

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Thierry Ramos Lopes

**Utilização de RMN no estado sólido em uma  
abordagem multinuclear para estudo de  
materiais carbonosos porosos**

Vitória

2017

Thierry Ramos Lopes

**Utilização de RMN no estado sólido em uma  
abordagem multinuclear para estudo de  
materiais carbonosos porosos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

Vitória

2017

Thierry Ramos Lopes

# Utilização de RMN no estado sólido em uma abordagem multinuclear para estudo de materiais carbonosos porosos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 06 de setembro de 2017

## COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Jair C. C. Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. Tito J. Bonagamba  
Instituto de Física de São Carlos /USP

---

Prof. Dr. Leonardo C. Gontijo  
Instituto Federal do Espírito Santo / Vitória

---

Prof. Dr. Wanderlã L. Scopel  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Jorge Luis G. Alfonso  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Thiago E. P. Bueno  
Universidade Federal do Espírito Santo

**Dedico este trabalho à minha filha Sophie Lopes**

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, pela orientação, dedicação, ensinamentos e sobretudo pela oportunidade e compreensão das dificuldades.

Ao Prof. Dr. Miguel Angelo Schettino Junior pela ajuda na minha caminhada acadêmica e nas mais diversas discussões.

Ao amigo Daniel pela presença constante e irrestrita nos estudos, na ajuda com as medidas e nas agradáveis discussões.

Aos colegas Wanderson e Mariana por disponibilizarem algumas amostras e nas discussões das mesmas.

Ao colega Gustavo pela ajuda na realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo.

Ao CNPq, pelos 4 anos de bolsa, à CAPES e à FAPES pelo apoio financeiro aos laboratórios envolvidos nesta pesquisa.

A toda equipe LMC/LPT pela ajuda e amizade que foram tão necessárias nesses últimos 4 anos.

Ao NCQP pelo apoio com espaço físico e equipamentos para análise.

Ao meu pai Mauricio, minha mãe Rivânia e minha irmã Thuany, pelo apoio, incentivo e motivação nesta caminhada.

À minha filha Sophie, pela compreensão e resignação nos momentos que não pude estar presente.

À Nicolle Endlich por todo o apoio e suporte oferecido.

Aos meus amigos.

*“Agora, isto não é o fim. Nem sequer é o começo do fim. Mas é, talvez, o fim do começo.”*

*Winston Churchill*

# Publicações (período 2013-2017)

## Artigos:

- “Solid state  $^{27}\text{Al}$  NMR and X-ray diffraction study of alumina–carbon composites”, T. R. Lopes, G. R. Gonçalves, E. de Barcellos Jr., M. A. Schettino Jr., A. G. Cunha, F. G. Emmerich, J. C.C. Freitas, **Carbon**, V93, pp. 751–761, 2015.
- "Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production", T. R. Lopes, D. F. Cipriano, G. R. Gonçalves, H. A. Honorato, M. A. Schettino Jr., A. G. Cunha, F. G. Emmerich, J. C. C. Freitas. **Journal of Environmental Chemical Engineering** (submetido, em processo de revisão).

## Resumos:

- “Solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR study of the thermal changes occurring in alumina-carbon composites”, Lopes, T. R.; Goncalves, G. R. ; Barcellos Junior, E. ; Schettino Junior, M. A. ; Cunha, A. G. ; Emmerich, F. G. ; Freitas, J. C. C., **18th International Society of Magnetic Resonance Meeting**, Rio de Janeiro, 2013.
- “Solid-state NMR study of activated carbons prepared by chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ”, Lopes, T. R.; Barcellos Junior, E.; Cipriano, D. F.; Gonçalves, G. R.; Schettino Junior, M. A.; Emmerich, F. G.; Freitas, J. C.C., **15th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting**, Program and Abstracts, p. 130, Angra dos Reis - RJ, 2015.
- “Síntese de materiais de carbono porosos por ativação química partindo de precursores lignocelulósicos via reação com ácido fosfórico: um estudo por RMN no estado sólido em uma abordagem multinuclear”, Lopes, T. R.; Cipriano, D. F. ; Goncalves, G. R. ; Honorato, H. A.; Schettino Junior, M. A.; Freitas, J. C. C., **XIV Jornada Brasileira De Ressonância Magnética Nuclear**, Resumos, Vitória - ES, 2016.

# Sumário

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xvi</b>
<b>Resumo</b>	<b>xvii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xviii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos . . . . .	4
1.2 O endocarpo do babaçu . . . . .	5
1.3 Carvão ativado . . . . .	6
1.3.1 Porosidade . . . . .	7
1.3.2 Ativação física . . . . .	13
1.3.3 Ativação química . . . . .	15
1.3.4 Aplicações para o carvão ativado . . . . .	20
1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido . . . . .	21
1.4.1 Interação Zeeman . . . . .	22
1.4.2 Interação do deslocamento químico . . . . .	23

---

1.4.3	Coerência e Relaxação . . . . .	24
1.4.4	As equações de Bloch . . . . .	27
1.4.5	Precessão livre . . . . .	28
1.4.6	Pulso de RF . . . . .	29
1.4.7	Detecção do sinal de RMN . . . . .	31
1.4.8	Método da transformada de Fourier . . . . .	32
1.4.9	Inomogeneidade do campo magnético . . . . .	36
1.4.10	Interações de spin nuclear . . . . .	37
1.4.11	Técnicas de alta resolução em RMN de sólidos . . . . .	43
1.4.12	Técnicas avançadas de RMN . . . . .	47
1.5	Estado da arte . . . . .	50
1.5.1	Síntese de carvões ativados . . . . .	50
1.5.2	Estudos por RMN de materiais carbonosos porosos . . . . .	53
<b>2</b>	<b>Métodos Experimentais</b>	<b>58</b>
2.1	Preparação das amostras . . . . .	58
2.1.1	Amostras EB . . . . .	59
2.1.2	Amostras EBP (ativação química) . . . . .	60
2.1.3	Amostras EBF (ativação física) . . . . .	60
2.1.4	Amostra EBC_Al . . . . .	61
2.1.5	Amostras EBP400_Al e EBF800_Al . . . . .	61
2.1.6	Amostras de Grafites Moídos . . . . .	62
2.2	Caracterização das amostras . . . . .	62
2.2.1	Análise textural . . . . .	62
2.2.2	Termogravimetria (TG) . . . . .	63

---

2.2.3	Difração de raios X (DRX) . . . . .	64
2.2.4	Ressonância magnética nuclear (RMN) . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>68</b>
3.1	Amostras EBP . . . . .	68
3.2	Amostras EBF . . . . .	87
3.3	Amostras de Grafites Moídos Hidratados . . . . .	94
3.4	Amostras Impregnadas com Al . . . . .	101
3.4.1	Amostras EBC_Al . . . . .	101
3.4.2	Amostras EBP400_Al . . . . .	106
3.4.3	Amostras EBF800_Al . . . . .	110
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>114</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>118</b>

# Lista de Tabelas

1.3.1	Valores das áreas moleculares dos adsorvatos. . . . .	12
1.4.1	Tabela de abundância natural, spin nuclear frequências para diversos núcleos. . . . .	23
2.1.1	Resumo apresentando as amostras de grafites moídos hidratados. . . . .	58
2.1.2	Resumo apresentando as amostras utilizadas neste trabalho e suas condições de preparação. . . . .	59
2.2.1	Parâmetros de RMN usados para cada núcleo nos experimentos SPE. . . . .	65
3.1.1	Deslocamentos químicos dos picos principais identificados nos espectros de RMN de $^{31}P$ SPE/MAS das amostras EBP preparadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico. <sup>a</sup> . . . . .	78
3.4.1	Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}Al$ com MAS das amostras EBC_Al. . . . .	104
3.4.2	Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}Al$ SPE/MAS das amostras EBP400_Al como sintetizada e tratadas termicamente. . . . .	109
3.4.3	Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de $^{27}Al$ SPE/MAS das amostras EBF800_Al como sintetizada e tratada termicamente. . . . .	112

# Lista de Figuras

1.2.1 Tamanho e composição médio de frutos do babaçu. . . . .	6
1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura da superfície de um carvão ativado de caroço de azeitona. . . . .	8
1.3.2 O fenômeno da histerese na adsorção onde a isoterma de adsorção e des-sorção não são colineares. . . . .	9
1.3.3 Formato das isotermas segundo a classificação da IUPAC. . . . .	10
1.3.4 Distribuição trimodal da porosidade encontrada em carvões provenientes de precursores naturais. . . . .	13
1.3.5 Evolução do volume total de micro e mesoporo. . . . .	15
1.3.6 Desenvolvimento do volume de microporos, volume de mesoporos e o rendimento em função do grau de ativação de pedras de pêssego. . . . .	17
1.3.7 Estrutura química da celulose, lignina e hemicelulose. . . . .	18
1.3.8 Mecanismo de formação de ésteres de fosfato por fosforilação de celulose. . . . .	19
1.4.1 Precessão de Larmor. . . . .	23
1.4.2 Aplicação de um campo magnético alternado $\mathbf{B}_1$ para fazer o vetor magnetização ir do eixo-z para o plano x-y. . . . .	25
1.4.3 Mudança na direção do vetor magnetização após a aplicação de um pulso. . . . .	30
1.4.4 Mudança na direção do vetor magnetização após a aplicação de um pulso. . . . .	30
1.4.5 Mudança na direção do vetor magnetização após a aplicação de um pulso. . . . .	31

1.4.6	Decaimento livre de indução (FID) após um pulso. . . . .	32
1.4.7	Decaimento de um sinal de RMN com o tempo. . . . .	33
1.4.8	Espectros dos modos de Absorção e do modo de Dispersão. . . . .	34
1.4.9	Caminho da precessão do vetor magnetização. . . . .	34
1.4.10	Caminho da precessão do vetor magnetização com um offset. . . . .	35
1.4.11	Transformada de Fourier de um sinal com um offset. . . . .	35
1.4.12	Relação de $\Gamma$ e $2/T_2$ em um espectro de RMN no estado sólido na presença de um campo magnético inhomogêneo. . . . .	37
1.4.13	Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin $5/2$ . . . . .	42
1.4.14	Rotação em torno do ângulo mágico (MAS). . . . .	44
1.4.15	Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo $\beta$ em relação ao campo magnético aplicado $\mathbf{B}_0$ . . . . .	44
1.4.16	Efeito da interação quadrupolar de segunda ordem para um núcleo de spin $5/2$ . Espectro de RMN para a transição central com $\eta_Q = 0$ . . . . .	45
1.4.17	Esquema de sequência de pulso envolvendo desacoplamento nuclear. . . . .	46
1.4.18	Sequência de pulso de CP com estabelecimento da condição de Hartmann- Hahn ( $\omega_{1H} = \omega_{1C}$ ). . . . .	47
1.4.19	Sequência de pulso usado no experimento PMLG. . . . .	48
1.4.20	Sequência de pulso usado no experimento PMLG-HETCOR. . . . .	49
1.4.21	Sequência de pulso WISE. . . . .	50
3.1.1	(a) Isoterma de adsorção (azul) e dessorção (vermelho) de $N_2$ a $77\text{ K}$ para a amostra EBP400. (b) Distribuição de tamanho de poros obtida através da isoterma de adsorção. . . . .	69
3.1.2	Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra EBP400. . . . .	70

3.1.3 Difractogramas de raios X das amostras EBP tratadas termicamente em diferentes temperaturas. . . . .	71
3.1.4 Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS das amostras EB, EB400 e EBP400. Os símbolos <i>C</i> , <i>H</i> e <i>L</i> no espectro EB indicam os picos associados com a celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Os asteriscos denotam as bandas laterais. . . . .	72
3.1.5 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ SPE/MAS para as amostras (a) EBP400 úmida em condições ambientes, (b) EBP400 seca e (c) EB400 úmida em condições ambientes. Os picos deconvoluídos são mostrados com linhas pontilhadas. . . . .	74
3.1.6 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}$ SPE/MAS para as amostras EBP indicadas acima, com tempo de espera de (a) 5 s ou (b) 400 s. . . . .	77
3.1.7 Evolução das intensidades relativas atribuídas a fosfatos desordenados (picos em torno de 0 ppm) e ao composto $\text{SiP}_2\text{O}_7$ (picos em torno de -50 ppm) nos espectros de RMN de $^{31}\text{P}$ obtidos para as amostras EBP em função da temperatura de tratamento térmico. . . . .	79
3.1.8 Comparação entre os espectros de RMN de $^{31}\text{P}$ SPE/MAS da amostra EBP400 obtidos em diferentes datas. . . . .	83
3.1.9 Comparação dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}$ SPE/MAS e CP/MAS registrados para a amostra EBP400 úmida em condições ambientes. . . . .	84
3.1.10 Espectro de RMN 2D $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ HETCOR obtido pelo método WISE para a amostra EBP400. . . . .	85
3.1.11 Espectro de RMN 2D $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ HETCOR obtido pelo método PMLG para a amostra EBP400. . . . .	86
3.1.12 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ SPE junto com as projeções em F1 obtidas nos experimentos PMLG-HETCOR e WISE realizados com a amostra EBP400. . . . .	86
3.2.1 Evolução da área superficial específica das amostras (a) EBF em relação à temperatura de tratamento térmico e (b) EBF800 em relação ao tempo de permanência. . . . .	88

---

3.2.2 (a) Isotherma de adsorção e dessorção de a 77 da amostra EBF800 ativada durante 3 h. (b) Distribuição de área em relação ao tamanho de poros obtida a partir da isoterma de adsorção-dessorção de a 77 para a amostra EBF800 ativada durante 3h. . . . .	89
3.2.3 Espectros de RMN de $^1H$ das amostras EBF tratadas termicamente nas temperaturas indicadas e com tempo de residência nulo. . . . .	90
3.2.4 Espectro de RMN de $^1H$ SPE/MAS da amostra EBF500 com tempo de residência nulo (0 h). Os picos deconvoluídos são mostrados com linhas pontilhadas. . . . .	90
3.2.5 Variação dos deslocamentos químicos dos dois picos observados nos espectros de RMN e a variação da área superficial específica com a temperatura de ativação das amostras EBF. . . . .	92
3.2.6 Espectros de RMN de $^1H$ das amostras EBF800 ativadas com diferentes tempos de residência. . . . .	93
3.2.7 Variação dos deslocamentos químicos do pico 1 nos espectros de RMN de $^1H$ e a variação da área superficial específica com o tempo de residência das amostras EBF800. . . . .	93
3.3.1 Espectros de RMN de $^1H$ SPE/MAS para as amostras hidratadas de grafite e de grafites moídos por diferentes tempos de moagem. . . . .	95
3.3.2 Variação com o tempo de moagem da área superficial específica (ASE) dos grafites moídos. . . . .	95
3.3.3 Massa de água adsorvida nos grafites moídos hidratados. . . . .	96
3.3.4 Deconvolução do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de $^1H$ SPE/MAS das amostras de grafites moídos citados acima. . . . .	97
3.3.5 Variação do deslocamento químico do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de $^1H$ SPE/MAS obtidos para as amostras de grafites moídos. . . . .	98

---

3.3.6 Espectros de RMN de $^1H$ registrados com amostra estática para as amostras de grafites moídos hidratados por diferentes tempos de moagem. . . . .	99
3.3.7 Deconvolução do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de $^1H$ registrados com amostra estática para amostras de grafites moídos hidratados por diferentes tempos de moagem. . . . .	100
3.3.8 Variação do deslocamento químico do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de $^1H$ registrados com amostra estática para as amostras de grafites moídos hidratados. . . . .	101
3.4.1 Curvas de TG sob atmosfera oxidante das amostras EB e EBC_Al. . . . .	102
3.4.2 Difratogramas de raios X da amostra EBC_Al e das amostras EBC_Al tratadas termicamente. . . . .	103
3.4.3 Espectros de RMN de $^{27}Al$ com SPE/MAS para as amostras EBC_Al tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. . . . .	104
3.4.4 Evolução das intensidades relativas, em função da temperatura de tratamento térmico, correspondentes aos cátions $Al^{3+}$ em sítios octaédricos ( $AlO_6$ ), tetraédricos ( $AlO_4$ ) e em sítios pentacoordenados ( $AlO_5$ ) nos espectros de RMN de $^{27}Al$ amostras EBC_Al. . . . .	105
3.4.5 Espectros de RMN de $^{27}Al$ com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra EBC_Al. . . . .	106
3.4.6 Difratogramas de raios X das amostras EBP400_Al tratadas termicamente. . . . .	107
3.4.7 Espectro de RMN de $^{27}Al$ SPE/MAS para as amostras EBP400_Al como sintetizada (NAT) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. . . . .	108
3.4.8 Evolução das intensidades relativas correspondentes aos cátions $Al^{3+}$ em sítios octaédricos ( $AlO_6$ ), sítios tetraédricos ( $AlO_4$ ) e pentacoordenados ( $AlO_5$ ) nos espectros de RMN de $^{27}Al$ das amostras EBP400_Al. . . . .	109
3.4.9 Difratogramas de raios X das amostras EBF800_Al e EBF800_Al tratadas termicamente. . . . .	110

---

3.4.1	Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}$ SPE/MAS para as amostras EBF800_Al como sintetizada (NAT) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas. . .	112
3.4.1	Evolução das intensidades relativas correspondentes aos cátions $\text{Al}^{3+}$ em sítios octaédricos ( $\text{AlO}_6$ ), sítios tetraédricos ( $\text{AlO}_4$ ) e pentacoordenados ( $\text{AlO}_5$ ) das amostras EBF800_Al. . . . .	113

## Lista de Abreviaturas

ASE - Área superficial específica

CA - Carvão ativado

CP - Polarização cruzada

DRX - Difração de raios X

EB - Endocarpo de babaçu

FID - Decaimento livre de indução

HETCOR - Heteronuclear Correlation

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

MAS - Rotação segundo o ângulo mágico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NCQP - Núcleo de Competência em Química do Petróleo

NICS - Nuclear-Independent Chemical Shift

PMLG - Phase Modulated Lee–Goldburg

RF - Radio frequência

RMN - Ressonância magnética nuclear

SEP - Sistema de eixos principais

SPE - Excitação com pulso simples

TG - Termogravimetria

TTT - Temperatura de Tratamento Térmico

WISE - Wideline Separation

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

# Resumo

Este trabalho é dedicado ao estudo de materiais carbonosos porosos ativados física e quimicamente, tendo como principal ferramenta a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido em uma abordagem multinuclear. Os carvões ativados foram obtidos utilizando como precursor o endocarpo de babaçu (EB). As amostras ativadas fisicamente (usando vapor de água) foram nomeadas de EBF, enquanto que as amostras ativadas quimicamente (usando  $H_3PO_4$ ) foram nomeadas de EBP. Os carvões ativados apresentaram alta área superficial específica, com valores dependendo das condições experimentais utilizadas em cada processo de ativação. Os espectros de RMN de  $^1H$  das amostras EBF mostraram dois picos principais com deslocamentos químicos variáveis com a temperatura de ativação. O pico mais largo foi associado aos núcleos  $^1H$  em grupos aromáticos, sendo o outro associado à água adsorvida. Foram ainda investigadas amostras hidratadas de grafites moídos, sendo identificada uma variação significativa no deslocamento químico do pico associado à água adsorvida em função do aumento no tempo de moagem (que causou alterações estruturais nos grafites moídos). Nas amostras EBP tratadas termicamente, a natureza química dos compostos contendo fósforo foi estudada por RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  e  $^{31}P$  no estado sólido, incluindo experimentos 2D de correlação  $^1H - ^{31}P$ , onde foi possível detectar a formação de diferentes compostos de fósforo nos poros do carvão. Devido à ocorrência natural de compostos de silício no EB, a ativação química com  $H_3PO_4$  produziu nanocristais de pirofosfato de silício. Nanocompósitos contendo compostos de alumínio nanoestruturados foram obtidos por impregnação de carvões ativados das séries EBF e EBP com  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , seguida de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas; espectros de RMN de  $^{27}Al$  foram utilizados para investigar o tipo de coordenação dos cátions  $Al^{3+}$  presentes em cada amostra, a qual foi modificada dependendo da temperatura de tratamento térmico.

**Palavras-chave:** Carvão ativado, Materiais porosos, Endocarpo de babaçu, RMN no estado sólido.

## *Abstract*

*This work is concerned with a study of activated carbons prepared by physical and chemical activation, using solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in a multinuclear approach. The activated carbons were obtained starting from the endocarp of babassu coconut (EB), either by physical activation (with steam – named as EBF samples) or by chemical activation (using  $H_3PO_4$  – named as EBP samples). The activated carbons exhibited high specific surface area, with values depending on the experimental conditions used in each synthesis. The  $^1H$  NMR spectra of the EBF samples showed two major peaks with chemical shifts changing as a function of the activation temperature. The broader peak was associated with  $^1H$  nuclei in aromatic groups, the other being associated with adsorbed water. In order to better understand these results, hydrated samples of milled graphites were also studied by  $^1H$  NMR, allowing the identification of a significant variation of the chemical shift of the peak due to adsorbed water as a function of the increase in the milling time (which caused structural changes in the milled graphites). The chemical nature of the phosphorus-containing species in the EBP samples was studied by  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  solid-state NMR spectroscopy, including 2D  $^1H - ^{31}P$  correlation experiments, which allowed the detection of the formation of different phosphorus compounds (mostly containing phosphate groups) embedded into the porous carbon network. Due to the natural occurrence of silicon compounds in the endocarp of babassu coconut, the chemical activation with  $H_3PO_4$  was found to produce silicon pyrophosphate nanocrystals. Nanocomposites containing nanostructured Al compounds were obtained by impregnation of EBF and EBP samples with  $Al(NO_3)_9H_2O$ , followed by heat treatments at different temperatures;  $^{27}Al$  NMR spectra were used to analyze the coordination type of the  $Al^{3+}$  cations present in each sample, which was changed depending on the heat treatment temperature.*

**Keywords:** *Activated carbon, Porous materials, Endocarp of babassu coconut, solid-state NMR.*

# Capítulo 1

## Introdução

Resíduos lignocelulósicos são produzidos em grandes quantidades, dando origem a um grande interesse no desenvolvimento de métodos eficientes que podem permitir o uso desses precursores para a fabricação de produtos tecnicamente e economicamente relevantes como biocombustíveis, nanofibras, carbonos porosos, etc. [1–5]. Exemplos de resíduos lignocelulósicos incluem o bagaço de cana-de-açúcar, caroço de azeitona, sementes de goiaba, cascas de coco, cascas de arroz, cascas de soja, cascas de milho e muitos outros. As cascas do coco da palmeira de babaçu são um resíduo lignocelulósico importante gerado no Brasil como um subproduto do processo de produção de óleo de babaçu; a quantidade de sementes de babaçu (que são a fonte de óleo) produzida anualmente no Brasil atingiu valores em torno de 100 mil toneladas ao longo da última década [6, 7]. Pesquisas recentes têm ilustrado o potencial dos derivados de babaçu para aplicações como a produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu [8], a preparação de extratos com potencial para uso biomédico [9], a fabricação de adsorventes do epicarpo / mesocarpo [10] e a produção de carvões ativados das cascas [11]. O endocarpo, que é a parte mais interna do coco que envolve as sementes, é responsável por cerca 60 % do coco inteiro [7]; é um material duro, particularmente rico em lignina e também com algum conteúdo de silício, e seu uso mais frequente é na produção de carvão [7, 12, 13].

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos desordenados que podem ser obtidos de vários precursores diferentes, incluindo os resíduos lignocelulósicos acima men-

cionados, seja por ativação física (usando reagentes gasosos oxidantes, como ar, vapor de água e  $CO_2$ ) ou por ativação química (usando  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $CaCl_2$  e  $H_3PO_4$ ) [3, 4, 14]. Devido à sua porosidade bem desenvolvida, baixo custo e facilidade de produção, os carvões ativados encontram hoje um grande número de aplicações, por exemplo: como adsorventes de compostos orgânicos ou inorgânicos, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa [4, 11, 15, 16]; como catalisadores ou suporte de catalisadores [17, 18]; em dispositivos eletroquímicos (como baterias, supercapacitores e células de combustível) [5, 19, 20]; como suporte de partículas magnéticas [21–23].

Alguns estudos já reportaram o potencial do  $H_3PO_4$  para a produção de carvão ativado (CA) com alta área superficial específica (ASE), da ordem de  $2500 \text{ m}^2/\text{g}$  [24–28]. O processo de ativação ocorre da mistura do agente ativante com o precursor. Essas reações são dependentes da temperatura, como observado em estudos anteriores [29, 30]. Poucos trabalhos tentaram explicar como o fósforo remanescente se relaciona com o CA e outros minerais presentes na matriz carbonosa após o processo de ativação [24, 31, 32].

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma ferramenta útil na caracterização desse tipo de material, obtendo-se bons espectros de materiais com fases cristalinas, nanocristalinas e inclusive fases amorfas, sendo possível a caracterização do ambiente atômico em materiais heterogêneos e desordenados [33–35].

O núcleo de  $^{31}P$  tem uma abundância natural de 100% e uma frequência de ressonância alta que o torna um núcleo fácil de observar por RMN, porém os deslocamentos químicos para grupos fosfatos cristalinos apresentam sobreposições que dificultam a determinação estrutural bem detalhada [29, 36, 37]. Relações diretas entre os parâmetros de RMN de  $^{31}P$  e a estrutura são complicadas pelo fato de que os deslocamentos químicos são predominantemente determinados pela contribuição paramagnética nos compostos de fósforo ao invés da contribuição diamagnética para o tensor de blindagem. Esse termo paramagnético não está necessariamente relacionado de forma direta com a distribuição eletrônica [38, 39]. A espectroscopia de RMN de  $^1H$  em carvões ativados fornece informações importantes sobre as características da água adsorvida [40], tais como a mobilidade da molécula de água e também diferenciando os sinais no espectro de RMN de  $^1H$  associados a água adsorvida e

$H$  em grupos aromáticos. O núcleo de  $^{27}\text{Al}$  é favorável para espectroscopia de RMN, pois ele tem abundância natural de 100% e, em geral, possui tempo de relaxação longitudinal pequeno, o que permite o uso de pequenos tempos de repetição, possibilitando assim o registro de espectros com boa relação sinal/ruído em pouco tempo (embora valha a pena mencionar que em alguns aluminatos puros com estrutura rígida e ausência de prótons, tempos de relaxação longos são encontrados) [38,41]. Apesar das complicações associadas a sua natureza quadrupolar, os deslocamentos observados nos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  fornece informações úteis, uma vez que dependem fortemente do número de coordenação de Al [36].

A produção de carvão ativado feita neste trabalho foi realizada usando o método de ativação física usando vapor de água e o método de ativação química tendo o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) como agente ativante. Foi escolhido como precursor o endocarpo do coco de babaçu (EB), que é um dos resíduos na produção de óleo. Entender a estrutura química do CA após a sua produção é importante para compreender como o fósforo atua durante e após o processo de ativação. Experimentos de RMN em uma abordagem multinuclear junto com análises texturais foram usados para entender o ambiente químico após a ativação. Técnicas avançadas de RMN, como WISE2D (*wideline separation*) e HETCOR (*heteronuclear correlation*) foram aplicadas para correlacionar os sinais de  $^1H$  e  $^{31}P$ . O experimento de RMN de  $^1H$  foi usado para correlacionar os sinais com a água adsorvida, grupos fosfatos e à grupos contendo hidrogênio fazendo parte da estrutura do material carbonoso, remanescentes da matéria orgânica usada na preparação.

Neste primeiro capítulo será apresentando o objetivo deste trabalho, sendo seguido pela descrição do endocarpo de babaçu. Logo após está a definição de carvão ativado, o que são os poros em um carvão ativado e a sua caracterização, falando dos tipos de isoterma e as equações usadas para definir tamanho de poro e sua distribuição. Os métodos de ativação (física e química) também têm sua descrição apresentada sendo seguida pelas aplicações dos carvões ativados. Após falar sobre os carvões ativados é apresentada uma breve descrição da espectroscopia de ressonância magnética nuclear abordando os fundamentos teóricos e as técnicas utilizadas para se obter espectros de alta resolução. Por fim é

apresentada uma revisão de literatura sobre o que já foi feito em relação à síntese de carvões ativados, estudos por RMN de carvões ativados e simulações computacionais em núcleos que independem do deslocamento químico (NICS) a fim de explicar o deslocamento químico negativo em comparação às mesmas moléculas não adsorvidas.

No segundo capítulo é apresentada em detalhes toda a metodologia deste trabalho. A realização das sínteses dos carvões ativados e os equipamentos utilizados e como foram realizadas as análises.

No terceiro capítulo é apresentado os resultados e a discussão das amostras EBP através de RMN de  $^1H$  e  $^{31}P$  em conjunto com análise textural e DRX, das amostras EBF através de RMN de  $^1H$  em conjunto com análise textural para estudos de água adsorvida em carvões ativados e das amostras contendo compostos de alumínio utilizando a RMN de  $^{27}Al$  em conjunto com DRX para estudos de nanocompósitos.

Por fim, no quarto capítulo, está a conclusão deste trabalho.

## 1.1 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar o ambiente químico local em torno de núcleos sondas como  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  e  $^{27}Al$  em carvões ativados utilizando RMN em uma abordagem multinuclear, a partir do endocarpo de babaçu, após as ativações químicas e físicas, considerando diferentes temperaturas de ativação e modificando alguns parâmetros, como por exemplo a quantidade de vapor de água utilizada na ativação física. Após esse estudo utilizar os carvões ativados pelos métodos de ativação química e ativação física e impregnar com óxidos/hidróxidos de alumínio elucidando as principais diferenças pensando em futuras aplicações, como exemplo a fabricação de catalisadores.

Nos objetivos específicos temos:

- a síntese desses materiais utilizando duas rotas, (i) a química usando o  $H_3PO_4$  como o agente ativante, e (ii) a física usando o vapor de água enquanto o material é aquecido na temperatura de 800 °C em atmosfera inerte;

- a análise textural desses materiais a fim de se obter o método que gerou a maior área superficial específica nesses materiais;
- o estudo de RMN em uma abordagem multinuclear para caracterizar o ambiente químico local em torno de núcleos sondas como  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  e  $^{27}Al$  em carvões ativados;
- a análise de grafites moídos hidratados para o estudo do deslocamento químico de moléculas de água adsorvidas;
- a impregnação com óxidos/hidróxidos de alumínio do carvão ativado produzidos pelos dois métodos;
- análise dos carvões ativados e nanocompósitos utilizando outras técnicas de caracterização física e química, como TG (termogravimetria), difração de raios X (DRX).

## 1.2 O endocarpo do babaçu

O babaçu é um tipo de palmeira presente em diversos países da América Latina. No Brasil, seu uso é bastante difundido na Amazônia, na Mata Atlântica, no Cerrado e na Caatinga, onde ocorre espontaneamente em vários estados, porém sua maior concentração se dá nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí [6].

A Figura 1.2.1 apresenta a divisão, em % de peso, do fruto babaçu. É possível reparar que o endocarpo do babaçu é a parte predominante do fruto [6].

Em geral a produção de carvão vegetal é feita com os subproduto de outros processos, como, por exemplo, a quebra para a extração de amêndoas. Essas partes são o epicarpo (fibra externa), o mesocarpo (a massa alimentícia) e o endocarpo (parte interna e dura que protege as amêndoas) [6].



Figura 1.2.1: Tamanho e composição médio de frutos do babaçu (% em peso) [6].

### 1.3 Carvão ativado

Carvão ativado é um material carbonoso que contém poros (espaços) e são usados principalmente para a purificação da água, do ar e para a separação de misturas gasosas. Há diferentes tipos de carvões ativados, e eles têm diferentes tamanhos de poros com específicas aplicações, porém todos eles apresentam uma estrutura comum que são conjuntos de planos grafenos com defeitos e organizados em agregados (cristalitos) com dimensões nanométricas [42].

Carvão ativado é um material único devido ao tamanho e distribuição de seus poros. Mesmo os poros tendo densidade eletrônica nula, eles possuem uma força de van der Waals intensa (com a proximidade dos átomos de carbono) que é responsável pelo processo de adsorção [42].

### 1.3.1 Porosidade

Porosidade em carvões é um espaço molecular, ou seja, um espaço com a dimensão de átomos e moléculas. Esses espaços moleculares só podem ser considerados como poros quando são criados por grupos de átomos de carbono extremamente próximos um do outro.

A porosidade é criada durante o processo de carbonização de um precursor orgânico (como precursores lignocelulósicos). A remoção de pequenas moléculas causa distorções dentro da estrutura do precursor enquanto ocorre a eliminação dos átomos de H, O, C, N e S, dependendo do precursor, da temperatura e da atmosfera. Dessa forma a estrutura se torna instável e os átomos de carbono se combinam com os mais próximos para criar o máximo de estabilidade (energia mínima) possível [42]. A estrutura é uma função da temperatura de tratamento térmico (TTT) do carvão, quanto maior for a TTT maior é a estabilidade da estrutura.

Na Figura 1.3.1 é possível observar imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) da superfície de um carvão ativado de caroço de azeitona. Na imagem são mostrados microporos criados a partir da ativação física com  $CO_2$  [43].

#### Caracterização da porosidade

O fenômeno da porosidade e adsorção é inseparável. Técnicas de adsorção de gases são os experimentos mais usados para a caracterização da porosidade em um material carbonoso. Em sistemas de adsorção o gás ou o seu vapor é chamado de *adsortivo* (quando não está no estado adsorvido), quando se encontra no estado adsorvido ele é chamado de *adsorvato*, enquanto que o sólido em se encontra adsorvido é chamado de *adsorvente*. A adsorção de gases e vapores é um processo físico, não envolvendo formação de ligações químicas. Em geral, a caracterização de um carvão ativado envolve a determinação de isotermas com a adsorção de nitrogênio (77 K) (para determinação de micro e mesoporos), de dióxido de carbono (273 K) para microporosidade, não sendo possível com a adsorção de nitrogênio (por causa das restrições cinéticas em baixas temperaturas) [42].

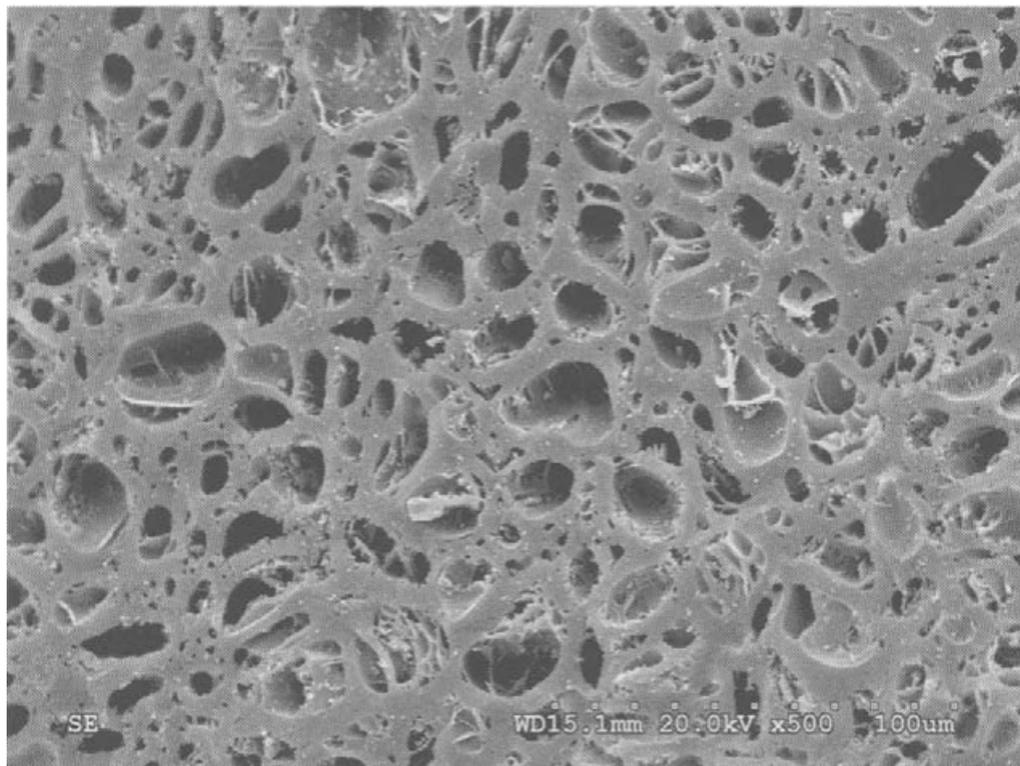


Figura 1.3.1: Microscopia eletrônica de varredura da superfície de um carvão ativado de caroço de azeitona [42, 43].

Em adsorção física a informação mais importante é a *isoterma de adsorção* que é um gráfico da quantidade adsorvida com a pressão relativa ( $p/p_0$ ) do adsorvente, onde  $p_0$  é a pressão de saturação [44].

O processo de adsorção pode ser revertido diminuindo a pressão e estabelecendo um novo equilíbrio. Esse processo, chamado de dessorção, é mais lento que o processo de adsorção enquanto a energia de dessorção é alta. Em alguns casos onde a amostra apresenta mesoporos, a isoterma de dessorção não coexiste com a isoterma de adsorção, esse fenômeno é chamado de histerese [42].

A Figura 1.3.2 apresenta o fenômeno da histerese em uma isoterma de adsorção e dessorção. A adsorção em materiais que possuem mesoporosos é frequentemente associada com a histerese entre a adsorção e dessorção. Isso ocorre devido a diferença na curvatura do menisco da adsorção (cilíndrica) e a dessorção (esférica).

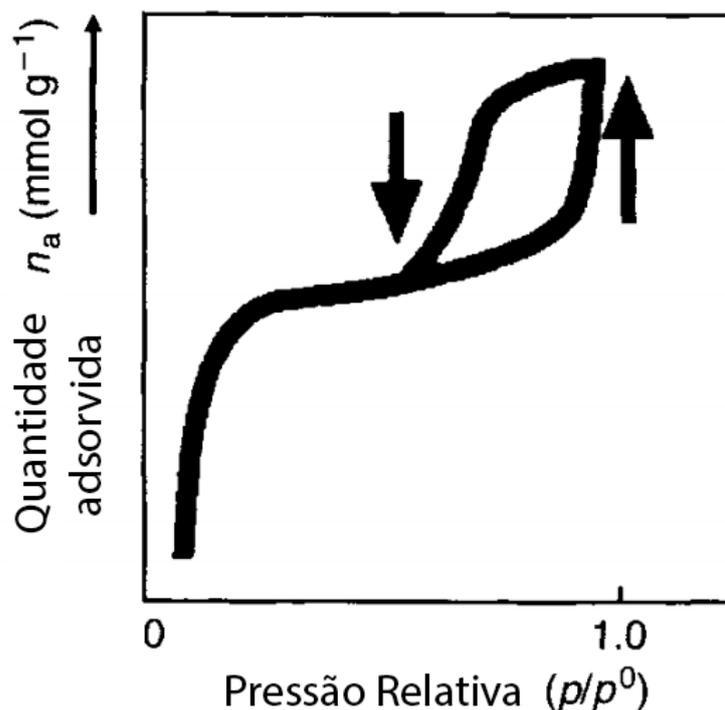


Figura 1.3.2: O fenômeno da histerese na adsorção [42].

Uma análise visual da forma da isoterma traz informações consideráveis sobre os poros em que ocorre a adsorção. Há seis tipos de isotermas classificadas pela IUPAC e elas são mostradas na Figura 1.3.3 [45].

- **Tipo-I:** A isoterma atinge o valor máximo de adsorção sem inflexões e é característica de carvões contendo microporosidade apenas.
- **Tipo-II:** A isoterma mostra uma inflexão na região  $p/p_0 > 0,1$ . Essas isotermas são características de adsorção em superfícies abertas com formações de multicamadas ocorrendo no final do processo. O ponto B, frequentemente indica o estágio em que começa a ocorrer a adsorção nas multicamadas. Essas isotermas também descrevem adsorções em microporos junto com as superfícies abertas.
- **Tipo-III:** As isotermas desse tipo são convexas e são características de adsorção em sítios com pequeno potencial de adsorção, como em superfícies de materiais não porosos.

- **Tipo-IV:** Essas isotermas se assemelham com as isotermas do **Tipo-II**, mas ao invés de adsorção em superfícies abertas em alta pressão relativa, as adsorções ocorrem em materiais com mesoporos. Elas podem apresentar histerese, que está associada com a condensação capilar nos mesoporos.
- **Tipo-V:** Essas isotermas se assemelham com as isotermas do **Tipo-III** tendo uma fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato.
- **Tipo-VI:** Essas isotermas são características de adsorção em superfícies com estrutura extremamente homogênea com a formação de multicamadas (por exemplo grafite pirolítico) usando argônio ou metano como adsorvatos.

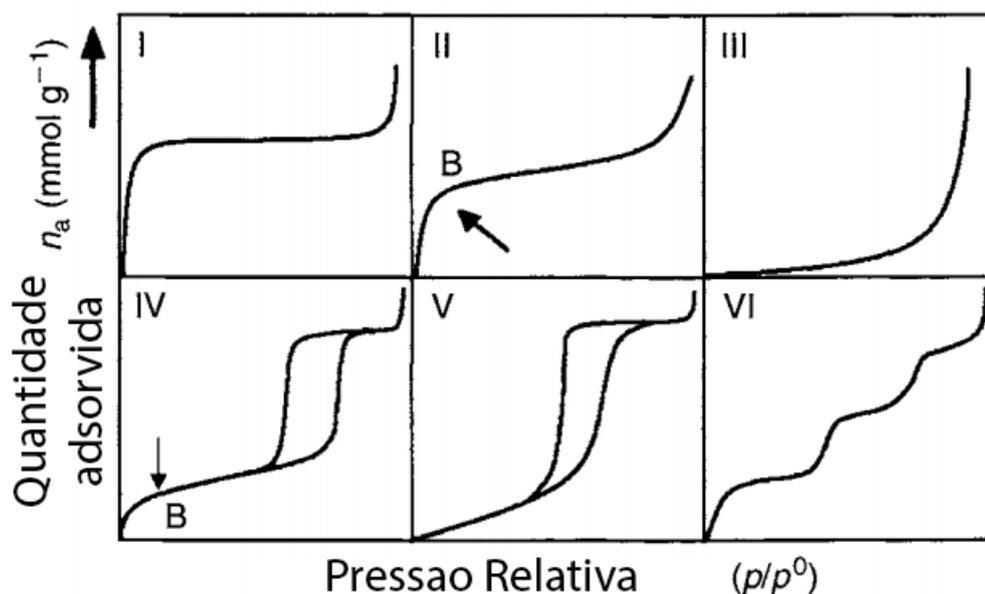


Figura 1.3.3: Formato das isotermas segundo a classificação da IUPAC [45].

Há três equações que são frequentemente utilizadas para interpretar quantitativamente uma isoterma e obter o “quanto” de porosidade há na amostra junto com a sua qualidade. As equações de Langmuir [46] e de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [47] são baseadas em modelos gerais de adsorção.

Com a equação de Langmuir (Eq. 1.3.1) obtemos um gráfico de  $n^a$  com  $p/p^0$  e mostra um valor para  $n_m^a$  (quantidade de adsorvato que forma uma monocamada). Para a equação de BET (Eq. 1.3.2) um gráfico do lado esquerdo da equação com  $p/p^0$  também apresenta

um valor para  $n_m^a$ . As constantes “ $b$ ” (1.3.1) e “ $c$ ” (1.3.2) descrevem a energia média de adsorção [42]. A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) [48] (Eq. 1.3.3) considera a distribuição de porosidade.

### Equação de Langmuir

$$\frac{p/p^0}{n^a} = \frac{1}{bn_m^a} + \frac{p/p^0}{n_m^a}, \quad (1.3.1)$$

onde  $p$  é a pressão de equilíbrio,  $p^0$  é a pressão de saturação,  $n^a$  é a quantidade adsorvida ( $mmol g^{-1}$ ) e  $n_m^a$  é a capacidade de monocamada ( $mmol g^{-1}$ ).

### Equação de BET

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)p}{V_m c p^0}, \quad (1.3.2)$$

onde  $V$  é o volume da quantidade adsorvida ( $cm^3 g^{-1}$ ) e  $V_m$  é a capacidade de monocamada ( $cm^3 g^{-1}$ ).

### Equação de DR

$$W = W_0 \exp [(-BT/\beta (\log^2 (p^0/p)))] \quad (1.3.3)$$

onde  $W$  é o volume de microporos preenchidos do adsorvente e  $W_0$  é o volume total de microporos do sistema.

As equações acima preveem valores de  $n_m^a$  que podem ser convertidas para área superficial específica (ASE) aparente ( $A_s$  em  $m^2 g^{-1}$ ) desde que a área efetivamente ocupada por uma molécula adsorvida ( $a_m$  em  $m^2 molécula^{-1}$ ) possa ser estimada. Logo:

$$A_s = n_m^a N_a a_m. \quad (1.3.4)$$

onde,  $N_a$  é a constante de Avogadro,  $6,013 \times 10^{23} mol^{-1}$ .

As áreas moleculares de alguns adsorvatos estão listadas na Tabela 1.3.1 [42].

Tabela 1.3.1: Valores das áreas moleculares dos adsorvatos [42].

Adsorvato	Temperatura ( $K$ )	Área molecular $a_m$ ( $nm^2$ )
Nitrogênio	77	0,162
Oxigênio	77	0,143
Criptônio	77	0,152
	195	0,297
Xenônio	77	0,182
	90	0,25
Butano	195	0,247
	273	0,321
Pentano	273	0,466
Benzeno	273	0,430
Fréon-21	273	0,264
Dióxido de Carbono	195	0,163

## Mesoporosidade

Mesoporos são os poros onde as dimensões estão entre 2 nm e 50 nm. O preenchimento dessa porosidade é chamado de *condensação capilar*.

Uma distribuição contínua de tamanho de poros de micro para macro não é geralmente encontrada em carvões porosos. A distribuição é trimodal como indica o diagrama da Figura 1.3.4.

Os mesoporos aparecem geralmente através de dois métodos. O primeiro é no processo de carbonização que cria os mesoporos. O segundo método é através da ativação física de um carvão microporoso. A criação de mesoporos é um resultado da ativação controlada por dióxido de carbono ou vapor de água de um carvão microporoso nas temperaturas de aproximadamente 700 – 800 °C.

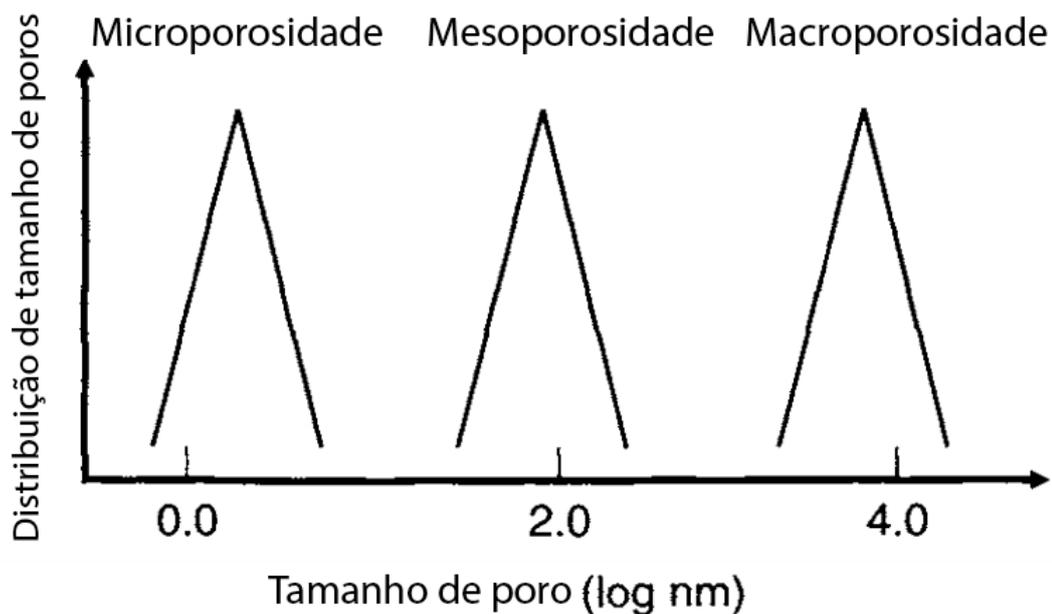


Figura 1.3.4: Distribuição trimodal da porosidade encontrada em carvões provenientes de precursores naturais [42].

### 1.3.2 Ativação física

A carbonização de materiais orgânicos geram carvões microporosos, mas não maximiza o potencial desses poros, isso é, a capacidade de adsorção pode não ser interessante para aplicações comerciais. Portanto há a necessidade de maximizar a porosidade com técnicas de ativação, e uma delas é a chamada *ativação física*.

Uma modificação feita no carvão após a sua preparação faz uso, geralmente, de dois agentes gaseificantes, o dióxido de carbono ou o vapor de água, seja juntos ou separados. Eles extraem os átomos de carbono da estrutura de acordo com a seguinte equação estequiométrica:



Este tipo de reação (Eq. 1.3.5 e 1.3.6) é conhecida como *ativação física* e esse método

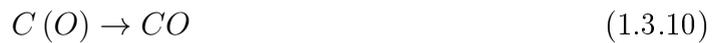
é um dos mais comuns usados para a preparação de carvões ativados.

Os carvões ativados provenientes desses dois métodos são de certa forma diferentes. A ativação com  $CO_2$  ocorre em uma taxa mais lenta do que com o vapor de água e a inibição do produto nas reações  $C - CO_2$  e  $C - H_2O$  também são diferentes [49]. As reações são descritas a seguir:

### Reação C – CO<sub>2</sub>



### Reação C – H<sub>2</sub>O



onde,  $C_f$  é um sítio ativo de carbono livre,  $C(O)$  é um complexo de superfície oxigenada e  $C(H)$  é um hidrogênio quimissorvido. O monóxido de carbono inibe a reação  $C - CO_2$  removendo o complexo oxigenado da superfície do carvão (Eq. 1.3.7) e o hidrogênio inibe a reação  $C - H_2O$  removendo tanto os complexos oxigenados da superfície do carvão (Eq. 1.3.9) e pela quimissorção dissociativa de  $H_2$  da superfície do carvão (Eq. 1.3.11).

Para a análise da criação e destruição de poros durante a ativação é interessante expressar os resultados por unidade de massa inicial do carvão (comum aos dois tipos de ativação), como na Figura 1.3.5. Rodríguez-Reinoso et al. [43] mostraram que para carvões

ativados com  $CO_2$  há um crescimento no volume da microporosidade total enquanto que não há mudanças significativas no volume de mesoporos tendo uma leve diminuição quando a queima aumenta. Para os carvões ativados com vapor de água o crescimento da microporosidade é diferente, porque essa porosidade é destruída a partir do primeiro estágio da ativação. Contudo, o volume total de microporos aumenta como acontece para o  $CO_2$  e diminui quando a queima alcança valores altos. O crescimento de mesoporos também é similar ao que ocorre com os carvões ativados com  $CO_2$ , porém os valores absolutos são maiores para os carvões ativados com vapor de água [43].

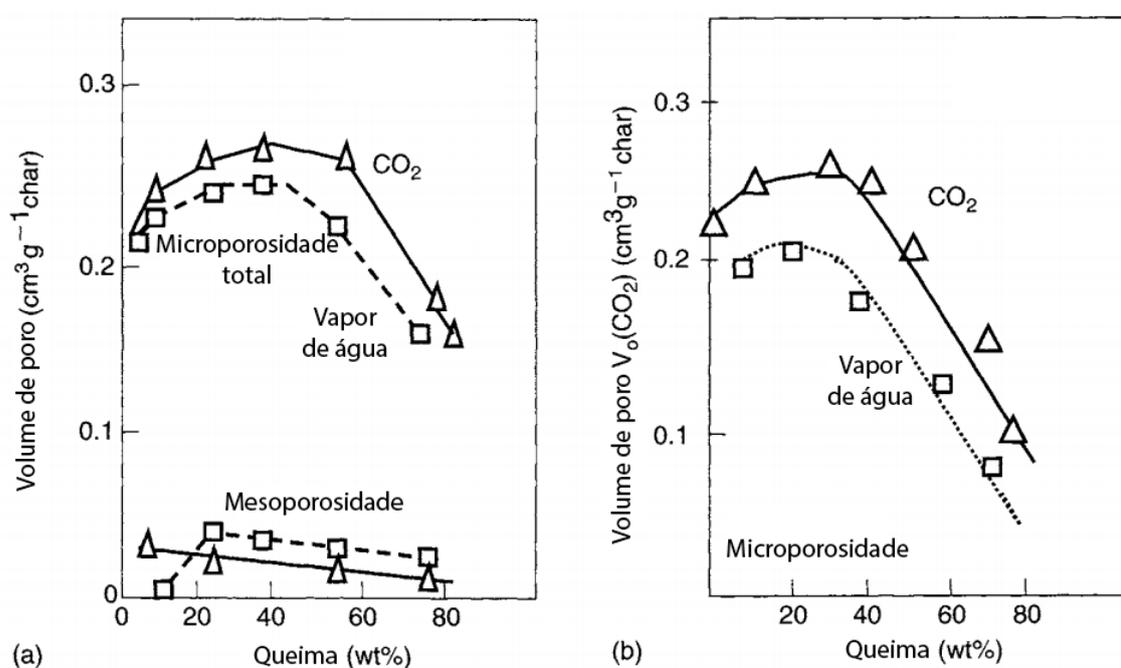


Figura 1.3.5: Evolução do volume total de microporos e mesoporos (por unidade de massa do carvão inicial) em função da ativação em dióxido de carbono e vapor de água de caroço de azeitona: (a) volume total de microporosidade e mesoporosidade; (b) microporosidade estreita [42, 43].

### 1.3.3 Ativação química

Para adsorver moléculas de diferentes tamanhos os carvões ativados precisam ter um número grande de microporos com uma apropriada distribuição de tamanho de poros, além de apresentar uma adequada proporção de mesoporos. Portanto vários métodos de ativação foram pesquisados para se otimizar a criação de carvões ativados [43, 50–52].

Um desses métodos é a ativação química do material lignocelulósico para a produção de carvão ativado com um alto desenvolvimento de microporosidade.

A ativação química do material lignocelulósico é utilizada para a preparação de carvões ativados em pó, assegurando a homogeneidade da mistura com o reagente. Três reagentes são comumente usados para a ativação, são eles o  $ZnCl_2$  [51],  $H_3PO_4$  [31, 50] e o  $KOH$  [53], porém neste texto será abordada apenas a ativação com o  $H_3PO_4$ .

A ativação química consiste em impregnar uma quantidade do precursor com uma solução do reagente (nesse caso o  $H_3PO_4$ ) usando diferentes concentrações dependendo do propósito do carvão ativado. Após a impregnação é necessário levar o material a um tratamento térmico em torno de 400 °C em atmosfera inerte e após isso o material é lavado (ou lixiviado) até reduzir da maior forma possível os resíduos da ativação. [54].

A Figura 1.3.6 apresenta a relação entre a porosidade e a taxa de impregnação dos caroços de pêssegos impregnados com uma solução de  $H_3PO_4$  com diferentes concentrações. Há um rápido desenvolvimento de microporosidade para baixa concentração. Para altas concentrações de  $H_3PO_4$ , o desenvolvimento de microporosidade é insignificante, desenvolvendo apenas a mesoporosidade, que alcança valores maiores que o volume de microporos [54].

O  $H_3PO_4$  causa um efeito de desidratação nos compostos de celulose, hemicelulose e lignina durante o tratamento térmico. Essa desidratação é possível porque o reagente é inicialmente um líquido facilitando a ligação com o precursor sendo termicamente degradado. O precursor então transfere água para o reagente para formar um composto hidratado na qual perde água com o aumento da temperatura. O processo de desidratação causado pelo  $H_3PO_4$  é “forte” [42].

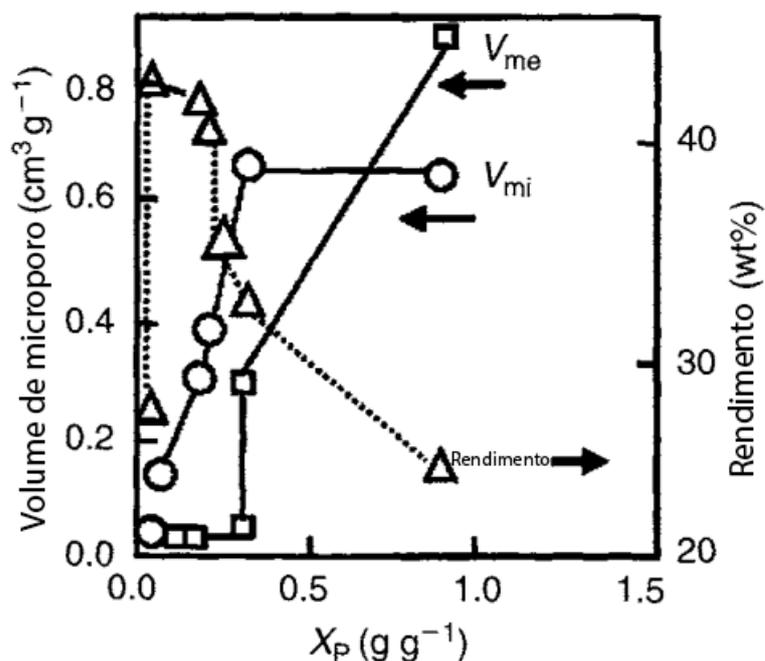


Figura 1.3.6: Desenvolvimento do volume de microporos ( $V_{mi}$ ), volume de mesoporos ( $V_{me}$ ) e o rendimento ( $yield$ ) em função do grau de ativação ( $X_p$ ) de caroço de pêssego [54].

A reação com o ácido fosfórico começa logo quando os componentes são misturados. Após a temperatura de 50 °C, há evidências de mudanças químicas e físicas [42]. O ácido ataca primeiramente a lignina e a hemicelulose, possivelmente porque o acesso a esses componentes é mais fácil do que a celulose cristalina. A celulose aparenta ser mais resistente à hidrólise do ácido do que outros polissacarídeos, inclusive a altas temperaturas. A Figura 1.3.7 apresenta a estrutura molecular da celulose, hemicelulose e lignina. Os primeiros efeitos do ataque do ácido são a hidrólise de ligações glicosídicas na hemicelulose e celulose e a clivagem de ligações aril-éter na lignina [42]. Essas reações são acompanhadas pela desidratação, degradação e condensação.

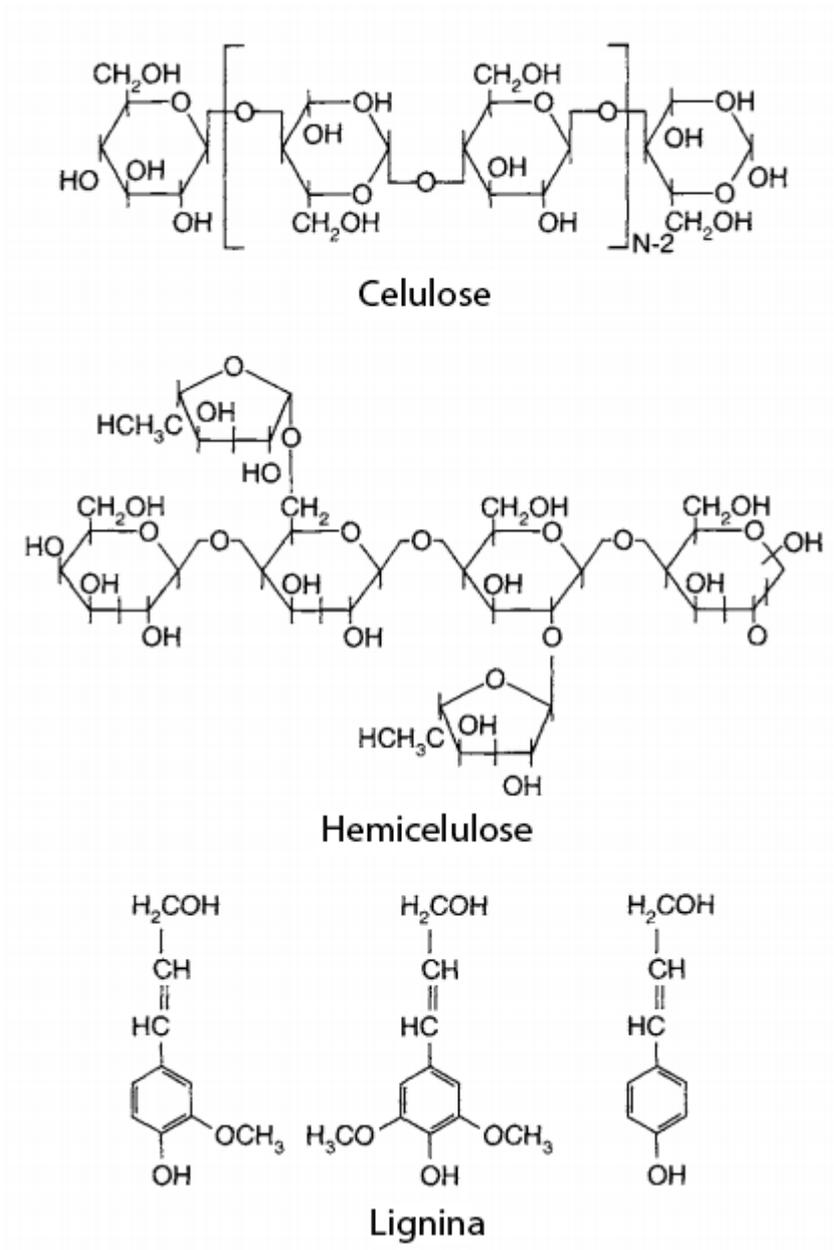
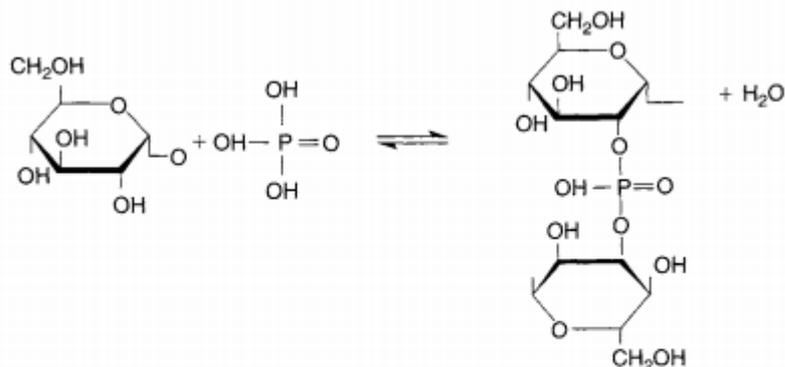


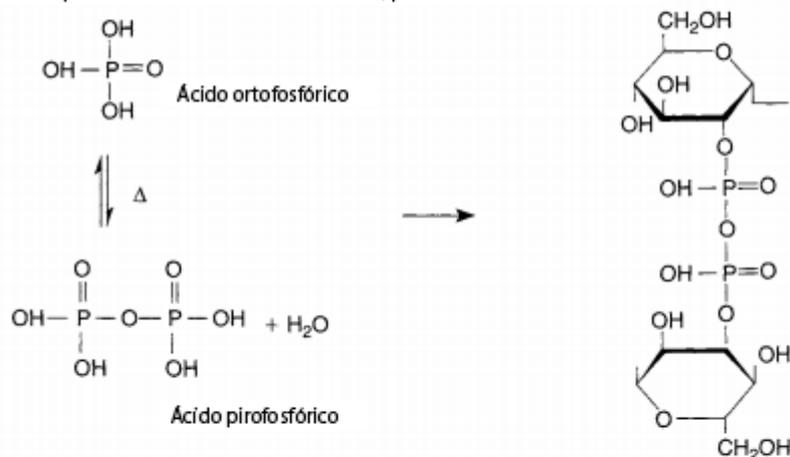
Figura 1.3.7: Estrutura química da celulose, lignina e hemicelulose [50].

A formação de ésteres de fosfato por reação da celulose com o ácido fosfórico está apresentado na Figura 1.3.8, que ilustra como o ácido fosfórico é inserido entre as cadeias de celulose, quebrando as ligações de hidrogênio e simultaneamente separando as cadeias e dilatando a estrutura. A adição ou inserção de grupos fosfatos separa as espécies orgânicas e causa uma dilatação da estrutura [42].

T < 450 °C: Formação de ésteres de fosfato



Ésteres podem ser derivados de ácidos orto, piro e metafosfórico



T > 450 °C: Eliminação do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

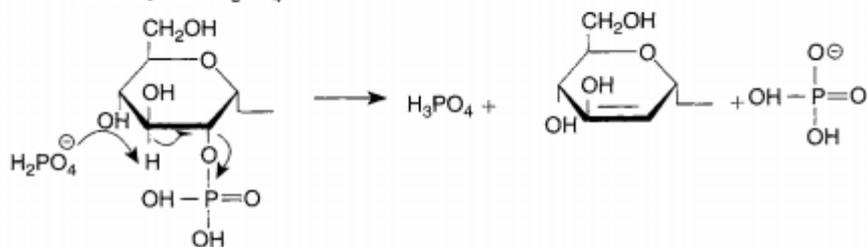


Figura 1.3.8: Mecanismo de formação de ésteres de fosfato por fosforilação de celulose [50].

Na temperatura de 280 °C, as estruturas são consideradas como sendo pequenas unidades poli-aromáticas conectadas em sua maioria por pontes de fosfatos e polifosfatos. De acordo com o aumento da temperatura reações de ciclização e condensação gera o aumento da aromaticidade e tamanho das unidades poli-aromáticas [42, 50].

### 1.3.4 Aplicações para o carvão ativado

Os carvões ativados são usados para propósitos de adsorção e essas adsorções ocorrem para duas fases, de gás/vapor e a fase líquida.

#### Aplicações em fase gasosa

A lista a seguir apresenta alguns dentre muitos cenários de aplicações para os carvões ativados usados na adsorção de fase gasosa [55, 56]:

- Máscara de gás industrial.
- Refinarias de petróleo.
- Separação de misturas gasosas usando peneiras moleculares de carbono (CMS).
- Catálise de processos orgânicos e inorgânicos, ambos como um material de suporte e como um catalisador.
- Adsorção de radionuclídeos.
- Armazenagem e purificação de gás natural.

Para a escolha do carvão ativado e aplicação na adsorção de fase gasosa, alguns critérios devem ser levados em consideração:

1. *Tamanho de partícula.* A queda de pressão na corrente de gás aumenta fortemente à medida que o tamanho de partícula do adsorvente diminui.
2. *Velocidade do fluxo de gás.*
3. *A cinética da adsorção.*
4. *Comparação entre diversos carvões para se escolher o melhor.*

## Aplicações em fase líquida

A lista a seguir apresenta alguns dentre muitos cenários de aplicações para os carvões ativados usados na adsorção de fase líquida [56–58]:

- Análise de água potável, removendo compostos clorados dentre outros.
- Purificação da água.
- Tratamento da água residual.
- Processos farmacêuticos, purificação de muitos produtos.
- Nas indústrias de doces para a descolorização, produzindo assim o açúcar branco, etc.

As estruturas do carvão oferecem uma grande flexibilidade para as propriedades de catálise para diferentes necessidades, e essa flexibilidade é devida a várias características, como a estrutura porosa e a estrutura química que influencia as interações com diferentes moléculas. A estrutura do carvão é resistente tanto em meio ácido como básico e é estável em altas temperaturas ( $\sim 1000\text{ K}$ ) na ausência de ar. Carvões porosos podem ser preparados em diferentes formas físicas, mesmo sendo hidrofóbico, a natureza química da superfície pode ser modificada para aumentar a hidrofilia e o custo do carvão como um suporte é menor do que os suportes convencionais como a alumina e sílica [42].

## 1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido

A RMN é um tipo de espectroscopia e seus espectros, geralmente são usados para a determinação de estruturas moleculares. A frequência de cada núcleo diz não somente o tipo de núcleo atômico bem como o tipo de ambiente químico em que ele se encontra. A espectroscopia de RMN pode ser usada tanto em compostos cristalinos, nanocristalinos e amorfos, se tornando uma ferramenta muito importante para a análises de estruturas químicas.

### 1.4.1 Interação Zeeman

Todo núcleo ativo (aqueles cujo o número quântico do momento angular do spin,  $I$ , não é zero) tem um momento magnético dado por [59]

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}, \quad (1.4.1)$$

onde,  $\mathbf{I}$  é o vetor momento angular do spin nuclear e  $\gamma$  é o fator giromagnético. Quando um núcleo é colocado em um campo magnético,  $\mathbf{B}_0$ , seu momento de dipolo magnético ( $\boldsymbol{\mu}$ ) se relaciona com o campo magnético com uma energia de interação dada por

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (1.4.2)$$

A energia oriunda da interação entre momento magnético e campo magnético é conhecida como energia Zeeman. Este acoplamento causa uma precessão em torno da direção do campo magnético, chamado de precessão de Larmor. Essa precessão ocorre com uma frequência angular conhecida como frequência de Larmor e é dada por

$$\omega = -\gamma B_0 \quad (1.4.3)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular (da ordem de  $\sim 10^7$  rad/s) e  $B_0$  é a intensidade do campo magnético aplicado. Portanto a frequência é calculada de forma simples pela relação

$$f_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.4.4)$$

que é da ordem de  $\sim MHz$  (radiofrequência, RF). A Figura 1.4.1 apresenta um esquema de um spin precessionando em torno de um campo  $B_0$ .

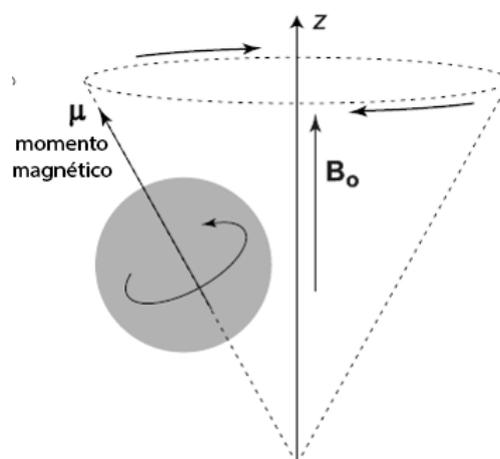


Figura 1.4.1: Precessão de Larmor [60].

A Tabela 1.4.1 apresenta as frequências de Larmor para alguns núcleos para um espectrômetro de 100 MHz.

Tabela 1.4.1: Tabela de abundância natural, spin nuclear frequências para diversos núcleos.

Núcleo	Abundância natural (%)	Spin nuclear	Frequência de Larmor <sup>(a)</sup> (MHz)
$^1H$	99,99	1/2	100,000
$^{13}C$	1,07	1/2	25,145
$^{14}N$	99,632	1	7,226
$^{17}O$	0,038	5/2	13,556
$^{23}Na$	100	3/2	26,452
$^{27}Al$	100	5/2	26,057
$^{29}Si$	4,683	1/2	19,867
$^{31}P$	100	1/2	40,481
$^{33}S$	0,76	3/2	7,676
$^{39}K$	93,258	3/2	4,666
$^{43}Ca$	0,135	7/2	6,730
$^{129}Xe$	26,44	1/2	27,810

<sup>(a)</sup>Correspondente a um campo magnético de 2.35 T de um espectrômetro de 100 MHz.

## 1.4.2 Interação do deslocamento químico

As variações nas frequências de ressonâncias são causadas pelo efeito de *blindagem nuclear*, que é a nuvem eletrônica em torno dos núcleos que os blindam da intensidade total do campo magnético externo [59]. Essa blindagem nuclear depende de um número

de fatores, e frequentemente aumenta com o aumento da densidade de elétrons em torno dos núcleos. Portanto é possível escrever a frequência de precessão como

$$\omega = -\gamma(1 - \sigma)B_0, \quad (1.4.5)$$

onde,  $\sigma$  é uma quantidade adimensional, chamada de *blindagem nuclear isotrópica*, que é da ordem de  $10^{-6}$  [59].

Enquanto que um espectrômetro de RMN consegue medir a frequência de precessão com altíssima precisão, uma medida direta de  $\sigma$  usando a Eq. 1.4.5 é problemática pois necessita da medida precisa de  $B_0$ , o que é complicado pela necessidade de se levar em conta a suscetibilidade magnética da amostra [59]. Por essa razão é mais conveniente usar o *deslocamento químico*, que é definido como

$$\delta_{amostra} = \frac{\omega_{amostra} - \omega_{referência}}{\omega_{referência}} \quad (1.4.6)$$

e em termos da *blindagem nuclear*, como

$$\delta_{amostra} = \frac{\sigma_{referência} - \sigma_{amostra}}{1 - \sigma_{referência}}. \quad (1.4.7)$$

O deslocamento químico é expresso em *partes por milhão* (ppm), obtido multiplicando  $\delta$  por  $10^6$ .

### 1.4.3 Coerência e Relaxação

Para medir a frequência de precessão de cada núcleo na amostra, temos que cada vetor de dipolo magnético irá precessionar em torno da direção do campo magnético, e então terá uma distribuição aleatória de ângulos em relação ao eixo z [59, 61]. A soma de todos os vetores de dipolo magnético dos spins não apresentarão uma projeção no plano x-y, ou seja, não haverá sinal para a detecção. Entretanto, ao esperar a amostra entrar em equilíbrio térmico com o campo magnético, terá alguns vetores a mais de dipolo



Em RMN, as coerências são superposições de dois ou mais autoestados em um sistema quântico. Eles representam um estado em que dois autoestados não são apenas igualmente preenchidos (isso levaria a uma magnetização zero), mas também apresenta o mesmo fator de fase. O plano complexo desse fator de fase pode ser visto como o plano x-y perpendicular à direção do campo magnético externo. A coerência resulta em uma magnetização transversal. A ordem da coerência é o número de spins com a fase sincronizada. Uma população é independente da fase dos spins e portanto, tem ordem 0. Em uma matriz de densidade, as coerências são representadas pelos elementos da matriz fora da diagonal. As coerências podem ser positivas ou negativas. As duas possíveis coerências, + e -, são representadas como elementos complexos de matriz conjugada que são espelhados na diagonal da matriz. Elas podem ser interpretados geometricamente como rotações no sentido horário e anti-horário em torno de  $\mathbf{I}_z$  [33, 41].

Há processos de relaxação que fazem com que a relação de fase correlacionada entre os vetores de dipolo magnético nuclear que estão precessionando se tornem aleatória, fazendo com que os spins percam a coerência. Esses processos fazem com que a magnetização esteja completamente no eixo-z novamente. Duas constantes de tempo são usadas para caracterizar esses processos [59]:

- Relaxação longitudinal ( $T_1$ ): Há trocas de energia entre spins e “rede”, há também campos flutuantes com frequências  $\sim \omega_L$ . É o tempo em que ocorre a restauração do equilíbrio térmico.
- Relaxação transversal ( $T_2$ ): Ocorre a perda de coerência entre os spins no plano x-y (transversal).

Geralmente um núcleo experimenta mais interações além do momento de dipolo magnético nuclear com os campos magnéticos  $\mathbf{B}_0$  e  $\mathbf{B}_1(t)$  [61]. Relaxação em RMN aparece da dependência temporal dessas interações devido ao movimento molecular aleatório. Como exemplo podemos imaginar o vetor de momento magnético nuclear precessionando em torno de um campo externo  $\mathbf{B}_0$ . As moléculas vizinhas, contendo seus próprios momentos magnéticos nucleares, gerarão um campo magnético local oscilante que atuará no vetor

momento magnético nuclear e altera não somente o ângulo de precessão mas também a fase com que ele precessa [59]. Esse processo acontece para cada núcleo da amostra, a fase e a amplitude das flutuações do campo local variam de núcleo para núcleo. Esse mecanismo que desfaz a coerência e resulta no decaimento  $T_2$  do componente transversal da magnetização, bem como a recuperação  $T_1$  do equilíbrio da magnetização na direção  $z$ . A relaxação  $T_1$  é afetada apenas pelo campo local que modifica o ângulo de precessão, e não a fase, sendo que a relaxação  $T_2$  é afetada pelo campo local que modifica tanto o ângulo de precessão quanto sua fase [59,61].

#### 1.4.4 As equações de Bloch

O vetor magnetização dos experimentos de RMN pode ser calculado como a soma dos individuais momentos de dipolo magnético nuclear de acordo com a seguinte equação

$$\mathbf{M}(t) = \sum_j^N \boldsymbol{\mu}_j(t). \quad (1.4.9)$$

Bloch propôs [62] um conjunto de equações para descrever a precessão e a relaxação do vetor magnetização nos experimentos de RMN. Dado um vetor magnetização,

$$\mathbf{M}(t) = M_x(t)\mathbf{e}_x + M_y(t)\mathbf{e}_y + M_z(t)\mathbf{e}_z, \quad (1.4.10)$$

e sua derivada pode ser escrita como

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \boldsymbol{\omega}(t) \times \mathbf{M}(t) - [\mathbf{R}] [\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_{eq}], \quad (1.4.11)$$

onde

$$\boldsymbol{\omega}(t) = -\gamma(1 - \sigma)\mathbf{B}(t),$$

$$\mathbf{M}_{eq} = M_{eq}(t)\mathbf{e}_z \quad e \quad [\mathbf{R}] = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_2 \end{pmatrix}.$$

Nas equações de Bloch o termo  $[\mathbf{R}][\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_{eq}]$  descreve o decaimento da relaxação da magnetização transversal  $x - y$  e o crescimento da magnetização longitudinal  $z$ . O termo  $\boldsymbol{\omega}(t) \times \mathbf{M}(t)$  descreve a mudança em  $\mathbf{M}(t)$  enquanto ele precessa em torno da direção de  $\mathbf{B}(t)$  [59].

No sistema girante de coordenadas (sistema que gira com a frequência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de  $\mathbf{B}_0$  [63]) temos que as equações de Bloch se tornam [59]

$$\frac{d^*\mathbf{M}(t)}{dt} = \boldsymbol{\omega}_{eff}(t) \times \mathbf{M}(t) - [\mathbf{R}][\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_{eq}] \quad (1.4.12)$$

onde o vetor magnetização,  $\mathbf{M}(t)$ , irá precessar no sistema girante de coordenadas em torno de uma direção com uma frequência dada por

$$\boldsymbol{\omega}_{eff}(t) = \boldsymbol{\omega}(t) - \boldsymbol{\omega}_{rot}. \quad (1.4.13)$$

Com a Equação 1.4.12, é possível escrever a taxa que o vetor magnetização muda no sistema girante de coordenadas.

### 1.4.5 Precessão livre

Na presença de um campo magnético estático, apenas a frequência de precessão no sistema girante de coordenadas será

$$\Omega = \omega_0(1 - \sigma) - \omega_{rot}, \quad (1.4.14)$$

e a solução geral para a magnetização no sistema girante de coordenadas será

$$\begin{pmatrix} M_x^*(t) \\ M_y^*(t) \\ M_z^*(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [M_x^*(0) \cos \Omega t - M_y^*(0) \sin \Omega t] e^{-t/T_2} \\ [M_y^*(0) \cos \Omega t + M_x^*(0) \sin \Omega t] e^{-t/T_2} \\ M_z^*(0) e^{-t/T_1} + M_{eq} (1 - e^{-t/T_1}) \end{pmatrix}, \quad (1.4.15)$$

onde  $M_x^*$ ,  $M_y^*$  e  $M_z^*$  são os componentes do vetor magnetização no sistema girante de coordenadas [59].

### 1.4.6 Pulso de RF

Neste caso temos um campo magnético oscilando a uma frequência de  $|\omega_{rf}|$ , sempre definido como positivo. No sistema de laboratório temos

$$\mathbf{B}(t) = 2B_1 \cos(|\omega_{rf}|t + \psi_{rf}) \mathbf{e}_x + B_0 \mathbf{e}_z. \quad (1.4.16)$$

No sistema girante de coordenadas, a expressão independente do tempo para  $\boldsymbol{\omega}_{eff}$ , é dada como

$$\boldsymbol{\omega}_{eff} = \omega_1 [\cos \phi \mathbf{e}_x^* + \sin \phi \mathbf{e}_y^*]. \quad (1.4.17)$$

Se a fase do pulso rf for  $\phi = 0$ , isso é, o pulso rf na direção do eixo  $x^*$ , então a solução para a transformação de  $\mathbf{M}(0)$  em  $\mathbf{M}(t)$  é

$$\begin{pmatrix} M_x^* \\ M_y^* \\ M_z^* \end{pmatrix} \xrightarrow{\mathbf{R}_x(\omega_1 t)} \begin{pmatrix} M_x^* \\ M_y^* \cos \omega_1 t - M_z^* \sin \omega_1 t \\ M_z^* \cos \omega_1 t + M_y^* \sin \omega_1 t \end{pmatrix}. \quad (1.4.18)$$

O vetor magnetização inicialmente no eixo  $+z^*$  será rotacionado para o eixo  $-y^*$  após um tempo  $\omega_1 t = \pi/2$ , como mostra a Figura 1.4.3.

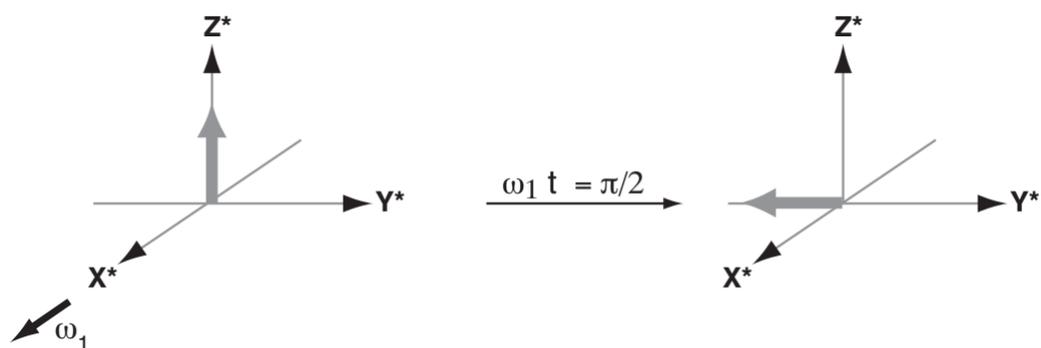


Figura 1.4.3: Mudança na direção do vetor magnetização após a aplicação de um pulso  $\pi/2$  [59].

Em RMN esse tempo é chamado de pulso de  $90^\circ$  ou  $\pi/2$ . O sinal máximo será detectado no receptor após um pulso de  $90^\circ$ .

Se o pulso rf for longo o suficiente tal que  $\omega_1 t = \pi$ , então a magnetização irá do eixo  $+z^*$  para o  $-z^*$ , como ilustrado na Figura 1.4.4.

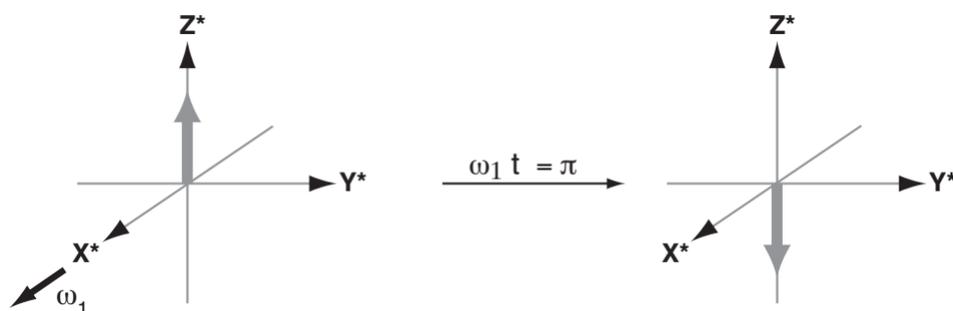


Figura 1.4.4: Mudança na direção do vetor magnetização após a aplicação de um pulso  $\pi$  [59].

Esse tempo é chamado de pulso de  $180^\circ$  ou  $\pi$ . Nesse caso específico é dito que houve um *pulso de inversão*. Após essa inversão não haverá sinal para ser detectado. Na prática, a intensidade de  $\omega_1$  é determinada experimentalmente aumentando a duração do pulso até uma oscilação completa da intensidade do sinal ser observada.

Agora, se  $\phi = \pi/2$ , isso é, o pulso rf na direção do eixo  $y^*$ , então a solução para a transformação de  $\mathbf{M}(0)$  em  $\mathbf{M}(t)$  é

$$\begin{pmatrix} M_x^* \\ M_y^* \\ M_z^* \end{pmatrix} \xrightarrow{\mathbf{R}_y(\omega_1 t)} \begin{pmatrix} M_x^* \cos \omega_1 t + M_z^* \sin \omega_1 t \\ M_y^* \\ M_z^* \cos \omega_1 t - M_x^* \sin \omega_1 t \end{pmatrix}. \quad (1.4.19)$$

Fazendo  $\omega_1 t = \pi/2$  com  $\phi = \pi/2$  a magnetização rotacionará em torno do eixo  $y^*$  e então irá do eixo  $z^*$  para o eixo  $x^*$ , como ilustra a Figura 1.4.5.

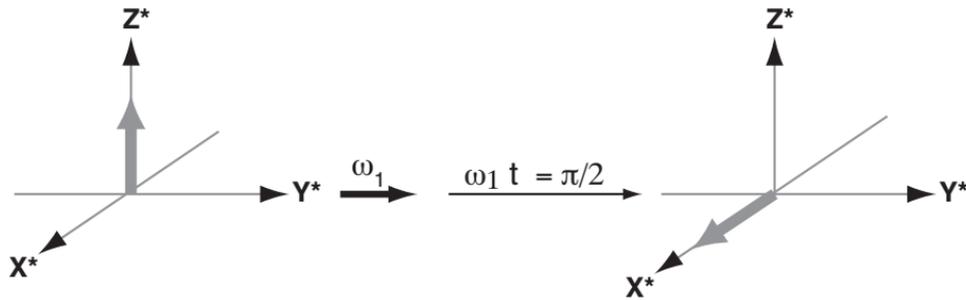


Figura 1.4.5: Mudança na direção do vetor magnetização após a aplicação de um pulso  $\pi/2$ , com  $\phi = \pi/2$  [59].

### 1.4.7 Detecção do sinal de RMN

A detecção do sinal para um experimento simples de RMN, com a fase  $\phi = 0$ , é obtida segundo a seguinte equação

$$S(t) = -\frac{i}{\sqrt{2}} k M_{eq} e^{i\Omega t} e^{-t/T_2} = S(0) e^{i\Omega t} e^{-t/T_2}, \quad (1.4.20)$$

onde,  $\Omega = \omega_0 - \omega_{rot}$  e  $k = \sqrt{2} \omega_{rot} \frac{\mu_0}{r_{coil}}$  [59].

O sinal dependente do tempo após um simples pulso  $\pi/2$  é chamado de decaimento de Bloch, ou como é usado mais comumente, *decaimento livre de indução* (FID). A Figura esquematiza um FID após um pulso  $\pi/2$ .

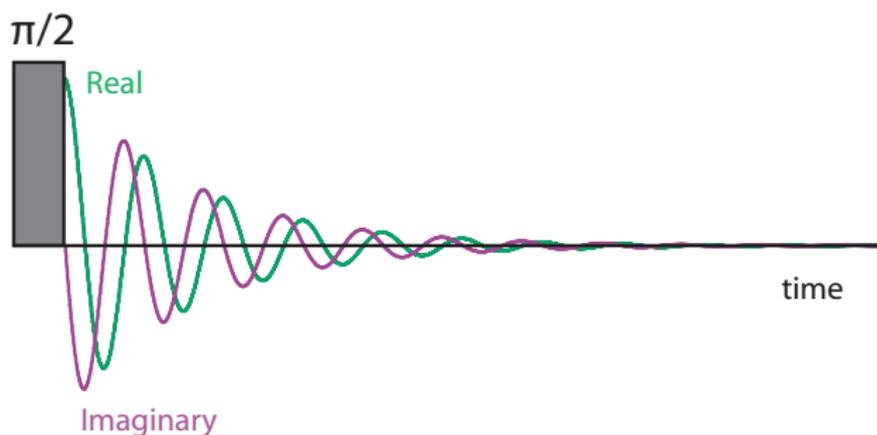


Figura 1.4.6: Decaimento livre de indução (FID) após um pulso  $\pi/2$  [59].

### 1.4.8 Método da transformada de Fourier

O espectro de RMN e o FID no domínio do tempo estão ligados pela transformada de Fourier. Consiste em um método matemático para transformar um sinal oscilante no tempo em um gráfico da amplitude em função da frequência, ou seja

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (1.4.21)$$

$S(\omega)$  e  $S(t)$  são chamados de sinal no domínio da frequência e tempo, respectivamente.

O inverso da transformada de Fourier é

$$S(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (1.4.22)$$

e leva o sinal no domínio da frequência para o domínio do tempo [41, 61].

Nos sinais de RMN o sinal começa em  $t = 0$  e tem um decaimento com o tempo, geralmente um decaimento exponencial, como o exemplo da Figura 1.4.7.

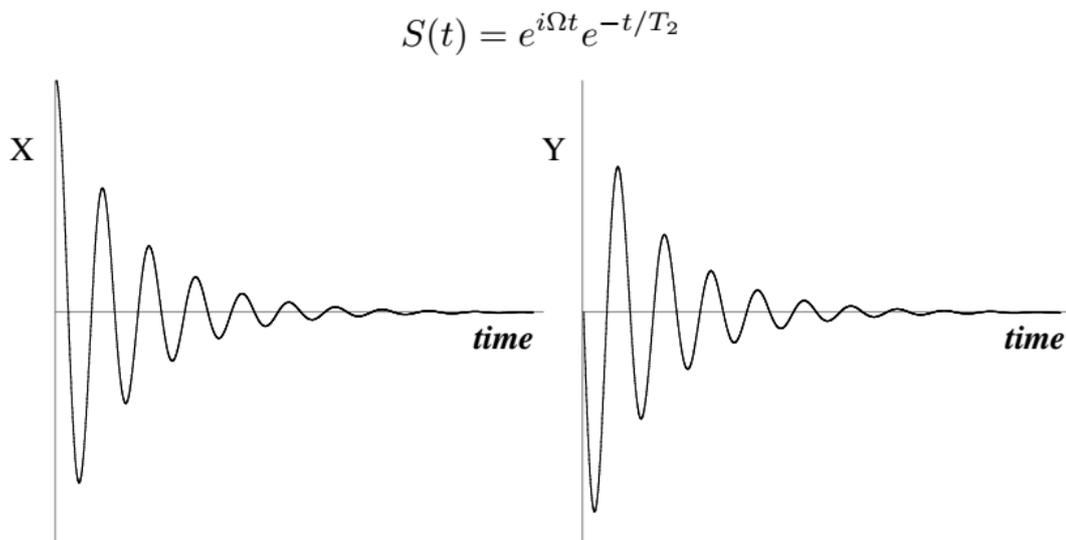


Figura 1.4.7: Decaimento de um sinal de RMN com o tempo [59].

Nesse caso os limites de integração será de *zero* a  $+\infty$ , não de  $-\infty$  a  $+\infty$ .

$$S(\omega) = \int_0^{+\infty} e^{i\Omega t} e^{-t/T_2} e^{-i\omega t} dt = \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\Omega - \omega)^2} + i \frac{(\Omega - \omega)}{(1/T_2)^2 + (\Omega - \omega)^2}, \quad (1.4.23)$$

o que mostra que o espectro tem uma parte real e imaginária. A parte real é chamada de *modo de absorção* e a parte imaginária é chamada de *modo de dispersão* [59,61].

$$A(\omega) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega^2}; \quad \text{Modo de absorção} \quad (1.4.24)$$

$$D(\omega) = \frac{\omega}{\lambda^2 + \omega^2}; \quad \text{Modo de dispersão} \quad (1.4.25)$$

onde  $\lambda = 1/T_2$ . A Figura 1.4.8 mostra os espectros da parte real (modo de absorção) e da parte imaginária (modo de dispersão).

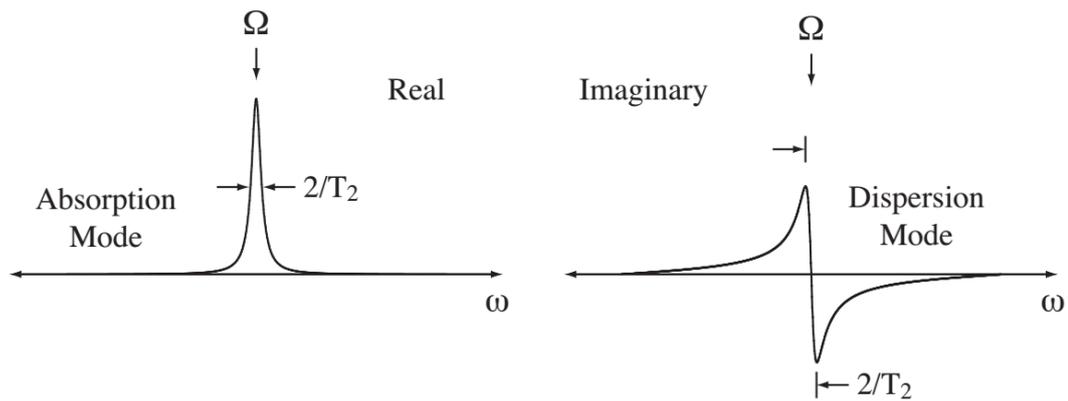


Figura 1.4.8: Espectros dos modos de Absorção e do modo de Dispersão [59].

Quando se trabalha com sinais complexos sempre haverá o problema de fase relacionado com a parte real e imaginária. Ao se aplicar um pulso  $\pi/2$  na direção do eixo  $y$  a magnetização, inicialmente na direção do eixo  $z$ , irá para o eixo  $x$ , e precessará no plano  $x - y$  no sistema girante de coordenadas [59]. A Figura 1.4.9 apresenta o caminho da precessão do vetor magnetização.

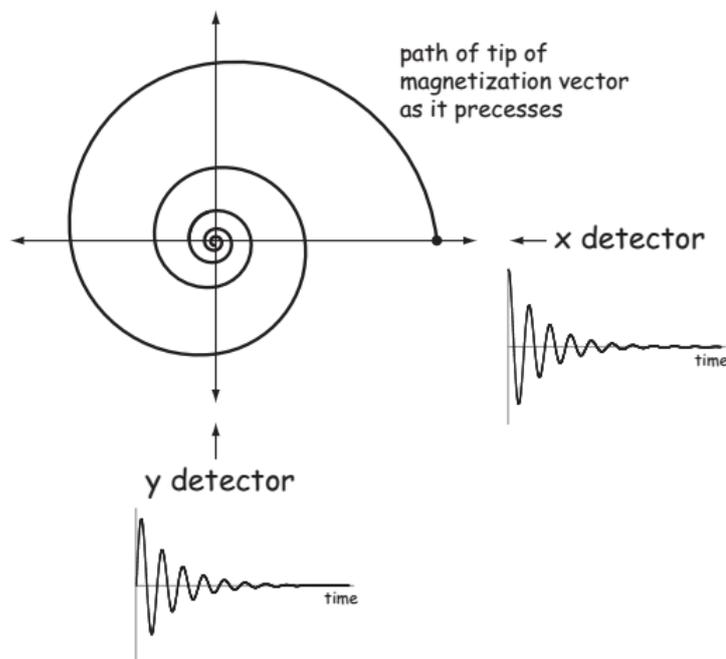


Figura 1.4.9: Caminho da precessão do vetor magnetização [59].

A Figura 1.4.10 mostra o que acontece quando a magnetização começa a precessar sob um ângulo  $\phi$  em relação ao eixo  $x$  em  $t = 0$ .

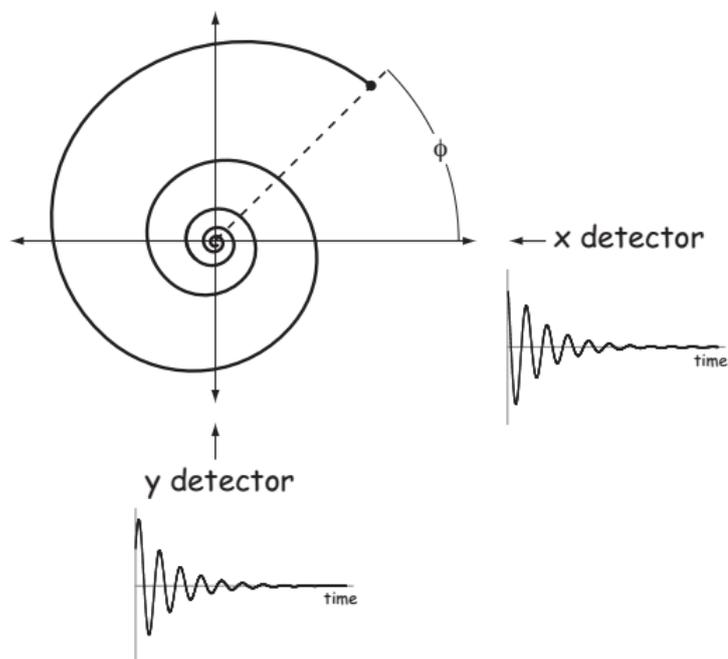


Figura 1.4.10: Caminho da precessão do vetor magnetização a partir de um ângulo  $\phi$  em relação ao eixo  $x$  [59].

A Figura 1.4.11 mostra a transformada de Fourier do sinal quando a precessão do vetor magnetização ocorre sob um ângulo  $\phi$  em relação ao eixo  $x$ . É possível observar que nenhum desses sinais parecem com sinais do modo de absorção e dispersão.

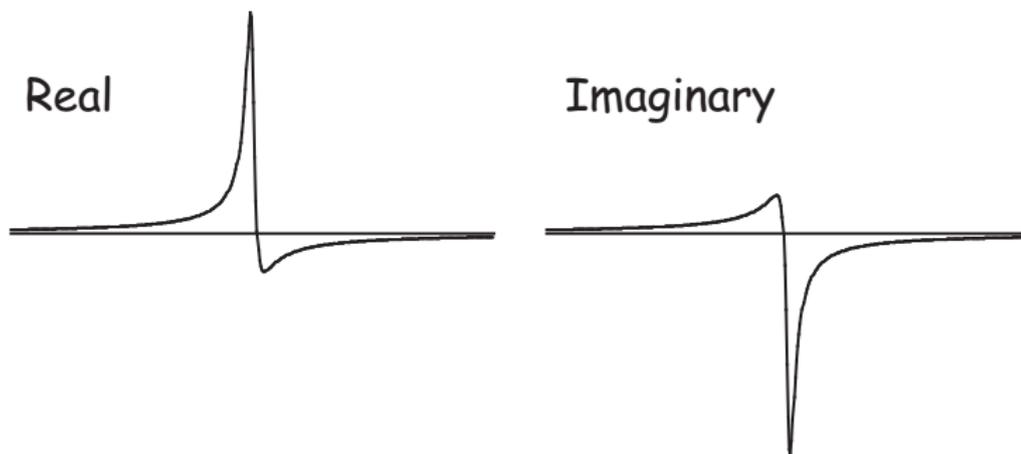


Figura 1.4.11: Transformada de Fourier de um sinal onde o vetor magnetização ocorre sob um ângulo  $\phi$  em relação ao eixo  $x$  [59].

onde nenhum desses sinais parecem com sinais do modo de absorção e dispersão.

Como é de interesse reportar apenas a parte do modo de absorção do espectro, aplica-

se uma correção de fase ao espectro (ou FID) para alcançar essa finalidade. É realizado então uma simples *correção de ordem zero*,

$$S'(\omega) = S(\omega) e^{-i\phi_0}, \quad (1.4.26)$$

onde,  $\phi_0$  é ajustado até  $\phi_0 = -\phi$  e assim o espectro apresenta puramente a linha do modo de absorção na parte real [59].

### 1.4.9 Inomogeneidade do campo magnético

Em um experimento real de RMN haverá variações na intensidade do campo magnético externo na amostra. Essa variação faz com que a frequência de precessão dependa da posição da amostra [61], isso é

$$\omega_0(\mathbf{r}) = \gamma(1 - \sigma) B_0(\mathbf{r}). \quad (1.4.27)$$

Portanto o sinal total no sistema girante de coordenadas se torna uma integral sobre o volume da amostra,

$$S_{total}(t) = \iiint \rho(\mathbf{r}) e^{i\Omega(\mathbf{r})t} e^{-t/T_2} dV, \quad (1.4.28)$$

onde,  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica em  $\mathbf{r}$ . Sem saber como ocorre a variação do campo é impossível prever a forma de linha do modo de absorção. Assim na presença de um campo magnético inhomogêneo a largura a meia altura do espectro (Figura 1.4.12),  $\Gamma$ , não pode ser simplesmente relacionada a  $T_2$ , ou seja,  $\Gamma \neq 2/T_2$  [59].

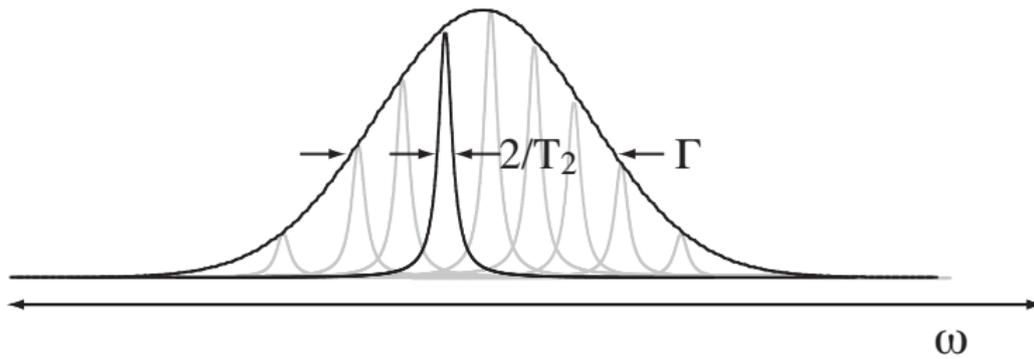


Figura 1.4.12: Relação de  $\Gamma$  e  $2/T_2$  em um espectro de RMN no estado sólido na presença de um campo magnético inhomogêneo [59].

Geralmente o valor da largura a meia altura de um espectro é usado para reportar uma quantidade chamada de  $T_2^*$ , definida como

$$T_2^* = 2/\Gamma. \quad (1.4.29)$$

### 1.4.10 Interações de spin nuclear

Os resultados dos experimentos de RMN estão diretamente relacionados com as propriedades físicas dos sistemas estudados. O Hamiltoniano expressa a energia dos spins nucleares e descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral. Ele pode ser decomposto em uma soma de várias interações, e pode ser apresentado como [64–66]

$$H_{RMN} = H_z + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_Q, \quad (1.4.30)$$

onde,  $H_z$  e  $H_{RF}$  são as interações Zeeman e de radiofrequência, respectivamente. Essas interações são consideradas interações externas, definidas pelos campos magnéticos estático (interação Zeeman) e de RF (interação de radiofrequência), gerado pela bobina onde é inserida a amostra. As outras interações são consideradas internas, porque estão intrinsecamente associadas às características microscópicas da amostra [61].

A interação Zeeman ( $H_z$ ) e a interação de deslocamento químico ( $H_{CS}$ ) já foram abordadas acima.

### Interação dos sistemas de spin e RF

Quando se aplica um campo magnético oscilante há a excitação dos núcleos promovendo então transições de spins entre os níveis de energia Zeeman. O Hamiltoniano da interação de radio frequência é dado por

$$H_{RF} = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_1. \quad (1.4.31)$$

O Hamiltoniano induz transições entre os auto-estados de  $\alpha \rightarrow \beta$ , com uma probabilidade por unidade de tempo de [67]:

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = P_{\beta \rightarrow \alpha} \cong \gamma^2 B_1^2 | \langle \alpha | I_x | \beta \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_0). \quad (1.4.32)$$

Podemos observar na Equação 1.4.32 que quanto maior o fator giromagnético do núcleo e a intensidade do campo de RF maior será a probabilidade de induzir as transições entre os níveis de energia. A função  $\delta$ , centrada na frequência de Larmor, garante que o campo  $\mathbf{B}_1$  oscile com frequência igual ao espaçamento, em frequência, dos níveis Zeeman, para ocorrer a absorção de energia pelo sistema de spins [67].

### Interação dipolar

Os efeitos devidos à anisotropia do deslocamento químico não são possíveis, geralmente, de observar em sólidos, pois a contribuição do acoplamento dipolar magnético para a largura dos sinais obscurece esses efeitos [61].

Um núcleo com momento de dipolo magnético  $\boldsymbol{\mu}$  produz um campo magnético em uma posição  $\mathbf{r}$  dado por [68]

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\hat{r} - \boldsymbol{\mu}}{r^3} \quad (1.4.33)$$

Logo, os campos locais sentidos por um núcleo em decorrência a presença de outros núcleos vizinhos são da ordem de  $\mu/r^3$  [61,69].

A energia de interação entre dois núcleos em virtude do campo dado pela Equação 1.4.33 é descrita classicamente por:

$$E = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \hat{r})}{r^3} \quad (1.4.34)$$

sendo um dos núcleos colocado na origem do sistema de coordenadas. O Hamiltoniano dipolar é obtido substituindo os vetores clássicos  $\boldsymbol{\mu}$  pelos operadores quânticos associados  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$ ; somando sobre todos os pares de núcleos presentes na amostra, temos a expressão geral para o hamiltoniano [70]:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < k} (-\gamma_i \gamma_k) (\mathbf{I}^i \cdot \tilde{D}^{ik} \cdot \mathbf{I}^k) \quad (1.4.35)$$

onde,  $\tilde{D}^{ik}$  é o tensor de acoplamento dipolar entre os núcleos  $i$  e  $k$ , simétrico e de traço nulo, dado por

$$\tilde{D}^{ik} = \frac{1}{r_{ik}^5} \begin{bmatrix} r_{ik}^2 - 3x_{ik}^2 & -3x_{ik}y_{ik} & -3x_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}y_{ik} & r_{ik}^2 - 3y_{ik}^2 & -3y_{ik}z_{ik} \\ -3x_{ik}z_{ik} & -3y_{ik}z_{ik} & r_{ik}^2 - 3z_{ik}^2 \end{bmatrix} \quad (1.4.36)$$

onde  $x_{ik}$ ,  $y_{ik}$  e  $z_{ik}$  são as componentes do vetor internuclear  $\mathbf{r}_{ik}$  para cada par de núcleos [70].

### Interação Quadrupolar

Núcleos que possuem spin  $I > 1/2$  apresentam uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra, essa interação se dá por meio de seu momento de quadropolo elétrico  $eQ$  [69]. O hamiltoniano quadrupolar é dado por [61]:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \hat{\mathbf{I}} \cdot \left[ \frac{e\tilde{Q}}{(2I-1)h} \right] \cdot \tilde{V} \cdot \hat{\mathbf{I}}, \quad (1.4.37)$$

onde,  $\tilde{V}$  é o tensor gradiente do campo elétrico no local do núcleo. Os elementos de  $\tilde{V}$  avaliados na posição do núcleo, são as segundas derivadas parciais do potencial elétrico  $V$ , em relação às coordenadas  $(x', y', z')$  do sistema principal de eixos desse tensor, por exemplo

$$V'_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x'^2} \quad V'_{yz} = \frac{\partial^2 V}{\partial y' \partial z'}. \quad (1.4.38)$$

No sistema de eixos principais (SEP) a Equação 1.4.37 torna:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{C_Q h}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_{z'}^2 - \hat{I}^2 + \eta_Q \left( \hat{I}_{x'}^2 - \hat{I}_{y'}^2 \right) \right], \quad (1.4.39)$$

onde,  $C_Q = e^2 q Q / h$  é a constante de acoplamento quadrupolar nuclear,  $eq = V'_{zz}$ , com  $(|V'_{zz}| \geq |V'_{yy}| \geq |V'_{xx}|)$  e  $\eta_Q = (V'_{xx} - V'_{yy}) / V'_{zz}$  é o parâmetro de assimetria.

O hamiltoniano quadrupolar de um spin em um campo magnético é obtido transformando-o para o sistema de eixos do laboratório, mantendo apenas os termos que comutam com  $\mathbf{I}_z$ . Isto é chamado de truncar o hamiltoniano e é válido apenas quando  $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_Z$  (aproximação de alto campo). Para realizar a transformação é conveniente usar os tensores irredutíveis esféricos de segunda ordem [69, 71]

$$\hat{T}_{10} = \hat{I}_Z \quad \text{e} \quad \sqrt{6}\hat{T}_{20} = 3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2. \quad (1.4.40)$$

Desta forma, é possível escrever o hamiltoniano quadrupolar como

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQh}{4I(2I-1)} \left\{ \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ 3\hat{I}_Z - \hat{I}^2 \right] V_0 + \left[ \hat{I}_Z \hat{I}_+ + \hat{I}_+ \hat{I}_Z \right] V_{-1} - \left[ \hat{I}_Z \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_Z \right] V_1 + \hat{I}_+^2 V_{-2} + \hat{I}_-^2 V_2 \right\} \quad (1.4.41)$$

onde  $V_i$  são os elementos do gradiente do campo elétrico no SEP, logo

$$V_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} eq, \quad V_{\pm 1} = 0, \quad V_{\pm 2} = \frac{eq\eta_Q}{2}. \quad (1.4.42)$$

No limite do alto campo, onde a interação quadrupolar age como uma perturbação dos estados Zeeman, os termos desse Hamiltoniano que comutam com  $I_Z$  levam à perturbação de primeira ordem

$$\mathcal{H}_Q^{(1)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} [3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2] V_0 \quad (1.4.43)$$

e o termo de segunda ordem é [36]

$$\mathcal{H}_Q^{(2)} = -\frac{2}{V_0} \left( \frac{eQ}{4I(2I-1)} \right)^2 \left\{ V_1 V_{-1} \hat{I}_Z (4\hat{I}^2 - 8\hat{I}_Z^2 - 1) + V_2 V_{-2} \hat{I}_Z (2\hat{I}^2 - 2\hat{I}_Z^2 - 1) \right\}. \quad (1.4.44)$$

Essas perturbações afetam a separação dos estados Zeeman,  $E_{m,m-1} = E_m - E_{m-1}$ , onde para a primeira ordem

$$E^{(1)} = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} (1 - 2m^2) V_0. \quad (1.4.45)$$

Os efeitos de segunda ordem também estão presentes para a transição central ( $1/2$ ,  $-1/2$ ), sendo [36]

$$E^{(2)} = -\frac{2}{V_0} \left[ \frac{eQ}{4I(2I-1)} \right]^2 \left\{ V_{-1} V_1 (24m(m-1) - 4I(I+1) + 9) + \frac{V_{-2} V_2}{2} (12m(m-1) - 4I(I+1) + 6) \right\}. \quad (1.4.46)$$

É necessário a mudança dos elementos  $V_i$  para o sistema de eixos do laboratório, logo utilizando os ângulos de Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) que descrevem a orientação de  $\mathbf{B}_0$  no SEP, os elementos do tensor podem ser transformados pela matriz de rotação de Wigner  $D_{ij}^{(n)}$  através de [36]

$$V_i^{Lab} = \sum_{j=-2}^2 D_{ij}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) V_j. \quad (1.4.47)$$

Fazendo a substituição desses valores e operando sobre os estados com os operadores de spin, temos [36]

$$E_m^{(1)} = \frac{C_Q h}{8I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] [3\cos^2\theta - 1 - \eta\cos^2\phi(1 - \cos^2\theta)]. \quad (1.4.48)$$

O efeito Zeeman dá um conjunto de níveis de energia igualmente espaçados, como mostrado na Figura 1.4.13 para um sistema de spin  $5/2$ . Para a correção de primeira ordem, os efeitos da interação quadrupolar (*quadrupole splitting*) dá um conjunto de transições simétricas com a magnitude do efeito dependendo de  $C_Q$  e  $\eta$  [36]. O termo de primeira ordem divide o espectro em  $2I$  componentes apresentando uma simples intensidade que depende de  $|\langle m | I_x | m+1 \rangle|^2$  (proporcional a  $I(I+1) - m(m+1) = \alpha$ ) na frequência  $\nu_{m,m-1}^{(1)}$ . A distribuição da intensidade entre as diferentes transições tem que ser cuidadosamente consideradas quando a quantificação precisa é necessária nos espectros de RMN. A separação entre as diferentes transições também causa uma alteração na resposta do pulso [36].

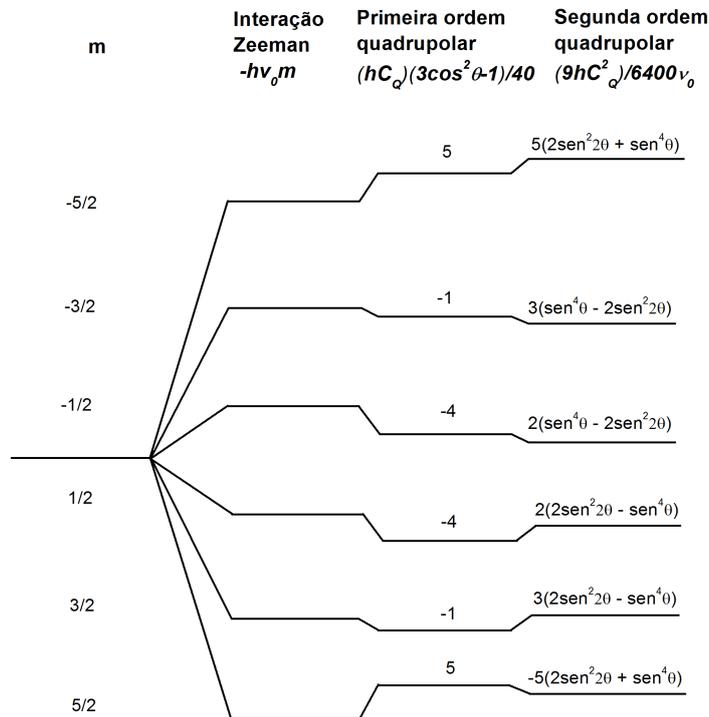


Figura 1.4.13: Diagrama de níveis de energia de um sistema de spin  $5/2$ , que mostra a interação Zeeman e a perturbação quadrupolar de primeira e segunda ordem dos níveis de energia [36].

### 1.4.11 Técnicas de alta resolução em RMN de sólidos

Devido a sua natureza anisotrópica e às interações presentes nos espectros de RMN no estado sólido, o espectro obtido tem linhas alargadas. Pode-se ter núcleos com baixa sensibilidade, longos tempos de relaxação longitudinal e baixa abundância natural ou inclusive todos esses fatores em um único experimento. Portanto para se obter um espectro de alta resolução é necessária a utilização de algumas técnicas que serão citadas logo abaixo.

#### Rotação da amostra em torno do ângulo mágico (*Magic Angle Spinning - MAS*)

As interações anisotrópicas que provocam o alargamento dos sinais de RMN em sólidos têm dependências geométricas do tipo  $(3\cos^2\theta - 1)$ , o que não ocorre em RMN de líquidos pois o movimento molecular rápido e isotrópico anula em média esse fator geométrico, originando sinais de RMN em geral estreitos [33].

Num sólido típico não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico,  $\theta = 54,74^\circ$ , porém a rotação macroscópica rápida da amostra em volta de um eixo  $R$  orienta em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação (Figura 1.4.14) [61]. A rotação coerente em torno de um eixo inclinado de um ângulo  $\beta$  em relação a  $\mathbf{B}_0$  (Figura 1.4.15) com frequência de rotação angular  $\omega_r$  define para cada vetor internuclear uma função geométrica média dada por [70]:

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) (3\cos^2\chi - 1). \quad (1.4.49)$$

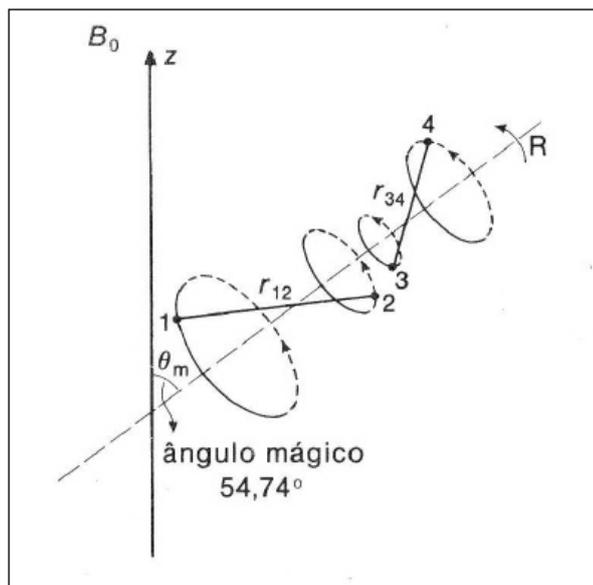


Figura 1.4.14: Rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Os vetores  $r_{ij}$  aparecem, em média, alinhados na direção definida pelo ângulo mágico [61].

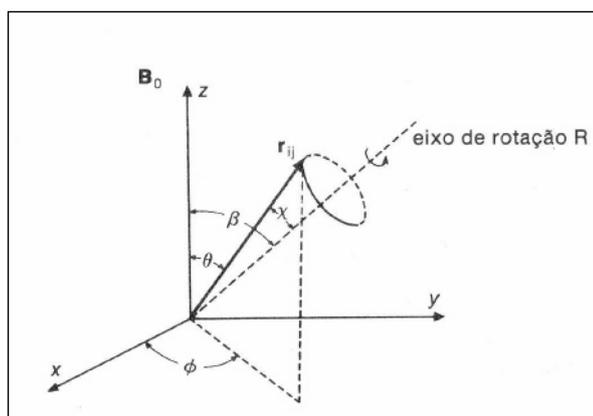


Figura 1.4.15: Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo  $\beta$  em relação ao campo magnético aplicado  $B_0$  [61].

Em um sólido rígido o parâmetro  $\chi$  (Figura 1.4.15) é fixo, embora (tal como  $\theta$ ) possa tomar todos os valores possíveis se o material for um pó. O termo  $(3\cos^2\beta - 1)/2$  atua como um fator de escala sobre o espectro de pó dipolar, sendo o ângulo  $\beta$  um parâmetro a ser ajustado. Quando  $\beta$  for igual ao ângulo mágico, a média da interação dipolar será anulada [70]. Para as outras interações pode-se aplicar o mesmo raciocínio, pois se o efeito da rotação for completo, ocorrerá a anulação, em média, a anulação das contribuições anisotrópicas de cada uma. Se a frequência de rotação da amostra for comparável à largura da banda estática, então a anulação dos efeitos será efetiva [70].

A Figura 1.4.16 apresenta os efeitos do uso da técnica MAS em amostras sólidas.

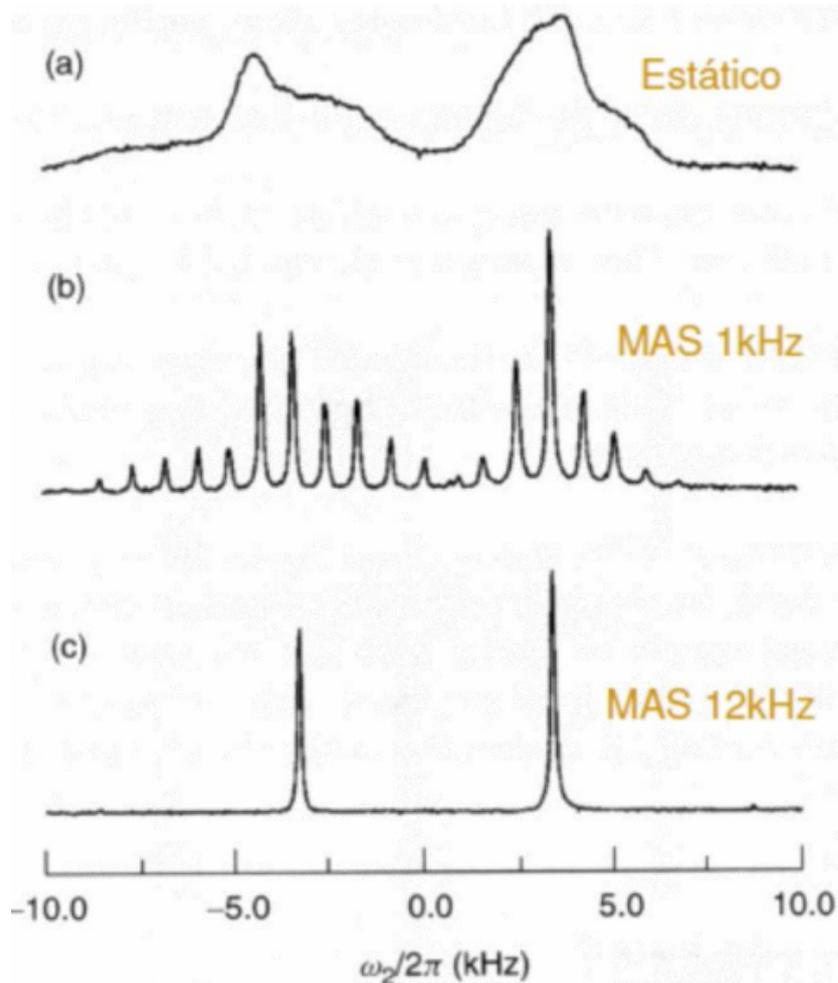


Figura 1.4.16: Efeito da MAS na medida de RMN de  $^{13}\text{C}$  da glicina sólida [72].

### Desacoplamento (*Decoupling - DEC*)

Em núcleos de spin 1/2 as interações predominantes são as interações de deslocamento químico e dipolares, tanto a homonuclear quanto a heteronuclear. Geralmente, quando a interação dipolar heteronuclear é predominante no espectro, como, por exemplo, no espectro de  $^{13}\text{C}$  onde a interação dipolar heteronuclear é entre  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ , fica comprometida a observação de padrões de pó de deslocamento químico. Portanto para diminuir ao máximo esse tipo de interação é usado o método de desacoplamento heteronuclear [41,61].

O desacoplamento é feito através da redução do  $B_{eff}$  produzido pelo dipolo magnético do núcleo  $I$  (abundante) ao longo da direção do eixo  $z$ , com a aplicação de uma RF,

seletiva. A Figura 1.4.17 apresenta uma sequência de pulsos envolvendo o desacoplamento heteronuclear  $^1H - ^{13}C$ .

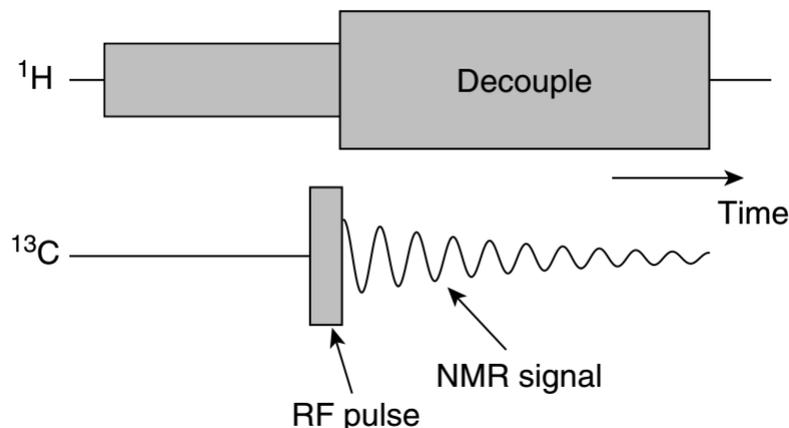


Figura 1.4.17: Esquema de sequência de pulsos envolvendo desacoplamento nuclear  $^1H$  [41].

No caso da interação dipolar homonuclear, geralmente a interação dipolar  $^1H - ^1H$ , o método é denominado desacoplamento homonuclear. Para suprimir essa interação utiliza-se sequências de multipulsos, como WaHuHa [73], MREV-8 [74,75], BR-24 [76] e o método Lee–Goldburg (utilizado neste trabalho) [77].

### Polarização cruzada (*Cross Polarization - CP*)

A técnica de CP é um método que envolve a transferência de polarização entre núcleos acoplados pela interação dipolar direta.

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas frequências angulares  $\omega_1$  ( $= \gamma B_1$ ), obtidas através do ajuste da intensidade  $B_1$  no sistema girante de coordenadas, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida [78]. Em tal sistema, a frequência de precessão de Larmor  $\gamma B_0$  é eliminada. O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de  $\mathbf{B}_0$  no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma frequência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas,  $\omega_{1I} = \omega_{1S}$ . A ilustração

da sequência de pulsos do processo está apresentada na Figura 1.4.18.

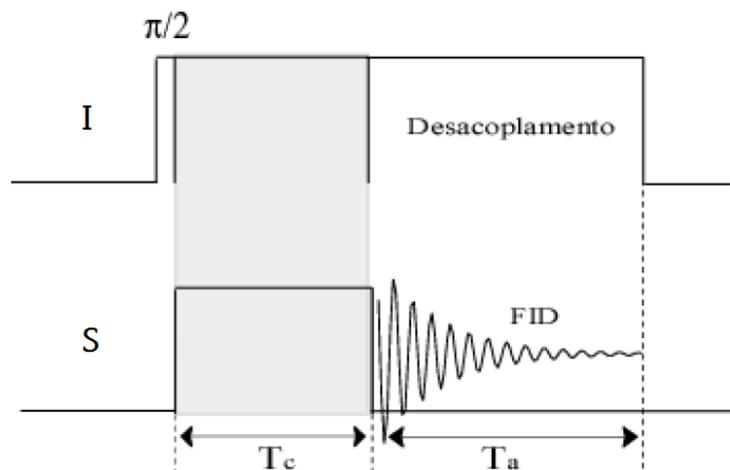


Figura 1.4.18: Sequência de pulso de CP com estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn ( $\omega_{1H} = \omega_{1C}$ ).  $T_c$  é o tempo de contato,  $T_a$  é o tempo de aquisição.

Os campos de RF são ligados por um período conhecido como o tempo de contacto ( $T_c$ ), que é da ordem de milissegundos. É durante o  $T_c$  que a magnetização é transferida do spin I para o spin S [79]. Para longos tempos de contato, a relaxação spin-rede dos spins I, no sistema de coordenadas girantes, é dominante [79].

### 1.4.12 Técnicas avançadas de RMN

Algumas técnicas avançadas de RMN foram utilizadas neste trabalho a fim de obter uma melhor resolução dos espectros 1D bem como para verificar as correlações entre os sinais de  $^1H$  e  $^{31}P$  usando experimentos 2D, como, por exemplo, o WISE (wideline separation) e HETCOR (Heteronuclear correlation). Abaixo estão as descrições desses experimentos.

#### O experimento PMLG (*Phase-modulated Lee-Goldburg*)

As técnicas de CP\_MAS e desacoplamento de próton mostraram-se efetivas para se obter espectros de alta resolução de  $^{13}C$  e  $^{31}P$  [80–82], resolvendo problemas como fortes interações dipolares heteronucleares, longos tempo de relaxação, entre outros. Porém em

espectros de próton a interação predominante é a forte interação dipolar homonuclear, que é da ordem de  $30 - 40 \text{ kHz}$  [82]. Portanto para esse tipo de “problema” houve duas propostas de solução, sendo os métodos *Lee-Goldburg* (LG) [77] e sua variante, o experimento *frequency-switched LG* (FSLG) [83].

Em 1999, foi proposto por Vinogradov et.al. [82], um novo experimento, PMLG (*phase-modulated Lee-Goldburg*). Esse método obtém um estreitamento da linha de ressonância usando uma série de pulsos com fases bem definidas. Em comparação com a técnica FSLG, PMLG permite um melhor controle e ajustes das amplitudes e fases dos pulsos, dando mais possibilidades para aumentar a eficiência desse método.

A sequência de pulsos está mostrada na Figura 1.4.19. A precessão do campo RF para  $\omega_{PMLG} > 0$  (frequência de modulação de fase) é dita como  $x$  e para  $\omega_{PMLG} < 0$  como  $\bar{x}$ . Em uma unidade  $x\bar{x}$  o campo de RF precessa de  $0^\circ$  até  $208^\circ$  durante  $x$  e então até  $180^\circ$ , depois de uma inversão de  $180^\circ$ , durante  $\bar{x}$ . Isso consiste em uma unidade da sequencia PMLG que é executada por uma série de pulsos com fases bem definidas [82].

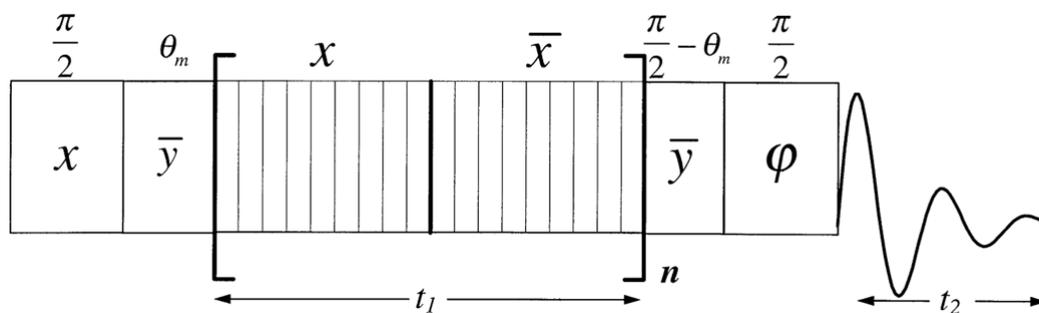


Figura 1.4.19: Sequência de pulsos usado no experimento PMLG [82].

A Figura 1.4.20 apresenta a sequência de pulsos PMLG-HETCOR.

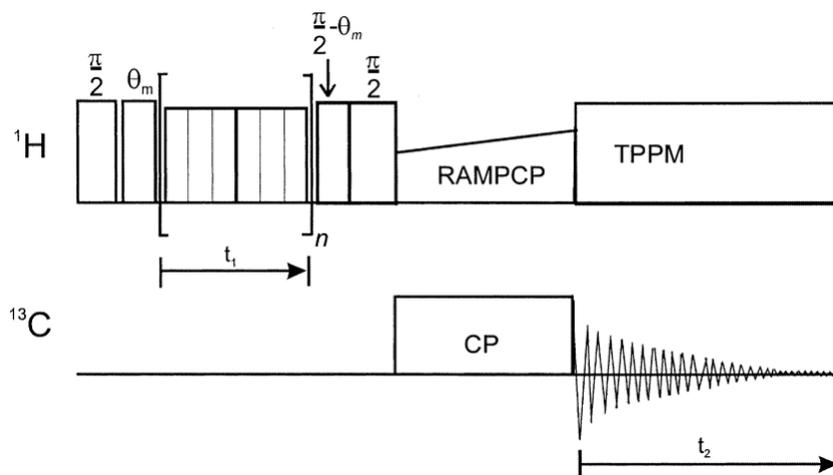


Figura 1.4.20: Sequência de pulsos usado no experimento PMLG-HETCOR [82].

### O experimento WISE (*Wideline Separation*)

O experimento heteronuclear 2D WISE envolvendo os núcleos de  $^1H$  e  $^{13}C$ , por exemplo, consegue correlacionar um pico no espectro de RMN de  $^{13}C$  a uma linha larga de  $^1H$ , o que reflete o acoplamento dipolar entre  $^1H - ^{13}C$  [84].

A sequência de pulsos do experimento WISE é mostrada na Figura 1.4.21. A sequência começa com um pulso de  $90^\circ$  na dimensão  $F_1$  (dimensão do espectro de RMN de  $^1H$ ), seguido por um período de tempo,  $t_1$ . Após isso ocorre a polarização cruzada (CP), segundo a condição de Hartmann-Hahn [78], entre  $^1H - ^{13}C$ , sendo que a magnetização dos prótons após o fim do período de tempo  $t_1$  é transformada em modulação em amplitude do sinal de  $^{13}C$  [84].

Esse método (como qualquer método de detecção de RMN de  $^1H$  via sinais de núcleos X excitados por CP) permite selecionar em espectros de RMN de  $^1H$  picos correspondentes a núcleos com interação dipolar significativa com núcleos X. Para permitir a transferência de polarização apenas entre núcleos próximos, curtos tempos de contato devem ser usados [85].

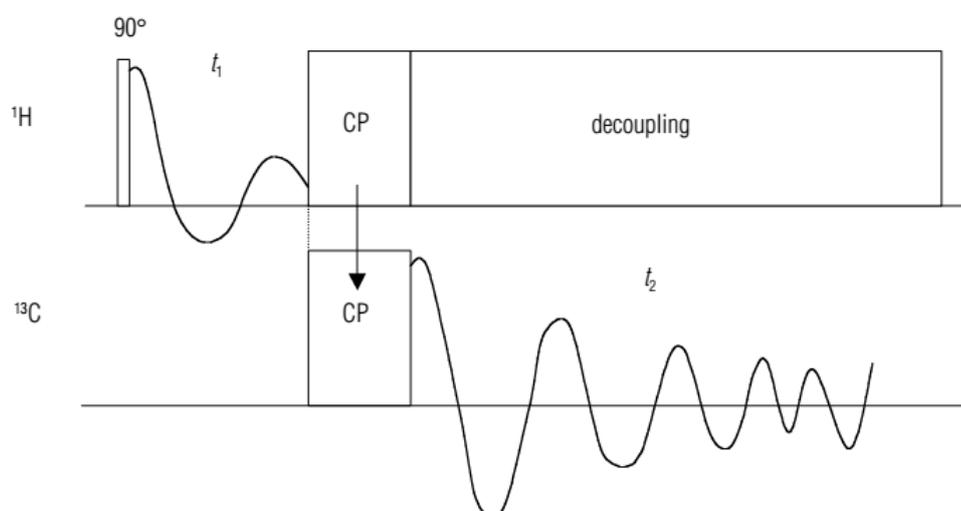


Figura 1.4.21: Sequência de pulsos WISE. O efeito dessa sequência é separar o espectro de  $^1\text{H}$  de acordo com o deslocamento químico isotrópico através da correlação heteronuclear [86].

A detecção indireta dos sinais de prótons no experimento WISE faz ser possível medir os sinais de prótons sem o problema de tempo morto. O experimento 2D fornece formas de linhas de  $^1\text{H}$  de compostos rígidos na presença de compostos com alguma mobilidade, pois a intensidade deste último é reduzida devido à redução da eficiência na polarização cruzada [84].

## 1.5 Estado da arte

### 1.5.1 Síntese de carvões ativados

A síntese de diferentes carvões ativados vem sendo largamente estudada usando diferentes métodos de ativação com diferentes precursores. Nesta subseção será realizada uma revisão sobre os métodos de ativação física e ativação química (usando o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), que são os métodos utilizados neste trabalho.

## Via ativação física

Cypres et al. [87], prepararam um carvão ativado, de um carvão da mina Beringen na Bélgica, à temperatura de 1173 K que reagiu com hidrogênio, a uma pressão de 4 MPa, tendo uma perda de massa de 80%. A área superficial aumentou de 230 para  $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (55% de grau de queima) e depois reduziu para  $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando o grau de queima alcança 80%. Quando o grau de queima estava entre 40 e 80%, as dimensões dos microporos permaneceram quase constantes, em torno de 1,5 nm.

Alcaniz-Monge et al. [88] atribuíram o desenvolvimento de microporosidade usando a ativação com  $\text{CO}_2$  a uma taxa mais uniforme na direção radial das fibras de carbono do que a ativação usando vapor de água. Eles consideraram 2 explicações possíveis para a diferença na uniformidade da reação nas fibras de carbono. A primeira corresponde à diferença na produção de inibição nas reações  $\text{C}-\text{CO}_2$  e  $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$ . A segunda corresponde às diferenças nos coeficientes de difusão de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  nas fibras de carbono. A primeira explicação foi rejeitada porque as reações são limitadas pelo  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , respectivamente, às diferenças nos efeitos de inibição não produziriam diferenças notáveis.

Lussier et al. [89] estudaram a gaseificação do carvão de Saran usando a mistura de vapor de água e hidrogênio. As espécies adsorvidas foram estudadas por dessorção programada para temperaturas até 1700 K. A exposição desses carvões a misturas de vapor, hidrogênio e argônio a 1120 K e pressões de até 3,1 MPa causou a quimissorção imediata de hidrogênio.

Zhang et al. [90] utilizaram o deutério ( $D_2$ ) como um meio de acompanhar a quimissorção do hidrogênio durante a ativação com vapor de água. A reação é complicada devido à formação de metano. Essa não é uma reação direta como acontece quando quatro hidrogênios se ligam a um átomo de carbono. A adsorção dissociativa do hidrogênio ocorre para formar  $\text{C}-\text{H}$ , então  $\text{C}-\text{H}_2$ , depois  $\text{C}-\text{H}_3$  seguida pela formação de  $\text{CH}_4$ .

Ko et al. [91] apresentam um panorama das pesquisas feitas sobre a produção de carvão ativado usando pneus descartados. Vários carvões ativados foram produzidos com área superficial maior que  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  usando ativação com vapor de água e áreas superficiais

entre  $270 - 980 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  usando dióxido de carbono. Modelos foram desenvolvidos para descrever a conversão de pneus em carvões ativados. Ko et al. indicaram continuar os estudos para obter uma aplicação de sucesso aos carvões ativados produzidos de pneus descartados.

### Via ativação química

Benaddi et al. [92] misturaram madeira com ácido fosfórico realizando um tratamento térmico sob fluxo de vapor de nitrogênio nas temperaturas de 300 e 500 °C para obter carvão ativado. Os carvões foram caracterizados usando adsorção de nitrogênio (77 K). Foi encontrado que o vapor inibe a incorporação de heteroátomos na matriz de carbono. A ativação de madeira na presença de ácido fosfórico junto com vapor fornece carvões com alta área superficial (em torno de  $1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) com desenvolvimento de mesoporosidade.

Puziy et al. [93] investigaram a superfície química e a estrutura dos poros de carvões ativados sintéticos produzidos com ácido fosfórico em atmosfera de ar. Eles usaram o ar ao invés de um gás inerte (nitrogênio ou argônio) devido às propriedades das ligações iônicas dos metais nos carvões, porque o tratamento oxidativo pode criar grupos superficiais adicionais capazes de absorver íons de metais da solução aquosa. Esses carvões, em comparação com os carvões obtidos usando atmosfera inerte, apresentaram propriedades de trocas de cátions. Os diferentes métodos de análises de isotermas de  $N_2$  e  $CO_2$  mostraram a existência nesses carvões de micro e mesoporos. O volume máximo de micro e mesoporos ocorreu à temperatura máxima de 900 °C.

Zuo et al. [94] prepararam carvões ativados, ativados com  $H_3PO_4$ , a partir de três materiais lignocelulósico, madeira, caule de algodão e de espiga de milho, com tamanho de partículas entre 0,45 e 1 mm. A textura dos poros dos carvões ativados foi analisada por isotermas de adsorção de nitrogênio e a cristalinidade do carvão foi medida pelo método de difração de raios-X. Os resultados mostraram que o decréscimo na cristalinidade do material estava sobrepondo o desenvolvimento de poros, especialmente mesoporos.

Kim et al. [95] estudaram as características da adsorção e dessorção de componentes

simples ou binários e de sistemas de mistura de tolueno e butanona (MEK) em carvões ativados modificados com ácido fosfórico (CA/AF). O estudo revelou que a quantidade de tolueno adsorvido no CA/AF foi maior do que a quantidade adsorvida nos carvões ativados puros e o aumento da adsorção foi atribuído ao efeito do aumento da área superficial e o volume de poros causado pelo tratamento com ácido fosfórico.

Hata et al. [96] prepararam carvões ativados com mesoporos a partir do bambu com impregnação de ácido fosfórico, analisando a melhor taxa de ativação em massa de  $H_3PO_4$ /bambu e a melhor temperatura. A estrutura porosa foi analisada usando isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$ . Os resultados mostraram que o carvão ativado preparado usando uma taxa de 3 g/g com uma temperatura de 500 °C teve o maior volume de mesoporos, 0,93  $cm^3/g$ .

Yakout et al. [97] estudaram os efeitos da concentração do  $H_3PO_4$  na estrutura do poros e a química da superfície de carvões ativados preparados a partir do caroço de azeitona com ativação química usando ácido fosfórico como o agente ativante. Foram medidas as mudanças na massa associada com a impregnação, carbonização e com o processo de lavagem. Chegaram à conclusão que quanto maior for a concentração de ácido fosfórico a estrutura porosa apresentará maior área superficial específica e maior volume de poros.

### 1.5.2 Estudos por RMN de materiais carbonosos porosos

Harris et al. [98] realizaram um estudo de RMN com MAS sobre a adsorção de água deuterada em carvões ativados. A adsorção de  $^2H_2O$  por uma série de carvões ativados foi monitorada por RMN MAS e observou-se que a natureza dos planos tipo grafeno do adsorvente deslocou o sinal de  $^2H$  para baixas frequências em relação à água no estado líquido.

Harris et al. [99] também estudaram a adsorção de espécies contendo fósforo em carvões ativados usando RMN de  $^{31}P$ . Nesse estudo foi realizada uma comparação de três adsorvatos diferentes contendo fósforo, (i) trimetilfosfato (TMP), (ii) trietilfosfato (TEP), (iii) dimetilmetilfosfonato (DMMP), adsorvidos separadamente em três tipos de carvões

ativados. Constataram que as moléculas contendo fósforo são fortemente adsorvidas pelo carvão ativado e a adsorção pode ser monitorada pela espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$ . Os espectros revelaram que as moléculas sofrem o efeito de blindagem em comparação com o líquido puro, possivelmente devido à proximidade, dentro dos microporos, com os anéis aromáticos.

Jäger et al. [85] estudaram dinâmica de moléculas de água adsorvidas em amostras de solos. Para tal propósito foi utilizada a RMN de  $^1\text{H}$ , pois espectros de RMN de  $^1\text{H}$  são ótimos indicadores da mobilidade das moléculas de água. Eles utilizaram uma sequência de pulso simples, sequência Hahn-echo e técnicas mais avançadas como as técnicas 2D WISE e PMLG-HETCOR. Demonstraram que mesmo com espectros de baixa resolução, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  oferecem importantes informações sobre a mobilidade dos prótons, especialmente sobre o estado da água ter mobilidade como uma molécula “livre” ou ser rígida devido às ligações de hidrogênio. Com a aplicação do método PMLG obtiveram a separação de grupos funcionais (aromáticos e alifáticos) devido ao aumento da resolução na dimensão F1 ( $^1\text{H}$ ).

Cheng et al. [37] estudaram os carvões ativados produzidos a partir de cascas de noz impregnados com ácido fosfórico por 4 h à temperatura de 450 °C, usando RMN e ressonância paramagnética eletrônica no estado sólido. Vários experimentos foram utilizados nesse estudo, CP-MAS, DD-MAS (defasagem dipolar com rotação sob ângulo mágico), SPE-MAS (excitação com pulso simples MAS) e CP-MAS-VCT (CP-MAS variando o tempo de contato), com uso de diferentes núcleos sondas ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$ ). A análise de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrou que durante a carbonização à temperatura de 450 °C, os carbonos alifáticos desapareceram mesmo quando usado um fluxo baixo de ar. Com o aumento do fluxo, as frações de carboxila/carbonil e grupos fenólicos presentes na estrutura aumentaram devido à oxidação e condensação. A análise de RMN de  $^{31}\text{P}$  mostrou que as espécies predominantes após a ativação são os ácidos fosfóricos e fosfatos alquil/dialquil. Há sugestões de pequenas quantidades de polifosfatos presentes. Por fim a análise de RMN de  $^1\text{H}$  apresentou que o principal sinal é proveniente de água adsorvida.

Puziy et al. [29] estudaram a estrutura química das espécies de fósforo em carvões

ativados com ácido fosfórico a partir de polímeros e caroços de frutas. As técnicas usadas foram a RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Nesse estudo as espécies contendo fósforo mais estáveis são as estruturas do tipo fosfato ligadas à rede de carbono por ligações  $\text{C} - \text{O} - \text{P}$ . Pequenas contribuições desses fosfatos foram observadas por RMN de  $^{31}\text{P}$  nos carvões ativados obtidos entre as temperaturas de  $500 - 700^\circ\text{C}$ . O fósforo elementar foi evidenciado por XPS em carvões preparados a  $1000^\circ\text{C}$ .

Shindo et al. [100] realizaram um estudo por RMN de  $^1\text{H}$  sobre a adsorção de hidrogênio em carvões ativados preparados por moagem mecânica em atmosfera de  $\text{H}_2$ . Os deslocamento químicos foram observados próximos a 0 e  $2\text{ ppm}$ , sendo que o primeiro pico é uma superposição de dois picos ( $-0,6$  e  $0,2\text{ ppm}$ ) indicando que o carvão ativado tem três componentes de hidrogênio, todos com uma diferente mobilidade molecular. Eles atribuíram esses três componentes a átomos de hidrogênios em diferentes grupos químicos fisissorvido nos poros do carvão ativado, quimissorvido e fracamente adsorvido na superfície do carvão ativado.

Nos estudos por RMN de moléculas de água adsorvidas em materiais carbonosos, como os citados acima, é observado um aumento da blindagem (causada principalmente por correntes em anéis nos planos tipo grafeno) verificado para núcleos sondas em moléculas adsorvidas em materiais carbonosos porosos. No caso de RMN de  $^1\text{H}$ , observa-se valores de deslocamento químico negativos, o que é pouco usual para RMN de  $^1\text{H}$ .

Forse et. al. [101] estudaram esse fenômeno utilizando cálculos de primeiros princípios em NICS (*nucleus-independent chemical shifts*). Os cálculos foram feitos para determinar o tensor de blindagem química e seu valor isotrópico ( $\sigma_{iso}$ ). O valor do deslocamento químico isotrópico do NICS é dado por

$$\delta_{iso}^{NICS} = -(\sigma_{iso} - \sigma_{ref}), \quad (1.5.1)$$

onde,  $\sigma_{ref}$  é zero. Embora NICS tenham sido usados para medir a aromaticidade [102], também podem ser interpretados como a mudança no deslocamento químico esperado de-

vido à influência das correntes em anéis. Esse trabalho mostrou que grande domínios do tipo grafeno resultam em uma maior blindagem em distâncias comparáveis às das moléculas adsorvidas e os tamanhos de poros também resultam em maiores blindagens devido à sobreposição dos efeitos de corrente em anéis nos planos tipo grafeno que constituem as paredes dos poros.

Xu et. al. [103] estudaram carvões com mesoporos ordenados hexagonalmente com uma distribuição estreita de tamanho de poro e a interação de pequenas moléculas tais como a água, o benzeno e piridina adsorvidas no material com as superfícies internas dos poros. Esse trabalho teve uma abordagem teórica e experimental, sendo que na parte teórica foram utilizados também NICS e o hexabenzocoroneno, uma estrutura aromática do tipo grafeno, para descrever a estrutura encontrada nos materiais carbonosos. Os resultados mostraram que o deslocamento químico de RMN de  $^1H$  da água foi de 4,8 ppm e que este valor diminui rapidamente com a proximidade da molécula com a superfície. Na proximidade com uma superfície aromática, dependendo da distância, ocorre um deslocamento entre -2 e -4 ppm. Xu et al. concluíram então que as moléculas adsorvidas tinham uma forte interação dependente da temperatura de carbonização dos materiais, em particular a interação da água com a superfície interna dos poros do material carbonoso. Resultados similares foram obtidos para o deslocamento químico de  $^1H$  nas moléculas de benzeno e piridina, o que revela que as moléculas são adsorvidas na superfície do carvão principalmente via interação de empilhamento  $\pi - \pi$ .

Xing et. al. [104] exploraram a relação quantitativa entre NICS e o tamanho de microporos em carvões ativados. Esta técnica de porometria aplica-se a superfícies internas locais e é particularmente útil para determinar o tamanho de poros e a distribuição de tamanho de poro de microporos (diâmetro inferior a 2 nm). A estrutura da superfície interna do CA foi reproduzida pelo anel de carbono central de uma molécula de circumcoroneno. NICS foi analisado em três lugares diferentes e os valores de blindagem foram obtidos em função da distância entre eles e a superfície. Nesse trabalho foram observados valores distintos de deslocamento químico de  $^1H$  da água adsorvida nos microporos do carvão ativado e foram atribuídos aos efeitos das correntes em anéis nos planos tipo gra-

---

feno. Um ponto interessante desse trabalho diz respeito à possibilidade da determinação da distribuição do tamanho de microporos nos carvões ativados a partir de um simples espectro de RMN de  $^1H$  com uma quantidade conhecida de água adicionada à amostra.

# Capítulo 2

## Métodos Experimentais

Neste capítulo será informado como foi realizada a preparação de cada amostra e como elas foram caracterizadas, dando os detalhes de cada procedimento utilizado.

### 2.1 Preparação das amostras

As Tabela 2.1.2 e 2.1.1 apresentam um resumo de todas as amostras utilizadas neste trabalho bem como as suas condições de preparação.

Tabela 2.1.1: Resumo apresentando as amostras de grafites moídos hidratados.

Precursor	Nome da amostra	Tempo de Moagem (min)	Tempo de hidratação (dias)
Grafite	GM	0	13
	GM10	10	13
	GM20	20	13
	GM30	30	13
	GM40	40	13
	GM50	50	13
	GM60	60	13
	GM120	120	13

Tabela 2.1.2: Resumo apresentando as amostras utilizadas neste trabalho e suas condições de preparação.

Precursor	Nome da amostra	Temperatura de carbonização (°C)	Tipo de ativação	Temperatura de ativação (°C)	Tempo de ativação (h)	Impregnação com Al	Temperatura de tratamento térmico (°C)
	EB400	400	-	-	1	Não	-
	EBP400	-	Química	400	1	Não	-
	EBP500	-	Química	500	1	Não	-
	EBP600	-	Química	600	1	Não	-
	EBP700	-	Química	700	1	Não	-
	EBF500	-	Física	500	0	Não	-
	EBF600	-	Física	600	0	Não	-
	EBF700	-	Física	700	0	Não	-
	EBF800/EBF800_0h	-	Física	800	0	Não	-
	EBF800_3h	-	Física	800	3	Não	-
	EBF800_5h	-	Física	800	5	Não	-
	EBF800_7h	-	Física	800	7	Não	-
Babaçu	EBC_Al	700	Química	-	1	Sim	-
	EBC_Al_T400	700	Química	-	1	Sim	400
	EBC_Al_T600	700	Química	-	1	Sim	600
	EBC_Al_T800	700	Química	-	1	Sim	800
	EBC_Al_T1000	700	Química	-	1	Sim	1000
	EBP400_Al	-	Química	400	1	Sim	-
	EBP400_Al_T400	-	Química	400	1	Sim	400
	EBP400_Al_T700	-	Química	400	1	Sim	700
	EBP400_Al_T1000	-	Química	400	1	Sim	1000
	EBF800_Al	-	Física	800	1	Sim	-
	EBF800_Al_T400	-	Física	800	1	Sim	400
	EBF800_Al_T700	-	Física	800	1	Sim	700
	EBF800_Al_T1000	-	Física	800	1	Sim	1000

### 2.1.1 Amostras EB

As amostras do endocarpo do coco do babaçu, nomeadas de EB, foram primeiramente cortadas em pequenos pedaços (com um comprimento de cerca de 1 cm) utilizando um moinho de facas, o qual foi seguido por uma lavagem extensiva com uma solução aquosa de HCl (1 M). Essa lavagem foi realizada para a retirada de qualquer contaminante metálico adicionado ao pó do endocarpo de babaçu. Uma amostra carbonizada foi preparada diretamente do precursor EB por tratamento térmico a 400 °C sob fluxo de argônio durante

1 h; essa amostra foi nomeada de EB400.

### 2.1.2 Amostras EBP (ativação química)

As amostras da série EBP foram preparadas impregnando diretamente o precursor EB com  $H_3PO_4$  antes da carbonização (ativação química). A impregnação foi conduzida utilizando 20 g da solução aquosa de  $H_3PO_4$  concentrado (85 % - da Alphatec) misturados com 20 g do precursor (EB) em 500 ml de água destilada, deixando agitar por 12 h em temperatura ambiente. Após isso, a solução foi agitada por mais 1 h à temperatura de 100 °C para remover o excesso de água, e então a amostra foi seca nesta mesma temperatura em uma estufa, por mais 1 h. A amostra impregnada foi tratada termicamente a uma taxa de 5 °C/min sob fluxo de argônio nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C. Essas amostras foram nomeadas adicionando o número correspondente a temperatura de tratamento térmico (em °C) ao prefixo que indica a série. Os produtos ativados foram filtrados e lavados com água destilada até que o filtrado alcançasse pH neutro, e então o resíduo sólido foi seco em uma estufa a 100 °C durante 2 h.

### 2.1.3 Amostras EBF (ativação física)

Para a síntese dessa série de amostras ativadas fisicamente foi utilizada uma bomba peristáltica para o processo de ativação. A bomba peristáltica injeta a água diretamente no forno e permite o controle manual da taxa de vazão através de um potenciômetro de multivolta. O forno foi inicialmente ligado passando apenas um gás inerte pela amostra e quando a temperatura do forno atingiu 300 °C ligou-se a bomba e começou o processo de ativação com vapor de água, permanecendo a bomba ligada durante todo o tratamento e sendo desligada no término do processo, ao atingir as temperaturas desejadas entre 500 e 800 °C [105]. Todas as amostras foram preparadas nas mesmas condições experimentais. A nomenclatura dada a essas amostras foi EBF tendo como sufixo a temperatura de tratamento.

Outra série de amostras foi preparada utilizando a mesma técnica porém foi fixada a

temperatura de tratamento térmico em 800 °C variando apenas o tempo de permanência da amostra, nessa temperatura em 0 h, 3 h, 5 h e 7 h. Essas amostras foram nomeadas de EBF800\_Xh, onde o X representa o tempo de permanência da amostra, em horas.

#### 2.1.4 Amostra EBC\_Al

Para esta série de amostras o precursor EB foi carbonizado a 700 °C sob fluxo de nitrogênio durante um período de 1 h e após isso foi impregnado com nitrato de alumínio nonahidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  com grau de pureza de 99,7% adquirido da Ecibra) com uma razão em massa de 1:1, adicionando após isso hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) em excesso como agente precipitante. A impregnação no agitador magnético teve duração de 12 h à temperatura ambiente e mais 1 h à temperatura de 100 °C. A seguir a mistura foi posta para secar em estufa a 100 °C pelo período de 1 h. Após a impregnação e secagem, as amostras EBC\_Al foram tratadas termicamente a uma taxa de 5 °C/min, sob o fluxo de nitrogênio, com tempo de permanência de 1 h nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C [106]. As amostras foram então nomeadas como EBC\_Al\_TX, onde o X representa a temperatura de tratamento, em °C.

#### 2.1.5 Amostras EBP400\_Al e EBF800\_Al

As amostras EBP400 e EBF800 foram escolhidas por apresentarem a maior área superficial entre as amostras das respectivas séries como será mostrado mais a frente. Essas amostras também foram impregnadas com nitrato de alumínio nonahidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  com grau de pureza de 99,7% adquirido da Ecibra) numa razão em massa de 1:1 e em seguida foi adicionado o hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) em excesso para ocorrer a precipitação. Essa impregnação durou 12 h à temperatura ambiente, em um agitador magnético e após isso, foi agitada por mais 1 h à temperatura de 100 °C. A mistura foi então colocada para secar em uma estufa a 100 °C pelo período de 1 h. Após a impregnação e secagem, as amostras foram tratadas termicamente a uma taxa de 5 °C/min, sob o fluxo de argônio, com tempo de permanência de 1 h nas temperaturas de 400, 700 e 1000 °C.

As amostras foram nomeadas EBP400\_Al\_TX e EBF800\_Al\_TX, onde o X representa a temperatura de tratamento térmico.

### 2.1.6 Amostras de Grafites Moídos

Essas amostras foram preparadas durante o mestrado de Mariana A. Vieira [107]. Foram preparadas oito amostras de grafite moído através da moagem de 5 g de grafite retirados de um eletrodo de grafite em forma de bastão (Alfa Aesar, 99,9995%), utilizando um moinho vibratório de alta energia, durante diferentes tempos de moagem: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 120 minutos. Todo o processo de moagem ocorreu em temperatura ambiente. Cada amostra foi chamada de GMxx (com xx correspondendo ao tempo de moagem em minutos). Mais detalhes podem ser encontrados nas referências [107, 108]. A utilização dessas amostras neste trabalho ocorreu após um processo de hidratação mantendo estas amostras durante 13 dias em um dessecador com excesso de umidade.

## 2.2 Caracterização das amostras

### 2.2.1 Análise textural

A análise textural das amostras foi conduzida por meio do registro de isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K, usando o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome. Foram determinados os valores da área superficial específica (ASE) usando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) [47], com pressões relativas ( $p/p_0$ ) entre 0,05 e 0,35, o volume total de poros, o volume de microporos e a distribuição de tamanho de poros pelo método NLDFT (Nonlocal density function theory) [109]. Todas as análises foram efetuadas usando o software do próprio equipamento Autosorb-1.

Antes de cada medida cada amostra teve sua massa ( $\sim 3,0$  mg) purgada sob vácuo à temperatura de 90 °C por aproximadamente 12 h.

O volume total de poros pode ser derivado do volume de gás adsorvido no interior dos poros e convertido para líquido, admitindo que a densidade do gás adsorvato é igual

a densidade do adsorvato líquido na saturação [110], admitindo que todos os poros foram preenchidos e que a condição em que a pressão relativa seja aproximadamente 1.

Assim como o método BET para a determinação da área superficial específica, o método-t é usado também para a determinação do volume de microporos de materiais porosos que exibem isoterma Tipo-I e Tipo-II (ver Fig. 1.3.3). A diferença desse método para o método BET é a possibilidade de estender o intervalo de medidas até pressões mais altas, podendo calcular a área superficial não microporosa [110].

Os detalhes da aproximação de NLDFT para a análise da distribuição do tamanho de poros pode ser encontrada na referência [111]. A distribuição de tamanho de poros é gerada a partir de isotermas teóricas calculadas para poros individuais de um determinado adsorvato em um sistema adsorvente. Essas isotermas são geradas usando o NLDFT levando em conta a interação molecular gás-gás e de gás-sólido do sistema de adsorção utilizado [110]. O procedimento matemático pode ser descrito como um ajuste de uma combinação de isotermas de adsorção teóricas para os pontos experimentais. A distribuição obtida representa as contribuições volumétricas de poros com tamanhos diferentes obtida do melhor ajuste das isotermas teóricas [109, 110].

### 2.2.2 Termogravimetria (TG)

Na termogravimetria monitora-se a massa da amostra em função do tempo ou da temperatura. O instrumento é formado por uma balança de precisão que mede as variações de massa, acoplada a um forno programável e monitorada por um programa de microcomputador [112]. Neste trabalho o equipamento utilizado foi um Shimadzu TGA-50H, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min alcançando a temperatura de 1000 °C, sendo empregado um fluxo constante de 50 ml/min de  $O_2$ . Para cada medida foi utilizada uma pequena quantidade de amostra com massa inicial em torno de 10 a 20 mg, a qual foi colocada em um pequeno cadinho de alumina suspenso ao braço da balança por um fio de platina.

### 2.2.3 Difração de raios X (DRX)

Os experimentos de difração de raios X (DRX) foram realizados utilizando amostras em pó, à temperatura ambiente. Foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000. Em todas as medidas o ângulo de difração ( $2\theta$ ) variou de 10 a 90° em intervalos de 0,05°, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å).

### 2.2.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados à temperatura ambiente num espectrômetro Varian / Agilent VNMR 400 MHz, operando num campo magnético de 9,4 T, utilizando uma sonda de ressonância tripla. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro para experimentos com rotação sob ângulo mágico (MAS) à frequência de 14 kHz. Algumas amostras foram diluídas com quartzo ( $SiO_2$ ) para diminuir a suscetibilidade e obter uma sintonia no experimento de RMN. Essa diluição foi necessária nas amostras com tempo de tratamento maior do que 600 °C pois nessas amostras há um aumento da suscetibilidade magnética. A diluição foi realizada na proporção em massa de 1:1.

Alguns parâmetros utilizados nos experimentos de RMN utilizando excitação com pulso único (SPE) estão apresentados na Tabela 2.2.1. Além desses parâmetros, os experimentos de RMN de  $^1H$  tiveram um tempo de repetição de 5 s, 40000 pontos e 32 scans. Para os núcleos  $^{31}P$ , os experimentos com SPE foram realizados utilizando um tempo de repetição de 5 ou 400 s, 4096 pontos e 200 scans. Para os núcleos  $^{13}C$ , os experimentos com SPE foram realizados utilizando um tempo de repetição de 15 s, 512 pontos e 500 scans. Para os núcleos de  $^{27}Al$ , os experimentos com SPE foram realizados utilizando um tempo de repetição de 1 s, 25600 pontos e 200 scans. No caso dos experimentos de polarização cruzada (CP)  $^1H - ^{13}C$ ,  $^1H - ^{31}P$  e  $^1H - ^{27}Al$ , foi utilizado um pulso de excitação  $\pi/2$  para  $^1H$  de 3,6  $\mu s$ , com um tempo de repetição de 5 s e um tempo de contato de 1000  $\mu s$  para  $^1H - ^{13}C$ , 3000  $\mu s$  para os experimentos de CP  $^1H - ^{31}P$  e 1100  $\mu s$  para  $^1H - ^{27}Al$ . Os tempos de contato foram otimizados para cada caso fazendo o uso da ferramenta *array*

do software do espectrômetro, que são várias medidas realizadas variando apenas o tempo de contato em passos predefinidos. Após as medidas observou-se o espectro com a maior intensidade e o tempo de contato a ela associado. Os espectros de CP foram obtidos após a acumulação de 1000 scans para  $^{13}\text{C}$ , 6000 scans para núcleos  $^{31}\text{P}$  e 500 scans para  $^{27}\text{Al}$ .

Tabela 2.2.1: Parâmetros de RMN usados para cada núcleo nos experimentos SPE.

Núcleo	Spin	Abundância natural (%)	Freq. de RMN (MHz)	Ref. de deslocamento químico (0 ppm)	Pulso $\frac{\pi}{2}$ ( $\mu\text{s}$ )	Janela espectral (kHz)
$^1\text{H}$	1/2	99,98	399,73	TMS	3,0	100
$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	100,52	TMS	4,3	50
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	106,16	Solução aquosa de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	4,8	1250
$^{31}\text{P}$	1/2	100	161,81	Solução aquosa de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%)	4,0	100

Os experimentos HETCOR bidimensionais (2D)  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$  foram realizados utilizando-se o método WISE (Fig. 1.4.21) [84] ou com um esquema CRAMPS envolvendo a irradiação de Lee-Goldburg (PMLG) modulada em fase durante o tempo de evolução (Fig. 1.4.19) [82]. Ambos os métodos incorporam uma etapa de CP para a transferência de magnetização de núcleos de  $^1\text{H}$  para  $^{31}\text{P}$  (durante o tempo de contato) após o período de evolução ( $t_1$ ), durante o qual os spins  $^1\text{H}$  são permitidos evoluir (sob MAS) ou livremente (caso WISE) ou utilizando multipulsos com desacoplamento homonuclear (caso PMLG-HETCOR) [85, 113]. A utilização deste esquema de desacoplamento homonuclear leva então à obtenção de um espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de alta resolução ao longo da dimensão indireta ( $F_1$ ) no caso PMLG-HETCOR, enquanto apenas linhas largas são observadas nos espectros de WISE (com larguras de linha dependentes da mobilidade molecular) [85]. Em ambos os métodos, a etapa de CP usou um tempo de contato de 3000  $\mu\text{s}$  para permitir a transferência de magnetização de prótons para núcleos  $^{31}\text{P}$ . Um total de 32 pontos foram registrados na dimensão  $F_1$ , enquanto a janela espectral ao longo desta dimensão foi igual a 50 kHz (caso WISE) ou 9,6 kHz (caso PMLG-HETCOR), respectivamente. Para cada incremento de  $t_1$ , 256 scans foram acumulados nos experimentos WISE e PMLG-HETCOR, com um tempo de repetição de 5 s em ambos os casos. A duração do bloco

PMLG foi de 13  $\mu\text{s}$  e o comprimento do pulso de ângulo mágico foi de 4  $\mu\text{s}$ .

Para referenciar corretamente os espectros do eixo indireto ( $F_1$ ) no experimento PMLG-HETCOR, foi necessário definir o fator de escala ( $scalesw1$ ) utilizando uma amostra padrão que tenha no mínimo dois picos bem conhecidos no espectro de RMN do núcleo desejado. Neste trabalho foi utilizado o  $NH_4H_2PO_4$ . O fator de escala é definido pela equação:

$$scalesw1 = \frac{D_{ppm} \cdot dfrq}{delta}, \quad (2.2.1)$$

onde foi obtido o valor de  $scalesw1 = \sqrt{3}$ . Na Equação 2.2.1  $D_{ppm}$  é a diferença de deslocamento entre os picos no espectro de RMN,  $dfrq$  é a frequência de transmissão do desacoplador e  $Delta$  é a diferença esperada dos picos no espectro de RMN.

Os espectros unidimensionais (1D) foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FIDs), com o uso preenchimento com zeros (duas vezes) e alargamento de linha exponencial de 100, 100, 200 e 60 Hz para espectros de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  e  $^{27}Al$ , respectivamente. Os espectros HETCOR 2D  $^1H - ^{31}P$  foram obtidos de forma semelhante, utilizando-se o preenchimento de zeros (duas vezes) em ambas as dimensões e o alargamento exponencial de linha de 50 e 100 Hz ao longo das dimensões  $F_1$  e  $F_2$ , respectivamente. Os deslocamentos químicos nos espectros de RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$ , expressos em partes por milhão (ppm), foram medidos em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizando adamantano ( $\delta=1,74$  ppm) ou hexametilbenzeno (HMB) ( $\delta=17,4$  ppm) como referências secundárias, respectivamente. No caso dos espectros de RMN de  $^{31}P$ , os deslocamentos foram referenciados por uma solução aquosa de 85% em massa de  $H_3PO_4$ , utilizando o  $NH_4H_2PO_4$  ( $\delta=0,9$  ppm) como referência secundária. Para os espectros de RMN de  $^{27}Al$ , a referência primária é uma solução aquosa de nitrato de alumínio [ $Al(NO_3)_3$ ] 1,02 M ( $\delta=0,0$  ppm) [114], que foi usada para medir o deslocamento químico de uma alumina comercial ( $\delta=12,5$  ppm) e assim usá-la como referência secundária nas demais medidas. O desacoplamento heteronuclear de  $^1H$  utilizando a sequência SPINAL [115] foi empregado em todos os experimentos de  $^{13}C$  e 2D  $^1H - ^{31}P$  HETCOR aqui descritos.

## Simulação dos espectros

Os espectros de RMN foram simulados utilizando o programa DMFIT desenvolvido pelo Prof. Dominique Massiot na Universidade de Orleans na França [116]. Para simular os espectros de RMN de núcleos de spin 1/2 foram utilizadas linhas Gaussianas e Lorentzianas enquanto que o modelo utilizado para simular os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  (núcleo quadrupolar) foi o *CzSimple* [117]. O modelo *CzSimple* é uma versão rápida da distribuição de *Czjzek*, essa distribuição quanto o modelo gaussiano isotrópico (GIM) são definidos como a probabilidade P da existência de uma par  $C_Q, \eta$  [118]:

$$P(C_Q, \eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^d}} C_Q^{d-1} \eta \left(1 - \frac{\eta^2}{9}\right) \exp\left[-\frac{C_Q^2 (1 + \eta^2/3)}{2\sigma^2}\right],$$

onde  $\sigma$  está relacionada com a magnitude do acoplamento quadrupolar e  $d$  é um expoente crítico, geralmente entre  $3 \leq d \leq 5$ . O modelo gaussiano isotrópico (GIM,  $d = 5$ ) está relacionado a uma distribuição estatística de cargas em torno do núcleo observado [69]. O modelo *Czsimple* é validado analisando uma mesma amostra em diferentes campos magnéticos, uma vez que as interações de deslocamento químico e gradiente de campo elétrico (EFG) variam de forma diferente em função do aumento do campo magnético  $B_0$ . Devido a esses dois efeitos (EFG e deslocamento químico) aparecerem juntos em uma linha de ressonância alargada, não é possível separá-los de forma única, ou seja, é possível obter bons ajustes utilizando diferentes combinações dos parâmetros utilizados no modelo. Os valores utilizados neste trabalho são úteis para efeito de comparações entre as séries de amostras pois estas foram analisadas sob as mesmas condições, partindo de condições iniciais semelhantes.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

### 3.1 Amostras EBP

A ativação química com  $H_3PO_4$  do EB gerou carvões ativados com porosidade bem desenvolvida (amostras ativadas quimicamente). A Figura 3.1.1 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  e a sua distribuição de tamanho de poros correspondente obtidas para a amostra EBP400. Essa amostra apresenta uma isoterma de adsorção do tipo-I em baixas pressões relativas, caracterizada por um aumento abrupto na quantidade de  $N_2$  adsorvida a valores de  $P/P_0$  abaixo de 0,1. Este comportamento é característico de materiais microporosos [14, 109, 119], como também demonstrado na Figura 3.1.1b pelo pico intenso na região correspondente a tamanhos de poros médios inferiores a 20 Å. Para pressões relativas intermediárias, observa-se uma pequena histerese, atribuída à condensação capilar em mesoporos [119], o que também é consistente com a intensidade significativa da distribuição de tamanho de poros na faixa de 20-40 Å.

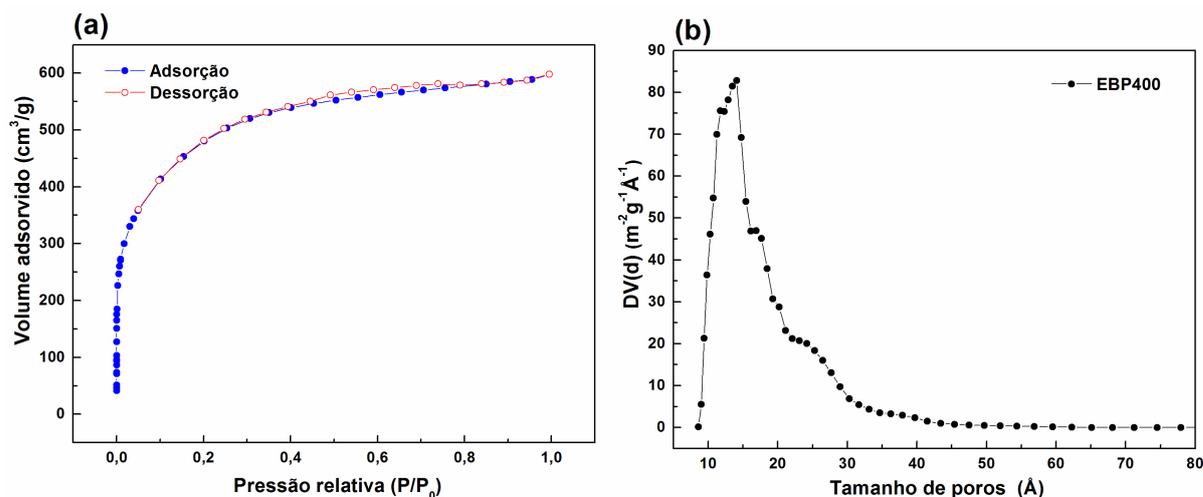


Figura 3.1.1: (a) Isotherma de adsorção (azul) e dessorção (vermelho) de  $N_2$  a 77 K para a amostra EBP400. (b) Distribuição de tamanho de poros obtida através da isoterma de adsorção.

Os valores de ASE obtidos para as amostras EBP mostraram uma redução de 1900 para 1300  $m^2/g$  quando a temperatura de ativação aumentou de 400 para 700  $^{\circ}C$ . Este comportamento está de acordo com resultados anteriores obtidos para outros precursores lignocelulósicos quimicamente ativados com  $H_3PO_4$  [50, 120–122]. Entretanto, quando o precursor é previamente carbonizado a ativação com  $H_3PO_4$  mostra um desenvolvimento insignificante de porosidade, com áreas superficiais específicas abaixo de 10  $m^2/g$  independentemente da temperatura de tratamento térmico (na faixa de 400 -700  $^{\circ}C$ ) [123]. Este resultado pode ser entendido considerando que a ativação química com  $H_3PO_4$  envolve predominantemente o ataque ácido a carboidratos e lignina presentes no precursor lignocelulósico (EB) que foi utilizado para a preparação das amostras EBP [50]. Por outro lado, quando ocorre a carbonização a 700  $^{\circ}C$  antes da ativação, o carvão EB é composto por uma estrutura essencialmente aromática, com camadas de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  em um arranjo turbostrático [124]. A reação ácida com esta estrutura quimicamente estável é mais difícil, como demonstrado anteriormente por experimentos envolvendo a preparação de carvões ativados com  $H_3PO_4$  a partir de precursores não lignocelulósicos tais como o linhito e carvões de diferentes níveis [120, 125].

A Figura 3.1.2 apresenta a curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra EBP400. Onde a primeira queda de massa, em torno de 100  $^{\circ}C$ , é devida à perda de umidade da

amostra, sendo a segunda queda, em torno de 400 °C, devida à oxidação do material carbonoso.

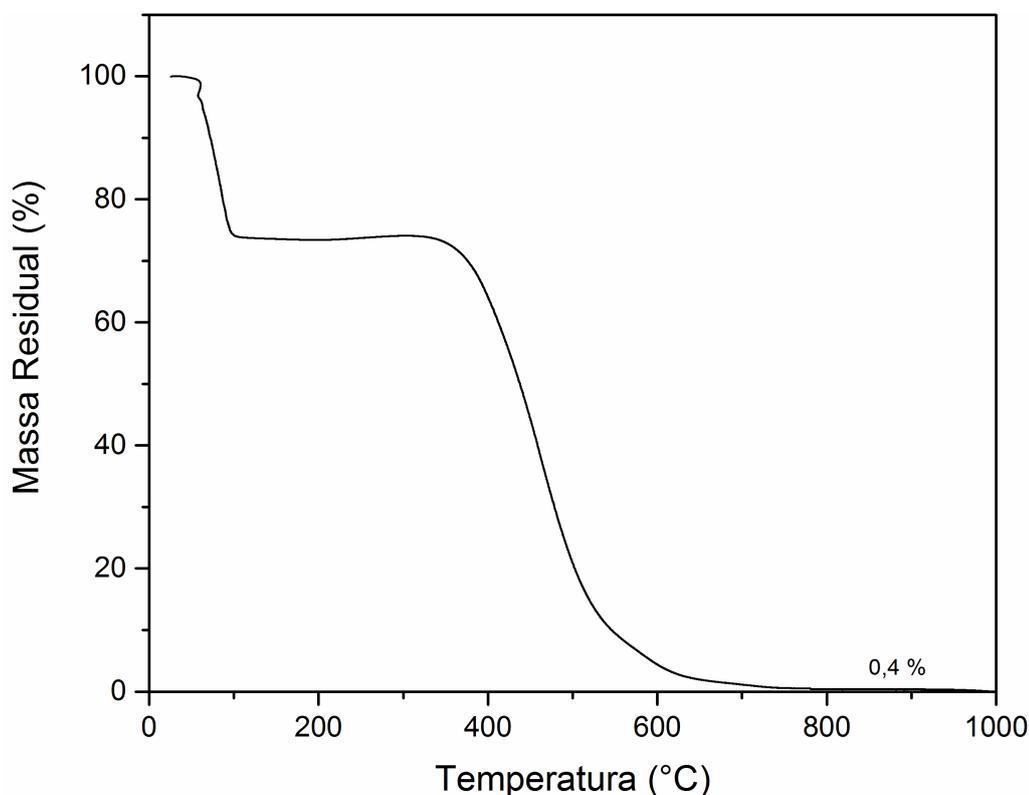


Figura 3.1.2: Curva de TG sob atmosfera oxidante da amostra EBP400.

Na Figura 3.1.3 observamos os difratogramas de raios X das amostras EBP tratadas termicamente. Todos os difratogramas apresentam máximos correspondentes à estrutura turbostrática do carvão [126, 127]. Além dessa estrutura é possível observar cristais de  $SiP_2O_7$  (hexagonal) a partir da temperatura de tratamento térmico de 500 °C, como indicado pela presença do pico de difração na posição angular de 23°. Embora o difratograma de raios X da amostra EBP400 tenha uma característica de uma estrutura turbostrática, há presente o composto  $SiP_2O_7$  confirmado pelo espectro de RMN de  $^{31}P$  SPE/MAS mostrado mais à frente, portanto podemos inferir que esse composto está presente na amostra EBP400 na forma de nanocristais e com o aumento da TTT ocorre o crescimento desses cristais.

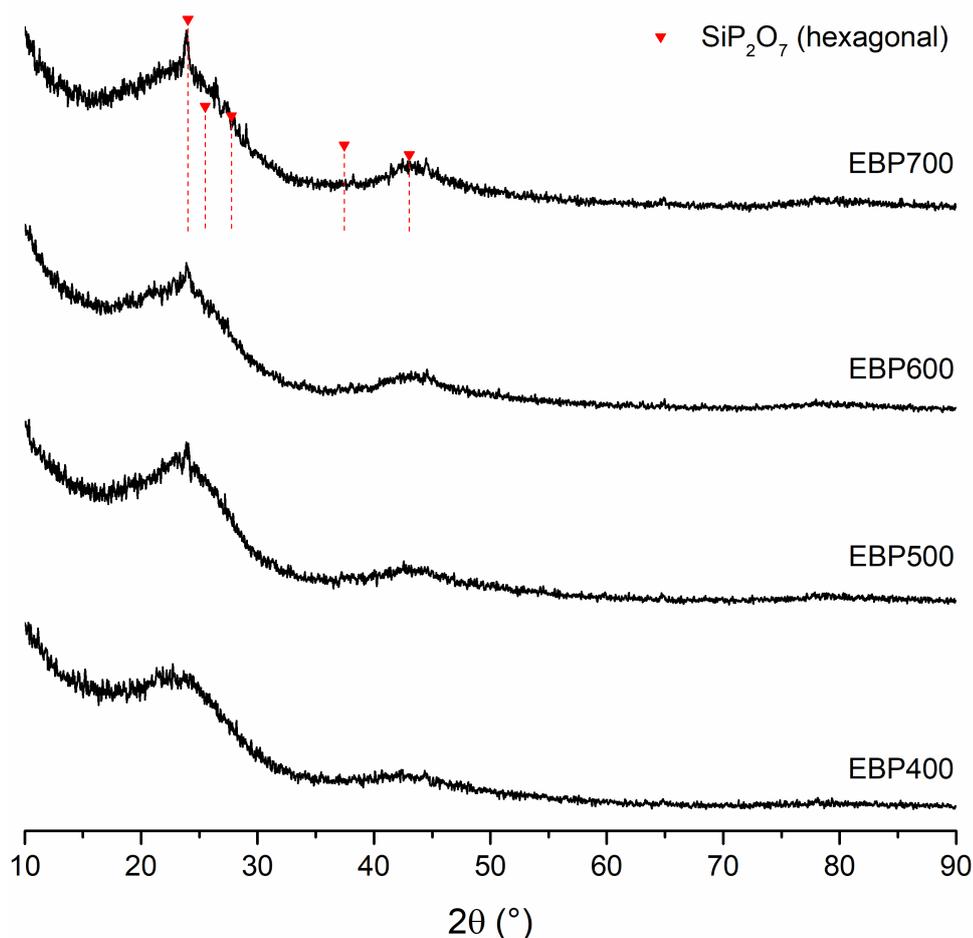


Figura 3.1.3: Difratoformas de raios X das amostras EBP tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

A Figura 3.1.4 apresenta os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para as amostras EB, EB400 e EBP400. O espectro da amostra EB é típico de uma estrutura lignocelulósica (contendo celulose, hemicelulose e lignina), como mostram os picos assinalados na Fig. 3.1.4 [13, 128, 129]. Os símbolos dos picos na Fig. 3.1.4 indicam os picos associados a grupos presentes na celulose (C), a hemicelulose (H) e a lignina (L). As atribuições dos picos são: C1 a 105,2 ppm, C2,3,5 a 72,7 e 74,9 ppm, C4 a 83,2 e 89,0 ppm e C6 a 64,5 ppm. Estes picos estão associados aos seis carbonos diferentes presentes na celulose [128]. Os picos relacionados com a hemicelulose podem ser observados em 21,1 ppm (metil) e 172,5 ppm (carboxil). Cabe ressaltar que a hemicelulose é formada por diferentes unidades monoméricas e contribui também para a região associada à celulose [128]. A lignina tem o pico mais pronunciado a 56,3 ppm, característica do grupo metoxil e também contribui para os sinais da região aromática [128]. Após o tratamento térmico a 400 °C,

o espectro de RMN da amostra de EB400 mostra que o material foi modificado para uma estrutura predominantemente aromática, como indicado pela forte ressonância com picos em aproximadamente 150 e 126 *ppm* associados a carbonos aromáticos oxigenados e não oxigenados, respectivamente [34].

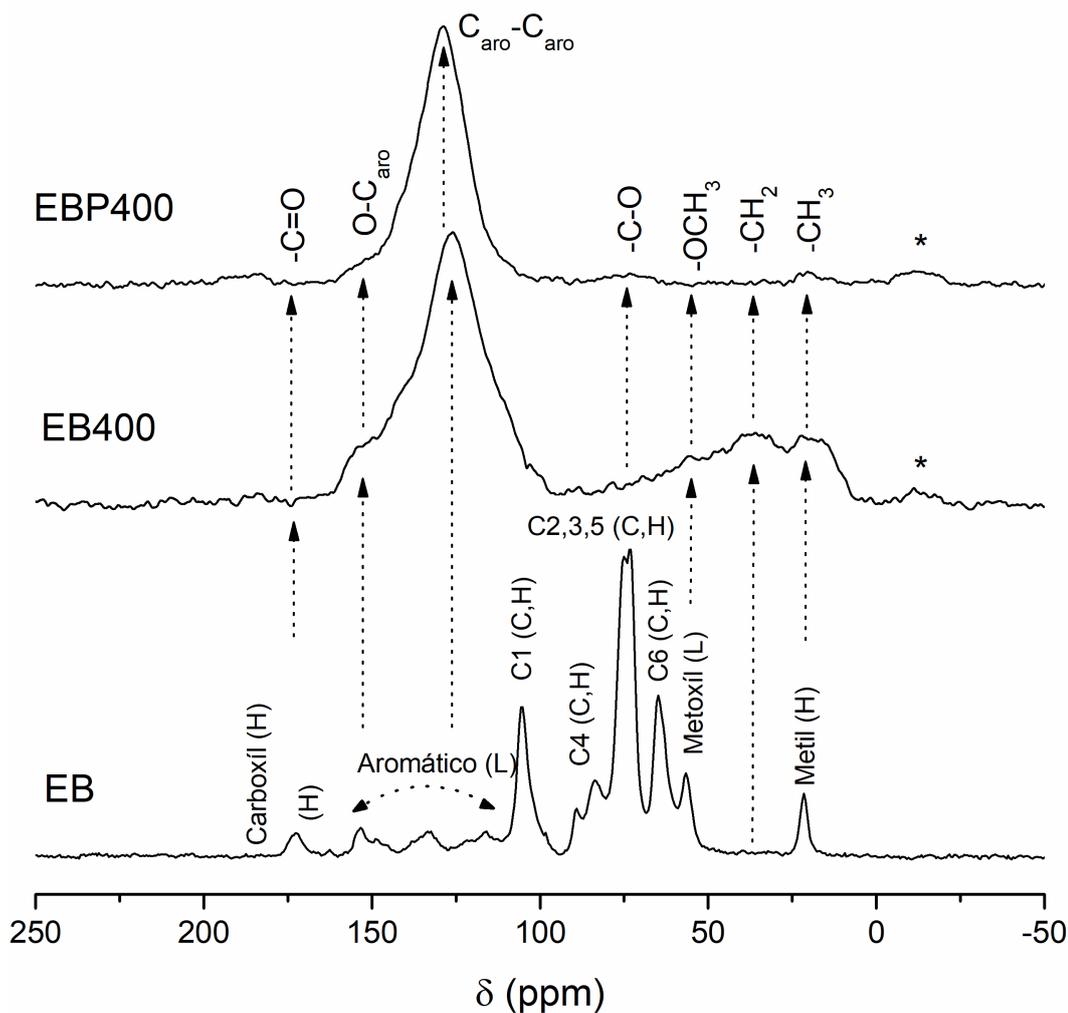


Figura 3.1.4: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS das amostras EB, EB400 e EBP400. Os símbolos *C*, *H* e *L* no espectro EB indicam os picos associados com a celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Os asteriscos denotam as bandas laterais.

Neste espectro ainda existem alguns picos devido a carbonos  $sp^3$  (a 21, 35 e 56 *ppm*, associados a grupos metil, metileno e metoxil, respectivamente), apontando para a presença de cadeias alquil e grupos alifáticos produzidos com a degradação térmica da estrutura lignocelulósica [13, 50]. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para a amostra de EBP400 apresenta um carácter aromático ainda mais proeminente do material, com uma

redução na intensidade das ressonâncias devidas a grupos alifáticos. Isto indica que o ataque ácido à estrutura lignocelulósica facilita o desenvolvimento de aromaticidade no material, em concordância com estudos feitos sobre a carbonização da madeira tratada com  $H_3PO_4$  [129]. É possível também notar a presença de grupos contendo oxigênio (por exemplo, grupos carbonila) na estrutura da amostra EBP400, o que também pode estar relacionado com a ocorrência de ligações com grupos fosfatos produzidos por ativação química com  $H_3PO_4$  [50].

A Figura 3.1.5 apresenta os espectros de RMN de  $^1H$  SPE/MAS registrados para as amostras EBP400 úmida em condições ambientes (a), EBP400 seca em estufa durante 1h (b) e EB400 úmida em condições ambiente (c). Estes espectros foram registrados utilizando uma taxa de MAS moderada (14 kHz, que se aproxima do valor máximo disponível com a sonda de RMN de estado sólido utilizada) e nenhum desacoplamento homonuclear, de modo que são observadas linhas largas e apenas são possíveis as atribuições gerais de deslocamento químico. O espectro ilustrado na Fig. 3.1.5a) é dominado por um sinal forte com máximo em aproximadamente 3,0 ppm. Este sinal, que é na verdade composto de um número de picos Lorentzianos sobrepostos (ver a deconvolução espectral na Fig. 3.1.5a), é atribuído principalmente a moléculas de água que apresentam uma mobilidade razoável, o que explica a largura de linha relativamente reduzida da maioria dos picos deconvoluídos nesse intervalo. No nosso caso, esses picos apresentaram uma largura de linha na ordem de  $0,2 - 0,7 kHz$ , e está de acordo com as linhas estreitas, observadas por Jager et al. em um estudo sobre a dinâmica da água em amostras de solo, relacionadas à água livre [85, 104]. As posições desses picos são ligeiramente deslocadas em comparação com o que deveria ser esperado para a água ( $\sim 4,7 ppm$  [130]), que é mais uma vez uma consequência do efeito de corrente em anéis já mencionado, ocorrendo em água adsorvida em carvões porosos [98, 104, 130].

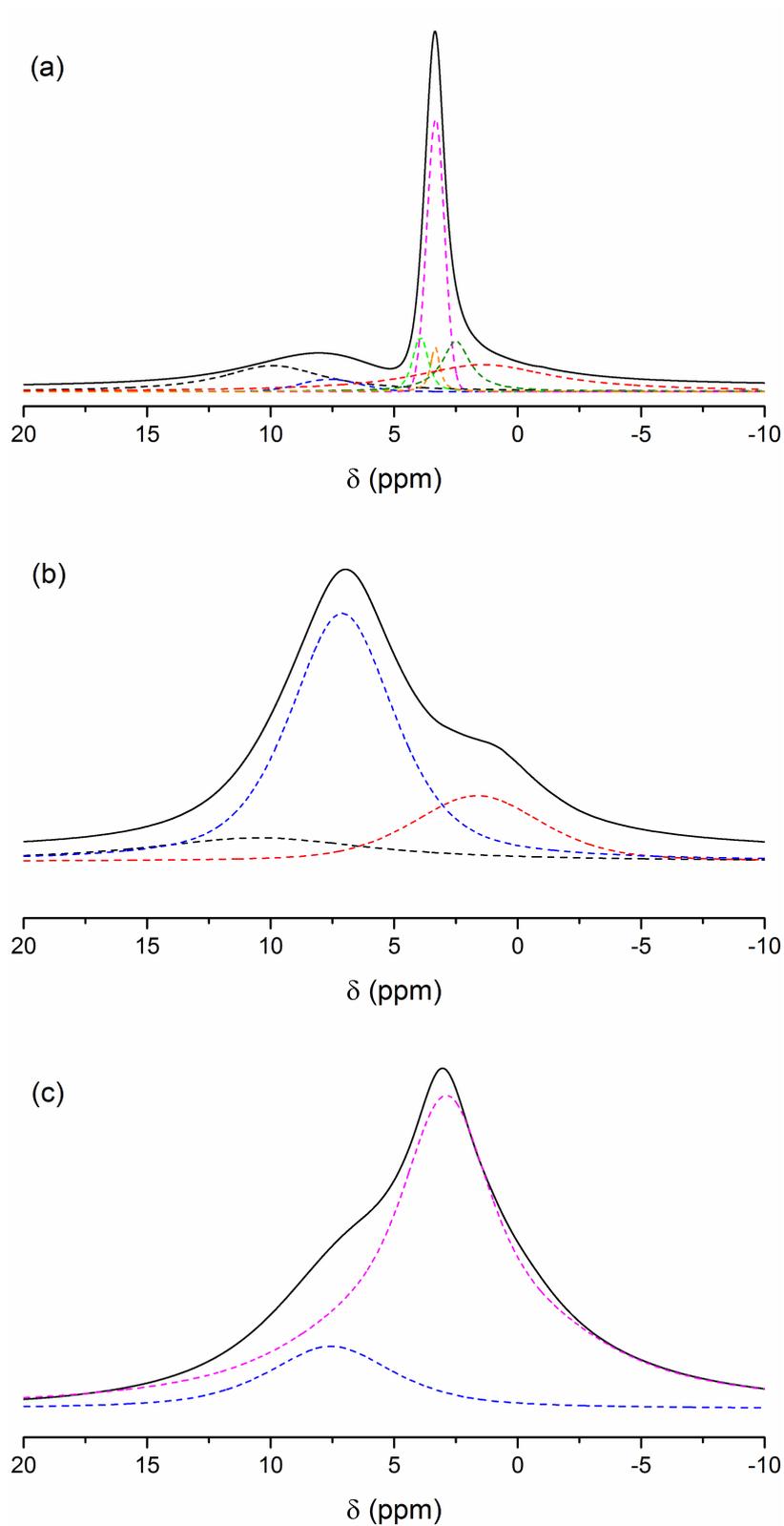


Figura 3.1.5: Espectro de RMN de  $^1H$  SPE/MAS para as amostras (a) EBP400 úmida em condições ambientes, (b) EBP400 seca e (c) EB400 úmida em condições ambientes. Os picos deconvoluídos são mostrados com linhas pontilhadas.

O sinal devido à água adsorvida foi fortemente suprimido quando a amostra foi seca

durante mais de uma hora à temperatura de 100°C, como visto no espectro mostrado na Fig. 3.1.5b. Após a secagem, apenas permanece uma linha larga ( $\sim 2,0$  ppm), onde o sinal forte do pico de água estava presente no espectro na Fig. 3.1.5a. Esta linha exibe uma forma Gaussiana, como é típico dos núcleos  $^1H$  em estruturas rígidas com uma largura de linha de 2,5 kHz [85, 131], e é atribuída a moléculas de água adsorvidas residuais em estruturas imóveis e/ou a hidrogênios alifáticos na estrutura dos carvões ativados (observado também por RMN de  $^{13}C$ , ver Fig. 3.1.4) [85, 132, 133]. O pico em torno de 7 ppm, que é dominante no espectro da amostra seca mas também está presente no espectro das amostras não-seca EBP400 e EB400, está associado com o hidrogênio ligado a carbonos aromáticos, este pico tem uma largura de linha de 2 kHz [85, 132, 133]. Finalmente, os picos fracos entre 11 – 13 ppm observados nos dois espectros de RMN de  $^1H$  da amostra EBP400 são tentativamente atribuídos a hidrogênio ligado a grupos fosfatos (incluindo clusters de  $H_3PO_4$ ) e apresentam larguras de linha de 2 e 4 kHz nas amostras de EBP400 úmida em condições ambientes e seca, respectivamente [134, 135]. O espectro de RMN de  $^1H$  da amostra EB400 mostra apenas os picos relacionados com a água adsorvida (em torno de 3,0 ppm) e hidrogênio ligado a carbonos aromáticos (em torno de 7 ppm). Por não ocorrer a ativação com  $H_3PO_4$  da amostra EB400 (apenas a carbonização) não há picos no espectro de RMN de  $^1H$  relacionados a hidrogênio ligado a grupos fosfatos. Em comparação com a amostra EBP400 úmida em condições ambientes pode-se perceber que a capacidade de adsorção de água da amostra ativada com  $H_3PO_4$  é maior devido a uma maior intensidade relativa dos picos no espectro de RMN de  $^1H$  referentes a água adsorvida, sob as mesmas condições de umidade. Ao ser comparada com o espectro de RMN de  $^1H$  da amostra EBP400 seca é possível verificar que mesmo a amostra não ter sido passada por um processo de ativação ela ainda tem uma capacidade de adsorção de água provavelmente em sua superfície e/ou devido aos defeitos estruturais do carvão.

A Figura 3.1.6 apresenta os espectros de RMN de  $^{31}P$  SPE/MAS das amostras EBP preparadas em diferentes temperaturas de tratamento. Os deslocamentos químicos dos picos principais obtidos após a deconvolução espectral são apresentados na Tabela 3.1.1.

Os sinais mais intensos nos espectros registrados com o tempo de repetição curto de 5s (Fig. 3.1.6a) são detectados no intervalo entre 0 a 15 ppm (ver Fig. 3.1.6a). Dois picos foram obtidos por deconvolução espectral nesse intervalo, conforme indicado na Tabela 3.1.1. Esse intervalo de deslocamento químico é geralmente associado com grupos de fosfato ( $PO_4$ ) em ortofosfatos, conhecidos como unidades  $Q^0$ , onde o sobrescrito indica o número de átomos de oxigênio em ponte por tetraedro de fosfato [36]. Esses picos podem ser associados ao  $H_3PO_4$  ou a grupos de fosfato ligados a grupos funcionais contendo oxigênio na estrutura do material carbonoso, semelhante a estudos anteriores em carvões ativado preparados por ativação química com  $H_3PO_4$  [29, 30, 37, 50, 136, 137].

As estruturas de fosfatos podem ser classificadas de acordo com a unidade estrutural ( $PO_4$  tetraédrico), designado como grupos  $Q^n$ , onde  $n$  é o número de outras unidades  $PO_4$  ligadas à unidade considerada. O deslocamento químico no espectro de RMN de  $^{31}P$  depende fortemente das unidades  $Q^n$  [138].

É esperado que os tratamentos térmicos conduzidos a altas temperaturas causem a ruptura térmica de qualquer vestígio de  $H_3PO_4$  eventualmente presente nas amostras. Contudo, a interação dos fosfatos condensados com a água durante a lavagem e com a umidade ambiente após os tratamentos térmicos pode levar à regeneração do ácido ortofosfórico e assim explicar a presença dos picos fortes observados nos espectros de RMN de  $^{31}P$  das amostras EBP [139–141]. Seguindo o mesmo raciocínio, os sinais fracos na região de entre -10 a -20 ppm são atribuídos à formação de ácidos polifosfóricos (isto é, a hidratação para o ácido ortofosfórico é incompleta). De fato, as unidades  $Q^2$  e  $Q^3$ , correspondentes aos grupos finais e médios em cadeias de fosfato lineares, respectivamente, são conhecidas por apresentarem picos de RMN de  $^{31}P$  deslocados em relação aos grupos ortofosfatos [140, 142].

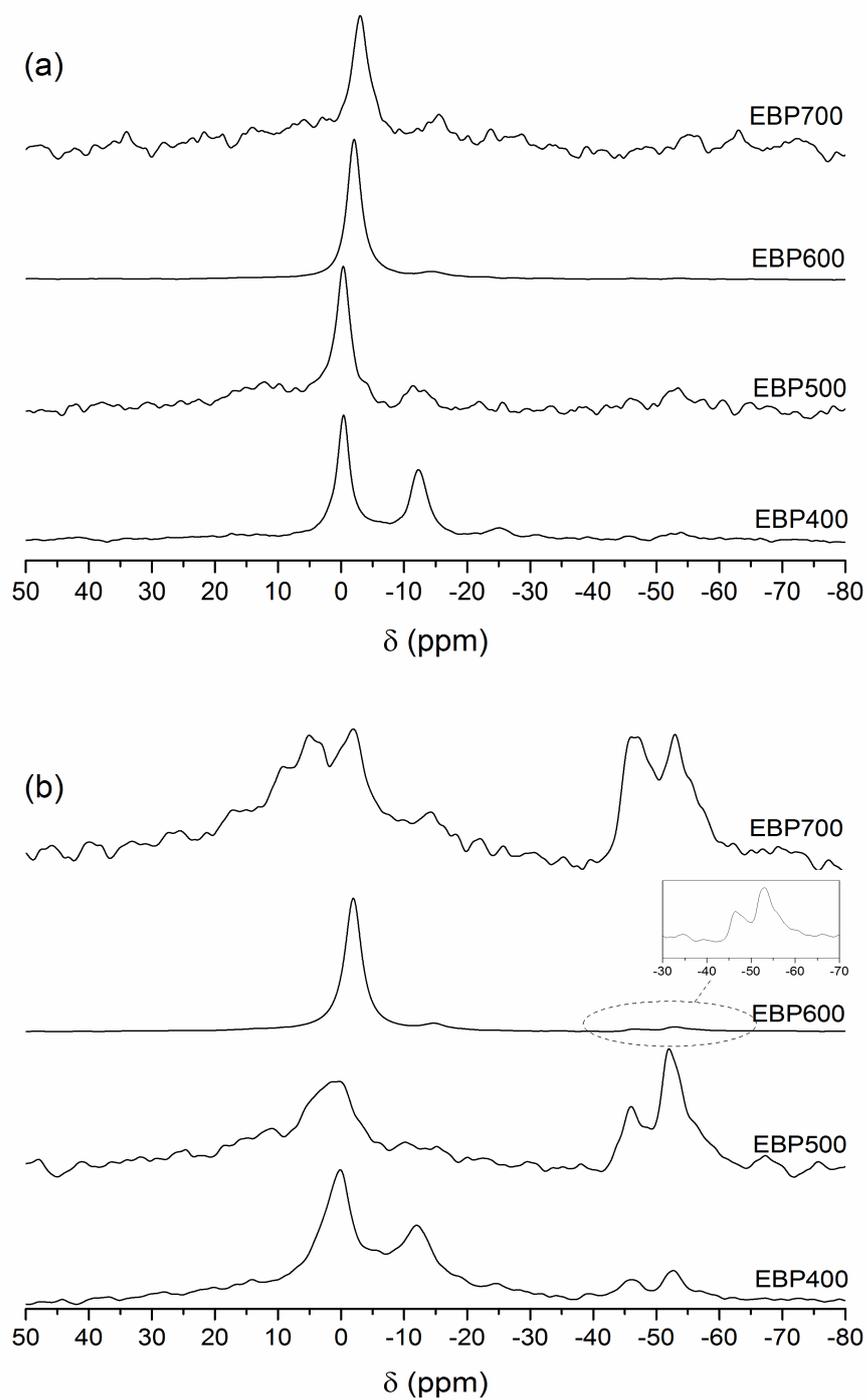


Figura 3.1.6: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  SPE/MAS para as amostras EBP indicadas acima, com tempo de espera de (a) 5 s ou (b) 400 s.

Tabela 3.1.1: Deslocamentos químicos dos picos principais identificados nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  SPE/MAS das amostras EBP preparadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.<sup>a</sup>

Amostra	Pico 1 (ppm)	Pico 2 (ppm)	Pico 3 (ppm)	Pico 4 (ppm)	Pico 5 (ppm)	Pico 6 (ppm)	Pico 7 (ppm)
EBP400	14,7	1,0	-0,2	-12,0	-25,5	-45,8	-52,7
EBP500	13,0	2,1	-0,4	-13,2	-	-45,7	-52,3
EBP600	12,7	0,0	-1,8	-14,8	-	-46,6	-53,5
EBP700	16,8	4,8	-2,0	-14,3	-	-46,5	-52,9

<sup>a</sup>Os valores de deslocamentos químicos foram obtidos por deconvolução dos espectros registrados com tempo de repetição de 400 s.

Os picos na região em torno de -50 ppm nos espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  das amostras EBP são atribuídos a grupos fosfatos em pirofosfato de silício ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ) [143,144], formado como um produto da reação entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os grupos contendo silício (principalmente na forma de sílica amorfa) presentes naturalmente no EB [13]. A natureza cristalina do composto  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (hexagonal), é consistente com a observação de picos relativamente estreitos para esses grupos fosfatos. Conseqüentemente, o tempo de relaxação ( $T_1$ ) de spin-rede de núcleos  $^{31}\text{P}$  nesses grupos é bastante longo; por meio de experimentos de inversão-recuperação [34] realizados em estudos anteriores [123] foi obtido o resultado de  $T_1 = 43$  (1)s. Com este valor longo de  $T_1$ , não se espera que os espectros registrados com o tempo de repetição curto de 5 s sejam quantitativamente corretos. Assim, realizaram-se outros experimentos de RMN, utilizando um tempo de repetição muito mais longo (400 s). Estes espectros são mostrados na Fig. 3.1.6b.

Como pode ser claramente observado, a intensidade relativa dos picos devidos ao  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (próximos de -50 ppm) cresce com o aumento do tempo de repetição enquanto que a intensidade dos picos correspondentes aos grupos desordenados de fosfato (próximo a 0 ppm) não eleva na amostra EBP400, porém esta última aumenta com a temperatura de tratamento térmico (ver Fig. 3.1.7). Também é possível observar o aumento do pico em -46,5 ppm no espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  das amostras EBP tratadas termicamente (Tabela 3.1.1), o que indica um acréscimo da contribuição de um polimorfo diferente (fase monoclinica) do composto  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  [143]. Em um trabalho anterior, onde foi utilizado uma

série de amostras onde o EB foi carbonizado antes da ativação com o  $H_3PO_4$  (EBCP), observou-se ainda que a formação desse segundo polímero  $SiP_2O_7$  em temperaturas de tratamento térmico elevadas (cerca de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) pode ser fomentada utilizando uma quantidade maior de  $H_3PO_4$  na impregnação do EB antes dos tratamentos térmicos [123]. Esta possibilidade de síntese de compósitos contendo cristais de pirofosfato de silício dispersos em um suporte de carbono preparado a partir de um resíduo lignocelulósico abundante e de baixo custo é bastante promissora, considerando a atividade catalítica de ácidos fosfóricos sólidos, especialmente em reações de oligomerização de olefinas [145].

A Figura 3.1.7 mostra a área relativa dos picos associados aos fosfatos desordenados (picos em torno de 0 ppm) e para o composto cristalino  $SiP_2O_7$  (picos entre -40 e -60 ppm) para as amostras EBP. Observa-se uma diminuição na intensidade do pico associado aos grupos fosfatos desordenados em função da TTT nas amostras EBP à medida que a TTT aumenta até  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta diferença é devida à amostra EBP400 ter uma quantidade maior de  $H_3PO_4$  em relação às outras amostras tratadas termicamente com temperatura de  $500$  à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

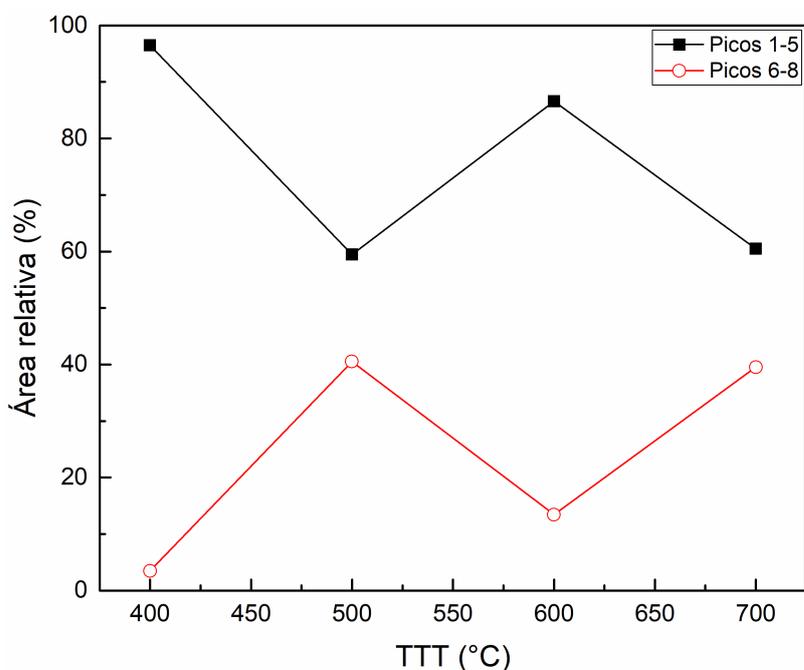


Figura 3.1.7: Evolução das intensidades relativas atribuídas a fosfatos desordenados (picos em torno de 0 ppm) e ao composto  $SiP_2O_7$  (picos em torno de  $-50$  ppm) nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  obtidos para as amostras EBP em função da temperatura de tratamento térmico.

Uma estimativa baseada na intensidade total observada nos espectros registrados para estas amostras (utilizando o longo tempo de repetição de 400 s) em comparação com a intensidade registrada em condições experimentais semelhantes para o padrão ( $NH_4H_2PO_4$ ) forneceu uma concentração em massa de fósforo de 0,2 – 0,3 % para as amostras, exceto para a amostra EBP600 que apresentou uma concentração em massa de fósforo de 3 %. Essa estimativa foi obtida calculando a massa seca e em seguida obtendo a intensidade observada no espectro de RMN de  $^{31}P$  do padrão. Portanto a concentração em massa de  $^{31}P$  nas amostras foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$X(\%) = \frac{M_{PS} \cdot I_A \cdot 30,97}{M_{AS} \cdot I_P \cdot 114,985} \cdot 100,$$

onde  $M_{PS}$  é a massa seca do padrão,  $M_{AS}$  é a massa seca da amostra,  $I_P$  é a intensidade do sinal do padrão,  $I_A$  é a intensidade do sinal da amostra, 30,97 u é a massa atômica do fósforo e 114,985 g/mol é a massa molecular do padrão.

Esses valores são comparáveis aos valores de fosfato encontrados também por análise de RMN de estado sólido em outros carvões ativados quimicamente [37]. O teor de  $P$  das amostras de EBP em comparação com as amostras de EBCP indica que a reação do  $H_3PO_4$  com os componentes lignocelulósicos do precursor resultou em produtos mais solúveis que foram lavados da estrutura porosa do produto final [50], enquanto que uma quantidade maior de fosfatos residuais (na forma insolúvel) foi produzido nas amostras EBCP. Conseqüentemente, os picos devidos a  $SiP_2O_7$  são fracos e também mais largos no caso das amostras EBP, o que é uma consequência da eficiência da reação entre o  $H_3PO_4$  e os componentes lignocelulósicos do precursor. Isto indica que se espera que a fase  $SiP_2O_7$  formada nas amostras EBP exiba cristalinidade reduzida, o que pode ser verificado nos padrões de DRX dessas amostras mostradas na Fig. 3.1.3. Assim, as amostras de EBP são compostas de cristais de  $SiP_2O_7$  nanoestruturados dispersos em matriz altamente porosa, o que pode ser relevante para aplicações catalíticas, como mencionado acima [145].

Outra importante observação nos espectros de RMN de  $^{31}P$  das amostras de EBP é a elevada intensidade relativa dos picos na região de aproximadamente -10 a -30 ppm

(especialmente no espectro da amostra EBP400). Como mencionado anteriormente, esses picos podem estar associados a cadeias de fosfato em ácidos polifosfóricos ou com éster fosfato [39, 137, 140, 142, 146]. Os resultados sugerem que as reações que dão origem ao desenvolvimento de porosidade conduzem a uma condensação de fosfatos mais extensa dentro da estrutura porosa dos carvões ativados [50]. Num trabalho anterior envolvendo fibras de carvão ativado preparado por reação com  $H_3PO_4$ , foi também observado um pico forte nessa mesma região de deslocamento químico, o qual foi atribuído à ocorrência de fósforo elementar. Essa atribuição foi apoiada pela observação de um ganho de peso em curvas de termogravimetria (TG) registradas com ar (devido à oxidação do fósforo) [30]. Vale ressaltar que não foi observado nenhum ganho de massa significativamente diferente para as amostras contendo fósforo (EBP400, por exemplo, Fig. 3.1.2) em comparação com amostras preparadas na mesma temperatura de tratamento térmico mas sem  $H_3PO_4$  (EB400), de modo que a atribuição dos sinais entre -10 e -30 ppm a ácidos polifosfóricos ou ésteres fosfatos parece muito mais provável no presente caso.

Os picos com deslocamentos químicos positivos nos espectros da maioria das amostras de EBP, especialmente nos espectros registrados com tempo de repetição longo (Fig. 3.1.6b) e com intensidade crescente para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas, visto no espectro da amostra EBP700 como um forte pico próximo de 5 ppm, está de acordo com alguns estudos anteriores em carvões ativados quimicamente [29, 136]. Este resultado aponta para a formação de fosfonatos (ou seja, grupos contendo ligação  $P-C$ , além de ligações  $P-O$  e  $P=O$ ) ou outras espécies de organofosforados nas amostras EBP [39]. Vale ressaltar que a formação desses grupos só foi observada no caso das amostras EBP altamente porosas (não aparecendo nas amostras com baixa ASE [123]), indicando que elas foram produzidas como consequência das mesmas reações que levaram ao desenvolvimento da estrutura porosa dos carvões ativados quimicamente.

Uma tendência que pode ser observada nos espectros de RMN de  $^{31}P$  é um “ligeiro” deslocamento dos picos associados com fosfatos desordenados (picos próximos de 0 ppm) para menores deslocamentos químicos com o aumento da temperatura de tratamento térmico (ver Tab. 3.1.1). Esse deslocamento é devido ao efeito de corrente em anéis e já

foi observado em outros estudos de carvões ativados quimicamente [29,30]. É interessante notar que esse efeito é mais facilmente observado para os picos de RMN devido a fosfatos desordenados em comparação com os sinais associados com o composto cristalino  $SiP_2O_7$ , sugerindo uma maior proximidade e uma interação mais forte entre os núcleos  $^{31}P$  nos grupos de fosfatos desordenados e os planos do tipo grafeno que fazem parte da estrutura dos carvões ativados.

A Figura 3.1.8 mostra os espectros de RMN de  $^{31}P$  SPE/MAS registrados em diferentes datas para a amostra EBP400. Após a medida de cada amostra as mesmas são guardadas em um dessecador mantendo a umidade da amostra constante. É possível observar que o pico associado ao ácido polifosfórico, em -12 ppm, mostra uma diminuição na sua intensidade de acordo com a data de registro do espectro de RMN de  $^{31}P$ , enquanto a intensidade do pico associada ao ácido ortofosfórico aumenta, em torno de 0 ppm. Isso indica a instabilidade do sistema de acordo com o tempo, a qual é atribuída à ocorrência da hidratação de ácido polifosfórico levando à formação de ácido ortofosfórico [140,142].

A Figura 3.1.9 mostra uma comparação entre os espectros de RMN de  $^{31}P$  SPE/MAS e CP/MAS registrados para a amostra EBP400 úmida em condições ambientes. No espectro de RMN de  $^{31}P$  CP/MAS, apenas os núcleos  $^{31}P$  interagindo com os núcleos  $^1H$  via acoplamento dipolar são esperados contribuir para o espectro de RMN [34,36]. Pode ser observado na Fig. 3.1.9 que todos os sinais devidos a grupos fosfatos (incluindo fosfatos isolados, ácidos ortofosfóricos e polifosfóricos, ésteres fosfatos e grupos fosfonato e similares) são observados no espectro CP, com exceção dos picos devidos a  $SiP_2O_7$  próximos a -50,0 ppm, que são fortemente suprimidos. Isto é fácil de compreender, considerando a ausência de grupos contendo hidrogênio no último composto.

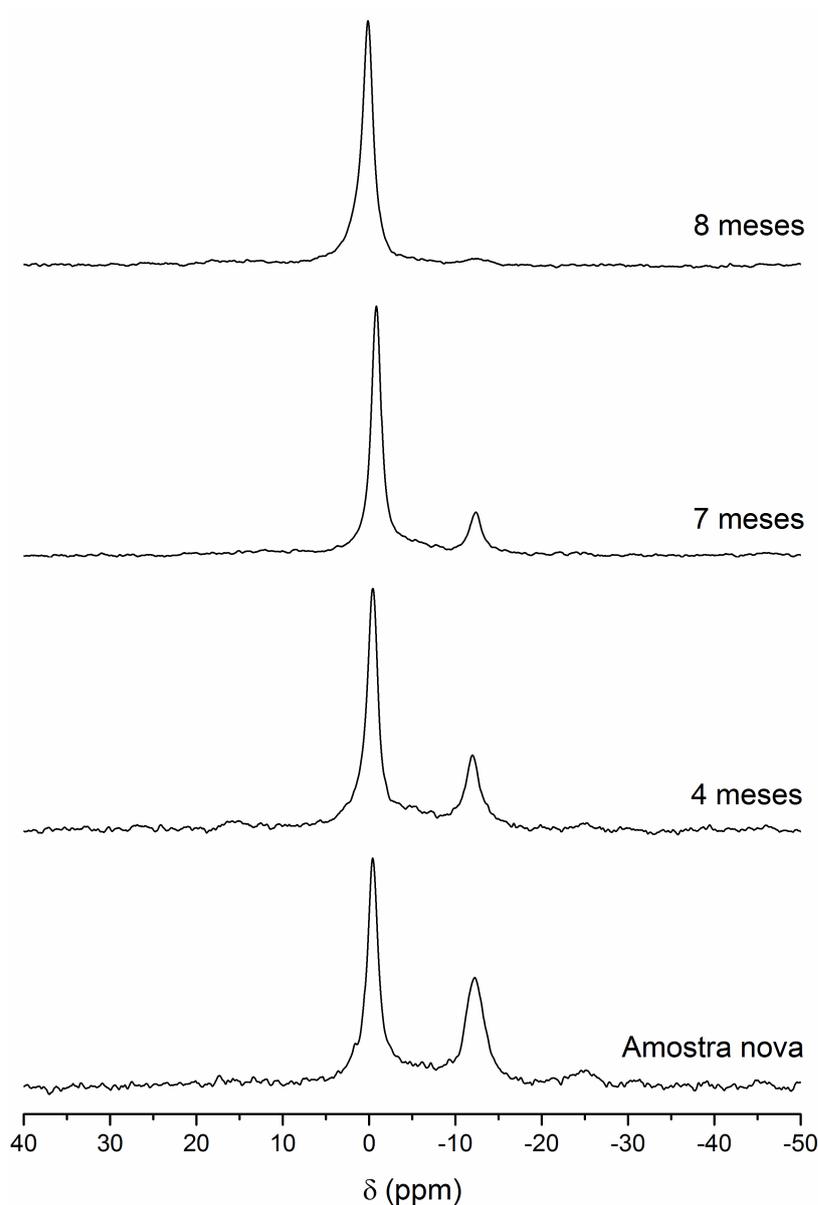


Figura 3.1.8: Comparação entre os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  SPE/MAS da amostra EBP400 obtidos em diferentes datas.

Vale a pena notar também que as linhas detectadas no espectro CP/MAS são significativamente mais largas em comparação com o caso SPE/MAS. Esta é uma indicação de uma maior dispersão de deslocamentos químicos e, portanto, de uma desordem química mais elevada, nos grupos que interagem mais estreitamente com o hidrogênio. Embora as intensidades nos espectros SPE/MAS e CP/MAS não possam ser comparadas quantitativamente, a relação S/R reduzida do espectro CP/MAS sugere que uma quantidade relativamente pequena de núcleos  $^{31}\text{P}$  está interagindo eficazmente com núcleos  $^1\text{H}$  e contribuindo assim para o sinal de CP/MAS. Isto pode ser o resultado da combinação de dois

fatores: primeiro, os núcleos  $^{31}\text{P}$  em grupos contendo fósforo localizados longe de núcleos  $^1\text{H}$  não são efetivamente polarizados. Além disso, a alta mobilidade molecular de espécies contendo hidrogênio (como moléculas de água ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em aglomerados não rígidos) pode impedir a transferência de polarização necessária no experimento de CP/MAS [34].

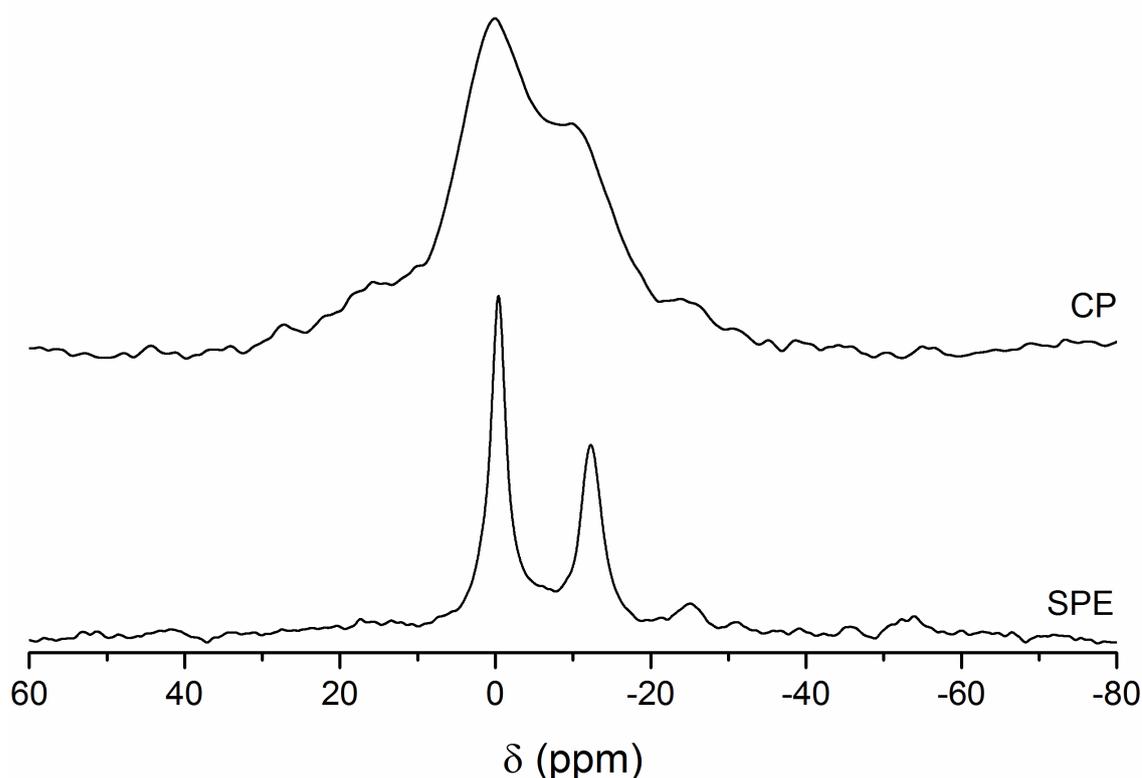


Figura 3.1.9: Comparação dos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  SPE/MAS e CP/MAS registrados para a amostra EBP400 úmida em condições ambientes.

A interação  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  em grupos contendo fósforo pode ser melhor entendida através da análise de experimentos *HETCOR*. A Figura 3.1.10 apresenta o espectro de  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  2D WISE e a Figura 3.1.11 apresenta o espectro de  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  PMLG-HETCOR para a amostra EBP400. Como já descrito, em ambos os casos o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é obtido de forma indireta através do registro do sinal de RMN de  $^{31}\text{P}$  produzido via CP  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ ; portanto, apenas os núcleos de  $^1\text{H}$  com interação com os núcleos  $^{31}\text{P}$  são esperados contribuir para o registro do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  na dimensão indireta (F1) [52,53]. Na dimensão  $^1\text{H}$ , a observação mais notável é a ausência do sinal dominante (localizado em torno de 3,0 ppm) observado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  SPE/MAS registrado diretamente para esta amostra (Figura 3.1.5a). Esta constatação é consistente com a atribuição desse

sinal a núcleos  $^1H$  em moléculas de água adsorvidas, que não são capazes de transferir eficientemente a magnetização para os núcleos  $^{31}P$ , quer devido à elevada mobilidade molecular, quer devido a grandes distâncias internucleares que tornam o acoplamento dipolar  $^1H - ^{31}P$  desprezível [44,53].

O pico dominante presente nos espectros de RMN de  $^1H$  obtidos na dimensão indireta dos experimentos 2D ilustrado nas Figuras 3.1.10 e 3.1.11 e comparado na Figura 3.1.12 é observado em aproximadamente 7 ppm, correspondendo assim ao sinal largo detectado no espectro de RMN de  $^1H$  SPE/MAS registrado diretamente para esta amostra (Figura 3.1.5a e Figura 3.1.12), o qual foi atribuído principalmente a hidrogênios aromáticos e com uma contribuição menor (com deslocamentos químicos mais elevados) de hidrogênio ligado a grupos fosfatos. Esse pico é igualmente largo no espectro WISE (Fig. 3.1.10 e 3.1.12) e muito mais estreito quando o método PMLG é utilizado (Figura 3.1.11 e 3.1.12), o que é claramente uma consequência da remoção do acoplamento dipolar homonuclear entre os núcleos  $^1H$  no último caso [51,52].

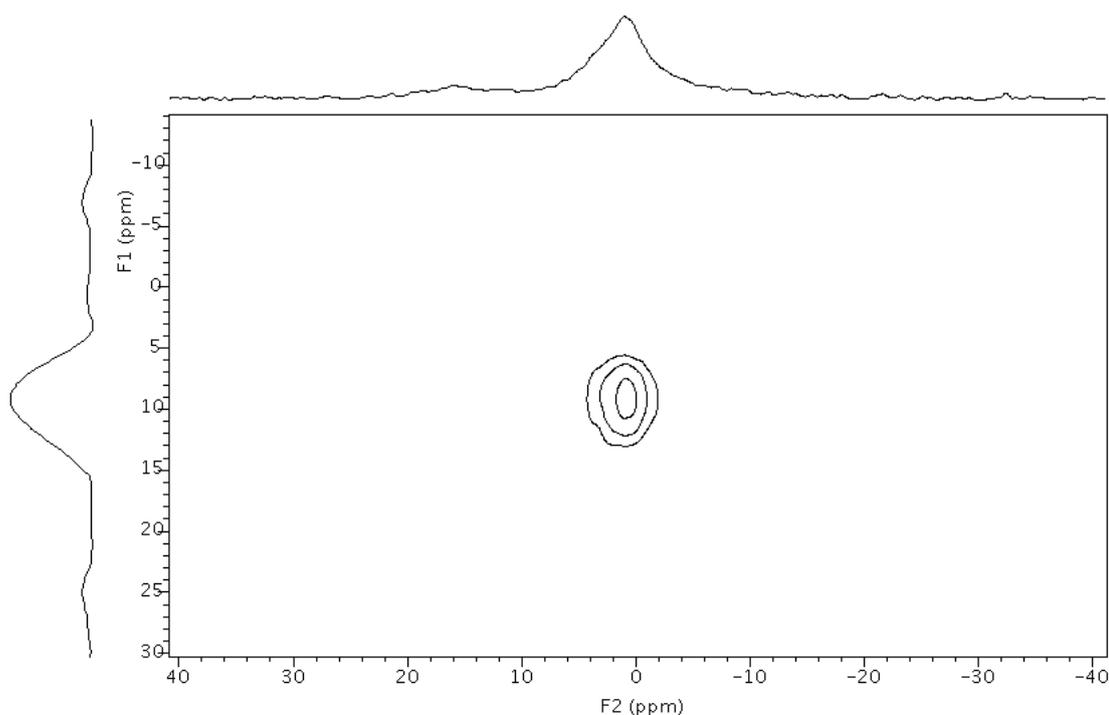


Figura 3.1.10: Espectro de RMN 2D  $^1H - ^{31}P$  HETCOR obtido pelo método WISE para a amostra EBP400.

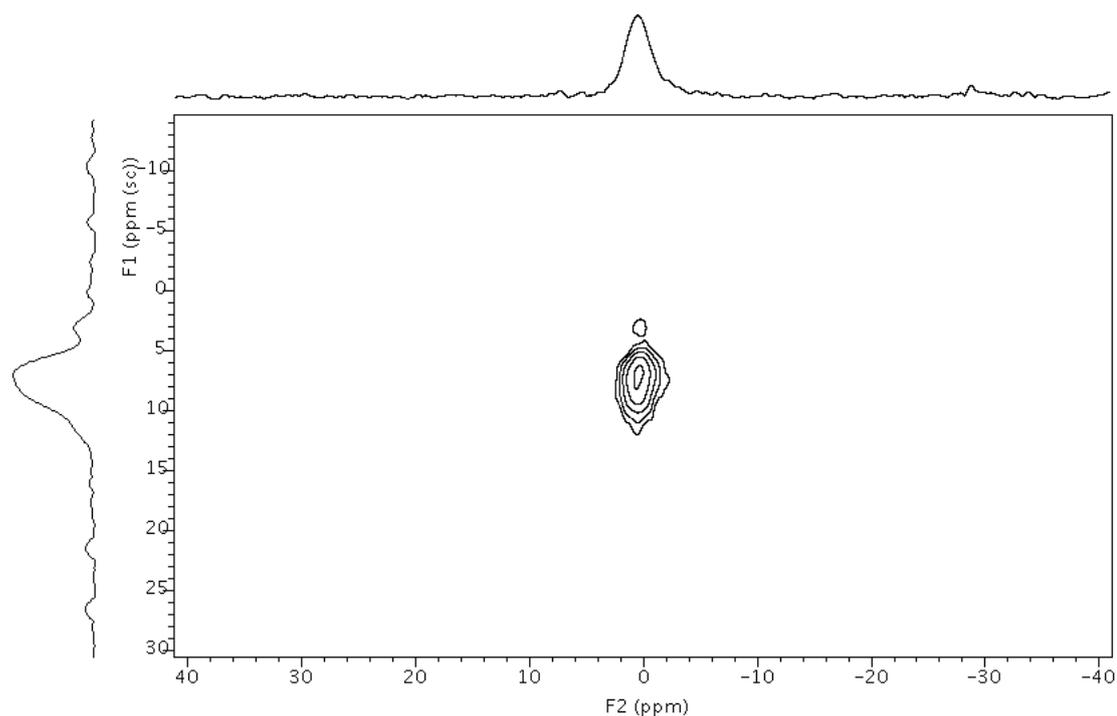


Figura 3.1.11: Espectro de RMN 2D  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  HETCOR obtido pelo método PMLG para a amostra EBP400.

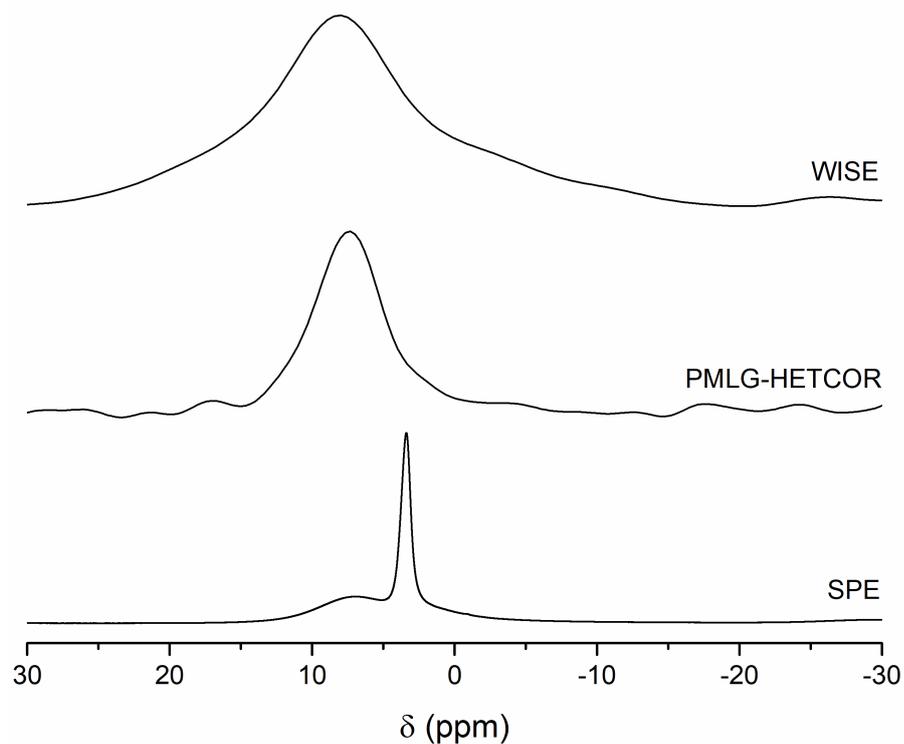


Figura 3.1.12: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  SPE junto com as projeções em F1 obtidas nos experimentos PMLG-HETCOR e WISE realizados com a amostra EBP400.

Observa-se uma clara correlação entre esse pico de RMN de  $^1H$  e os sinais de RMN de  $^{31}P$  devidos a grupos fosfatos desordenados que aparecem na região em torno de 0 ppm nos espectros registrados na dimensão direta. Vale ressaltar que esses sinais de RMN de  $^{31}P$  aparecem no espectro de WISE (dimensão F2), de modo semelhante ao observado no espectro de CP mostrado na Fig. 3.1.9. Por outro lado, o espectro de RMN de  $^{31}P$  obtido como uma projeção na dimensão direta no caso PMLG é um pouco mais estreito, com pico dominante em 0 ppm, associado a fosfatos desordenados. As correlações mostradas nas Figuras 3.1.10 e 3.1.11 constituem uma forte evidência para a existência de um acoplamento dipolar significativo entre núcleos  $^{31}P$  em grupos fosfatos e fosfonatos e núcleos  $^1H$  em grupos aromáticos (além dos grupos fosfatos), apoiando assim a visão de que as espécies contendo fósforo estão incorporadas e interagindo intimamente com grupos de superfície na estrutura dos carvões ativados.

## 3.2 Amostras EBF

A Figura 3.2.1 apresenta a evolução da área superficial específica, calculada pelo método BET, das amostras EBF tratadas termicamente em diferentes temperaturas (a) e diferentes tempos de ativação (b). As amostras com diferentes tempos de ativação apresentaram área superficial superior a  $1000 \text{ m}^2/g$  enquanto que resultados reportados na literatura apresentaram resultados geralmente inferiores a  $1000 \text{ m}^2/g$ , para carvões ativados com vapor de água [52, 147, 148]. Ainda podemos observar que a ASE está relacionada com o tempo de ativação, a massa de água [149] e a temperatura de tratamento térmico empregada, observando-se, em geral, o crescimento da área com o aumento desses parâmetros. No início do processo de tratamento térmico, ocorre a perda de substâncias voláteis produzidas com a pirólise da matriz lignocelulósica; a seguir, a ação do agente ativador (vapor de água) causa a perda de material menos organizado no carvão, originando uma rede de distribuição de poros [42, 43]. A dimensão desses poros está relacionada com o tempo que a amostra ficou exposta ao vapor de água em altas temperaturas, sendo a difusão das moléculas de água facilitada para o interior do sólido [148, 150]. Isso pode

em geral levar a um aumento da área superficial e, conseqüentemente, a um aumento da porosidade [151].

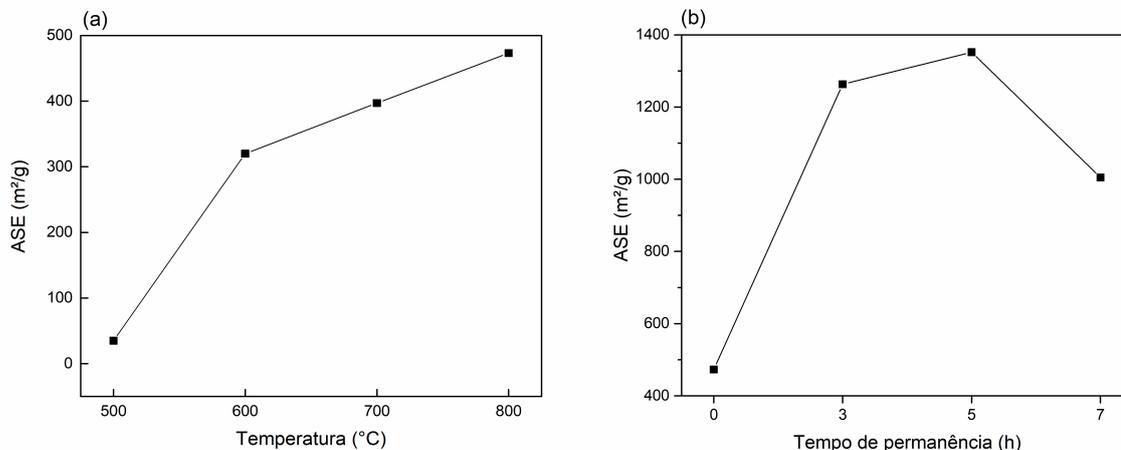


Figura 3.2.1: Evolução da área superficial específica das amostras (a) EBF em relação à temperatura de tratamento térmico e (b) EBF800 em relação ao tempo de permanência.

Em um trabalho anterior [151] foi obtida a isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K da amostra EBF800 ativada durante o período de 3 h, que está apresentada na Figura 3.2.2a). Essa isoterma pode ser classificada como uma mistura dos tipos I e IV, sendo a do tipo I a predominante devido à grande adsorção de  $N_2$  em pressões relativamente baixas, característica de materiais microporosos. Entretanto a histerese indica a presença de mesoporos, como observado nas isotermas do tipo IV [151]. A Figura 3.2.2b) apresenta as curvas de distribuição de área em relação ao tamanho de poros da amostra EBF800 ativada durante 3 h com vapor de água. Os ajustes teóricos foram realizados com geometrias de poros definidos como cilíndricos ou com formato de fenda. Podemos destacar a grande presença de microporos, com dimensões inferior a 20 Å, além de uma pequena quantidade de mesoporos na região entre 50 e 60 Å [151].

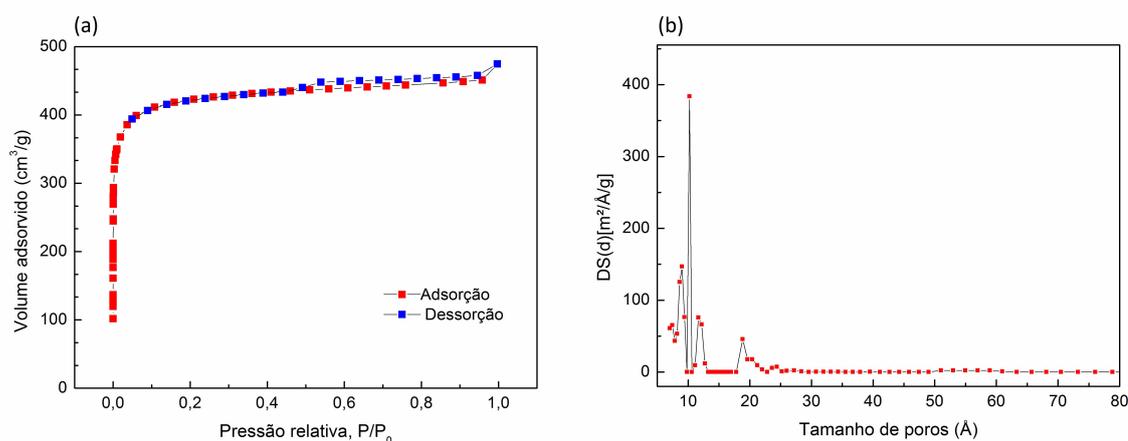


Figura 3.2.2: (a) Isotherma de adsorção e dessorção de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  da amostra EBF800 ativada durante 3 h [151]. (b) Distribuição de área em relação ao tamanho de poros obtida a partir da isoterma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $77\text{ K}$  para a amostra EBF800 ativada durante 3h [151].

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para as amostras EBF tratadas termicamente estão apresentados na Figura 3.2.3. É possível observar dois picos principais, como pode ser visto na deconvolução do espectro da amostra EBF500 (Fig. 3.2.4), e que apresentam um deslocamento químico variável de acordo com a temperatura de ativação de cada amostra. Os picos com uma maior largura de linha estão associados aos núcleos  $^1\text{H}$  em grupos ligados a carbonos aromáticos [85, 132, 133], enquanto que o pico com a menor largura de linha está associado à água adsorvida com alguma mobilidade, de acordo com sua largura de linha relativamente reduzida [85, 104].

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  SPE/MAS da amostra EBF500 está mostrado na Figura 3.2.4. A deconvolução dos picos confirmou a presença de apenas dois picos presentes no espectro, pico 1 em 6,6 ppm atribuído a hidrogênio aromático e pico 2 em 2 ppm atribuído à água adsorvida, como já citado acima.

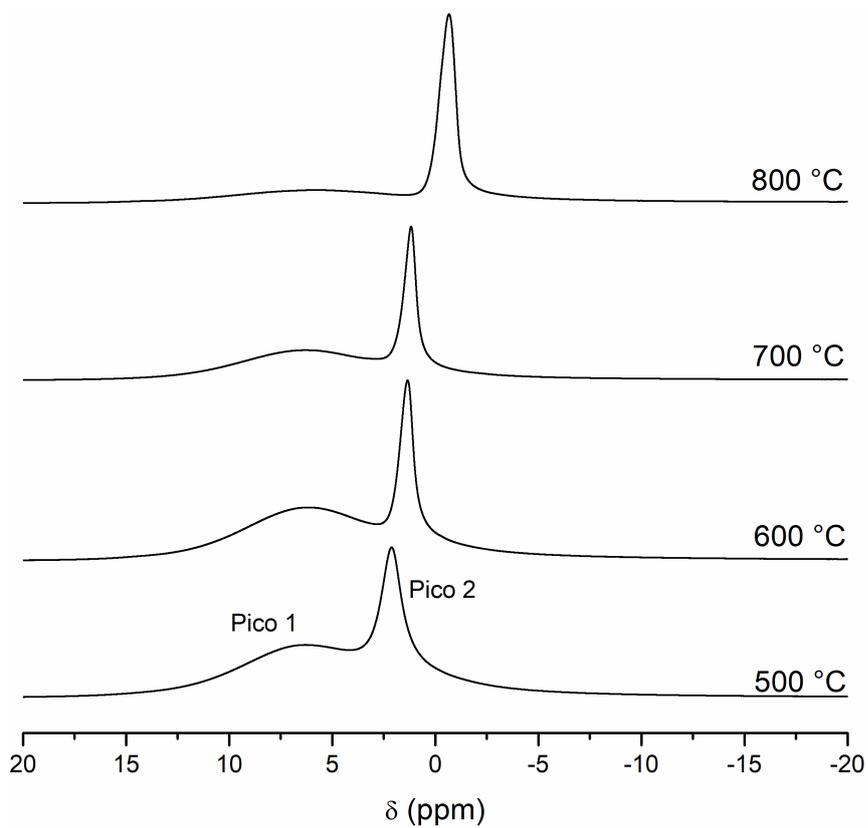


Figura 3.2.3: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras EBF tratadas termicamente nas temperaturas indicadas e com tempo de residência nulo.

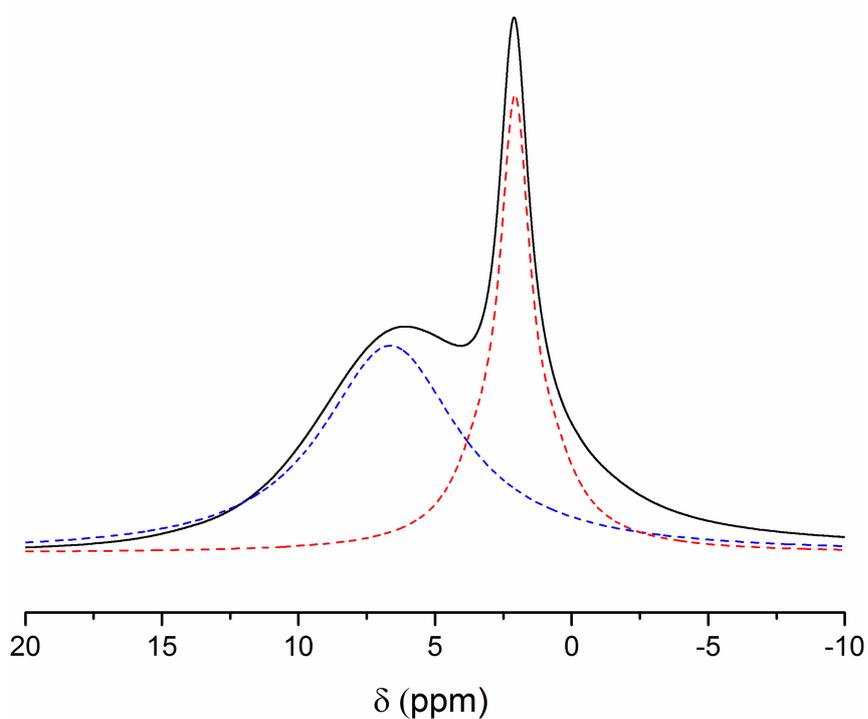


Figura 3.2.4: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  SPE/MAS da amostra EBF500 com tempo de residência nulo (0 h). Os picos deconvoluídos são mostrados com linhas pontilhadas.

Observa-se uma tendência de migração de ambos os picos para valores menores de deslocamento químico de acordo com o aumento da temperatura de ativação da amostra, como indicado na Figura 3.2.5, sendo inclusive atingidos valores negativos de deslocamento químico no caso do Pico 2 no espectro correspondente à amostra tratada a 800 °C. Este efeito, que está relacionado com o crescimento da suscetibilidade diamagnética localmente anisotrópica das camadas do tipo grafeno dispostas numa estrutura turbostrática, é bastante conhecido em estudos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de carvões tratados termicamente [34,124] e também em espectros de RMN registrados para outros núcleos presentes em moléculas adsorvidas em materiais de carbono porosos [29,30]. A variação do deslocamento químico do pico, no espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , referente a água adsorvida nos poros do carvão ativado foi largamente estudado utilizando *NICS* (deslocamento químico independente do núcleo) [102–104]. Xu et. al. simularam uma molécula de hexabenzocoroneno, uma estrutura aromática como um exemplo de estruturas encontradas em carvões ativados e obtiveram uma forte influência da estrutura aromática sob o *NICS*, obtendo uma variação de até -4 ppm colocando o *NICS* a 2 Å de distância da molécula [103]. Xing et. al. simularam a estrutura da superfície interna dos carvões ativados com uma molécula de circumcoroneno. Mostraram que uma molécula de benzeno tem uma corrente em anel induzida pelo campo magnético externo que apresenta uma resposta diamagnética para o campo magnético acima do plano do anel de benzeno, induzindo um deslocamento químico para baixas frequências [104]. O objetivo das próximas análises é tentar diferenciar os efeitos causados pelo aumento da temperatura de ativação (que leva a uma progressiva organização estrutural dos planos tipo grafeno) e pela variação na porosidade. Assim, mantendo a TTT fixa e variando o tempo de residência é possível estudar de forma mais individualizada o efeito associado ao aumento da porosidade.

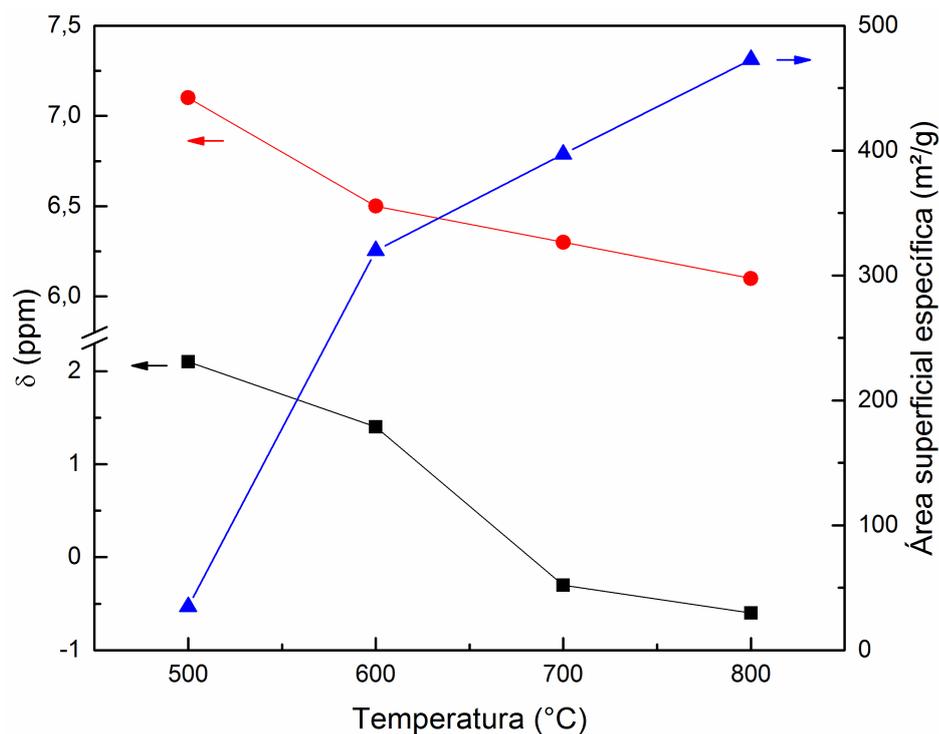


Figura 3.2.5: Variação dos deslocamentos químicos dos dois picos observados nos espectros de RMN e a variação da área superficial específica com a temperatura de ativação das amostras EBF.

A Figura 3.2.6 apresenta os espectros de RMN de  $^1H$  SPE/MAS das amostras EBF800 com diferentes tempos de residência. É possível observar nos espectros das amostras com tempo de residência não nulo (EBF800\_3h, 5h e 7h) a diminuição da intensidade relativa do pico atribuído a hidrogênio aromáticos (pico em torno de 7 ppm). Esse fato pode ser atribuído à maior quantidade de água adsorvida nessas amostras uma vez que há um aumento considerável da área superficial, como pode ser visto na Figura 3.2.7. Podemos observar nas Figuras 3.2.5 e 3.2.7 que a variação do deslocamento químico é bem maior no caso da variação da temperatura de tratamento térmico do que no caso da variação da ASE (para a amostra EBF800). Isso sugere que a principal contribuição para a variação do deslocamento químico está relacionada com a organização estrutural dos planos tipo grafeno.

É possível também inferir da Figura 3.2.7 que a variação, neste caso, do deslocamento químico do pico atribuído à água adsorvida entre as amostras com tempo de residência nulo e de 3h está relacionada à ASE, uma vez que há uma quantidade maior de água

adsorvida nos poros do carvão, como pode ser observado pela diminuição da intensidade relativa do pico em torno de 7 ppm na Figura 3.2.6.

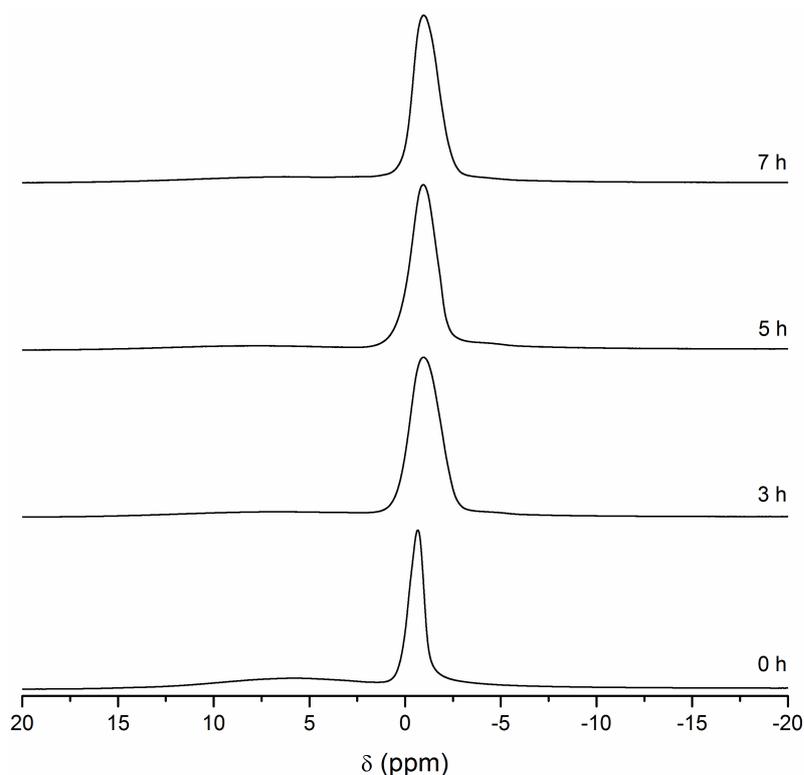


Figura 3.2.6: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das amostras EBF800 ativadas com diferentes tempos de residência.

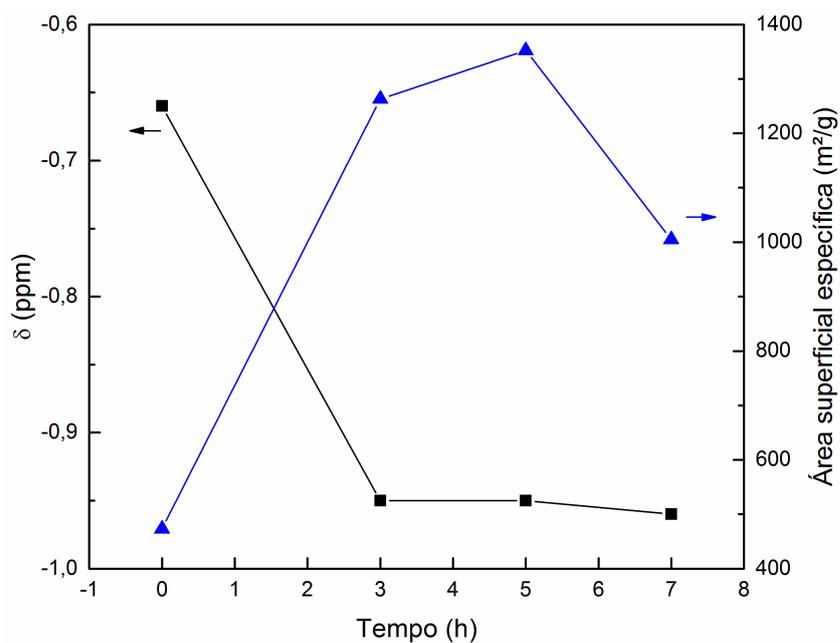


Figura 3.2.7: Variação dos deslocamentos químicos do pico 1 nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e a variação da área superficial específica com o tempo de residência das amostras EBF800.

### 3.3 Amostras de Grafites Moídos Hidratados

Uma análise de RMN de  $^1H$  foi realizada para amostras hidratadas de grafite e grafites moídos com o objetivo de tentar compreender melhor a influência das características elétricas e magnéticas associadas a agregados localmente semelhantes ao grafite sobre os espectros de RMN de  $^1H$  obtidos para moléculas de água adsorvidas em materiais carbonosos porosos.

Os espectros de RMN de  $^1H$  SPE/MAS para as amostras de grafite e grafites moídos são mostrados na Figura 3.3.1. Nos espectros obtidos para as amostras de grafite e grafites moídos durante o tempo de até 40 min é possível observar os picos relacionados à água adsorvida na sílica ( $SiO_2$ ) e a sinais de RMN de  $^1H$  de fundo (background); isso ocorre pois essas amostras apresentam pouca capacidade de adsorção de água, evidenciando então esses picos. Porém a partir dos 15 min de moagem podemos observar um ombro (em torno de -5 ppm) no espectro que podemos atribuir à água adsorvida. Com o aumento do tempo de moagem maior é a capacidade de adsorção da amostra. Isso é devido à criação de defeitos nas amostras de acordo com o aumento do tempo de moagem, produzindo poros nas amostras e conseqüentemente aumentando a capacidade de adsorção de água [107,108]. Os valores de ASE para essas amostras estão apresentados na Figura 3.3.2.

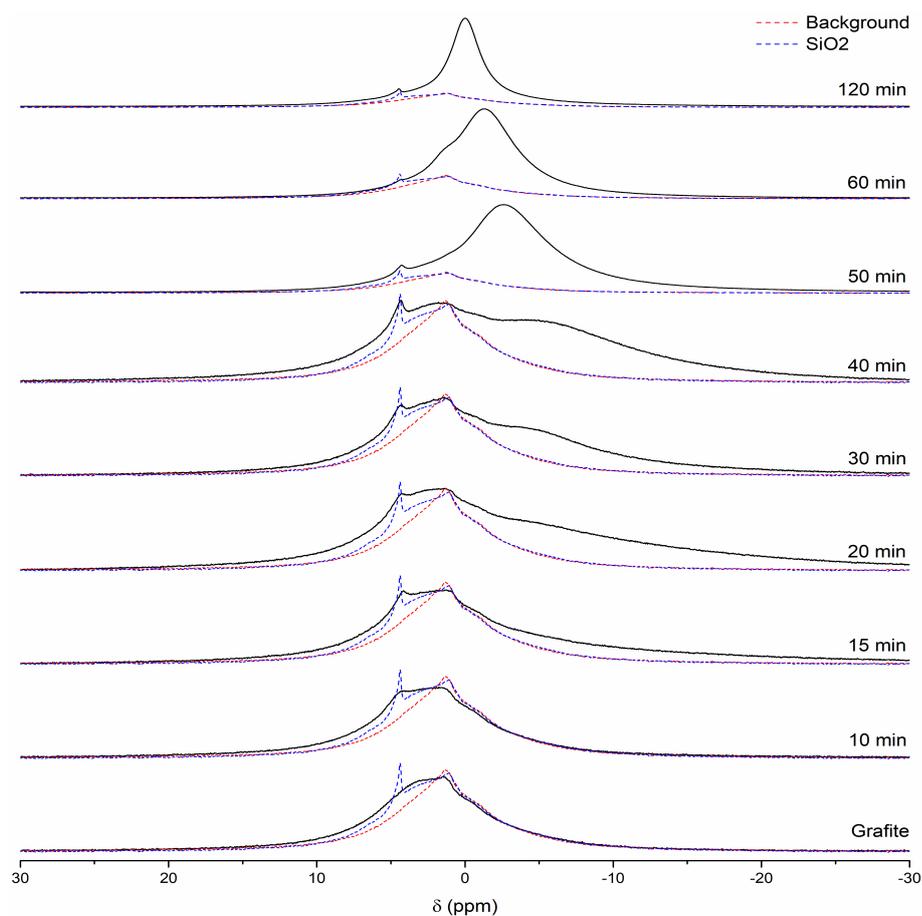


Figura 3.3.1: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  SPE/MAS para as amostras hidratadas de grafite e de grafites moídos por diferentes tempos de moagem.

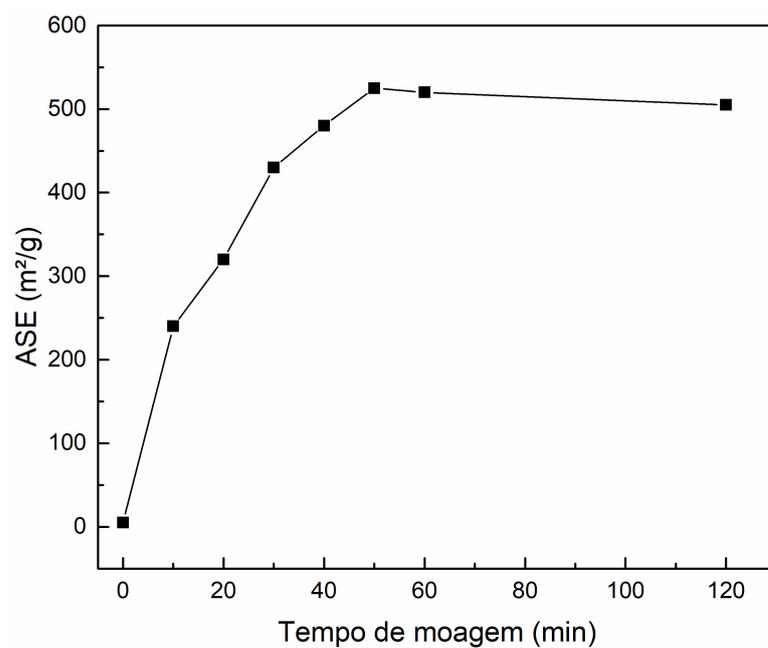


Figura 3.3.2: Variação com o tempo de moagem da área superficial específica (ASE) dos grafites moídos [108].

Na Figura 3.3.3 está apresentado um gráfico da massa de água adsorvida (em porcentagem) em função do tempo de moagem. O cálculo da massa de água adsorvida foi feito medindo a massa da amostra úmida e depois da amostra ter ficado 3 h em uma estufa na temperatura de 100 °C foi medido a massa da amostra seca, obtendo a massa de água adsorvida da diferença entre a massa da amostra úmida com a massa da amostra seca. Em comparação com a Figura 3.3.2 podemos observar um comportamento bem próximo entre os gráficos o que mostra a relação direta da ASE com a capacidade de adsorção de água nos grafites moídos.

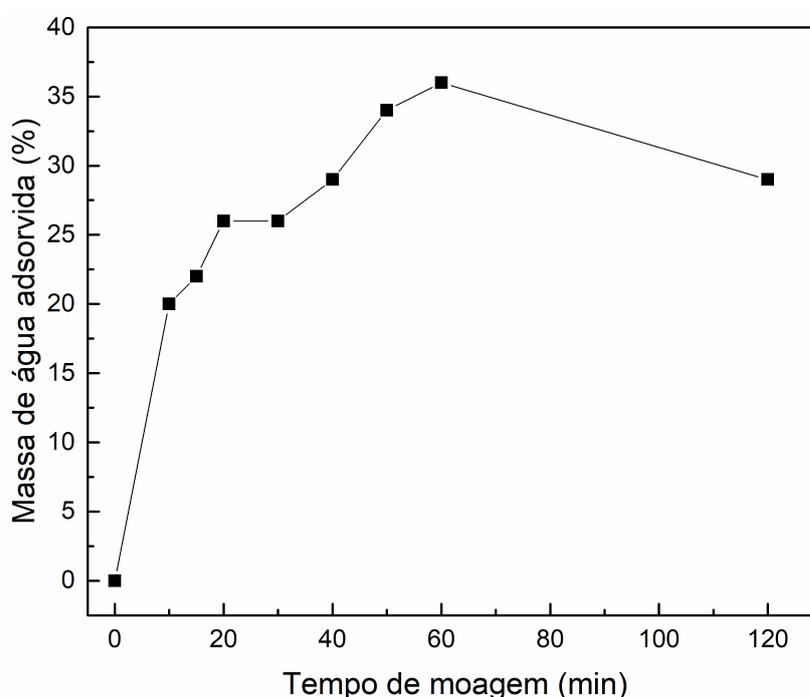


Figura 3.3.3: Massa de água adsorvida nos grafites moídos hidratados.

Para isolar o pico referente à água adsorvida foi realizado um ajuste dos picos no programa DMFit [116], um ajuste do pico referente ao *background* e em seguida do pico referente à água adsorvida no composto  $SiO_2$ . Tendo ajustado os dois picos foi possível realizar o ajuste do pico referente à água adsorvida no carvão. Esse ajuste está apresentado na Figura 3.3.4. É possível observar, pela intensidade do pico referente à água adsorvida no carvão, a quantidade de água presente em cada uma das amostras e o deslocamento desses picos para uma maior frequência com o aumento do tempo de moagem, porém mesmo na amostra mais moída o pico ainda está em deslocamento químico bem abaixo

do esperado para água livre.

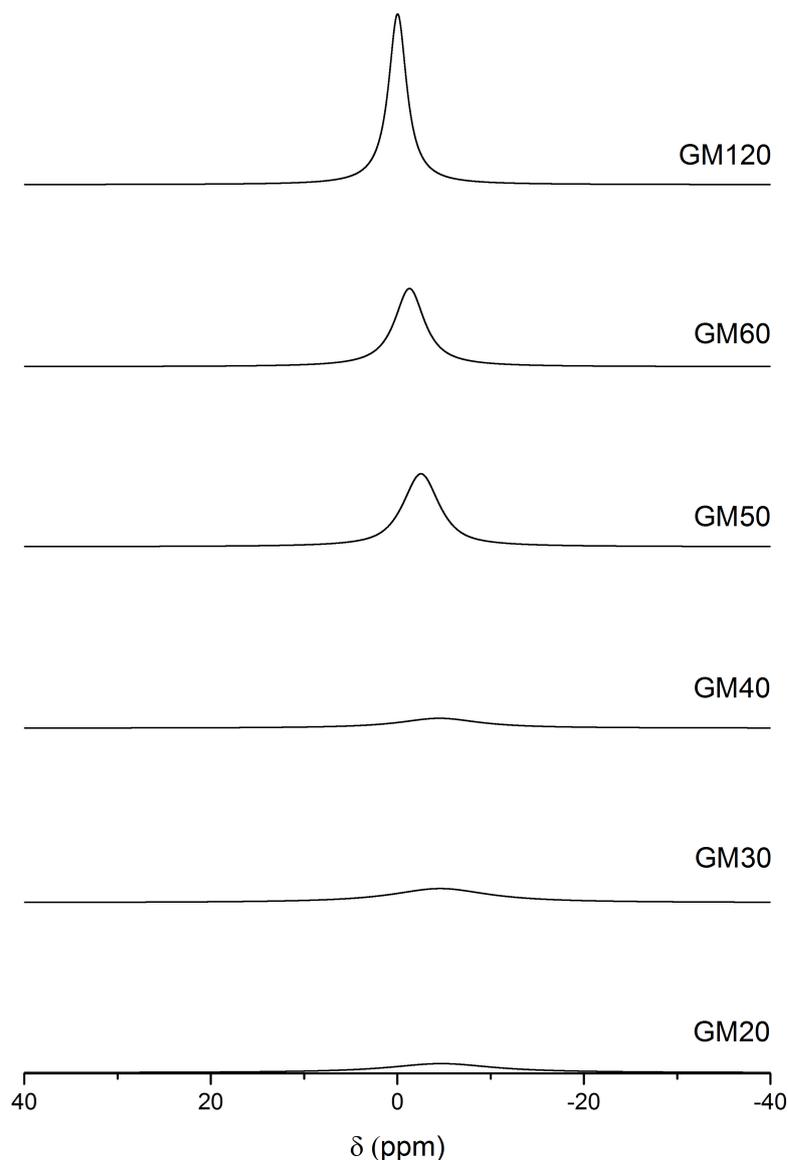


Figura 3.3.4: Deconvolução do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  SPE/MAS das amostras de grafites moídos citados acima.

Na Figura 3.3.5 está apresentado o deslocamento do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  SPE/MAS obtidos para as amostras hidratadas de grafites moídos. Como é esperado, os materiais gráfiticos apresentam uma suscetibilidade diamagnética anisotrópica local e alta condutividade elétrica [124], porém quando o grafite é moído, a ordem estrutural é quebrada levando à diminuição desses efeitos associados com a circulação de elétrons ao longo das camadas de grafeno [108]. Como consequência, os picos de RMN de  $^1\text{H}$  nas amostras de grafites moídos tendem a ir para altas frequências.

Esse efeito está de certa forma relacionado com as amostras de carvões ativados quando os mesmos são tratados termicamente, pois enquanto que a moagem do grafite quebra a ordem estrutural o tratamento térmico em altas temperaturas tende a ordenar a estrutura aumentando o efeito associado com a circulação de elétrons ao longo das camadas de grafeno.

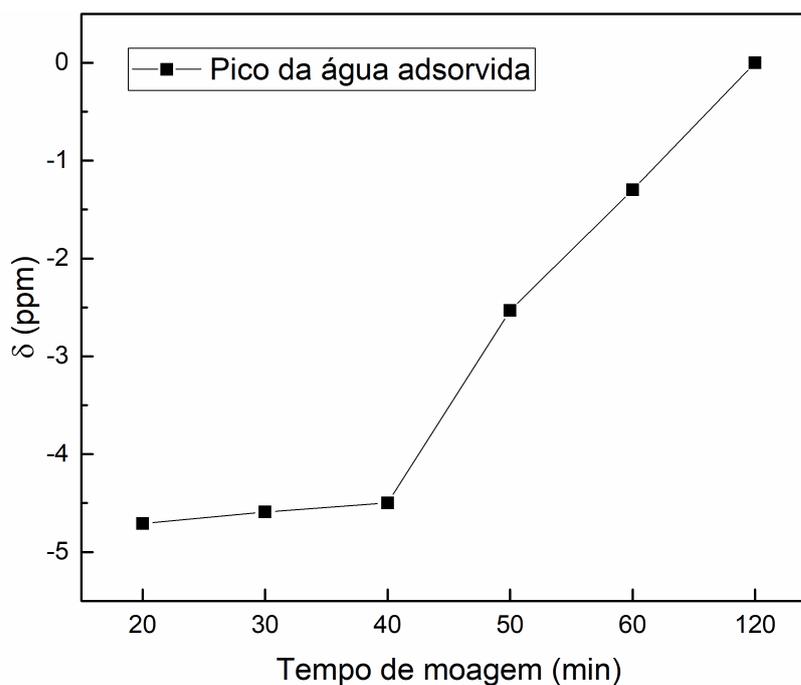


Figura 3.3.5: Variação do deslocamento químico do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de  $^1H$  SPE/MAS obtidos para as amostras de grafites moídos.

Os espectros de RMN de  $^1H$  registrados com amostra estática estão apresentados na Figura 3.3.6. Em contraste com as amostras medidas sob MAS, os espectros estáticos apresentam pouca interferência devido ao *background* e à sílica presente nas amostras, facilitando a interpretação dos resultados. Nesses espectros podemos confirmar a tendência observada nas amostras medidas sob MAS de deslocamento do pico principal (água adsorvida) para altas frequências e também a interpretação de que quanto maior o tempo de moagem maior a capacidade de adsorver água.

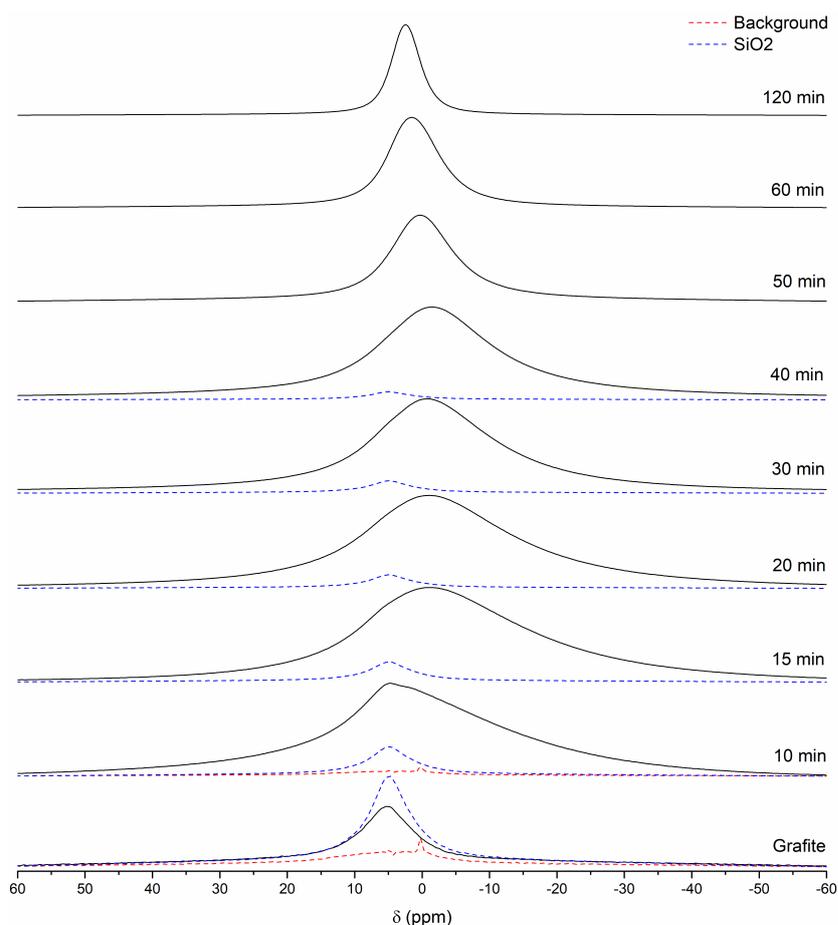


Figura 3.3.6: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados com amostra estática para as amostras de grafites moídos hidratados por diferentes tempos de moagem.

A Figura 3.3.7 apresenta a simulação do pico da água adsorvida nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  registrados com amostra estática para as amostras de grafites moídos. Essa simulação foi realizada utilizando o programa DMFit [116], e com ela corroboramos as análises já realizadas anteriormente com os espectros medidos sob MAS e em condições estáticas. Com essas simulações podemos verificar a tendência de deslocamento dos picos relativos à água adsorvida sem a interferência do *background* e da água adsorvida na sílica.

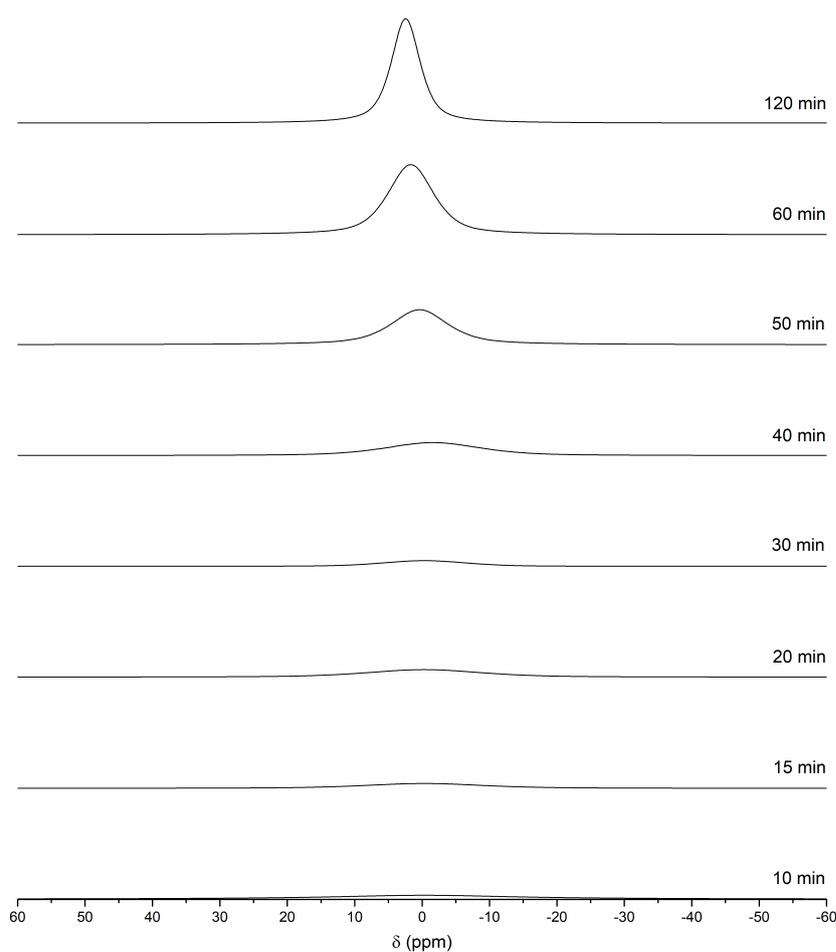


Figura 3.3.7: Deconvolução do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados com amostra estática para amostras de grafites moídos hidratados por diferentes tempos de moagem.

A Figura 3.3.8 apresenta a variação do deslocamento químico do pico referente à água adsorvida no carvão nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados com amostra estática para as amostras de grafites moídos. Entretanto, o pico associado à água adsorvida na amostra de grafite com tempo de moagem de 40 min apresentou um comportamento contrário ao observado para as outras amostras e nas medidas realizadas sob MAS. Devido ao alargamento do espectro não obtivemos uma variação do deslocamento nas amostras de grafites moídos até o tempo de 30 min, tendo o valor de -0,3 ppm. Esse alargamento está presente em RMN de sólidos e é reduzido utilizando a técnica de MAS, porém como visto na Figura 3.3.1 a presença de picos referentes ao *background* e à água adsorvida na sílica nas medidas sob MAS é maior do que as obtidas deixando as amostras estáticas. Contudo, para tempos de moagens maiores é possível observar a tendência confirmando

que quanto maior a suscetibilidade diamagnética anisotrópica local maiores são os efeitos associados com a circulação de elétrons nas camadas de grafeno [108].

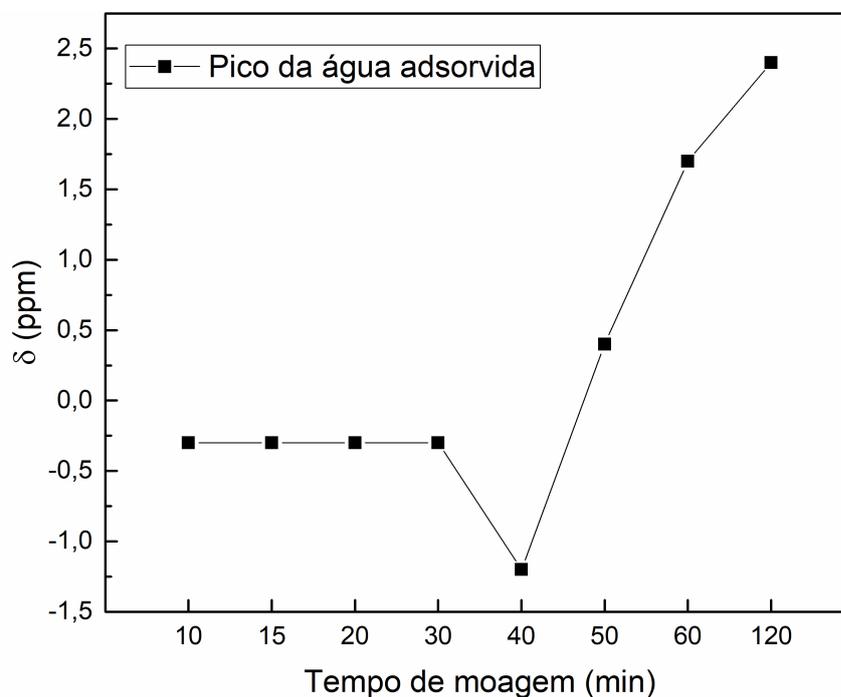


Figura 3.3.8: Variação do deslocamento químico do pico referente à água adsorvida nos espectros de RMN de  $^1H$  registrados com amostra estática para as amostras de grafites moídos hidratados.

## 3.4 Amostras Impregnadas com Al

### 3.4.1 Amostras EBC\_Al

Na Figura 3.4.1 são mostradas as curvas de TG sob atmosfera oxidante para as amostras EB e EBC\_Al. Essa análise foi realizada para estimar a quantidade de Al presente na amostra EBC\_Al, analisando a massa residual na curva de TG após a completa oxidação da matriz de carbono. Em torno de 900 °C a massa total da amostra EB foi praticamente oxidada, restando apenas as cinzas, em torno de 4 %. Para a amostra EBC\_Al o teor de cinzas obtido foi de 22 %, o que aponta a presença de compostos de alumínio no carvão (EBC) após a síntese. A primeira queda de massa ocorre em torno da temperatura de 100 °C e é decorrente da perda de umidade, a segunda queda de massa, mais abrupta, é devida à oxidação do material carbonoso [152]. As cinzas são compostas predominantemente por

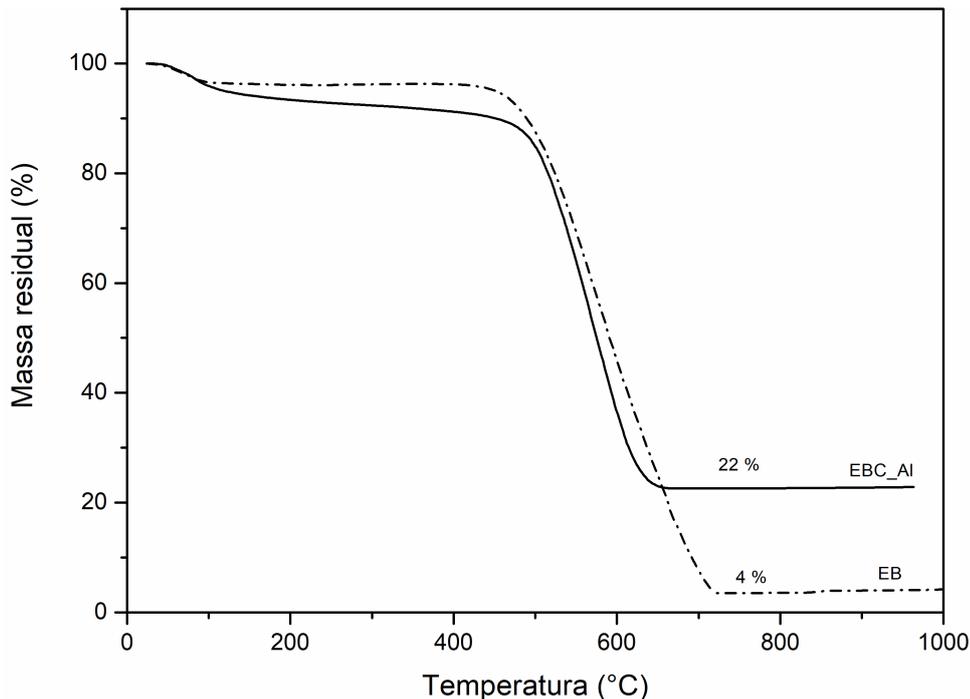


Figura 3.4.1: Curvas de TG sob atmosfera oxidante das amostras EB e EBC\_Al.

$\gamma - Al_2O_3$ , comprovado por DRX. Para o cálculo do teor de alumínio nos compostos foi descontado na curva de TG a perda de água e o teor de cinza da matriz não impregnada, obtendo o valor do teor de  $\gamma - Al_2O_3$ . Com os valores das massas atômicas do Al e do O, foi possível determinar uma quantidade de 10 % de alumínio.

Os difratogramas de raios X obtidos para a amostra EBC\_Al e as amostras EBC\_Al tratadas termicamente podem ser observados na Figura 3.4.2. Novamente podemos observar duas linhas largas associadas à estrutura turbostrática [126] (máximos em torno de  $23^\circ$  e  $44^\circ$ , que estão relacionados às reflexões 002 e 004, respectivamente), o que é característico de materiais carbonosos desordenados obtidos a partir da carbonização de precursores orgânicos [42]. Além dessas duas linhas associadas à estrutura turbostrática, nenhuma fase cristalina associada com os compostos de Al é detectada para as amostras EBC\_Al e EBC\_Al tratadas termicamente. Apesar da quantidade de alumínio presente nessas amostras, como pode ser visto pela análise da curva de TG (Fig. 3.4.1), a não formação de fases cristalinas correspondentes a óxidos de alumínio evidencia o papel da matriz de carbono em prevenir a completa cristalização dessas espécies [152].

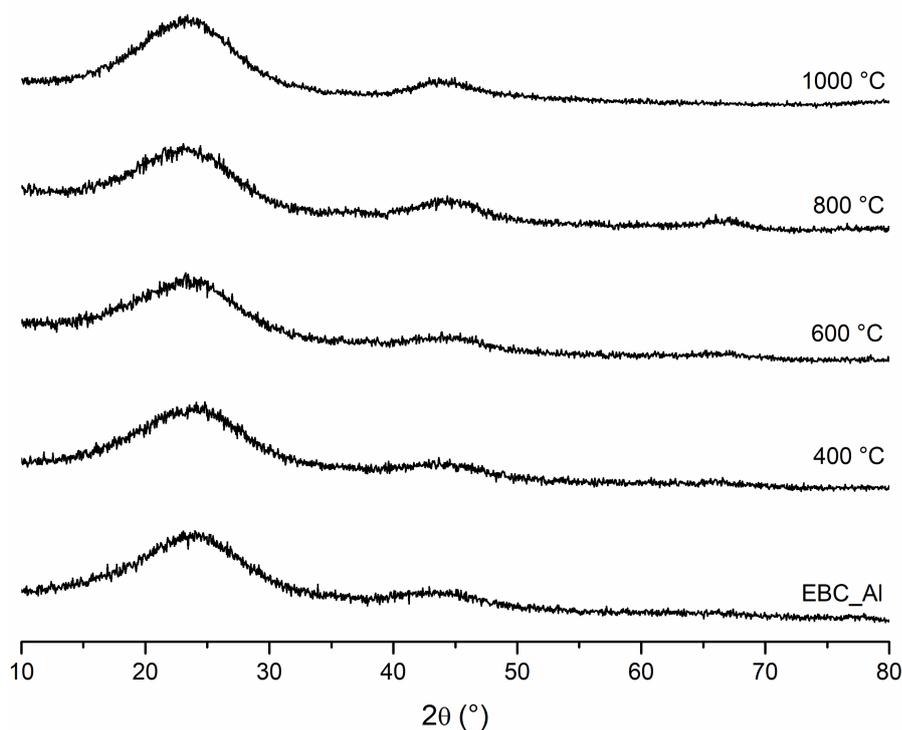


Figura 3.4.2: Difrátogramas de raios X da amostra EBC\_Al e das amostras EBC\_Al tratadas termicamente.

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras EBC\_Al estão apresentados na Figura 3.4.3. Todos os espectros apresentam três picos de ressonância referentes aos cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos ( $\text{AlO}_6$ ) (10 ~ 12 ppm), aos cátions  $\text{Al}^{3+}$  localizados em sítios pentacoordenados ( $\text{AlO}_5$ ) (30 ~ 40 ppm) e aos cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios tetraédricos ( $\text{AlO}_4$ ) (70 ~ 75 ppm). Diferente dos compostos formados em outro trabalho [69], onde foi observado apenas um pico de ressonância nas amostras sem tratamento térmico indicando que os cátions  $\text{Al}^{3+}$  se encontravam exclusivamente em sítios octaédricos e que o composto de alumínio formado foi um hidróxido ou óxido hidróxido de alumínio, estes espectros indicam que o composto de alumínio formado na síntese é uma alumina de transição, pois contém cátions de  $\text{Al}^{3+}$  tanto em sítios  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{AlO}_4$  e  $\text{AlO}_5$  [152–156]. Utilizando o programa DMFit [116] foi possível obter os parâmetros quadrupolares e de deslocamento químico correspondentes; esses valores estão apresentados na Tabela 3.4.1.

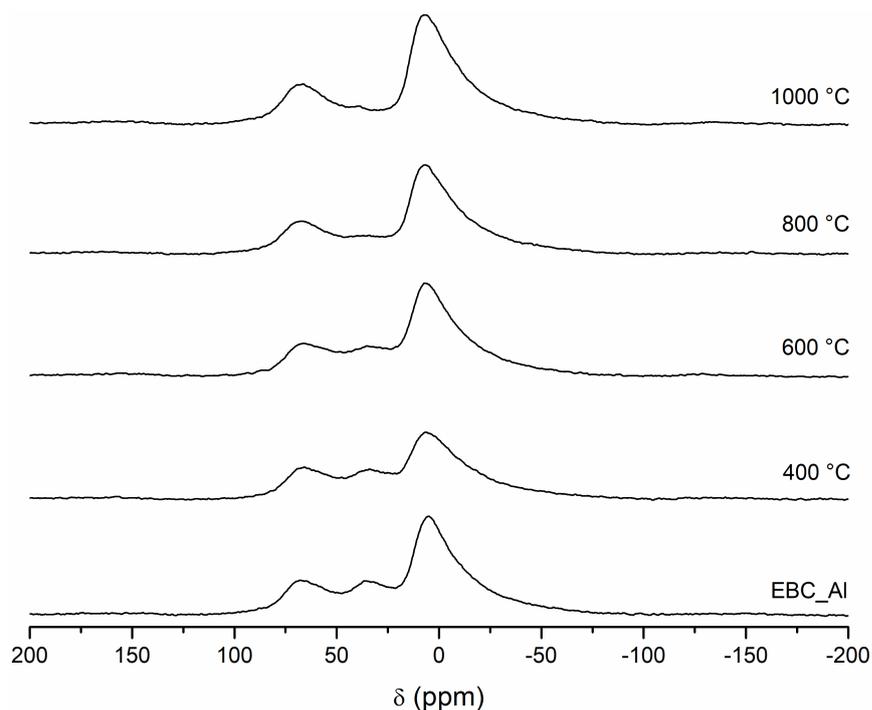


Figura 3.4.3: Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  com SPE/MAS para as amostras EBC\_Al tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

Tabela 3.4.1: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  com MAS das amostras EBC\_Al.

Amostra	$\text{AlO}_4$			$\text{AlO}_5$			$\text{AlO}_6$		
	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)
EBC_Al	74,8	4,3	18	38,8	2,6	9	10,8	4,8	73
T400	72,0	3,7	18	36,8	1,7	8	12,0	5,2	74
T600	74,9	4,9	19	38,2	2,4	7	11,9	4,9	74
T800	75,0	4,1	19	38,5	1,4	3	12,3	4,8	78
T1000	72,4	3,3	19	40,1	0,9	1	12,0	4,7	80

A Figura 3.4.4 apresenta um comparativo das intensidades relativas dos diferentes picos de ressonância da amostra EBC\_Al em função da temperatura de tratamento. Podemos observar que o aumento da área dos picos  $\text{AlO}_6$  está relacionado à redução da área dos picos  $\text{AlO}_5$ , indicando que os cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios  $\text{AlO}_5$  foram convertidos para sítios  $\text{AlO}_6$ . Como os sítios  $\text{AlO}_5$  aparecem em aluminas desordenadas [38], o aumento da temperatura de tratamento contribui para uma melhor organização estrutural das fases contendo alumínio presentes nessas amostras.

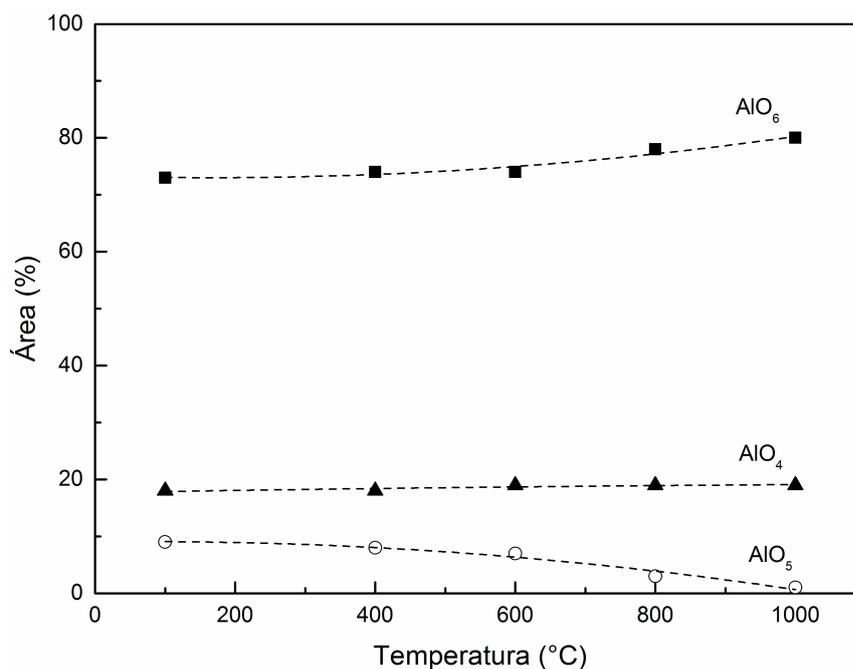


Figura 3.4.4: Evolução das intensidades relativas, em função da temperatura de tratamento térmico, correspondentes aos cations  $Al^{3+}$  em sítios octaédricos ( $AlO_6$ ), tetraédricos ( $AlO_4$ ) e em sítios pentacoordenados ( $AlO_5$ ) nos espectros de RMN de  $^{27}Al$  amostras EBC\_Al.

Na Figura 3.4.5 estão apresentados os espectros de RMN de  $^{27}Al$  com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra EBC\_Al. Podemos observar que há um único pico de ressonância no espectro de ressonância com CP/MAS relacionado aos cations  $Al^{3+}$  situados em sítios octaédricos, o que indica que pode ter grupos OH ligados (ou próximos) dos sítios  $AlO_6$ .

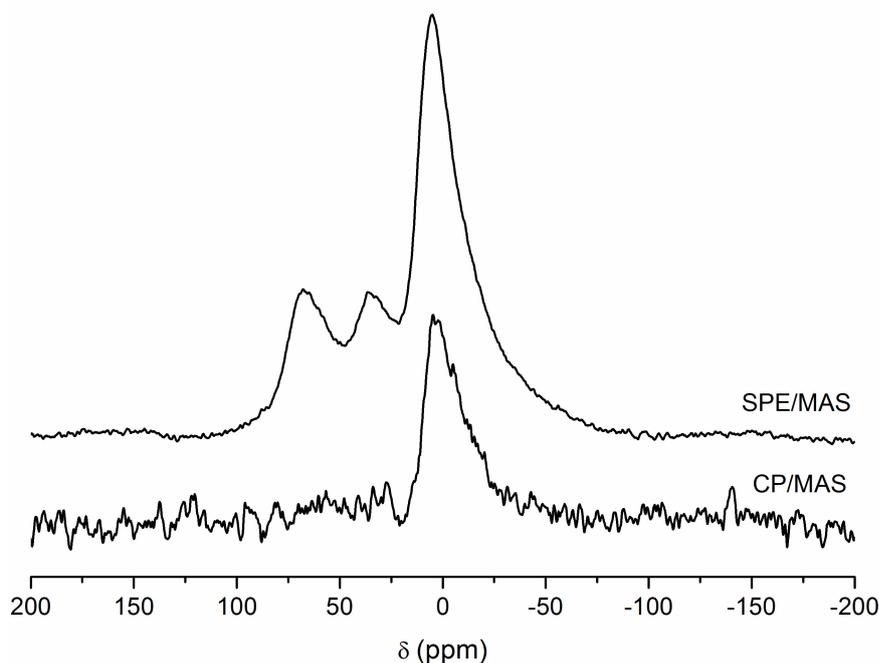


Figura 3.4.5: Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  com CP/MAS e SPE/MAS para a amostra EBC\_Al.

### 3.4.2 Amostras EBP400\_Al

Os difratogramas de raios X obtidos para a amostra EBP400\_Al e as amostras EBP400\_Al tratadas termicamente podem ser observados na Figura 3.4.6. Nessas amostras estão presentes as duas linhas largas associadas à estrutura turbostrática, características de materiais carbonosos desordenados [42]. Em comparação com os difratogramas das amostras EBP tratadas termicamente (Fig. 3.1.3) podemos observar a formação de compostos cristalinos contendo Al, chegando a formar  $\delta$ -alumina quando a temperatura de tratamento atinge 1000 °C. Nessa temperatura é possível observar também a formação do composto  $\text{AlPO}_4$  [157, 158] devido à presença de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na amostra utilizada no processo de ativação química. A principal diferença entre os difratogramas de raios X dessas amostras e das amostras EBC\_Al (Fig. 3.4.2) está na formação de compostos cristalinos contendo Al das amostras EBP400\_Al e EBP400\_Al tratada termicamente. Isso indica que em matrizes pouco porosas (com baixa ASE, como EBF800 e EBC) há a tendência da formação de compostos de Al em fases nanocristalinas ou amorfas, enquanto que nas matrizes mais porosas (EBP400) são formadas fases mais cristalinas, como pode

ser observado na Figura 3.4.6.

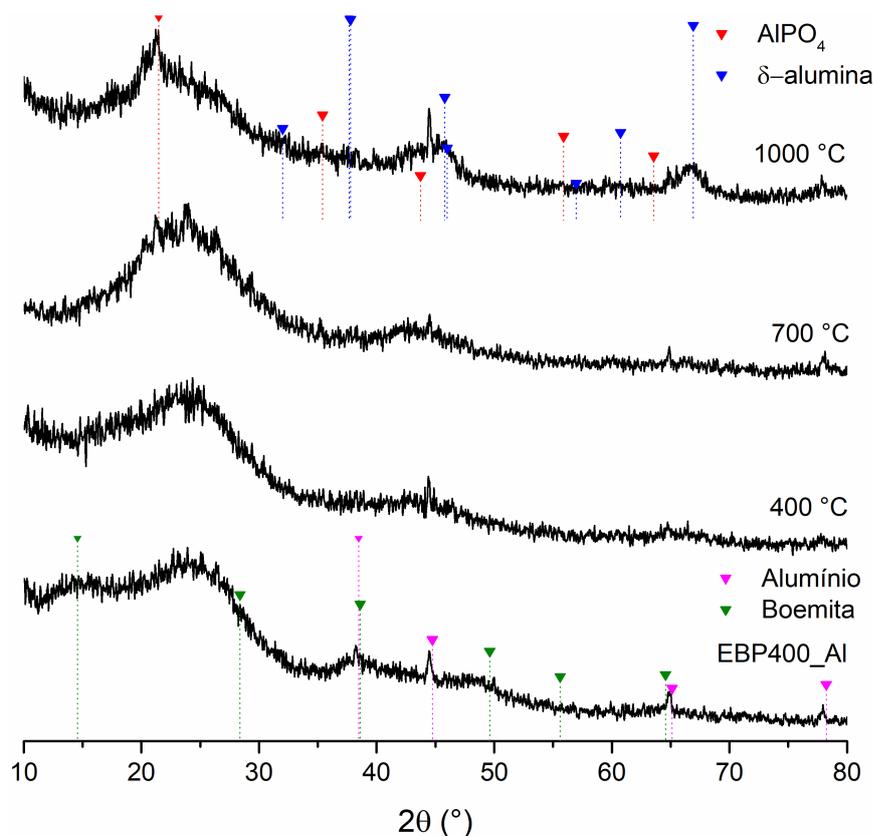


Figura 3.4.6: Difratoogramas de raios X das amostras EBP400\_Al tratadas termicamente.

As mudanças químicas e estruturais causadas pelo tratamento térmico das amostras EBP400\_Al foram estudadas por RMN de  $^{27}\text{Al}$  e os espectros estão apresentados na Figura 3.4.7. A contribuição relativa de unidades  $\text{AlO}_4$  aumenta de acordo com o aumento da temperatura de tratamento, obtendo seu máximo na temperatura de 700 °C, ocorrendo a conversão de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio na amostra sem tratamento térmico (EBP400\_Al) em aluminas de transição [152,154,155,159], onde aumenta a contribuição relativa de  $\text{AlO}_5$ . Devido à natureza amorfa das fases contendo alumínio, detectadas nos difratogramas de raios X (Fig. 3.4.6), só é possível perceber a decomposição térmica das fases contendo alumínio nos espectros de RMN na Figura 3.4.7, onde eles indicam que os cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios  $\text{AlO}_6$  foram convertidos para sítios  $\text{AlO}_4$  tendo uma pequena quantidade de cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios  $\text{AlO}_5$ , indicando uma certa desordem das fases contendo alumínio [160]. O aparecimento de cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios  $\text{AlO}_5$  nas aluminas de transição também está relacionado com a desordem das fases contendo alumínio, desde que

não existe cátion  $Al^{3+}$  em sítios  $AlO_5$  em nenhuma fase cristalina de  $Al_2O_3$  [160]. Outra importante observação é a formação do composto  $AlPO_4$  de acordo com o aumento da temperatura. Essa formação ocorre a partir da temperatura de tratamento térmico de 700 °C se estendendo até a temperatura de 1000 °C.

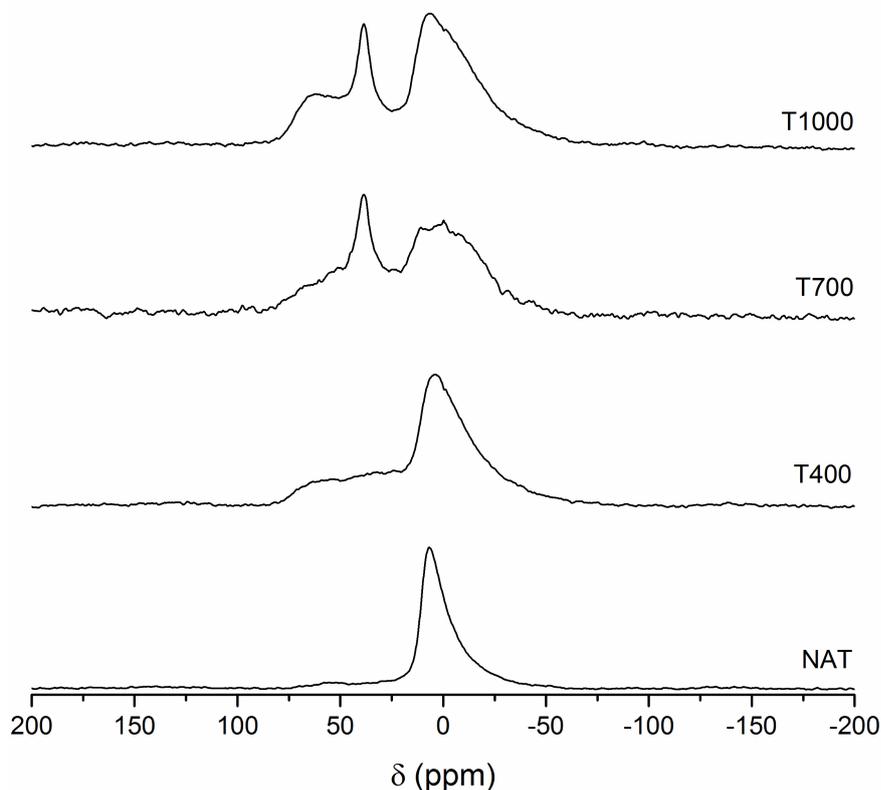


Figura 3.4.7: Espectro de RMN de  $^{27}Al$  SPE/MAS para as amostras EBP400\_Al como sintetizada (NAT) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

Os espectros da Figura 3.4.7 foram deconvoluídos no programa DMFit [116]. As intensidades e os parâmetros quadrupolares e de deslocamento químico estão apresentados na Tabela 3.4.2.

Tabela 3.4.2: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  SPE/MAS das amostras EBP400\_Al como sintetizada e tratadas termicamente.

Amostras	$\text{AlO}_4$			$\text{AlO}_5$			$\text{AlO}_6$		
	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)
EBP400_Al	60,7	4,6	7	24,2	4,3	1	10,6	4,1	92
T400	68,2	9,4	48	28,5	2	6	11,9	5,2	46
T700	65,7	6,1	51	24,8	5,3	6	11,9	6,5	43
T1000	71,6	6,7	46	22,6	5,3	5	13,8	6,0	49

A Figura 3.4.8 apresenta a evolução das áreas dos diferentes picos de ressonância da amostra EBP400\_Al em função da temperatura de tratamento. Depois da conversão de sítios  $\text{AlO}_6$  em  $\text{AlO}_4$ , observamos a reversão desse processo a partir da temperatura de 700 °C. Isso já é esperado, pois a partir da temperatura de 700 °C os óxidos de alumínio começam a se cristalizar e a partir de 1000 °C se cristalizam na forma mais estável, o corundum, que contém cátions de  $\text{Al}^{3+}$  apenas em sítios  $\text{AlO}_6$  [36, 160].

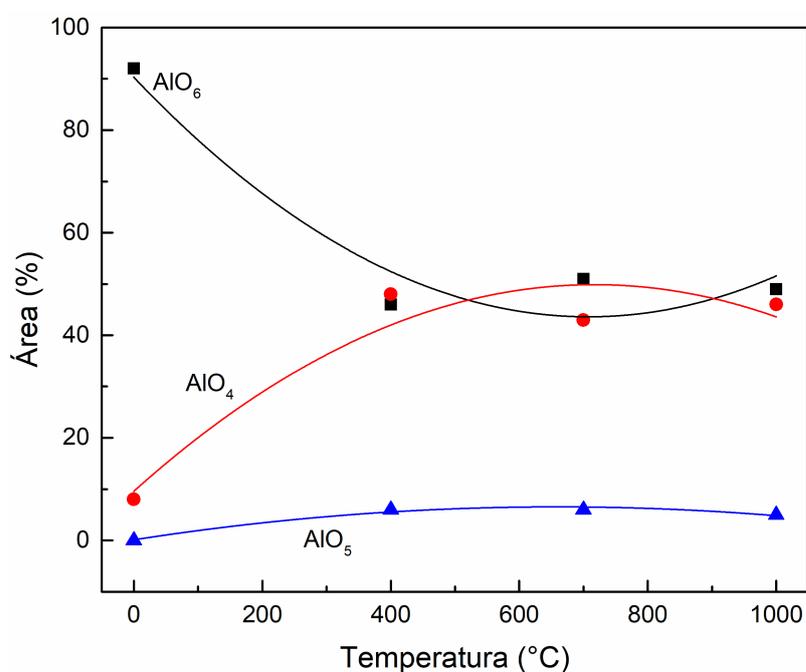


Figura 3.4.8: Evolução das intensidades relativas correspondentes aos cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos ( $\text{AlO}_6$ ), sítios tetraédricos ( $\text{AlO}_4$ ) e pentacoordenados ( $\text{AlO}_5$ ) nos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras EBP400\_Al.

### 3.4.3 Amostras EBF800\_Al

Na Figura 3.4.9 estão apresentados os difratogramas de raios X para a amostra EBF800\_Al (amostra EBF800 com tempo de permanência nulo impregnado com o  $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$ ) e as amostras EBF800\_Al tratadas termicamente. Mesmo com a presença de compostos de alumínio dispersos no carvão, comprovados por RMN de  $^{27}Al$  como será visto mais à frente, temos uma característica de uma amostra com estrutura turbostrática, contendo apenas as duas linhas associadas a essa estrutura. Diferentemente do que ocorreu com as amostras EBP400\_Al (Figura 3.4.6), a não observação de picos correspondentes à compostos contendo Al nas amostras EBF\_Al e EBF\_Al tratadas termicamente indica que houve a formação de compostos nanocristalinos contendo Al, tendo a necessidade de caracterização por RMN de  $^{27}Al$ .

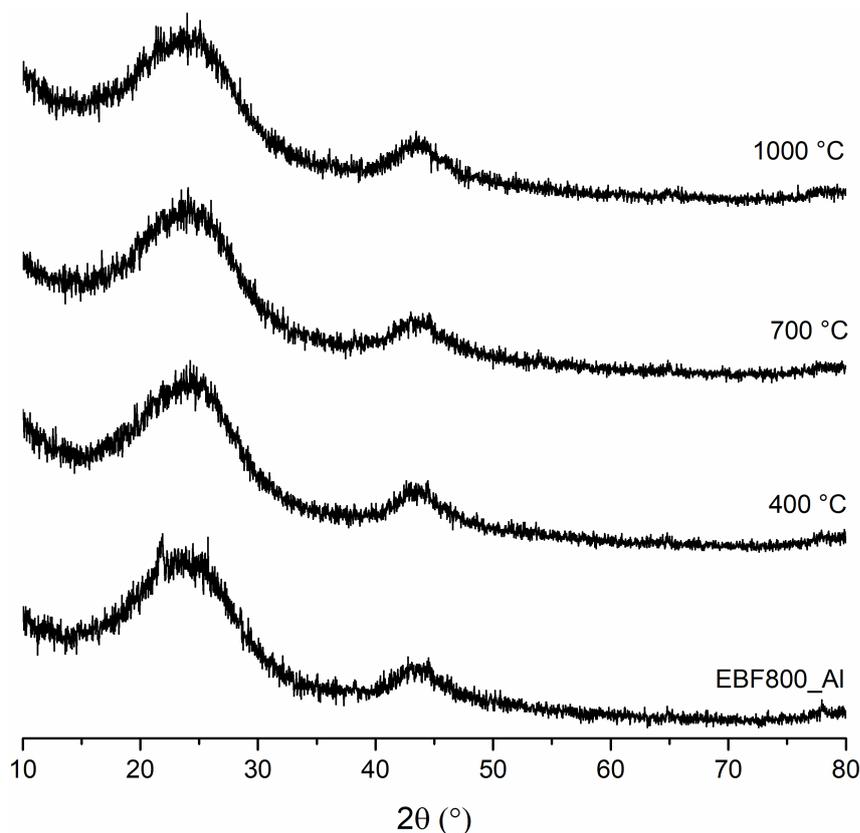


Figura 3.4.9: Difratogramas de raios X das amostras EBF800\_Al e EBF800\_Al tratadas termicamente.

Os espectros de RMN de  $^{27}Al$  SPE/MAS para a amostra EBF800\_Al e as amostras EBF800\_Al tratadas termicamente estão apresentados na Figura 3.4.10. Embora o di-

fratograma de raios X mostrado na Figura 3.4.9 não tenha indicado a presença de fases cristalinas correspondendo a compostos de alumínio na matriz carbonosa, os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  confirmam essa presença, informando ainda o tipo de cátions  $\text{Al}^{3+}$  em cada uma das amostras tratadas. Na amostra EBF800\_Al sem tratamento podemos observar que a fase formada é predominantemente octaédrica, caracterizada pelo pico principal em 11,9 ppm [36, 152]. Porém nesse mesmo espectro foi observado, através da simulação do espectro no programa DMFit [116], uma pequena quantidade de cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios tetraédricos e sítios pentacoordenados. Mesmo em quantidades pequenas, a presença de alumínio em sítios tetraédricos e pentacoordenados nos espectros de RMN da amostra não tratada termicamente utilizando o EB cru como matriz, presente também nas amostra EBC\_Al e EBP400\_Al, Figura 3.4.3, são similares quando é utilizado o carvão comercial Merck (adquirido junto ao fornecedor Merck, com área superficial de 1300 m<sup>2</sup>/g) [152]. De acordo com o aumento da temperatura de tratamento podemos observar a ocorrência de mudança de fase nos compostos de alumínio presentes na matriz carbonosa, através da conversão de sítios octaédricos em sítios tetraédricos, como pode ser observado na Tabela 3.4.3, a qual apresenta os parâmetros de RMN obtidos pela simulação dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  no programa DMFit [116].

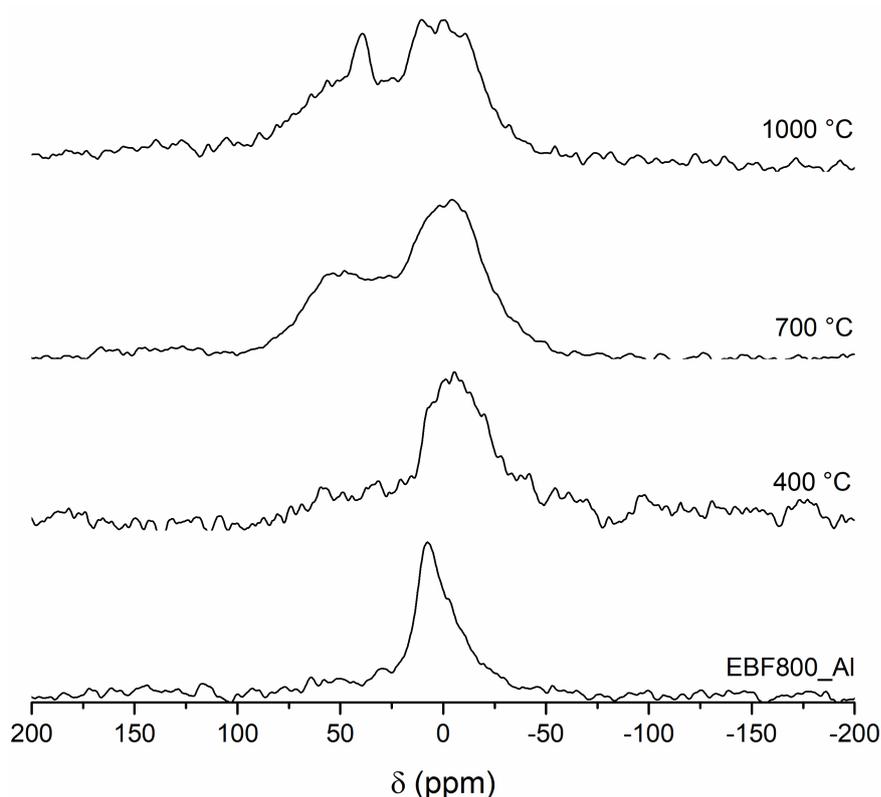


Figura 3.4.10: Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  SPE/MAS para as amostras EBF800\_Al como sintetizada (NAT) e tratadas termicamente nas temperaturas indicadas.

Tabela 3.4.3: Parâmetros de RMN obtidos por simulação dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  SPE/MAS das amostras EBF800\_Al como sintetizada e tratada termicamente.

Amostras	$\text{AlO}_4$			$\text{AlO}_5$			$\text{AlO}_6$		
	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$C_Q$ (MHz)	Área (%)
EBF800_Al	62,8	5,9	19	32,7	2,0	2	11,9	4,4	79
T400	62,5	6,5	22	35,0	2,1	2	7,5	6,1	76
T700	60,1	6,5	46	30,9	2,2	2	3,8	4,1	52
T1000	64,0	6,9	52	41,0	2,3	7	11,2	5,0	41

A Figura 3.4.11 mostra um comparativo do comportamento das intensidades relativas dos diferentes picos de ressonância da amostra EBF800\_Al em função da temperatura de tratamento térmico. Observa-se que o aumento da área dos picos referentes a sítios tetraédricos está relacionado à redução da área dos picos referentes a sítios octaédricos, indicando que os cátions  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos foram convertidos para sítios tetraédricos, o que é diferente do comportamento observado para as amostras EBP400\_Al, como

pode ser observado na Figura 3.4.8. Essa discrepância pode estar relacionada com a formação do composto  $AlPO_4$  nas amostras EBP400\_Al. Uma outra observação é referente ao pequeno aumento da intensidade relativa referente aos sítios pentacoordenados pois os mesmos aparecem em aluminas desordenadas [36], portanto o aumento da temperatura de tratamento não contribuiu para uma melhor organização estrutural dessas amostras.

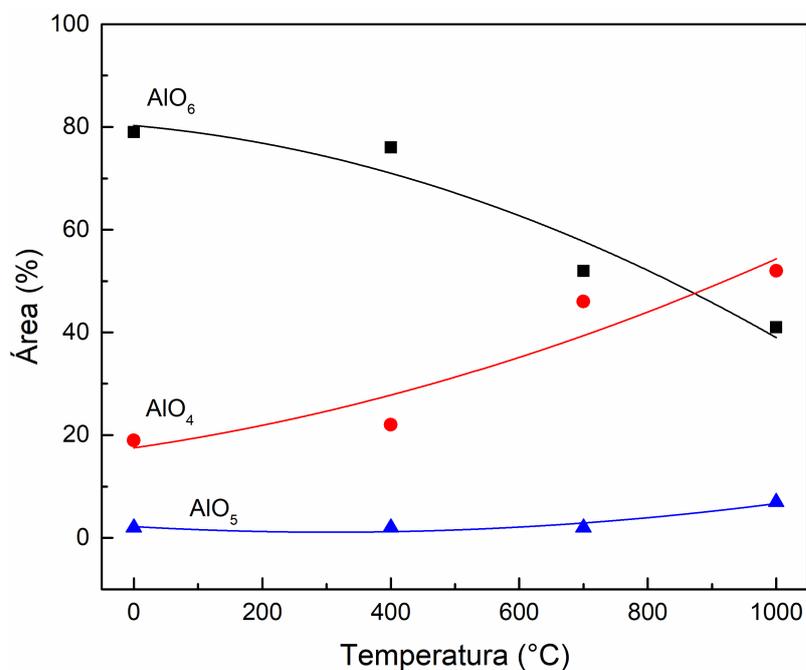


Figura 3.4.11: Evolução das intensidades relativas correspondentes aos cations  $Al^{3+}$  em sítios octaédricos ( $AlO_6$ ), sítios tetraédricos ( $AlO_4$ ) e pentacoordenados ( $AlO_5$ ) das amostras EBF800\_Al.

# Capítulo 4

## Conclusões

Neste trabalho foi estudada a natureza química de amostras ativadas fisicamente e quimicamente com  $H_3PO_4$  usando o endocarpo do coco de babaçu como o precursor - o qual é um importante resíduo lignocelulósico produzido no Brasil e útil para a produção de carvões ativados.

Foram sintetizadas as amostras EBP (ativação química usando o  $H_3PO_4$  com temperatura de tratamento térmico entre 400 e 700 °C) e EBF (ativação física usando vapor de água com temperatura de tratamento térmico entre 500 e 800 °C). Dessas amostras foram derivadas as amostras EBP400\_Al e EBF800\_Al, impregnando com o nitrato de alumínio a amostra EBP ativada à temperatura de 400 °C e a amostra EBF ativada à temperatura de 800 °C, respectivamente. O EB também foi carbonizado à temperatura de 700 °C e em seguida impregnado com alumínio gerando assim as amostras EBC\_Al. Também foi realizado um estudo de RMN de  $^1H$  de amostras de grafites moídos hidratados com o intuito de tentar compreender melhor a influência das características elétricas e magnéticas associadas a agregados localmente semelhantes ao grafite sobre os espectros de RMN de  $^1H$  obtidos para moléculas de água adsorvidas em materiais carbonosos porosos.

O uso da espectroscopia de RMN em uma abordagem multinuclear (com núcleos  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  e  $^{27}Al$ ) e o emprego de sequência de pulsos avançados permitiram uma descrição detalhada sobre a natureza química das amostras, principalmente das amostras contendo fósforo, geradas durante a ativação química do endocarpo do coco de babaçu, e para a

determinação das características das moléculas de água adsorvidas na matriz carbonosa.

## Amostras EBP

A análise textural foi determinante para acompanhar a efetividade do tipo de ativação usada, não apenas a área superficial mas também a distribuição de poros da amostra EBP400 na qual indica que a ativação química com  $H_3PO_4$  foi efetiva quando realizada a partir do precursor lignocelulósico cru, levando à produção de carvões ativados com alta área superficial contendo microporos. Os difratogramas de raios X foram importantes para a determinação de algumas fases como a presença de pirofosfato de silício na amostra EBP ativada à temperatura de 700 °C.

Após a ativação química (envolvendo a impregnação com  $H_3PO_4$  e tratamentos térmicos a temperaturas entre 400-700 °C), a estrutura do material foi analisado por RMN de  $^{13}C$  na qual indicou como sendo um composto predominantemente de camadas aromáticas (com uma pequena contribuição de grupos alifáticos). Os espectros de RMN de  $^{31}P$  evidenciaram que diferentes tipos de espécies contendo fósforo permaneceram em todas as amostras tratadas termicamente, incluindo ácidos ortofosfóricos e polifosfóricos, ésteres de fosfato e fosfonatos; foi verificado que a natureza e a quantidade desses grupos eram largamente afetadas pela temperatura de tratamento térmico e também pela exposição dos produtos à umidade ambiente. O uso de RMN de  $^1H$  e de RMN 2D  $^1H-^{31}P$  mostrou que há uma interação significativa entre os núcleos  $^{31}P$  em fosfatos e os núcleos  $^1H$  nos planos aromáticos e em grupos fosfatos.

Devido à ocorrência natural de compostos de silício no precursor, a ativação química com  $H_3PO_4$  também levou à formação de pirofosfato de silício. A possibilidade de síntese de compostos contendo grupos fosfatos em aglomerados não cristalinos e nanocristais de pirofosfato de silício dispersos num suporte de carbono poroso preparado a partir de um resíduo lignocelulósico de baixo custo é bastante promissora, considerando a importância dos catalisadores ácidos sólidos contendo fósforo em muitos processos químicos.

## Amostras EBF

Pela análise textural foi possível concluir que o método utilizado para obtenção de carvões ativados fisicamente a partir do EB foi efetivo, sendo obtidos materiais com áreas superficiais específicas elevadas (na faixa 1000-1300  $m^2/g$ ) dependendo da temperatura e tempo de ativação. Os difratogramas de raios X apresentaram apenas linhas largas associadas à estrutura turbostrática característica de materiais carbonosos desordenados, enquanto que os espectros de RMN de  $^1H$  mostraram a presença de grupos ligados à estrutura aromática e de moléculas de água adsorvida na matriz carbonosa.

## Amostras de Grafites Moídos Hidratados

Para as amostras de grafites moídos foi observado, através do espectro de RMN de  $^1H$ , que os picos tendem a ir para altas frequências e isso é devido a quebra da ordem estrutural levando à diminuição dos efeitos associados com a circulação de elétrons ao longo das camadas de grafeno. Assim foi verificado que esse efeito está de certa forma relacionado com as amostras de carvões ativados tratadas termicamente, pois o tratamento térmico em altas temperaturas tende a ordenar a estrutura aumentando o efeito associado com a circulação de elétrons ao longo das camadas de grafeno.

## Amostras Impregnadas com Al

Para as amostras EBP400\_Al e EBF800\_Al, os difratogramas de raios X foram importantes para a determinação de algumas fases como a presença do composto  $SiP_2O_7$  na amostra EBP ativada à temperatura de 700 °C e a formação do composto  $AlPO_4$  e da fase  $\delta$ -alumina na amostra EBP400\_Al tratada termicamente na temperatura de 1000 °C.

Os espectros de RMN de  $^{27}Al$  permitiram avaliar a natureza química e o grau de desordem estrutural nos compostos contendo Al. Estes resultados mostraram que o tipo de ativação é de extrema relevância para a definição do tipo e cristalinidade das fases de Al formadas após os tratamentos térmicos.

## Perspectivas

Como complemento deste trabalho, pode-se utilizar a espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para o estudo dos carvões ativados quimicamente tendo o EB como precursor, para aprofundar a análise da formação dos compostos  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  nas amostras EBP tratadas termicamente, correlacionando com os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

Utilizar também métodos de cálculos teóricos para melhor compreender os resultados de RMN de  $^1\text{H}$  em materiais carbonos porosos, verificando o efeito de deslocamento dos picos de RMN de  $^1\text{H}$  nas amostras tratadas termicamente em altas temperaturas.

Pode-se também utilizar outros precursores e outros métodos de ativação química para obter diferentes carvões ativados e analisá-los por RMN no estado sólido.

## Referências Bibliográficas

- [1] HAGHIGHI MOOD, S. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 77–93, 2013.
- [2] FLAUZINO NETO, W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 480–488, 2013.
- [3] IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.
- [4] PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 288, p. 778–788, 2016.
- [5] FERRERO, G. A.; FUERTES, A. B.; SEVILLA, M. From Soybean residue to advanced supercapacitors. *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, p. 16618, 2015.
- [6] CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. *Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Babaçu*. [s.n.], 2012. Disponível em: <[http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont\\_babacu006.pdf](http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_babacu006.pdf)>.
- [7] TEIXEIRA, M. A. Babassu-A new approach for an ancient Brazilian biomass. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, n. 9, p. 857–864, 2008.

- [8] LIMA, J. R. d. O. et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, SBQ, v. 30, n. 3, p. 600–603, 2007.
- [9] RENNÓ, M. N. et al. Crude ethanol extract from babassu (*Orbignya speciosa*): cytotoxicity on tumoral and non-tumoral cell lines. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Academia Brasileira de Ciências, v. 80, n. 3, p. 467–476, 2008.
- [10] VIEIRA, A. P. et al. Epicarp and mesocarp of babassu (*Orbignya speciosa*): characterization and application in copper phtalocyanine dye removal. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Brazilian Chemical Society, v. 22, n. 1, p. 21–29, 2011.
- [11] JAGUARIBE, E. F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Associação Brasileira de Engenharia Química, v. 22, n. 1, p. 41–47, 2005.
- [12] EMMERICH, F.; LUENGO, C. Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. *Biomass and Bioenergy*, v. 10, n. 1, p. 41–44, 1996.
- [13] FREITAS, J. C. C.; EMMERICH, F. G.; BONAGAMBA, T. J. High-Resolution Solid-State NMR Study of the Occurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing Species in Biomass Materials. American Chemical Society, 2000.
- [14] MANOCHA, S. M. Porous carbons. *Sadhana*, Springer India, v. 28, n. 1-2, p. 335–348, 2003.
- [15] BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499–511, 2013.
- [16] YIN, C.; AROUA, M.; DAUD, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 3, p. 403–415, 2007.

- [17] KONWAR, L. J.; BORO, J.; DEKA, D. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 29, p. 546–564, 2014.
- [18] LIU, F. et al. A novel alumina-activated carbon composite supported NiMo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 6, p. 521–524, 2011.
- [19] DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 156, n. 2, p. 128–141, 2006.
- [20] FLANDROIS, S.; SIMON, B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Carbon*, v. 37, n. 2, p. 165–180, 1999.
- [21] SAFARIK, I. et al. Magnetically Responsive Activated Carbons for Bio -and Environmental Applications. *International Review of Chemical Engineering (I.R.E.CH.E.)*, v. 4, n. 3.
- [22] MUÑIZ, G. et al. Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1-3, p. 893–902, 2009.
- [23] GONÇALVES, G. R. et al. Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ XRD study of the changes caused by thermal treatment. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Netherlands, v. 17, n. 7, p. 303, 2015.
- [24] ZHU, G.-z. et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. *Fuel Processing Technology*, v. 144, p. 255–261, 2016.
- [25] KANG, Y. et al. Enhancement of Ni(II) removal by urea-modified activated carbon derived from Pennisetum alopecuroides with phosphoric acid activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 60, p. 335–341, 2016.

- [26] KUNDU, A. et al. Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating. *Journal of Cleaner Production*, v. 105, p. 420–427, 2015.
- [27] YU, H.-R. et al. Electrochemical and structural characteristics of activated carbon-based electrodes modified via phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 172, p. 131–135, 2013.
- [28] LIU, H. et al. Enhancement of Cr(VI) removal by modifying activated carbon developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation. *Chemical Engineering Journal*, v. 246, p. 168–174, 2014.
- [29] PUZIY, A. et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, v. 46, n. 15, p. 2113–2123, 2008.
- [30] FU, R. et al. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 14, p. 2253–2261, 2003.
- [31] YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 53, p. 122–131, 2015.
- [32] TERNERO-HIDALGO, J. J. et al. Functionalization of activated carbons by HNO<sub>3</sub> treatment: Influence of phosphorus surface groups. *Carbon*, v. 101, p. 409–419, 2016.
- [33] SLICHTER, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990. v. 1. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 1).
- [34] FREITAS, J.; CUNHA, A.; EMMERICH, F. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methods Applied to the Study of Carbon Materials. In: . [S.l.: s.n.], 2012. p. 85–170.
- [35] KLINOWSKI, J. *New Techniques in Solid-State NMR*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. v. 246. (Topics in Current Chemistry, v. 246).

- [36] MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. [S.l.]: Pergamon, 2002. 727 p.
- [37] CHENG, H. et al. Solid-state NMR and ESR studies of activated carbons produced from pecan shells. *Carbon*, v. 48, n. 9, p. 2455–2469, 2010.
- [38] MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. *Chapter 7 NMR of other commonly studied nuclei*. [S.l.: s.n.], 2002. v. 6. 399–457 p.
- [39] KUHL, O. *Phosphorus-31 NMR spectroscopy : a concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist*. [S.l.]: Springer, 2008. 131 p.
- [40] SORIA, J. et al. FTIR and NMR Study of the Adsorbed Water on Nanocrystalline Anatase. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 28, p. 10590–10596, 2007.
- [41] LEVITT, M. H. *Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance*. [S.l.: s.n.]. 714 p.
- [42] MARSH, H.; Rodriguez Reinoso, F. *Activated carbon*. [S.l.]: Elsevier, 2006. 536 p. ISBN 9780080444635.
- [43] RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995.
- [44] PARK, S.-J.; JUNG, W.-Y. KOH activation and characterization of glass fibers-supported phenolic resin. *Journal of colloid and interface science*, v. 265, n. 2, p. 245–50, 2003.
- [45] SING, K. S. W. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis sub-committee on reporting gas adsorption data - reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Appl.Chem*, v. 54, n. 11, p. 22–22, 1982.
- [46] NGUYEN, C.; DO, D. D. A New Method for the Characterization Of Porous Materials. American Chemical Society, 1999.

- [47] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- [48] MISRA, D. N. Adsorption on heterogeneous surfaces: A dubinin-radushkevich equation. *Surface Science*, North-Holland, v. 18, n. 2, p. 367–372, 1969.
- [49] WALKER, P.; RUSINKO, F.; AUSTIN, L. Gas Reactions of Carbon. *Advances in Catalysis*, v. 11, p. 133–221, 1959.
- [50] JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon*, v. 36, n. 7, p. 1085–1097, 1998.
- [51] WEI, X.-q. et al. The use of ZnCl<sub>2</sub> activation to prepare low-cost porous carbons coated on glass fibers using mixtures of Novolac, polyethylene glycol and furfural as carbon precursors. *New Carbon Materials*, v. 30, n. 6, p. 579–586, 2015.
- [52] NABAIS, J. M. V. et al. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 3, p. 262–268, 2008.
- [53] ABDEL-GHANI, N. T. et al. Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation. *New Carbon Materials*, v. 31, n. 5, p. 492–500, 2016.
- [54] MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 241, n. 1, p. 15–25, 2004.
- [55] ALCAÑIZ-MONGE, J.; MARCO-LOZAR, J. P.; LILLO-RÓDENAS, M. Á. CO<sub>2</sub> separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 5, p. 915–919, 2011.
- [56] ALCAÑIZ-MONGE, J. et al. NO adsorption on activated carbon fibers from iron-containing pitch. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 108, n. 1-3, p. 294–302, 2008.

- [57] DUMAN, O.; AYRANCI, E. Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1-3, p. 359–367, 2010.
- [58] PLAZA-RECOBERT, M. et al. Preparation of binderless activated carbon monoliths from cocoa bean husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 243, p. 28–38, 2017.
- [59] Philip J. Grandinetti. *Grandinetti Notes*. Disponível em: <<http://grandinetti.org/Teaching/Chem7160/Notes>>.
- [60] OLIVEIRA, I. S. et al. *NMR quantum information processing*. [S.l.]: Elsevier, 2007. 250 p.
- [61] GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*. [S.l.]: Fundação Calouste GulbenKian, 2002.
- [62] BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear Induction. *Physical Review*, American Physical Society, v. 69, n. 3-4, p. 127–127, 1946.
- [63] GARRIDO, C. et al. *Espectroscopias: Raios X, RMN, MRI, EPR e Raman*. [S.l.]: André Bathista, 2010.
- [64] SMITH, S. A.; PALKE, W. E.; GERIG, J. T. The Hamiltonians of NMR. part I. *Concepts in Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., v. 4, n. 2, p. 107–144, 1992.
- [65] SMITH, S. A.; PALKE, W. E.; GERIG, J. T. The Hamiltonians of NMR. Part II. *Concepts in Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., v. 4, n. 3, p. 181–204, 1992.
- [66] SMITH, S. A.; PALKE, W. E.; GERIG, J. T. The Hamiltonians of NMR. Part III. *Concepts in Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., v. 5, n. 2, p. 151–177, 1993.
- [67] BATHISTA, A. B. S. *Princípios Básicos De Ressonância Magnética Nuclear*. v. 2005, p. 50, 2005.
- [68] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: Wiley, 1999. 808 p.

- [69] LOPES, T. R. *Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [70] FREITAS, J. C. C. *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 1994.
- [71] SCHMIDT-ROHR, K. et al. CHAPTER TWO - Principles of NMR of Organic Solids. In: *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. [S.l.: s.n.], 1994. p. 13–68.
- [72] FACEY, G. *University of Ottawa NMR Facility Blog*. Disponível em: <<http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com.br>>.
- [73] WAUGH, J. S.; HUBER, L. M.; HAEBERLEN, U. Approach to High-Resolution nmr in Solids. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 20, n. 5, p. 180–182, 1968.
- [74] MANSFIELD, P. Symmetrized pulse sequences in high resolution NMR in solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 4, n. 11, p. 1444–1452, 1971.
- [75] RHIM, W.; ELLEMAN, D. D.; VAUGHAN, R. W. Analysis of multiple pulse NMR in solids. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 59, n. 7, p. 3740–3749, 1973.
- [76] BURUM, D. P.; RHIM, W. K. Analysis of multiple pulse NMR in solids. III. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 71, n. 2, p. 944–956, 1979.
- [77] LEE, M.; GOLDBURG, W. I. Nuclear Magnetic Resonance Line Narrowing by a Rotating rf Field. *Physical Review*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1261–A1271, 1965.

- [78] HARTMANN, S. R.; HAHN, E. L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review*, American Physical Society, v. 128, n. 5, p. 2042–2053, 1962.
- [79] BRYCE, D. L. et al. Practical Aspects of Modern Routine Solid-State Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: One-Dimensional Experiments. v. 46, n. 2, p. 46–82, 2001.
- [80] FYFE, C. A. *Solid state NMR for chemists*. Guelph Ont.: C.F.C. Press, 1983. 593 p.
- [81] YANNONI, C. S. High-resolution NMR in solids: the CPDAS experiment. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society, v. 15, n. 7, p. 201–208, 1982.
- [82] VINOGRADOV, E.; MADHU, P.; VEGA, S. High-resolution proton solid-state NMR spectroscopy by phase-modulated Lee-Goldburg experiment. *Chemical Physics Letters*, v. 314, n. 5-6, p. 443–450, 1999.
- [83] MEHRING, M.; WAUGH, J. S. Magic-Angle NMR Experiments in Solids. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 5, n. 9, p. 3459–3471, 1972.
- [84] SCHMIDT-ROHR, K.; CLAUSS, J.; SPIESS, H. W. Correlation of structure, mobility, and morphological information in heterogeneous polymer materials by two-dimensional wideline-separation NMR spectroscopy. *Macromolecules*, v. 25, n. 12, p. 3273–3277, 1992.
- [85] JÄGER, A.; SCHAUMANN, G. E.; BERTMER, M. Optimized NMR spectroscopic strategy to characterize water dynamics in soil samples. *Organic Geochemistry*, v. 42, n. 8, p. 917–925, 2011.
- [86] DUER, M. J. *Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications*. [S.l.]: Blackwell Science, 2002. 567 p.
- [87] CYPRES, R.; PLANCHON, D.; BRAEKMAN-DANHEUX, C. Evolution of pore structure and active surface areas of coal and char during hydrogenation. *Fuel*, Elsevier, v. 64, n. 10, p. 1375–1378, 1985.

- [88] ALCANIZ-MONGE, J. et al. Methane storage in activated carbon fibres. *Carbon*, v. 35, n. 2, p. 291–297, 1997.
- [89] LUSSIER, M.; ZHANG, Z.; MILLER, D. J. Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen. *Carbon*, v. 36, n. 9, p. 1361–1369, 1998.
- [90] ZHANG, Z.; LUSSIER, M. G.; MILLER, D. J. Stability of hydrogen adsorbed on Saran char. *Carbon*, v. 38, n. 9, p. 1289–1296, 2000.
- [91] KO, D. C. et al. Production of activated carbons from waste tire-process design and economical analysis. *Waste Management*, v. 24, n. 9, p. 875–888, 2004.
- [92] BENADDI, H. et al. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, v. 38, n. 5, p. 669–674, 2000.
- [93] PUZIY, A. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon*, v. 41, n. 6, p. 1181–1191, 2003.
- [94] ZUO, S. et al. *Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon*. 2009. 3578–3580 p.
- [95] KIM, K.-J.; AHN, H.-G. The adsorption and desorption characteristics of a binary component system of toluene and methylethylketone on activated carbon modified with phosphoric acid. *Carbon*, v. 48, n. 8, p. 2198–2202, 2010. ISSN 00086223.
- [96] HATA, M. et al. Preparation of bamboo-based mesoporous activated carbon by phosphoric acid activation. *Carbon*, v. 72, 2014.
- [97] YAKOUT, S.; Sharaf El-Deen, G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, p. S1155–S1162, 2016.
- [98] HARRIS, R. K. et al. A magic-angle spinning NMR study into the adsorption of deuterated water by activated carbon. *Carbon*, v. 34, n. 10, p. 1275–1279, 1996.

- [99] HARRIS, R. K. et al. Phosphorus-31 NMR studies of adsorption onto activated carbon. *Carbon*, v. 37, n. 9, p. 1425–1430, 1999.
- [100] SHINDO, K.; KONDO, T.; SAKURAI, Y. <sup>1</sup>H NMR study of hydrogen stored in activated carbon powder prepared by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 13, p. 4534–4537, 2011.
- [101] FORSE, A. C. et al. Ring Current Effects: Factors Affecting the NMR Chemical Shift of Molecules Adsorbed on Porous Carbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 14, p. 7508–7514, 2014.
- [102] SCHLEYER, P. v. R. et al. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.*, American Chemical Society, v. 118, n. 23, p. 6317–6318, 1996.
- [103] XU, Y. et al. Water and small organic molecules as probes for geometric confinement in well-ordered mesoporous carbon materials. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 16, p. 9327–36, 2014.
- [104] XING, Y. Z. et al. Probing carbon micropore size distribution by nucleus independent chemical shift. *Carbon*, Elsevier Ltd, v. 77, p. 1132–1139, 2014.
- [105] SILVA, W. d. S. e. *Síntese de nanopartículas de Ni em matriz de carvão ativado para a adsorção de azul de metileno*. Dissertação (Mestrado) — UFES, 2016.
- [106] GONÇALVES, G. d. R. *Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção*. Dissertação (Mestrado) — Ufes, 2015.
- [107] VIEIRA, M. A. *Investigação da influência do grau de cristalinidade do grafite sobre a produção de óxido de grafite visando a síntese de materiais híbridos de sílica*. Dissertação (Mestrado) — UFES, 2015.
- [108] VIEIRA, M. A. et al. Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. *Carbon*, v. 98, p. 496–503, 2016.

- [109] LOWELL, S. et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. v. 16. (Particle Technology Series, v. 16).
- [110] SCHETTINO, M. A. *Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro*. Tese (Doutorado) — UFES, 2009.
- [111] SEATON, N. A. Book Review Characterization of porous solids III. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 65, n. 1, p. 106–106, 1996.
- [112] SCHETTINO, M. A. *Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 2004.
- [113] COELHO, C. et al. Practical aspects of Lee-Goldburg based CRAMPS techniques for high-resolution  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in solids: Implementation and applications. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 194, n. 2, p. 264–282, 2008.
- [114] HARRIS, R. K. et al. NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 11, 2001.
- [115] FUNG, B.; KHITRIN, A.; ERMOLAEV, K. An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 142, n. 1, p. 97–101, 2000.
- [116] MASSIOT, D. et al. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 40, n. 1, p. 70–76, 2002.
- [117] CAËR, G. L.; BUREAU, B.; MASSIOT, D. An extension of the Czjzek model for the distributions of electric field gradients in disordered solids and an application to NMR spectra of  $^{71}\text{Ga}$  in chalcogenide glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 6, p. 065402, 2010.

- [118] NEUVILLE, D. R.; CORMIER, L.; MASSIOT, D. Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, n. 24, p. 5071–5079, 2004.
- [119] SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [120] JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon*, v. 31, n. 7, p. 1185–1192, 1993.
- [121] BACCAR, R. et al. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 2, p. 457–464, 2010.
- [122] LAINE, J.; CALAFAT, A.; LABADY, M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon*, v. 27, n. 2, p. 191–195, 1989.
- [123] HONORATO, H. D. A. *Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico*. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, 2012.
- [124] FREITAS, J. C. et al. Magnetic Susceptibility Effects on  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Graphite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 20, n. 1-2, p. 61–73, 2001.
- [125] TOLES, C.; RIMMER, S.; HOWER, J. Production of activated carbons from a washington lignite using phosphoric acid activation. *Carbon*, v. 34, n. 11, p. 1419–1426, 1996.
- [126] FRANKLIN, R. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proceedings of the Royal Society*, 1951.

- [127] FREITAS, J. C. C. *Estudo de materiais carbonosos obtidos a partir da decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais*. Tese (Doutorado) — CBPF, 2000.
- [128] HAW, J. F.; MACIEL, G. E.; SCHROEDER, H. A. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society, v. 56, n. 8, p. 1323–1329, 1984.
- [129] SOLUM, M. et al. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, v. 33, n. 9, p. 1247–1254, 1995.
- [130] PANICH, A.; Yu Osipov, V.; TAKAI, K. Diamagnetism of carbon onions probed by NMR of adsorbed water. *Carbon*, v. 82, p. 610, 2015.
- [131] DUFOUR, A. et al. The Origin of Molecular Mobility During Biomass Pyrolysis as Revealed by In situ  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy. *ChemSusChem*, WILEY-VCH Verlag, v. 5, n. 7, p. 1258–1265, 2012.
- [132] JURKIEWICZ, A.; BRONNIMANN, C. E.; MACIEL, G. E.  $^1\text{H}$  CRAMPS n.m.r. study of the chemical functionality of Argonne Premium coals. *Fuel*, v. 73, n. 6, p. 823–827, 1994.
- [133] BARDET, M. et al. Investigation with  $^{13}\text{C}$  NMR, EPR and magnetic susceptibility measurements of char residues obtained by pyrolysis of biomass. *Fuel*, v. 86, n. 12-13, p. 1966–1976, 2007.
- [134] WASMUS, S. Characterization of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -equilibrated Nafion<sup>®</sup> 117 membranes using  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. *Solid State Ionics*, v. 80, n. 1-2, p. 87–92, 1995.
- [135] KOUMOULIS, D.; TAYLOR, R. E. Revisiting  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ :  $^1\text{H}$  MAS, CRAMPS, and Spin-Lattice Relaxation. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 119, n. 24, p. 13836–13840, 2015.

- [136] HULICOVA-JURCAKOVA, D. et al. Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance. *Carbon*, NIH Public Access, v. 47, n. 6, p. 1576–1584, 2009.
- [137] JAGTOYEN, M. et al. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. *Carbon*, v. 30, n. 7, p. 1089–1096, 1992.
- [138] IUGA, A. et al. Applications of Solid-State  $^{31}\text{P}$  NMR Spectroscopy. In: . [S.l.: s.n.], 2006. p. 145–189.
- [139] WANG, Y. et al. Degradation of black phosphorus: a real-time  $^{31}\text{P}$  NMR study. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 035025, 2016.
- [140] MIKNIS, F. P.; THOMAS, K. P. NMR Analysis of Polyphosphoric Acid-modified Bitumens. *Road Materials and Pavement Design*, Taylor & Francis Group, v. 9, n. 1, p. 59–72, 2008.
- [141] RISSKOV-SORENSEN, D.; NIELSEN, U. G.; SKOU, E. M. Solid state  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectroscopy and conductivity measurements on  $\text{NbOPO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  composite materials. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 219, p. 80–86, 2014.
- [142] GUFFY, J. C.; MILLER, G. R. Nuclear Magnetic Resonance Method for Analysis of Polyphosphoric Acids. *Analytical Chemistry*, American Chemical Society, v. 31, n. 11, p. 1895–1897, 1959.
- [143] HARTMANN, P. et al.  $^{31}\text{P}$  MAS and 2D exchange NMR of crystalline silicon phosphates. *Chemical Physics Letters*, v. 258, n. 1, p. 107–112, 1996.
- [144] MUDRAKOVSKII, I. et al. High-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR of silicon-phosphorous compounds containing six-coordinated silicon. *Chemical Physics Letters*, v. 120, n. 4, p. 424–426, 1985.
- [145] ZHANG, J. et al. Solid phosphoric acid catalyst for propene oligomerization: Effect of silicon phosphate composition. *Fuel Processing Technology*, v. 135, p. 2–5, 2015.

- [146] BOURBIGOT, S. et al. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*, v. 33, n. 3, p. 283–294, 1995.
- [147] VARGAS, J. E.; GUTIERREZ, L. G.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Preparation of activated carbons from seeds of *Mucuna mutisiana* by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, n. 2, p. 307–312, 2010.
- [148] PRAKASH-KUMAR, B. et al. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 922–929, 2006.
- [149] SILVA, W. d. S. e. *Obtenção de um carvão ativado de alta área produzido por ativação física com potencial aplicação na adsorção de tensoativos*. Vitória - ES, 2014.
- [150] GONTIJO, L. C. *Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco-da-baía*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 1996.
- [151] SILVA, W. d. S. e. *Síntese e Caracterização de Carvões Ativados Obtidos por Ativação Física*. Vitória - ES, 2011.
- [152] LOPES, T. R. et al. Solid state  $^{27}\text{Al}$  NMR and X-ray diffraction study of alumina-carbon composites. *Carbon*, v. 93, p. 751–761, 2015.
- [153] MACKENZIE, K. et al. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Thermochimica Acta*, v. 359, n. 1, p. 87–94, 2000.
- [154] LEE, M.-H. et al. Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina. *Chemical Physics Letters*, v. 265, n. 6, p. 673–676, 1997.
- [155] KUNATH-FANDREI, G. et al. Quantification of Aluminum Coordinations in Amorphous Aluminas by Combined Central and Satellite Transition Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 99, n. 41, p. 15138–15141, 1995.

- [156] SLADE, R. C. T. et al.  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates. Part 2.-Boehmite,  $\gamma\text{-AlOOH}$ . *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 5, p. 875–879, 1991.
- [157] VAN-STEEN, E.; CLAEYS, M.; CALLANAN, L. H. *Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials Part A : proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 25-30th April 2004*. [S.l.]: Elsevier, 2004. 1159 p.
- [158] KANZAKI, M.; XUE, X. Structural Characterization of Moganite-Type  $\text{AlPO}_4$  by NMR and Powder X-ray Diffraction. *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 11, p. 6164–6172, 2012.
- [159] MEINHOLD, R. H.; SLADE, R. C. T.; NEWMAN, R. H. High field MAS NMR, with simulations of the effects of disorder on lineshape, applied to thermal transformations of alumina hydrates. *Applied Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, v. 4, n. 1-2, p. 121–140, 1993.
- [160] O'DELL, L. et al. A  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  transition alumina phase. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 31, n. 4, p. 169–173, 2007.