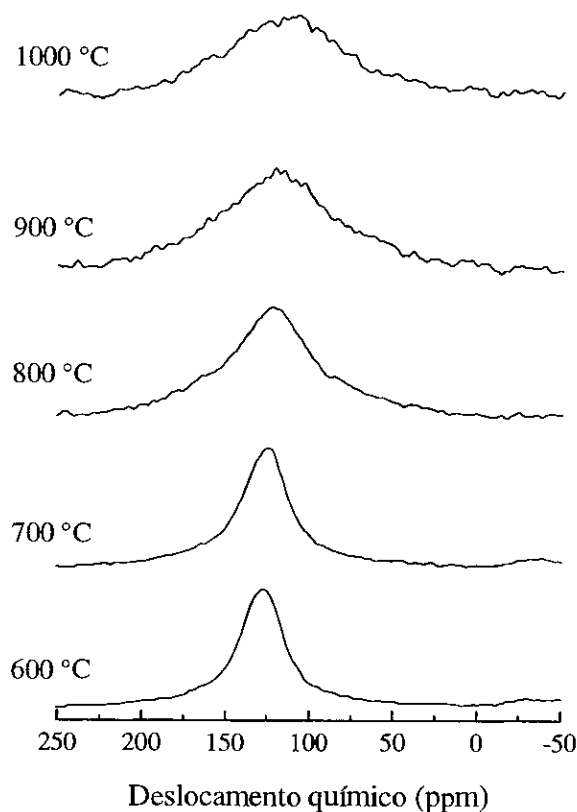


Figura 4.8: Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de PVC carbonizadas em diversas TTTs.

O espectro correspondente à amostra com TTT = 400 °C na Figura 4.6 indica a existência de um hidrocarboneto intermediário formado por anéis aromáticos conjugados conectados por cadeias alifáticas, como proposto por Otani para o que ele denominou de "molécula de piche de PVC" [126]; essa estrutura está ilustrada na Figura 4.9, onde podem ser observados com clareza os grupos químicos responsáveis pelas linhas de ressonância previamente assinaladas. Em especial, o desdobramento da ressonância associada aos grupos aromáticos, observada nas amostras com TTTs de 350 a 500 °C, pode ser explicado com base na existência de átomos de carbono quimicamente não equivalentes na estrutura desse intermediário. Assim, a linha em 141 ppm pode ser associada a átomos de carbono aromáticos ligados a cadeias alifáticas laterais (alquil-substituídos), como indicado na Tabela 2.1 [8,21];

700 °C, indicando que uma modificação no ambiente químico dos átomos de carbono aromáticos ocorre em torno dessa temperatura para as amostras de PVC, ligada à perda de grupos hidrogenados, fato esse que produz uma importante influência nas características físico-químicas das amostras carbonizadas.

4.4.3) Comparações entre os resultados obtidos para as amostras de CA e de PVC

A comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C obtidos com CP e DP para as amostras de CA e de PVC carbonizadas permite a observação de algumas peculiaridades a respeito do mecanismo de carbonização desses materiais. De acordo com o esquema de classificação descrito no Capítulo 1, o material carbonoso obtido a partir da pirólise do PVC é do tipo grafitizável, enquanto que aquele derivado da CA é do tipo não-grafitizável, como aliás o são em geral os materiais originados da decomposição térmica de biomassas [6,126]. O aspecto macroscópico dessas amostras carbonizadas é totalmente distinto: o PVC funde em torno de 300 °C, passa por um estado de mesofase e dá origem a um material do tipo piche em torno de 400 °C [126]; por outro lado a CA dá origem a um material duro, com alto teor de sílica em sua composição, e jamais passa por uma fase líquida durante a carbonização. Entretanto, como pode ser observado nas Figuras 4.3 e 4.6, os espectros de RMN de ^{13}C obtidos para essas amostras apresentam algumas similaridades para TTTs a partir de aproximadamente 400 °C, onde a ruptura das estruturas orgânicas dos precursores leva a uma "perda parcial de memória" com relação à composição inicial.

As amostras de CA e de PVC com TTT em torno de 400 °C apresentam uma estrutura predominantemente aromática, com alta anisotropia de deslocamento químico. As ressonâncias associadas aos grupos alifáticos são mais intensas para as amostras de PVC, onde pode ser inclusive observado o desdobramento das ressonâncias associadas aos átomos de carbono aromáticos devido à presença de grupos alquil-substituídos. As amostras de CA apresentam uma intensidade relativa mais elevada associada aos grupos aromáticos em decorrência da existência de lignina na composição do precursor; o desdobramento anteriormente descrito para as amostras de PVC não é evidente aqui. Entretanto é possível, numa análise minuciosa do espectro, a observação da forma assimétrica da ressonância associada aos grupos aromáticos, com um "ombro" em torno de 140 ppm, indicando portanto a existência dos mesmos grupos encontrados nas amostras de PVC (ver, na Figura 4.3, especialmente os espectros para as amostras com TTTs de 390 a 605 °C).

mais acentuado para os materiais grafitizáveis, refletindo a maior mobilidade de sua estrutura; isso leva às sutis, mas importantes, distinções entre os resultados de EAR-RMN observados para as amostras de CA e de PVC carbonizadas em torno de 1000 °C.

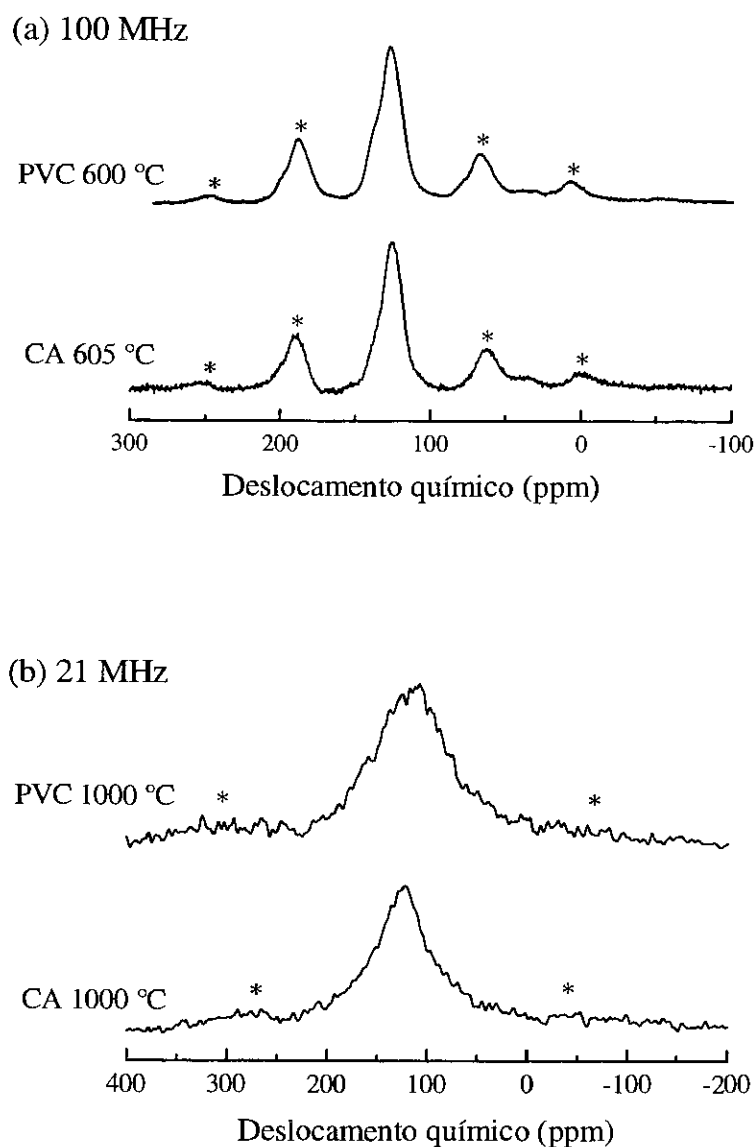


Figura 4.10: Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C obtidos (a) em 100 MHz (CP/MAS) e (b) em 21 MHz (DP/MAS), para as amostras de PVC e de CA com as TTTs indicadas. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais.

Como pode ser observado nessa comparação, os três espectros apresentam características semelhantes às observadas para a amostra de CA com TTT = 390 °C, mas sem as fortes bandas laterais observadas no espectro correspondente à essa amostra, adquirido em 100 MHz (ver Figura 4.3). Pode-se notar a presença de uma linha predominante aromática, com um forte sinal devido a átomos de carbono aromáticos oxigenados (pico próximo de 148 ppm). Existe ainda uma outra ressonância em 56 ppm, menos intensa mas facilmente detectável nos espectros correspondentes às amostras com tempo de residência de 1 e de 5 h. Esse sinal corresponde aos grupos metoxil oriundos das unidades de lignina na amostra natural (é importante lembrar aqui mais uma vez o alto teor de lignina do EB, fato que explica a fácil observação dessa ressonância na amostra de EB com TTT = 300 °C em comparação com as amostras de CA com TTTs similares). A comparação entre os resultados obtidos para as amostras com diferentes valores do tempo de residência mostra claramente que, com o aumento nesse parâmetro, as intensidades das ressonâncias devidas aos grupos metoxil e aos átomos de carbono aromáticos oxigenados progressivamente diminuem. Correspondentemente, os rendimentos em massa assumem os valores 56, 48 e 41 % para as amostras preparadas com tempos de residência de 1, 5 e 16 h, respectivamente [15], fatos que demonstram o progresso nas reações envolvidas nessa etapa de carbonização do precursor em função do tempo utilizado para o tratamento térmico.

Na Figura 4.12 são mostrados os espectros de ^{13}C adquiridos em 21 MHz com DP/MAS para as amostras de EB tratadas termicamente até 2200 °C [15]. O que se observa nessa seqüência é em linhas gerais uma extensão do raciocínio desenvolvido para o caso das amostras de CA e de PVC, só que agora numa faixa de TTTs bem mais ampla. Todos os espectros são completamente dominados pela ressonância aromática, a qual apresenta um contínuo alargamento com o aumento na TTT. Ao mesmo tempo, a posição do máximo dessa linha mostra um deslocamento para baixas frequências: o deslocamento químico isotrópico diminui de cerca de 135 ppm à TTT de 400 °C para 98 ppm à TTT de 2200 °C. Como já foi salientado anteriormente e como será discutido em detalhes na Seção 4.8, esses comportamentos podem ser explicados com base na evolução bidimensional dos planos basais nos microcristalites tipo grafite, o que leva a um aumento na componente diamagnética da suscetibilidade das amostras carbonizadas e influencia no campo local sentido pelos núcleos ^{13}C pertencentes àqueles planos.

entre a composição química da turfa e dessas biomassas, como discutido anteriormente. Pode-se imediatamente observar o rápido desaparecimento da ressonância associada aos grupos carboxil (em torno de 173 ppm), indicando a degradação dessa estrutura com a eliminação de CO_2 ; de fato, o dióxido de carbono é um dos produtos voláteis liberados com maior abundância nos primeiros estágios da pirólise de biomassas fossilizadas (onde ocorrem grupos carboxil), como identificado por métodos de cromatografia de fase gasosa e espectrometria de massa [12].

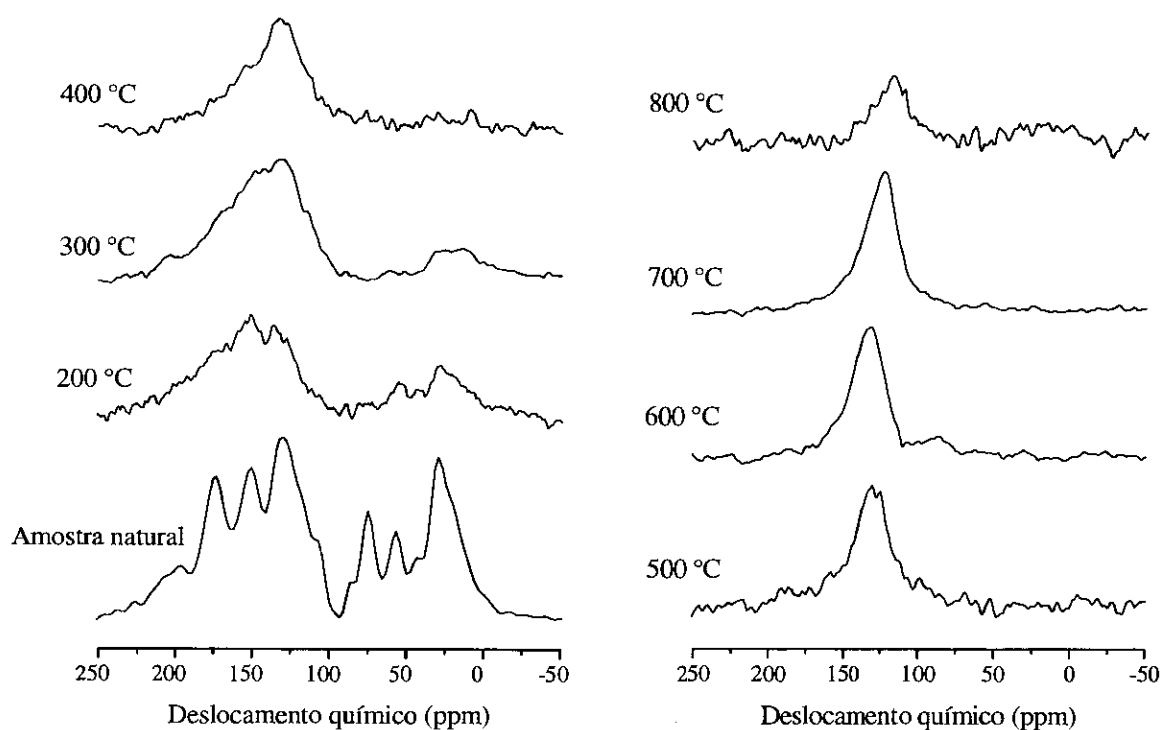


Figura 4.13: Espectros de RMN de ^{13}C (CP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de turfa carbonizadas em diversas TTTs, comparados com o espectro correspondente à amostra natural.

A degradação dos grupos oriundos de carboidratos já pode ser observada na TTT de 200 °C, com o desaparecimento do pico em 74 ppm; ao mesmo tempo, a linha em 56 ppm, associada aos grupos metoxil provenientes da lignina, torna-se larga e reduzida em intensidade. Na TTT de 300 °C esses sinais já não são mais detectados, e a região do espectro correspondente aos grupos alifáticos passa a ser dominada inteiramente por uma linha larga centrada em 22 ppm, proveniente das ressonâncias associadas aos grupos metil e às cadeias do

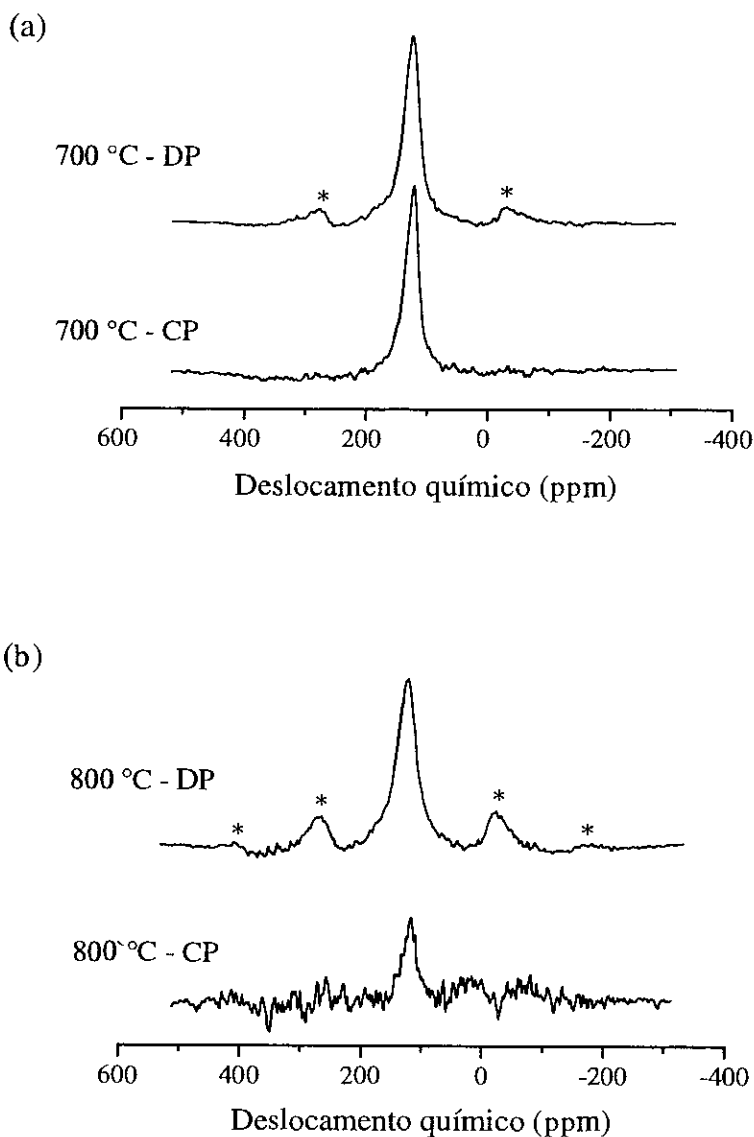


Figura 4.14: Comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C adquiridos com CP e com DP em 21 MHz para as amostras de turfa carbonizadas em (a) 700 °C e (b) 800 °C. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais.

Para amostra com TTT = 800 °C a situação é distinta: os espectros registrados com CP e com DP (Figura 4.14b) são bastante diferentes, com a intensidade, a largura e a ocorrência de bandas laterais sendo muito mais elevadas no caso do espectro com DP; o processo de CP revelou-se ineficiente para essa e para as outras amostras com maiores TTTs. Os teores de hidrogênio e de carbono dessa amostra são iguais a 2,8 e 89 % em massa [125], com a relação H/C atômica sendo portanto de 0,38. Essa valor é menor, mas não muito diferente do

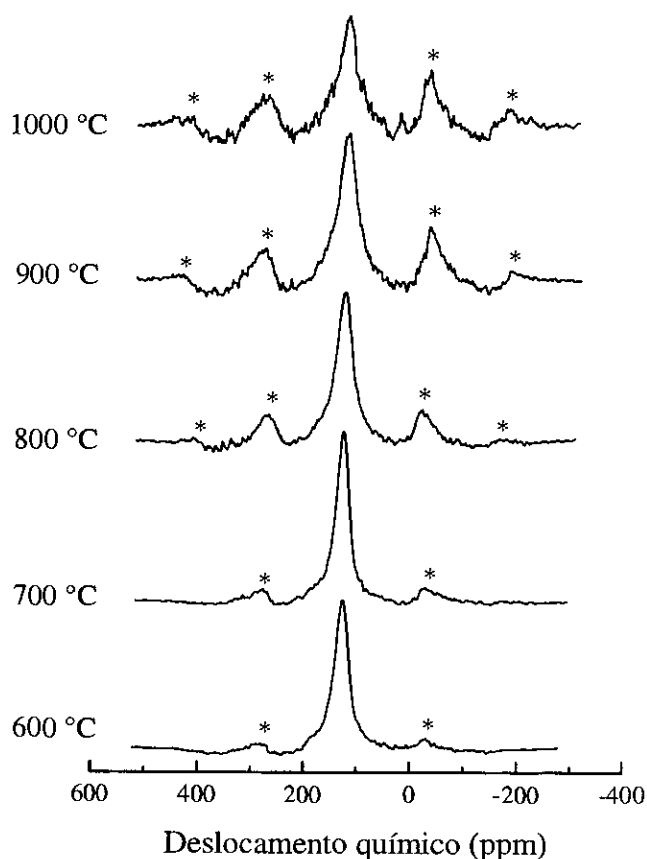


Figura 4.15: Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para as amostras de turfa carbonizadas em diversas TTTs. Os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais.

4.6.2) Propriedades magnéticas das amostras de turfa carbonizadas

O ponto chave para explicação da presença das intensas bandas laterais nos espectros anteriores reside na constatação de que as amostras de turfa com altas TTTs apresentam um pronunciado caráter ferromagnético (as amostras pulverizadas com TTTs iguais 900 e 1000 °C, por exemplo, são macroscopicamente atraídas por um ímã quando aproximadas dele). Assim, para caracterizar esse comportamento foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético no magnetômetro de amostra vibrante (MAV) à temperatura ambiente para as amostras obtidas em várias TTTs; os resultados encontram-se na Figura 4.16a. Pode-se observar com clareza o caráter ferromagnético demonstrado por todas as amostras, com a magnetização atingida a campo alto crescendo drasticamente para as amostras com TTTs acima de 600 °C; não foi observado nenhum efeito apreciável de histerese quando as curvas completas de magnetização foram registradas para algumas amostras típicas.

O aumento no caráter magnético das amostras com altas TTTs é evidenciado na Figura 4.16b, através do gráfico da magnetização obtida para um campo de 10 kOe em função da TTT. O valor dessa magnetização decresce inicialmente até a TTT de 500 °C (para essa amostra o sinal esteve abaixo da sensibilidade do MAV, por isso foi atribuído o valor nulo para a sua magnetização). A partir da TTT de 600 °C a magnetização aumenta de maneira acentuada, até a TTT de 900 °C, atingindo um valor próximo a 1,0 emu/g (para o campo de 10 kOe); a amostra com TTT = 1000 °C apresenta uma curva de magnetização quase coincidente com essa última (ver Figura 4.16a).

Também na Figura 4.16b são mostrados os teores de cinzas obtidos para as amostras de turfa carbonizadas [125]; fica claro que a elevação na concentração de matéria mineral tem influência sobre o caráter magnético das amostras, embora não seja o único fator envolvido. O comportamento mostrado para a magnetização na Figura 4.16b sugere a ocorrência de transformações induzidas pelos tratamentos térmicos nas espécies responsáveis pelo caráter magnético das amostras carbonizadas [56,141], levando ao desaparecimento da magnetização a 500 °C e ao acentuado aumento acima de 600 °C. Com o objetivo de investigar a natureza das espécies magnéticas e das transformações físico-químicas envolvidas nos tratamentos térmicos, efetuamos medidas de espectroscopia Mössbauer para as amostras carbonizadas em diversas TTTs; tais espectros são mostrados na Figura 4.17 e os parâmetros obtidos do ajuste de cada espectro estão listados na Tabela 4.1.

De acordo com esses parâmetros, podemos classificar as espécies magnéticas presentes nas amostras carbonizadas nos quatro tipos mostrados na tabela. Para TTTs até 500 °C observa-se a presença de um dubleto (chamado de *dubleto 1*) com deslocamento isomérico típico de compostos de Fe^{+3} [142]. Os valores aqui encontrados para esse parâmetro encontram-se próximos ao valor de 0,31 mm/s reportado para a pirita (FeS_2), mineral que ocorre naturalmente em grandes quantidades em amostras de turfa, embora os desdobramentos quadrupolares observados sejam maiores do que os correspondentes à pirita (em torno de 0,61 mm/s) [142]. Na amostra com TTT = 600 °C, é observada uma melhora sensível na relação S/R dos espectros, simultaneamente a uma mudança substancial nos parâmetros hiperfinos, indicando o surgimento de um novo dubleto (denominado na Tabela 4.1 de *dubleto 2*) com deslocamento isomérico próximo a 0,39 mm/s (também na faixa dos compostos de Fe^{+3}). É importante notar que essa transformação é verificada exatamente na mesma TTT a partir da qual começa a ocorrer o aumento na magnetização das amostras carbonizadas, como foi mostrado na Figura 4.16b; parece assim natural associarmos a

trabalho, o γ -Fe é normalmente estável apenas acima de 911 °C, mas, no decurso dos tratamentos térmicos, a dissolução de carbono pode estabilizar sua existência à temperatura ambiente. A formação de aglomerados ("clusters") de ferro metálico, com deslocamento isomérico similar aos aqui encontrados, foi também reportada por Yajima e Omori no tratamento térmico de resinas organometálicas [143]. A amostra com TTT = 900 °C apresenta, além do dubleto 2 e do singlete, a ocorrência de um *sexteto* com 21 % de área relativa, apontando para a formação de um composto ferromagnético. Os valores do deslocamento isomérico e do campo hiperfino (0,25 mm/s e 20,7 T, respectivamente) indicam tratar-se do composto Fe₃C (cementita), cuja formação também tem sido reportada em situações similares [141,144].

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer para as amostras de turfa carbonizadas em várias TTTs.

TTT °C	Dubleto 1			Dubleto 2			Sexteto				Singlete	
	IS mm/s	QS mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	B _{hf} T	A %	IS mm/s	A %
100 ^a	0,31(2)	0,72(3)	100									
300	0,32(2)	0,90(2)	100									
500	0,29(2)	0,81(3)	100									
600				0,40(1)	0,95(1)	100						
700				0,40(1)	1,03(1)	100						
800				0,39(1)	0,99(1)	94					-0,08(3)	6
900				0,41(2)	0,88(3)	57	0,25(3)	0,0(1)	20,7(4)	21	-0,05(1)	22
900* ^b	0,33(1)	0,79(2)	100									

^aAmostra natural seca

^bAmostra tratada quimicamente com HCl 6 M

IS = deslocamento isomérico

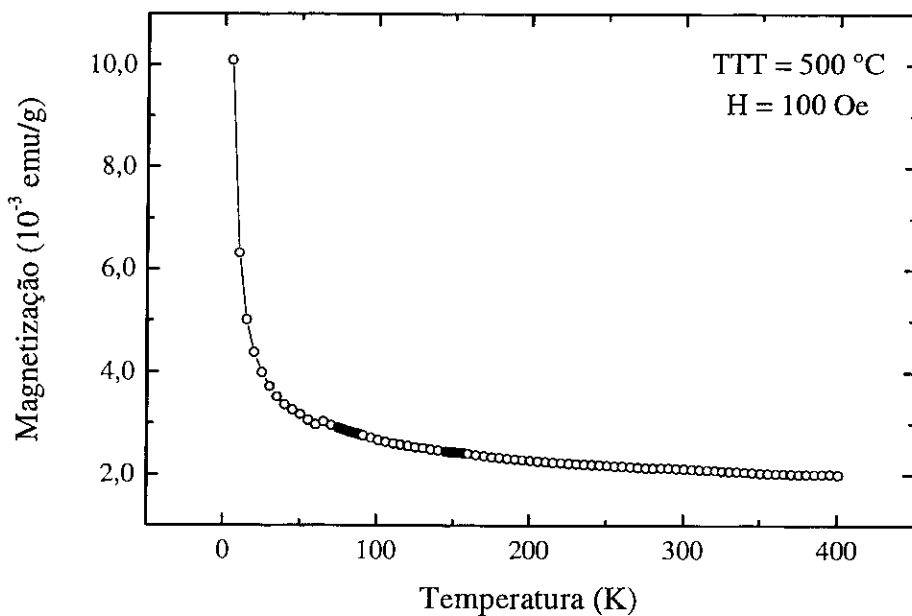
QS = desdobramento quadrupolar

A = área relativa sob o subspectro

B_{hf} = campo magnético hiperfino

Um ponto que parece ser contraditório nessa análise é a ausência de qualquer desdobramento magnético nos espectros Mössbauer para as amostras com TTTs até 800 °C, embora todas essas amostras demonstrem um caráter tipicamente ferromagnético nas curvas de magnetização (Figura 4.16a). Esse fato possui algumas explicações possíveis. A primeira possibilidade é a ocorrência de mais de uma fase associada a compostos de ferro nessas

(a)



(b)

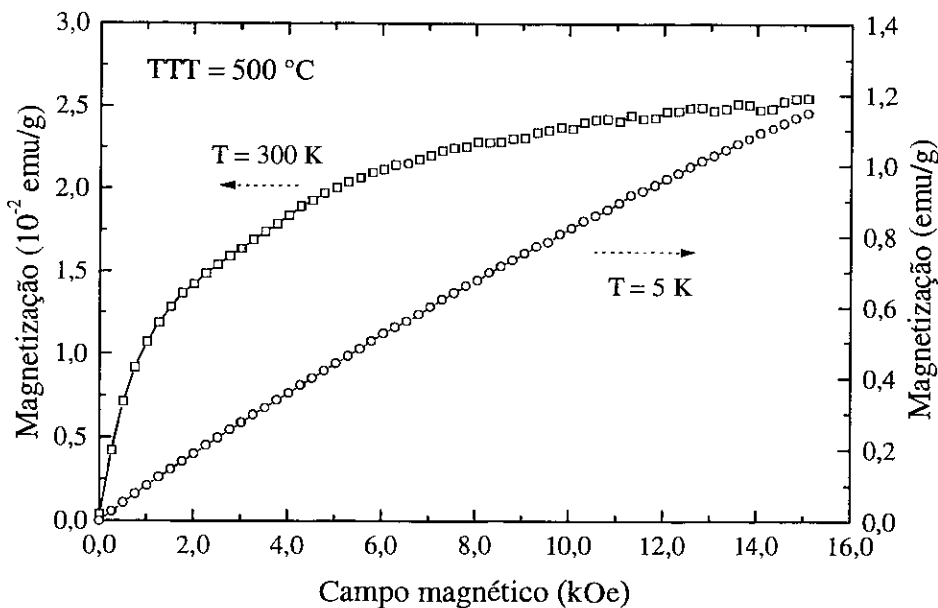


Figura 4.18: (a) Magnetização obtida com o campo magnético de 100 Oe em função da temperatura para a amostra de turfa com TTT = 500 °C. (b) Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a mesma amostra, nas temperaturas de 5 e 300 K. (Medidas realizadas no SQUID.)

mostramos na Figura 4.20 como varia com a TTT a intensidade relativa das duas primeiras bandas laterais em relação à intensidade da banda central, calculadas para os espectros adquiridos com DP/MAS. Na mesma figura são mostrados novamente, para comparação, os valores da magnetização (para o campo de 10 kOe) das amostras de turfa carbonizadas (ver Figura 4.16). Fica claro que a intensidade das bandas laterais cresce com a TTT aproximadamente na mesma proporção em que aumenta o caráter magnético das amostras. Apenas entre as TTTs de 900 e 1000 °C ocorre um comportamento diferente, com os valores de magnetização sendo bastante próximos (ver Figura 4.16) enquanto que a intensidade das bandas laterais continua a crescer. Esse crescimento pode estar ligado a modificações em aspectos estruturais das partículas magnéticas (como aumento no tamanho e melhora na cristalinidade [56]), os quais, como veremos, exercem um importante papel no surgimento das bandas laterais, embora não alterem substancialmente o valor da magnetização resultante.

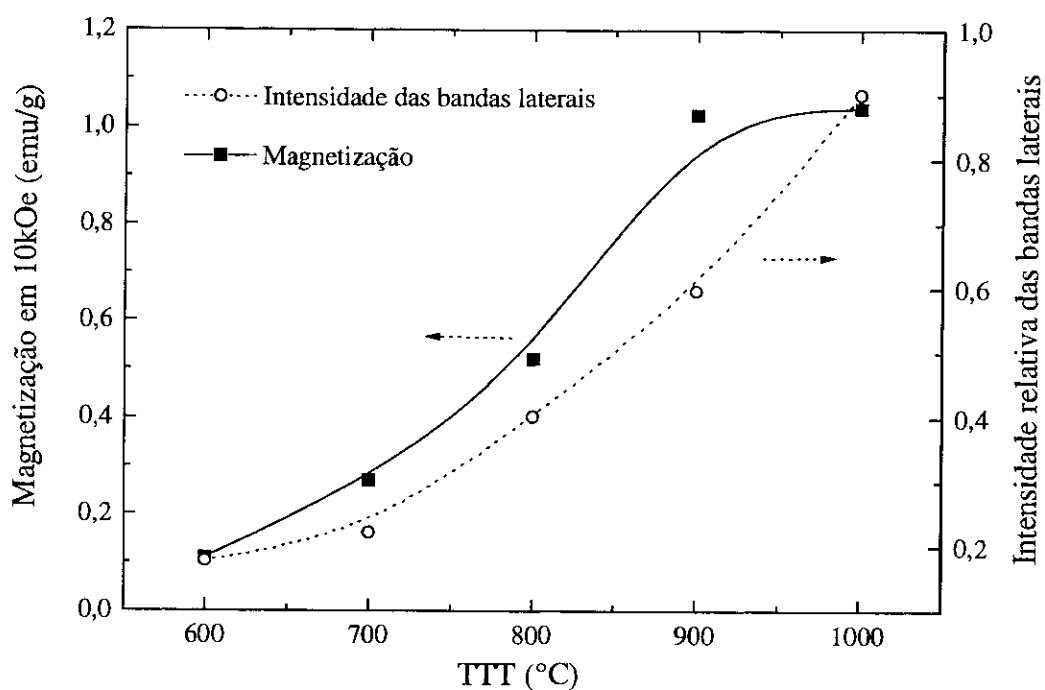


Figura 4.20: Evolução da magnetização obtida para o campo magnético de 10 kOe e da intensidade relativa das duas primeiras bandas laterais nos espectros de RMN de ^{13}C (Figura 4.15) para as amostras de turfa carbonizadas em função da TTT.

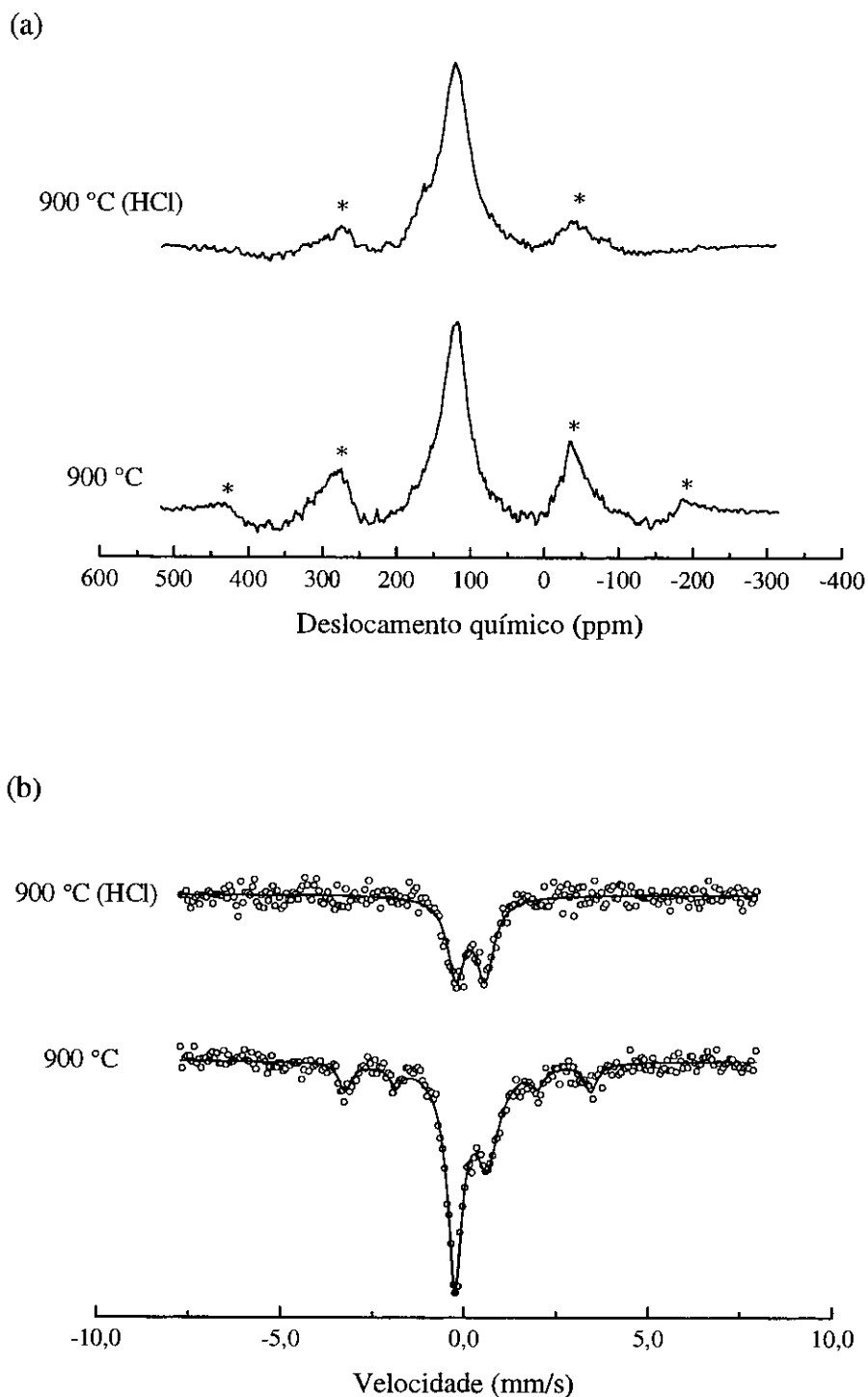


Figura 4.21: (a) Espectros de RMN de ^{13}C (DP/MAS) obtidos em 21 MHz para a amostra de turfa com TTT = 900 °C antes e após o tratamento químico com HCl (os asteriscos indicam a ocorrência de bandas laterais). (b) Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para a amostra de turfa com TTT = 900 °C antes e após o tratamento químico com HCl (as linhas sólidas indicam os espectros ajustados).

central, com veremos posteriormente). Assim, podemos escrever para a componente z (na direção do campo externo) do campo magnético criado pela partícula k sobre o núcleo em questão:

$$B_{kz} = \frac{\mu_k}{r_k^3} (3 \cos^2 \theta_k - 1), \quad (4.1)$$

sendo r_k e θ_k as coordenadas polares da partícula no referencial centrado no núcleo e μ_k o momento de dipolo magnético global dessa partícula. Nessa expressão está sendo feita ainda a hipótese de que as partículas ferromagnéticas encontram-se saturadas pelo campo de 2,0 T, de maneira que seus momentos de dipolo magnético estão alinhados com tal campo; essa hipótese pode ser justificada pela análise das curvas de magnetização da Figura 4.16a, onde vemos que no campo de 13 kOe (equivalente a 1,3 T) a magnetização já está próxima da saturação. Como vemos na Equação 4.1, a influência das partículas magnéticas é similar à interação dipolar (entre os núcleos ^{13}C e ^1H , por exemplo) descrita pelo hamiltoniano H_D no Capítulo 2. A interação descrita por 4.1 difere entretanto da interação dipolar internuclear no que diz respeito às magnitudes dos parâmetros μ_k e r_k os quais referem-se a partículas macroscópicas e são muito maiores do que os correspondentes aos núcleos. Sob condições de MAS, o termo angular de 4.1 torna-se [75,76]:

$$3 \cos^2 \theta_k - 1 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_m - 1) (3 \cos^2 \chi_k - 1) + \frac{3}{2} \sin 2\theta_m \sin 2\chi_k \cos(\omega_r t) + \frac{3}{2} \sin^2 \theta_m \sin^2 \chi_k \cos(2\omega_r t), \quad (4.2)$$

onde $(0, \theta_m, \omega_r t)$ são os ângulos de Euler que conectam o sistema de referência de laboratório ao sistema de referência em rotação (θ_m é o ângulo mágico e ω_r a frequência de rotação) e χ_k é o ângulo entre o vetor \vec{r}_k (que liga a partícula k ao núcleo central) e o eixo de rotação. O primeiro termo de 4.2 é obviamente nulo, sendo θ_m o ângulo mágico, e os dois seguintes são os responsáveis pela produção dos ecos rotacionais e das bandas laterais separadas pela frequência ω_r . Se somarmos a interação descrita por 4.1 para todas as partículas na amostra, teremos a contribuição total à linha de ressonância do núcleo considerado. Fica claro então que o perfil das bandas laterais dependerá fortemente do momento de dipolo magnético de cada partícula (e portanto de sua magnetização, tamanho e forma) e da distribuição das partículas no material. Esse modelo simples explica portanto de maneira qualitativa o comportamento exibido nas Figuras 4.15 e 4.20 para a evolução das intensidades das bandas

ao esperado crescimento lateral dos planos basais, característica encontrada comumente em materiais carbonosos tratados termicamente. Os valores de L_a para TTTs em torno de 600 - 800 °C são um pouco menores para a amostra de PVC do que para as outras, especialmente numa comparação com as amostras de turfa, o que pode estar relacionado ao fato de já existirem na composição da turfa estruturas envolvendo conjugados aromáticos, enquanto que no caso do PVC essas estruturas só são desenvolvidas com o decorrer da carbonização. Com o aumento na TTT, entretanto, a taxa de crescimento de L_a é ligeiramente mais pronunciada para a amostra de PVC (o único dentre os precursores que dá origem a um material grafitizável), na faixa de TTTs aqui investigadas; para TTTs acima de 1000 °C, o crescimento em tal parâmetro torna-se bastante mais acentuado para os materiais derivados do PVC [40,150].

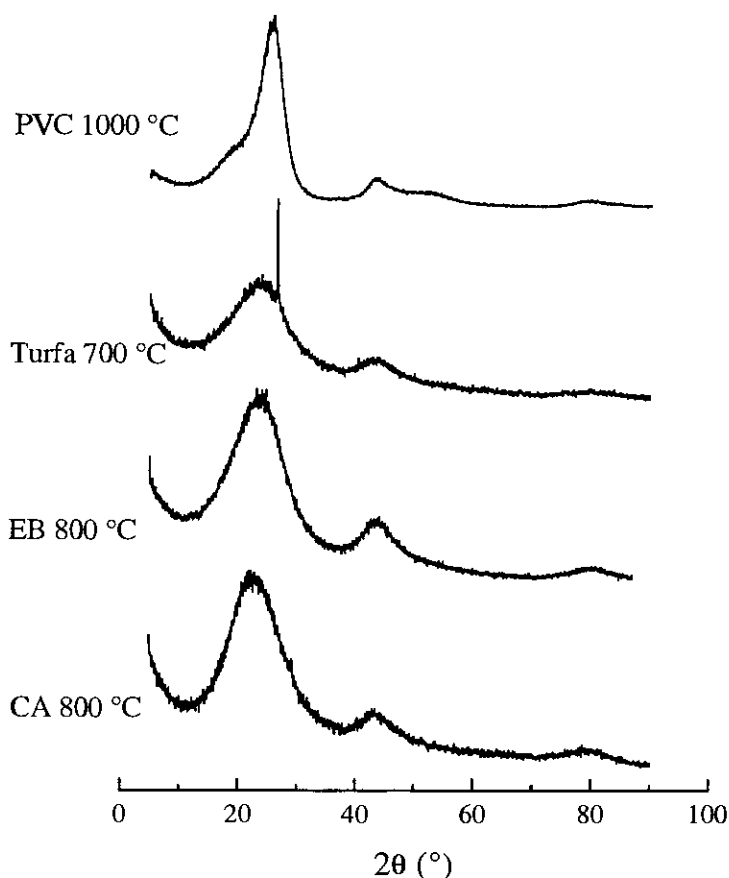


Figura 4.22: Espectros de DRX para amostras obtidas a partir dos quatro precursores com as TTTs indicadas.

4.7.2) Medidas de suscetibilidade magnética

Várias propriedades físicas dos materiais carbonosos, tais como a densidade verdadeira, as condutividades elétrica e térmica e a suscetibilidade magnética, são diretamente influenciadas pela evolução estrutural decorrente do aumento na TTT [10,43,49,152]. Dentre essas, escolhemos aqui descrever a evolução da suscetibilidade magnética, visto que tal propriedade possui uma componente diamagnética relacionada à circulação dos elétrons ao longo dos planos basais (que portanto é largamente afetada pelas variações em L_a , como discutido no Capítulo 1) e porque a presença desses elétrons constitui um fator com importante influência nos resultados anteriormente reportados para a EAR-RMN de ^{13}C . Efetuamos as medidas de suscetibilidade magnética para as amostras de EB (que constituem o conjunto com maior variação na TTT) através do registro das curvas de magnetização à temperatura ambiente no SQUID.

Normalmente a magnetização total de um material carbonoso pode ser decomposta em uma parte devida a impurezas ferromagnéticas (que apresenta saturação para campos magnéticos intensos, acima de 6 kOe [54]), uma componente paramagnética devida a radicais livres (que varia em geral com a temperatura conforme a lei de Curie) e uma componente diamagnética associada à circulação de Landau dos elétrons ao longo dos planos aromáticos (essa parte em geral não varia com a temperatura); utilizando esse comportamento diferenciado das três componentes em função do campo magnético aplicado e/ou da temperatura de medida, pode-se em princípio obter cada uma delas separadamente [10,54,56]. No caso das amostras de EB por nós analisadas, verificamos a presença de uma componente ferromagnética, com intensidade variável para as amostras com diferentes TTTs, a qual em algumas amostras sobrepõe-se às outras duas partes. Essa componente ferromagnética pode estar associada à presença de impurezas (provavelmente contendo ferro) naturalmente existentes em pequenas concentrações no EB e modificadas ao longo dos tratamentos térmicos (como nas amostras de turfa previamente discutidas) ou ainda essas impurezas podem ter sido introduzidas no processo de manipulação das amostras (particularmente durante a moagem).

Mostramos na Figura 4.23 as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) obtidas para algumas amostras de EB com diferentes TTTs, juntamente com a curva correspondente à amostra de grafite. Em todas as amostras de EB existe a contribuição ferromagnética, particularmente intensa para campos até aproximadamente 6 kOe. Essa contribuição não tem uma evolução sistemática com a TTT, sendo bastante

com uma outra curva com comportamento linear, devida às componentes paramagnética e diamagnética. Para campos altos, a parte ferromagnética é essencialmente constante e toda a variação na magnetização é devida à contribuição linear. Assumimos portanto que a derivada dM/dH na porção linear das curvas de magnetização (tipicamente acima de 8 kOe) representa a suscetibilidade magnética linear χ das amostras analisadas. Para a amostra de grafite (e em menor extensão também para as amostras com pequena contribuição ferromagnética) é claro que a derivada pode ser tomada numa faixa mais ampla de valores de campo, já que a única contribuição apreciável é a linear. O procedimento aqui adotado para obter χ é aproximadamente equivalente ao método de Owens-Honda para a eliminação da parte ferromagnética, que consiste em levantar o gráfico de M/H em função de H^{-1} e tomar a extrapolação da curva obtida para H infinito como o valor determinado para χ [54,56]. A aplicação desse método às curvas de magnetização encontradas para as amostras de EB levou a valores essencialmente iguais aos obtidos com o procedimento anterior, de modo que adotamos a obtenção direta de dM/dH na porção linear das curvas de magnetização como o método padrão para determinar χ nas amostras aqui analisadas.

A Figura 4.24 mostra a evolução de χ para as amostras de EB tratadas termicamente, sendo na parte (a) mostrado o gráfico de χ em função da TTT e na parte (b) em função de L_a , de acordo com a Tabela 4.2. Todas as amostras analisadas apresentaram valores de χ negativos, indicando que a contribuição diamagnética predomina sobre a paramagnética à temperatura ambiente. Para amostras com TTTs na faixa até aproximadamente 800 °C, observamos na Figura 4.24a a ocorrência de uma diminuição nos valores absolutos de χ , o que certamente está associado à geração de centros paramagnéticos localizados durante essa fase inicial da carbonização; de fato, medidas de RPE realizadas por Emmerich et al. revelaram a presença de radicais livres em grandes concentrações (máximo da ordem de 10^{19} spins/g para TTT = 400 °C) nas amostras de EB carbonizadas em TTTs até aproximadamente 1000 °C [47]. Assim, a existência de uma contribuição paramagnética significativa leva à ocorrência dos baixos valores de $|\chi|$ nessa faixa de TTTs.

A realização de medidas de magnetização em função da temperatura para um campo magnético fixo (não mostradas) evidenciou a ocorrência dessa contribuição paramagnética, especialmente importante em baixas temperaturas e pequena à temperatura ambiente, sendo esse efeito mais pronunciado para TTTs em torno de 400 °C. A partir de 1200 °C, onde os resultados de RPE indicam apenas a presença de centros deslocalizados associados a elétrons de condução [47], começa a ocorrer um acentuado aumento na contribuição diamagnética da suscetibilidade, a qual pode ser imediatamente correlacionada com o crescimento em L_a , como pode ser observado na Figura 4.24b. Esses resultados são similares ao comportamento descrito na literatura para outros materiais carbonosos, sendo o valor $\chi = -4,3 \times 10^{-6}$ emu/gOe, obtido para a amostra com TTT de 2200 °C, comparável ao valor médio comumente aceito para o grafite puro ($-7,5 \times 10^{-6}$ emu/gOe, como visto no Capítulo 1) [43,49,55]. Os resultados exibidos na Figura 4.24 não mostram, entretanto, a ocorrência de um máximo nos valores de $|\chi|$ para altas TTTs, como ocorre em materiais grafitizáveis devido ao ordenamento entre os planos basais (ver Capítulo 1), o que certamente está associado ao limitado grau de organização estrutural verificado para as amostras de EB [15], similarmente ao que ocorre em amostras de carbono vítreo [56].

4.8) Correlação entre a evolução estrutural e os resultados de RMN de ^{13}C

4.8.1) Coleção dos resultados de RMN de ^{13}C

Conforme descrito na discussão em separado a respeito de cada precursor, encontramos nos espectros de RMN de ^{13}C para os materiais carbonizados a partir de aproximadamente 600 °C a presença de uma única linha de ressonância associada a átomos de carbono aromáticos, com deslocamento químico isotrópico tendendo para baixas frequências e largura do máximo central crescendo com o aumento na TTT. Esse comportamento geral encontra-se mostrado na Figura 4.25, onde são reunidos os parâmetros extraídos dos espectros de RMN previamente discutidos para cada um dos precursores.

Tanto o deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}) quanto a largura total à meia altura ($\Delta\delta_{1/2}$) foram obtidos por meio de ajustes lorentzianos aplicados aos espectros mostrados nas Figuras 4.5, 4.8, 4.12 e 4.15, adquiridos em 21 MHz. Atribuímos incertezas em torno de 3 ppm para δ_{iso} e em torno de 5 ppm para $\Delta\delta_{1/2}$, tanto devido à inexatidão do ajuste lorentziano (especialmente para os espectros com baixa relação S/R) quanto a efeitos de natureza instrumental (como oscilações na intensidade do campo magnético aplicado ou na frequência de rotação da amostra), que podem influenciar nos valores de tais parâmetros correspondentes aos diferentes espectros adquiridos. Apesar de algumas oscilações observadas nos gráficos mostrados na Figura 4.25, em parte contempladas por essas incertezas, podemos notar com clareza as tendências gerais de diminuição em δ_{iso} e de crescimento em $\Delta\delta_{1/2}$ com o progresso dos tratamentos térmicos. Em particular podemos observar que ambas as tendências são mais acentuadas para o caso das amostras de PVC, para as quais esperamos de fato uma evolução estrutural mais fácil devido à sua natureza grafítizável. Variações similares para δ_{iso} com a TTT foram reportadas por Eckert et al. em medidas envolvendo amostras de carbono vítreo [27].

A explicação para tal comportamento reside, como já antecipamos, na interação entre os elétrons deslocalizados nos planos basais, cujo diâmetro médio cresce com a TTT, e os núcleos ^{13}C . Como a estrutura dos materiais estudados assemelha-se localmente à do grafite, é interessante examinarmos como se apresenta o espectro de RMN de ^{13}C desse material. A aquisição de tal espectro com MAS oferece dificuldades experimentais causadas pela natureza eletricamente condutora do grafite, o que pode ser contornado com o uso de uma amostra pulverizada dispersa em material isolante, como descrito no Capítulo 3. Esse procedimento mostrou-se de fato eficaz para a obtenção do espectro, mas é claro que a sensibilidade da medida fica comprometida; além disso, o natural alargamento de linha no grafite (a ser discutido mais adiante) e possivelmente o uso de tempos de repetição insuficientes para a completa relaxação spin-rede dos núcleos ^{13}C também contribuem para que o espectro obtido não apresente uma boa relação S/R. Mostramos na Figura 4.26 os espectros de RMN de ^{13}C para as amostras dos precursores com TTT = 1000 °C em comparação com o espectro correspondente ao grafite. Excetuando a presença das bandas laterais nas amostras de turfa, já amplamente discutidas, podemos verificar que as características gerais dos espectros são similares, com o máximo da ressonância no espectro associado ao grafite ocorrendo na mesma região encontrada para os demais espectros ($\delta_{\text{iso}} = 112$ ppm, através de um ajuste lorentziano). O que realmente distingue o espectro correspondente ao grafite dos outros é a

apresentam largura elevada. A principal razão para esse comportamento reside na alta suscetibilidade diamagnética (de origem orbital) do grafite, levando a um alargamento anisotrópico que pode atingir a faixa dos 600 ppm, dependendo da forma e orientação da amostra [91,153]. Os valores normalmente aceitos para as componentes principais do tensor de deslocamento químico (com simetria axial) derivam de trabalhos de Resing e colaboradores: $\delta_{//} = (0 \pm 5)$ e $\delta_{\perp} = 180$ ppm, nas direções paralela e perpendicular ao eixo c , respectivamente, sendo portanto $\delta_{\text{iso}} = 119$ ppm (sempre em relação ao TMS) [24,100]. Mais recentemente Pan et al. encontraram valores semelhantes para amostras de carbono amorfo com alta concentração de regiões do tipo sp^2 , e obtiveram $\delta_{\text{iso}} = 130$ ppm através de medidas com MAS [99]. Esses valores são próximos aos reportados para o benzeno $\delta_{//} = 11$, $\delta_{\perp} = 191$ e $\delta_{\text{iso}} = 130$ ppm [100,154], o que é coerente com a semelhança entre os ambientes químicos que circundam localmente os núcleos ^{13}C no benzeno e no grafite. O desvio de aproximadamente 10 ppm para baixas frequências nesses parâmetros no caso do grafite constitui entretanto uma possível indicação de um efeito diamagnético diferenciado para esse material [155].

O uso de RMN de ^{13}C em amostras de grafite orientado (HOPG) possibilitou a obtenção direta das componentes principais do tensor de deslocamento químico através de medidas com o campo magnético paralelo ou perpendicular ao eixo c . Essas medidas trazem grandes complicações experimentais devido à alta condutividade elétrica do grafite e também devido à necessidade de se trabalhar com amostras com formato geométrico conveniente para minimizar os efeitos do campo de desmagnetização (na verdade de "remagnetização", já que se trata de um material diamagnético) [146]. Isso foi conseguido por Hiroyama e Kume com um elipsóide [92] e por Lauginie et al. com uma esfera [91]. Utilizando esses objetos orientados com formatos especiais, foi possível eliminar o alargamento anisotrópico existente nas amostras policristalinas ou pulverizadas; assim, nos espectros adquiridos com a amostra estática, observou-se um dubleto associado aos dois sítios cristalinos distintos na estrutura do grafite (ver Capítulo 1). Lauginie et al. encontraram à temperatura ambiente os valores $\delta_{//} = -359$ ou -396 ppm (para cada um dos sítios) e $\delta_{\perp} = 185$ ppm; após aplicarem a correção devida aos campos de origem macroscópica (o campo desmagnetizante e o campo de Lorentz [146]), os valores obtidos foram $\delta_{//} = 43$ ou 6 , $\delta_{\perp} = 182$ e $\delta_{\text{iso}} = 129$ ppm, o que indica que os efeitos devidos aos campo macroscópicos modificam em larga escala principalmente a componente paralela ao eixo c , portanto aquela que é afetada pela circulação

correspondentes a um plano grafeno (obtidas após a subtração dos efeitos dos campos de origem macroscópica descritos acima) são praticamente coincidentes com aquelas associadas ao benzeno sólido e ao fulereno C_{60} , mostrando então explicitamente a similaridade entre os ambientes químicos locais no grafeno e nos compostos aromáticos [155]. Segundo essa interpretação, a posição da linha de ressonância é primeiramente afetada pelos elétrons internos e envolvidos em ligações σ , levando a um deslocamento químico em torno de 25 ppm em relação ao TMS, independente da orientação do campo magnético externo. A interação de origem orbital dos elétrons π com os núcleos ^{13}C leva ao surgimento da anisotropia de deslocamento químico: quando o campo é paralelo ao eixo c , surge um desvio diamagnético (em torno de 10 ppm), num efeito similar às correntes de London que dão origem à suscetibilidade diamagnética nos compostos aromáticos ("ring currents") [52]; e quando o campo é perpendicular ao eixo c (portanto paralelo aos planos basais) aparece um desvio paramagnético elevado (da ordem de 160 ppm), associado a interações locais do tipo Van Vleck que envolvem misturas dos estados excitados com o estado fundamental eletrônico causadas pela presença do campo magnético externo. Esse último termo domina em geral tanto os valores de suscetibilidade magnética quanto de deslocamento químico (corresponde ao termo σ'_{CC} introduzido no Capítulo 2), mas a sua anulação para a situação em que o campo é paralelo ao eixo c (causada pela simetria aproximadamente cilíndrica do potencial a que estão sujeitos os elétrons π) dá origem à elevada anisotropia verificada para os tensores $\tilde{\chi}$ e $\tilde{\sigma}$ [155,158].

4.8.3) Interpretação para as variações de δ_{iso} e $\Delta\delta_{1/2}$ com a TTT

Tendo por base esses aspectos descritos para a RMN de ^{13}C em amostras de grafite, podemos apresentar uma interpretação qualitativa para o comportamento anteriormente descrito para a evolução do deslocamento químico isotrópico e da largura de linha à meia altura nos espectros correspondentes às amostras dos precursores carbonizados. Na Figura 4.27 mostramos as variações nesses dois parâmetros em função de L_a para as amostras de EB e de PVC, utilizando os dados da Tabela 4.2; para os outros precursores pode ser observado um comportamento similar, mas preferimos apresentar apenas os resultados para esses dois precursores para permitir uma melhor visualização gráfica do perfil geral de variação de δ_{iso} e $\Delta\delta_{1/2}$. O comportamento exibido na Figura 4.27 mostra que para ambos os precursores (um grafitizável e o outro não) o aumento em L_a leva à diminuição em δ_{iso} e ao aumento em $\Delta\delta_{1/2}$.

Uma primeira explicação imediata para a diminuição de δ_{iso} com o aumento na TTT seria como consequência do efeito diamagnético produzido pelas correntes eletrônicas sobre os núcleos ^{13}C ; assim, no que seria uma aplicação microscópica da lei de Lenz, as correntes eletrônicas responsáveis pela suscetibilidade diamagnética nos materiais carbonosos dariam origem a um campo magnético local que se oporia ao campo externo e portanto levaria a uma diminuição na frequência de ressonância dos núcleos ^{13}C . Esse efeito seria similar portanto ao das correntes em anéis aromáticos, que são largamente conhecidas por modificarem as posições das linhas de ressonância para prótons em compostos aromáticos [53,69]. Com o aumento na TTT e em L_a , poderíamos imaginar que as correntes, percorrendo circuitos mais extensos, produziriam campos locais mais intensos e portanto levariam à diminuição progressiva de δ_{iso} . Essa interpretação parece realmente razoável, mas ela deve ser encarada com reserva; sem dúvida a explicação física do comportamento observado nas Figuras 4.25a e 4.27a deve envolver um raciocínio similar a esse, mas, no que diz respeito a uma avaliação baseada nos modelos teóricos anteriormente apresentados, a existência de correntes em anéis influenciando de maneira notável os valores de deslocamento químico de ^{13}C não parece provável. Como vimos no Capítulo 2, os valores de δ_{iso} para os núcleos ^{13}C são predominantemente determinados pelo termo local paramagnético σ_{CC}^p ; a existência de efeitos de correntes em anéis não pode ser descartada em RMN de ^{13}C , mas a magnitude de tais efeitos é em geral bastante pequena para ser detectada com clareza [53,87,88]. Assim, como discutimos anteriormente, um desvio diamagnético de apenas 10 ppm em relação ao deslocamento químico devido aos elétrons internos foi atribuído por Lauginie et al. para a posição da linha de ressonância com o campo paralelo ao eixo c nos planos grafenos [155]. A variação observada nas Figuras 4.25a e 4.27a é maior do que esse valor (e note-se que aí estão envolvidos materiais não grafíticos), de forma que uma outra explicação teórica se faz necessária.

Uma situação similar foi abordada por Karplus e Pople para justificar a variação em δ_{iso} para núcleos ^{13}C na seqüência de compostos aromáticos C_5H_5^- , C_6H_6 , C_7H_7^+ , onde encontra-se uma diminuição de δ_{iso} de aproximadamente 160 ppm para cada elétron π adicionado [87]. Embora o aumento na densidade de elétrons π leve qualitativamente a um efeito diamagnético como o encontrado, a magnitude do desvio só pode ser corretamente explicada como uma variação no termo paramagnético σ_{CC}^p causada pela expansão nas órbitas associadas aos elétrons nos orbitais 2p (ver Equação 2.24) [69,87]. O mesmo assunto foi retomado por Strub et al. em medidas com amostras sólidas, onde foi mostrado que as

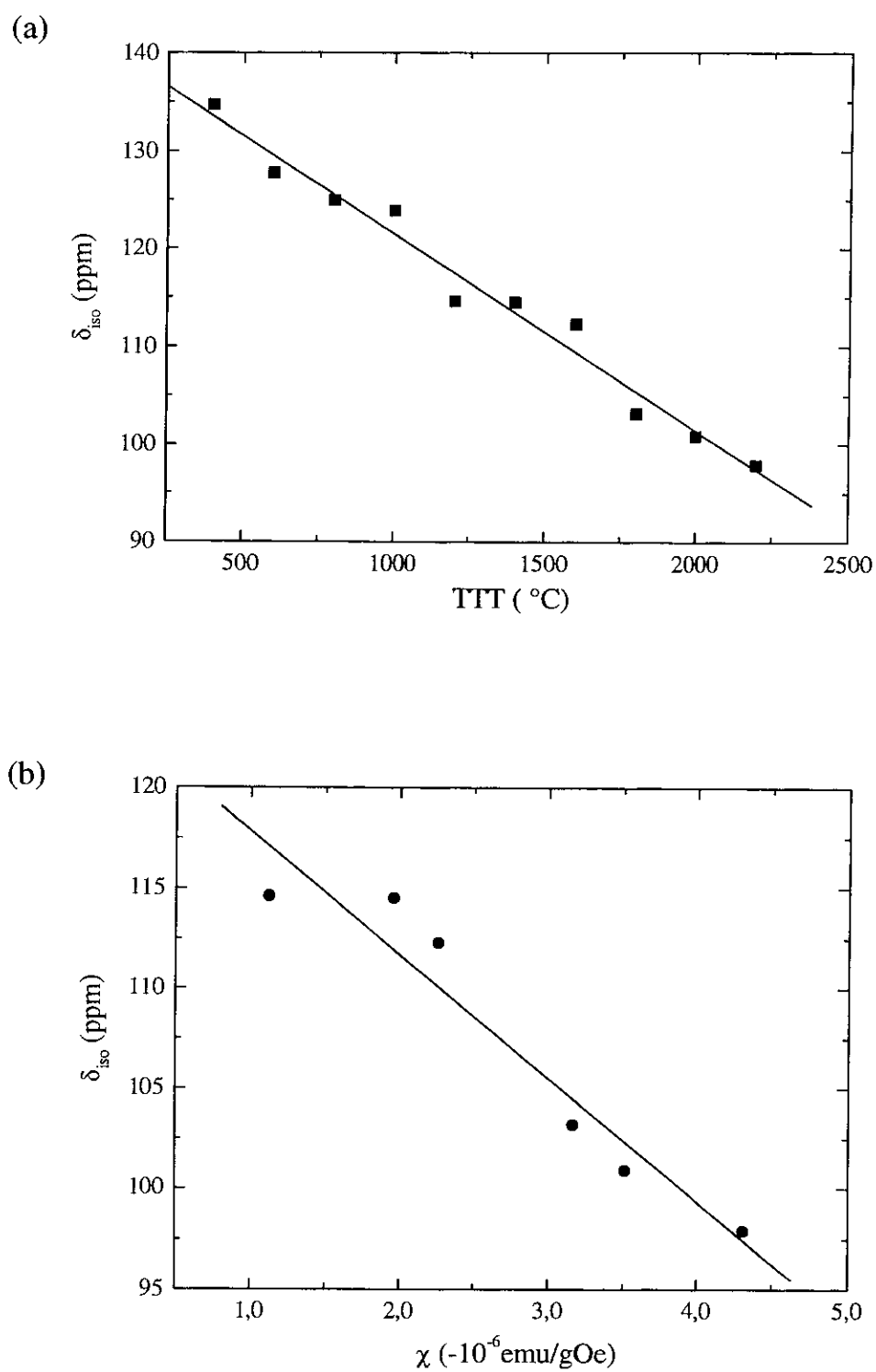


Figura 4.28: Evolução de δ_{iso} em função (a) da TTT e (b) de χ , para as amostras de EB.

deslocamentos químicos isotrópicos, com extensão proporcional a $(\chi_{//} - \chi_{\perp})$ [83,84]; esse efeito é bastante conhecido em compostos orgânicos e em materiais paramagnéticos [79,83,160], e foi também verificado por Resing et al. para amostras de carvão vegetal [24]. Para os materiais carbonosos obtidos por tratamento térmico, o aumento na TTT leva as microcristalites a apresentarem uma progressivamente mais elevada anisotropia, devido ao crescimento em L_a , de modo que a largura do máximo central nos espectros adquiridos com MAS deve também aumentar. O fato desse aumento ser mais pronunciado para as amostras de PVC em comparação com os outros precursores com TTTs equivalentes indica portanto que a anisotropia local é maior para o caso do PVC, o que é consistente com o aspecto grafitizável (envolvendo maior mobilidade estrutural durante os tratamentos térmicos) dos materiais derivados deste precursor. Esse raciocínio também constitui a justificativa para a elevada largura de linha observada no espectro de RMN de ^{13}C para a amostra de grafite pulverizado com MAS ($\Delta\delta_{1/2} = 218$ ppm na Figura 4.26), já que a anisotropia $(\chi_{//} - \chi_{\perp})$ para o grafite é bastante alta (da ordem de -21×10^{-6} emu/gOe) [91]. O grafite constitui portanto um exemplo de um material em que a realização de MAS não é eficiente para a obtenção de um espectro de alta resolução, devido a efeitos residuais anisotrópicos intensos que não podem ser removidos com uso dessa técnica; a largura observada nos espectros aqui adquiridos com MAS não é assim muito inferior àquela encontrada em espectros correspondentes a amostras estáticas [99,101].

O aumento na TTT implica portanto, através do progressivo crescimento lateral dos planos basais, no aumento do caráter diamagnético e anisotrópico dos microcristalites tipo grafite presentes na estrutura dos materiais carbonizados. Muito embora as TTTs aqui utilizadas tenham sido insuficientes para o estabelecimento de ordem de longo alcance, o caráter anisotrópico local leva ao surgimento de efeitos notáveis nos parâmetros que caracterizam a linha de ressonância nos espectros de RMN de ^{13}C desses materiais. Os espectros adquiridos para os materiais com altas TTTs demonstram assim alguns aspectos típicos de materiais grafiticos, como o desvio para baixas frequências e o alargamento do máximo central, mas com magnitudes reduzidas em comparação com os resultados correspondentes a amostras de grafite puro.

vezes descrita como sílica gel ou opal, localizada principalmente na epiderme exterior e preenchendo os espaços internos na estrutura espiral das células epidérmias [120,165]. Com base em estudos de solubilidade, Liu e Ho propuseram originalmente em 1960 que os grupos contendo silício poderiam estar em parte ligados aos carboidratos na CA e concluíram com a sugestiva afirmação de que o silício ocorre na casca de arroz numa forma diferente da sílica inorgânica [163]. Essa hipótese não foi confirmada em estudos subsequentes [164,165], mas foi retomada em 1984 por Sharma et al. num estudo sobre a produção de "whiskers" de SiC, onde foi sugerido, com base em resultados de espectroscopia eletrônica Auger, que parte dos tetraedros de sílica estariam conectados aos carboidratos [120].

Passaremos a descrever a partir da próxima seção os resultados de EAR-RMN de ^{29}Si em conjunção com os de outras técnicas experimentais, os quais nos permitirão obter informações detalhadas a respeito da ocorrência das espécies ricas em silício tanto na CA quanto no EB e das transformações sofridas por essas espécies ao longo dos tratamentos térmicos utilizados para a produção de SiC.

5.2) Ocorrência de silício nas amostras de CA e EB naturais

Os teores de silício das amostras naturais de CA e de EB foram obtidos por métodos de análise elementar, como descrito no Capítulo 3; os valores encontrados foram de 3,5 e 0,4 % em massa, respectivamente. Os teores de cinzas obtidos para essas amostras foram de 8,3 e 1 % em massa, indicando que a sílica responde por 90 e 85 % da fração de cinzas na CA e no EB, respectivamente. Esses valores relativos para a concentração de silício nas cinzas estão de acordo com dados típicos encontrados na literatura para a CA [120,162] e para o EB [15], embora o teor de cinzas encontrado para a amostra de CA aqui reportado seja inferior aos valores típicos para amostras de outras regiões (em torno de 15 - 20 % [119,120]).

Os espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) obtidos para as amostras naturais de CA e de EB encontram-se na Figura 5.1. Duas linhas de ressonância podem ser facilmente observadas em ambos os espectros: um pico bem definido em -26 ppm e uma linha larga centrada em torno de -112 ppm, com "ombros" na região entre -100 e -90 ppm. No espectro correspondente à amostra de EB essa última linha é mais larga do que no caso da amostra de CA, e a linha próxima a -26 ppm apresenta uma intensidade relativa aparentemente mais alta. Ambos os espectros foram adquiridos com tempo de repetição de 2,0 s; alguns testes com tempos de repetição mais longos (até 30,0 s) foram realizados, e pôde-se perceber, tanto para

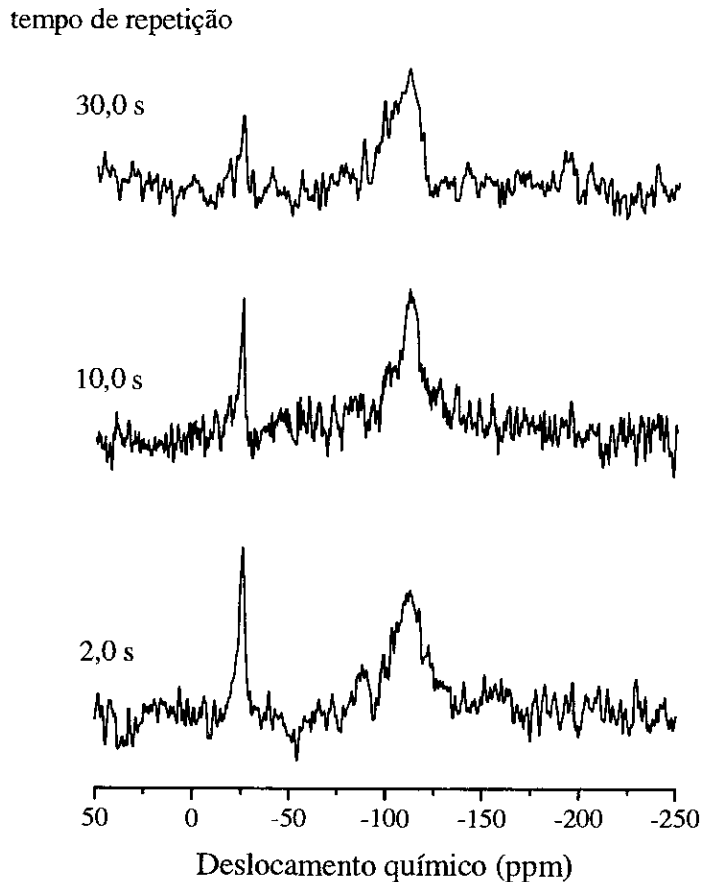


Figura 5.2: Espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) para a amostra natural de CA, adquiridos com diferentes tempos de repetição.

Deslocamentos químicos na faixa de -90 a -115 ppm são, como descrito no Capítulo 2, típicos de grupos silicatos, onde os átomos de silício encontram-se envolvidos em arranjo tetraédrico por quatro átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação, constituindo as chamadas unidades Q. A exata posição da linha de ressonância para uma dada espécie é determinada pela presença de outros átomos nas esferas de coordenação seguintes e também por efeitos de organização cristalina [105,109]. O deslocamento químico em torno de -110 ppm é normalmente atribuído ao grupo $\text{Si}^*(\text{OSi})_4$ (unidade Q^4), enquanto que as ressonâncias correspondendo às unidades Q^3 , Q^2 , Q^1 e Q^0 são progressivamente deslocadas para maiores frequências por aproximadamente 10 ppm cada uma (os números em sobrescrito indicam o número de ligações do tipo siloxano, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, em torno do átomo central, marcado com um asterisco) [21,114]. De acordo com esses assinalamentos, podemos identificar a linha larga detectada em torno de -112 ppm nos espectros da Figura 5.1 como

previamente encontrada nos espectros adquiridos com DP, aparece em -112 ppm, indicando um sítio com uma taxa de polarização mais lenta. Para os mais altos valores do tempo de contato, essa última linha apresenta intensidade maior que a ressonância em -102 ppm, tornando essa região do espectro bastante similar ao encontrado nas medidas com DP e indicando que de fato as unidades Q^4 constituem a forma predominante para as espécies de silício oxigenadas. Pode-se ainda observar a presença de alguns sinais pouco acima do nível de ruído, próximos a -90 ppm e provavelmente associados a unidades Q^2 .

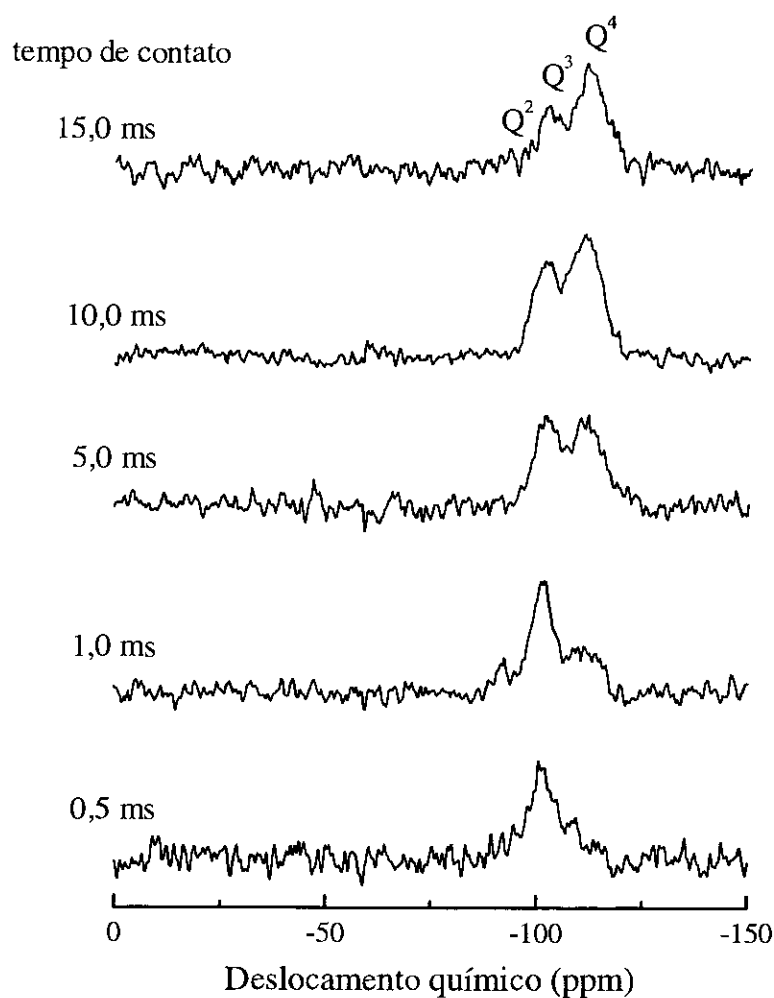


Figura 5.3: Espectros de RMN de ^{29}Si (CP/MAS) para a amostra natural de CA, adquiridos para diferentes tempos de contato.

definido associado às espécies de silício conectadas à parte orgânica, observado nos espectros com DP. Isso significa que os núcleos responsáveis por essa ressonância pertencem a um ambiente químico onde o processo de CP é completamente ineficiente dentro das condições experimentais aqui empregadas. Alguns testes foram realizados com modificações nos tempos de contato e de repetição, mas em nenhum caso foi possível a detecção, em experimentos com CP, de qualquer sinal diferente dos mostrados nos espectros da Figura 5.3.

Há algumas possíveis explicações para a ineficiência do processo de CP para essa ressonância, de maneira análoga ao que foi discutido anteriormente para o caso dos espectros de RMN de ^{13}C (Capítulos 2 e 4). Uma primeira possibilidade seria a de estarmos tratando com um sítio próximo de um centro paramagnético, o que levaria a um encurtamento excessivo de $T_{1\rho H}$ e tornaria impraticável a transferência de magnetização para os núcleos ^{29}Si . Enquanto esse fato é comum em amostras de carvão mineral ou de materiais orgânicos carbonizados [25,140], devido à existência de radicais livres ou impurezas magnéticas (como mostrado no capítulo anterior para as amostras de turfa), sua ocorrência em biomassas naturais, como a CA e o EB, não parece muito provável. Essas biomassas podem até conter óxidos ou outros compostos de ferro, mas em baixas concentrações [17], como discutido para o caso do EB no capítulo anterior. Além disso, não há razão para imaginarmos que esses compostos estariam especificamente associados a determinados grupos da parte orgânica do material, impedindo apenas a observação da linha em -26 ppm no processo de CP (lembramos que o processo de CP é bastante eficiente para a RMN de ^{13}C nessas amostras naturais de CA e de EB, como visto no Capítulo 4, e mesmo para a RMN de ^{29}Si , no que diz respeito às ressonâncias associadas às unidades Q).

Uma outra possibilidade é que os núcleos ^{29}Si estejam tão distantes dos prótons mais próximos que T_{SiH} assume valores proibitivamente longos, tornando mais uma vez impossível a transferência de magnetização. Essa possibilidade parece igualmente improvável, uma vez que as biomassas naturais são abundantes em hidrogênio e, além disso, baseado no assinalamento previamente feito para a ressonância em -26 ppm, os núcleos ^{29}Si por ela responsáveis encontram-se associados à parte orgânica do material, estando provavelmente ligados a grupos de carbono hidrogenados, tais como os grupos metil na estrutura sílico-orgânica anteriormente esquematizada.

Parece-nos que a explicação mais provável para a ineficiência do processo de CP no que diz respeito à ressonância das espécies de silício conectadas à parte orgânica seja que os prótons vizinhos aos núcleos ^{29}Si nessas espécies pertençam a um ambiente não rígido, de

decréscimo na intensidade relativa da linha em -26 ppm, até a TTT de 1000 °C. Ao mesmo tempo, a ressonância em torno de -112 ppm torna-se mais pronunciada, indicando que as alterações físico-químicas que ocorrem durante a pirólise e a carbonização primária da biomassa levam à conversão das espécies de silício associadas à parte orgânica em grupos oxigenados representados pelas unidades Q. Para as amostras de EB o comportamento durante a carbonização mostrado na Figura 5.4b é similar, embora as relações S/R sejam piores neste caso por causa do teor de silício reduzido do EB. (As amostras de CA e de EB com TTT = 900 °C forneceram, por análise elementar, teores de silício iguais a 11,5 e 1,4 % em massa, respectivamente.) Uma diferença importante que pode ser notada, entretanto, é a intensidade relativa da linha associada às espécies de silício ligadas à parte orgânica, a qual é sempre mais alta para as amostras de EB do que para as amostras de CA, sendo inclusive em algumas TTTs mais alta do que a intensidade correspondente à linha em -112 ppm, fato que será discutido mais adiante.

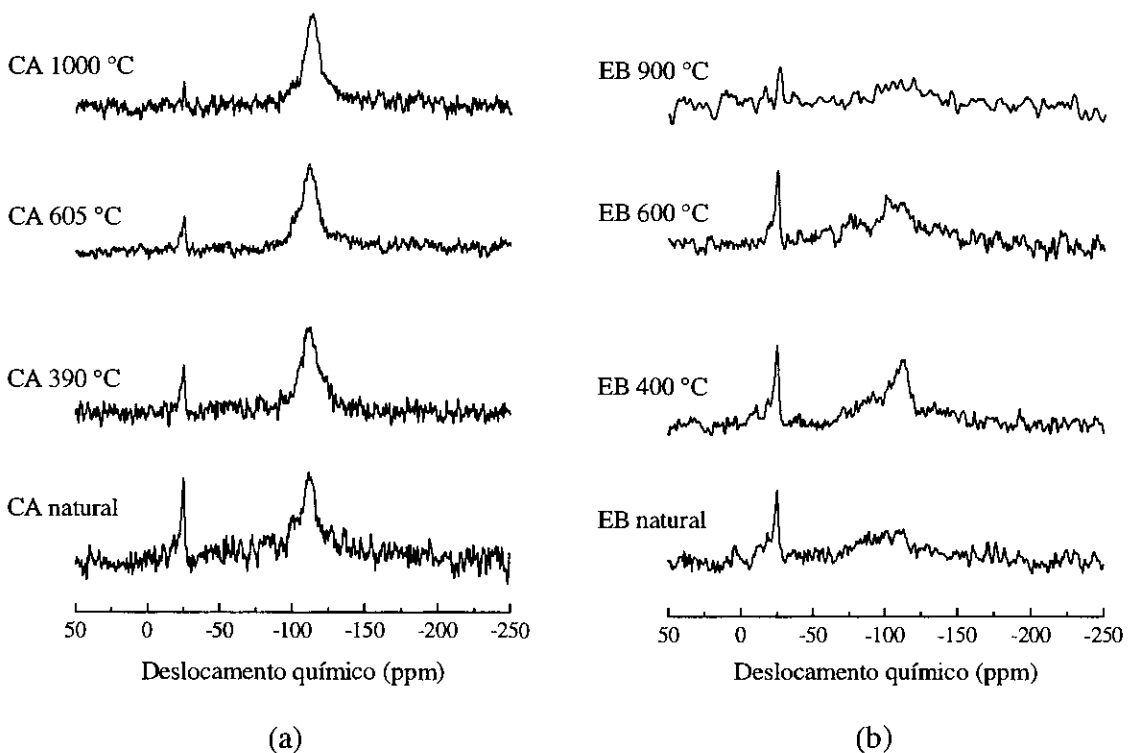


Figura 5.4: Espectros de RMN de ^{29}Si (DP/MAS) para as amostras (a) de CA e (b) de EB (amostras naturais e amostras carbonizadas em diversas TTTs), adquiridos com tempo de repetição de 10,0 s.

verificado para as amostras naturais, apresentado na Figura 5.3. Nenhum sinal é novamente detectado em -26 ppm; por outro lado, a ressonância associada às unidades Q é prontamente observada, sendo mais uma vez desdobrada em duas ou três linhas adjacentes correspondendo aos grupos com diferente graus de hidroxilação. Para TTTs acima de aproximadamente 600 °C, o processo de CP revelou-se pouco eficiente, de maneira análoga ao verificado para a RMN de ^{13}C (ver Capítulo 4), devido à progressiva diminuição no teor de hidrogênio das amostras carbonizadas.

A existência das espécies de silício ligadas à parte orgânica na estrutura das amostras carbonizadas, observada na Figura 5.4 pela persistência no pico em -26 ppm para TTTs até 1000 °C, embora com intensidade progressivamente menor, constitui uma evidência adicional a respeito da ocorrência de silício nas biomassas estudadas. Conforme descrito anteriormente, algumas sugestões têm aparecido na literatura dando conta de que essas espécies encontram-se conectadas aos grupos carboidratos (celulose e hemicelulose) [120,163]. Entretanto, os resultados de RMN de ^{13}C discutidos no Capítulo 4 mostram claramente que os grupos associados aos carboidratos são completamente decompostos nas amostras de CA e de EB carbonizadas em TTTs em torno de 300 a 400 °C (ver Figuras 4.3 e 4.11), em concordância com resultados obtidos para outros materiais similares [6,9]. Assim, a existência da linha em -26 ppm nos espectros de RMN de ^{29}Si adquiridos com DP para as amostras carbonizadas em TTTs em torno de 600 °C e, com menor intensidade, para TTT até 1000 °C, sugere que as espécies de silício responsáveis por essa ressonância não se encontram conectadas, pelo menos não em sua totalidade, aos grupos químicos dos carboidratos. Parece mais apropriado supor que tais espécies ocorram em associação com os termicamente mais estáveis grupos da lignina, possivelmente ligados aos grupos orgânicos em cadeias laterais. Com a continuidade do processo de carbonização, essas espécies devem passar a tomar parte no sistema de ligações cruzadas que permeiam a matriz aromática [41]. Um fato adicional que suporta tal conclusão é a intensidade relativa mais alta para a linha próxima a -26 ppm encontrada no caso das amostras de EB em comparação com as amostras de CA. De fato, como descrito no Capítulo 3, o EB é conhecido por possuir um teor de lignina particularmente alto (tipicamente em torno de 39% em massa [15], em comparação com o valor em torno de 22% para a CA [17,120]). De acordo com o raciocínio delineado acima, essa alta fração de lignina deve estar associada à alta intensidade relativa do pico em -26 ppm, tanto para a amostra natural quanto para as carbonizadas.

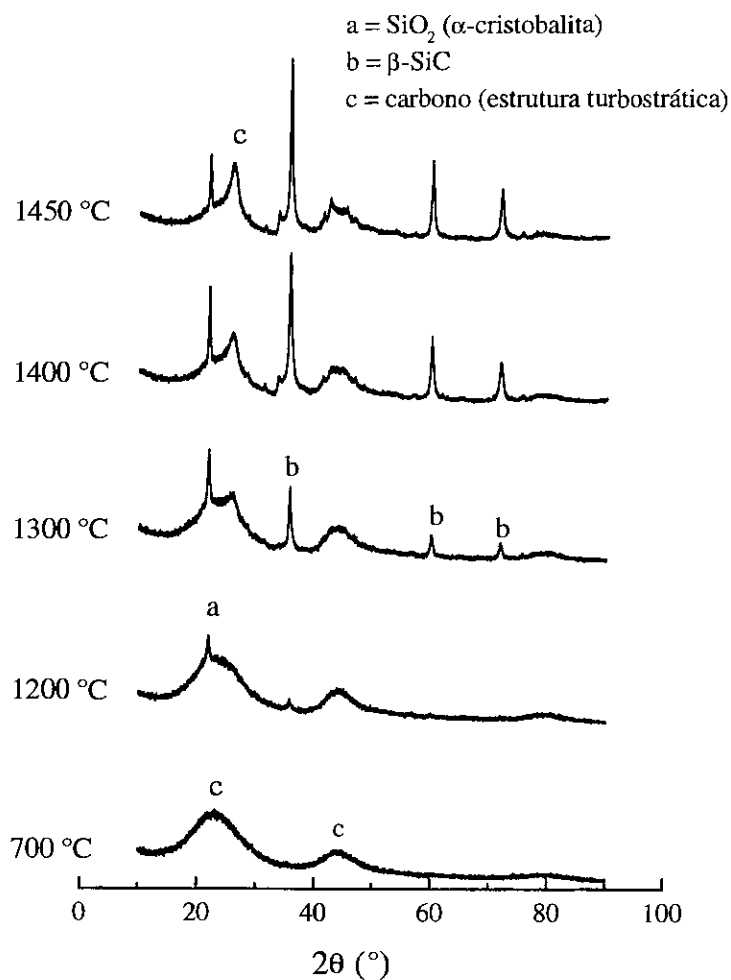


Figura 5.5: Espectros de DRX para as amostras de CA preparadas em diversas TTTs. Condições de preparação: pré-tratamento a 700 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min, tempo de residência de 1 h na temperatura final. São indicadas as fases identificadas com os principais picos assinalados.

A partir de 1200 °C, observamos a cristalização da sílica na fase α -cristobalita, identificada principalmente pelo pico estreito em 21,9° [114,170]. Na amostra com TTT = 1300 °C são prontamente observados os picos do SiC na forma cúbica (β -SiC), em 35,7, 60,1 e 71,8° [59,171] (alguns sinais de β -SiC já podem ser observados na amostra com TTT = 1200 °C, mas com fraca intensidade). As intensidades dos picos associados ao SiC aumentam progressivamente com a TTT, particularmente acima de 1300 °C, onde o pico associado à cristobalita começa a diminuir, refletindo o consumo de sílica em virtude da reação de formação de SiC. Nos espectros de DRX correspondentes às amostras com TTTs iguais a 1400 e 1450 °C (principalmente nesta) notamos a presença de picos adicionais

5 °C/min e tempo de residência de 2 h. Observamos que nessas amostras há pouca formação de SiC, sendo detectado um fraco sinal apenas para a amostra com TTT = 1400 °C, onde também se verifica a presença de um pico mais intenso associado à α -cristobalita.

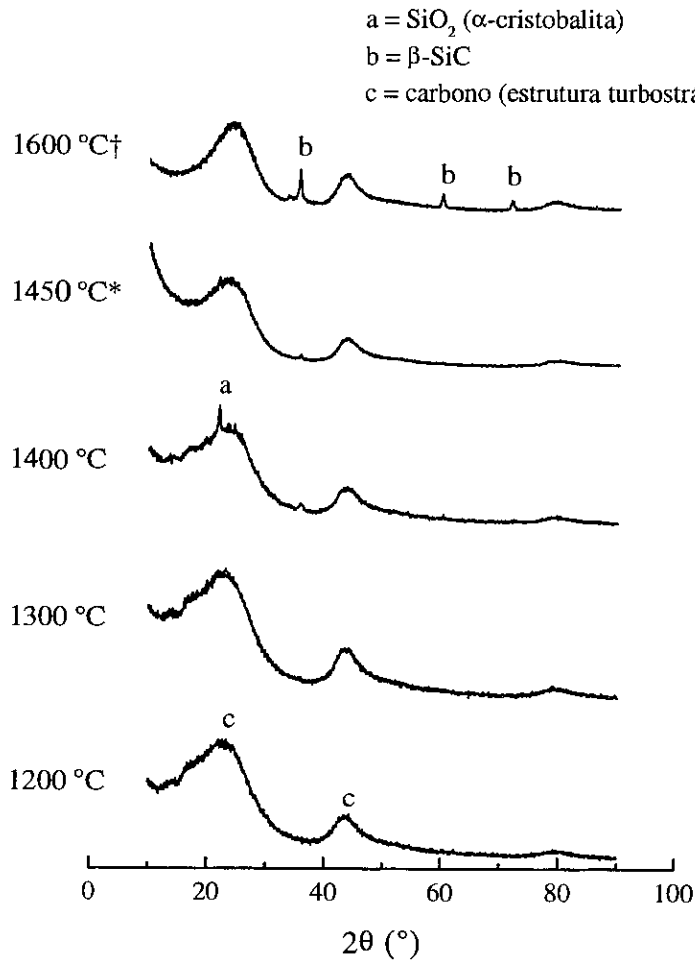
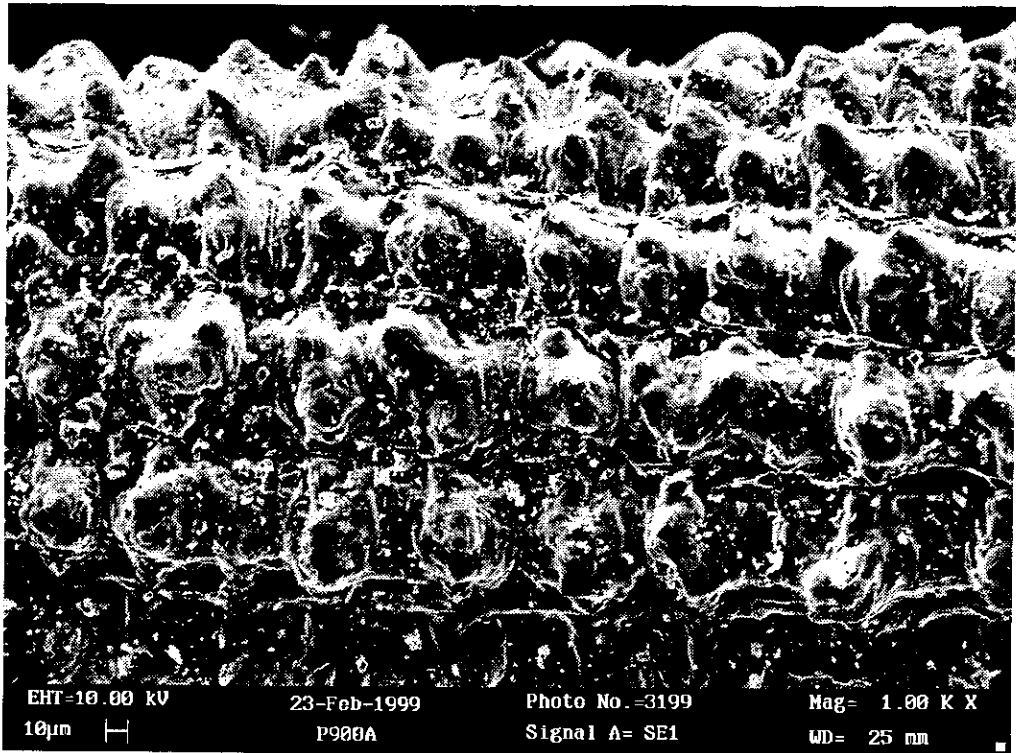
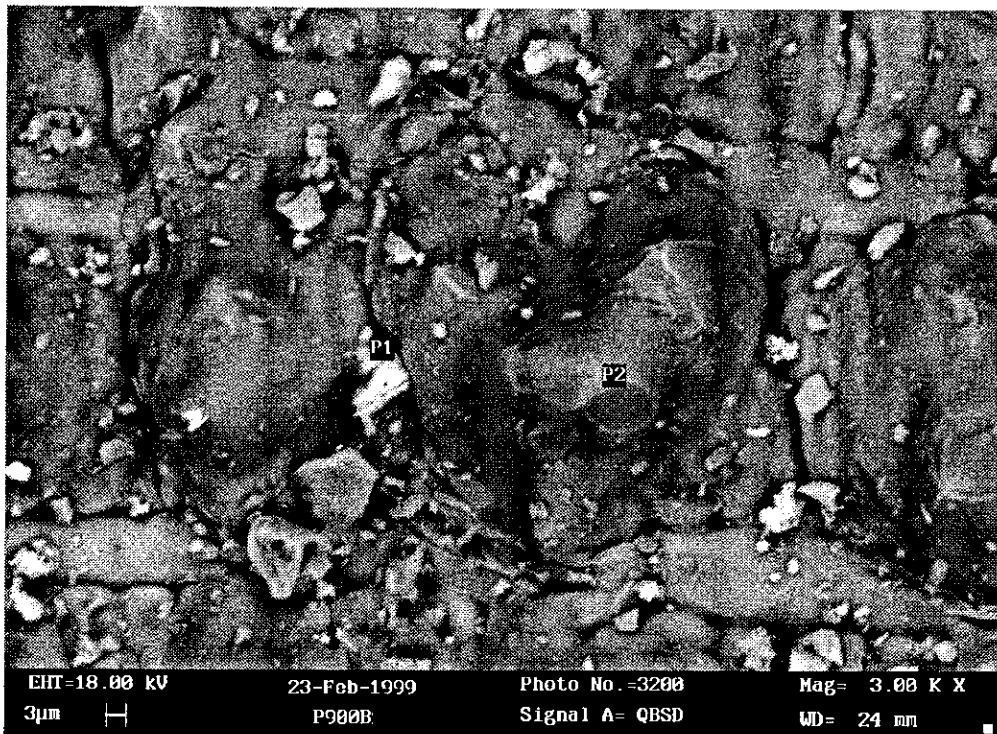


Figura 5.6: Espectros de DRX para as amostras de EB preparadas em diversas TTTs. Amostras com TTTs iguais a 1200, 1300 e 1400 °C: pré-tratamento a 900 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min, tempo de residência de 2 h na temperatura final; amostra 1450 °C*: pré-tratamento a 900 °C, taxa de aquecimento de 40 °C/min, tempo de residência de 2 h na temperatura final; amostra 1600 °C† [15]: pré-tratamento a 1000 °C, taxa de aquecimento de 60 °C/min, tempo de residência de 5 min na temperatura final.

A comparação do espectro de DRX correspondente à amostra de EB com TTT = 1400 °C (Figura 5.6) com o mostrado anteriormente para a amostra de CA com a mesma TTT (Figura 5.5) deixa claro que ambas as fases aparecem na amostra de EB em uma



(a)



(b)

Figura 5.7: Imagens de MEV para a amostra de CA com TTT = 900 °C, obtidas com ampliações iguais a (a) 1000× e (b) 3000×.

Na micrografia correspondente à amostra com TTT de 1450 °C observamos com a ampliação de 1000× (Figura 5.8a) a ocorrência de regiões esbranquiçadas, que estão relacionadas à presença de partículas cristalinas de sílica e a "whiskers" de SiC [173], em concordância com os resultados de DRX apresentados anteriormente. Com a ampliação de 4000× (Figura 5.8b), essas regiões esbranquiçadas são identificadas por EDX (em torno do ponto R2, por exemplo) como de fato constituídas de sílica e de SiC; nas regiões indicadas pelos pontos R1 e R3 encontramos grandes concentrações de carbono, embora alguma quantidade de silício possa também ser observada (não é possível efetuar uma análise quantitativa precisa por EDX, devido ao baixo número atômico do elemento carbono). Ainda na Figura 5.8b podemos observar com clareza a presença dos "whiskers" de SiC, principalmente no canto inferior direito.

Os espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de CA com TTTs acima de 1000 °C apresentaram todos uma relação S/R baixa; alguns desses espectros estão mostrados na Figura 5.9, juntamente com o espectro correspondente à amostra com TTT = 800 °C para comparação, numa seqüência similar à apresentada na Figura 5.5 para os resultados de DRX. Para essa última amostra, o espectro apresenta as duas linhas previamente identificadas, em -26 e -112 ppm, com relação S/R razoavelmente boa. Acima de 1200 °C a linha de ressonância associada às espécies de silício ligadas à parte orgânica (em -26 ppm) não pode mais ser detectada, em concordância com a seqüência das reações térmicas ocorridas nas TTTs inferiores discutidas na Seção 5.3. A ressonância associada às unidades Q (em torno de -112 ppm) por sua vez está presente no espectro correspondente à amostra com TTT = 1200 °C, mas com uma baixa relação S/R. Acima dessa TTT percebe-se ainda a presença de alguma intensidade em torno de -112 ppm, mas a qualidade do sinal é muito ruim, a despeito da grande quantidade de cristobalita encontrada através dos resultados de DRX. A linha de ressonância associada ao SiC pode ser observada nos espectros correspondentes às amostras com TTTs iguais a 1400 e 1450 °C, em concordância com os resultados de DRX, com um deslocamento químico de -18 ppm [105,171]; traços dessa ressonância também são encontrados para TTT = 1300 °C. Embora a qualidade do sinal de RMN nessas amostras seja pobre, pode-se verificar que não há evidência de nenhum desdobramento devido a sítios cristalograficamente distintos, como ocorre nas formas hexagonal e romboédrica do SiC, o que está de acordo com a identificação previamente feita através dos resultados de DRX de que o SiC formado encontra-se na forma cúbica (β -SiC) [72,110].

Na Figura 5.10 são mostrados os espectros de RMN de ^{29}Si adquiridos com diferentes tempos de repetição para as amostras de CA com TTTs iguais a 900 e a 1400 °C. Para a amostra com TTT = 900 °C (Figura 5.10a), como discutido anteriormente, a relaxação spin-rede parece ser eficiente, em virtude da existência de defeitos estruturais produzidos ao longo da carbonização, de modo que mesmo com o curto tempo de repetição de 2,0 s as linhas de ressonância são observadas com clareza. Com o aumento no tempo de repetição de 2,0 para 10,0 s não se percebe nenhuma modificação apreciável nas intensidades relativas das duas linhas de ressonância, mas a intensidade absoluta da linha em torno de -112 ppm cresce (esses dois espectros podem ser comparados em termos de intensidades absolutas porque foram adquiridos rigorosamente com a mesma massa de amostra e o mesmo número de FIDs acumulados, sendo exibidos na figura na mesma escala vertical). No espectro correspondente à amostra com TTT = 1400 °C (Figura 5.10b), apenas um fraco sinal é observado próximo a -112 ppm, para tempos de repetição até 30,0 s; em contrapartida, a linha associada ao SiC (em -18 ppm) já é detectada mesmo para o tempo de repetição de 2,0 s, o que indica que os núcleos nesse ambiente possuem uma dinâmica de relaxação mais rápida do que aqueles associados às unidades Q. Esse fato sugere a presença de defeitos estruturais nos agregados de SiC, similarmente ao discutido para as amostras carbonizadas em TTTs mais baixas, e está de acordo com os resultados de El Kortobi et al. obtidos em materiais nanoscópicos preparados por pirólise de precursores orgânicos contendo carbono e silício posteriormente tratados até 1600 °C [105,110].

Em oposição à fácil observação dos núcleos ^{29}Si associados ao SiC, é interessante notar que nenhuma ressonância correspondente a essa fase foi indubitavelmente detectada nos espectros de RMN de ^{13}C para as amostras de CA tratadas termicamente (ver Figura 4.8, por exemplo), mesmo com a utilização de um tempo de repetição de 50,0 s numa medida feita em 100 MHz para a amostra de CA com TTT = 1450 °C (não mostrada). Embora os espectros de RMN de ^{13}C sejam totalmente dominados pela linha aromática, que pode estender-se até a faixa esperada para a ressonância das espécies ligadas ao silício (10 - 30 ppm), a ausência dessa ressonância nas amostras em que há grande quantidade de SiC, como na amostra com TTT = 1450 °C, pode estar também relacionada à ocorrência de valores de T_1 proibitivamente longos para os núcleos ^{13}C associados ao SiC cúbico, como descrito por Hartman et al. [72].

5.5) Análise da resistência à oxidação

Conforme descrito no Capítulo 1, a presença de espécies de silício (particularmente sílica e SiC) na estrutura de materiais carbonosos tem sido investigada como um possível mecanismo de obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas e alta resistência à oxidação [59,64]. De acordo com os resultados de RMN de ^{29}Si e de ^{13}C , de DRX e de MEV anteriormente apresentados, as amostras de CA e de EB com TTTs acima de 1200 °C são constituídas por uma mistura em escala microscópica de microcristalites de carbono (com estrutura turbostrática) com agregados de sílica e de SiC (este principalmente para o caso das amostras de CA). Passamos portanto a investigar a influência da ocorrência de tais fases no comportamento desses materiais quando expostos a condições oxidantes.

Na Figura 5.11 são mostradas as curvas de ATG sob fluxo de oxigênio para algumas amostras de CA e de EB carbonizadas. A perda de massa devida à oxidação da amostra de CA com TTT = 700 °C inicia-se em torno de 340 °C e é concluída próximo a 510 °C; para a amostra de EB com TTT = 900 °C, a redução na massa começa em uma temperatura um pouco mais baixa mas ocorre de uma maneira mais suave. A estabilização da massa residual se dá em um valor mais elevado para as amostras de CA devido ao seu mais alto teor de silício. Para as amostras contendo SiC, as temperaturas onde tem início a perda de massa são mais elevadas: em torno de 410 °C para a amostra de CA e de 350 °C para a amostra de EB, ambas com TTT = 1400 °C. Além disso, a curva de ATG para essa amostra de CA apresenta um ritmo de decréscimo visivelmente mais suave do que o verificado para a amostra com TTT = 700 °C. Esses efeitos podem ser em parte devidos à presença de largas quantidades de SiC e de cristobalita na estrutura das amostras com TTT = 1400 °C, particularmente para a amostra de CA, como identificado anteriormente nos espectros de DRX.

Um outro fator que certamente influencia no comportamento sob condições oxidantes das amostras carbonizadas é o seu grau de organização estrutural. O aumento na TTT implica, como descrito no Capítulo 1, numa contínua organização dos planos basais de átomos de carbono, havendo crescimento dos planos, eliminação progressiva de defeitos e aumento no número de planos por microcristalite. Essa melhora na organização estrutural leva a um aumento na resistência à oxidação para as amostras carbonizadas, uma vez que a atuação dos agentes oxidantes normalmente se processa ou nas fronteiras dos planos basais ou nos defeitos internos a esses planos [57]. Com o objetivo de diferenciar esse efeito daquele resultante da formação de SiC, efetuamos uma análise das curvas de ATG para várias amostras de CA e de EB carbonizadas em diferentes TTTs, medindo para cada uma a

como descrito anteriormente; pode-se observar, contudo, que a amostra preparada por Emmerich [15] com TTT = 1600 °C apresenta um valor particularmente elevado para T_{ox} , o que é coerente com a presença de razoável quantidade de SiC, como verificado no espectro de DRX mostrado na Figura 5.6.

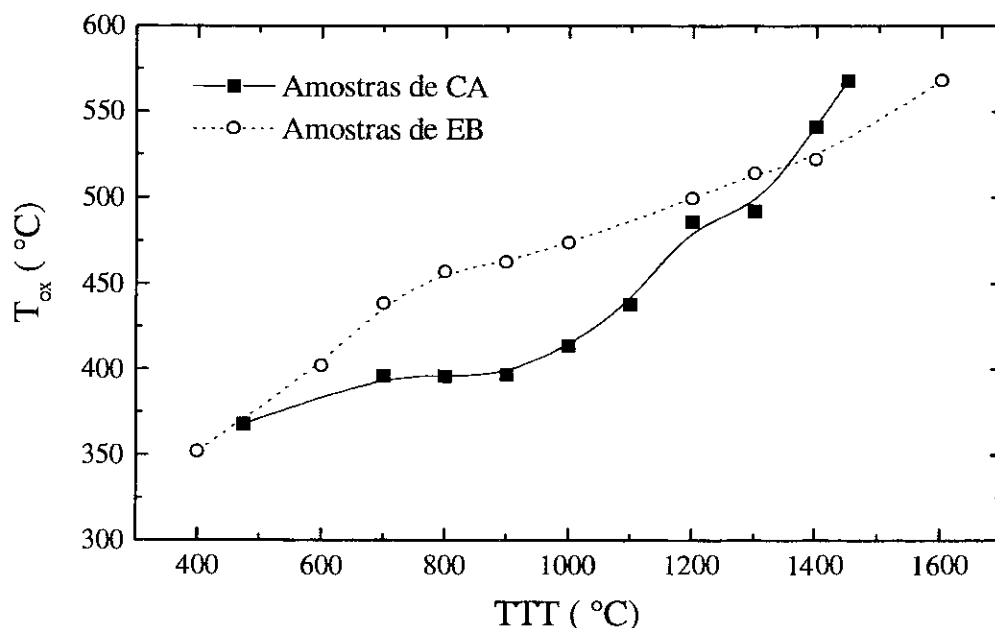


Figura 5.12: Variação da temperatura inicial de oxidação (T_{ox}) em função da TTT, para amostras de CA e de EB.

Os resultados apresentados podem ser comparados a estudos similares referentes a outros materiais carbonosos preparados com adição de compostos de silício. Recentemente, Park et al. reportaram o uso do composto $MoSi_2$ adicionado na forma de pó a compósitos de C/C com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica desses materiais [63]. A temperatura inicial de oxidação por eles reportada (que não necessariamente coincide com a definição aqui adotada) cresceu de 390 até 480 °C, para materiais preparados com a TTT de 1100 °C, com o aumento na concentração de $MoSi_2$ de 0 para 20 % em massa. Shimoo et al. descreveram a preparação de fibras de carbono revestidas com SiC a partir da reação com pós de sílica acima de 1600 °C [59]. Todas as fibras revestidas mostraram uma temperatura de oxidação mais elevada do que as desprotegidas. Em particular, a amostra preparada a 1700 °C por 3 h com

completa dos microcristalites. Não pode ser descartada contudo, tendo por base a tendência evidenciada em nossos resultados de ATG (Figuras 5.11 e 5.12), a possibilidade de que tratamentos feitos em condições diferentes das aqui empregadas (com taxas de aquecimento e tempos de residência distintos, por exemplo, para favorecer ou evitar a formação desta ou daquela fase específica de SiC ou de sílica) e em temperaturas mais altas (uma limitação encontrada em nossos experimentos) possam levar à produção de amostras com propriedades de resistência à oxidação substancialmente melhores do que aquelas por nós reportadas.

Como comentário final, é importante ressaltar que o estudo aqui apresentado a respeito da ocorrência e transformações térmicas das espécies contendo silício na CA e no EB acena para possíveis aplicações futuras desses materiais, não só na preparação pura e simples de compostos de silício (SiC, Si₃N₄, SiO₂, etc) mas também na possibilidade de produção de materiais granulares cerâmicos compostos de silício e carbono (e talvez de nitrogênio, se tal gás for empregado como atmosfera de tratamento). Esses materiais têm sido largamente estudados por possuírem importantes propriedades termomecânicas em aplicações envolvendo altas temperaturas, e são normalmente preparados a partir da pirólise de precursores orgânicos contendo silício em sua estrutura química [105,106,112]. O fato de existir *naturalmente* uma íntima conexão entre as espécies de silício e de carbono nas biomassas aqui estudadas (e possivelmente em outras) as coloca potencialmente como fontes de silício para a preparação de produtos como esses que podem vir a ter alto interesse tecnológico.

Merecem especial destaque aqui os resultados obtidos para as amostras de turfa. Além dos efeitos previamente descritos, foi verificada para esse precursor a existência de um elevado número de bandas laterais nos espectros de RMN de ^{13}C adquiridos com DP, as quais aumentaram em intensidade com o crescimento na TTT, indicando uma anisotropia com extensão bastante superior à faixa usual de deslocamentos químicos de ^{13}C . Identificamos a presença de impurezas ferromagnéticas na fase mineral da turfa como responsáveis por essa interação anisotrópica; a realização de medidas de magnetização e de espectroscopia Mössbauer permitiu-nos identificar essas impurezas como relacionadas a compostos de ferro, que tiveram sua natureza quimicamente modificada ao longo dos tratamentos térmicos e passaram a exercer forte influência nas amostras com altas TTTs (claramente ferromagnéticas). Esses resultados demonstram claramente que a presença de impurezas com características magnéticas pode influenciar de maneira dramática na realização de medidas de RMN em amostras naturais, o que demanda certo cuidado na manipulação e análise de tais resultados.

Uma segunda ramificação deste trabalho tratou da aplicação da RMN de ^{29}Si , em conjunção com algumas outras técnicas experimentais, ao estudo sobre a ocorrência e transformações térmicas de espécies contendo silício nas biomassas CA e EB. Encontramos nos espectros de RMN de ^{29}Si evidências de que o silício pode aparecer nas amostras naturais tanto na forma de tetraedros de sílica amorfa quanto ligado à parte orgânica do material. As espécies de sílica normalmente aparecem em maior proporção, e podem estar conectadas ou próximas a grupos hidratados. Já as espécies ligadas à parte orgânica só são detectadas em experimentos com DP, sugerindo que a interação entre os núcleos ^{29}Si e os prótons mais próximos é anulada em média por uma alta mobilidade molecular, possivelmente adicionada à presença de agentes com características magnéticas em pequena proporção. Com a seqüência do processo de carbonização, as espécies ligadas à parte orgânica foram progressivamente convertidas em sílica; essas espécies continuaram a ser detectadas, contudo, ainda que em menor quantidade, para TTTs até aproximadamente 1000 °C, especialmente para as amostras de EB. Tais fatos indicam que as espécies ligadas à parte orgânica devem ocorrer, pelo menos parcialmente, em associação com as cadeias alifáticas laterais de lignina, visto que os grupos de carboidratos são completamente degradados para TTTs entre 300 e 400 °C. A existência do mesmo comportamento para ambas as biomassas aqui investigadas sugere que a ocorrência de silício ligado a grupos orgânicos pode ser também encontrada em outros materiais naturais, o que acena para uma possível aplicação tecnológica desses materiais como fontes de silício

investigadas. Materiais desse tipo têm sido largamente estudados por possuírem importantes propriedades termomecânicas e, em alguns casos, elevada resistência à oxidação, sendo normalmente preparados a partir da pirólise de precursores orgânicos contendo silício em sua estrutura química. O fato de existir uma íntima conexão natural entre as espécies de silício e de carbono nas biomassas aqui estudadas (e possivelmente em outras) as coloca potencialmente como fontes de silício para a preparação de produtos como esses que podem vir a ter alto interesse tecnológico. Diversas condições experimentais, tais como taxas de aquecimento, temperaturas e/ou durações dos tratamentos térmicos, além da possibilidade de realização de tratamentos químicos anteriores às carbonizações, podem ser manipuladas com vistas à produção de materiais com características específicas, e a investigação dos efeitos dessas manipulações nas propriedades finais dos materiais obtidos constitui certamente uma promissora linha de pesquisa.

17. Harima E. *Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada*. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Área Interunidades, Campus de São Carlos, Universidade de São Paulo.
18. Tavares MIB. *Polym. Test.* 1997;16:271-275.
19. Emmerich FG, Luengo CA. *Metalurgia-ABM* 1991;47:185-190.
20. Martinelli JR. Anais do 9º CBECIMAT, pp. 514-516. Águas de São Pedro, SP, 1990.
21. Wilson MA. *NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1987.
22. Slichter CP. *Principles of magnetic resonance*. 3. ed. corr. Springer, Berlin, 1996.
23. Maroto-Valer MM, Andrésen JM, Rocha JD, Snape CE. *Fuel* 1996;75(15):1721-1726.
24. Resing HA, Hodgeman DKC, Baker JA, Poziomek EJ. *Carbon* 1985;23(4):395-403.
25. Snape CE, Axelson DE, Botto RE, Delpuech JJ, Tekely P, Gernstein BC, Pruski M, Maciel GE, Wilson MA. *Fuel* 1989;68:547-560.
26. Sasaki T, Jenkins G, Eser S, Schobert HH. *Energy Fuels* 1993;7(6):1047-1053.
27. Eckert H, Levendis YA, Flagan RC, *J. Phys. Chem.* 1988;92(17):5011-5019.
28. Hayes S, van Wüllen L, Eckert H, Even WR, Crocker RW, Zhang Z. *Chem. Mater.* 1997;9(4):901-911.
29. Edwards IAS. In: Marsh H (editor). *Introduction to carbon science*, pp. 1-36. Butterworths, London, 1989.
30. Cohen-Tannoudji C, Diu B, Laloë F. *Quantum mechanics*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
31. McEnaney B. In: Burchell TD (editor). *Carbon materials for advanced technologies*, pp. 1-33. Pergamon, Oxford, 1999.
32. Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996.
33. Herpin A. In: Pacault A (organizador). *Les carbonées*. Tome I, pp. 201-231. Masson et C^{ie}, Paris, 1965.

53. Haigh CW, Mallion RB. *Prog. NMR Spectrosc.* 1980;13:303-344.
54. Van Krevelen DW. *Coal: tipology, physics, chemistry, constitution*. 3. ed. rev. Elsevier, Amsterdam, 1993.
55. Hoarau J, Volphilhac G. *Phys. Rev. B* 1976;14(9):4045-4052.
56. Fischbach DB, Rorabaugh ME. *Carbon* 1983;21(4):429-439.
57. McKee DW. In: Thrower PA (editor). *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 23, pp. 173-232. Marcel Dekker, New York, 1991.
58. Dhami TL, Bahl OP, Awasthy BR. *Carbon* 1995;33(4):479-490.
59. Shimoo T, Okamura K, Akizuki T, Takemura M. *J. Mater. Sci.* 1995;30:3387-3394.
60. Lamouroux F, Bourrat X, Naslain R, Thebault J. *Carbon* 1995;33(4):525-535.
61. Wang YQ, Zhou BL, Wang ZM. *Carbon* 1995;33(4):427-433.
62. Hoffman WP, Phan HT, Groszek A. *Carbon* 1995;33(4):509-524.
63. Park SJ, Cho MS, Lee JR, Pak PK. *Extended abstracts 24th biennial conference on carbon*. pp. 68-69. Charleston, South Carolina, 1999.
64. Lu S, Rand B, Bartle KD, Reid AW. *Carbon* 1997;35(10-11):1485-1493.
65. Carreira P, Martínez-Escandell M, Rodríguez-Valero MA, Rodríguez-Reinoso F. *Extended abstracts 24th biennial conference on carbon*. pp. 206-207. Charleston, South Carolina, 1999.
66. Eisberg R, Resnick R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.
67. Freitas JCC, Bonagamba TJ. In: Figueroa Villar JD (editor). *Fundamentos e aplicações de ressonância magnética nuclear*. N. 1, pp. 1-70. AUREMN, Rio de Janeiro, 1999.
68. Abragam A. *Principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
69. Gil VMS, Geraldes CFGC. *Ressonância magnética nuclear - fundamentos, métodos e aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
70. Farrar TC, Harriman JE. *Density matrix and its applications in NMR spectroscopy*. 2. ed. Farragut Press, Madison, 1992.
71. Henrichs PM, Cofield ML, Young RH, Hewitt JM. *J. Magn. Reson.* 1984;58:85-94.

92. Hiroyama Y, Kume K. *Solid State Commun.* 1988;65(7):617-619.
93. Frétygny C, Saint Jean M, Quinton MF. *Phys. Rev. B* 1994;49(14):9586-9593.
94. Iuliucci RJ, Phung CG, Facelli JC, Grant DM. *J. Am. Chem. Soc.* 1996;118(20):4880-4888.
95. Mauri F, Pfrommer BG, Louie SG. *Phys. Rev. Lett.* 1997;79(12):2340-2343.
96. Snape CE. In: Field LD, Sternhell S (editores). *Analytical NMR*, pp. 65-113. John Wiley & Sons, Chichester, 1989.
97. Pan VH, Maciel GE. *Fuel* 1993;72(4):451-468.
98. Cook RL, Langford CH, Yamdagni R, Preston CM. *Anal. Chem.* 1996;68(22):3979-3986.
99. Pan H, Pruski M, Gernstein BC, Li F, Lannin JS. *Phys. Rev. B* 1991;44(13):6741-6745.
100. Resing HA, Weber DC, Anderson M, Miller GR, Moran M, Poranski Jr. CF, Mattix L. *Polymer Preprints* 1982;23:101-102.
101. Maniwa Y, Sato M, Kume K, Kozlov ME, Tokumoto M. *Carbon* 1996;34(10):1287-1291.
102. Andrésen JM, Martin Y, Moineiro SR, Maroto-Valer MM, Snape CE. *Carbon* 1998;36(7-8):1043-1050.
103. Azami K, Yamamoto S, Sanada Y. *Carbon* 1993;31(4):611-615.
104. Pruski M, Gernstein BC, Michel D. *Carbon* 1994;32(1):41-49.
105. El Kortobi Y, de la Caillerie JBE, Legrand AP. *Chem. Mater.* 1997;9(2):632-639.
106. Lipowitz J. *Ceram. Bull.* 1991;70(12):1888-1894.
107. Hatfield GR, Carduner KR. *J. Mater. Sci.* 1989;24:4209-4219.
108. Maciel G, Sindorf DW. *J. Am. Chem. Soc.* 1980;102:7606-7607.
109. Smith JV, Blackwell CS. *Nature* 1983;303:223-225.
110. El Kortobi Y, Sfihi H, Legrand AP, Musset E, Herlin N, Cauchetier M. *Colloids Surf. A* 1996;115:319-327.
111. Gilpin RK, Gangoda ME, Jaroniec M. *Carbon* 1997;35(1):133-139.

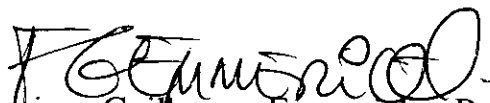
131. Antal MJ, Croiset E, Dai X, DeAlmeida C, Mok WSL, Norberg N, Richard JR, AlMajthoub M. *Energy Fuels* 1996;10(3):652-658.
132. Liebman SA, Ahlstrom DH, Foltz CR. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 1978;16:3139-3150.
133. Kosíková B, Hricovíni M, Simonutti R. *Holzforschung* 1996;50(4):335-341.
134. Hatcher PG, Clifford DJ. *Org. Geochem.* 1997;27(5-6):251-274.
135. Komoroski RA. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 1983;21:1569-1572.
136. James J, Rao MS. *Thermochim. Acta* 1986;97:329-336.
137. Liou TH, Chang FW, Lo JJ. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997;36(3):568-573.
138. Tang MM, Bacon R. *Carbon* 1964;2:211-220.
139. Soltes EJ, Elder TJ. In: Goldstein IS (editor). *Organic chemicals from biomass*, pp. 63-39. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979.
140. Dereppe JM, Moreaux C. *Fuel* 1987;66:1008-1009.
141. Ozaki JI, Mitsui M, Nishiyama Y, Cashion JD, Brown LJ. *Chem. Mater.* 1998;10(11):3386-3392.
142. Huggins FE, Huffman GP. In: Karr Jr. C (editor). *Analytical methods for coal and coal products*, Vol. III, pp. 371-423. Academic Press, New York, 1979.
143. Yajima S, Omori M. *Nature* 1977;267:823-825.
144. Bi XX, Ganguly B, Huffman GP, Huggins FE, Endo M, Eklund PC. *J. Mater. Res.* 1993;8(7):1666-1674.
145. Johnson CE. *Hyperfine Interactions* 1994;90:27-43.
146. Guimarães AP. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
147. Oldfield E, Kinsey RA, Smith KA, Nichols JA, Kirkpatrick RJ. *J. Magn. Reson.* 1983;51:325-329.
148. Stoll ME, Majors TJ. *Phys. Rev. B* 1981;24(5):2859-2862.
149. Drain LE. *Proc. Phys. Soc. (London)* 1962;80:1380-1382.

171. Tougne P, Hommel H, Legrand AP, Herlin N, Luce M, Cauchetier M. *Diamond Relat. Mater.* 1993;2:486-490.
172. Gorthy P, Pudukottah M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;82(6):1393-1400.
173. Krishnarao RV, Subrahmanyam J, Mohanarao R, Jagadishkumar T. *J. Mater. Synth. Process.* 1996;4(5):285-289.
174. Krishnarao RV, Mahajan YR, Kumar TJ. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998;18:147-152.
175. Daniels T. *Thermal analysis*. Kogan Page Limited, London, 1973.

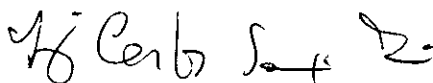
**“ESTUDO DE MATERIAIS CARBONOSOS OBTIDOS POR
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PRECURSORES ORGÂNICOS
ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE
ALTA RESOLUÇÃO EM CONJUNÇÃO COM OUTRAS
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS”**

Jair Carlos Checon de Freitas

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



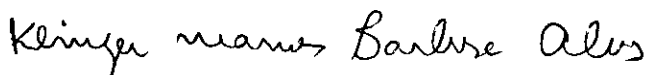
Francisco Guilherme Emmerich – Presidente



Luiz Carlos Sampaio Lima - Co-orientador



Horácio Carlos Panepucci



Klinger Marcos Barbosa Alves



Ivan dos Santos Oliveira Junior

Rio de Janeiro, 14 de abril de 2000