

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Investigação de Materiais Carbonosos e  
Lignocelulósicos por Ressonância Magnética  
Nuclear de  $^{13}\text{C}$  no Estado Sólido**

**Daniel Fernandes Cipriano**

Vitória - ES

2019

DANIEL FERNANDES CIPRIANO

**Investigação de Materiais Carbonosos e  
Lignocelulósicos por Ressonância Magnética  
Nuclear de  $^{13}\text{C}$  no Estado Sólido**

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 título de Doutor em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

VITÓRIA - ES

2019

À minha esposa Vanessa e ao meu filho Enzo Miguel

## **Agradecimentos**

À Santíssima Trindade, por me sustentar com um amor eterno e me permitir chegar ao fim deste trabalho. Também agradeço à Santíssima Virgem Maria e ao meu Anjo de guarda por me ajudarem a trilhar esta caminhada e chegar até aqui.

À minha família, minha esposa Vanessa, meu filho Enzo Miguel, meus pais José e Rosilda, meus irmãos Henrique e Karolina, por serem uma presença amorosa em minha vida, e contribuírem de maneira fundamental para minha formação humana.

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, por todo tempo, confiança, paciência e enorme conhecimento dedicado ao meu desenvolvimento.

Ao Prof. Dr. Miguel Ângelo Schettino Jr. e ao Prof. Dr. Alfredo G. Cunha, pela confiança, apoio, e por grande contribuição no desenvolvimento de minha formação acadêmica.

Aos pesquisadores do CENPES, Dr.<sup>a</sup> Sonia Maria Cabral de Menezes e Dr. Luis Silvino Chinelatto Jr., pela enorme contribuição e apoio a este trabalho.

Aos colegas do LMC e LPT por toda contribuição para esta pesquisa e para minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Edson Passamani Caetano e aos colegas do LEMAG, Alisson e Anderson, pelas medidas magnéticas.

Ao Prof. Dr. Rik Brydson pelas amostras de carvão de resina fenólica.

À equipe técnica e administrativa do NCQP pelo apoio com espaço físico e suporte para funcionamento do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear.

As instituições de fomento CAPES, CNPQ e FAPES, e à PETROBRAS e FEST pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFES.

À Universidade Federal do Espírito Santo.

“Nada te perturbe, nada de amedronte, tudo passa.

Deus não muda.

A paciência tudo alcança.

Quem a Deus tem nada lhe falta.

Só Deus basta! ”

Santa Tereza de Jesus

## Publicações (período 2016-2019)

- “Potential and limitation of  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy to determine the lignin content of lignocellulosic feedstock”. Cipriano, Daniel F.; Chinelatto Jr, Luis S.; Nascimento, Sandra A.; Rezende, Camila A.; Menezes, Sonia M. C.; Freitas, Jair C. C. (*sob revisão em **Biomass & Bioenergy***).
- “Aplicação da RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido ao estudo dos teores de lignina e carboidratos em amostras de bagaço de cana submetidas a tratamento ácido”. Cipriano, Daniel F.; Gonçalves, Gustavo R.; Cunha, Alfredo G.; Schettino Jr., Miguel A.; Chinelatto Jr., Luis S.; Menezes, Sonia M. C.; Freitas, Jair C. C. (*sob revisão em **Revista Virtual de Química***).
- “NMR spectral parameters in graphene, graphite, and related materials: ab initio calculations and experimental results”. de Sousa, Fabio; Ambrozio, Alan; Souza, Everson; Cipriano, Daniel F.; Scopel, Wanderlá; Freitas, Jair C.C., **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 27707-27716, 2016.
- “Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance”. Vieira, Mariana A.; Gonçalves, Gustavo R.; Cipriano, Daniel F.; Schettino Jr., Miguel A.; Silva Filho, Eloi A.; Cunha, Alfredo G.; Emmerich, Francisco G.; Freitas, Jair C.C., **Carbon**, v. 98, p. 496-503, 2016.
- “One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors”. Caliman, Cristiano C.; Mesquita, Anderson F.; Cipriano, Daniel F.; Freitas, Jair C. C.; Cotta, Alexandre A. C.; Macedo, Waldemar A. A.; Porto, Arilza De O., **RSC Advances**, v. 8, p. 6136-6145, 2018.
- “Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells”. Amaral, Heliane R.; Cipriano, Daniel F.; Santos, Mayara S.; Schettino, Miguel A.; Ferreti, João V.T.; Meirelles, Carla S.; Pereira, Vanessa S.; Cunha, Alfredo G.; Emmerich, Francisco G.; Freitas, Jair C.C., **Carbohydrate Polymers**, v. 210, p. 127-134, 2019.
- “Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production”. Lopes, Thierry R.; Cipriano, Daniel F.; Gonçalves, Gustavo R.; Honorato, Hercílio A.; Schettino, Miguel A.; Cunha, Alfredo G.; Emmerich, Francisco G.; Freitas, Jair C.C., **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6016-6029, 2017.

- “Estudo através de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafiticos”. Vieira, Mariana; Frasson, Carolina; Costa, Tainara; Cipriano, Daniel F.; Schettino Jr., Miguel; Cunha, Alfredo G.; Freitas, Jair C. C., **Química Nova**, v. 40, p. 1164-1171, 2017.
- “Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy applied to the study of carbon blacks and carbon deposits obtained by plasma pyrolysis of natural gas”. Freitas, Jair C.C.; Cipriano, Daniel F.; Zucolotto, C. G.; Cunha, Alfredo G.; Emmerich, Francisco G. **Journal of Spectroscopy**, v. 2016, artigo 1543273, p. 1-6, 2016.
- “One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste”. Brito, Gilberto M.; Cipriano, Daniel F.; Schettino Jr., Miguel Â.; Cunha, Alfredo G.; Coelho, Edumar R. C.; Freitas, Jair C. C., **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, artigo 103113, p. 1-10, 2019.
- “The role played by the aging of aloe vera on its drag reduction properties in turbulent flows” Soares, Edson J.; Siqueira, Renato N.; Leal, Leandro M.; Barbosa, Kelvin C.O.; Cipriano, Daniel F.; Freitas, Jair C.C. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 265, p. 1-10, 2019.
- “ $\beta$ -Cyclodextrin inclusion complexes with essential oils: Obtention, characterization, antimicrobial activity and potential application for food preservative sachets”. Marques, Clara S.; Carvalho, Suzana G.; Bertoli, Larissa D.; Villanova, Janaína C. O.; Pinheiro, Patrícia F.; Dos Santos, Délia C. M.; Yoshida, Maria I.; De Freitas, Jair C. C.; Cipriano, Daniel F.; Bernardes, Patrícia C.; **Food Research International**, v. 119, p. 499-509, 2019.

## Resumo

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido foi utilizada para investigações a respeito de diferentes materiais de biomassa de cultivo brasileiro, bem como em estudos de propriedades estruturais de materiais carbonosos como carvões derivados de resinas fenólicas, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido. Para os materiais de biomassa, metodologias para quantificação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose em diferentes materiais de origem lignocelulósica foram avaliadas utilizando RMN de  $^{13}\text{C}$  com polarização cruzada (CP) e rotação em torno do ângulo mágico (MAS). Um estudo sobre a determinação do teor de lignina por meio da calibração do sinal característico de grupos metoxil presente nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foi feita para 41 amostras diferentes de materiais lignocelulósicos. Também foi desenvolvida uma metodologia para determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose, por meio da técnica de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes aplicada à análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de 11 materiais de biomassa e 18 misturas de celulose, lignina e xilose. Os resultados obtidos com as duas metodologias avaliadas mostraram razoável concordância com resultados obtidos por métodos químicos de quantificação. Na caracterização de materiais carbonosos, foram utilizados experimentos de pulso simples (SP) e CP para análises com MAS e experimentos de spin-eco para análises estáticas, a fim de se avaliar o efeito do tratamento térmico de carvões produzidos a partir de uma amostra precursora de resina fenólica. A partir dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS e SP/MAS foi possível avaliar a evolução da estrutura química desses carvões com o tratamento térmico e foi também conduzido um estudo sobre os processos de relaxação longitudinal nesses sistemas. Por meio de experimentos de spin-eco realizados com as amostras estáticas, foi possível avaliar o perfil de pó dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos carvões obtidos por tratamento térmico, sendo observado um crescimento da anisotropia do deslocamento químico com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Estudos similares foram também conduzidos em amostras de grafite, grafite moído, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido. Observou-se que o perfil dos espectros de pó obtidos para esses materiais foi influenciado pela susceptibilidade diamagnética e pelo alinhamento parcial das partículas de pó em relação ao campo magnético estático.

**Palavras-chave:** RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Biomassa lignocelulósica. Resolução multivariada de curvas. Materiais carbonosos.

## Abstract

Solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy was used in investigations of different biomass materials from Brazil, as well as in studies of the structural properties of carbon materials such as chars derived from phenolic resin, graphite oxide and reduced graphite oxide. In the case of the biomass materials, methods for determining the lignin, cellulose and hemicellulose contents of different lignocellulosic feedstocks were evaluated, using  $^{13}\text{C}$  NMR with cross polarization (CP) and magic angle spinning (MAS). The lignin contents were evaluated by means of the calibration of the intensity of the signal due to methoxyl groups present in the  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra of 41 different samples of lignocellulosic materials. A method for the determination of the lignin, cellulose and hemicellulose contents was also developed, using the technique of multivariate curve resolution with alternating least squares to analyze the  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra of 11 lignocellulosic biomass samples and 18 mixtures of cellulose, lignin and xylose. The results obtained with the use of these two methodologies were in reasonable agreement with the experimental results obtained by chemical quantification methods. Regarding the studies of carbon materials, the single pulse (SP) and CP methods were used in MAS experiments, whereas the spin-echo method was employed in experiments with static samples, in order to evaluate the effect of heat treatments on the structure of chars produced from a phenolic resin precursor. From the  $^{13}\text{C}$  CP/MAS and SP/MAS NMR spectra, it was possible to follow the evolution of the chemical structure of the chars as a function of the heat treatment temperature and to study the processes of spin-lattice relaxation in these systems. By means of spin-echo experiments performed with static samples, it was possible to analyze the  $^{13}\text{C}$  NMR powder patterns of the heat-treated chars and to observe the growth of the chemical shift anisotropy with the increase in the heat treatment temperature. Similar studies were also conducted with graphite, milled graphite, graphite oxide and reduced graphite oxide samples. The profile of the  $^{13}\text{C}$  NMR powder patterns observed for these materials was influenced by the diamagnetic susceptibility and the partial alignment of the particles with respect to the static magnetic field.

**Keywords:** Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR. Lignocellulosic biomass. Multivariate curve resolution. Carbon materials.

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Ilustração dos estados de spin nuclear para núcleos de spin 1/2. ....	8
Figura 2.2: Separação dos níveis de energia devida à aplicação de um campo magnético para núcleos de spin 1/2.....	10
Figura 2.3: Interações de spin nuclear. O tamanho dos círculos indica a magnitude de cada interação. Adaptado de [17]. ....	15
Figura 2.4: Representação do tensor de blindagem fixo no referencial molecular por meio de um elipsoide, em que os eixos do elipsoide coincidem com os eixos do tensor. Adaptado de [19].....	19
Figura 2.5: Influência de diferentes configurações de simetria no perfil da anisotropia do deslocamento químico. Adaptado de [19].....	23
Figura 2.6: Sequência de pulso de um experimento de CP com amplitude variada (rampa). Adaptado de [31] .....	34
Figura 2.7: Sequência de pulso de um experimento spin-eco. Adaptado de [27]	35
Figura 3.1: Cadeia linear de glicose que constitui a estrutura da celulose. Adaptado de [46].....	37
Figura 3.2: Estrutura química de diferentes açúcares que podem compor a hemicelulose. Adaptado de [47].....	37
Figura 3.3: Unidades fenólicas precursoras da lignina. Adaptado de [54] .....	38
Figura 3.4: Estrutura macromolecular da lignina, com predominância de unidades guaiacil. Adaptado [60].....	39
Figura 3.5: Estrutura cristalina do diamante (a) e do grafite hexagonal (b). As letras maiúsculas indicam a sequência de empilhamento dos planos e as letras minúsculas indicam as direções perpendicular “c” e paralela “a” aos planos de grafeno. Adaptado de [13].....	49

- Figura 3.6: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  de negro de fumo provenientes da pirólise em diferentes temperaturas de pneus descartados. Adaptado de [107]. 54
- Figura 3.7: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  simulados para os dois sítios de carbono quimicamente distintos C1 e C2 no grafite (empilhamento AB) e grafeno. Adaptado de [110]. 54
- Figura 3.8: (a) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de um elipsoide de grafite altamente orientado em que o eixo  $c$  foi orientado paralelamente ao campo externo. (b) Deslocamento químico dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  como função do ângulo entre o eixo  $c$  e o campo externo aplicado. Os pontos experimentais são ajustados por uma função coseno. Adaptado de [111]. 55
- Figura 4.1: Estrutura molecular da amostra comercial de xilana utilizada como padrão de hemicelulose. Adaptado de [127]. 63
- Figura 5.1: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS das amostras padrões de (a) lignina e (b) celulose, da (c) mistura de celulose:lignina 1:1 e de (d) uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar. As letras C, H e L indicam os sinais associados com celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Os principais sinais de carboidratos são indicados de acordo com a terminologia comumente utilizada para identificar os átomos de carbono na celulose. 69
- Figura 5.2: Curva de calibração que correlaciona a massa de lignina com a área do sinal associado aos grupos metoxil nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. 71
- Figura 5.3: Comparação entre os teores de lignina de vários materiais lignocelulósicos obtidos pelos métodos de RMN e de HA. A linha cheia indica a função identidade (FI). 72
- Figura 5.4: Comparação entre os teores de lignina de vários materiais lignocelulósicos obtidos utilizando os sinais aromáticos do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS e o método de HA. A linha cheia representa a função identidade (FI). 74

- Figura 5.5: Comparação entre os teores de lignina obtidos pelo método de RMN e o método de HA para amostras quimicamente tratadas. A linha cheia indica a função identidade (FI). .....77
- Figura 5.6: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS dos resíduos sólidos obtidos no fim do processamento de HA (indicados pelo sufixo HA) comparados com os espectros obtidos para as amostras sem tratamento (a) CPA2, (b) BC3 e (c) EB1. No caso da amostra EB1, o espectro obtido para um resíduo gerado após um tratamento mais longo (2 h a 120 °C) também é exibido. ....79
- Figura 5.7: Região de deslocamento químico de átomos de carbono aromático oxigenado dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de alguns dos materiais lignocelulósicos selecionados. A linha vermelha corresponde ao ajuste do espectro experimental em preto. ....82
- Figura 5.8: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratada quimicamente. ....84
- Figura 5.9: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da lignina obtido experimentalmente e calculado por MCR-ALS. À direita, curva de calibração utilizada na correção dos teores de lignina calculados por MCR-ALS.....87
- Figura 5.10: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da celulose obtido experimentalmente e calculado por MCR-ALS. À direita, curva de calibração utilizada na correção dos teores de celulose calculados por MCR-ALS. ....87
- Figura 5.11: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da xilose obtido experimentalmente e calculado por MCR-ALS. À direita, curva de calibração utilizada na correção dos teores de hemicelulose calculados por MCR-ALS. ....87
- Figura 5.12: Comparação dos teores de lignina experimental e calculado para as amostras de calibração e validação. ....89
- Figura 5.13: Comparação dos teores de celulose experimental e calculado para as amostras de calibração e validação. ....89

- Figura 5.14: Comparação do teor de hemicelulose experimental e calculado para as amostras de calibração e validação. ....89
- Figura 6.1: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtido para a amostra de resina fenólica tratada a 260 °C, juntamente com um modelo molecular típico para resinas fenólicas. Os asteriscos indicam bandas laterais. Modelo molecular adaptado de [116]. ....92
- Figura 6.2: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (a) SP/MAS e (b) CP/MAS para a amostra tratada a 600 °C, juntamente com uma ampliação na escala vertical para a faixa de 0 a 75 ppm. Na parte superior são apresentados curvas de variação da intensidade total dos sinais aromático (c) e alifático (d) obtidas por meio do experimento de VCT para a amostra tratada a 600 °C. A linha vermelha é o ajuste dos pontos experimentais, que em (c) foi obtido mantendo as constantes de tempo fixas. ....94
- Figura 6.3: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS registrados com diferentes tempos de contato em (a) e curvas de VCT para os três principais sinais observados (b-d), para a amostra tratada a 600 °C. ....95
- Figura 6.4: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS registrados para carvões de resina fenólica produzidos em diferentes TTTs. Os asteriscos indicam bandas laterais. ....97
- Figura 6.5: Dependência com a TTT do deslocamento químico (lado esquerdo) e da largura de linha (lado direito) do sinal detectado na região aromática dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS de carvões de resina fenólica. ....98
- Figura 6.6: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS obtidos com diferentes tempos de repetição (d1) para as amostras obtidas com (a) TTT = 800 °C e (b) TTT = 2500 °C. ....99
- Figura 6.7: Dependência temporal da magnetização nuclear em RMN de  $^{13}\text{C}$  durante os experimentos para determinação de  $T_1$ : (a) amostra pré-tratada a 260 °C (método de saturação-recuperação); (b) amostra termicamente tratada a 600 °C (método de inversão-recuperação); (c) amostra termicamente tratada a 2500 °C (método de saturação-recuperação). As linhas sólidas correspondem ao

ajuste dos pontos experimentais utilizando a função cuja equação está indicada. .....	100
Figura 6.8: Curvas de magnetização das amostra tratadas termicamente e do grafite.....	103
Figura 6.9: Ajuste da parte linear da curva de magnetização (região de campo maior que 9 kOe) obtida para o grafite.....	104
Figura 6.10: Dependência com a TTT do deslocamento químico isotrópico (lado esquerdo) e da suscetibilidade diamagnética (lado direito) do sinal detectado na região aromática dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ SP/MAS para as amostras de resina fenólica termicamente tratadas. ....	105
Figura 6.11: Perfil dos espectros de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ obtidos para as amostras de resina tratadas termicamente de 600 a 3000 °C. As linhas em vermelho representam ajustes obtidos com o modelo CSA. ....	106
Figura 6.12: Intervalo de deslocamento químico $\Omega$ (à esquerda) e suscetibilidade diamagnética $\chi$ (à direita) como função da TTT.....	108
Figura 6.13: Espectro de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ do grafite policristalino obtido com um <i>offset</i> da frequência em - 307 ppm. As linhas em vermelho representam o ajuste do modelo CSA.....	109
Figura 6.14: Espectros de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ do grafite policristalino e do carvão de resina tratado a 3000 °C, obtido para dois valores de <i>offset</i> na frequência. .	109
Figura 6.15: Espectros de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ de grafite policristalino obtido em diferentes condições experimentais.....	111
Figura 6.16: Comparação dos valores de $\Omega$ e $\delta_{iso}$ obtidos para diferentes condições experimentais de medida dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ . ....	112
Figura 6.17: Espectros de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ de grafite e grafites moídos em diferentes tempos. ....	114
Figura 6.18: Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ SP/MAS de amostras de OG e OGr. ...	115

Figura 6.19: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras OG e OGr e para a amostra de OGr em forma de cilindro, com *offset* em 91 ppm. A linha em vermelho representa um ajuste para a linha experimental em preto. As linhas em azul representam a contribuição de carbonos  $sp^2$ , a linha laranja a contribuição de grupos C-OH, a linha verde a contribuição de grupos C-O-C e a linha roxa a contribuição de carbonos  $sp^2$  ligados a átomos de oxigênio..... 117

Figura 6.20: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as folhas de OG alinhadas paralela e perpendicularmente ao campo estático (*offset* em 91 ppm)..... 120

Figura 6.21: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as folhas de OGr alinhadas paralela e perpendicularmente ao campo estático (*offset* em 91 ppm)..... 120

## Listas de Tabelas

Tabela 1: Previsão do modelo de camadas para o spin nuclear. Adaptado de [16]. .....	7
Tabela 2: Assinalamento dos deslocamentos químicos reportados na literatura para os carbonos aromáticos 3, 4, e 5 das três unidades precursoras da lignina: p-hidroxifenil (H), siringil (S) e guaiacil (G).....	42
Tabela 3: Teor de lignina determinado pelos métodos de RMN e de HA para materiais lignocelulósicos <i>in natura</i> , juntamente com os valores da razão $r_{SG}$ obtidos por RMN de $^{13}C$ no estado sólido.....	70
Tabela 4: Teor de lignina determinado pelos métodos de RMN e de HA para materiais de biomassa quimicamente tratados, juntamente com valores da razão $r_{SG}$ obtidos por RMN de $^{13}C$ CP/MAS.....	76
Tabela 5: Razão $r_{SG}$ obtida por RMN de $^{13}C$ SP/MAS e CP/MAS para dois dos materiais lignocelulósicos estudados neste trabalho e para a amostra padrão de lignina.....	81
Tabela 6: Amostras utilizadas para calibração do procedimento MCR-ALS.....	86
Tabela 7: Amostras utilizadas para validação do procedimento MCR-ALS.....	86
Tabela 8: Comparação dos teores de lignina experimental e calculado por MCR. A incerteza nos teores experimentais é proveniente das análises químicas realizadas para os materiais de biomassa. Para as misturas apresentam-se os teores nominais.....	90
Tabela 9: Comparação dos teores de celulose experimental e calculado por MCR. A incerteza nos teores experimentais é proveniente das análises químicas realizadas para os materiais de biomassa. Para as misturas apresentam-se os teores nominais.....	90
Tabela 10: Comparação dos teores de hemicelulose experimental e calculado por MCR. A incerteza nos teores experimentais é proveniente das análises químicas	

realizadas para os materiais de biomassa. Para as misturas apresentam-se os teores nominais.....91

Tabela 11: Suscetibilidade diamagnética medida para as amostras de carvão de resina fenólica obtidos em diferentes temperaturas e para o grafite..... 104

Tabela 12: Parâmetros obtidos do ajuste do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra OG juntamente com resultados da literatura para alguns grupos funcionais oxigenados..... 118

## Lista de Abreviaturas

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

MCR-ALS – Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes

HA – Hidrólise Ácida

MAS – Rotação em torno do Ângulo Mágico

CP – Polarização Cruzada

SP – Pulso Simples

SEP – Sistema de Eixos Principais

CSA – Anisotropia do Deslocamento Químico

DEC – Desacoplamento de alta potência

FID – Decaimento Livre de Indução

VCT – Variação do Tempo de Contato

DRX – Difração de Raios-X

EELS – Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica

TTT – Temperatura de Tratamento Térmico

TTTs – Temperaturas de Tratamento Térmico

OMC – Carbono Mesoporoso Ordenado

OG – Óxido de Grafite

OGr – Óxido de Grafite Reduzido

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

## Sumário

1. Introdução .....	1
1.1 Objetivo geral.....	4
1.1.1 Objetivos específicos:.....	4
2. Bases físicas de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido.....	6
2.1 O spin nuclear e a interação Zeeman.....	6
2.2 O experimento de RMN .....	11
2.3 Interações internas de spin nuclear .....	14
2.3.1 Interação de deslocamento químico.....	16
2.3.2 Interação de acoplamento dipolar .....	23
2.3.3 Interação paramagnética.....	25
2.4 A relaxação do sinal de RMN .....	26
2.5 Técnicas de alta resolução para RMN de sólidos.....	29
2.5.1 Rotação em torno do ângulo mágico.....	30
2.5.2 Desacoplamento dipolar heteronuclear de alta potência.....	30
2.5.3 Polarização Cruzada .....	31
2.5.4 Ecos de spin.....	34
3. RMN de $^{13}\text{C}$ aplicada ao estudo de materiais carbonosos e lignocelulósicos.....	36
3.1 Os materiais lignocelulósicos.....	36
3.1 Caracterização de materiais lignocelulósicos por RMN de $^{13}\text{C}$ .....	40

3.2	Deslocamento químico de grupos aromáticos da lignina.....	41
3.3	A resolução multivariada de curvas por mínimos quadrados alternantes.....	44
3.4	Aplicação de MCR-ALS em espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS de biomassa lignocelulósica.....	46
3.5	Materiais carbonosos e o processo de carbonização.....	48
3.6	A caracterização de materiais carbonosos.....	50
4	Materiais e Métodos.....	59
4.1	Determinação do teor de lignina por deconvolução espectral.....	59
4.1.1	Materiais utilizados.....	59
4.1.2	Determinação do teor de lignina por via úmida.....	60
4.1.3	Análises de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido.....	60
4.1.4	Determinação do teor de lignina por RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido.....	61
4.2	Determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose por MCR-ALS.....	62
4.2.1	Materiais.....	62
4.2.2	Análise multivariada dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS.....	63
4.3	Caracterização de materiais carbonosos.....	64
4.3.1	Materiais.....	64
4.3.2	Análises magnéticas.....	65
4.3.3	Análises de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido.....	65
5	Caracterização de materiais lignocelulósicos por RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS.....	68
5.1	Determinação do teor de lignina por deconvolução dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS.....	68

5.1.1	Caracterização de materiais de biomassa in natura.....	68
5.1.2	Caracterização de materiais tratados quimicamente.....	75
5.1.3	Caracterização dos resíduos gerados no método de HA .....	77
5.1.4	Avaliação da composição fenólica da lignina .....	80
5.2	Determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose por resolução multivariada de curvas (MCR).....	83
6	Estudo de materiais carbonosos por RMN de <sup>13</sup> C.....	92
6.1	RMN de <sup>13</sup> C CP/MAS de resinas fenólicas termicamente tratada .....	92
6.2	RMN de <sup>13</sup> C SP/MAS de carvões de resina fenólica .....	94
6.3	Análise da relaxação spin-rede de resinas fenólicas termicamente tratadas..	98
6.4	Avaliação da suscetibilidade diamagnética.....	102
6.5	Espectros de pó de RMN de <sup>13</sup> C de carvões de resina fenólica .....	105
6.6	Espectros de pó de amostras de grafite policristalino.....	110
6.6.1	Efeito do alinhamento parcial de planos tipo grafeno .....	110
6.6.2	Espectro de pó de RMN de <sup>13</sup> C de amostras de grafite moído.....	113
6.7	RMN de <sup>13</sup> C de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.....	114
7	Conclusões .....	121
8	Referências Bibliográficas.....	126
Anexo I	.....	138
Anexo II	.....	139
Anexo III	.....	141
Anexo IV	.....	143

Anexo V.....147

Anexo VI.....150

## 1. Introdução

Ao longo dos últimos 40 anos observou-se o desenvolvimento de técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) que foram fundamentais para o aprimoramento das análises de materiais sólidos. Com isso, diferentes tipos de materiais passaram a ser largamente estudados e diversas aplicações para RMN no estado sólido foram observadas nas mais diversas áreas de ciências, engenharia, medicina, farmacologia, entre outras, sendo a RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{31}\text{P}$  importantes técnicas na caracterização de materiais de natureza orgânica, principalmente no caso de materiais que são de difícil solubilidade para análise de RMN em solução [1,2].

Por meio da espectroscopia de RMN no estado sólido é possível obter informações em nível molecular sobre o ambiente local em que se encontra o núcleo observado, de maneira que o ambiente químico pode ser caracterizado e informações sobre a dinâmica molecular e a estrutura cristalina também podem ser obtidas, além do fato de a intensidade do sinal obtido em um experimento de RMN ser proporcional ao número de spins excitados no experimento, o que abre a possibilidade para que informações quantitativas também sejam investigadas [3].

Por essa razão, a RMN no estado sólido tem sido utilizada como importante ferramenta na caracterização de diversos materiais, sendo a RMN de  $^{13}\text{C}$  uma técnica de grande aplicação no estudo de materiais carbonosos e lignocelulósicos, dois grupos de materiais ricos em carbono em sua composição [4]. Dentro desse contexto, este trabalho apresenta aplicações da espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para a caracterização de materiais desse tipo, tratando de problemas específicos associados à caracterização desses sistemas que têm o carbono como um dos seus principais constituintes.

Em um contexto de demanda global por materiais e energia sustentáveis, a busca por matéria prima renovável, tanto para produção de energia como de novos materiais, tem voltado o olhar de pesquisadores e investidores para a biomassa lignocelulósica, uma vez que seus principais constituintes são polímeros com diversas possibilidades de aplicação, como a produção de bioetanol (proveniente da fermentação da celulose)

e também a síntese de biomateriais, produzidos a partir da celulose ou da lignina [5–7].

Os materiais lignocelulósicos, também conhecidos como biomassa lignocelulósica, são a matéria prima vegetal gerada no planeta, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que são os três principais constituintes da parede celular das plantas, e são encontrados principalmente no caule, galhos e folhas de árvores e outras espécies vegetais. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  desse tipo de material apresentam um perfil bem característico, com sinais associados aos diferentes ambientes químicos presentes nas moléculas dos componentes lignocelulósicos [8,9].

Já os materiais carbonosos, altamente ricos em carbono, mas também contendo elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, e enxofre, são materiais com um vasto potencial de aplicação em diversas áreas da ciência, tais como eletrônica, construção, vestuário, medicina, entre outras [10–12]. Esses materiais podem ter origem natural, como a turfa e o carvão mineral, ou podem ser produzidos a partir de tratamentos térmicos de uma matéria prima rica em carbono. Assim, o tratamento térmico de materiais lignocelulósicos, por exemplo, dá origem a um carvão vegetal ou biocarvão, como tem sido comumente chamado, bem como o tratamento térmico de resinas fenólicas dá origem a um carvão desse material.

Os materiais carbonosos podem alcançar uma estrutura cristalina de longo alcance quando tratados a uma alta temperatura de tratamento térmico (TTT). A estrutura cristalina do grafite é alcançada somente para materiais grafitizáveis tratados a 3000 °C (em atmosfera inerte), em condições de pressão atmosférica. Todavia, um carvão (com estrutura química localmente similar em nível atômico à encontrada no grafite) já pode ser obtido a partir de tratamentos a temperaturas bem mais baixas, a partir de cerca de 400 °C [13,14].

A utilização de RMN de  $^{13}\text{C}$  de alta resolução no estado sólido para caracterização de materiais de biomassa lignocelulósica e materiais carbonosos permitiu a obtenção de informações de grande interesse sobre esses materiais, sendo uma ferramenta importante na caracterização e monitoramento de mudanças na composição e estrutura decorrente de diferentes processos de tratamento empregado. Por este motivo, a RMN de  $^{13}\text{C}$  foi utilizada neste trabalho na avaliação do teor dos principais

componentes de materiais lignocelulósicos e de mudanças na composição e estrutura de materiais carbonosos submetidos a tratamento térmico.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: Com o objetivo de fundamentar os princípios básicos dos experimentos de RMN realizados neste trabalho, no Capítulo 2 é feita uma revisão de conceitos de RMN de sólidos e no Capítulo 3 uma revisão sobre as características gerais dos materiais estudados, bem como sobre avanços alcançados na caracterização desses materiais por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. No Capítulo 4 são apresentados os materiais e a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados da aplicação de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para a caracterização de materiais lignocelulósicos. Inicialmente são apresentados resultados de validação de uma metodologia de aplicação prática na quantificação do teor de lignina em materiais de biomassa e em seguida é apresentado uma abordagem investigativa utilizando resolução multivariada de curvas por mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS), a fim de se avaliar a possibilidade de quantificação individual dos três principais componentes lignocelulósicos utilizando RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS juntamente com MCR-ALS.

Os resultados obtidos com a investigação da estrutura de materiais carbonosos por RMN de  $^{13}\text{C}$  são apresentados no Capítulo 6, onde são conduzidas análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  para amostras de carvões de resina fenólica tratadas termicamente. Os resultados obtidos são correlacionados com o crescimento da suscetibilidade diamagnética associado ao tratamento térmico empregado. O perfil de pó de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de amostras de grafite moído, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido também são avaliados, a fim de se investigar as modificações no perfil dos espectros de pó relacionadas à elevada suscetibilidade diamagnética desses materiais e ao alinhamento parcial das partículas na presença do alto campo magnético estático.

## 1.1 Objetivo geral

Avaliar resultados obtidos em análises quantitativas dos teores de lignina, celulose e hemicelulose em diferentes materiais de biomassa, por meio da deconvolução ou da resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.

Avaliar o efeito do tratamento térmico de amostras de carvões de resina fenólica, por meio de diferentes técnicas de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido e comparar os resultados obtidos em análises estáticas para diferentes materiais do tipo grafite.

### 1.1.1 Objetivos específicos:

- Avaliar a aplicabilidade de uma metodologia de deconvolução de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de materiais de biomassa lignocelulósica e calibração da intensidade do sinal associado a grupos metoxil, para determinação do teor de lignina em um número diversificado de amostras de materiais lignocelulósicos.
- Investigar possíveis diferenças na composição da lignina proveniente de diferentes materiais lignocelulósicos, por meio da análise dos sinais associados a átomos de carbono aromático oxigenados presente nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.
- Avaliar as limitações na metodologia de hidrólise ácida normalmente utilizada para determinação do teor de lignina em materiais de biomassa.
- Utilizar resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes para quantificar os teores de lignina, celulose e hemicelulose de diferentes materiais de biomassa lignocelulósica, a partir dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.
- Determinar a fração de átomos de carbono  $sp^2/sp^3$  para amostras de carvão de resina fenólica produzidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico (TTTs).
- Avaliar qualitativamente os efeitos do tratamento térmico empregado por meio da análise dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS e SP/MAS.

- Determinar o valor de  $T_1$  para amostras obtidas em diferentes TTTs, correlacionando os resultados com os efeitos do tratamento empregado.
- Obter espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as amostras de carvão de resina fenólica produzidas em diferentes TTTs e avaliar os efeitos do tratamento térmico nos parâmetros espectrais obtidos.
- Comparar resultados obtidos a partir da análise dos espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  de carvões de resina fenólica com resultados obtidos para amostras de grafite policristalino, grafites moídos, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.
- Investigar possíveis efeitos associados a suscetibilidade diamagnética e ao alinhamento parcial de partículas em amostras em pó nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais carbonosos.

## 2. Bases físicas de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido.

### 2.1 O spin nuclear e a interação Zeeman

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma ferramenta muito útil na caracterização de diversos materiais, pois permite investigar o ambiente molecular local em que os núcleos de interesse se encontram, sendo necessário somente (em condições experimentais ideais) que o spin nuclear do núcleo em questão seja diferente de zero [3].

Sabe-se, a partir da mecânica quântica, que partículas como elétrons, prótons e nêutrons possuem uma propriedade intrínseca conhecida como spin ou momento angular de spin [15]. Especificamente para os núcleos, a combinação dos efeitos de momento angular orbital e de spin dos prótons e nêutrons dá origem ao momento angular de spin nuclear  $\vec{I}$ , também denominado como spin nuclear, definido na Equação (2.1). Como pode ser observado, o spin nuclear é a soma das contribuições dos momentos angulares orbital  $\vec{l}$  e de spin  $\vec{s}$  dos prótons e nêutrons presentes no núcleo, sendo  $A$  o número de massa do núcleo em questão [16].

$$\vec{I} = \sum_{k=1}^A (\vec{l}_k + \vec{s}_k). \quad (2.1)$$

Dependendo da distribuição de prótons e nêutrons em camadas de energia no interior do núcleo, devido a um potencial nuclear decorrente da força nuclear forte, o spin nuclear será o resultado líquido associado ao número de prótons e nêutrons desemparelhados presentes na camada mais energética. Dessa forma, por um raciocínio simples sintetizado na Tabela 1, é possível dizer se um determinado núcleo possui spin nuclear nulo, inteiro ou semi-inteiro. Desses três casos citados, vale ressaltar o fato de que para spin nulo não ocorre RMN, e para spin maior que meio há uma interação com campos elétricos conhecida como interação quadrupolar que, devido a sua magnitude, é a principal responsável pelo alargamento e formas de linha espectrais obtidas para núcleos dessa natureza. Neste trabalho, no entanto, esta interação não será mais discutida, uma vez que para os núcleos de  $^{13}\text{C}$ , cujo spin é  $1/2$ , a interação quadrupolar é inexistente [17].

0

Tabela 1: Previsão do modelo de camadas para o spin nuclear. Adaptado de [16].

Nº de Prótons	Nº de Nêutrons	Spin Nuclear
Par	Par	Nulo
Ímpar	Par	Semi-inteiro
Par	Ímpar	Semi-inteiro
Ímpar	Ímpar	Inteiro

Como pode ser observado na Tabela 1, se o número de massa for par, com número de prótons e nêutrons par, todos os momentos angulares totais dos núcleons (prótons ou nêutrons) estarão acoplados em pares paralelo e antiparalelo, de maneira que a soma líquida total será zero. Se o número de massa for ímpar, haverá um único núcleon desemparelhado e o número quântico de spin nuclear será semi-inteiro. Se o número de massa for par, com número de prótons e nêutrons ímpar, o spin nuclear será inteiro [16].

Da mecânica quântica, sabe-se que o momento angular é quantizado e o operador  $\hat{I}^2$ , que determina o módulo quadrado de  $\vec{I}$ , bem como o operador  $\hat{I}_z$ , que determina a componente  $I_z$ , ao atuar sobre uma função de onda  $\psi_{Im}$ , que descreve o estado de spin nuclear, tem seus autovalores definidos nas Equações (2.2) e (2.3), onde  $I$  (número quântico de spin) e  $m$  (número quântico associado a componente z) são os números quânticos que determinam as autofunções dos respectivos operadores [18].

$$\hat{I}^2\psi_{Im} = I(I + 1)\hbar^2\psi_{Im}. \quad (2.2)$$

$$\hat{I}_z\psi_{Im} = m\hbar\psi_{Im}, \text{ com } m = -I, -I + 1, \dots, +I. \quad (2.3)$$

Como pode ser observado das Equações (2.2) e (2.3), para um dado núcleo com número quântico de spin  $I$ , há  $2I + 1$  possíveis estados de spin nuclear degenerados descritos por  $2I + 1$  funções de onda de spin  $\psi_{Im}$  associadas a cada estado. Para o caso do núcleo de  $^{13}\text{C}$  que possui  $I = 1/2$ , por exemplo, há dois estados de spin nuclear degenerados  $\alpha$  ( $m = 1/2$ ) e  $\beta$  ( $m = -1/2$ ) em que os autovalores dos operadores apresentados nas Equações (2.2) e (2.3) são  $3\hbar^2/4$  e  $\pm\hbar/2$ , respectivamente [19].

A Figura 2.1 ilustra por meio de notação vetorial esses dois possíveis estados de spin nuclear para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ , considerando as magnitudes  $|\vec{I}| = \sqrt{3}\hbar/2$  e  $I_z = \pm \hbar/2$ , e evidenciando o fato de que a componente  $I_z$  pode assumir direções paralela ou antiparalela ao eixo z.

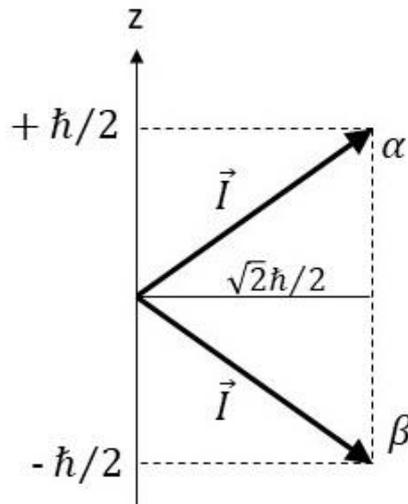


Figura 2.1: Ilustração dos estados de spin nuclear para núcleos de spin 1/2.

Da teoria eletromagnética, sabe-se que partículas carregadas descrevendo um movimento circular apresentam um momento de dipolo magnético paralelo ao respectivo momento angular [20]. Um resultado semelhante pode ser considerado para o núcleo atômico no estado fundamental, para o qual pode-se associar ao momento angular de spin  $\vec{I}_i$  de um dado núcleo  $i$ , um momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}_i$  como expresso pela Equação (2.4), onde  $\gamma$  é denominado de constante giromagnética, que apresenta um valor diferente para cada núcleo e tende a ser cada vez menor com o aumento do número de massa do átomo a que o núcleo pertence [21].

$$\vec{\mu}_i = \gamma \vec{I}_i. \quad (2.4)$$

Devido à existência desses momentos de dipolo magnético associados aos núcleos individuais, é possível que os  $2I + 1$  estados de spin nuclear degenerados assumam diferentes níveis de energia (a degenerescência seja quebrada) por meio da interação com um campo magnético estático aplicado. Essa interação ficou conhecida como

Efeito Zeeman, por ter sido verificada experimentalmente, no caso de átomos, por Pieter Zeeman (1865 – 1943) e publicada em seu trabalho intitulado “*The Effect of Magnetisation on the Nature of Light Emitted by a Substance*” publicado em 1897 e que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1902 juntamente com Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928), que fez a previsão teórica do efeito [22,23].

O hamiltoniano da interação Zeeman,  $\hat{H}_z$ , pode ser apresentado como na Equação (2.5), onde  $\hat{\mu}$  é o operador momento de dipolo magnético nuclear e  $\vec{B}_0$  é o campo magnético estático aplicado [19].

$$\hat{H}_z = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_0. \quad (2.5)$$

Uma vez que em experimentos de RMN o campo  $\vec{B}_0$  é aplicado ao longo da direção z, então, a partir das Equações (2.4) e (2.5) podemos escrever:

$$\hat{H}_z = -\gamma \hat{I}_z B_0. \quad (2.6)$$

De maneira que ao resolver a equação de autovalores  $\hat{H}_z \psi_{I,m} = E_{I,m} \psi_{I,m}$ , onde  $E_{I,m}$  são os autovalores de energia associados aos autoestados  $\psi_{I,m}$ , obtemos que:

$$E_{I,m} = -m\gamma\hbar B_0. \quad (2.7)$$

No caso de núcleos de spin 1/2, como é o caso do  $^{13}\text{C}$ , teremos dois níveis de energia como ilustrado na Figura 2.2, onde pode ser observado que a diferença de energia entre os dois estados  $\alpha$  e  $\beta$  é:

$$\Delta E_{\alpha\beta} = \gamma\hbar B_0. \quad (2.8)$$

Ao se analisar uma amostra real é importante considerar que existem vários núcleos do mesmo tipo, de forma que a magnetização total do sistema ( $\vec{M}$ ), deve ser obtida pela soma das contribuições individuais de cada spin para o respectivo momento de dipolo magnético, como indicado na Equação (2.9).

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (2.9)$$

E analogamente à Equação (2.4), é possível escrever  $\vec{M} = \gamma \vec{J}$ , em que  $\vec{J}$  é o momento angular de spin nuclear total.

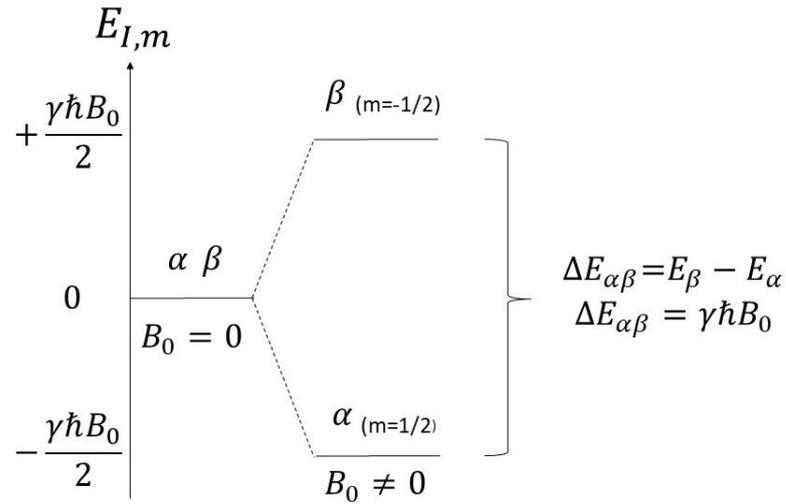


Figura 2.2: Separação dos níveis de energia devida à aplicação de um campo magnético para núcleos de spin  $1/2$ .

Ao se colocar um conjunto de núcleos de interesse em uma região com um campo magnético uniforme  $\vec{B}_0$ , um torque,  $\vec{T} = \vec{M} \times \vec{B}_0$ , é exercido sobre os momentos de dipolo magnético, de forma que ao se tomar  $\vec{T} = \frac{d\vec{J}}{dt}$ , é possível concluir que:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0. \quad (2.10)$$

A Equação (2.10) descreve o movimento de precessão de  $\vec{M}$  em torno de  $\vec{B}_0$ . Considerando que o campo  $\vec{B}_0$  é aplicado ao longo do eixo  $z$ , é possível escrever as Equações (2.11) a (2.14), que indicam que enquanto a componente  $z$  da magnetização permanece constante e alinhada a direção do campo aplicado, as componentes  $x$  e  $y$ , oscilam descrevendo um típico movimento harmônico simples com  $M_x(t) = M_0 \cos \omega_0 t$  e  $M_y(t) = M_0 \sin \omega_0 t$ , onde  $\omega_0$ , definida na Equação (2.14), é a frequência com que a magnetização gira em torno de  $z$  e é conhecida como frequência de precessão de Larmor.

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y. \quad (2.11)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x. \quad (2.12)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0. \quad (2.13)$$

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{B}_0. \quad (2.14)$$

Comparando as Equações (2.8) e (2.14) é possível perceber que a diferença de energia entre dois estados de spin nuclear é proporcional a frequência de precessão de Larmor, de forma que uma onda eletromagnética incidente com frequência igual a frequência de Larmor é capaz de provocar transições de estado de spin nuclear nos núcleos de interesse, o que significa dizer que a componente magnética da onda incidente entra em ressonância com a magnetização nuclear oscilante [17].

Com base nesse princípio, os experimentos de RMN atualmente ocorrem por meio da aplicação de um pulso de radiofrequência, com frequência próxima a  $\omega_0$ , como será discutido na próxima seção. Contudo vale ainda ressaltar que a magnetização líquida obtida ao longo da direção do campo externo aplicado provém da pequena diferença entre o número de spins que se encontram nos estados  $\alpha$  e  $\beta$ . Essa diferença de populações entre estados de spin nuclear está relacionada com a distribuição de Boltzmann da qual pode-se mostrar que a magnetização é diretamente proporcional ao número de spins ( $N$ ), à intensidade do campo aplicado ( $B_0$ ) e ao fator giromagnético ( $\gamma$ ), e inversamente proporcional à temperatura ( $T$ ), como indicado na Equação (2.15), onde  $k$  é a constante de Boltzmann. Isso mostra que quanto maior for a energia térmica do material analisado, mais intensas serão as trocas entre estados de spin nuclear e menor será a diferença de populações, levando a uma redução na magnetização líquida [18].

$$M_0 = \frac{N\gamma^2 B_0 \hbar^2 I(I+1)}{3kT}. \quad (2.15)$$

## 2.2 O experimento de RMN

Após inserir o material de interesse na presença de um campo estático  $\vec{B}_0$ , para que ocorra o experimento de RMN, é necessário, como já adiantado no parágrafo anterior, a aplicação de um pulso de radiofrequência (RF) com frequência de oscilação  $\omega_{RF}$  próxima à frequência de precessão de Larmor dos spins na presença deste campo

aplicado [17]. Uma forma mais fácil de visualizar o efeito da aplicação deste pulso de RF é observar o que ocorre do ponto de vista de um referencial que gira em torno de  $z$  com a mesma frequência do pulso aplicado. Considerando que  $\vec{M}$  descreve um movimento de precessão em torno do eixo de  $\vec{B}_0$  no referencial do laboratório, tomando a derivada temporal de  $\vec{M}$  do ponto de vista do referencial do laboratório e generalizando para o caso em que os vetores unitários ortogonais,  $\hat{i}, \hat{j}$  e  $\hat{k}$ , podem girar com uma frequência  $\vec{\omega}_{Gir}$ , temos:

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} = \frac{dM_x}{dt} \hat{i} + \frac{dM_y}{dt} \hat{j} + \frac{dM_z}{dt} \hat{k} + M_x \frac{d\hat{i}}{dt} + M_y \frac{d\hat{j}}{dt} + M_z \frac{d\hat{k}}{dt}. \quad (2.16)$$

Do ponto de vista de um referencial que gira com a mesma frequência da magnetização, temos que:

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Gir} = \frac{dM_x}{dt} \hat{i} + \frac{dM_y}{dt} \hat{j} + \frac{dM_z}{dt} \hat{k}. \quad (2.17)$$

Considerando que  $\frac{d\hat{i}}{dt} = \vec{\omega}_{Gir} \times \hat{i}$ , onde temos que  $\vec{\omega}_{Gir}$  é a frequência de giro do referencial, e substituindo (2.17) em (2.16), temos:

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Lab} = \left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Gir} + \vec{\omega}_{Gir} \times \vec{M}. \quad (2.18)$$

Substituindo a Equação (2.10) na (2.18) e reorganizando, temos:

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Gir} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 + \vec{M} \times \vec{\omega}_{Gir}. \quad (2.19)$$

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right]_{Gir} = \gamma \vec{M} \times \left( \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_{Gir}}{\gamma} \right). \quad (2.20)$$

Comparando as Equações (2.10) e (2.20) é possível observar que no referencial girante o efeito do campo sobre a magnetização poderá ser nulo se  $\vec{\omega}_{Gir} = \vec{\omega}_0$ , de maneira que pode-se dizer que o campo efetivo neste referencial será nulo.

Se um campo oscilante circularmente polarizado  $\vec{B}_1$ , com frequência  $\vec{\omega}_{RF} = \vec{\omega}_{Gir}$  é aplicado perpendicularmente a  $\vec{B}_0$ , temos que no referencial girante o campo efetivo pode ser escrito como na Equação (2.21) [18].

$$\vec{B}_{efetivo} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_{Gir}}{\gamma} + \vec{B}_1. \quad (2.21)$$

Ao se assumir a frequência de rotação do referencial girante como a frequência de Larmor, temos que  $\vec{\omega}_{Gir} = -\gamma\vec{B}_0$ , e  $\vec{B}_{efetivo} = \vec{B}_1$ . Com isso pode-se afirmar que no referencial girante a magnetização não é vista girando em torno de  $z$ , logo o efeito de  $\vec{B}_0$  é anulado do ponto de vista deste referencial. Já a componente magnética da RF aplicada,  $\vec{B}_1(t)$ , é vista como um campo estático. Ambas as afirmações anteriores são verdadeiras, desde que a radiofrequência aplicada esteja em ressonância com o sistema de spins nucleares. Satisfeita esta condição, no referencial girante, a magnetização é vista descrevendo um movimento de precessão em torno de  $\vec{B}_1$ , de forma análoga ao discutido anteriormente para  $\vec{B}_0$ , uma vez que deste referencial,  $\vec{B}_1$  atua como um campo estático. Do ponto de vista do referencial do laboratório a magnetização irá efetuar um movimento de nutação que consiste na composição dos movimentos provocados pelos dois campos aplicados. A frequência de nutação deste movimento será  $\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1$  [18,19].

É importante mencionar que no experimento de RMN, o pulso de RF aplicado não satisfará necessariamente a condição de ressonância para toda a janela espectral avaliada. O que se observa para os casos em que o pulso se encontra fora de ressonância é o surgimento de um campo efetivo com uma componente no plano  $xy$  que é o campo  $\vec{B}_1$  e com uma componente em  $z$  igual a  $B_0(1 - \omega_{RF}/\omega_0)$  [19].

Em um experimento de RMN, o procedimento seguinte à aplicação do campo  $\vec{B}_0$  (omitindo aqui questões experimentais associadas à sintonia e rotação da amostra) é aplicar um pulso de RF durante um tempo  $t$  a fim de se provocar uma mudança no eixo de orientação da magnetização por um ângulo  $\theta = \gamma B_1 t$ , onde  $\theta$  é conhecido como ângulo de nutação. Um ângulo de nutação de  $90^\circ$ , por exemplo, faz com que a magnetização inicialmente ao longo da direção  $z$ , passe para as direção  $-y$  ( $\gamma < 0$ ) ou  $+y$  ( $\gamma > 0$ ), no caso de um pulso aplicado com a componente magnética ao longo da direção  $x$  do sistema girante de coordenadas [17].

É importante mencionar que um pulso de RF aplicado durante um intervalo de tempo  $t$  é capaz de excitar uma janela de frequências em torno de  $\omega_0$  com uma distribuição de frequências obtida aproximadamente pela transformada de Fourier da função que

descreve a forma do pulso aplicado e por esse motivo a escolha da forma e da duração do pulso têm grande relevância para excitação dos spins em experimentos de RMN. Para a obtenção de um pulso retangular, por exemplo, é necessária a adição de várias ondas com diferentes frequências a fim de se produzir uma onda com amplitude zero fora do intervalo de aplicação do pulso e com a frequência desejada durante esse intervalo. Ao se aplicar um pulso de forma retangular durante um intervalo  $t$  a distribuição de frequências será uma função  $\text{sinc}(t)$  como apresentado na Equação (2.22), onde a largura da parte central da distribuição de frequências de excitação será proporcional a  $1/t$  [19].

$$\text{sinc}(t) = \frac{\sin\left(\frac{(\omega - \omega_0)t}{2}\right)}{\frac{(\omega - \omega_0)t}{2}}. \quad (2.22)$$

Após a aplicação de um pulso de  $90^\circ$ , por exemplo, a componente resultante da magnetização estará oscilando no plano  $xy$ , e um sinal elétrico decorrente dessa oscilação será induzido na bobina que foi utilizada para aplicação do pulso. Esse sinal tende a cair em magnitude com o tempo e, como ele é adquirido com o campo  $\vec{B}_1$  já desligado, este sinal é conhecido, em RMN, como decaimento livre de indução (FID, do inglês, *free induction decay*). Os espectros de RMN são então obtidos por meio da transformada de Fourier do FID, com as formas e larguras de linha dependentes do tipo de interação a que os spins estão sujeitos e ao tipo de técnica empregada para aquisição dos espectros. Em RMN de líquidos, devido ao rápido movimento molecular, ou em RMN de sólidos de alta resolução, a média da contribuição anisotrópica das interações de spin nuclear é zero, ou se aproxima de zero, de maneira que o espectro tende a ser composto por linhas tipicamente lorentzianas ou gaussianas com a largura inversamente proporcional ao tempo de decaimento do FID ( $T_2^*$ ), que tende a ser menor que o tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ) devido a efeitos de inhomogeneidade do campo magnético aplicado [3].

### 2.3 Interações internas de spin nuclear

Como discutido na Seção 2.1, a ocorrência de um momento de dipolo magnético nuclear associado ao spin nuclear permite que, por meio da aplicação de campos

magnéticos externos (estático ou oscilante), o sistema de spins seja perturbado e, durante o processo de retorno ao equilíbrio, informações sobre o sistema em estudo sejam colhidas.

Todavia, é importante observar que, além das interações de spin nuclear com campos externos, existem também outras interações de caráter interno que influenciam diretamente as informações obtidas nos experimentos de RMN, como ilustrado na Figura 2.3, onde  $\hat{H}_{interno}$  é o hamiltoniano interno de spin nuclear, enquanto  $\hat{H}_{DQ}$ ,  $\hat{H}_D$ ,  $\hat{H}_{RM}$ ,  $\hat{H}_J$ ,  $\hat{H}_Q$  e  $\hat{H}_P$  são os hamiltonianos de deslocamento químico, interação dipolar, interação de rotação molecular, acoplamento escalar de spin, interação quadrupolar e interação paramagnética, respectivamente [18,24].

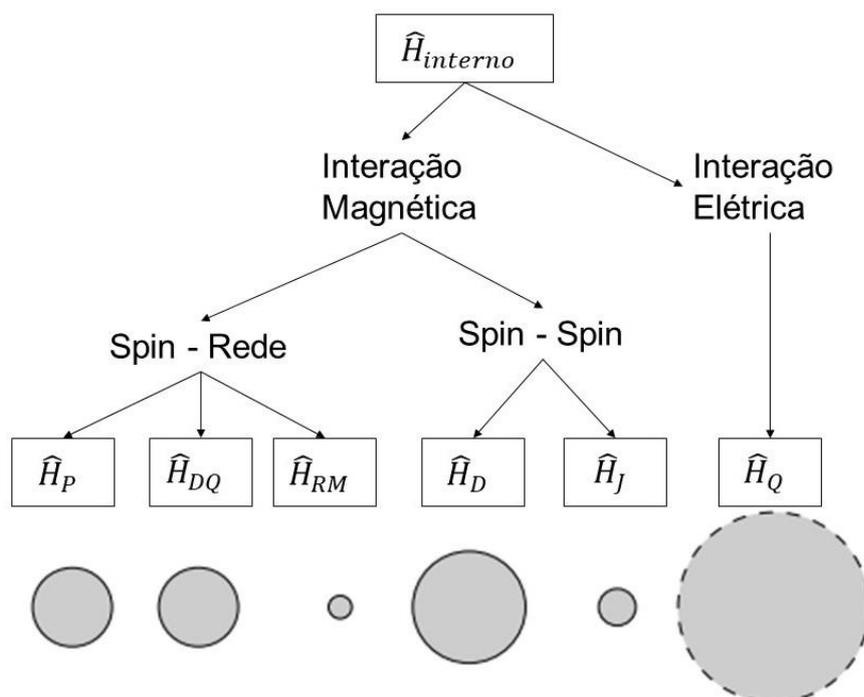


Figura 2.3: Interações de spin nuclear. O tamanho dos círculos indica a magnitude de cada interação. Adaptado de [17].

Como ilustrado na Figura 2.3, o hamiltoniano interno de spin nuclear pode ser expresso como a soma das contribuições de cada tipo de interação interna, como pode ser observado na Equação (2.23) [3,18]. As interações de rotação molecular, acoplamento escalar e quadrupolar não serão abordadas neste trabalho, por serem pouco relevantes para os resultados aqui discutidos, embora sejam interações de grande relevância para outras abordagens de RMN.

$$\hat{H}_{interno} = \hat{H}_{DQ} + \hat{H}_D + \hat{H}_P + \hat{H}_J + \hat{H}_Q + \hat{H}_{RM}. \quad (2.23)$$

O acoplamento escalar de spin é especialmente considerado para RM N de líquidos, uma vez que para amostras líquidas o rápido movimento molecular promedia a zero os efeitos da interação dipolar e da anisotropia do deslocamento químico, enquanto que o acoplamento escalar de spin, associado a interações indiretas entre spins nucleares por meio dos elétrons de ligação, é responsável pelo surgimento de desdobramentos nas linhas de ressonância isotrópica (espaçados pela constante de acoplamento J), dependendo do tipo e número de spins acoplados [18].

A interação quadrupolar ocorre para núcleos com spin maior que 1/2, uma vez que nesse caso, a distribuição de carga elétrica não é esférica, o que leva ao surgimento de um momento de quadrupolo elétrico nuclear que interage fortemente com o gradiente de campo elétrico e que faz da interação quadrupolar a principal responsável pelo alargamento e forma das linhas de ressonância no caso de núcleos quadrupolares [18].

De forma geral, é possível afirmar que o hamiltoniano de qualquer interação de spin nuclear pode ser escrito como apresentado na Equação (2.24), onde  $\hat{I}$  é o operador de spin nuclear,  $\vec{\Gamma}$  é um tensor que descreve a dependência orientacional das interações de spin nuclear e  $\vec{\vartheta}$  é a fonte geradora do campo local que interage com o spin nuclear, que pode ser tanto um campo magnético aplicado como um outro spin nuclear, como será apresentado com mais clareza nas seções seguintes, em que as interações de anisotropia do deslocamento químico, interação dipolar e interação paramagnética serão individualmente abordadas [19].

$$\hat{H} = \gamma \hat{I} \cdot \vec{\Gamma} \cdot \vec{\vartheta}. \quad (2.24)$$

### 2.3.1 Interação de deslocamento químico

A interação de deslocamento químico provém da modificação na distribuição eletrônica em torno do núcleo devida à aplicação do campo externo  $\vec{B}_0$ . Essa redistribuição de cargas tem como efeito a indução de um campo adicional que altera o campo local  $\vec{B}_{loc}$  que interage com o spin nuclear. Uma vez que a frequência de

Larmor é proporcional ao campo local sentido pelo núcleo, como indicado na Equação (2.14), tanto o campo como a frequência serão dependentes da nuvem eletrônica que envolve o núcleo [3].

Conseqüentemente, informações sobre o ambiente local em que o núcleo se encontra podem ser obtidas pela medida do deslocamento dessa frequência, o que comumente é denominado em RMN como deslocamento químico e simbolizado pela letra grega  $\delta$ . Por esse motivo, a interação de deslocamento químico mostra-se de grande relevância e aplicação prática na caracterização de diversos materiais, uma vez que é sensível ao ambiente local em que o núcleo analisado se encontra [19].

De maneira geral, o deslocamento químico é reportado como uma diferença de frequências, em relação a frequência de Larmor de uma amostra de referência. Esta abordagem visa eliminar a dependência com o campo magnético estático aplicado. Dessa maneira, diferentes espectros de RMN podem ser comparados de forma independente da intensidade do campo. Uma outra vantagem de se utilizar a escala de deslocamento químico é que uma medida de alta precisão do campo magnético utilizado não é necessária, uma vez que possíveis flutuações na intensidade de  $\vec{B}_0$  são facilmente corrigidas pela análise da forma e posição da linha de ressonância de amostras de referência [3].

Como pode ser observado na Equação (2.25), o deslocamento químico isotrópico ( $\delta_{iso}$ ), é obtido pela diferença entre a frequência de Larmor de um dado sinal observado ( $\nu_{obs}$ ) e a frequência de Larmor de um sinal específico tomado como referência ( $\nu_{ref}$ ). Uma vez que os experimentos de RMN são realizados na faixa de frequência de MHz, enquanto que os deslocamentos na frequência ficam na ordem de kHz, o deslocamento químico é comumente reportado em partes por milhão (ppm).

$$\delta_{iso} = \frac{\nu_{obs} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}. \quad (2.25)$$

Em uma análise mais detalhada, é possível observar que o campo magnético induzido pela nuvem eletrônica em resposta ao campo estático aplicado pode aumentar (efeito paramagnético) ou diminuir (efeito diamagnético) o campo no local em que se encontra o spin nuclear. Isso ocorre porque, enquanto elétrons mais próximos ao núcleo no estado fundamental, de acordo com Lei e Lenz, tendem a circular em torno

deste campo produzindo uma componente magnética antiparalela ao mesmo, elétrons em estados mais excitados tendem a induzir uma componente magnética que se adiciona a  $\vec{B}_0$ , devido a distorções nos níveis de energia eletrônicos decorrentes da aplicação do campo estático [19].

O efeito eletrônico diamagnético é conhecido em RMN como um efeito de blindagem, uma vez que tende a reduzir o campo local sentido pelo núcleo. Como já mencionado, a blindagem do núcleo é produzida exclusivamente por elétrons no estado fundamental, e como esse efeito possui uma dependência com  $1/r_i^3$ , onde  $r_i$  é a distância do  $i$ -ésimo elétron ao núcleo, há uma contribuição majoritária de elétrons mais próximos ao caroço nuclear na blindagem do núcleo [19].

O efeito eletrônico paramagnético também apresenta uma dependência com  $1/r_i^3$ , como citado no parágrafo anterior, e é conhecido em RMN como efeito de desblindagem. A contribuição paramagnética depende de componentes do momento angular orbital eletrônico de elétrons no estado fundamental e em estados excitados, de maneira que elétrons ocupando orbitais moleculares no estado fundamental devem ser excitados para orbitais não ocupados, o que gera um efeito de mistura de orbitais moleculares ocupados e desocupados no estado fundamental [19].

Como apresentado de maneira geral na Equação (2.24), o hamiltoniano da interação de deslocamento químico assume a forma apresentada na Equação (2.26) onde  $\vec{\sigma}$  é o tensor de blindagem e  $\vec{B}_0$ , o campo estático aplicado, é a fonte geradora do efeito de blindagem. É importante salientar que o caráter tensorial da interação de deslocamento químico está associado à sua dependência com a orientação e geometria molecular, uma vez que o rearranjo da nuvem eletrônica promovido pelo campo aplicado será limitado aos possíveis graus de liberdade existentes na estrutura molecular [19].

$$\hat{H}_{DQ} = \gamma \hat{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0. \quad (2.26)$$

Considerando o campo  $\vec{B}_0$  aplicado na direção  $z$  do referencial do laboratório, então o campo magnético local pode ser escrito como  $\vec{B}_{loc} = \vec{B}_0 - \vec{B}_{ind}$ , onde o campo induzido  $\vec{B}_{ind}$  é expresso pela Equação (2.27), que apresenta as componentes do campo local ao longo das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  do laboratório.

$$\vec{B}_{ind} = \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0 = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xz} B_0 \\ \sigma_{yz} B_0 \\ \sigma_{zz} B_0 \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

É importante considerar que, dependendo do referencial escolhido, o tensor de blindagem pode ser diagonal, sendo este sistema de referência conhecido como sistema de eixos principais (SEP) e os valores da diagonal definidos como valores principais do tensor. A escolha desse referencial depende do ambiente eletrônico que envolve o núcleo a que o tensor se refere e se fixa na molécula em que o respectivo núcleo está presente. Como ilustrado geometricamente por um elipsoide na Figura 2.4, o tensor de blindagem reflete a simetria do sítio nuclear a que se refere. No caso de um sistema com simetria axial, por exemplo, temos que dois valores principais do tensor serão iguais ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  ou  $\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ ) [17].

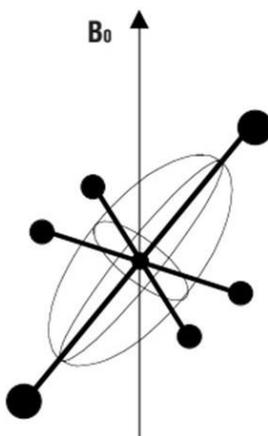


Figura 2.4: Representação do tensor de blindagem fixo no referencial molecular por meio de um elipsoide, em que os eixos do elipsoide coincidem com os eixos do tensor. Adaptado de [19].

Os valores principais do tensor de blindagem são comumente relacionados para se obter o valor isotrópico ( $\sigma_{iso}$ ), a anisotropia ( $\Delta_\sigma$ ) e a assimetria ( $\eta_\sigma$ ) da blindagem química, a partir das Equações (2.28), (2.29) e (2.30), respectivamente [19].

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{xx}^{SEP} + \sigma_{yy}^{SEP} + \sigma_{zz}^{SEP}}{3}. \quad (2.28)$$

$$\Delta_{\sigma} = \sigma_{zz}^{SEP} - \sigma_{iso}. \quad (2.29)$$

$$\eta_{\sigma} = \frac{\sigma_{xx}^{SEP} + \sigma_{yy}^{SEP}}{\Delta}. \quad (2.30)$$

Analogamente à Equação (2.25), a blindagem química também pode ser normalizada como apresentado na Equação (2.31) e também reportada em ppm. Essa equação permite observar que, quanto maior for a frequência de ressonância observada, menor será a blindagem química no ambiente local do núcleo de interesse.

$$\sigma_{iso} = \frac{\nu_{Larmor} - \nu_{obs}}{\nu_{Larmor}}. \quad (2.31)$$

A partir das Equações (2.25) e (2.31) é possível mostrar que a blindagem química isotrópica observada ( $\sigma_{iso}^{obs}$ ) e o deslocamento químico isotrópico observado ( $\delta_{iso}^{obs}$ ) estão relacionados como apresentado na Equação (2.32), onde  $\sigma_{iso}^{ref}$  é a blindagem isotrópica para um sinal de referência.

$$\delta_{iso}^{obs} = \frac{\sigma_{iso}^{ref} - \sigma_{iso}^{obs}}{1 - \sigma_{iso}^{ref}}. \quad (2.32)$$

Ainda é importante considerar que para uma aproximação  $\sigma_{iso}^{ref} \ll 1$  (o que é plenamente razoável, uma vez que  $\sigma_{iso}^{ref}$ , no caso dos maiores campos utilizados, será, no máximo, da ordem de centenas de ppm), é possível reescrever a Equação (2.32) como apresentado na Equação (2.33), que permite observar que há uma relação oposta entre a blindagem e o deslocamento químico, de maneira que um aumento no deslocamento químico é relacionado a um aumento na frequência de ressonância e uma redução na blindagem química. A expressão em inglês *downfield* ficou historicamente<sup>1</sup> consagrada para indicar o sentido esquerdo nos espectros de RMN que está associado à redução da blindagem, uma vês que convencionou-se apresentar os espectros de RMN com deslocamento químico crescendo da direita para a esquerda; e *upfield* representa o sentido direito, associado a um aumento na blindagem.

---

<sup>1</sup> Nos primeiros experimentos de RMN o campo magnético era variado, e menores efeitos de blindagem levavam à observação do sinal em campos mais baixos (*downfield*), enquanto maior blindagem levava a um deslocamento para campos maiores (*upfield*).

$$\delta_{iso}^{obs} = \sigma_{iso}^{ref} - \sigma_{iso}^{obs}. \quad (2.33)$$

É importante observar que o deslocamento químico também apresenta uma dependência com a orientação molecular, o que lhe confere um caráter tensorial, e que por sua vez pode ser relacionado com o tensor de blindagem como apresentado na Equação (2.34), onde  $\delta_{\alpha\beta}$  são os elementos do tensor de deslocamento químico  $\vec{\delta}$ , e  $\sigma_{\alpha\beta}$  o análogo para o tensor de blindagem. Da mesma forma, o deslocamento químico isotrópico ( $\delta_{iso}$ ), a anisotropia do deslocamento químico ( $\Delta_{\delta}$ ) e a assimetria ( $\eta_{\delta}$ ) são definidos de maneira análoga como apresentado nas Equações (2.35), (2.36) e (2.37), onde  $\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33}$  são os valores principais do tensor de deslocamento químico.

$$\delta_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{ref} - \sigma_{\alpha\beta}}{1 - \sigma_{\alpha\beta}}. \quad (2.34)$$

$$\delta_{iso} = \frac{\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}}{3}. \quad (2.35)$$

$$\Delta_{\delta} = \delta_{33} - \delta_{iso}. \quad (2.36)$$

$$\eta_{\delta} = \frac{\delta_{11} + \delta_{22}}{\Delta}. \quad (2.37)$$

Na literatura existem diferentes convenções que relacionam os valores principais do tensor de deslocamento químico; em uma dessas convenções, costuma-se reportar o intervalo de deslocamentos químicos que compõe o espectro de pó, usualmente denominado pelo termo em inglês *span*, e definido como na Equação (2.38) [25].

$$\Omega = \delta_{11} - \delta_{33} \quad (\Omega > 0). \quad (2.38)$$

Além da quantidade  $\Omega$ , que transmite uma informação associada ao grau de anisotropia do material, existe também a quantidade  $\kappa$  denominada em inglês *skew* e definida na Equação (2.39), que contém informações sobre a simetria local do sítio em que o núcleo se encontra. No caso de um material que em nível molecular a estrutura apresenta simetria axial do tipo prolata ( $\delta_{11} = \delta_{22} \neq \delta_{33}$ ), teremos  $\kappa = 1$ , e

para o caso de simetria axial do tipo oblata ( $\delta_{11} \neq \delta_{22} = \delta_{33}$ ), teremos  $\kappa = -1$ , como ilustrado na Figura 2.5 [18].

$$\kappa = \frac{3(\delta_{22} - \delta_{iso})}{\Omega}. \quad (2.39)$$

Com isso observa-se que os parâmetros experimentais associados à anisotropia do deslocamento químico (CSA, do inglês “*chemical shift anisotropy*”) refletem a simetria local de distribuição eletrônica em torno do núcleo, que depende diretamente da geometria molecular, e fornece informações locais de simetria em que o núcleo analisado encontra-se inserido, principalmente em materiais cristalinos. Já o deslocamento químico isotrópico, definido como a média das três componentes principais do tensor de deslocamento químico no sistema de eixos principais da molécula, é uma ferramenta rotineiramente utilizada para avaliação do ambiente químico associado aos núcleos analisados [19].

É possível mostrar que, no referencial do laboratório, a frequência de precessão dos spins em torno do campo local  $\omega_{DQ}$  pode ser expressa pela Equação (2.40) onde  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos polar e azimutal do sistema de eixos principais fixo na molécula em relação ao referencial do laboratório e  $\omega_0$  é a frequência de Larmor em relação ao campo  $\vec{B}_0$ . Como  $\theta$  e  $\phi$  são fixos no referencial molecular, qualquer alteração na orientação molecular irá modificar a frequência  $\omega_{DQ}$ , o que faz com que para materiais sólidos monocristalinos, a frequência medida varie com a orientação da amostra em relação ao campo.

Já para materiais policristalinos ou mesmo amostras em pó será observado, ao mesmo tempo, um intervalo de frequências associado às diferentes possíveis orientações moleculares presentes no material, produzindo um perfil espectral com a intensidade associada a cada frequência proporcional ao número de sítios com a respectiva orientação molecular. Esses espectros característicos de materiais policristalinos, também conhecidos como espectros de pó, apresentam um perfil que irá depender diretamente da simetria local do sítio nuclear, como ilustrado na Figura 2.5.

$$\omega_{DQ} = -\omega_0 \sigma_{iso} - \frac{\omega_0 \Delta \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\}}{2}. \quad (2.40)$$

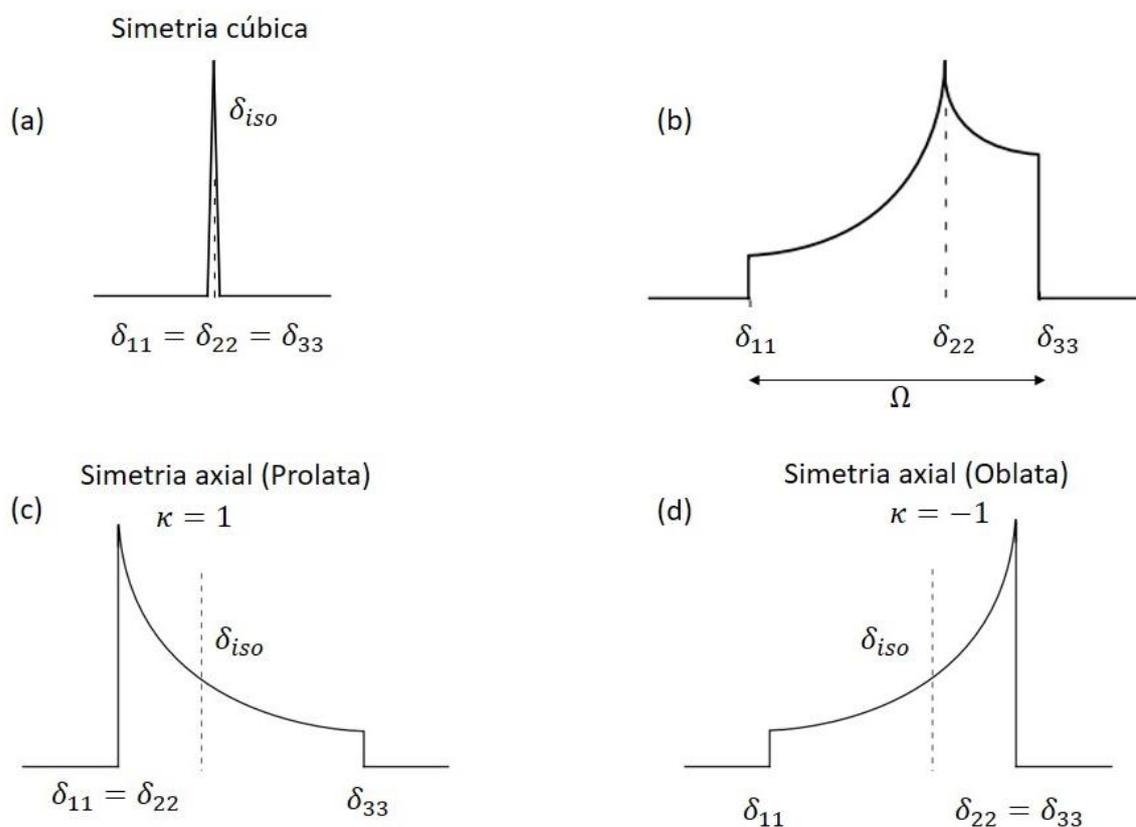


Figura 2.5: Influência de diferentes configurações de simetria no perfil da anisotropia do deslocamento químico. Adaptado de [19]

### 2.3.2 Interação de acoplamento dipolar

Do eletromagnetismo sabe-se que um momento de dipolo magnético é capaz de interagir com outros momentos de dipolo magnético próximos, funcionando como uma fonte geradora de campo magnético no espaço que o circunvizinha [20]. Nesse sentido, dois spins de um mesmo tipo de núcleo (interação dipolar homonuclear) ou de dois tipos diferentes (interação dipolar heteronuclear) podem interagir no espaço molecular em que estão dispostos [3].

Classicamente, temos que a energia decorrente da interação entre dois spins nucleares pode ser escrita como [18]:

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right]. \quad (2.41)$$

Da mecânica quântica temos que  $\hat{\mu}_1 = \gamma_1 \hat{I}_1$  e  $\hat{\mu}_2 = \gamma_2 \hat{I}_2$ , o que nos permite escrever:

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r^3} \left[ \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 - \frac{3(\hat{I}_1 \cdot \vec{r})(\hat{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right]. \quad (2.42)$$

Em coordenadas polares podemos obter:

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r^3} (A + B + C + D + E + F). \quad (2.43)$$

Os termos A e B são apresentados nas Equações (2.44) e (2.45) e são os únicos que contribuem para o termo de primeira ordem do hamiltoniano médio no referencial girante de coordenadas nos casos de acoplamento heteronuclear (somente A) e homonuclear (A e B) [19].

$$A = \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.44)$$

$$B = -\frac{1}{4} (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.45)$$

Como ocorre para a interação de blindagem, também a interação dipolar apresenta uma dependência com a orientação molecular, uma vez que  $\vec{B}_0$  orienta os spins nucleares, e conseqüentemente o campo induzido por seus respectivos dipolos magnéticos, ao mesmo tempo que diferentes orientações moleculares também irão provocar diferentes orientações entre spins próximos, para os quais a interação dipolar tem maior efeito [19].

Da mesma forma como apresentado para a interação de deslocamento químico na Equação (2.26) e seguindo a forma geral apresentada para o hamiltoniano de spin nuclear apresentado na Equação (2.24), o hamiltoniano da interação de acoplamento dipolar pode ser escrito como na Equação (2.46), onde  $\hat{I}_A$  e  $\hat{I}_B$  são os operadores de spin nuclear associados aos núcleos A e B, e  $\vec{D}$  é o tensor de acoplamento dipolar que contém informações a respeito da intensidade da interação e da orientação do vetor internuclear em relação ao campo magnético aplicado [19].

$$\hat{H}_D = -2\hat{I}_A \cdot \vec{D} \cdot \hat{I}_B. \quad (2.46)$$

Vale observar que, no sistema de eixos principais, o tensor de acoplamento dipolar é expresso como em (2.47), o que indica que a intensidade da interação tende a ser

maior para núcleos com maior fator giromagnético, ao mesmo tempo que tende a cair com o cubo da distância entre núcleos, de maneira que a interação dipolar tenha maior efeito para núcleos vizinhos mais próximos. Também pode ser observado que o traço de  $\vec{D}$  é nulo, indicando que não há uma contribuição isotrópica para a interação dipolar, diferentemente do que ocorre para o deslocamento químico [19].

$$\vec{D} = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_A \gamma_B}{4\pi r^3} \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Por fim, vale ressaltar que o efeito da interação dipolar em espectros de RMN de sólidos pode ser tanto o alargamento das linhas de ressonância, principalmente no caso da interação homonuclear para núcleos abundantes e da interação heteronuclear para núcleos raros, quanto uma modificação nas formas de linha dos espectros decorrente de um desdobramento da frequência de ressonância, principalmente observado para interações heteronucleares [19].

### 2.3.3 Interação paramagnética

A interação paramagnética ocorre devido à presença de elétrons desemparelhados, que em centros paramagnéticos interagem fortemente com os núcleos, podendo provocar deslocamento e alargamento das linhas de ressonância, além de reduzir consideravelmente o tempo necessário para a relaxação completa do sistema de spins [18,26].

Esses efeitos podem ser provocados por interações hiperfinas ou por interações dipolares entre o spin dos elétrons desemparelhados e os momentos magnéticos nucleares. No primeiro caso, a polarização dos spins eletrônicos não emparelhados induz uma polarização de spins não emparelhados no núcleo, o que afeta os momentos magnéticos nucleares [18]. O segundo caso ocorre devido à interação dipolar entre os spins nuclear e eletrônico, que tem consequência direta na relaxação spin-rede do sistema [26].

A forma do hamiltoniano da interação paramagnética pode ser escrita como na Equação (2.48), onde  $\hat{I}$  e  $\hat{S}$  são os operadores de spin nuclear e eletrônico, respectivamente, e  $\vec{P}$  é o tensor de acoplamento paramagnético [18].

$$\hat{H}_p = \gamma_I \hat{I} \cdot \vec{P} \cdot \hat{S}. \quad (2.48)$$

Os efeitos de centros paramagnéticos no processo de relaxação dos spins nucleares será abordado no fim da próxima seção.

## 2.4 A relaxação do sinal de RMN

Como mencionado anteriormente, ao se acionar o campo estático, os spins nucleares tendem a se orientar de maneira a criar uma magnetização líquida paralela a  $\vec{B}_0$ , enquanto o campo  $\vec{B}_1$  tende a modificar a direção dessa magnetização por meio de uma redistribuição dos spins nos estados de energia Zeeman, o que significa dizer que a magnetização resultante da aplicação do campo estático pode ser, sob o ponto de vista do referencial girante, transferida para o plano  $xy$ , ou ser invertida, ou ainda ser deslocada por qualquer outro ângulo  $\theta$  em relação a  $z$ , dependendo do tempo de duração do pulso [3].

Acontece que, em experimentos de RMN na forma conhecida como “pulsada”, o campo oscilante  $\vec{B}_1$  não permanece ligado durante todo o experimento, mas é desligado para a aquisição do sinal. Com o campo oscilante desligado, o sistema de spins tende a relaxar para o equilíbrio térmico inicial, o que significa dizer que a magnetização tende a retornar para a direção  $z$ . Durante o período em que o sistema de spins está relaxando, o decaimento do FID pode ser detectado na mesma bobina que foi inicialmente utilizada para aplicação do pulso [27].

É importante observar que há dois processos distintos de relaxação do sistema de spins, mas que ocorrem concomitantemente. O processo de relaxação transversal, também conhecido como relaxação spin-spin está associado à perda de coerência dos spins no plano transversal, o que leva a zero a magnetização líquida nesse plano. A relaxação transversal ocorre porque o campo local pode ser ligeiramente diferente para cada um dos spins do sistema analisado, o que faz com que cada spin execute

um movimento de precessão com uma frequência que difere dos demais. Dessa maneira o sistema de spins evolui para uma condição de distribuição totalmente aleatória, o que anula completamente a magnetização no plano  $xy$  [17].

Já a relaxação longitudinal, conhecida também como relaxação spin-rede, está associada ao retorno da magnetização resultante para o eixo  $z$ . Esse processo acontece pela interação dos spins com campos flutuantes presentes na rede que leva à redistribuição dos spins nos níveis de energia Zeeman e, conseqüentemente, ao crescimento da magnetização na direção  $z$ . Tal crescimento ocorre tipicamente na forma descrita na Equação (2.49), onde  $T_1$  (tempo de relaxação spin-rede) é uma constante de tempo característica do sistema e  $M_0$  a magnetização de equilíbrio.

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}). \quad (2.49)$$

É importante observar que a Equação (2.49) não considera os casos em que no instante de tempo  $t = 0$  já existe uma magnetização  $M_z(0) \neq 0$  ao longo da direção  $z$ . Esta consideração é particularmente importante quando se deseja avaliar a evolução de  $M_z(t)$  após a aplicação de um pulso de RF. Para esse fim a evolução da magnetização ao longo de  $z$  pode ser descrita pela Equação (2.50), da qual se observa que a Equação (2.49) é obtida para o caso particular de aplicação de um pulso  $\pi/2$ , em que  $M_z(0) = 0$ .

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)]e^{-\frac{t}{T_1}}. \quad (2.50)$$

Também é importante considerar que a taxa de transição entre níveis de energia, decorrente dos processos de relaxação, depende da intensidade das interações no local em que se encontra o núcleo analisado e de variações temporais destas interações (flutuações), que podem ser provocadas por movimentos de vibração e rotação de átomos e moléculas na rede molecular [18]. De forma geral, na ausência da interação quadrupolar, a interação dipolar é a principal responsável pela relaxação dos spins, seguida pela interação de anisotropia do deslocamento químico [17].

Uma vez que o processo de relaxação spin rede está associado à flutuações de campos magnéticos provenientes das interações de spin nuclear, dependendo diretamente da intensidade dessas interações, uma avaliação de  $T_1$  pode trazer, de

maneira indireta e qualitativa, informações relevantes sobre as interações responsáveis pelos processos de relaxação. A presença de centros paramagnéticos (elétrons desemparelhados), por exemplo, faz com que o sistema de spins relaxe em uma taxa muito mais rápida, uma vez que a magnitude da interação dipolar com os elétrons é maior do que com os núcleos vizinhos [26].

Para se determinar o tempo de relaxação longitudinal, o mais apropriado para os casos em que  $T_1$  não é muito longo é a realização do experimento de inversão-recuperação, que consiste na aplicação de um pulso  $\pi$  para inverter a magnetização, seguido pela aplicação de um pulso  $\pi/2$ , respeitado um intervalo de tempo  $t$  entre os pulsos, para que o sistema possa relaxar. O objetivo do pulso  $\pi/2$  aplicado é justamente permitir a medida da intensidade do sinal recuperado após o intervalo de tempo  $t$ . É importante observar que antes da aplicação do pulso  $\pi$ , deve ser esperado um intervalo de tempo da ordem de  $5T_1$  para que a magnetização retorne à condição de equilíbrio térmico inicial, o que torna o experimento de inversão-recuperação muito demorado para sistemas em que  $T_1$  é longo [27].

Uma opção aos experimentos de inversão-recuperação, são os experimentos de saturação-recuperação, em que aplica-se um conjunto de pulsos  $\pi/2$  espaçados por um intervalo de tempo da ordem de alguns milissegundos a fim de se anular componentes da magnetização em qualquer direção e na sequência, após um intervalo de tempo  $t$  para relaxação do sistema, aplica-se um pulso  $\pi/2$  para se observar o sinal de magnetização recuperado no intervalo de tempo  $t$  [27].

É importante observar que no experimento de saturação progressiva o intervalo de tempo  $t$  deve ser variado até que o sinal sature completamente, o que ocorrerá a partir de  $t = 5T_1$ , de maneira que também estes experimentos podem ser muito longos se  $T_1$  for muito longo, ainda que neste caso tendem a ser mais rápidos que os experimentos de inversão-recuperação. Todavia é importante comentar que o experimento de inversão-recuperação tende a obter um valor de  $T_1$  mais acurado, pois o conjunto de pontos é medido em um intervalo de tempo maior [27].

Para o caso de interações com centros paramagnéticos, não há um único valor de  $T_1$  para todo o material, uma vez que a magnitude da interação tende a ser maior para os núcleos mais próximos e cair drasticamente com a distância do núcleo ao centro

paramagnético. Nesse caso a recuperação do sinal da magnetização ao longo do eixo  $z$  se dará por meio de uma exponencial modificada, como apresentado na Equação (2.51), onde agora  $T_1$  é o tempo de relaxação longitudinal médio e  $\alpha$  uma constante associado à dimensionalidade espacial da rede e ao caráter homogêneo ou inhomogêneo da distribuição de centros paramagnéticos [28].

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - e^{\left(-\frac{t}{T_1}\right)^\alpha} \right). \quad (2.51)$$

## 2.5 Técnicas de alta resolução para RMN de sólidos

Como Duer [19] escreveu, e aqui também cabe dizer, esta seção busca apresentar “técnicas que são o pão e a manteiga de RMN de sólidos”<sup>2</sup>, o que significa dizer que são fundamentais para RMN de sólidos e são aplicadas concomitantemente.

A necessidade do uso de técnicas de alta resolução provém do fato de que, em RMN de sólidos, a dependência das interações de spin nuclear com a orientação molecular provoca um considerável alargamento e conseqüente perda de resolução espectral, uma vez que em sólidos policristalinos ou amorfos a orientação molecular será aleatória. Por este motivo, é necessário o uso de técnicas que melhorem a resolução espectral, permitindo a obtenção de informações sobre a estrutura local em que os núcleos analisados se encontram [18].

No caso de núcleos de spin 1/2, como por exemplo o núcleo de  $^{13}\text{C}$ , as formas de linha tendem a ser somas de distribuições lorentzianas e gaussianas com larguras de linha dependentes do tempo de relaxação spin-spin, mas que podem ser atenuadas dependendo da eficiência de técnicas de alta resolução como uso de rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês “*magic angle spinning*”) e desacoplamento de alta potência (DEC, do inglês “*decoupling*”). Para o caso de núcleos pouco abundantes e com longos tempos de relaxação, a técnica de polarização cruzada (CP, do inglês “*cross polarization*”) permite a obtenção de espectros com melhor relação sinal/ruído e em um tempo muito menor, desde que haja a possibilidade de transferência de

---

<sup>2</sup> Do original em inglês: “*techniques which are the bread and butter of solid-state NMR.*” Duer, 2004. Capítulo 2.1. Pag. 60. Linha 1.

polarização entre os núcleos abundantes (como o  $^1\text{H}$ ) e os núcleos raros (como o  $^{13}\text{C}$ ) [17].

### 2.5.1 Rotação em torno do ângulo mágico

A técnica de MAS fundamenta-se no fato de que, sob condição de rotação, a contribuição de primeira ordem para o hamiltoniano médio das interações de spin nuclear é governada por um fator  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ , o qual se anula para um ângulo de  $54,74^\circ$  (ângulo mágico), onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{B}_0$  e o eixo  $z$  do SEP. É importante observar que  $\theta$  pode assumir diferentes valores de acordo com as várias possíveis orientações do SEP em uma amostra sólida. Contudo, ao se colocar uma amostra de interesse em um rotor com eixo de rotação inclinado com o ângulo  $\theta_R$  em relação ao campo estático, é possível mostrar que devido a rápida rotação do rotor, a média da dependência orientacional das interações de spin nuclear pode ser escrita como  $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_R - 1) (3 \cos^2 \beta - 1)$ , onde  $\beta$  é o ângulo entre o eixo  $z$  do SEP e o eixo de rotação. Dessa forma, ao se escolher  $\theta_R = 54,74^\circ$ , a contribuição de primeira ordem para anisotropia das interações de spin nuclear é promediada a zero [19].

Essa técnica tende a anular a média das interações anisotrópicas de deslocamento químico e acoplamento dipolar heteronuclear, desde que a frequência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico seja de 3 a 4 vezes maior que a anisotropia da interação. No caso de se utilizarem frequências de rotação menores que a anisotropia característica, surgem bandas laterais juntamente com a linha de ressonância isotrópica, igualmente espaçadas pela frequência de rotação e que irão refletir o perfil do espectro de pó do material analisado. Por esse motivo, experimentos com baixas velocidades de rotação ( $\sim 1\text{kHz}$ ) podem ser utilizados para se obter informações sobre o espectro de pó e avaliar a anisotropia do deslocamento químico [19].

### 2.5.2 Desacoplamento dipolar heteronuclear de alta potência

O alargamento das linhas de ressonância devido ao acoplamento dipolar heteronuclear pode ser observado quando há núcleos abundantes sensíveis a RMN

presentes no material de interesse. No caso de materiais carbonosos, por exemplo, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  podem ser afetados pela interação de acoplamento dipolar com núcleos de  $^1\text{H}$ , em que nem sempre o uso de MAS é suficiente para eliminar os efeitos desta interação. Para melhorar a resolução espectral de espectros afetados pela interação dipolar é conveniente utilizar técnicas de desacoplamento de alta potência, em que um pulso de radiofrequência é aplicado a fim de interagir com os núcleos abundantes, de maneira que os efeitos sejam promediados a zero [19].

Tomando, como exemplo, os núcleos de  $^1\text{H}$ , é interessante comentar que o pulso aplicado não precisa abranger uma grande faixa de frequências para excitar ao mesmo tempo os diversos núcleos de  $^1\text{H}$  em diferentes ambientes químicos e orientações moleculares, pois a forte interação de acoplamento dipolar homonuclear faz com que o efeito do pulso aplicado seja transmitido para todos os núcleos de  $^1\text{H}$  da rede. O efeito do pulso de desacoplamento aplicado é provocar repetidas transições de fases de spin nuclear ( $I_\alpha \leftrightarrow I_\beta$ ) dos núcleos abundantes em uma taxa elevada o suficiente para levar a média temporal do acoplamento a zero, eliminando assim seu efeito nos espectros obtidos para o núcleo de interesse, como por exemplo, para os núcleos de  $^{13}\text{C}$  [19].

Para que o desacoplamento aconteça efetivamente, é necessário a aplicação de pulsos de alta potência, o que pode ser um problema, principalmente para o caso de aplicação de uma onda contínua (CW, do inglês *continue wave*), que pode provocar aquecimento ou até mesmo danificar a amostra analisada. Todavia, sequências de pulso alternativas permitem minimizar esse problema, ao mesmo tempo que melhoram a eficiência do desacoplamento, tais como TPPM (*two pulse phase modulation*), em que são aplicados pulsos seguidos de mesma duração e fase alternada entre dois valores, ou SPINAL (*small phase incremental alternation*) em que uma mudança cíclica composta por pequenos incrementos nas fases utilizadas na sequência TPPM é adotada [29,30].

### 2.5.3 Polarização Cruzada

A técnica de polarização cruzada é frequentemente utilizada no caso da análise de núcleos pouco abundantes, como o  $^{13}\text{C}$ , com baixo fator giromagnético e com longos

tempos de relaxação. Por meio da técnica de CP, este problema pode ser minimizado, pela transferência de polarização de núcleos abundantes como o caso do  $^1\text{H}$ , que além de melhorar a intensidade do sinal obtido, também reduz o tempo de reciclo, uma vez que a relaxação é dominada pelas interações entre núcleos de  $^1\text{H}$  [19].

Para realização de um experimento de CP, um pulso de  $90^\circ$  é aplicado para interagir com os spins dos núcleos de  $^1\text{H}$  e logo em seguida um campo  $\vec{B}_{1H}$  é aplicado ao longo da magnetização no plano transversal, que no referencial girante atua da mesma forma como  $\vec{B}_0$  no referencial do laboratório, afim de manter a magnetização fixa na mesma posição em que foi deixada pela aplicação do pulso de  $90^\circ$ . Este campo tem o papel de “travar” a magnetização no plano transversal, e por isso é denominado pelo termo em inglês *spin-lock*, de maneira que a diferença entre os níveis de quantização da energia por interação com  $\vec{B}_{1H}$  no referencial girante seja  $\Delta E_H = \hbar\gamma_H B_{1H}$  [18].

Agora, considerando os núcleos pouco abundantes, como o  $^{13}\text{C}$ , no referencial girante. Se um campo  $\vec{B}_{1X}$  for aplicado no plano transversal a  $\vec{B}_0$ , surgirá também estados de quantização da energia com a diferença de energia entre estados igual a  $\Delta E_X = \hbar\gamma_X B_{1X}$ , de maneira que se for possível satisfazer a condição  $\Delta E_H = \Delta E_X$ , transições entre estados de spin dos núcleos de  $^1\text{H}$  do tipo  $\alpha \rightarrow \beta$  irão provocar transições do tipo  $\beta \rightarrow \alpha$  nos núcleos pouco abundantes, de maneira que uma magnetização líquida irá crescer ao longo da direção do campo  $\vec{B}_{1X}$ , indicando transferência de parte da alta polarização dos spins abundantes para os spins pouco abundantes. Vale ressaltar que para ocorrência de transferência de polarização, é necessário que as amplitudes dos campos de *spin-lock* sejam tais que satisfaçam a condição já mencionada, conhecida como condição de Hartmann-Hahn e usualmente escrita como expresso em (2.52) [1].

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_X B_{1X}. \quad (2.52)$$

Ainda é importante observar que o processo de transferência de polarização, satisfeito a condição de Hartmann-Hahn, só ocorre devido a interação dipolar entre os respectivos núcleos e é por este motivo que o efeito de transferência de polarização tende a ser mais eficiente para os núcleos raros que estejam mais próximos de núcleos de  $^1\text{H}$ , o que faz o tempo de contato entre os dois sistemas (tempo em que a

condição (2.52) é satisfeita) um parâmetro de grande importância nos experimentos de CP [19].

Durante o experimento de polarização cruzada, ao mesmo tempo que ocorre a transferência de polarização, aumentando a magnetização líquida dos núcleos raros no plano transversal, relacionada a constante de tempo  $T_{CH}$  (tempo de transferência de polarização), ocorre também a relaxação dos núcleos abundantes governada por uma constante de tempo  $T_{1\rho H}$  (tempo de relaxação spin-rede no referencial girante de coordenadas) [1]. A dinâmica do processo de transferência de polarização pode ser matematicamente expressa como na Equação (2.53), onde pode-se observar que há um valor ótimo para o tempo de contato que permite a máxima intensidade do sinal [31].

$$I(t) = I_0 \alpha^{-1} \left[ 1 - e^{-\frac{\alpha t}{T_{CH}}} \right] e^{-\frac{t}{T_{1\rho H}}}, \quad (2.53)$$

onde

$$\alpha = 1 - \frac{T_{CH}}{T_{1\rho H}}. \quad (2.54)$$

Todavia, deve-se considerar o fato de que a dinâmica de transferência de polarização pode variar para diferentes ambientes químicos, o que faz com que na maioria das vezes não exista um tempo de contato que seja ótimo para todos os sinais observados no espectro obtido para um dado material. Este fato impede que as intensidades relativas de diferentes picos sejam tomadas como uma relação quantitativa dos grupos a que os picos se relacionam. Todavia, em alguns casos específicos e também por calibração da intensidade do sinal, tem se mostrado a possibilidade de conduzir análises quantitativas de espectros obtidos com CP, o que será detalhadamente discutido no Capítulo 5 [32–34].

A Figura 2.6 ilustra a sequência de pulso de um experimento de CP, onde pode-se observar que o FID associado aos núcleos raros é adquirido logo após o fim do tempo de contato, enquanto se aplica um pulso de desacoplamento de alta potência no canal de frequência dos núcleos abundantes, para minimizar os efeitos da interação dipolar heteronuclear. A Figura 2.6 também ilustra a possibilidade de aplicação de pulsos de contato com amplitude variada em forma de rampa, o que permite uma melhor

eficiência na transferência de polarização, principalmente quando se faz uso de MAS, uma vez que a interação dipolar e conseqüentemente a eficiência do processo de transferência de polarização é afetada quando se trabalha com altas frequências de rotação [35]. Por este motivo, a amplitude dos campos aplicados a fim de satisfazer a condição de Hartmann-Hahn devem ser calibradas para cada frequência de MAS utilizada, tendo sempre o cuidado de não trabalhar em frequências de MAS que eliminem completamente a interação dipolar, o que impediria o funcionamento de experimentos de CP [19].

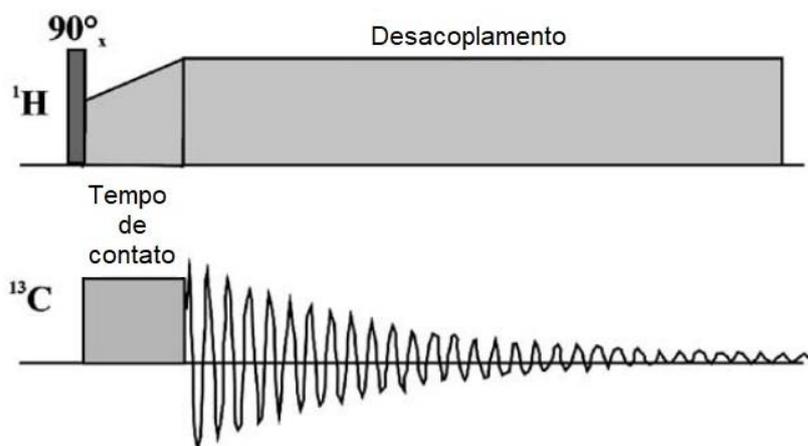


Figura 2.6: Sequência de pulso de um experimento de CP com amplitude variada (rampa). Adaptado de [31]

#### 2.5.4 Ecos de spin

Um dos problemas de instrumentação em RMN é o fato de que entre o fim da aplicação do pulso e a aquisição do FID, é necessário um intervalo de tempo, conhecido como tempo morto, para que o sinal da corrente elétrica na bobina decorrente do pulso cesse completamente. Todavia, com o fim do pulso já se inicia o decaimento do sinal induzido pela magnetização dos spins nucleares, e devido ao tempo morto, o começo desse decaimento é perdido [36].

No caso de sistemas com alta mobilidade, em que o tempo de relaxação transversal tende a ser maior, o FID é suficientemente longo e a perda do sinal no início do decaimento é irrelevante, não afetando as formas de linha após a transformada de

Fourier. Entretanto, para sistemas mais rígidos, em que a relaxação transversal é muito rápida, como é o caso de materiais carbonosos que serão estudados no Capítulo 6, o FID gerado é muito curto e a perda da parte inicial do sinal de decaimento tem maior efeito nas formas de linha dos espectros obtidos por Transformada de Fourier [19].

Uma maneira de se contornar esse problema é utilizar uma sequência de pulsos para adquirir ecos do sinal no lugar do FID. Nessa sequência, denominada *spin-echo*, aplica-se um pulso de  $90_x^\circ$  seguido por um pulso de  $180_y^\circ$ , para refocalização do sinal, e só então se faz a aquisição, sendo que um intervalo de tempo  $t_1$  entre os pulsos e  $t_2$  entre o pulso de  $180_y^\circ$  e a aquisição podem ser convenientemente escolhidos para obtenção do sinal desejado, como ilustrado na Figura 2.7. Para se realizar medidas de  $T_2$ , por exemplo, é desejável iniciar a aquisição do sinal a partir do máximo do eco, o que torna conveniente a escolha de  $t_2 = t_1$ . Para se obter espectros de linhas muito largas ( $T_2$  muito curto) pode-se optar pela aquisição do eco completo e  $t_2$  deve ser escolhido suficientemente menor que  $t_1$ , dentro dos limites instrumentais [27].

É importante considerar que se o experimento de *spin-eco* é realizado com MAS, então o intervalo de tempo  $t_1$  deve ser um número inteiro do período de rotação, uma vez que a evolução da componente da magnetização no plano  $xy$ , devido as interações de spin nuclear, passa a ser modulada pela frequência de rotação. Todavia, em cada ciclo completo de rotação as interações que afetam a magnetização oscilante retornam a condição inicial e este efeito de modulação pode ser desconsiderado [19].

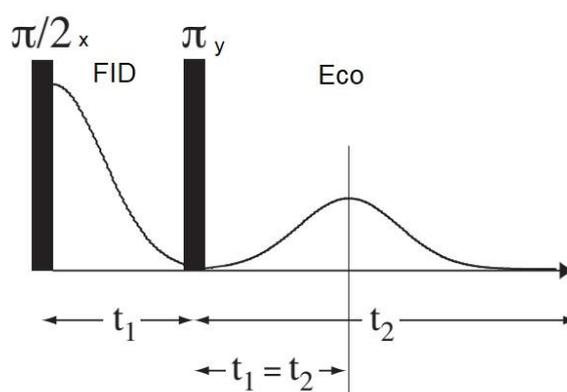


Figura 2.7: Sequência de pulso de um experimento spin-eco. Adaptado de [27]

### **3. RMN de $^{13}\text{C}$ aplicada ao estudo de materiais carbonosos e lignocelulósicos**

#### **3.1 Os materiais lignocelulósicos**

A biomassa lignocelulósica é uma importante matéria prima renovável para o desenvolvimento de biomateriais com diferentes aplicações, bem como para a produção de biocombustíveis. Existem vários exemplos de matéria prima lignocelulósica, tais como os materiais de biomassa florestal, os resíduos agrícolas, as algas marinhas e as gramíneas, que podem ser utilizados como substitutos para as fontes não renováveis de energia, como petróleo e carvão mineral [37–39]. Contudo, a utilização dos principais componentes de materiais lignocelulósicos tem enfrentado alguns problemas que precisam ser superados para reduzir os custos de produção. Isso está associado à necessidade de desconstruir a matriz complexa que constitui a estrutura lignocelulósica, que pode envolver métodos de pré-tratamento químicos, mecânicos, biológicos, entre outros [40,41].

A parede celular de materiais de biomassa lignocelulósica é composta de três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes orgânicos formam uma estrutura recalcitrante responsável pela sustentação e resistência mecânica das plantas e também é responsável pelo transporte de água e nutrientes [38,42].

A celulose é um importante polímero natural constituído de monômeros de D-glicose ligados entre si por ligações glicosídicas, como indicado na Figura 3.1. Uma cadeia polimérica de celulose contém tipicamente de 2000 a 25000 moléculas de D-glicose; tais cadeias poliméricas interagem por meio de ligações de hidrogênio, formando uma estrutura linear denominada microfibrila de celulose. A celulose pode ser utilizada para a produção de bioetanol através da fermentação das moléculas de glicose e também é utilizada na indústria de papel, bem como para a obtenção de micro e nanocelulose [43,44]. Existem também outros açúcares, que ligados entre si e a estrutura lignocelulósica, são denominados hemicelulose, como indicados na Figura 3.2. Esses diferentes monossacarídeos tais como, hexoses e pentoses formam uma estrutura

amorfa ligada as microfibrilas de celulose via ligação de hidrogênio e são considerados como a conexão entre a celulose e a lignina [45].

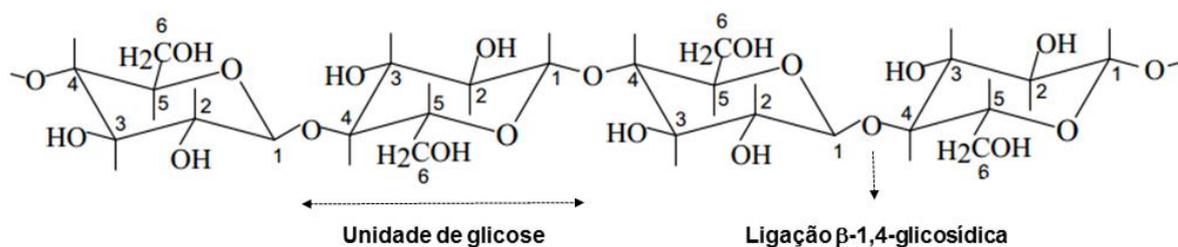


Figura 3.1: Cadeia linear de glicose que constitui a estrutura da celulose. Adaptado de [46].

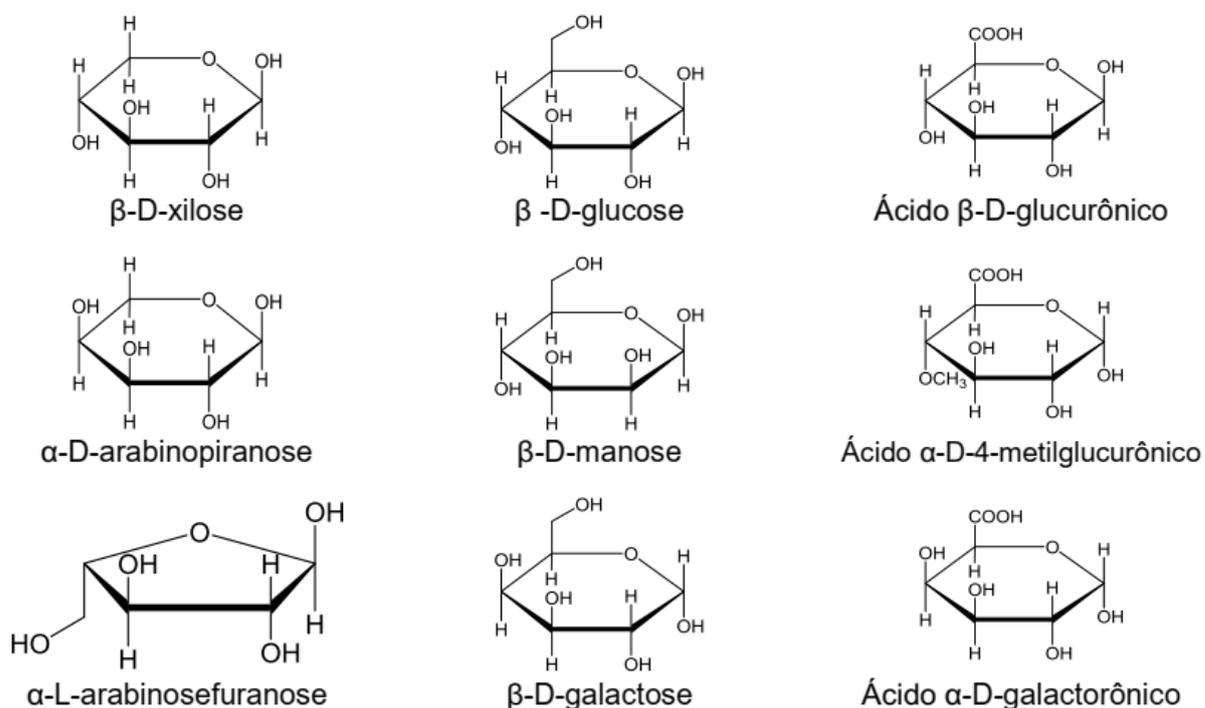


Figura 3.2: Estrutura química de diferentes açúcares que podem compor a hemicelulose. Adaptado de [47].

A lignina é um polímero tridimensional predominantemente aromático. A estrutura da lignina é principalmente composta por três diferentes unidades básicas: p-hidroxifenil

(H), guaiacil (G) e siringil (S), indicadas na Figura 3.3. A diferença entre essas unidades é a ocorrência de grupos metoxil ligados aos carbonos 3 e 5 dos anéis aromáticos [48]. A lignina é responsável pela junção das células e suporte da rede lignocelulósica e tem sido largamente utilizado como combustível na indústria do papel e biorefinarias [42]. Existem também várias aplicações como precursor polimérico, devido suas propriedades termoplásticas e alto percentual de grupos hidroxilas [49–52]. A lignina também pode ser utilizada como uma matéria prima barata para síntese de outros produtos químicos e como um aditivo em materiais para reforço mecânico, melhor atividade antioxidante e antimicrobial, proteção ultravioleta e aplicações biomédicas [7,53].

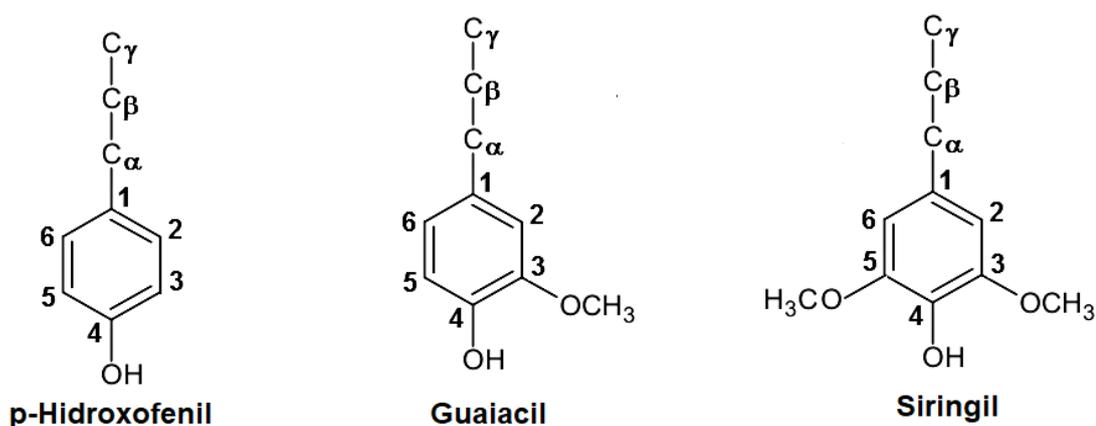


Figura 3.3: Unidades fenólicas precursoras da lignina. Adaptado de [54]

A estrutura lignocelulósica pode ser comparada a uma estrutura de concreto, onde as microfibrilas de celulose, como um elemento fibroso, conferem resistência a tração e a lignina confere rigidez e resistência a compressão. Na rede lignocelulósica, a fração de carboidratos é envolvida pela matriz macromolecular da lignina, indicada na Figura 3.4, que é a principal barreira para degradação da estrutura polimérica e sua conversão em combustíveis e outros materiais de valor agregado [5,55]. Muitos métodos tem sido bem sucedidos para separação e utilização dos componentes lignocelulósicos, incluindo pré-tratamento mecânico, reações químicas e/ bioquímicas [40,56]. Contudo é de grande importância o conhecimento sobre o teor de lignina e carboidratos em materiais lignocelulósicos para monitorar mudanças nestas frações durante processos de tratamento [57,58]. A maioria dos métodos analíticos para

determinação do teor de lignina e carboidratos são destrutíveis, demandam muito tempo, precisam de consideráveis quantidades de amostra (~2 gramas) e geram quantidades consideráveis de resíduos químicos [59]. Consequentemente, é altamente desejável o desenvolvimento de métodos simples e rápidos para a determinação dos teores lignocelulósicos, dentre os quais RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido se apresenta como uma das mais atrativas alternativas.

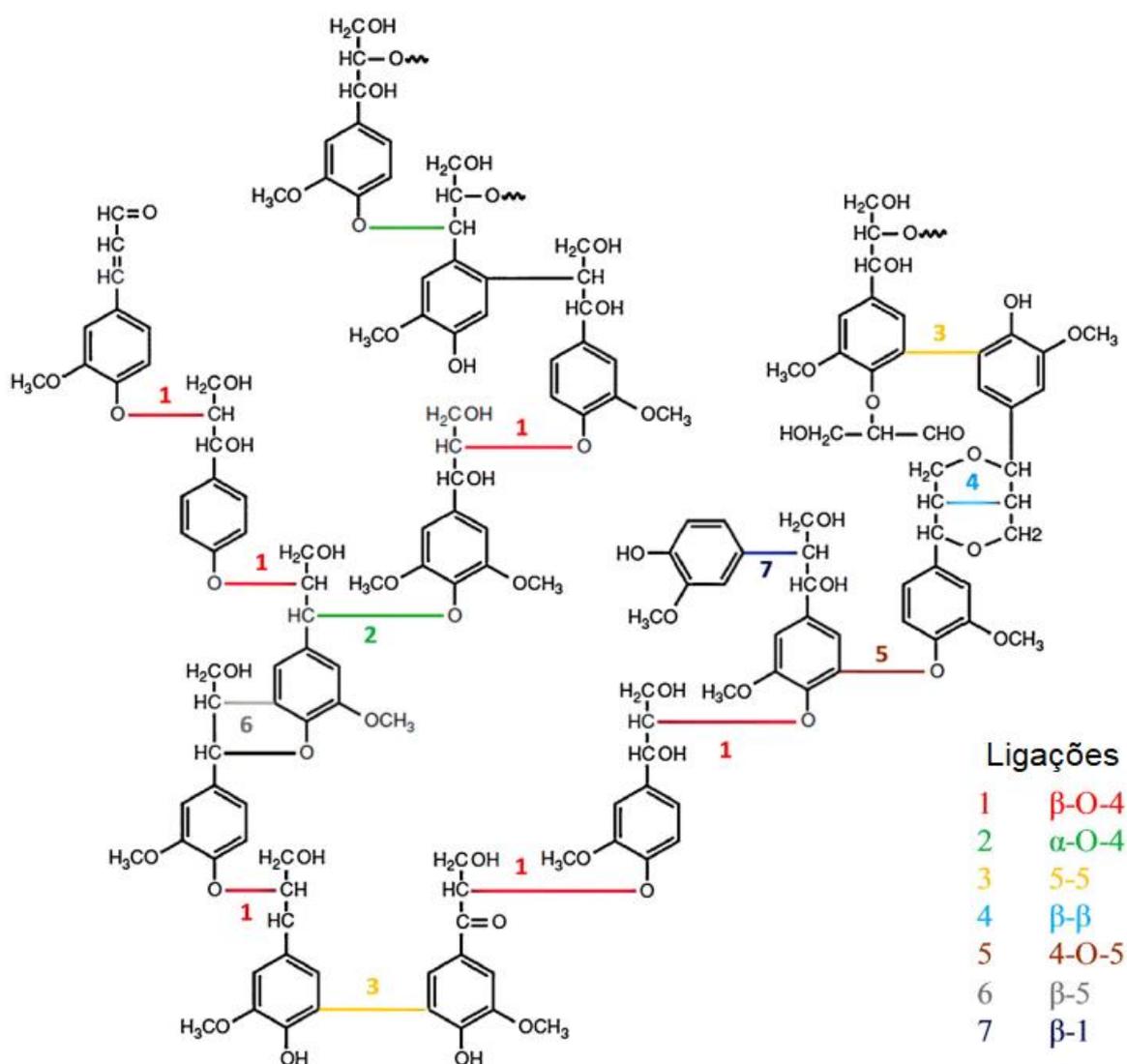


Figura 3.4: Estrutura macromolecular da lignina, com predominância de unidades guaiacil. Adaptado [60].

### 3.1 Caracterização de materiais lignocelulósicos por RMN de $^{13}\text{C}$

RMN tem sido largamente utilizada para estudar a composição química de biomassa lignocelulósica e para analisar mudanças resultantes de processos de separação dos componentes lignocelulósicos ou de vários tipos de tratamentos térmicos e químicos [14,61–63]. Todavia, alguns problemas podem dificultar análises quantitativas em materiais lignocelulósicos por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, como a sobreposição de sinais, o longo tempo de relaxação spin-rede dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  em experimentos quantitativos de SP/MAS e a transferência de polarização não-homogênea em experimentos de polarização cruzada  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  [4]. Ainda assim, alguns estudos têm sido capazes de mostrar que é possível usar RMN no estado sólido como um método rápido para estudar o teor de lignina em materiais de biomassa, a partir da análise da intensidade de sinais associados a lignina no espectro [8,33,64,65].

Em 1984, Haw et al. utilizaram RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para determinar o teor de lignina em amostras de madeira, assumindo para isso uma fórmula molecular média para lignina de coníferas [8]. Mais recentemente, Sievers et al. utilizaram uma combinação de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para determinar o teor de lignina e carboidratos de resíduos da hidrólise ácida de madeira [65]. Por sua vez, Fu et al., construíram curvas de calibração a partir da intensidade do sinal aromático em espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido de uma lignina biologicamente isolada, para determinar o teor de lignina em materiais de biomassa lignocelulósica [64]. Em um outro trabalho semelhante, Gao et al. propuseram uma metodologia similar para prever o teor de lignina em diferentes tipos de materiais de biomassa, mas fazendo o uso de um padrão interno de calibração da intensidade do sinal [33].

Embora esses recentes esforços demonstrem o potencial de uso de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para análises quantitativas do teor de lignina em materiais lignocelulósicos, algumas questões ainda não foram solucionadas, como a escolha de um padrão representativo de lignina, uma vez que a composição e estrutura da lignina pode mudar dentre diferentes materiais de biomassa, de forma que não há um padrão universal para esse componente lignocelulósicos [61,66]. Além disso, o número de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos estudados nos trabalhos acima mencionados é limitado, de maneira que esta abordagem precisa ser testada para um grupo maior, contendo diferentes materiais de biomassa.

Por este motivo, espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foram utilizados para a determinação do teor de lignina em uma variedade de materiais de biomassa, incluindo amostras de madeira, cascas de frutas e resíduos lignocelulósicos agrícolas em um total de 41 amostras analisadas. O teor de lignina obtido por RMN foi comparado com resultados obtidos com uma metodologia padrão de quantificação de lignina baseada na hidrólise ácida (HA) dos carboidratos, também conhecida como método Klason [67]. Com esta metodologia, foi possível avaliar os potenciais e limitações de métodos de quantificação de lignina baseados em RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Em alguns casos, os métodos de RMN apresentaram-se mais apropriados que métodos laboriosos baseados na hidrólise dos carboidratos, uma vez que o resíduo obtido no final (que deve representar a quantidade total de lignina insolúvel no material) claramente contém significantes conteúdos de carboidratos residuais, como revelado pela espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.

É importante salientar que diferenças na estrutura química da lignina proveniente de diferentes materiais lignocelulósicos tem um papel importante na efetividade do método de quantificação empregado. O método proposto é particularmente promissor para avaliar, de maneira rápida e não destrutiva, mudanças no conteúdo de lignina em materiais de biomassa quimicamente modificados, permitindo o monitoramento de mudanças decorrentes dos tratamentos químicos e/ou bioquímicos empregados em matéria prima lignocelulósica.

### **3.2 Deslocamento químico de grupos aromáticos da lignina**

Vários trabalhos têm sido publicados em que a estrutura da lignina é estudada por espectroscopia de RMN em solução e estudos bidimensionais (2D) têm permitido avaliação da razão de unidades siringil e guaiacil (S/G). Bunzel e Ralph usaram RMN 2D para mostrar que a lignina proveniente do kiwi é rica em unidades guaiacil (S/G = 0,07), enquanto a lignina de pera tem aproximadamente o mesmo conteúdo de unidades siringil e guaiacil (S/G = 1,2) [68]. Outros estudos utilizando RMN 2D em solução mostraram que  $0,88 < \text{S/G} < 1,23$  para diferentes tipos de palha [61].

Existem também trabalhos de RMN no estado sólido reportando o cálculo de S/G através da análise das intensidades do sinal em torno de 150 ppm no espectro de

RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. Comparando a lignina de *softwood* (material de biomassa rico em unidades guaiacil) e *hardwood* (material de biomassa contendo teores consideráveis de unidades siringil e guaiacil), Martinez et al. [69] mostraram que a principal diferença nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  desses materiais envolve os sinais em 153 e 105 ppm, que são, respectivamente, associados com os átomos de carbono 3 e 5 (S3,5<sup>e</sup>) e 2 e 6 (S3,5) em unidades siringil. Estes autores usaram um método de subtração espectral para calcular a razão S/G e observaram valores em uma faixa de  $0,5 < \text{S/G} < 1,5$  para diferentes tipos de *hardwood* [69].

Como apresentado na Tabela 2, existem algumas divergências entre os assinalamentos dos sinais devidos a carbono aromático. Uma melhor concordância é geralmente observada entre os dados mais recentes, que podem ser associados com os avanços nas análises de RMN nos últimos anos. Como reportado na Tabela 2, pequenas mudanças no deslocamento químico ocorrem se o carbono 4 no anel aromático está eterificado (ligando-se a rede macromolecular da lignina por uma ligação  $\beta\text{-O-4}$ ) ou se é somente uma unidade fenólica (permanece ligado a uma hidroxila) [70].

Tabela 2: Assinalamento dos deslocamentos químicos reportados na literatura para os carbonos aromáticos 3, 4, e 5 das três unidades precursoras da lignina: p-hidroxofenil (H), siringil (S) e guaiacil (G).

H4	S3,5	G3	S4	G4	Referência
-	-	151.7 <sup>e</sup> 148.4 <sup>p</sup>	-	148.4 <sup>e</sup> 144.1 <sup>p</sup>	[71]
-	150.0- 154.0 <sup>e</sup>	147-149	138.0-140.0	145- 147	[72]
-	152 <sup>e</sup>	148 <sup>p</sup>	-	148 <sup>e</sup>	[73]
-	153 <sup>e</sup> 148 <sup>p</sup>	148	136 <sup>e</sup> 133 <sup>p</sup>	153 <sup>e</sup> 146 <sup>p</sup>	[70]
-	153 <sup>e</sup> 148 <sup>p</sup>	148 <sup>p</sup>	136 <sup>p</sup>	148 <sup>p</sup>	[69]
-	154	154	148 139-142 <sup>a</sup>	148 139- 142 <sup>a</sup>	[34]
160-162	153.5 <sup>e</sup> 148 <sup>p</sup>	148 <sup>p</sup>	136	148 <sup>p</sup>	[74]

<sup>e</sup>Unidades eterificadas; <sup>p</sup> unidades fenólicas; <sup>a</sup> após acetilação de S4 ou G4;

Contudo, é importante notar que, entre as três unidades precursoras da lignina, as unidades siringil têm maior probabilidade de formar ligações éter com a rede macromolecular da lignina por meio dos carbonos 4, uma vez que os carbonos 3 e 5 já estão ligados a grupos metoxil. As unidades guaiacil têm um carbono livre na posição 5, que permite a formação de ligações carbono-carbono durante a condensação destas unidades e formação da rede polimérica. Por este motivo, no processo de degradação da estrutura da lignina, unidades siringil são mais facilmente afetadas do que unidades guaiacil, uma vez que esse processo tende a quebrar ligações  $\beta$ -O-4 [74].

Comparando a região espectral associada com os carbonos aromáticos oxigenados presentes na estrutura da lignina, em um estudo de materiais de biomassa e biocarvões com métodos de RMN 2D no estado sólido, Le Brech et al. relacionou o desaparecimento do sinal em 153 ppm, devido a carbonos S3,5<sup>e</sup>, a quebra da ligação  $\beta$ -O-4 e/ou a desmetoxilação de unidades siringil depois do tratamento térmico a 300 °C [72]. Em um outro estudo relacionado, os espectros de RMN de <sup>13</sup>C CP/MAS de materiais com alto e baixo teor de unidades siringil mostraram uma considerável diferença entre as intensidades dos sinais em 153 e 148 ppm, com o sinal em 153 ppm sendo muito mais intenso para lignina com alto teor de unidades siringil [63].

Por esta razão, em geral, espera-se que o sinal em torno de 153 ppm seja associado principalmente a contribuições devido a unidades siringil, uma vez que unidades guaiacil têm maior probabilidade de formar unidades fenólicas. Por outro lado, é possível afirmar que os sinais entre 145 e 148 ppm são principalmente associados com unidades guaiacil, tendo as unidades siringil fenólicas uma menor contribuição nessa região espectral [74].

Nesse sentido, o cálculo da razão entre as intensidades integradas dos sinais em 153 ppm e os sinais em 145 e 148 ppm podem ajudar a inferir a razão S/G em diferentes materiais lignocelulósicos, com o uso do símbolo  $r_{SG}$  para representar essa razão, que será abordado na discussão dos resultados.

### 3.3 A resolução multivariada de curvas por mínimos quadrados alternantes

A resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS, do inglês “*Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares*”) é uma metodologia de processamento de dados que tem sido utilizada para se separar a sobreposição de sinais obtidos em determinadas técnicas de análise, como por exemplo, técnicas de cromatografia, espectroscopia e imagem, a fim de se obter a contribuição individual do sinal de cada um dos componentes do material analisado e determinar as respectivas concentrações [75,76].

Por meio dessa metodologia, uma matriz com dados experimentais obtidos para um conjunto de amostras de interesse pode ser decomposta em duas outras matrizes, uma contendo a contribuição individual do sinal de cada componente como, por exemplo, o perfil espectral dos componentes puros no caso de técnicas espectroscópicas, e a outra contendo as respectivas concentrações relativas de cada componente nas amostras analisadas [77].

De acordo com Jaumot et al., o método MCR-ALS pode ser aplicado a qualquer conjunto de dados que possam satisfazer a Equação (3.1), onde  $D$  é uma matriz formada por dados experimentais obtidos por uma ou mais técnicas de análise para o conjunto de amostras estudado,  $C$  é a matriz que contém as concentrações dos componentes nas amostras estudadas,  $S$  é a matriz que contém os sinais individuais de cada um dos componentes presentes e  $E$  uma matriz de erros que pode conter o ruído instrumental da análise bem como parte dos dados experimentais que não foram resolvidos pelo perfil de componentes puras da matriz  $S$  [78].

$$D = CS^T + E \quad (3.1)$$

No caso de se trabalhar com um conjunto de diferentes amostras em que foram obtidos resultados de diferentes técnicas de análise, cada linha da matriz  $D$  será relacionada com uma única amostra, contendo na mesma linha o resultado experimental obtido pelas diferentes técnicas utilizadas. Nesse caso, a matriz  $D$  é particularmente conhecida como uma matriz coluna e linha aumentada, uma vez que

se aumentou o número de colunas ao se inserir resultados de mais de uma técnica e aumentou o número de linhas ao se utilizar diferentes amostras [78].

O número de linhas de  $D$  será o número de amostras estudadas. A matriz  $C$ , que descreve o perfil de concentrações, tem em cada linha a concentração dos diferentes componentes de cada amostra. Dessa maneira o número de linhas de  $C$  é o número de amostras e o número de colunas de  $C$  é a quantidade de componentes presentes nas amostras estudadas. A matriz  $S^T$  é a transposta da matriz  $S$ , que, por sua vez, contém em cada uma de suas linhas o sinal associado separadamente a cada um dos componentes presentes nas amostras estudadas [79].

Para se aplicar o método MCR-ALS é fundamental que haja uma relação linear entre o sinal obtido e a concentração e que o posto (número de linhas linearmente independentes) da matriz de dados seja igual o número de espécies puras presentes no material analisado, de maneira que cada linha da matriz de dados  $D$  seja formada por combinações lineares do sinal de cada um dos componentes puros [77].

Uma das grandes vantagens ao se utilizar MCR-ALS é a possibilidade de se aplicarem restrições com base em informações físicas e químicas previamente conhecidas, o que permite uma melhor otimização por ALS, gerando resultados calculados comparáveis a resultados experimentais. Uma condição de não-negatividade, pode ser aplicada, por exemplo, nas matrizes de concentração e sinal, ao mesmo tempo que também pode ser consideradas restrições de uni-modalidade para o sinal e de fechamento para as concentrações, fixando, por exemplo, o valor do somatório das concentrações em cada amostra igual a 100 % [80].

A aplicação de restrições, bem como o fornecimento de estimativas iniciais (sinais associados às componentes puras), é muito importante para se evitar a ocorrência de soluções ambíguas, uma vez que pode haver soluções matemáticas para a Equação (3.1) que minimizam a matriz de erros, mas que não correspondem aos verdadeiros resultados para as matrizes  $C$  e  $S$ . Há dois tipos de soluções ambíguas que podem ser obtidas a partir da Equação (3.1), sendo uma proveniente de um deslocamento por uma constante nas intensidades obtidas (ambiguidade na intensidade) e o segundo associado à aplicação de uma matriz de rotação que modifica  $C$  e  $S$  fazendo

com que assumam valores diferentes da solução verdadeira (ambiguidade rotacional) [77].

Com o objetivo de facilitar o acesso e uso da metodologia MCR-ALS no tratamento de diferentes tipos de dados, Jaumot et al. [78] disponibilizaram um *software* com interface gráfica amigável para aplicação do método a partir de matrizes de dados escritas no MATLAB (uma versão atualizada foi disponibilizada em 2015). A partir da matriz de dados  $D$ , o programa pode calcular estimativas iniciais para o sinal dos componentes puros e a partir dessas estimativas e das restrições escolhidas a Equação (3.1) é resolvida iterativamente até que um critério de convergência ou um número máximo de iterações seja alcançado. Como mencionado anteriormente, se o sinal individual de cada um dos componentes é conhecido, ele pode ser fornecido ao programa, o que ajudará a reduzir as chances de ambiguidade na solução obtida [78,79].

No final das iterações, dois parâmetros que avaliam a qualidade dos dados são gerados com base nos resultados obtidos, que representam o percentual de erro do ajuste (*% Lof*, do inglês *Lack of Fit*) e o percentual de variância explicada ( $R^2$ ), como definidos nas Equações (3.2) e (3.3), respectivamente, onde  $d_{ij}$  é um elemento da matriz de dados  $D$  e  $e_{ij}$  é o respectivo elemento da matriz de erro  $E$ .

$$\% Lof = 100 \sqrt{\frac{\sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}} \quad (3.2)$$

$$R^2 = 100 \sqrt{\frac{\sum d_{ij}^2 - \sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}} \quad (3.3)$$

### 3.4 Aplicação de MCR-ALS em espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS de biomassa lignocelulósica

Como discutido na Seção 3.1, os materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo que a celulose é constituída exclusivamente por monômeros de glicose, enquanto a hemicelulose é composta por

diferentes monômeros, tais como xilose, manose, galactose e arabinose, entre outros. Já a lignina é formada por uma rede macromolecular de unidades fenólicas ligadas entre si e envolvendo a matriz de carboidratos [48,81].

A Seção 5.1 deste trabalho dedica-se a discutir a possibilidade de quantificação do teor de lignina em diferentes materiais de biomassa, por meio da calibração da intensidade do sinal característico de grupos metoxil nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Tentativas semelhantes foram realizadas para quantificação dos carboidratos, por meio da integração de diferentes sinais característicos da celulose e hemicelulose. Todavia, como já reportado, a quantificação do teor de carboidratos por meio do método empregado na Seção 5.1 não apresentou uma boa concordância com resultados obtidos por métodos químicos de via úmida [54].

Além desse fato, a simples calibração da intensidade de um sinal de carboidratos (no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de um material de biomassa) não permite a determinação separada dos teores de celulose e hemicelulose, uma vez que a contribuição individual de cada um desses componentes se sobrepõe nos espectros, de maneira que não é possível integrar separadamente regiões do espectro que sejam bons representantes individuais de cada um desses dois componentes de carboidratos [9,82].

Diante desse problema, a utilização de métodos de resolução multivariada de curvas mostrou-se uma possível abordagem para separar a contribuição associada aos carboidratos de celulose e hemicelulose no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. Dentre diversas metodologias existentes de análise multivariada, a metodologia MCR-ALS mostrou-se uma abordagem promissora para a separação dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de diferentes materiais de biomassa em matrizes contendo a contribuição individual dos principais componentes da biomassa lignocelulósica e a sua respectiva concentração [78].

Uma vantagem importante ao se considerar a análise multivariada dos espectros de RMN é a possibilidade de que todo o espectro seja utilizado para a análise, evitando-se assim, problemas decorrentes do uso de sinais individuais, como a utilização exclusiva do grupo metoxil para a determinação do teor de lignina.

Em um trabalho envolvendo RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, Salomonsen et al. utilizou MCR-ALS para separar a contribuição individual de ácidos manurônico (M) e gulurônico (G) de diferentes amostras de alginato (componente estrutural da parede celular de algas) nos espectros de RMN. Essa abordagem permitiu gerar espectros individuais (puros) de cada um dos componentes e determinar a razão M/G em boa concordância com resultados de RMN de  $^1\text{H}$  em solução [83].

Da mesma forma, espera-se que a aplicação de MCR-ALS na avaliação de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de materiais lignocelulósicos permita separar a contribuição espectral dos três componentes principais. Por esse motivo, este trabalho visa apresentar, na Seção 5.2, avanços na utilização da técnica de MCR-ALS a fim de se resolver espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para diferentes materiais lignocelulósicos e se determinar o teor de celulose, hemicelulose e lignina destes materiais.

### 3.5 Materiais carbonosos e o processo de carbonização

O elemento químico carbono é um dos principais constituintes de materiais orgânicos, podendo ser encontrado ligado a diferentes elementos químicos e em diferentes estruturas. No estado fundamental, a distribuição eletrônica dos átomos de carbono é  $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$ , de maneira que para a ocorrência de ligações químicas com outros átomos, observa-se a formação de orbitais híbridos do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . No primeiro caso citado, dois orbitais híbridos  $sp$  formam duas ligações  $\sigma$  lineares e dois orbitais  $p$  não hibridizados formam outras duas ligações lineares do tipo  $\pi$ . No segundo caso, três orbitais híbridos  $sp^2$  formam três ligações  $\sigma$  coplanares com um ângulo de  $120^\circ$  entre cada uma e um orbital  $p$  não hibridizado forma uma ligação  $\pi$ . No último caso, quatro orbitais híbridos  $sp^3$  irão formar quatro ligações  $\sigma$  com geometria tetraédrica com o átomo de carbono no centro [13].

Devido a essa grande versatilidade em se ligar de diferentes maneiras com outros átomos (incluindo o próprio átomo de carbono), diferentes formas alotrópicas do carbono podem ser observadas, das quais o diamante (hibridização  $sp^3$ ) e o grafite (hibridização  $sp^2$ ) são duas formas em que o carbono é naturalmente encontrado em uma estrutura cristalina cúbica e hexagonal, respectivamente, como ilustrado na

Figura 3.5. Também outras estruturas, como nanotubos de carbono ( $sp^2$  e  $sp^3$ ), fulerenos ( $sp^2$  e  $sp^3$ ), negros de fumo ( $sp^2$  e  $sp^3$ ), grafeno ( $sp^2$ ), carbinos ( $sp$ ) são formas em que o carbono pode ser encontrado em considerável quantidade e com diferente hibridização, sendo que para os nanotubos, fulerenos e negros de fumo, a ocorrência de carbono  $sp^3$  está associada a defeitos na estrutura [84,85].

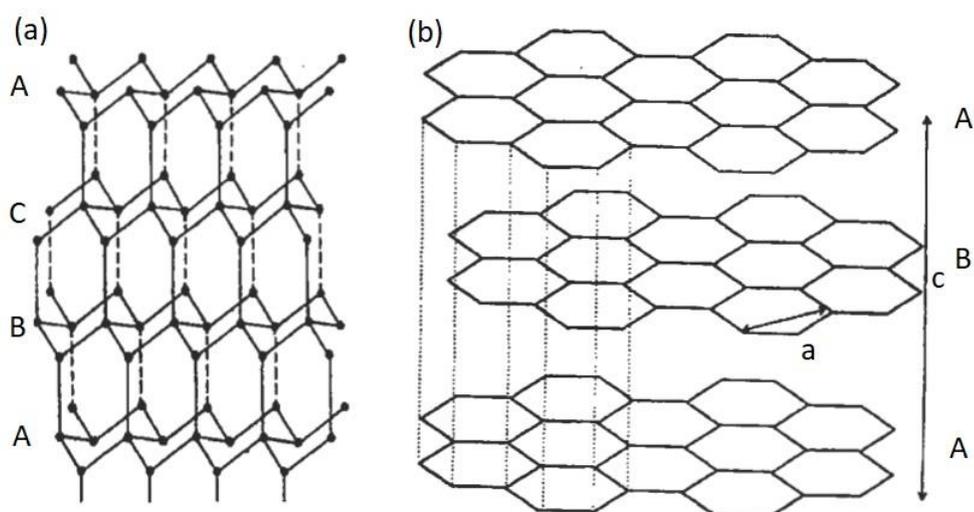


Figura 3.5: Estrutura cristalina do diamante (a) e do grafite hexagonal (b). As letras maiúsculas indicam a sequência de empilhamento dos planos e as letras minúsculas indicam as direções perpendicular “c” e paralela “a” aos planos de grafeno. Adaptado de [13].

Materiais altamente ricos em carbono têm sido largamente estudados por causa de suas propriedades mecânicas, óticas, térmicas e elétricas, que permitem diversas aplicações em ciência dos materiais [86–89]. Fibras de carbono, nanotubos e fulerenos são exemplos de materiais carbonosos que têm sido utilizados em compósitos estruturais para a indústria de construção, eletrônica, vestuário, além de possíveis aplicações para a medicina [10,11].

Carvões ativados, por exemplo, podem ser utilizados em processos de purificação de água e separação de gases, bem como suporte de nanopartículas para fins de aplicação em processos catalíticos, além de servirem como carreadores de metais em aplicações medicinais [84,90–92]. Mais recentemente, com o isolamento do grafeno e a demonstração de suas excelentes propriedades, a produção de óxido de grafite tem

sido aprimorada com o objetivo de obter materiais do tipo grafeno (com estrutura e propriedades que se aproximam do grafeno) para aplicações diversas, como as acima mencionadas [93–95].

Muitos desses materiais têm uma estrutura cristalina em camadas, como na Figura 3.5b, constituída pelo empilhamento de planos semelhantes ao grafeno. O grafeno é uma única camada de carbono ao longo do plano basal do grafite, onde cada carbono  $sp^2$  é ligado a outros três carbonos por ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$  formando uma estrutura planar composta de hexágonos similar a estrutura de favos de mel. A estrutura cristalina tridimensional do grafite é construída pelo empilhamento de folhas de grafeno mantidas por interações de Van-der-Waals, de maneira que metade dos átomos de carbono de uma camada intermediária são posicionados na direção do centro do hexágono das camadas adjacentes (sítio C1), enquanto a outra metade está diretamente alinhada com os átomos de carbono dessas camadas (sítio C2), formando uma estrutura de empilhamento AB, na qual há um deslocamento horizontal entre planos adjacentes como pode ser observado na Figura 3.5b. Mais raramente, o grafite também pode ser encontrado em uma estrutura cristalina romboédrica em que a forma de empilhamento é do tipo ABC [11,13,96].

Durante processos de tratamento térmico, diferentes matrizes carbonosas podem ter sua composição e estrutura cristalina alteradas e, em alguns casos, podem ser transformadas em grafite, dependendo das condições de temperatura e pressão utilizadas no tratamento [88]. Para alguns materiais com considerável teor de átomos de oxigênio, como resinas fenólicas e biomassa lignocelulósica, a estrutura cristalina tridimensional do grafite não é obtida, mesmo para as altas temperaturas de tratamento térmico (TTTs) em que o grafite pode ser sintetizado ( $\sim 3000$  °C). Para esses materiais, conhecidos como não-grafitizáveis, pode haver diferentes tipos de defeitos remanescentes na estrutura, como a presença de heteroátomos, vacâncias e ligações cruzadas, dependendo da temperatura de tratamento térmico utilizada [97].

### **3.6 A caracterização de materiais carbonosos**

Materiais não-grafitizáveis, tais como resinas fenólicas, têm sua estrutura polimérica reorganizada e sua composição de carbono elementar aumentada com os processos

de carbonização (tratamento térmico). Muitos trabalhos têm cuidadosamente discutido esses processos para materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis, em diferentes estágios de temperatura e por diferentes técnicas experimentais, tais como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise elementar (AE), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS, do inglês *electron energy loss spectroscopy*) além de outras [4,86,98,99].

DRX é uma técnica muito útil para avaliar os processos de grafitização de materiais carbonosos, devido às características específicas do padrão de difração de pó do grafite. Em um processo de carbonização, com o aumento da TTT, no perfil de difração do material tratado tende a surgir um pico em torno de  $2\theta = 26^\circ$  cuja intensidade cresce com o aumento da TTT, enquanto a largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) tende a diminuir. Esta alteração no perfil de difração é diretamente relacionada com a formação e arranjo dos planos cristalinos numa estrutura de empilhamento típica do grafite e com planos que gradativamente assemelham-se ao grafeno [70,100]. Contudo, para se observar a formação da estrutura cristalina tridimensional do grafite é necessário que sejam observados dois picos parcialmente sobrepostos em torno de  $42^\circ$  e  $44^\circ$ , que indicam o crescimento da estrutura de empilhamento ao longo do plano basal. A partir do cálculo da FWHM para os picos acima mencionados é possível estimar o comprimento do empilhamento ao longo da direção  $c$  ( $L_c$ ), isto é, perpendicularmente ao plano basal e o diâmetro médio dos planos que se estendem ao longo do plano basal ( $L_a$ ), que tendem a aumentar com maiores TTTs [100,101].

Com o objetivo de acompanhar o processo de carbonização de uma matriz carbonosa não-grafitizável (produzida com o tratamento térmico de resina fenólica), Zhang et al. [98] utilizaram DRX e MET de alta resolução para mostrar que mesmo com o crescimento de microcristalitos do tipo grafite decorrentes do tratamento térmico, ainda é possível observar um alto grau de desordem na orientação entre os microcristalitos. Por meio de EELS, Zhang et al. mostraram que o carbono amorfo produzido no primeiro estágio do tratamento térmico é composto por frações de carbono  $sp^3$  e  $sp^2$  e que a razão  $sp^2/sp^3$  cresceu para maiores TTTs [98].

A técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  também é uma ferramenta importante para estudar materiais baseados em carbono. O deslocamento químico de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  é associado com o ambiente químico dos átomos de carbono e permite identificar átomos de carbono ligados a diferentes heteroátomos, bem como sinais separados associados a carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$ , o que permite uma avaliação da razão  $sp^2/sp^3$  por meio de RMN de  $^{13}\text{C}$  [4,102].

Freitas et al. [14] utilizaram RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para estudar o processo de carbonização da palha de arroz, em um intervalo de temperatura de 300 a 1400 °C, e observaram nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  somente um sinal associado a carbonos  $sp^2$ . Em um outro trabalho, Freitas et al. [103] relacionaram o crescimento da anisotropia da suscetibilidade magnética devido ao processo de carbonização, com a redução no deslocamento químico e aumento da largura do único pico observado no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Mais recentemente, Wang et al. [99] utilizaram RMN de  $^{13}\text{C}$  em uma investigação quantitativa de carbonos mesoporosos ordenados (OMC, do inglês *ordered mesoporous carbon*) tratados de 80 a 500 °C. Ao utilizar amostras enriquecidas com  $^{13}\text{C}$ , foi possível estimar uma fração de 3% de carbonos  $sp^3$  na amostra tratada a 500 °C, enquanto na amostra de OMC tratada a 80 °C foi observada uma fração de 17 % de carbonos  $sp^3$ .

Não somente o ambiente químico, mas também os processos de relaxação podem ser investigados por RMN de  $^{13}\text{C}$ , o que pode trazer informações valiosas sobre a ocorrência de centros paramagnéticos e radicais livres na estrutura do material. Centros paramagnéticos funcionam como agentes de relaxação e podem incluir desde defeitos na estrutura da matriz carbonosa até íons paramagnéticos ancorados na estrutura [104,105].

Com o objetivo de estudar a ocorrência de íons de ferro na estrutura de folhas de grafeno, Panich et al. [104] utilizaram RMN de  $^{13}\text{C}$  para medir o tempo de relaxação spin-rede dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  presentes nesta estrutura e observaram uma considerável redução de  $T_1$  para os átomos de carbono na matriz com o metal ancorado. Em um trabalho similar, Panich et al. [12] estudaram a formação de um quelato com íons  $\text{Gd}^{3+}$  e partículas de nanodiamante por meio de técnicas de

ressonância magnética, dentre as quais, medidas de  $T_1$  foram utilizadas para avaliar a proximidade dos íons em relação à matriz carbonosa [12,104].

Além de informações locais sobre o ambiente químico, a espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  também pode ser utilizada para avaliar a simetria local dos sítios em que os núcleos de carbono estão inseridos, por meio da avaliação da anisotropia do deslocamento químico obtida de espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$ , uma vez que o campo local induzido tem dependência com a geometria molecular. Os componentes do tensor de deslocamento químico no sistema de eixos principais podem ser obtidos a partir da análise da forma de linha dos espectros de pó, em que todas as orientações do referencial molecular de interesse com respeito ao campo externo são igualmente prováveis [106], como discutido na Seção 2.3.1.

Darmstadt et al. [107] avaliaram o tensor de deslocamento químico de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de amostras de negro de fumo produzidas em diferentes temperaturas. Por deconvolução dos padrões de pó, foram separadas as contribuições de carbonos em uma estrutura aromática condensada, tais como no grafite, e carbonos em regiões desordenadas, provavelmente ocupando as extremidades da estrutura condensada, como pode ser visto na Figura 3.6. Resing et al. [108] e Sethi et al. [109] fizeram esta mesma avaliação para carvões separando as contribuições dos carbonos no interior da estrutura condensada e carbonos na extremidade desta estrutura.

Em um trabalho recente, Souza et al. [110], utilizaram métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) para calcular os parâmetros do tensor de blindagem e obter o espectro de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os sítios C1 e C2 do grafite e para o grafeno, como apresentado na Figura 3.7. Comparando os resultados obtidos com resultados experimentais e teóricos da literatura, pode-se observar que, para o grafite, os valores principais do tensor de deslocamento químico são  $\delta_{11} = \delta_{22} \sim 180 \text{ ppm}$  e  $\delta_{33} \sim 0 \text{ ppm}$ , o que está associado à simetria axial da estrutura cristalina hexagonal do grafite [108,110]. Observa-se que, no caso de simetria axial, pode-se também utilizar a notação  $\delta_{\perp} \equiv \delta_{11} = \delta_{22}$  para indicar as componentes do tensor associadas a  $\vec{B} \perp \vec{c}$  e  $\delta_{\parallel} \equiv \delta_{33}$  para indicar a componente associadas a  $\vec{B} \parallel \vec{c}$ .

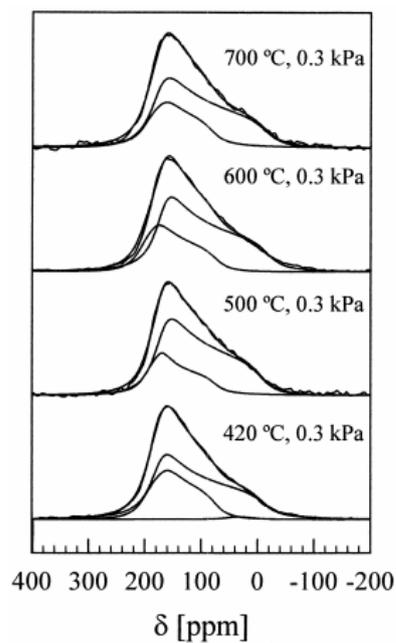


Figura 3.6: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  de negro de fumo provenientes da pirólise em diferentes temperaturas de pneus descartados. Adaptado de [107].

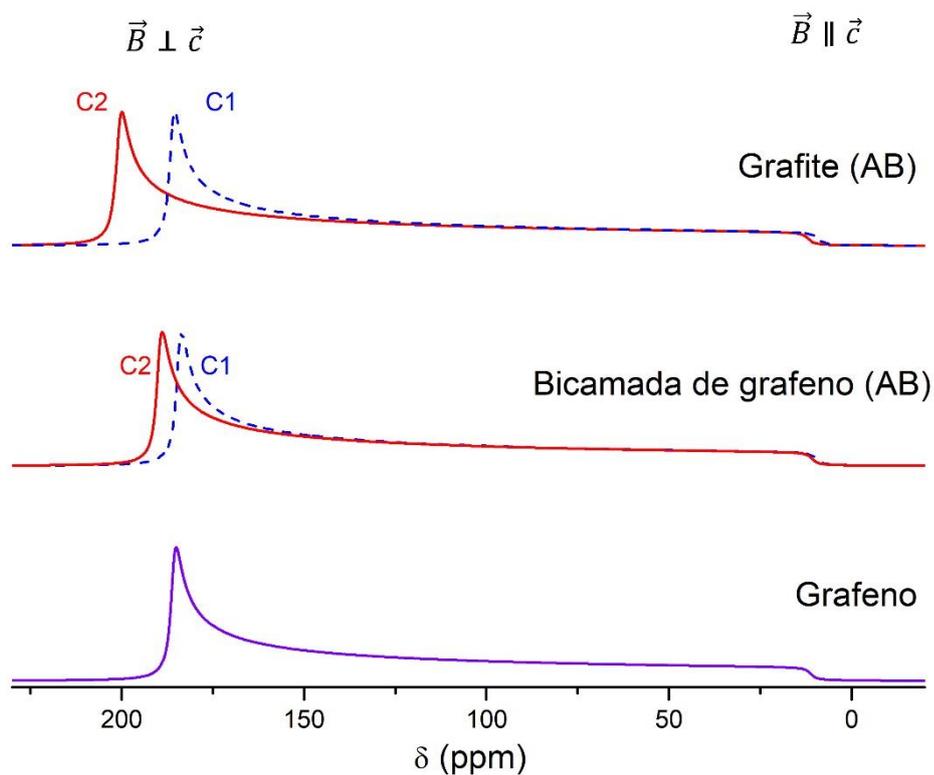


Figura 3.7: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  simulados para os dois sítios de carbono quimicamente distintos C1 e C2 no grafite (empilhamento AB) e grafeno. Adaptado de [110].

Um importante trabalho sobre a caracterização do grafite por RMN de  $^{13}\text{C}$  foi produzido por Hiroyama e Kume [111]. Nesse estudo, uma amostra com forma elipsoidal de grafite altamente orientado foi utilizada para obtenção de espectros de RMN, em um campo magnético de 2,3 T, com diferentes ângulos de orientação entre o eixo  $c$  da amostra orientada e o campo externo aplicado. Foi observado que, para o caso de os dois eixos estarem paralelos (ou seja, com o campo magnético perpendicular ao plano basal), duas linhas de ressonância foram detectadas, associadas aos dois sítios distintos de carbono C1 e C2 presentes na estrutura do grafite, como indicado na Figura 3.8 [111].

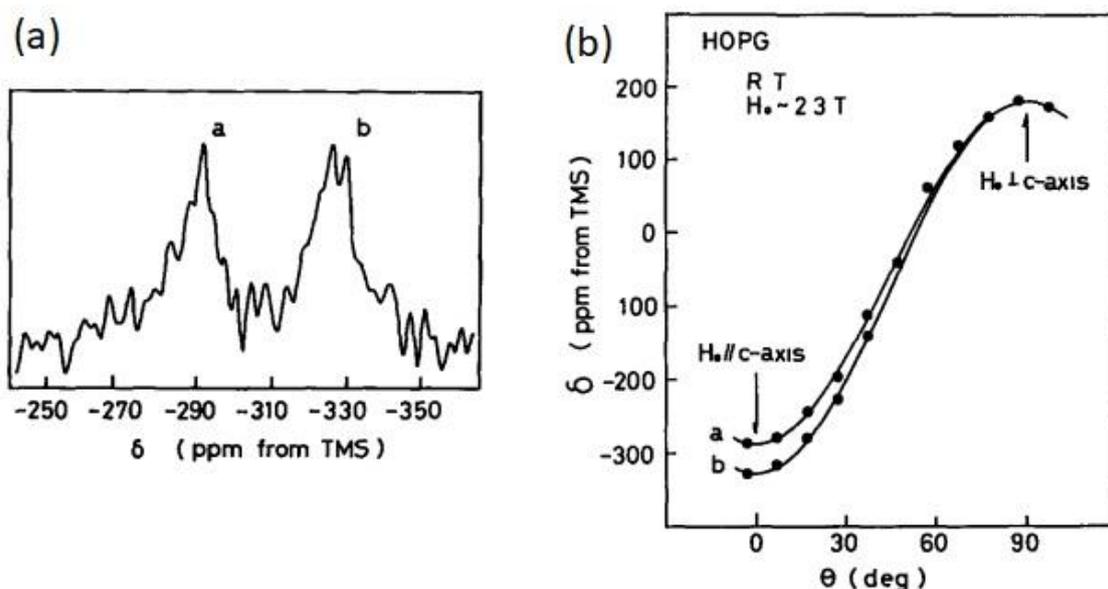


Figura 3.8: (a) Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de um elipsoide de grafite altamente orientado em que o eixo  $c$  foi orientado paralelamente ao campo externo. (b) Deslocamento químico dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  como função do ângulo entre o eixo  $c$  e o campo externo aplicado. Os pontos experimentais são ajustados por uma função coseno. Adaptado de [111].

Em comparação com o apresentado na Figura 3.7, vale observar que os valores principais  $\delta_{11}$  e  $\delta_{22}$  para o tensor de deslocamento químico do grafite reportados como da ordem de 180 ppm concordam com os resultados obtidos para a amostra orientada no trabalho de Hiroyama e Kume, uma vez que  $\delta_{\perp}$  observado para a amostra orientada foi pouco menor que 200 ppm [111]. Todavia o resultado apresentado para a

componente  $\delta_{33}$ , próximo a 0 ppm, é bem diferente do valor de  $\delta_{\parallel}$  obtido com a amostra altamente orientada. Essa diferença, como discutido por Kobayashi e Tsukada [112], provém da ocorrência de um campo desmagnetizante no interior da amostra de grafite, cujo efeito se adiciona à anisotropia do deslocamento químico e leva a resultados experimentais para  $\delta_{\parallel}$  em algumas centenas de ppm menor que zero. Em seu trabalho, Kobayashi e Tsukada, mostraram que para cristais o tensor de blindagem pode ser escrito como a soma de um primeiro termo associado a um campo desmagnetizante macroscópico, diretamente proporcional à suscetibilidade magnética do material, e de um segundo termo associado a correntes microscópicas que ocorrem de acordo com a periodicidade da rede cristalina. Com essas considerações foi possível subtrair dos resultados obtidos por Hiroyama e Kume a contribuição do campo de desmagnetização, o que permitiu estimar uma anisotropia ( $\delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$ ) em torno de 140 e 180 ppm para os dois sítios de carbono do grafite [111–113].

Em um trabalho posterior, Goze-Bac et al. [114] consideraram que o largo intervalo de deslocamento químico (~600 ppm) observado para o grafite decorre de campos internos macroscópicos resultantes da alta suscetibilidade diamagnética desse material. Ao corrigir a contribuição de campos macroscópicos, obteve-se para o grafeno  $\delta_{\perp} = 183 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{iso} = 128 \text{ ppm}$  e  $\delta_{\parallel} = 20 \text{ ppm}$ , o que foi comparado com resultados experimentais obtidos para uma amostra de grafite dopado com boro ( $\delta_{\perp} = 180 \text{ ppm}$  e  $\delta_{\parallel} = 25 \text{ ppm}$ ), na qual a inclusão de 0,54 % de boro na estrutura do grafite promoveu uma redução da suscetibilidade ao longo do eixo *c* a 0,4 % do valor inicial [114].

Um outro fator que pode influenciar os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais carbonosos tipo grafite, quando colocadas na presença de um alto campo estático, é um possível alinhamento preferencial das partículas do pó, uma vez que as partículas que estiverem dispostas com planos perpendiculares ao campo (ou seja, com eixo *c* paralelo ao campo aplicado) serão parcialmente alinhadas na configuração de *c* perpendicular ao campo, o que pode comprometer a forma de linha do espectro de pó, afetando principalmente o lado direito do espectro em que se observa  $\delta_{\parallel}$  [115].

Ao avaliar o efeito de tratamentos térmicos em amostras de carvões de endocarpo de babaçu, Freitas et al. [103] perceberam que as mudanças espectrais observadas

(redução do deslocamento químico e aumento da largura de linha) eram acompanhadas pelo aumento da suscetibilidade diamagnética. Neste trabalho, mudanças semelhantes foram investigadas para amostras de carvões de resina fenólica termicamente tratadas, bem como alterações nos parâmetros espectrais de padrões de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram avaliados e comparados com dados de suscetibilidade magnética medida para esses carvões, assunto esse que será discutido na Seção 6.5.

De maneira geral, não são observados muitos trabalhos na literatura que reportem a caracterização de carvões de resinas fenólicas por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, uma vez que o tratamento térmico reduz o teor de hidrogênio, o que dificulta análises de CP, e aumenta a condutividade elétrica do material, o que dificulta a sintonia da sonda utilizada nos experimentos de RMN e exige, em alguns casos, que a amostra seja misturada com um outro pó não condutor para possibilitar a sintonia da sonda na frequência de interesse [4].

Considerável parte dos trabalhos publicados têm utilizado RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para estudar o processo de cura de resinas, que ocorrem em temperaturas mais baixas (~180 °C). Já a pirólise de resinas em altas temperaturas tem sido preferencialmente estudada por técnicas como DRX, espectroscopia Raman e MET, que permitem avaliar as modificações estruturais associadas ao aumento da temperatura de tratamento, como feito no trabalho de Zhang et al. [98], em que foram caracterizadas as amostras de resina fenólica termicamente tratadas estudadas neste trabalho.

Com o objetivo de investigar o processo de cura de resinas fenólicas, Bryson et al. [116], compararam os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de amostras de resinas fenólicas obtidas com diferentes tempos de cura a 135 °C. Por meio da análise dos espectros foi verificado um aumento na largura de linha dos sinais aromáticos, o qual foi atribuído à formação de ligações cruzadas durante o processo. Observou-se que o maior percentual de ligações cruzadas ocorreu nos primeiros estágios do tratamento.

Hatfield e Maciel [117] utilizaram RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para investigar o efeito do uso de diferentes temperaturas (100 a 180 °C) durante o processo de cura de resinas fenólicas e observaram que, dentro da faixa estudada, o aumento da temperatura

favoreceu a formação de ligações cruzadas por meio de pontes de metileno provenientes do material utilizado como agente de cura.

Ko et al. avaliaram as mudanças estruturais decorrentes da pirólise de resinas fenólicas utilizando DRX e espectroscopia Raman, analisando amostras tratadas de 160 a 2400 °C. Os resultados indicaram o crescimento de microcristalitos, revelado pelo aumento de  $L_c$  e  $L_a$ . No entanto, mesmo para a amostra tratada a 2400 °C, esses microcristalitos permaneceram dispostos randomicamente, não formando uma estrutura cristalina de longo alcance como ocorre para o grafite [118]. Estudando amostras de resina fenólica tratadas termicamente, Rand e McEnaney reportaram valores de  $L_c \sim 3 \text{ nm}$  e  $L_a \sim 6 \text{ nm}$  para a amostra tratada a 2700 °C, e por meio de imagens de MET de alta resolução observaram uma disposição randômica dos microcristalitos formados [119].

Amram e Laval utilizaram espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para estudar a pirólise de resinas fenólicas curadas e observaram o crescimento de uma estrutura aromática condensada como efeito da pirólise [120]. O mesmo efeito foi investigado neste trabalho por meio de experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS, com o objetivo de avaliar a fração de carbonos  $sp^2/sp^3$  de amostras de resinas fenólicas pirolisadas a partir de 600 °C, como será apresentado na Seção 6.2.

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Determinação do teor de lignina por deconvolução espectral

#### 4.1.1 Materiais utilizados

Foi utilizada uma amostra padrão de celulose da empresa Sigma-Aldrich (referência 22183), bem como uma amostra padrão de lignina fornecida pela empresa Fibria (Aracruz, ES, Brasil), obtida de madeira de eucalipto pelo método Kraft. Este padrão de lignina foi escolhido por apresentar menor conteúdo de impurezas, como revelado pelas análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, termogravimetria e energia dispersiva de raios-X, conduzidas para um conjunto de três amostras de lignina (incluindo a amostra de lignina de eucalipto e duas amostras comerciais). A amostra de lignina selecionada exibiu o menor teor de cinzas e a melhor relação sinal/ruído (S/N) no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, enquanto as amostras comerciais apresentaram alto teor de cinzas e significativo conteúdo de enxofre em sua composição [54]. A celulose e a lignina padrão escolhidas foram então usadas para preparar 11 misturas nas seguintes proporções em massa (celulose : lignina) de 90:10, 85:15, 80:20; 75:25; 70:30, 67:33, 60:40, 50:50, 40:60, 33:67, 15:85.

Foram utilizados neste trabalho 20 amostras de materiais lignocelulósicos *in natura* que foram previamente lavadas e trituradas. Estas amostras estão identificadas na Tabela 3 (apresentada no Capítulo 5), das quais as amostras Lignocel (LC1 e LC2) e *Monterey Pine Whole* (MPW) são amostras comerciais do tipo *softwood* e foram obtidas respectivamente das empresas J. Rettenmaier & Söhne e Sigma-Aldrich. As outras amostras descritas na Tabela 3 são resíduos agrícolas produzidos no Brasil, a maioria produto de diferentes espécies de palmas utilizadas para extração de óleo.

Um outro grupo de materiais analisados aqui consiste em amostras de três diferentes tipos de materiais de biomassa (bagaço de cana-de-açúcar, capim elefante e casca de eucalipto), que foram submetidos a diferentes processos de tratamento químico, como descrito na Tabela 4 (apresentada no Capítulo 5). A amostra de bagaço de cana-de-açúcar (BC) foi primeiramente tratada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído (1% v/v) e depois foi submetida a um tratamento alcalino usando diferentes concentrações de NaOH (0,25;

0,5; 1; 2; 3 e 5 % m/v). A amostra de capim elefante (CEF) foi tratada com NaOH (5% m/v) e na sequência foi submetida a duas etapas de tratamento com uma solução 1:1 de NaOH (4% m/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7% v/v). Por fim, a amostra de casca de eucalipto (CE) foi tratada com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 e 1 % v/v) e NaOH (1, 3 e 5 % m/v) sob diferentes tempos de tratamento, como apresentado na Tabela 4. Algumas dessas amostras tratadas já foram analisadas e reportadas em trabalhos anteriores, onde mais detalhes sobre o tratamento podem ser encontrados [5,121].

#### *4.1.2 Determinação do teor de lignina por via úmida*

O teor de lignina insolúvel dos materiais de biomassa apresentados na Tabela 3 foram determinados usando métodos de HA. As amostras, após serem lavadas e trituradas, foram submetidas a uma determinação do teor de extrativos com acetona, seguida por hidrólise ácida com uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m) a 30 °C por 1 h; a solução foi então diluída em água e levada a um reator onde permaneceu a 120 °C por 1 h. O sólido residual foi separado por filtração e, após correção de umidade e cinzas (determinados utilizando TG), o material sólido foi considerado o conteúdo de lignina insolúvel presente nas amostras analisadas, o que também é conhecido como “Lignina Klason” [67].

Para as amostras listadas na Tabela 4, o teor total de lignina (solúvel e insolúvel) é reportado. O teor de lignina insolúvel foi determinado como descrito acima e também reportado em outros trabalhos [5,121], e o teor de lignina solúvel foi determinado utilizando espectroscopia UV-Vis para analisar o licor resultante da etapa de HA [66].

#### *4.1.3 Análises de RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido*

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian / Agilent 400 MHz com um campo magnético de 9,4 T (frequência de 100,52 MHz para <sup>13</sup>C), utilizando uma sonda de RMN equipada com rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro.

Todos os espectros de RMN de <sup>13</sup>C CP/MAS foram adquiridos a temperatura ambiente. Uma sequência de pulso de CP com rampa foi utilizada, com desacoplamento de alta potência nos núcleos de <sup>1</sup>H (método SPINAL) durante a

aquisição do decaimento livre de indução (FID). As medidas foram realizadas com frequência de MAS de 10 kHz. Após um tempo de repetição (d1) de 5 s, foi aplicado um pulso  $\pi/2$  de 3,6  $\mu\text{s}$  nos núcleos de  $^1\text{H}$ , seguido por um tempo de contato de 1 ms escolhido após alguns experimentos de variação de tempo de contato (VCT), como previamente reportado [54]. O tempo de aquisição do FID foi de 20,48 ms com uma janela espectral de 50 kHz. Foram acumulados 1500 transientes para cada espectro. Os espectros foram obtidos por meio da transformada de Fourier dos FIDs e foram referenciados externamente com relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizando o sinal em 17,6 ppm associado a grupos metil no hexametilbenzeno (HMB) como referência secundária [122].

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS foram obtidos para três amostras: padrão de lignina, bagaço de cana-de-açúcar e casca de palmiste. Após um d1 de 100 s, foi aplicado um pulso  $\pi/2$  de 4,3  $\mu\text{s}$  seguido por um par de pulsos  $\pi$  de 8,6  $\mu\text{s}$  aplicados para filtrar sinais de background da sonda [123]. O tempo de aquisição do FID foi de 20,48 ms. Foram acumulados cerca de 2000 transientes.

Todos os espectros foram processados no programa ACD/NMR Processor Academic Edition [124]. Foi utilizada uma apodização exponencial com  $l_b = 20$  Hz. Os picos foram deconvoluídos usando curvas Gaussianas, Lorentzianas e suas combinações.

#### *4.1.4 Determinação do teor de lignina por RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido*

Após cuidadosa deconvolução espectral de todos os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, a região espectral associada com grupos metoxil ( $\text{OCH}_3$ ) foi escolhida para a avaliação do teor de lignina nos materiais estudados. Embora seja bem conhecido que a lignina proveniente de diferentes tipos de plantas pode exibir quantidades diferentes de grupos metoxil [125,126], a análise do teor de lignina dos materiais descritos neste trabalho não parece ser decisivamente influenciada por essa escolha. Procedimentos de calibração alternativos usando a intensidade espectral devida a carbonos aromáticos – métodos similares descritos por Fu et al. [64] e Gao et al. [33] – também foram testados, mas os resultados obtidos não melhoraram em comparação com os métodos baseados na intensidade espectral devida a grupos metoxil. A utilização do sinal associado a grupos metoxil para o cálculo do teor de lignina foi

então preferida devido sua melhor relação S/N quando comparado com os sinais devidos a carbonos aromáticos. Isto permitiu que os experimentos de RMN fossem conduzidos em um tempo experimental moderado (~2h), em contraste com resultados anteriores, em que levou-se 24 h para aquisição de cada espectro [33].

Para determinar o teor de lignina nas amostras, uma curva de calibração foi obtida a partir dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS adquiridos para as misturas de celulose e lignina. A intensidade integrada do sinal devido aos grupos metoxil foi relacionada com a massa de lignina nas misturas. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para os materiais lignocelulósicos estudados foram obtidos nas mesmas condições experimentais, e o teor de lignina foi determinado utilizando a curva de calibração e a massa de amostra, em base seca, utilizada para obtenção do respectivo espectro. A incerteza do teor de lignina foi estimada pela propagação das incertezas obtidas após a repetição do procedimento em triplicata para a amostra padrão de lignina e também considerando as barras de erro associadas com a equação correspondente a curva de calibração.

## **4.2 Determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose por MCR-ALS**

### *4.2.1 Materiais*

Foram utilizadas as mesmas amostras padrões de celulose e lignina descritas na Subseção 4.1.1. Também foi utilizada uma amostra comercial de xilana (Ref. B38500.2) da empresa *Biophoretics* como padrão de hemicelulose, cuja estrutura molecular é indicada na Figura 4.1.

Foram preparadas 18 amostras de misturas de lignina, celulose e xilose para se implementar a metodologia MCR-ALS, juntamente com 11 amostras de biomassa lignocelulósica (3 *in natura* e 8 quimicamente tratadas), cujos teores de celulose, hemicelulose e lignina foram previamente determinados, como reportado por Nascimento et al. [121] e Rezende et al. [5].

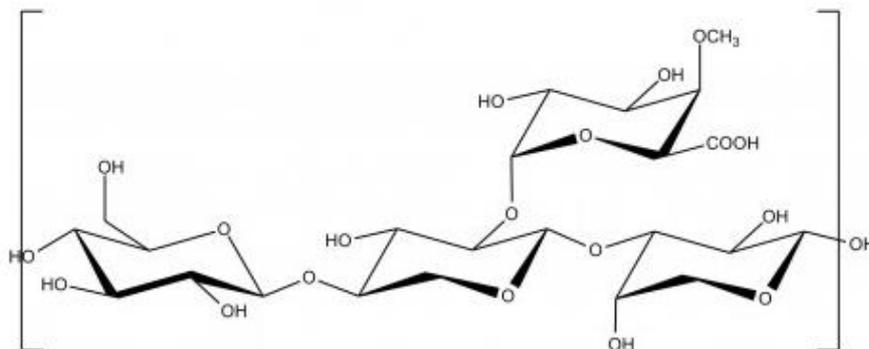


Figura 4.1: Estrutura molecular da amostra comercial de xilana utilizada como padrão de hemicelulose. Adaptado de [127].

#### 4.2.2 Análise multivariada dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS

Os experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foram realizados da mesma forma como descrito na Seção 4.1. Os experimentos foram realizados para amostras padrões de celulose, xilana (um dos principais açúcares constituintes da hemicelulose), lignina e misturas dessas amostras com as proporções previamente conhecidas, bem como para materiais de biomassa naturais e quimicamente tratados.

Inicialmente foi construída uma matriz de dados  $D_{22 \times 1648}$  com as 22 amostras apresentadas na Tabela 6, presente no Capítulo 5. Essa matriz de dados foi construída de maneira que cada linha contém as informações do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de uma das amostras e cada coluna contém as intensidades absolutas do espectro relativas a um mesmo valor de deslocamento químico para cada amostra. Foram utilizados 1648 pontos ao longo de uma faixa de 0 a 200 ppm. Esta matriz foi inicialmente utilizada para a calibração dos sinais das componentes puras e das concentrações, como o objetivo de corrigir os valores de concentração calculados para os três componentes lignocelulósicos com base nos valores previamente conhecidos. Uma comparação entre os espectros puros calculados por MCR-ALS e os espectros experimentais obtidos para os componentes puros foi feita por meio do cálculo da similaridade entre os espectros calculado e experimental, como apresentado na Equação (4.1), onde  $x_i^{exp}$  e  $x_i^{calc}$  correspondem às intensidades dos espectros experimental e calculado, respectivamente, para o  $i$ -ésimo ponto de deslocamento químico [128].

$$Similaridade (\%) = 100 \times \left( 1 - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{1648} (x_i^{exp} - x_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^{1648} (x_i^{exp})^2}} \right) \quad (4.1)$$

Após o procedimento de calibração, uma nova matriz de dados  $D_{32 \times 1648}$  foi gerada, contendo agora, além das amostras de calibração, mais 10 amostras pré-selecionadas para validação dos experimentos, que são apresentadas na Tabela 7. Para otimização dos resultados foram fornecidos, como estimativa inicial, os espectros puros calculados durante a etapa inicial de calibração. Foram comparados resultados obtidos utilizando restrições de não negatividade, por meio do algoritmo FNNLS (do inglês, *Fast Non-Negativity Least Squares*), para os três espectros puros calculados, e condição de fechamento para as concentrações (o somatório das concentrações foi escolhido igual a 100 %) [78,129].

### 4.3 Caracterização de materiais carbonosos

#### 4.3.1 Materiais

Os carvões de resina fenólica estudados neste trabalho foram preparados por meio do tratamento térmico de amostras de resina fenólica a partir de 600 até 3000 °C em atmosfera de nitrogênio (as amostras foram pré-tratadas a 260 °C para posterior tratamento na faixa de 600 a 1000 °C e pré-tratadas a 1000 °C para posterior tratamento na faixa de 1300 a 3000 °C). Estas amostras foram fornecidas, para as análises de RMN, e enviadas à UFES pelo Prof. Dr. Rik Brydson da Universidade de Leeds (Reino Unido). Mais informações sobre o tratamento térmico e sobre análises de DRX, densidade, área superficial específica e EELS podem ser encontradas no trabalho publicado por Zhang et al. [98].

O grafite estudado neste trabalho é uma amostra de grafite de eletrodo com pureza de 99,9995 % (Ref. 14739) da empresa Alfa Aesar. Esta amostra foi moída com gral e pistilo de porcelana até passar por uma peneira de 200 mesh. Já as amostras de grafite moído foram submetidas a moagem em moinho de alta energia, produzindo amostras com diferentes tempos de moagem. Após a moagem as amostras foram

lavadas com HCl 6 M para retirada de impurezas metálicas provenientes do processo de moagem. As amostras de óxido de grafite (OG) foram obtidas pelo método de Hummers modificado. Mais informações sobre o processo de moagem do grafite e de síntese do OG podem ser verificados no trabalho de Vieira et al. [93]. A amostra de óxido de grafite reduzido (OGr) foi obtida por tratamento térmico da amostra de OG em estufa a 160 °C por 24h.

Para alguns experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  estático, foram preparadas misturas do grafite e do OGr com uma amostra de gesso comercial da empresa Concregesso, em proporções 1:2 (m/m) de grafite/gesso e OGr/gesso. As amostras foram misturadas com duas ou três gotas de água, condicionadas em um forma cilíndrica e deixadas secar no ambiente à 21 °C por cerca de 3 a 4 horas e mais 1 h a 100 °C.

#### 4.3.2 *Análises magnéticas*

A análise da suscetibilidade diamagnética ( $\chi$ ) das amostras de carvão de resina fenólica termicamente tratados foram conduzidas em um equipamento Quantum Design PPMS EverColl-II. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com aplicação de um campo magnético de -2 a 2 T. A suscetibilidade foi calculada como média do coeficiente angular extraído das partes linear positiva e negativa da curva de magnetização, considerando na linearização os pontos experimentais correspondentes a campos magnéticos aplicados com módulo acima de 0,9 T. Esse procedimento foi adotado para evitar contribuição de impurezas ferromagnéticas [130].

#### 4.3.3 *Análises de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido*

Os experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram conduzidos no mesmo espectrômetro apresentado na Subseção 4.1.3, bem como com a mesma sonda para as análises com MAS.

Os experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foram conduzidos somente para a amostra de resina pré-tratada a 260 °C e para a amostra tratada termicamente a 600 °C, por causa do baixo teor de hidrogênio nas amostras tratadas em maiores TTT. Foi

utilizado um tempo de contato de 1 ms e um tempo de repetição de 5 s. Foi aplicado um pulso  $\pi/2$  de 3,6  $\mu\text{s}$  no canal dos núcleos de  $^1\text{H}$  e registrado um FID com 16000 pontos durante um tempo de aquisição de 64 ms, em uma janela espectral de 250 kHz. Foram registrados 600 transientes para a amostra pré-tratada a 260 °C e 1500 para a amostra tratada a 600 °C. Um experimento de VCT foi realizado para a amostra tratada a 600 °C, com 10 valores diferentes de tempo de contato de 0,1 a 20 ms. Os deslocamentos químicos foram referenciados com relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizando o sinal em 17,6 ppm de grupos metil no hexametilbenzeno (HMB) como referência secundária [122].

Os experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS foram conduzidos para todas as amostras tratadas termicamente e para as amostras de OG e OGr. Foram registrados espectros distintos com tempo de repetição de 30 e 200 s para os carvões de resina, e de 15 s para o OG e OGr. Foi aplicado um pulso  $\pi/2$  de 3,8  $\mu\text{s}$  no canal de frequência dos núcleos de  $^{13}\text{C}$ , imediatamente seguido pela aplicação de um par de pulsos  $\pi$ , a fim de filtrar sinais de fundo indesejáveis e provenientes de contribuições externas a bobina [123]. O FID foi registrado com 2048 pontos e um tempo de aquisição de 8,192 ms. Foi necessário misturar as amostras com quartzo em pó em uma proporção 1:2 ( $m_{\text{carvão}}/m_{\text{quartzo}}$ ), a fim de se possibilitar a sintonia da sonda de RF.

Os espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram registrados em uma sonda Doty 8 mm, apropriada para análises estáticas, equipada com tubos de vidro de 8 mm de diâmetro. Nessa sonda, somente as amostras tratadas a 2500 °C e 3000 °C foram misturadas com quartzo em uma proporção 7:3 ( $m_{\text{carvão}}/m_{\text{quartzo}}$ ). Foram conduzidos experimentos spin-eco por meio da aplicação de um pulso  $\pi/2$  de 5,5  $\mu\text{s}$  seguido por um pulso  $\pi$  de 11  $\mu\text{s}$ . O tempo entre os pulsos  $\pi/2$  e  $\pi$  foi 800  $\mu\text{s}$  e entre o pulso  $\pi$  e a aquisição do eco foi de 20  $\mu\text{s}$ . O eco inteiro foi registrado com 4096 pontos em um tempo de aquisição de 8,192 ms e com uma janela espectral de 250 a 500 kHz. Foi utilizado um tempo de repetição de 300 s para as amostras tratadas a 2500 e 3000 °C e 30 s para as demais. A escolha do tempo de repetição foi feita com base nos resultados obtidos nos experimentos com MAS, que indicaram a necessidade de um tempo de repetição muito longo somente para as amostras obtidas nos dois últimos estágios de tratamento térmico.

Foi realizada uma análise comparativa entre espectros obtidos para diferentes valores de *offset* (deslocamento) da frequência de aplicação do pulso. Após esta análise, cujos gráficos comparativos estão no Anexo IV, foi escolhido aquele que apresentou melhor ajuste do espectro de pó com o modelo CSA. Escolheu-se trabalhar com um *offset* igual a 91 ppm (~9,2 kHz), que equivale a uma frequência  $f = 100,521123 \text{ MHz}$ , para as amostras tratadas a 600 e 800 °C e um *offset* igual a -307 ppm (~ -30,8 kHz), que equivale a uma frequência de  $f = 100,4807903 \text{ MHz}$ , para as amostras tratadas de 1000 até 3000 °C. O deslocamento químico foi referenciado com relação ao TMS, tomando o pico em 38,5 ppm de grupos metileno no adamantano como referência secundária [131]. Também foram feitas algumas análises para uma amostra padrão de glicina (Anexo V), cujo perfil de pó do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  já está especificado na literatura [132], a fim de se avaliar a eficiência da sonda utilizada e do pulso calibrado, em excitar de maneira uniforme, a região espectral associada aos grupos carboxila da glicina.

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram processados com o programa ACD/Labs Academic Edition [124]. Os espectros de padrão de pó foram obtidos por transformada de Fourier do eco completo e a fase foi corrigida utilizando correções de ordem 0 e ordem 1 [27]. Os espectros de pó foram ajustados com o programa DMFIT 2015 [133]. Foi utilizada a convenção de Herzfeld-Berger para reportar os parâmetros obtidos do ajuste dos espectros de pó, como já apresentado nas Equações (2.35), (2.38) e (2.39), onde  $\delta_{iso}$  é o deslocamento químico isotrópico,  $\Omega$ , mais conhecido pelo termo em inglês, “*span*”, é uma medida do intervalo, ou faixa, de deslocamento químico em que o espectro se distribui; e  $\kappa$ , conhecido pelo termo inglês, “*skew*”, traz informações sobre a simetria do tensor de blindagem, sendo por exemplo, numericamente igual a 1 para um sítio com simetria axial, como é o caso do grafite [25].

Com o objetivo de melhorar o ajuste,  $\delta_{iso}$  foi fixado nos valores isotrópicos obtidos por experimentos MAS. Primeiramente, o ajuste foi feito com os parâmetros  $\Omega$  e  $\kappa$  livres. Contudo, por causa do alargamento de linha dos espectros,  $\kappa$  foi fixado em 1 para TTT maior que 1000 °C, uma vez que o tratamento térmico tende a melhorar a simetria cilíndrica local nos sítios de carbono. A forma de linha do ajuste utilizando  $\kappa$  livre ou fixo em 1 mudou levemente, como indicado no Anexo IV.

## 5. Caracterização de materiais lignocelulósicos por RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS

### 5.1 Determinação do teor de lignina por deconvolução dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS

#### 5.1.1 Caracterização de materiais de biomassa *in natura*

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para a amostra padrão de lignina, para a amostra padrão de celulose, para a mistura de celulose e lignina 1:1 e para uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar (amostra BC1, como um material lignocelulósico representativo escolhido dentre as amostras analisadas) são mostrados nas Figuras 5.1a, b, c e d, respectivamente. No espectro da amostra BC1 (Figura 5.1d), os sinais associados com os três principais componentes da estrutura lignocelulósica, lignina (L), celulose (C) e hemicelulose (H), são identificados [8,9]. Os sinais mais intensos nos espectros mostrados nas Figuras 5.1c e d são associados aos carboidratos, com contribuições sobrepostas de átomos de carbono na celulose e na hemicelulose. Esta sobreposição impõe barreiras a uma adequada separação de informações sobre esses dois componentes nesse tipo de espectro, e por isso a quantificação destes dois componentes será tratada posteriormente com análise multivariada. Com respeito a lignina, os sinais devido ao grupo metoxil e aos anéis aromáticos são detectados em regiões espectrais parcialmente distintas dos sinais de carboidratos. Esses sinais de lignina são potencialmente úteis para determinar o teor de lignina em materiais de biomassa [64]; contudo, nos espectros obtidos para materiais lignocelulósicos (como mostrado na Figura 5.1d), os sinais aromáticos são mais fracos e pouco resolvidos quando comparados com o sinal associado aos grupos metoxil. A Figura 5.1a mostra que o sinal do metoxil (~56,3 ppm) é dominante no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da lignina e que pode ser facilmente separado do pico C6 de carboidratos por deconvolução espectral (espectros deconvoluídos são apresentados no Anexo I); isso sugere que o sinal do metoxil pode ser uma escolha interessante para quantificar o teor de lignina em materiais lignocelulósicos. Por outro lado, o fato de que a lignina de diferentes fontes apresenta quantidades distintas de grupos

metoxil coloca algumas questões com respeito à acurácia e limites de validade desse método, como será discutido posteriormente [134,135].

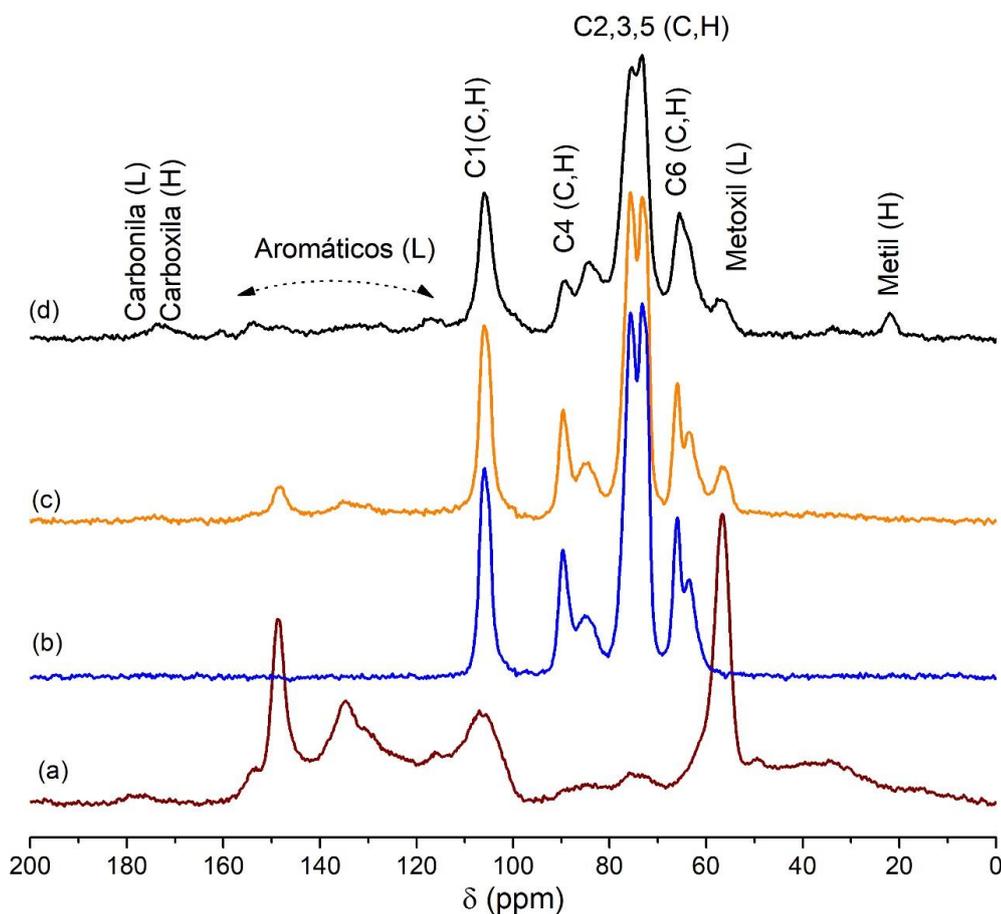


Figura 5.1: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS das amostras padrões de (a) lignina e (b) celulose, da (c) mistura de celulose:lignina 1:1 e de (d) uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar. As letras C, H e L indicam os sinais associados com celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. Os principais sinais de carboidratos são indicados de acordo com a terminologia comumente utilizada para identificar os átomos de carbono na celulose.

Com o objetivo de construir uma curva de calibração da intensidade do sinal associado a grupos metoxil, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS das misturas de celulose e lignina (tais como mostrados na Figura 5.1c) foram deconvoluídos (como ilustrado no Anexo I) e a intensidade absoluta integrada (área) do sinal em cerca de 56,3 ppm foi separadamente determinada para cada mistura. Essa área foi correlacionada com a massa de lignina em cada mistura por meio da regressão linear mostrada na Figura

5.2. Por meio desta curva de calibração, o teor de lignina dos materiais de biomassa utilizados neste trabalho foi determinado. Estes teores obtidos por RMN foram então comparados com o teor determinado por métodos de HA, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Teor de lignina determinado pelos métodos de RMN e de HA para materiais lignocelulósicos *in natura*, juntamente com os valores da razão  $r_{SG}$  obtidos por RMN de  $^{13}C$  no estado sólido.

Amostra	Teor de Lignina (%)		$r_{SG}$ (= $I_{153}/I_{148+145}$ )
	RMN	HA	
Bagaço de Cana 1 (BC1)	19 (3)	22	0.60
Bagaço de Cana 2 (BC2)	21 (3)	23	0.64
Bagaço de Cana 3 (BC3)	23 (4)	19	0.59
Monterey Pine Whole (MPW) <sup>a</sup> ®	26 (4)	27	0.17
Lignocel 1 (LC1) <sup>®</sup>	29 (4)	32	0.42
Lignocel 2 (LC2) <sup>®</sup>	28 (4)	29	0.18
Caroço de açaí (CA) <sup>b</sup>	21 (4)	21*	2.11
Endocarpo do coco de babaçu 1 (EB1) <sup>c</sup>	38 (3)	38*	1.01
Endocarpo do coco de babaçu 2 (EB2) <sup>c</sup>	36 (4)	44*	1.14
Folha de palma (FP) <sup>d</sup>	27 (4)	26	2.81
Cacho de palma 1 (CP1) <sup>d</sup>	26 (4)	20	2.00
Cacho de palma 2 (CP2) <sup>d</sup>	30 (4)	35*	2.15
Cacho de palma esterilizado (CPE) <sup>d</sup>	30 (3)	24	1.63
Cacho de palma - palha (CPP) <sup>d</sup>	31 (4)	34	1.31
Cacho de palma - rachi (CPR) <sup>d</sup>	29 (4)	30	1.79
Casca de palmiste 1 (CPA1) <sup>d</sup>	33 (4)	59*	1.32
Casca de palmiste 2 (CPA2) <sup>d</sup>	40 (4)	65*	1.45
Cacho de macaúba (CM) <sup>e</sup>	28 (3)	34	0.61
Endocarpo do fruto da macaúba 1 (CSM1) <sup>e</sup>	26 (3)	67*	0.57
Endocarpo do fruto da macaúba 2 (CSM2) <sup>e</sup>	28 (3)	62*	0.61

\*Amostras em que foi observado sinal de carboidratos nos espectros de RMN de  $^{13}C$  CP/MAS. <sup>a</sup>*Pinus radiata*; <sup>b</sup>*Euterpe oleracea*; <sup>c</sup>*Orbignya speciosa*; <sup>d</sup>*Elaeis guineensis*; <sup>e</sup>*Acrocomia aculeata*; <sup>®</sup>Amostra Comercial. Os números entre parênteses são a incerteza do último dígito. O parâmetro  $r_{SG}$  é definido como a razão entre a intensidade do pico 153 ppm do espectro de RMN de  $^{13}C$  ( $I_{153}$ ) e a soma das intensidades dos sinais a 145 e 148 ppm ( $I_{148+145}$ ).

Como pode ser claramente visto nesta comparação, há uma boa concordância entre os resultados obtidos entre os métodos de RMN e HA, com exceção de 5 amostras apresentadas na Tabela 3 (EB2, CPA1, CPA2, CSM1 e CSM2); para as quais, a hidrólise dos carboidratos não foi completa, como revelado pelos espectros de RMN de  $^{13}C$  CP/MAS obtidos para os resíduos finais produzidos no método de HA. Excluindo por hora estas amostras em que não se observa correlação entre os métodos (o que será analisado em detalhe na Seção 5.1.3), o teor de lignina obtido

pelo método de HA para todas as outras amostras naturais é apresentado comparativamente com o teor obtido por RMN na Figura 5.3. Observa-se uma boa concordância entre os valores obtidos, com 11 dos 15 valores apresentados dentro dos limites de incerteza observados para as diferentes amostras analisadas. Resultados similares também foram obtidos utilizando outro espectrômetro (operando com outro campo magnético) para aquisição dos dados, como apresentado no Anexo II, o que indica a robustez do método de quantificação desenvolvido e sua aplicabilidade geral para diferentes instrumentos, quando um apropriado procedimento de calibração é implementado.

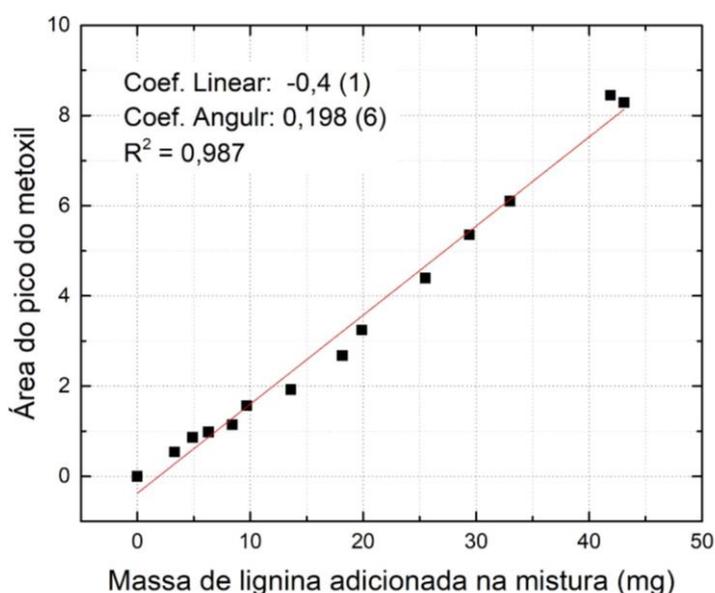


Figura 5.2: Curva de calibração que correlaciona a massa de lignina com a área do sinal associado aos grupos metoxil nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.

Sabe-se que a ocorrência de grupos metoxil na estrutura da lignina varia entre diferentes plantas, para diferentes partes das plantas e até mesmo para a mesma variedade de plantas, mas crescendo em diferentes condições de clima e solo [59]. Geralmente, unidades guaiacil são encontradas predominantemente em lignina derivada de materiais de biomassa tipo *softwood* (giminospermas), enquanto em materiais tipo *hardwood* (angiospermas) são observadas quantidades semelhantes de unidades guaiacil e siringil na estrutura da lignina. Em gramíneas, a quantidade de

unidades p-hidroxifenil pode ser um pouco maior que em outros materiais de biomassa, alcançando um teor de cerca de 5 % [50,126].

Considerando a ocorrência destas unidades em diferentes proporções para diferentes materiais de biomassa, é razoável concluir que qualquer método espectroscópico que tenha o objetivo de quantificar o teor de lignina em um dado material será mais acurado se a amostra de lignina utilizada como padrão de calibração for extraída da mesma fonte do material analisado. Este procedimento foi seguido por Fu *et al.* (2015), que utilizou a intensidade dos sinais aromáticos dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  como indicador do teor de lignina em amostras de Kenaf (planta nativa do sul da Ásia), considerando a lignina extraída de Kenaf como padrão de calibração. Contudo, para uma metodologia aplicável de maneira mais geral para diferentes tipos de biomassa lignocelulósica, esse procedimento acaba não sendo prático para uso como uma rotina de análise. Neste sentido, a escolha de uma única amostra padrão de lignina para a análise de um variado grupo de materiais tem um ganho de praticidade, mas com uma menor acurácia no teor de lignina obtido [64].

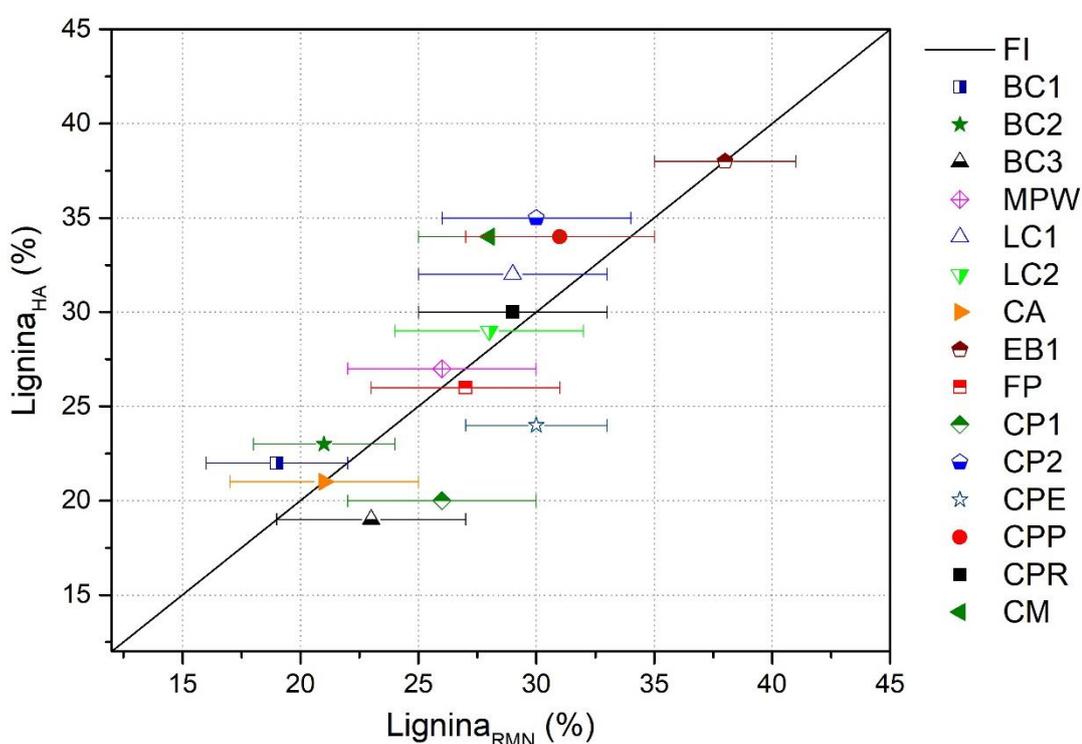


Figura 5.3: Comparação entre os teores de lignina de vários materiais lignocelulósicos obtidos pelos métodos de RMN e de HA. A linha cheia indica a função identidade (FI).

Em um estudo da composição de materiais de biomassa usando espectroscopia no infravermelho, Sanderson et al. [136] mostraram que é possível prever o teor de lignina com aceitável acurácia usando uma curva de calibração construída da análise de um conjunto de diferentes amostras de biomassa lignocelulósica. Foi também observado que, embora este procedimento reduz a acurácia do método, é possível obter uma estimativa razoável do teor de lignina sem o custo envolvido com o desenvolvimento de uma curva de calibração específica para cada tipo de material de biomassa a ser analisado [136].

Além do mais, é importante observar que a comparação mostrada na Figura 5.3 inclui um largo número de materiais lignocelulósicos de diferentes fontes (e.g., casca de frutos, palha, madeira, bagaço, etc.). Neste sentido, não há razão para acreditar que a composição química da lignina seria exatamente a mesma para todos os materiais analisados neste grupo, e nem mesmo assumir que qualquer destas formas de lignina seria exatamente similar a amostra padrão utilizada para construir as curvas de calibração por RMN. Portanto, o sucesso da correlação mostrado na Figura 5.3 ilustra a robustez do método de quantificação baseado no uso da intensidade do sinal de grupos metoxil no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, pelo menos para estimar o teor de lignina de diferentes materiais de biomassa com uma tolerância de aproximadamente 5 % em comparação com o teor de lignina obtido por HA.

É interessante também notar que o uso de uma curva de calibração construída utilizando um padrão de lignina comum (não específico para cada tipo de material de biomassa analisado) para obter o teor de lignina de um diversificado grupo de materiais lignocelulósicos é um pouco similar a assumir uma fórmula molecular média para descrever a composição da lignina desses materiais. Este procedimento foi utilizado, por exemplo, para determinar o teor de lignina em materiais do tipo *softwood* diretamente da integração do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS [8]. Os problemas e limitações com este tipo de consideração têm sido discutidos já a algum tempo e são inevitáveis, em muitos casos, quando métodos espectroscópicos são empregados na quantificação do teor de carboidratos e lignina em materiais lignocelulósicos [137]. Contudo, os resultados apresentados neste trabalho mostram que a metodologia utilizada pode ser de fato útil quando uma rápida estimativa do teor de lignina de diferentes materiais de biomassa é desejada.

Análises quantitativas do teor de lignina das mesmas amostras de biomassa lignocelulósica foram também realizadas utilizando a intensidade do sinal devido aos carbonos aromáticos nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, similarmente ao método descrito por Fu et al. [64]. Contudo, a concordância entre os resultados obtidos por RMN e HA foi menos satisfatório, como apresentado na Figura 5.4 para algum dos materiais de biomassa utilizados neste trabalho, do que os resultados obtidos utilizando a intensidade do sinal devidos a grupos metoxil. A razão para isso está provavelmente relacionada com a pior relação sinal/ruído para os sinais aromáticos, que são espalhados ao longo de uma região de deslocamento químico (~50 ppm) consideravelmente maior que a região correspondente para o sinal do metoxil (~10 ppm). Também é importante notar que similarmente ao que foi discutido acima para o sinal do metoxil, os sinais aromáticos no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, também devem ser distintos para diferentes materiais de biomassa (como será discutido em detalhes na Subseção 5.1.4), o que claramente também é uma limitação para o uso da região aromática.

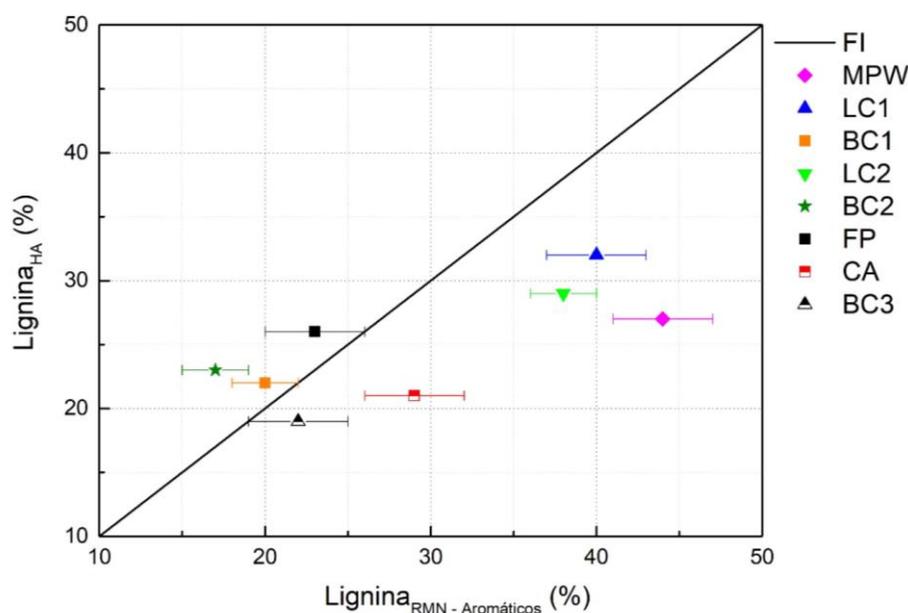


Figura 5.4: Comparação entre os teores de lignina de vários materiais lignocelulósicos obtidos utilizando os sinais aromáticos do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS e o método de HA. A linha cheia representa a função identidade (FI).

### 5.1.2 Caracterização de materiais tratados quimicamente

O mesmo método foi utilizado para analisar amostras de materiais lignocelulósicos quimicamente tratados, como apresentados na Tabela 4. Neste caso, a análise do teor de lignina por RMN permitiu avaliar o efeito dos processamentos químicos utilizados. No caso das amostras de bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo, o tratamento com NaOH levou a uma progressiva redução do teor de lignina, de 22 % na amostra não tratada até 9 % para a amostra obtida no último estágio do tratamento. Esses resultados foram observados utilizando tanto o método de RMN aqui proposto, bem como o método de HA, o que mostra o quão útil o método baseado em RMN pode ser em casos onde uma rápida e menos laboriosa avaliação do teor de lignina é requerida com o objetivo de avaliar a efetividade de processamentos químicos em materiais lignocelulósicos.

Com respeito as amostras de capim elefante, a maior quantidade de unidades p-hidroxifenil (~5 % da massa do conteúdo total de lignina) pode causar uma subestimação do conteúdo obtido por RMN, o que pode ser visto para a amostra CEF sem tratamento [53]. Contudo, para as amostras de CEF quimicamente tratadas, uma boa concordância entre ambos os métodos foi observada, indicando a redução do teor de lignina com o processamento empregado, o que reforça o potencial do método de RMN no estudo de amostras tratadas com NaOH.

No caso de amostras de casca de eucalipto, por outro lado, a variação no teor de lignina causado pelo tratamento químico ocorreu dentro da incerteza associada com o método de RMN. Portanto, o método proposto não foi útil neste caso; indicando que para o nível de acurácia requerido neste caso específico é necessário melhorar o método proposto, provavelmente utilizando uma amostra padrão de lignina proveniente da mesma fonte da matéria prima em que foi empregado o processamento.

A Figura 5.5 mostra a comparação entre o teor de lignina obtido pelo método de RMN e pelo método de HA para amostras tratadas quimicamente. Estes resultados podem ser divididos em dois grupos com considerável diferença no teor de lignina. O grupo com menores teores (abaixo de 15%) apresenta melhor concordância entre os teores determinados por RMN e por HA. Por outro lado, o grupo com maiores teores de

lignina (a maioria acima de 20%) apresenta uma maior diferença entre os valores preditos pelos dois métodos comparados. Como também indicado na Figura 5.5, estes dados podem ser divididos, considerando a razão entre a intensidade do sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$  em 153 ppm e a soma das intensidades do sinal em 145 e 148 ppm (representado pelo símbolo  $r_{SG}$ ), os quais são relacionados aos átomos de carbono aromático oxigenado da lignina. A intensidade relativa destes sinais depende da composição da lignina presente em cada precursor lignocelulósicos, o que afeta a acurácia do teor de lignina determinado por RMN, como será melhor discutido na Subseção 5.1.4.

Tabela 4: Teor de lignina determinado pelos métodos de RMN e de HA para materiais de biomassa quimicamente tratados, juntamente com valores da razão  $r_{SG}$  obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS.

Amostra	Teor de Lignina (%)		$r_{SG}$ (= $I_{153}/I_{148+145}$ )
	RMN	HA	
Bagaço de Cana-de-açúcar (BC)	22 (4)	22,2 (1)	0,99
BC após 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (BCH1)	23 (4)	29,5 (6)	0,50
BCH1 após 0,25% NaOH (BCN0,25)	21 (4)	25,2 (3)	0,45
BCH1 após 0,5% NaOH (BCN0,5)	17 (3)	23 (7)	0,97
BCH1 após 1% NaOH (BCN1)	11 (3)	11,0 (9)	n.d. <sup>c</sup>
BCH1 após 2% NaOH (BCN2)	12 (3)	9,5 (5)	n.d.
BCH1 após 3% NaOH (BCN3)	9 (3)	9,5 (5)	n.d.
BCH1 após 4% NaOH (BCN4)	7 (3)	9,3 (4)	n.d.
Capim Elefante (CEF) <sup>a</sup>	19 (3)	25 (2)	0,69
CEF após 5% NaOH (CEFN5)	12 (3)	13,7 (4)	n.d.
CEFN5 após 4% of NaOH e 7 % of $\text{H}_2\text{O}_2$ (CEFN4)	8 (3)	9,9 (2)	n.d.
Casca de Eucalipto (CE) <sup>b</sup>	24 (4)	23	2,59
CE após 1% NaOH por 40 min (CEN1_40)	25 (4)	21,8	2,77
CE após 5% NaOH por 40 min (CEN5_40)	25 (4)	20,3	3,63
CE após 1% NaOH por 80 min (CEN1_80)	23 (4)	23,4	2,94
CE após 5% NaOH por 80 min (CEN5_80)	27 (4)	19,9	3,65
CE após 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ e 1% NaOH for 40 min (CEH1N1_40)	27 (4)	24,3	2,87
CE após 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ e 5% NaOH por 40 min (CEH1N5_40)	23 (4)	21,3	3,09
CE após 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ e 1% NaOH por 80 min (CEH1N1_80)	26 (4)	25,2	1,98
CE após 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ e 5% NaOH por 80 min (CEH1N5_80)	22 (4)	23,6	2,35
CE após 0.5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ e 3% NaOH por 60 min (CEH0,5N3_60)	23 (4)	23,5	3,20

<sup>a</sup>*Pennisetum purpureum*; <sup>b</sup>*Eucalyptus grandis*;

<sup>c</sup> n.d. = não determinado; para essas amostras, não foi possível obter valores confiáveis de intensidade deconvoluída na região espectral aromática, devido à baixa intensidade dessa região espectral associado ao reduzido teor de lignina.

Os números entre parênteses são a incerteza do último dígito. O parâmetro  $r_{SG}$  é definido como a razão entre a intensidade do pico 153 ppm do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $I_{153}$ ) e a soma das intensidades dos sinais em 145 e 148 ppm ( $I_{148+145}$ ).

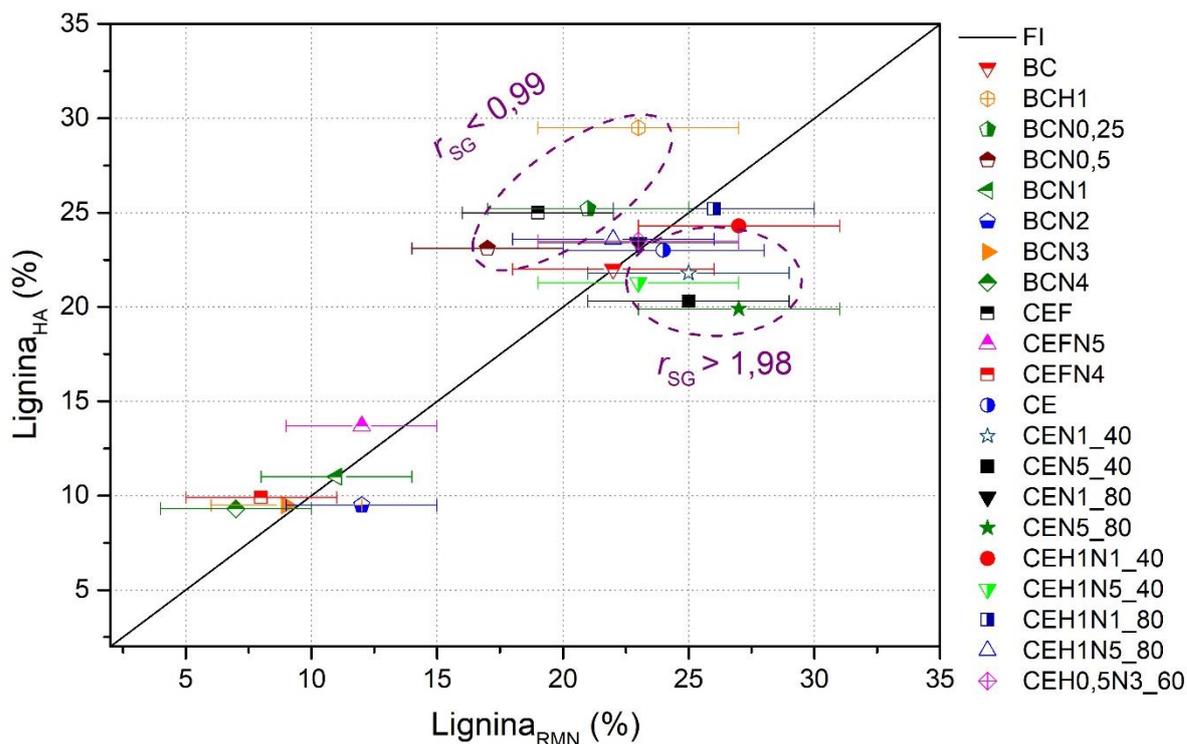


Figura 5.5: Comparação entre os teores de lignina obtidos pelo método de RMN e o método de HA para amostras quimicamente tratadas. A linha cheia indica a função identidade (FI).

### 5.1.3 Caracterização dos resíduos gerados no método de HA

Para as amostras EB2, CPA1, CPA2, CSM1 e CSM2, o teor de lignina foi consideravelmente maior que os teores obtidos por RMN, além de se apresentarem notavelmente maiores que os valores reportados na literatura para materiais lignocelulósicos típicos, o que sugere que eles podem estar na verdade superestimados para essas amostras [33,61,137].

Com o objetivo de checar esta possível superestimação, os resíduos sólidos obtidos após o processamento químico (que supostamente deveria representar o conteúdo de lignina do material) foi também analisado por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. A Figura 5.6 mostra os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para os resíduos de lignina obtidos no final do tratamento de HA (indicados pelo sufixo “HA”) de três biomassas diferentes, comparando com os espectros obtidos para o material sem o tratamento. Todos os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para resíduos produzidos no método de HA são apresentados em comparação com os respectivos

espectros obtidos para a amostra sem tratamento no Anexo III. Foram marcadas com um asterisco na Tabela 3, as amostras em que a análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do resíduo indicou a presença de sinais associados à carboidratos no espectro.

Como é bem conhecido, a reação química utilizada no processo de determinação de lignina por HA tem o objetivo de hidrolisar todos os carboidratos presentes na amostra, obtendo no fim do processo, um resíduo sólido que é considerado (após subtração de cinzas e humidade) como o teor de lignina insolúvel presente no material analisado. Contudo, o espectro de RMN apresentado na Figura 5.6 mostra que há uma grande quantidade de carboidratos no resíduo obtido da amostra CPA1, por exemplo; isso é uma evidência da limitação do ataque ácido para os carboidratos presentes em alguns materiais lignocelulósicos (notavelmente aqueles obtidos do endocarpo de frutos de palmeiras), o que pode estar relacionado com a morfologia e/ou composição química de cada matriz lignocelulósica individual e constitui uma clara limitação do método de HA [61,138].

Um teste posterior, com o objetivo de tentar resolver o problema da hidrólise incompleta dos carboidratos, foi realizado para a amostra EB1, aumentando o tempo de reação a 120 °C para 2 h, em uma tentativa de dissolver completamente os carboidratos; contudo, a análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS não indicou redução do teor de carboidratos presentes no resíduo obtido, como pode ser observado na Figura 5.6. Por outro lado, é interessante observar na Tabela 3 que, no caso da amostras EB1, o relativamente pequeno teor de carboidratos presente no resíduo (como visto no espectro apresentado na Figura 5.6) não causou uma significativa superestimação do teor de lignina por HA, uma vez que houve uma razoável concordância com o teor obtido por RMN; o mesmo também foi observado para a amostra CA, para a qual um baixo teor de carboidratos foi detectado no resíduo, apesar da boa concordância entre os teores obtidos por RMN e por HA.

Por outro lado, os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para o resíduo gerado com o tratamento de HA de outros precursores (tais como BC3, também ilustrado na Figura 5.6) não apresentaram picos associados a carboidratos. Desta forma não é surpresa, a boa concordância entre os métodos HA e RMN no caso das amostras BC e a grande discrepância observada para as amostra CPA e outros precursores apresentados na Tabela 3. Nestes casos, a presença de significantes quantidades de

carboidratos nos resíduos de HA indica que os teores de lignina de HA são superestimados; nesse sentido o método desenvolvido por RMN constitui uma melhor alternativa para analisar tais materiais, o que também pode ser implementado por meio de outras técnicas espectroscópicas [136,139,140].

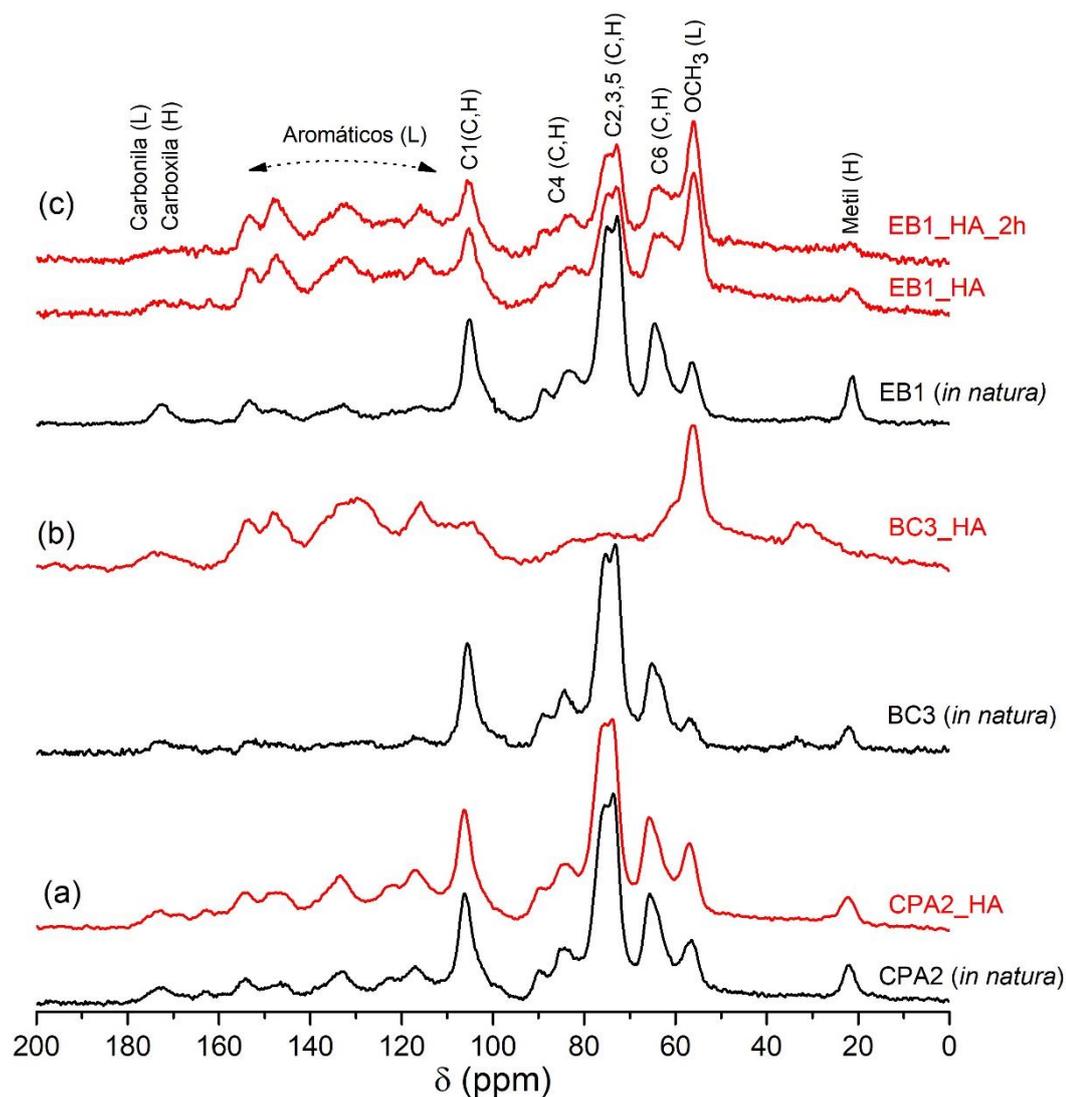


Figura 5.6: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS dos resíduos sólidos obtidos no fim do processamento de HA (indicados pelo sufixo HA) comparados com os espectros obtidos para as amostras sem tratamento (a) CPA2, (b) BC3 e (c) EB1. No caso da amostra EB1, o espectro obtido para um resíduo gerado após um tratamento mais longo (2 h a 120 °C) também é exibido.

#### 5.1.4 Avaliação da composição fenólica da lignina

Como discutido nas Seções 3.1 e 3.2, a escolha da intensidade do sinal do metoxil no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS como um indicador do teor de lignina em materiais lignocelulósicos pode comprometer a acurácia do método quando aplicado a um variado grupo de amostras, uma vez que a quantidade de grupos metoxil pode variar para diferentes unidades fenólicas que podem constituir a estrutura da lignina. Por este motivo, análises mais detalhadas dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de diferentes materiais lignocelulósicos investigados neste trabalho pode ajudar a entender o limite de aplicação e propor melhorias no método.

Com base no que foi previamente discutido na Seção 3.2, a razão de unidades siringil/guaiacil (S/G) nos materiais lignocelulósicos pode ser inferida da análise dos sinais da região aromática do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ . A Figura 5.7 mostra esta região de deslocamento químico nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para um grupo de amostras analisadas neste trabalho. Em geral, é possível associar o sinal em torno de 153 ppm principalmente com a contribuição de unidades siringil, enquanto que os sinais em torno de 148 e 145 ppm são principalmente associados com unidades guaiacil [74] e um distinto sinal próximo a 158 ppm é principalmente devido ao carbono 4 de unidades p-hidroxifenil [63,141].

Os valores da razão (representada pelo símbolo  $r_{SG}$ ) entre a intensidade do sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$  em 153 ppm e a soma das intensidades dos sinais em 145 e 148 ppm, calculada a partir dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS para todos os materiais analisados neste trabalho são apresentados nas Tabelas 3 e 4. O mesmo cálculo foi também realizado utilizando espectros quantitativos de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS obtidos para as amostras apresentadas na Tabela 5. Foi observado uma boa concordância na comparação entre os valores obtidos por CP e SP, mostrando que os valores  $r_{SG}$  calculados são de fato significativos para inferir mudanças na razão S/G entre os diferentes materiais lignocelulósicos analisados neste trabalho [69,70].

Como pode ser visto nas Tabelas 3 e 4, os valores  $r_{SG}$  calculados variam entre as diferentes amostras estudadas, o que corrobora com a ideia de que as amostras estudadas são compostas de diferentes tipos de lignina. Este fato também pode ser observado na Figura 5.7, onde a região espectral de interesse no espectro de RMN

de  $^{13}\text{C}$  é comparada para algumas das amostras de materiais lignocelulósicos estudadas. É importante notar que a relação sinal/ruído é pobre nesta faixa de deslocamento químico, o que limita a acurácia do ajuste espectral (também apresentado na Figura 5.7) e dos correspondentes cálculos da intensidade integrada.

Tabela 5: Razão  $r_{SG}$  obtida por RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS e CP/MAS para dois dos materiais lignocelulósicos estudados neste trabalho e para a amostra padrão de lignina.

Amostra	$r_{SG}$ (SP/MAS)	$r_{SG}$ (CP/MAS)
BC1	0.60	0.60
CPA1	1.24	1.32
Padrão de lignina	0.09	0.10

No entanto, é possível observar da análise dos valores dados nas Tabelas 3 e 4 que os valores  $r_{SG}$  (que devem ser aproximadamente proporcionais a razão S/G) foram menores que 0,5 para as amostras MPW, LC1 e LC2, que são tipicamente *softwoods*, o que é esperado, uma vez que *softwoods* são tipicamente ricas em unidades guaiacil [50,126]. Ao mesmo tempo, os valores  $r_{SG}$  obtidos para o grupo de amostras CE foram acima de 1,0, indicando, como esperado para *hardwoods* uma maior quantidade de unidades siringil [142]. Com base nestes resultados, pode-se concluir que os materiais lignocelulósicos obtidos do endocarpo de frutas, tais como EB, CPA, CA e CSA são ricos em unidades siringil (similarmente a *hardwoods*).

Também é de se notar que o padrão de lignina utilizado para a construção da curva de calibração no método descrito neste trabalho (cujo espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS é apresentado na Figura 5.7) apresentou um pequeno valor  $r_{SG}$  (0,10), o que indica que a lignina utilizada não é rica em unidades siringil eterificadas em comparação com unidades guaiacil fenólicas. É interessante observar que a prevalência de unidades guaiacil na amostra padrão pode contribuir para minimizar o erro no teor de lignina obtido por RMN proveniente da variabilidade da composição química dos materiais analisados, uma vez que uma amostra rica em unidades guaiacil apresenta um número médio de metoxilas intermediário em comparação com amostras ricas em unidades di-metoxiladas (siringil) ou não-metoxiladas (p-hidroxifenil).

Uma outra importante observação é a presença do sinal em 158 ppm no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtido para a amostra CSM1 (Figura 5.7), que é associado com unidades p-hidroxifenil [141], indicando a ocorrência de um considerável teor de unidades fenólicas não-metoxiladas nesta amostra. Como as unidades p-hidroxifenil não são metoxiladas, é razoável assumir que o teor de lignina predito por RMN por meio da intensidade do sinal do metoxil, pode ser subestimado no caso de materiais contendo lignina rica em unidades p-hidroxifenil. Este fato pode também contribuir para aumentar a discrepância entre os valores obtidos por RMN e pelo método de HA no caso da amostra CSM com pode ser visto na Tabela 3.

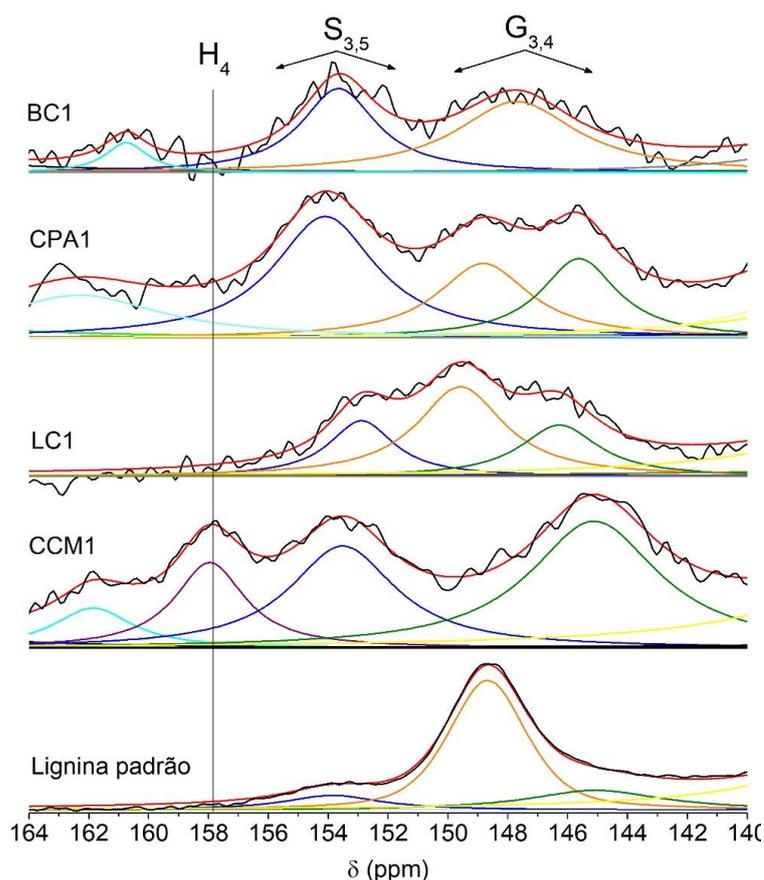


Figura 5.7: Região de deslocamento químico de átomos de carbono aromático oxigenado dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de alguns dos materiais lignocelulósicos selecionados. A linha vermelha corresponde ao ajuste do espectro experimental em preto.

Já para as amostras quimicamente tratadas, a subdivisão apresentada na Figura 5.5 sugere que as amostras ricas em unidades siringil (i.e., com valores altos de  $r_{SG}$ ) têm o teor de lignina obtido por RMN levemente superestimado, quando comparado com o método de HA. Da mesma forma, as amostras com valor  $r_{SG}$  baixo têm o teor de lignina obtido por RMN levemente subestimado em comparação com os valores de HA. Esta observação é uma evidência da influência da natureza química da lignina, presente em cada material lignocelulósicos, na acurácia da predição do teor de lignina pelo método de RMN aqui descrito.

Contudo, é importante observar que o teor de lignina obtido por ambos os métodos não está em boa concordância para duas (CEN5\_40 e CEN5\_80) das dez amostras com razão  $r_{SG}$  maior que 1,98 apresentada na Tabela 4. Para as outras oito, a diferença entre os resultados dos métodos de RMN e de HA foi menor que 1% para as amostras CE, CEN1\_80, CEH1N1\_80, CEH1N5\_80 e CEH0,5N3\_60 e menos que 3,2 % para as outras. Estas diferenças são menores que o intervalo de incerteza previamente estimado, o que mostra que o erro associado com o método de RMN devido a variação química da lignina permanece dentro da margem de incerteza do resultado na maioria dos casos.

## **5.2 Determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose por resolução multivariada de curvas (MCR)**

Como já mencionado, os sinais associados aos carboidratos no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS são compostos pela forte sobreposição de sinais de celulose e hemicelulose, como indicado na Figura 5.8, onde pode ser observado o deslocamento químico associado a cada um dos átomos de carbono presentes nos componentes lignocelulósicos. Também pode ser observada uma sobreposição de sinais associados à celulose e hemicelulose, na região de deslocamento químico entre 60 e 105 ppm, e que não há nenhum outro sinal associado à celulose fora dessa região. Uma comparação entre espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar natural e tratada com ácido clorídrico mostra claramente a contribuição da hemicelulose no espectro, uma vez que o principal efeito nos primeiros minutos do tratamento com ácido é a retirada da hemicelulose da matriz lignocelulósica, fazendo com que os formas de linha dos sinais fiquem menos

alargadas e desdobramentos dos sinais devidos à celulose amorfa e cristalina sejam evidenciados [82].

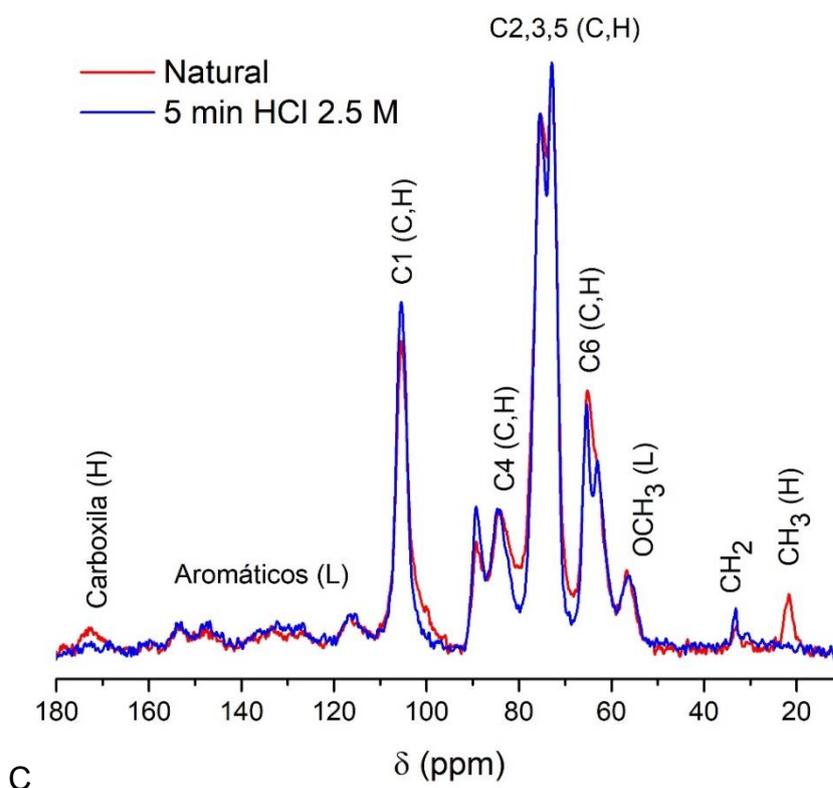


Figura 5.8: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtidos para uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratada quimicamente.

Com o objetivo de separar esses sinais de carboidratos que se sobrepõem fortemente, principalmente na região de deslocamento químico de 60 a 105 ppm, a metodologia MCR-ALS foi inicialmente conduzida a partir de uma matriz de dados  $D_{19 \times 1648}$ , como apresentado na Tabela 6, mas sem utilizar os espectros experimentais dos componentes puros. A resolução iterativa da Equação (3.1), considerando somente a restrição de não negatividade, permitiu a obtenção de espectros puros com similaridade de 78 % para a lignina, 83 % para a celulose e 87 % para a xilose, em comparação com os espectros experimentais.

O mesmo procedimento repetido, mas sem impor restrição de não negatividade, levou à obtenção de espectros puros com similaridade de 77, 81 e 84 %, respectivamente para a lignina, celulose e hemicelulose. Com esses dois testes iniciais foi possível

observar que a restrição de não negatividade melhorou pouco a similaridade dos espectros puros calculados em comparação com os espectros experimentais.

Em busca de se obter melhor similaridade, uma nova matriz  $D_{22 \times 1648}$  foi considerada, onde os espectros experimentais dos componentes puros foram inseridos, como indicado na Tabela 6. Utilizando somente a restrição de não negatividade, a partir dessa nova matriz, foi possível obter espectros associados aos componentes puros com similaridade de 87 % para a lignina, 86 % para a celulose e 94 % para a hemicelulose. Nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 são comparados os espectros puros e calculados obtidos a partir dessa abordagem, bem como as curvas de calibração dos teores de lignina, celulose e hemicelulose calculados, em comparação com os resultados experimentais já conhecidos. Os coeficientes provenientes da regressão linear dessas curvas serão úteis para a correção dos valores calculados por MCR-ALS das amostras escolhidas para validação.

Todavia, ao se tomar uma matriz de dados  $D_{10 \times 1648}$ , contendo somente as amostras de validação apresentadas na Tabela 7, observou-se considerável perda na similaridade (74 % para lignina, 69 % para celulose e 57 % para a hemicelulose) entre os espectros puros calculados e experimentais. Além disso, os valores de concentração calculados não foram satisfatórios em comparação com os teores previamente conhecidos.

Por esse motivo, uma nova matriz de dados  $D_{32 \times 1648}$  foi construída considerando todas as amostras apresentadas nas Tabela 6 e Tabela 7 e considerando as restrições de não negatividade e fechamento (concentração total igual a 100 %). Com isso, os novos espectros puros obtidos foram comparáveis aos espectros puros gerados na etapa de calibração, com uma similaridade de 85 % para a lignina, 84 % para a celulose e 93 % para a hemicelulose, e com  $Lof = 15\%$  e  $R^2 = 98\%$  (para este último caso).

Tabela 6: Amostras utilizadas para calibração do procedimento MCR-ALS.

Amostra	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
Lignina (L)	100	0	0
Celulose (C)	0	100	0
Hemicelulose (H)	0	0	100
LCX 1 <sup>a</sup>	10	30	60
LCX 2 <sup>a</sup>	10	40	50
LCX 3 <sup>a</sup>	20	40	40
LCX 4 <sup>a</sup>	20	50	30
LCX 5 <sup>a</sup>	40	10	50
LCX 6 <sup>a</sup>	40	20	40
LCX 7 <sup>a</sup>	50	20	30
LCX 8 <sup>a</sup>	50	35	15
LCX 9 <sup>a</sup>	60	10	30
LCX 10 <sup>a</sup>	60	20	20
LCX 11 <sup>a</sup>	70	10	20
LCX 12 <sup>a</sup>	70	15	15
CEF <sup>b</sup>	30 (2)	44,2 (2)	26 (1)
CEFN5 <sup>b</sup>	14,0 (4)	68,7 (4)	17,2 (1)
BCH1 <sup>b</sup>	33,3 (6)	57,9 (2)	8,8 (7)
BCN0,25 <sup>b</sup>	26,1 (3)	68,5 (5)	5,4 (1)
BCN1 <sup>b</sup>	11,5 (9)	83,5 (6)	3,2 (1)
BCN2 <sup>b</sup>	9,7 (5)	86,9 (3)	3,4 (1)
BCN4 <sup>b</sup>	9,7 (4)	87 (4)	3,3 (1)

<sup>a</sup> LCX são misturas de lignina, celulose e xilose. <sup>b</sup> Os materiais de biomassa são os mesmos definidos na Tabela 4. Os teores são reportados livres de humidade, cinzas e extrativos.

Tabela 7: Amostras utilizadas para validação do procedimento MCR-ALS.

Amostra	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
LCX 13 <sup>a</sup>	10	60	30
LCX 14 <sup>a</sup>	20	60	20
LCX 15 <sup>a</sup>	40	30	30
LCX 16 <sup>a</sup>	50	40	10
LCX 17 <sup>a</sup>	60	30	10
LCX 18 <sup>a</sup>	70	20	10
BC <sup>b</sup>	27,1 (1)	43,0 (9)	29,9 (6)
CEFN4 <sup>b</sup>	10,2 (2)	76,4 (5)	13,3 (3)
BCN0,5 <sup>b</sup>	25 (7)	72 (1)	3,5 (1)
BCN2 <sup>b</sup>	9,7 (5)	87 (4)	3,4 (1)

<sup>a</sup> LCX são misturas de lignina, celulose e xilose. <sup>b</sup> Os materiais de biomassa são os mesmos definidos na Tabela 4. Os teores são reportados livres de humidade, cinzas e extrativos.

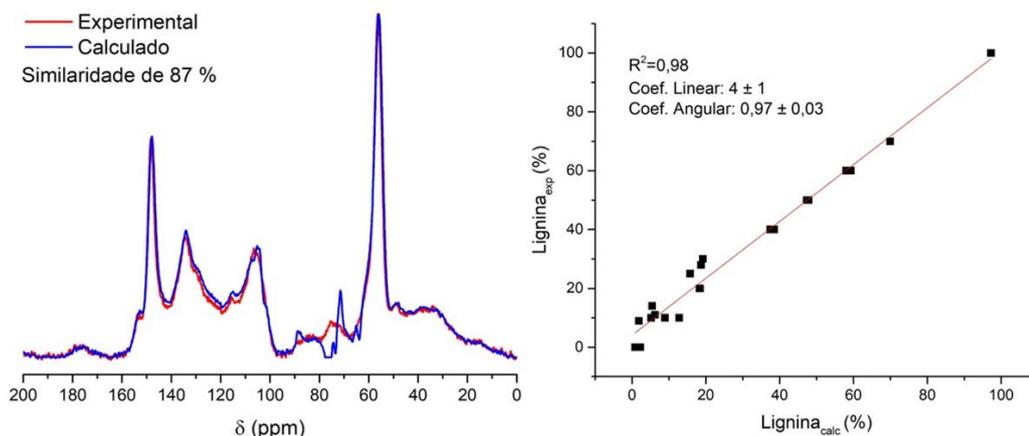


Figura 5.9: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da lignina obtido experimentalmente e calculado por MCR-ALS. À direita, curva de calibração utilizada na correção dos teores de lignina calculados por MCR-ALS.

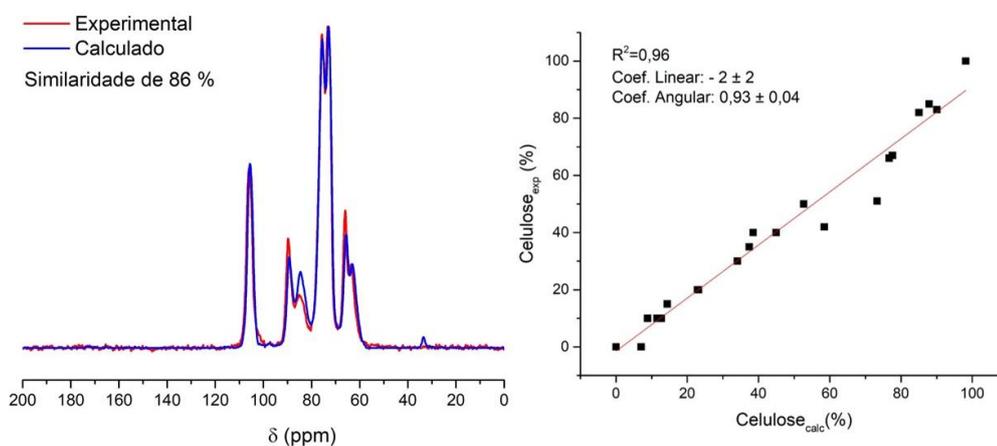


Figura 5.10: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da celulose obtido experimentalmente e calculado por MCR-ALS. À direita, curva de calibração utilizada na correção dos teores de celulose calculados por MCR-ALS.

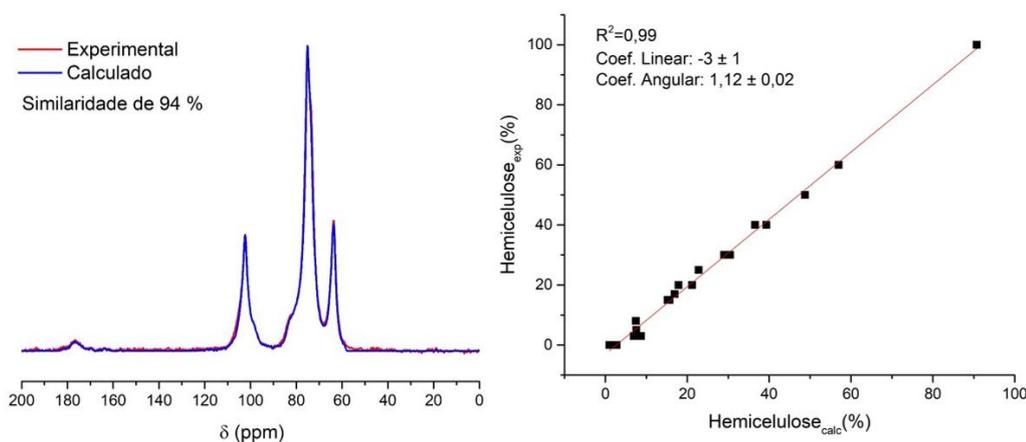


Figura 5.11: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS da xilose obtido experimentalmente e calculado por MCR-ALS. À direita, curva de calibração utilizada na correção dos teores de hemicelulose calculados por MCR-ALS.

Uma análise visual dos espectros calculados para a lignina e celulose mostra que a região de deslocamento químicos de 70 a 90 ppm foi a parte mais difícil de se separar a contribuição individual de cada componente, provavelmente pelo fato de haver um alto grau de sobreposição de sinais nesta região. Também pode-se observar a presença de um sinal característico de metileno ( $\delta \sim 32 \text{ ppm}$ ) no espectro calculado para celulose, o que não deveria ocorrer. Esse sinal pode ser associado a cadeias alifáticas não oxigenadas presentes na estrutura macromolecular da lignina compondo a estrutura lignocelulósica, mas por não ser claramente observado no espectro experimental da lignina pura, acabou sendo inserido erroneamente no espectro da celulose, que por mais que, neste caso, seja a solução matemática mais adequada, não corresponde a uma informação real [5].

Após o procedimento de calibração, os espectros calculados foram utilizados para a previsão dos teores lignocelulósicos em algumas amostras com valores conhecidos a fim de se validar o método. Nas Figura 5.12 à 5.14, os teores calculados por MCR são correlacionados com os valores experimentais e comparados com a função identidade. Esses resultados também são apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10. Como pode ser observado, o método de resolução multivariada foi capaz de prever corretamente o teor dos três componentes tanto para as misturas, como também para alguns materiais de biomassa.

Das 11 amostras de biomassa lignocelulósica, o teor de lignina calculado por MCR foi comparável, dentro da incerteza estimada (1-2 %), ao obtido experimentalmente para 4 amostras, e apresentou um erro de até 6% para outras 3, enquanto para as 4 restantes o erro observado foi maior que 7 %. O teor de celulose calculado apresentou um erro de até 5 % para 7 amostras, permanecendo dentro da incerteza estimada (~5%), e um erro maior que 9 % para outras 4. O teor de hemicelulose apresentou um erro de até 2 % para 4 amostras e até 5 % para outras 6, sendo que para uma amostra o erro foi de 7 %. É possível observar que, para algumas amostras que foram submetidas a tratamentos com ácido sulfúrico, os teores apresentaram diferenças maiores que o aceitável dentro da faixa de incerteza. Há suspeitas que esse tipo de tratamento pode agregar enxofre, tais como grupos sulfonatos, a estrutura do material, o que pode levar a um erro nas determinações por via úmida, uma vez que a massa do material é alterada, todavia isso ainda precisa ser verificado [143].

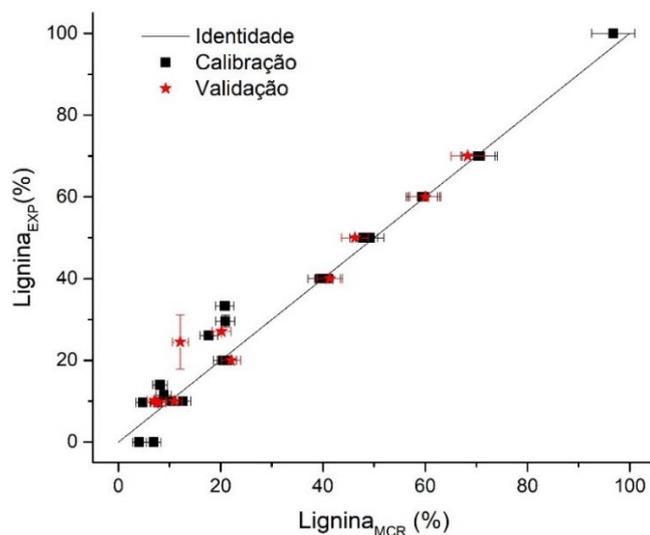


Figura 5.12: Comparação dos teores de lignina experimental e calculado para as amostras de calibração e validação.

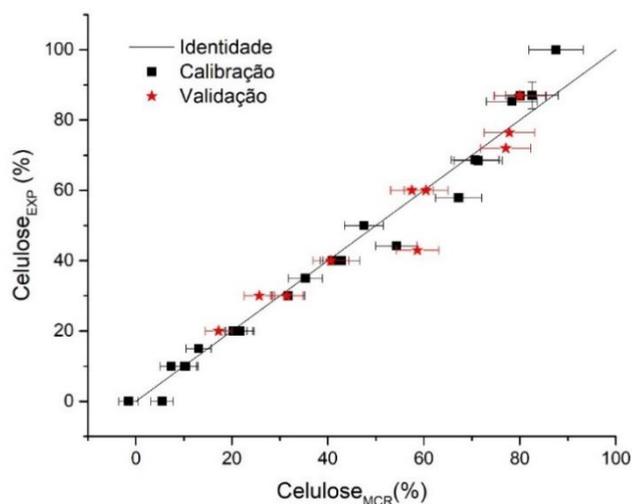


Figura 5.13: Comparação dos teores de celulose experimental e calculado para as amostras de calibração e validação.

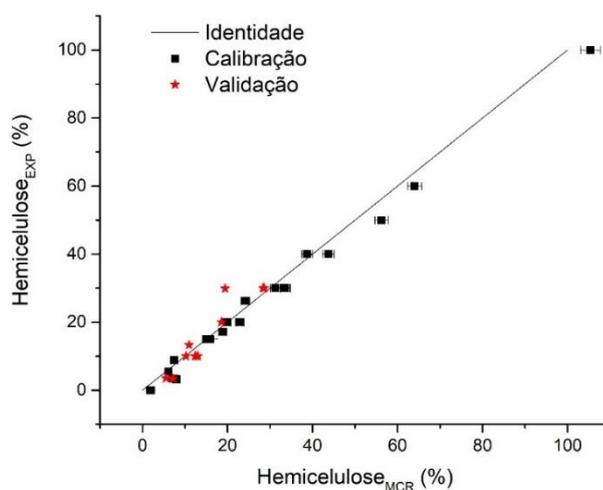


Figura 5.14: Comparação do teor de hemicelulose experimental e calculado para as amostras de calibração e validação.

Tabela 8: Comparação dos teores de lignina experimental e calculado por MCR. A incerteza nos teores experimentais é proveniente das análises químicas realizadas para os materiais de biomassa. Para as misturas apresentam-se os teores nominais.

Amostra	Lignina MCR (%)	Lignina Exp (%)	Amostra	Lignina MCR (%)	Lignina Exp (%)
Lignina	97 (4)	100	CEFN5	8 (1)	14,0 (4)
Celulose	4 (1)	0	BCH1	21 (2)	33,3 (6)
Hemicelulose	7 (1)	0	BCN0,25	18 (2)	26,1 (3)
LCX1	13 (2)	10	BCN1	9 (1)	11,5 (9)
LCX2	17 (2)	10	BCN2	8 (1)	9,7 (5)
LCX3	21 (2)	20	BCN4	5 (1)	9,7 (4)
LCX4	20 (2)	20	LCX13	11 (2)	10
LCX5	41 (2)	40	LCX14	22 (2)	20
LCX6	40 (2)	40	LCX15	41 (2)	40
LCX7	49 (3)	50	LCX16	46 (3)	50
LCX8	48 (3)	50	LCX17	60 (3)	60
LCX9	59 (3)	60	LCX18	68 (3)	70
LCX10	60 (3)	60	BC	20 (2)	27,1 (1)
LCX11	71 (3)	70	CEFN4	7 (1)	10,2 (2)
LCX12	70 (3)	70	BCN0,5	12 (2)	25 (7)
CEF	21 (2)	30 (2)	BCN3	8 (1)	9,7 (5)

Tabela 9: Comparação dos teores de celulose experimental e calculado por MCR. A incerteza nos teores experimentais é proveniente das análises químicas realizadas para os materiais de biomassa. Para as misturas apresentam-se os teores nominais.

Amostra	Celulose MCR (%)	Celulose Exp (%)	Amostra	Celulose MCR (%)	Celulose Exp (%)
Lignina	-2 (2)	0	CEFN5	71 (5)	68,7 (4)
Celulose	87 (6)	100	BCH1	67 (5)	57,9 (2)
Hemicelulose	5 (2)	0	BCN0,25	71 (5)	68,5 (5)
LCX1	32 (3)	30	BCN1	78 (5)	83,5 (6)
LCX2	34 (4)	40	BCN2	80 (5)	86,9 (3)
LCX3	43 (4)	40	BCN4	83 (5)	87 (4)
LCX4	47 (4)	50	LCX13	60 (5)	60
LCX5	10 (3)	10	LCX14	58 (4)	60
LCX6	21 (3)	20	LCX15	31 (3)	30
LCX7	22 (3)	20	LCX16	41 (4)	40
LCX8	35 (3)	35	LCX17	26 (3)	30
LCX9	10 (2)	10	LCX18	17 (3)	20
LCX10	20 (3)	20	BC	59 (5)	43,0 (9)
LCX11	7 (2)	10	CEFN4	78 (5)	76,4 (5)
LCX12	13 (3)	15	BCN0,5	77 (5)	72 (1)
CEF	54 (4)	44,2 (2)	BCN3	80 (8)	87 (4)

É importante observar que os resultados obtidos foram satisfatórios, mesmo para um número restrito de amostras utilizadas na etapa de calibração. Salomonsen et al. [83], por exemplo, utilizaram 42 amostras diferentes para aplicar a metodologia MCR-ALS em espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de alginatos. Neste trabalho, foram utilizadas 32 amostras, considerando os 3 componentes puros, as 18 misturas e as 11 amostras de materiais lignocelulósicos. Melhores resultados, provavelmente, podem ser obtidos se um número maior de materiais lignocelulósicos reais for utilizado, principalmente

porque, por mais que os espectros obtidos para misturas dos componentes puros sejam comparáveis a espectros de amostras reais, eles não representam completamente a estrutura lignocelulósica. Para a hemicelulose, por exemplo, não foi observado nos espectros (experimental e calculado) a presença do sinal característico do metil ( $\delta \sim 20 \text{ ppm}$ ) associado a grupos acetatos presentes na hemicelulose [9]. Esse problema talvez possa ser contornado utilizando outros açúcares de hemicelulose, além da xilose, ou misturas dos mesmos, a fim de se produzir uma amostra de hemicelulose cujo espectro de RMN seja mais representativos da hemicelulose em amostras reais de materiais de biomassa lignocelulósica.

Tabela 10: Comparação dos teores de hemicelulose experimental e calculado por MCR. A incerteza nos teores experimentais é proveniente das análises químicas realizadas para os materiais de biomassa. Para as misturas apresentam-se os teores nominais.

Amostra	Hemicelulose MCR (%)	Hemicelulose Exp (%)	Amostra	Hemicelulose MCR (%)	Hemicelulose EXP (%)
Lignina	1,8 (6)	0	CEFN5	18,9 (9)	17,2 (1)
Celulose	2,1 (7)	0	BCH1	7,5 (7)	8,8 (7)
Hemicelulose	105 (1)	100	BCN0,25	6,1 (7)	5,4 (1)
LCX1	64 (2)	60	BCN1	8,0 (7)	3,2 (1)
LCX2	56 (2)	50	BCN2	7,6 (7)	3,4 (1)
LCX3	39 (1)	40	BCN4	7,6 (7)	3,3 (1)
LCX4	33 (1)	30	LCX13	29 (1)	30
LCX5	56 (2)	50	LCX14	18,6 (9)	20
LCX6	44 (1)	40	LCX15	28 (1)	30
LCX7	31 (1)	30	LCX16	10,2 (8)	10
LCX8	15,0 (9)	15	LCX17	12,4 (8)	10
LCX9	34 (1)	30	LCX18	13,0 (8)	10
LCX10	19,9 (9)	20	BC	19,4 (9)	29,9 (6)
LCX11	23 (1)	20	CEFN4	5,6 (7)	13,3 (3)
LCX12	16,0 (9)	15	BCN0,5	5,6 (7)	3,5 (1)
CEF	24 (1)	26 (1)	BCN3	7,2 (7)	3,4 (1)

Também vale observar que, mesmo a xilose não sendo o único tipo de carboidrato presente na hemicelulose, os resultados obtidos por MCR-ALS foram bem satisfatórios, indicando que essa metodologia pode ser aplicada na quantificação separada de celulose e hemicelulose em materiais de biomassa lignocelulósica. Esse resultado é importante, pois a determinação destes teores faz parte do monitoramento de diferentes processos de tratamento de materiais lignocelulósicos, importantes para a otimização da produção de polpa e etanol celulósico, bem como para utilização dos precursores lignocelulósicos na síntese de novos materiais [5,58].

## 6 Estudo de materiais carbonosos por RMN de $^{13}\text{C}$

### 6.1 RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS de resinas fenólicas termicamente tratadas

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS de uma amostra de resina tratada a 260 °C é mostrado na Figura 6.1. O assinalamento dos principais sinais indicados no espectro é baseado em prévios assinalamentos feitos em amostras similares [116]; os sinais estão indicados de acordo com um modelo molecular de resinas fenólicas exibido na Figura 6.1. O espectro é dominado por contribuições de átomos de carbono aromáticos/fenólicos ( $\delta$  em uma faixa de 100 a 160 ppm), com um sinal associado a grupos alifáticos também claramente observado ( $\delta$  em torno de 40 ppm).

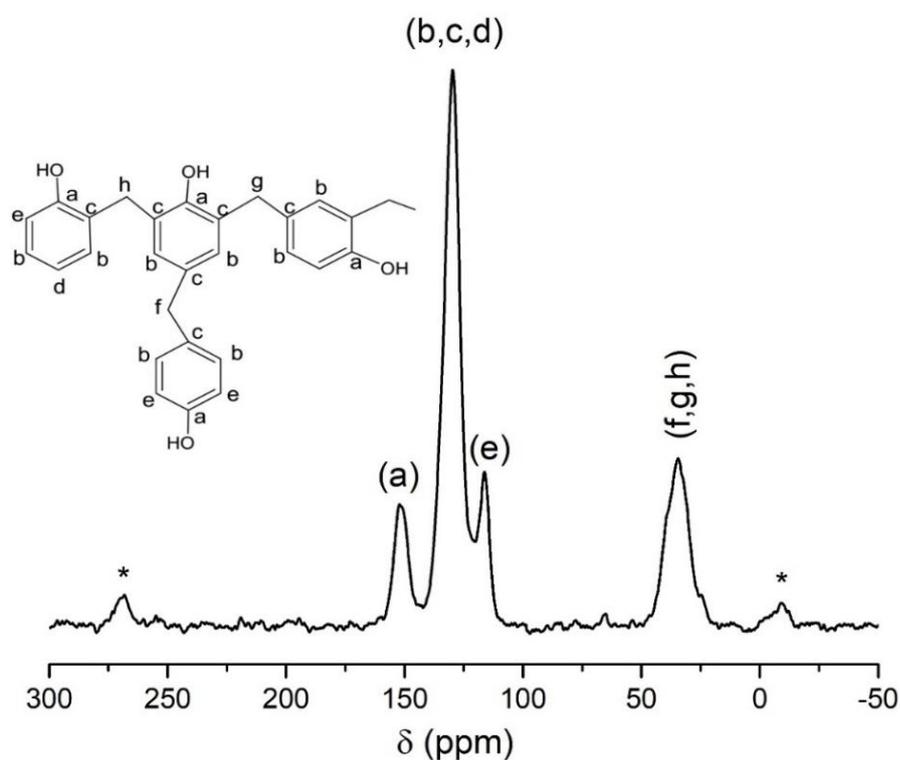


Figura 6.1: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS obtido para a amostra de resina fenólica tratada a 260 °C, juntamente com um modelo molecular típico para resinas fenólicas. Os asteriscos indicam bandas laterais. Modelo molecular adaptado de [116].

O processo de tratamento térmico modifica essa estrutura química, dando origem a um material predominantemente aromático, com estrutura turbostrática [98]. Como é apresentado na Figura 6.2, após o tratamento térmico a 600 °C um intenso sinal aromático pode ser visto em ambos os espectros CP/MAS e SP/MAS. Como observado na amostra precursora, existe ainda a contribuição de três sítios aromáticos distintos, e também é possível observar nos espectros de CP/MAS um sinal alifático com pobre relação sinal/ruído. Por meio de experimentos de VCT, foi possível estimar que o percentual de carbono aromático na amostra tratada a 600 °C é 96,7 %. Os experimentos de VCT também mostraram que as constantes de tempo  $T_{CH}$  e  $T_{1\rho H}$  são maiores para os carbonos  $sp^2$ , o que corrobora os resultados reportados por Cheng et al. [144] para amostras de biocarvão ativado quimicamente a 450 °C, preparadas com variação do fluxo de ar utilizado na ativação, o que permite modificar o percentual de oxigênio no interior do forno. Nesse trabalho foram obtidos os valores  $T_{CH} = 0,238$  à  $4,340$  ms e  $T_{1\rho H} = 0,82$  à  $32,38$  ms para grupos aromáticos e  $T_{CH} = 0,061$  ms e  $T_{1\rho H} = 4,894$  ms para grupos alifáticos. Cheng et al. observaram que os maiores valores obtidos para  $T_{CH}$  e  $T_{1\rho H}$  estão associados as amostras com maior grau de carbonização, uma vez que o crescimento da estrutura aromática reduz a mobilidade em nível molecular e diminui a proximidade da maior parte dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  em relação a núcleos de  $^1\text{H}$  [144].

Pela avaliação da região aromática dos espectros obtidos por CP/MAS com diferentes tempos de contato, como apresentado na Figura 6.3, é possível observar que carbonos aromáticos diretamente ligados a hidrogênio são mais facilmente polarizados. Com o aumento do tempo de contato há um deslocamento para a esquerda do sinal principal, indicando a contribuição de carbonos  $sp^2$  mais distantes de átomos de hidrogênio. É possível observar que o aumento no tempo de contato no experimento VCT permitiu a polarização de carbonos em uma estrutura mais condensada onde não há ligação direta com átomos de hidrogênio. Os valores obtidos para as constantes de tempo no experimento VCT para os carbonos aromáticos ligados diretamente a átomos de hidrogênio,  $T_{CH} = 0,75$  ms e  $T_{1\rho H} = 35$  ms, podem ser associados ao fato de que a proximidade com hidrogênio tende a reduzir o valor de  $T_{CH}$ , enquanto que a rigidez da estrutura aromática tende a aumentar o valor de  $T_{1\rho H}$ . Resultados semelhantes foram reportados por Cheng et al.,  $T_{CH} = 0,79$  ms e

$T_{1\rho H} = 32,38 \text{ ms}$ , para uma amostra de carvão ativado com ácido fosfórico a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  sob um fluxo de  $2000 \text{ ml/min}$  de ar [144].

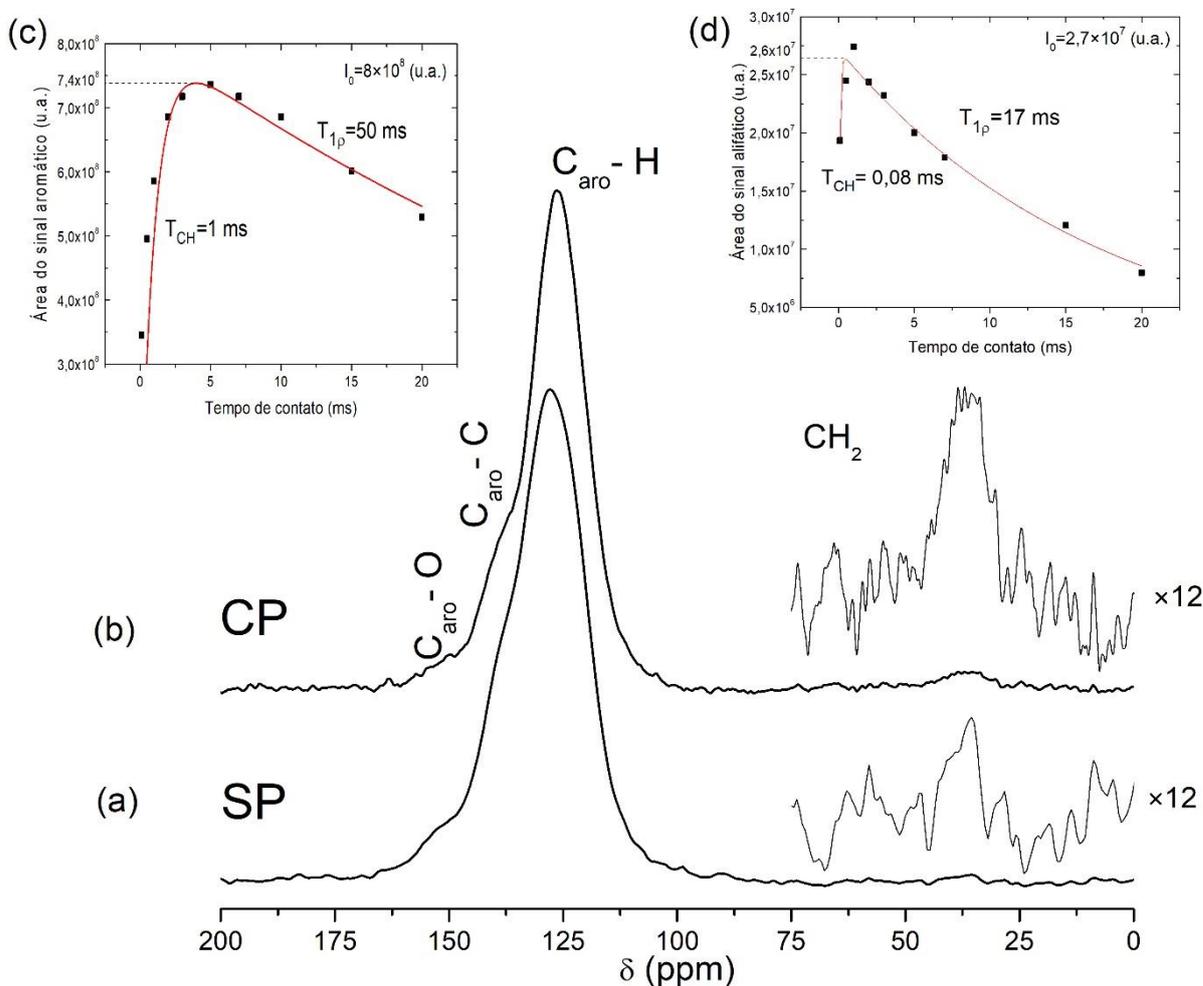


Figura 6.2: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (a) SP/MAS e (b) CP/MAS para a amostra tratada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , juntamente com uma ampliação na escala vertical para a faixa de 0 a  $75 \text{ ppm}$ . Na parte superior são apresentadas curvas de variação da intensidade total dos sinais aromático (c) e alifático (d) obtidas por meio do experimento de VCT para a amostra tratada a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . A linha vermelha é o ajuste dos pontos experimentais, que em (c) foi obtido mantendo as constantes de tempo fixas.

## 6.2 RMN de $^{13}\text{C}$ SP/MAS de carvões de resina fenólica

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS das amostras tratadas termicamente em um intervalo de  $600$  a  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$  são mostrados comparativamente na Figura 6.4. Esses espectros foram registrados com um longo tempo de repetição ( $d_1 = 200 \text{ s}$ ), a fim de evitar problemas eventuais relacionados com a incompleta relaxação spin-rede dos

núcleos de  $^{13}\text{C}$  em alguns grupos, o que poderia comprometer o caráter quantitativo das análises de RMN [4]. Na verdade, como detalhado nos próximos parágrafos, a constante de tempo de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) associada com a estrutura aromática dominante foi sendo modificada com a temperatura de tratamento térmico, mas o uso de um longo tempo de repetição para o registro dos espectros apresentados na Figura 6.4 garante que os espectros são de fato comparáveis e quantitativamente representativos.

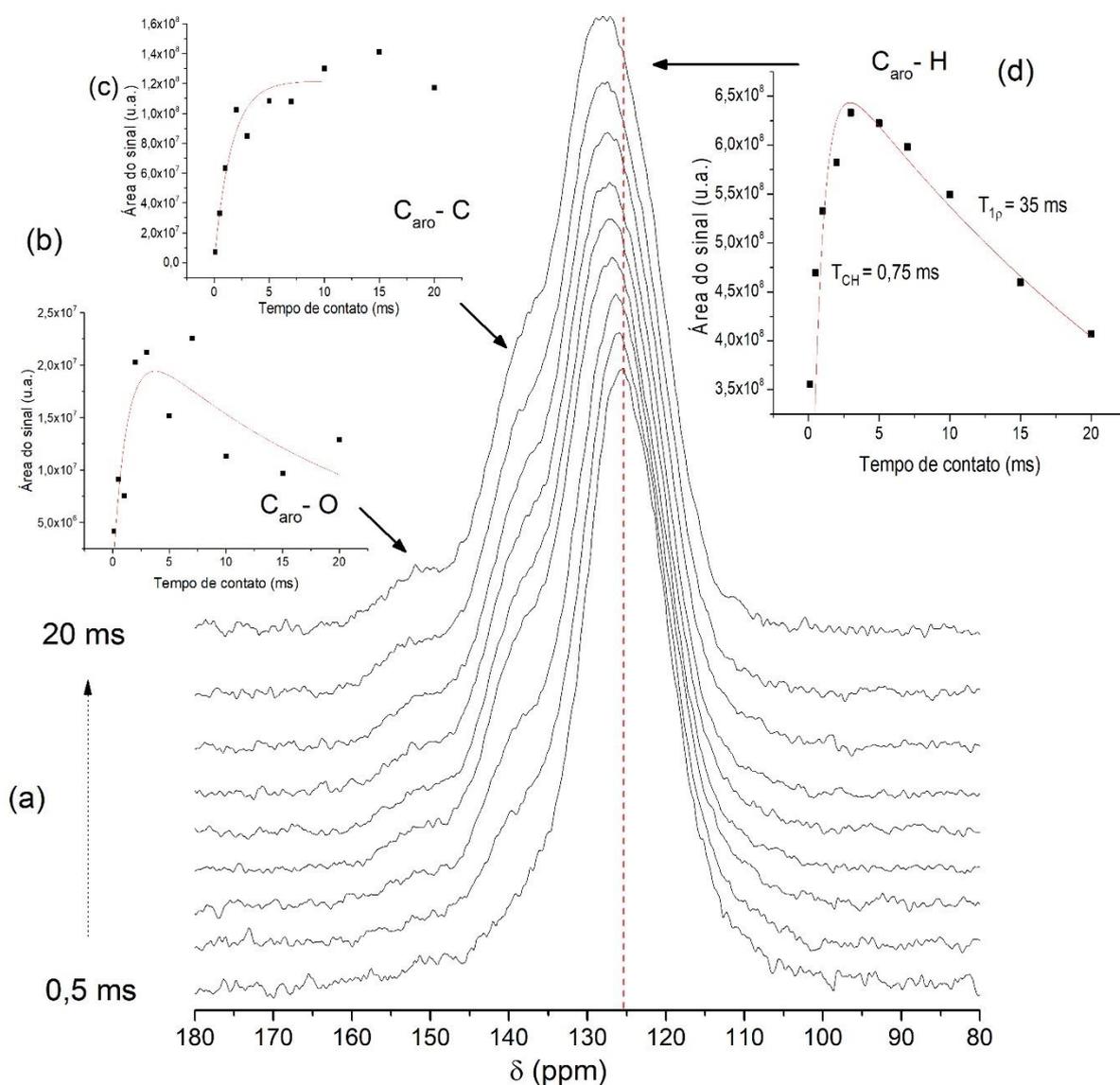


Figura 6.3: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS registrados com diferentes tempos de contato em (a) e curvas de VCT para os três principais sinais observados (b-d), para a amostra tratada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Observa-se na Figura 6.4 que, mesmo para a amostra com TTT = 600 °C, o espectro é completamente dominado por contribuições aromáticas. Por meio da integração das áreas correspondentes às diferentes regiões espectrais, a fração  $sp^2$  nesta amostra foi estimada em 97 %; para maiores TTT (800-3000 °C), a fração  $sp^2$  ficou muito próximo a 100 %, dentro da incerteza estimada para o método (cerca de 2 %). Essas afirmações estão em desacordo com os resultados obtidos para as mesmas amostras utilizando EELS [98], que indicam que a fração  $sp^2$  cresce gradativamente com a sequência de tratamentos, variando de aproximadamente 75 % para TTT = 600 °C até 100 % para TTT acima de 1600 °C. Neste ponto, a razão para a discrepância entre RMN e EELS não é clara, uma vez que se tomou o cuidado de evitar uma incompleta relaxação spin-rede para os sinais analisados e todas as bandas laterais foram consideradas no cálculo das regiões espectrais; não há assim, em princípio, razão para que os espectros de RMN de  $^{13}C$  SP/MAS não sejam quantitativos. Este ponto merece futuras investigações, talvez avaliando a fração de carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$  de outros materiais carbonosos a fim de se avaliar a comparação entre os resultados obtidos por RMN e por EELS.

Ao se avaliar a linha de ressonância aromática com a sequência de tratamentos, pode-se facilmente observar mudanças nos espectros de RMN de  $^{13}C$ . Como pode ser observado na Figura 6.4 o deslocamento químico tende a diminuir, ao mesmo tempo em que a linha de ressonância torna-se mais larga com o aumento da TTT. Isto é particularmente notado nos espectros adquiridos para amostras com TTT = 2500 e 3000 °C, onde a linha ressonante dominante foi consideravelmente alargada e deslocada para menores valores de deslocamento químico.

As mudanças no deslocamento químico e na largura de linha são apresentadas na Figura 6.5 como função da TTT e são muito similares ao comportamento observado para outros materiais carbonosos, tais como biocarvões provenientes de materiais de biomassa lignocelulósica e carbono vítreo e compostos aromáticos intercalados com lítio, provenientes de polímeros sintéticos [14,145,146]. Essas mudanças estão associadas ao rearranjo estrutural causado pelo tratamento térmico realizado progressivamente até altas temperaturas.

Com o crescimento lateral dos planos tipo grafeno e a redução do número de defeitos estruturais devida ao tratamento térmico, a circulação de correntes eletrônicas nos

planos é facilitada, levando também a um crescimento na suscetibilidade diamagnética dos microcristalitos do tipo grafite. Portanto, o campo magnético localmente induzido gerado por estas correntes causa uma redução na frequência de ressonância e no deslocamento químico médio da linha de ressonância.

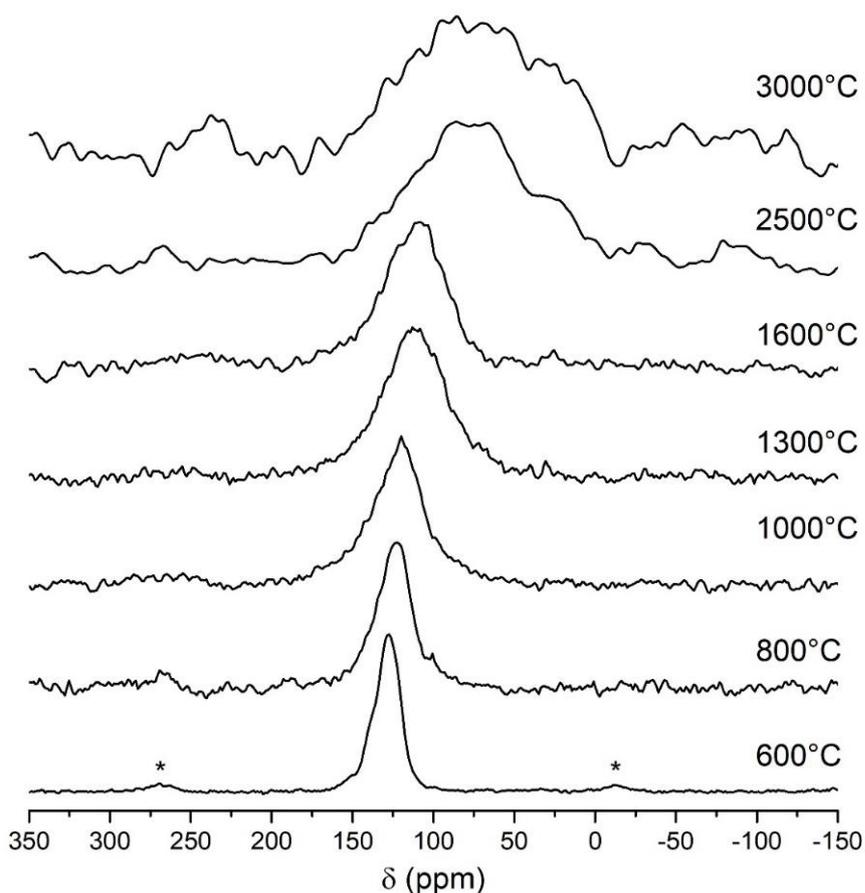


Figura 6.4: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS registrados para carvões de resina fenólica produzidos em diferentes TTTs. Os asteriscos indicam bandas laterais.

Ao mesmo tempo, a anisotropia da suscetibilidade diamagnética produz um alargamento que não é completamente removido por MAS, e que leva ao crescimento da largura de linha com a TTT [104]. Esses efeitos devem ser consideravelmente mais intensos para as amostras termicamente tratadas em maiores temperaturas – é por este motivo que os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras tratadas a 2500 e 3000 °C indicam notavelmente uma maior blindagem, como pode ser observado na Figura 6.4. Aqui vale destacar que, as dimensões laterais dos planos tipo grafeno estimados por DRX estão em um intervalo de 9 – 10 nm para as amostras tratadas a 2500 e 3000 °C, enquanto que para a amostra tratada a 1600 °C está em cerca de 6 nm, indicando

uma considerável mudança na estrutura decorrente das duas maiores TTTs utilizadas [98].

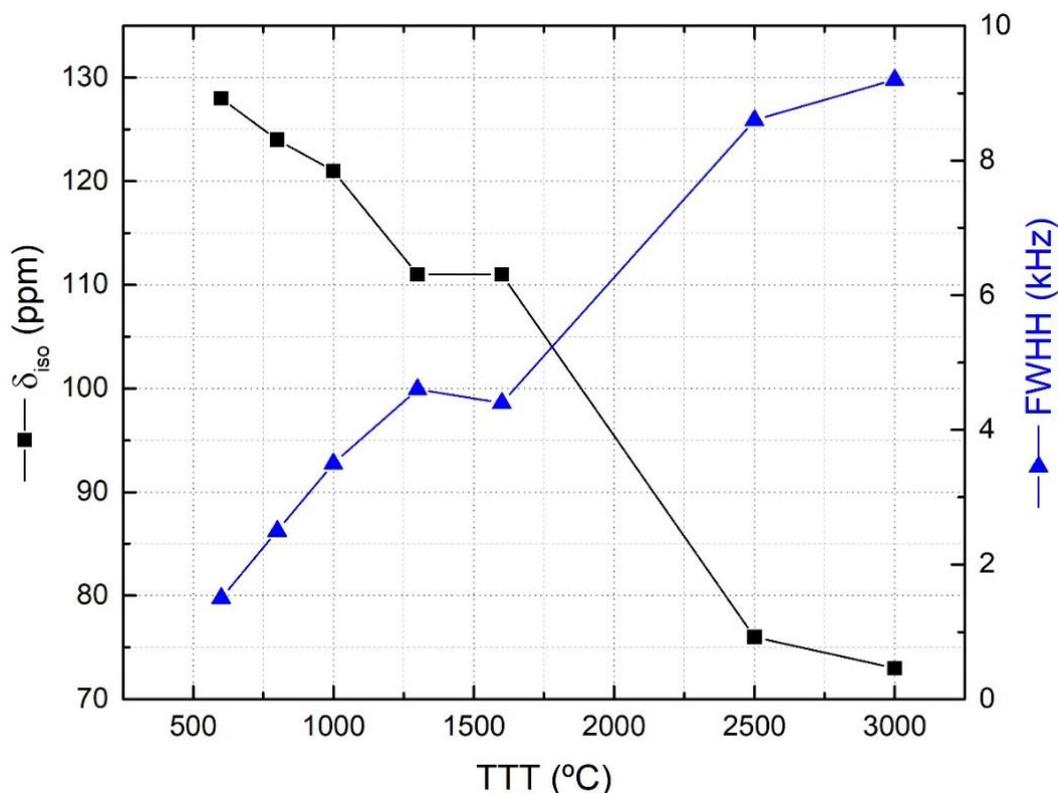


Figura 6.5: Dependência com a TTT do deslocamento químico (lado esquerdo) e da largura de linha (lado direito) do sinal detectado na região aromática dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS de carvões de resina fenólica.

### 6.3 Análise da relaxação spin-rede de resinas fenólicas termicamente tratadas

A influência da incompleta relaxação spin-rede na forma e intensidade dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras termicamente tratadas foi primeiro observada por comparação dos espectros obtidos com diferentes tempos de repetição; estas comparações são apresentadas na Figura 6.6. Para TTT = 800 °C, os espectros registrados com  $d1 = 30$  ou 200 s (Figura 6.6a) são muito similares tanto na forma de linha quanto na intensidade, o que também foi observado para as amostras tratadas de 600 a 1300 °C, indicando que o processo de relaxação spin-rede para estas amostras já deve ter ocorrido completamente mesmo com  $d1 = 30$  s.

Por outro lado, para as amostras tratadas com TTT = 2500 e 3000 °C o tempo de repetição de 30 s foi claramente insuficiente para o completo retorno da magnetização ao eixo z entre aquisições sucessivas do FID nos experimentos SP/MAS, o que levou à aquisição de espectros com forma de linha distorcida e pobre relação sinal/ruído, como ilustrado na Figura 6.6b para as amostras com TTT = 2500 °C.

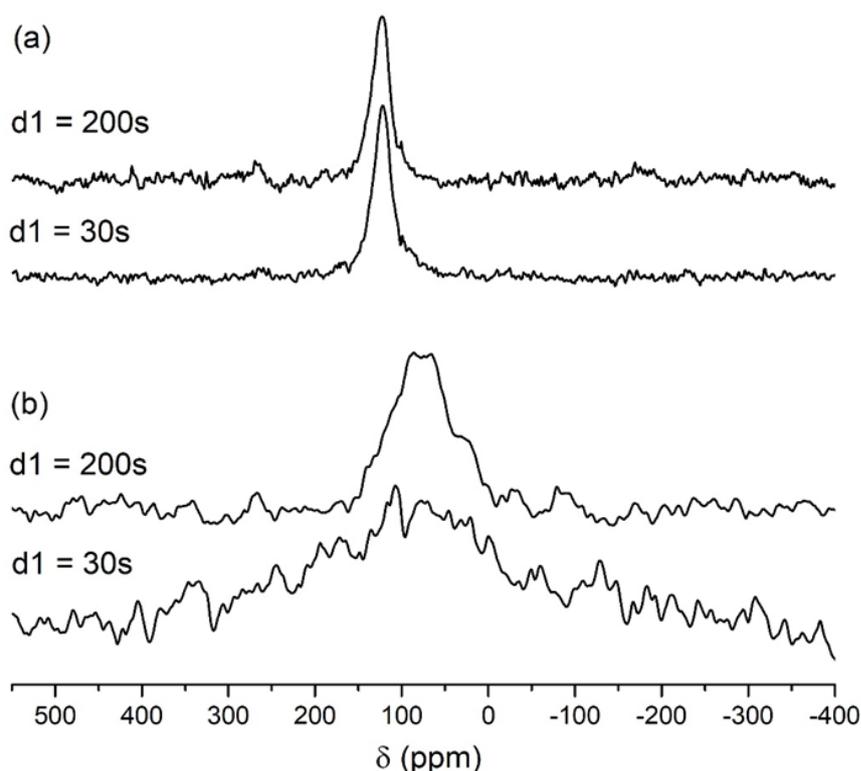


Figura 6.6: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS obtidos com diferentes tempos de repetição (d1) para as amostras obtidas com (a) TTT = 800 °C e (b) TTT = 2500 °C.

Motivados por esses resultados, foram conduzidos experimentos de inversão - recuperação e saturação - recuperação para investigar mudanças no tempo de relaxação spin-rede causadas pelo tratamento térmico realizado em diferentes temperaturas. São apresentados resultados representativos na Figura 6.7, onde a dependência temporal do sinal da magnetização nuclear é apresentada para a amostra tratada a 260 °C (considerando somente a contribuição aromática) e para as amostras tratadas com TTT = 600 e 2500 °C.

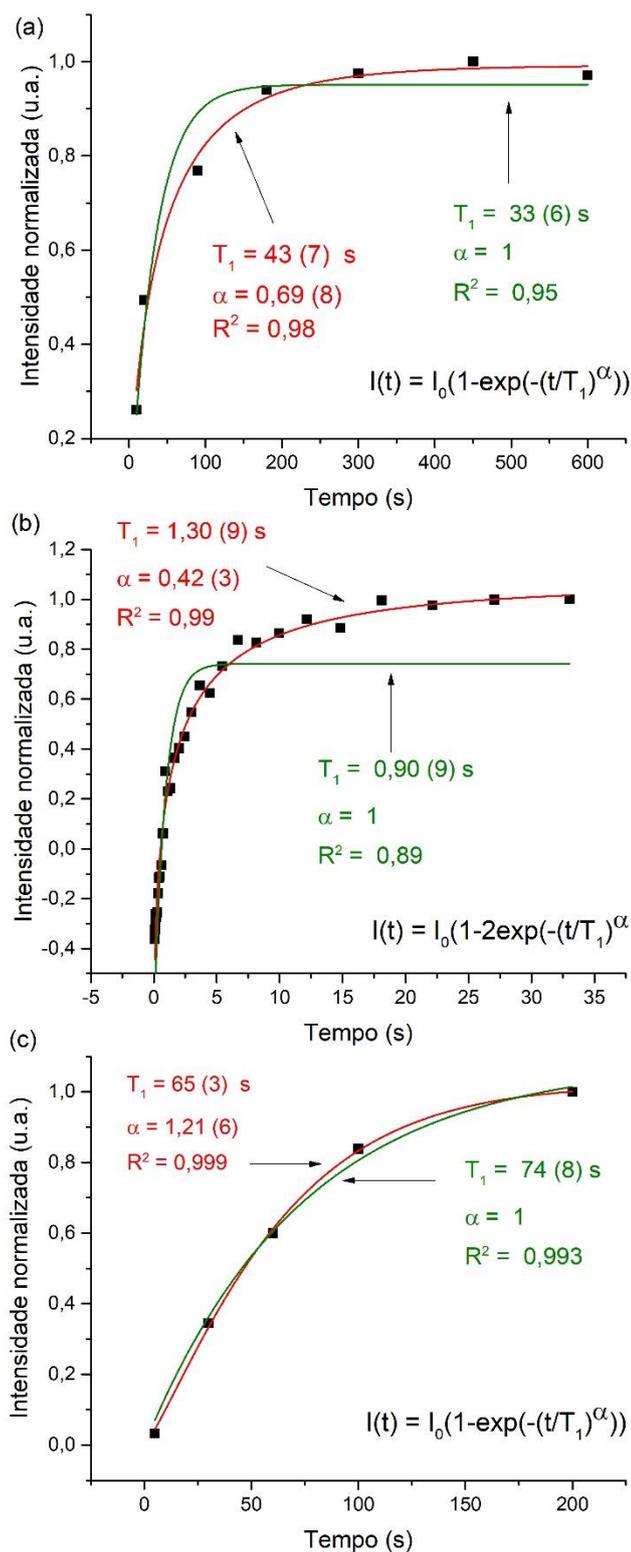


Figura 6.7: Dependência temporal da magnetização nuclear em RMN de  $^{13}\text{C}$  durante os experimentos para determinação de  $T_1$ : (a) amostra pré-tratada a  $260^\circ\text{C}$  (método de saturação-recuperação); (b) amostra termicamente tratada a  $600^\circ\text{C}$  (método de inversão-recuperação); (c) amostra termicamente tratada a  $2500^\circ\text{C}$  (método de saturação-recuperação). As linhas sólidas correspondem ao ajuste dos pontos experimentais utilizando a função cuja equação está indicada.

Em todos os casos, os dados foram bem ajustados utilizando uma função exponencial modificada, como previamente observado para outros tipos de materiais carbonosos [147,148]. Esse modelo, conhecido como *stretched exponential* (do inglês, exponencial estirado) devido à inclusão de um expoente  $\alpha$  no argumento da função exponencial utilizada, é apropriado para descrever a relaxação spin-rede em sistemas contendo uma distribuição, homogênea ou não, de centros paramagnéticos [26,28]. Nos materiais carbonosos analisados neste trabalho, centros paramagnéticos podem ser associados com diferentes defeitos estruturais (tais como, ligações químicas incompletas e/ou radicais livres) e também com a presença de moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do material [148].

Por meio da comparação na Figura 6.7 dos ajustes utilizando o modelo exponencial modificado ( $\alpha \neq 0$ ) e não modificado ( $\alpha = 0$ ) é possível afirmar que a amostra tratada a 600 °C tem uma distribuição de centros paramagnéticos quase homogênea (para uma distribuição homogênea de centros paramagnéticos em um sistema tridimensional espera-se que  $\alpha = 0,5$ ), enquanto que para a amostra tratada a 2500 °C, deve ser rara (e conseqüentemente não homogênea) a presença de centros paramagnéticos, devido ao longo valor de  $T_1$  observado, de maneira que os ajustes utilizando os dois modelos tornaram-se comparáveis. Vale destacar que para uma distribuição não homogênea de centros paramagnéticos em um sistema tridimensional espera-se que  $\alpha > 0,5$  [26].

Os resultados desses experimentos de relaxação mostram que há uma queda inicial no valor de  $T_1$ , de 43 s para a amostra pré-tratada a 260 °C para 1,3 s para a amostra termicamente tratada a 600 °C. Esta redução de  $T_1$  é atribuída ao aumento na concentração de defeitos estruturais, provavelmente combinada ao desenvolvimento de porosidade causado pelo tratamento térmico, que permite a exposição dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  a uma maior quantidade de moléculas de oxigênio adsorvidas. De fato, a área superficial específica das amostras termicamente tratadas atinge um máximo no intervalo de temperatura entre 600 e 800 °C [98].

Por outro lado, as amostras tratadas termicamente em maiores temperaturas exibiram um aumento no tempo de relaxação, sendo obtido o valor de  $T_1 = 74 \pm 8$  s para a amostra tratada a 2500 °C (considerando o modelo exponencial não modificado); esse valor de  $T_1$  não está distante do reportado por Carver para o grafite ( $T_1 = 89 \pm 10$  s)

[149]. Considerando o modelo exponencial modificado, Shames et al. [150] reportaram para o grafite  $T_1 = 106 \pm 8 \text{ s}$  ( $\alpha = 0,89$ ), valor superior ao obtido neste trabalho,  $T_1 = 65 \pm 3 \text{ s}$  ( $\alpha = 1,21$ ), para a amostra tratada a 2500 °C, utilizando o mesmo modelo. O aumento no valor de  $T_1$  para essas amostras com alta TTT é uma consequência da redução da porosidade e da progressiva organização estrutural do material, com a remoção de defeitos, aumento da cristalinidade (tanto na direção paralela, quanto na direção perpendicular com respeito aos planos tipo grafeno) e redução do espaçamento interplanar causado pelo tratamento em altas temperaturas [98]. Contudo, vale ressaltar que os valores de  $T_1$  obtidos utilizando ambos os modelos, para a amostra tratada a 2500 °C, são menores do que os valores reportados para o grafite, o que indica um maior número de defeitos estruturais na amostra estudada em comparação com as amostras de grafite utilizadas por Carver [149] e Shames et al. [150]. Também deve ser observado que o aumento da constante  $\alpha$  para a amostra tratada em 2500 °C pode estar associado a redução do número de centros paramagnéticos, o que leva a um aumento na inhomogeneidade da distribuição dos centros paramagnéticos restantes [26].

#### 6.4 Avaliação da suscetibilidade diamagnética

Como mencionado anteriormente, o tratamento térmico melhora a organização estrutural do material carbonoso, sendo possível para alguns materiais, nos quais não se incluem carvões de resinas fenólicas, a formação da estrutura cristalina tridimensional do grafite após tratamento em altas temperaturas (~3000 °C). Esse melhor ordenamento estrutural facilita a circulação eletrônica de elétrons  $\pi$  nos planos aromáticos tipo grafeno, o que tem um efeito direto na suscetibilidade diamagnética de materiais carbonosos [103]. Por este motivo, realizaram-se medidas para determinar a suscetibilidade do material analisado e verificar possíveis correlações com os parâmetros espectrais obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

A suscetibilidade diamagnética foi obtida a partir das curvas de magnetização, apresentadas na Figura 6.8, medidas para as amostras termicamente tratadas e para o grafite. Como pode ser observado, todas as amostras têm um comportamento diamagnético predominante nas maiores magnitudes de campo aplicado, sendo que a amostra tratada a 1600 °C apresentou também um comportamento ferromagnético

associado possivelmente à presença de impurezas ferromagnéticas nesta amostra [130].

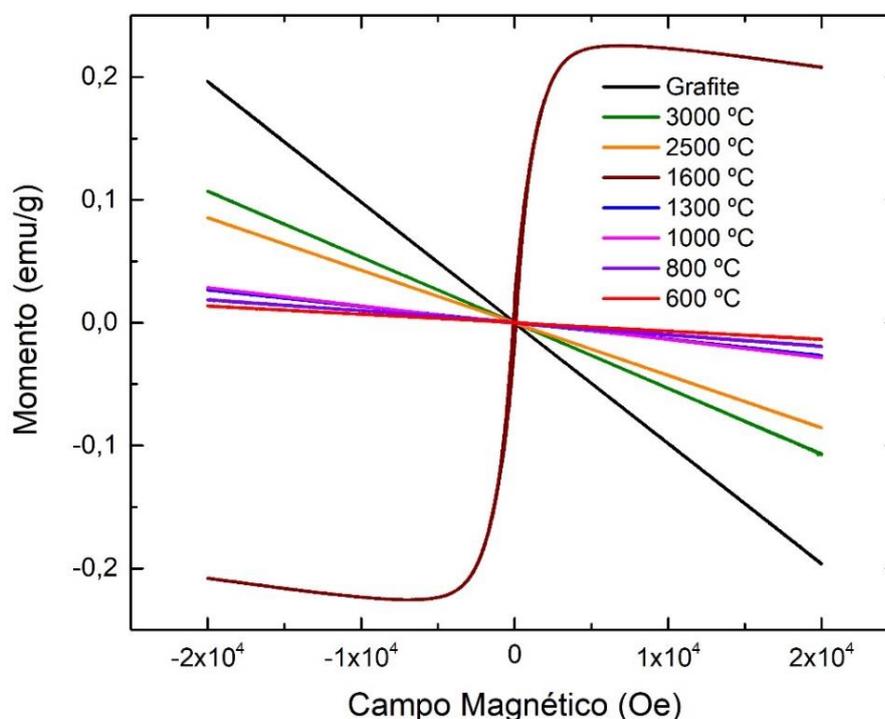


Figura 6.8: Curvas de magnetização das amostras tratadas termicamente e do grafite.

Para a obtenção do valor da suscetibilidade de cada material analisado, foram selecionados os pontos experimentais da curva de magnetização associados a campos maiores que 9 kOe ou menores que -9 kOe, de maneira que a contribuição de impurezas ferromagnéticas não influencie no resultado calculado [130]. A Figura 6.9 ilustra o ajuste obtido para os pontos selecionados para o grafite, em que o coeficiente angular consiste na suscetibilidade diamagnética do material. Após realizar esse ajuste para todas as amostras termicamente tratadas e para o grafite, os resultados são apresentados na Tabela 11. Como pode ser observado, a suscetibilidade diamagnética tende a crescer (em módulo) devido ao tratamento térmico empregado, sendo que o máximo valor medido foi para o grafite. A Figura 6.10 apresenta o comportamento do deslocamento químico isotrópico e da suscetibilidade

diamagnética com o tratamento térmico, da qual pode-se observar que há uma relação inversa entre estas duas grandezas.

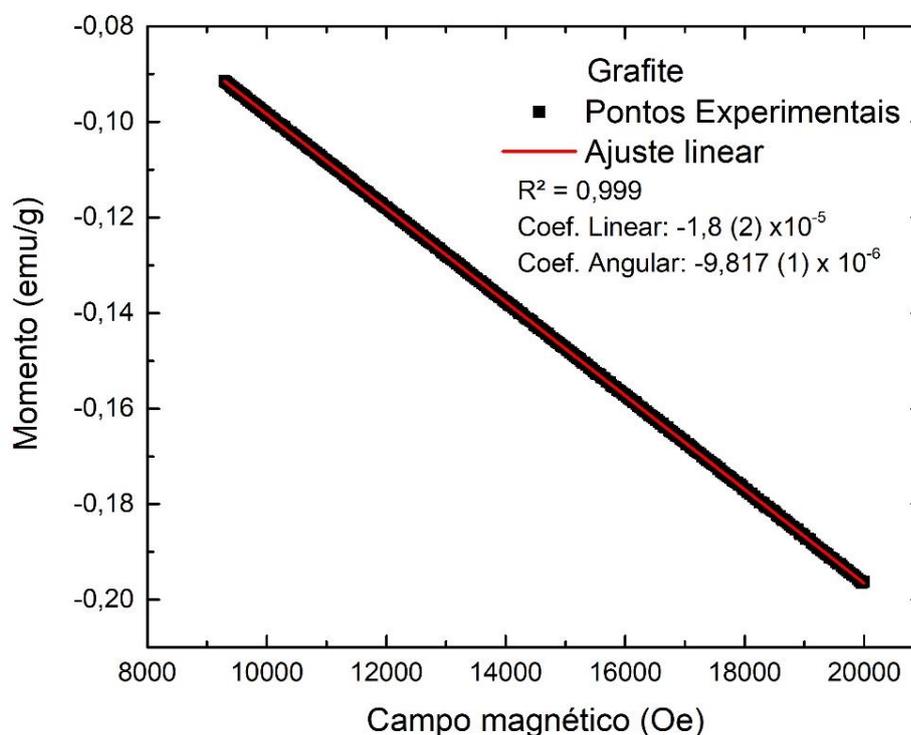


Figura 6.9: Ajuste da parte linear da curva de magnetização (região de campo maior que 9 kOe) obtida para o grafite.

Tabela 11: Suscetibilidade diamagnética medida para as amostras de carvão de resina fenólica obtidos em diferentes temperaturas e para o grafite.

Amostras	Suscetibilidade ( $10^{-6}$ emu/gOe)		Média
	Campo Magnético $\leq -9 \text{ kOe}$	Campo Magnético $\geq 9 \text{ kOe}$	
600 °C	-0,661	-0,680	-0,670
800 °C	-0,871	-0,913	-0,891
1000 °C	-1,481	-1,472	-1,476
1300 °C	-1,344	-1,349	-1,347
1600 °C	-1,672	-1,677	-1,674
2500 °C	-4,279	-4,282	-4,280
3000 °C	-5,357	-5,387	-5,372
Grafite	-9,833	-9,817	-9,825

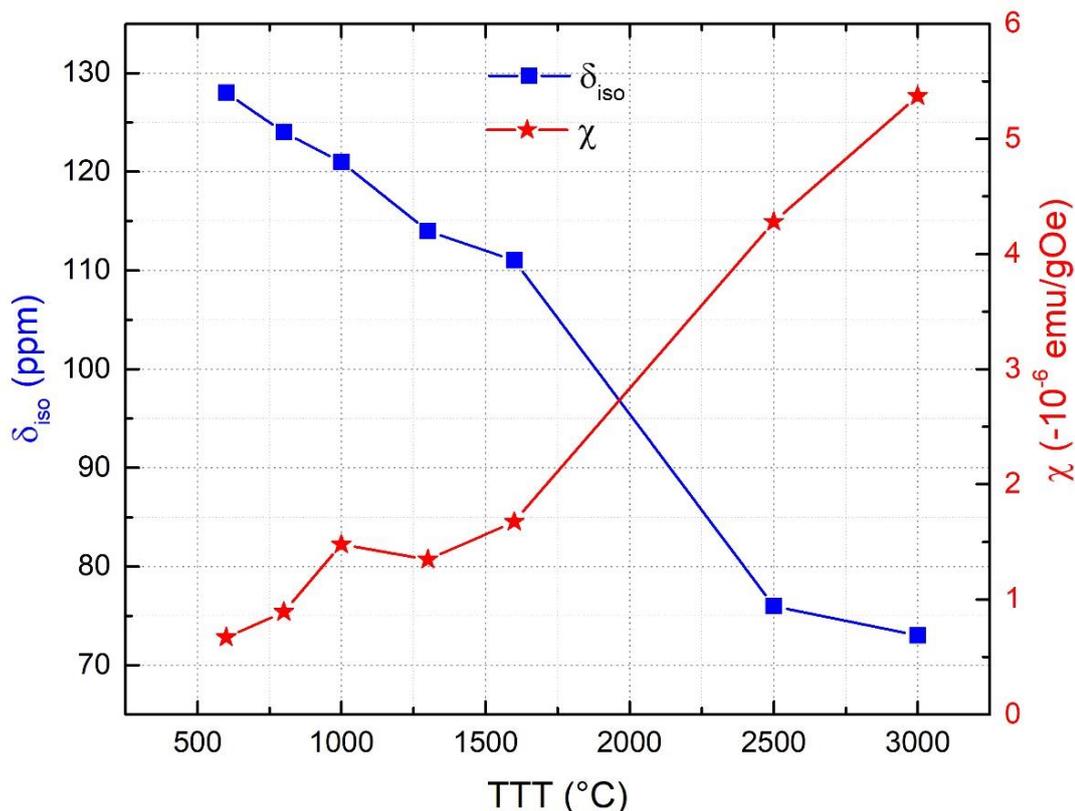


Figura 6.10: Dependência com a TTT do deslocamento químico isotrópico (lado esquerdo) e da suscetibilidade diamagnética (lado direito) do sinal detectado na região aromática dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS para as amostras de resina fenólica termicamente tratadas.

## 6.5 Espectros de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ de carvões de resina fenólica

A modificação estrutural das amostras termicamente tratadas também foi avaliada pela análise dos padrões de pó dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Como pode ser observado na Figura 6.11, há uma mudança na forma de linha dos espectros com o tratamento térmico. Essa mudança pode ser associada a dois efeitos decorrentes do tratamento empregado. Inicialmente, o tratamento térmico provoca uma gradual melhora na cristalinidade, como foi previamente observado por resultados de difração de raios-X [98], e é responsável por uma melhor definição da forma de linha dos espectros com o aumento da relação sinal/ruído para as amostras tratadas a partir de 800 °C. O segundo efeito é o aumento da suscetibilidade diamagnética do material com maiores TTT, o que é responsável por um aumento na anisotropia do deslocamento químico [103,105].

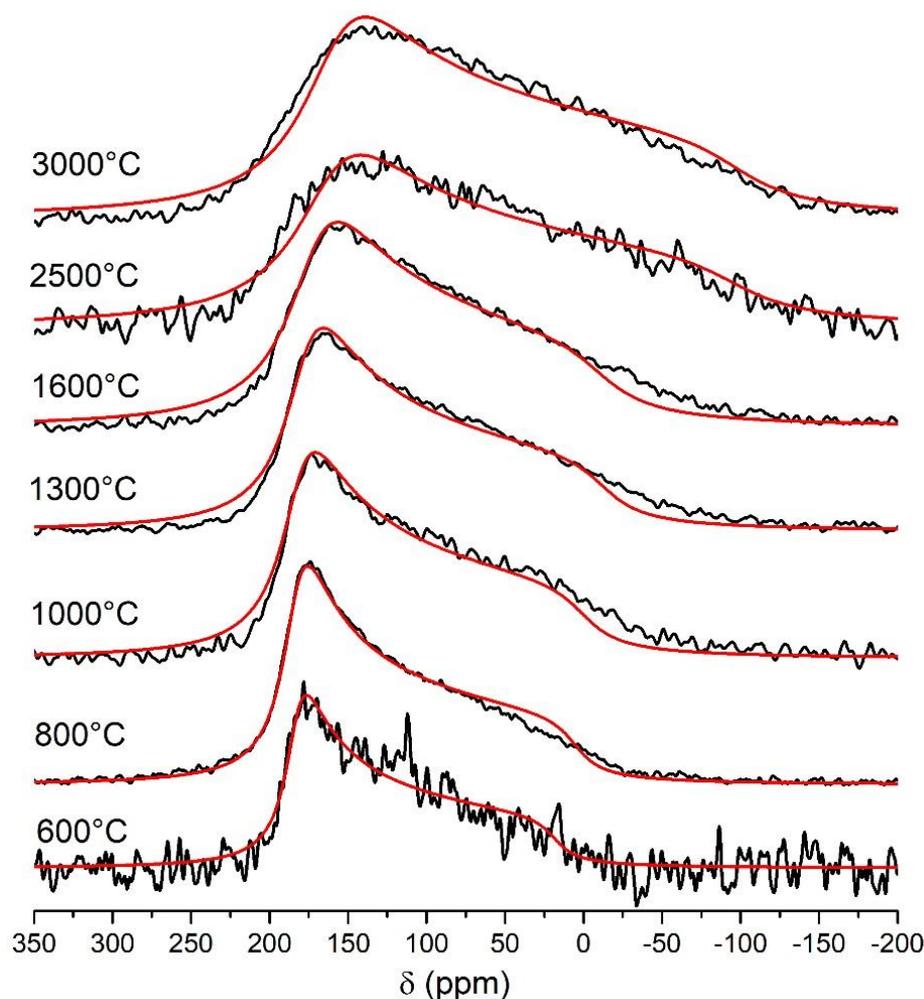


Figura 6.11: Perfil dos espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras de resina tratadas termicamente de 600 a 3000 °C. As linhas em vermelho representam ajustes obtidos com o modelo CSA.

Como discutido na Seção 6.2, a redução do número de defeitos na estrutura aromática e o aumento do parâmetro  $La$  com o tratamento térmico facilita o movimento de correntes eletrônicas no plano basal da estrutura aromática condensada. A intensidade dessas correntes eletrônicas tende a crescer com  $B_0$ , de maneira a induzir um campo oposto a  $B_0$ . Esse efeito diamagnético reduz o deslocamento químico isotrópico e aumenta a distribuição de deslocamento químico do espectro de pó para a região de menores frequências, como é mostrado na Figura 6.11. Assim, para as maiores temperaturas de tratamento térmico, parte dos espectros observados corresponde a deslocamentos químicos negativos.

É importante considerar que o efeito causado pelo aumento na suscetibilidade diamagnética é mais pronunciado no lado do espectro de pó correspondente aos cristalitos com  $\vec{B}_0$  aproximadamente perpendicular aos planos basais, uma vez que a alta suscetibilidade diamagnética ao longo da direção  $c$  provocará maiores desvios na frequência de ressonância, o que praticamente não ocorrerá para os cristalitos com os planos basais aproximadamente paralelos a  $\vec{B}_0$ , uma vez que a contribuição para a suscetibilidade diamagnética ao longo do plano basal é praticamente desprezível [96].

Esse aumento da largura de linha dos espectros de pó pode ser claramente avaliado por meio do parâmetro  $\Omega$  (definido na seção 4.3.3), que indica o intervalo de deslocamento químico abrangido pelo espectro de pó e conseqüentemente traz informações sobre o grau de anisotropia do ambiente químico local sentido pelos núcleos estudados [25]. A Figura 6.12 mostra o aumento de  $\Omega$  com o aumento da TTT. Como pode ser visto, o aumento no intervalo de deslocamento químico dos padrões de pó é acompanhado por um aumento da suscetibilidade diamagnética do material. Uma vez que a suscetibilidade diamagnética em uma estrutura de planos tipo grafeno, tal como o grafite, difere consideravelmente nas direções paralela e perpendicular ao plano dos átomos de carbono  $sp^2$ , o aumento no valor médio de  $\chi$  em materiais em pó também indica um aumento na anisotropia de  $\chi$  para estes materiais [103]. Esse aumento da anisotropia magnética do material é diretamente associado com o aumento da distribuição de deslocamentos químicos para menores frequências, o que é principalmente observado para TTT de 2500 a 3000 °C onde há um considerável aumento nos valores absolutos medidos para  $\Omega$  e  $\chi$ . É importante observar que essa mudança mais acentuada, no caso de maiores TTTs, também foi observada para os valores de  $L_a$  e para o espaçamento interplanar destes materiais, como reportado por Zhang et al. [98].

Na Figura 6.13 é apresentado o padrão de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtido para uma amostra de grafite policristalino. Embora a faixa de deslocamento químico seja maior do que foi observado para as resinas termicamente tratadas, há uma melhor adequação da forma de linha e dos extremos de deslocamento químico que compõe o padrão de pó a um modelo de ajuste que considera simetria axial. Como pode ser observado comparativamente na Figura 6.14, cada valor de *offset* utilizado permitiu uma melhor

excitação de um dos dois extremos do espectro de pó. A melhor excitação do extremo inferior, com o offset em -307 ppm, permitiu a obtenção dos valores de  $\Omega$  reportados na Figura 6.12 para as amostras tratadas em maior temperatura (uma discussão mais detalhada é feita no Anexo IV). Para os dois valores de offset utilizados, pode-se observar que o máximo no extremo superior do espectro de pó, em torno de 180 ppm, obtido para o grafite apresenta-se mais próximo a condição de simetria axial do que o obtido para a amostra de resina tratada a 3000 °C. Considerando que resinas são materiais não-grafitizáveis, essa diferença pode estar associada a maior desordem estrutural presente na estrutura turbostrática dos carvões de resinas, que mesmo em altas TTTs, não apresentam uma estrutura cristalina tridimensional de longo alcance, como é o caso do grafite [98].

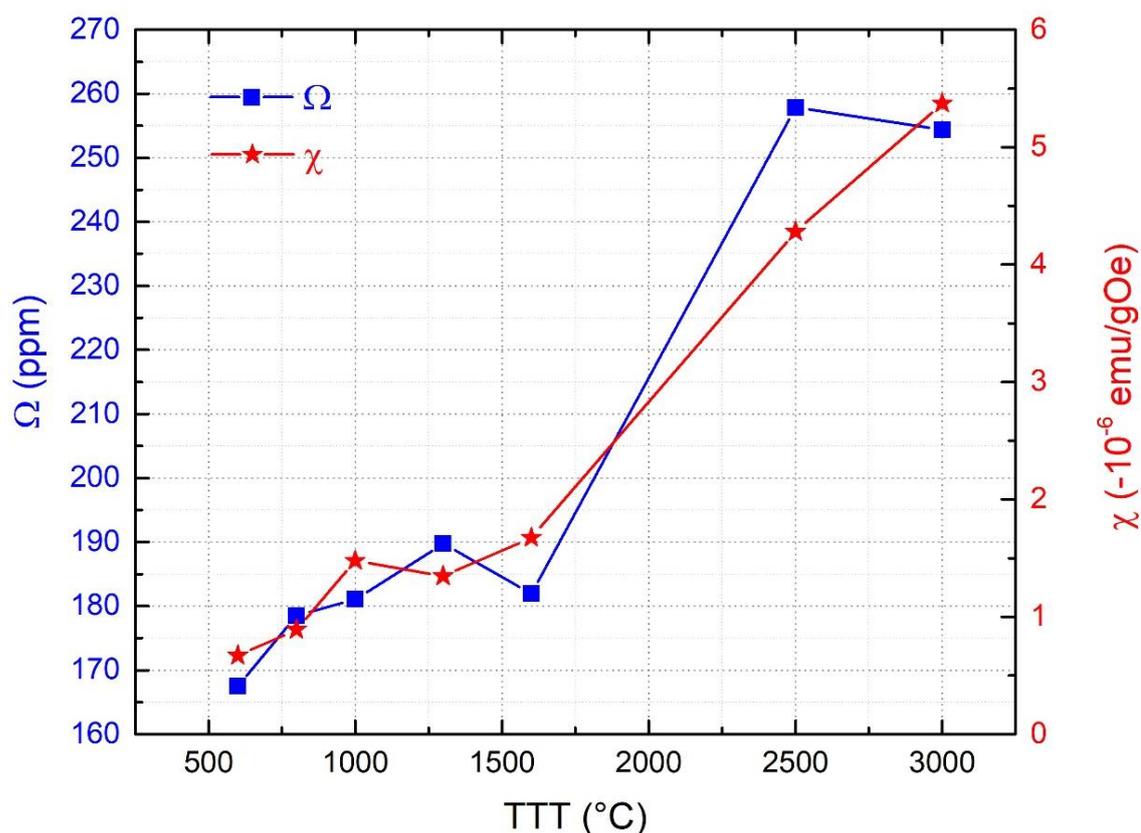


Figura 6.12: Intervalo de deslocamento químico  $\Omega$  (à esquerda) e suscetibilidade diamagnética  $\chi$  (à direita) como função da TTT.

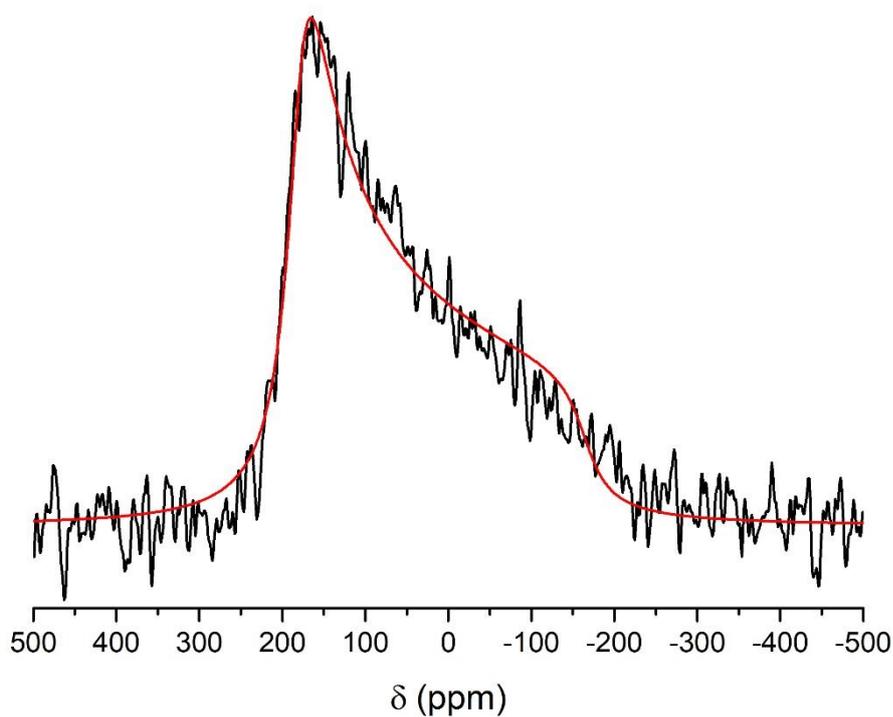


Figura 6.13: Espectro de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  do grafite policristalino obtido com um *offset* da frequência em - 307 ppm. As linhas em vermelho representam o ajuste do modelo CSA.

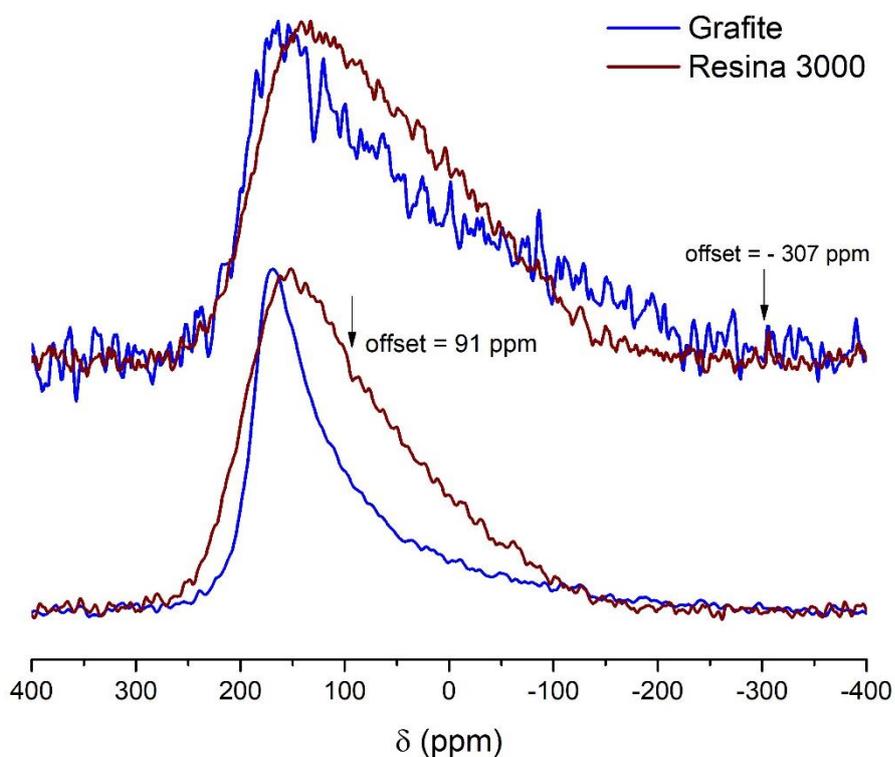


Figura 6.14: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  do grafite policristalino e do carvão de resina tratado a 3000 °C, obtido para dois valores de *offset* na frequência.

## 6.6 Espectros de pó de amostras de grafite policristalino

### 6.6.1 Efeito do alinhamento parcial de planos tipo grafeno

Como observado na seção anterior, a forma de linha dos espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$ , tanto dos carvões de resina, como do grafite policristalino, foi fortemente modificada devido ao crescimento da anisotropia da suscetibilidade diamagnética. Em um trabalho recente Sergeev et al. [115] mostraram que a forma de linha do padrão de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais compostos por planos tipo grafeno distribuídos em camadas é influenciada pela orientação parcial das partículas do pó. Isso ocorre porque, ao se posicionar a amostra em pó na presença do alto campo magnético estático, as partículas tendem a se alinhar parcialmente de forma a adquirir uma orientação dos planos tipo grafeno paralela ao campo  $\vec{B}_0$ , uma vez que, para os planos tipo grafeno aproximadamente perpendiculares a  $\vec{B}_0$ , surge uma força perpendicular aos planos com intensidade suficiente para provocar uma rotação dos mesmos. Isso irá afetar principalmente o extremo inferior do espectro de pó, o qual contém a contribuição dos núcleos de carbono que estão em planos perpendiculares ao campo aplicado. É importante considerar também que, no caso dos planos perpendiculares a  $\vec{B}_0$ , a forte suscetibilidade diamagnética ao longo da direção  $c$  irá gerar um efeito de blindagem que provoca um deslocamento para menores frequências [110,115].

Com o objetivo de avaliar o efeito de alinhamento preferencial das partículas de grafite em pó, uma amostra de grafite policristalino foi misturada com gesso (1:2 m/m) e água e seca em uma forma cilíndrica, tornando-se ao final um corpo cilíndrico de grafite com gesso. Isso foi feito para se minimizar o efeito de alinhamento das partículas com o campo magnético.

Na Figura 6.15 são comparados os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para o grafite policristalino em pó em forma cilíndrica, tanto para o offset de 91 ppm quanto para o de -307 ppm. Como pode ser observado para o espectro da amostra de cilindro de grafite com gesso obtido com *offset* em 91 ppm, há um aumento relativo na intensidade do sinal da região do espectro de pó associada a menores valores de deslocamento químico, o que claramente modifica o resultado do ajuste obtido. Ao se fazer a mesma comparação com os espectros obtidos com um offset em -307 ppm, observa-se que não há considerável modificação no ajuste obtido, como pode ser

verificado pela comparação dos parâmetros apresentados na Figura 6.16, onde se pode observar que valores ajustados para  $\Omega$  e  $\delta_{iso}$  foram modificados para as diferentes condições experimentais utilizadas, mas que as variações entre os casos 1 e 2 foi consideravelmente maior que entre os casos 3 e 4 indicados na Figura 6.15.

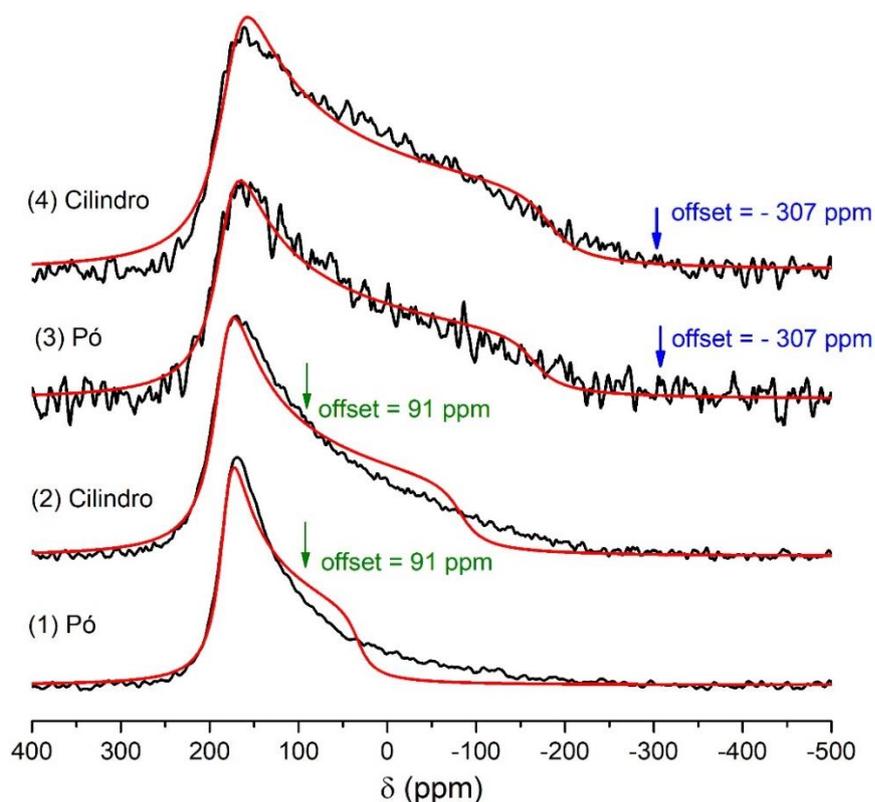


Figura 6.15: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  de grafite policristalino obtido em diferentes condições experimentais.

Esses resultados indicam que a tentativa de “congelar” a amostra ao se preparar uma mistura com gesso não foi capaz de resolver completamente o problema do ajuste das formas de linha obtidas para os espectros de pó de materiais com planos tipo grafeno, utilizando o modelo CSA. É importante se considerar que, ao se trabalhar com um offset em -307 ppm, o lado direito do espectro de pó pode estar sendo melhor excitado que o lado esquerdo, de maneira que o efeito de alinhamento parcial das partículas (que privilegia o lado esquerdo do espectro) tende a ser minimizado, ao mesmo tempo em que a região negativa do espectro é melhor representada. A partir dessas análises, percebe-se que a orientação parcial das partículas e a excitação não

uniforme de todo o espectro, são dois problemas que dificultam o correto registro dos espectros de pó e conseqüentemente dos resultados obtidos a partir do ajuste dos espectros.

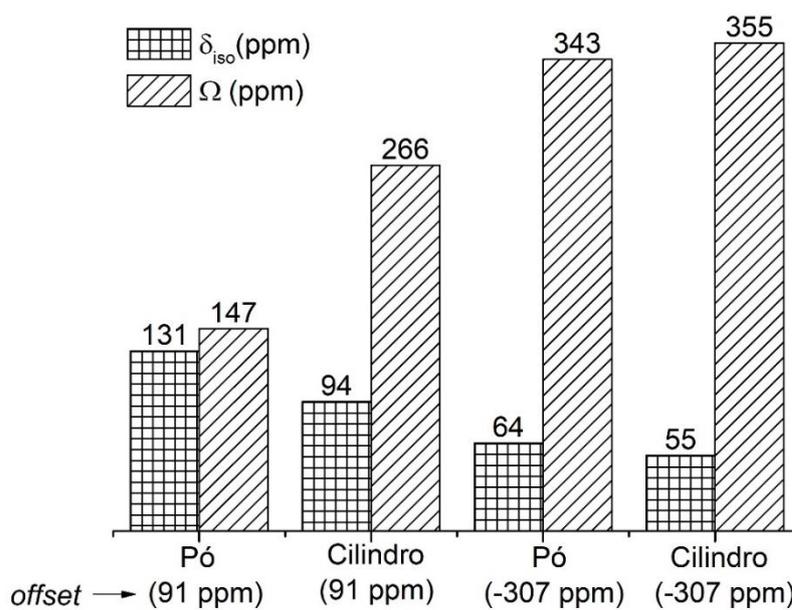


Figura 6.16: Comparação dos valores de  $\Omega$  e  $\delta_{iso}$  obtidos para diferentes condições experimentais de medida dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Com respeito a excitação não uniforme de todo o espectro, uma maneira de superar esse problema seria mapear a forma de linha do espectro de pó fazendo várias medidas do espectro para diferentes valores de offset, registrando somente a intensidade associada a posição do espectro em ressonância (que de forma geral corresponde ao meio do espectro) e utilizando estes valores para reconstrução do espectro inteiro. Abordagens desse tipo costumam ser utilizadas no caso de espectros cuja forma de linha se distribui ao longo de centenas de kHz, no entanto não são viáveis para experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais tipo grafite, em que o longo tempo de relaxação e a baixa abundância natural dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  tornam os experimentos muito longos (~12 a 60 h). Uma abordagem mais apropriada no caso de materiais gráfiticos, em que os espectros se distribuem ao longo de dezenas de kHz, seria a soma de espectros registrados sob condições idênticas, mas com diferentes valores de offset [18].

Além desses dois aspectos discutidos, que dificultam o registro de espectros de pó que sejam corretamente ajustados ao modelo CSA, há também o fato de que este modelo pode não ser o mais indicado para o ajuste de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais com planos tipo grafeno, uma vez que o alargamento produzido pela existência de uma suscetibilidade magnética localmente anisotrópica, responsável pelo surgimento de uma distribuição de deslocamentos químicos isotrópicos nas proximidades dos planos tipo grafeno, não é considerado no modelo CSA [151].

#### 6.6.2 *Espectro de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ de amostras de grafite moído*

Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para amostras de grafite submetido a diferentes tempos de moagem também foram registrados. Vieira et al. observou que a moagem do grafite provoca modificações estruturais significantes, uma vez que o processo empregado reduz o grau de cristalinidade do grafite, levando a reduções significativas nos valores de  $L_c$  e  $L_a$  [93]. Essa mudança estrutural de redução da cristalinidade e inserção de defeitos deve provocar uma redução na suscetibilidade diamagnética do material, que é o processo inverso ao observado para as resinas tratadas termicamente e discutidas na seção anterior.

Na Figura 6.17 é apresentado o ajuste dos espectros de pó obtidos para a amostra de grafite e para duas amostras de grafite moídos com diferentes tempos de moagem. Como pode ser observado a tentativa de se ajustar os dados experimentais utilizando o modelo CSA não foi bem-sucedida. Contudo, chama a atenção o fato de que com o aumento do tempo de moagem e provável redução da suscetibilidade diamagnética, pode ser observado que os espectros experimentais tendem a assumir uma forma de linha que se aproxima do modelo utilizado para o ajuste. Esse resultado mostra que quanto melhor é o grau de ordenamento cristalino do material composto por planos tipo grafeno, mais pronunciados são os efeitos de alinhamento parcial das partículas e excitação não homogênia dos espectros de pó devida à alta susceptibilidade diamagnética, e conseqüentemente, menos o modelo CSA é adequado para ajustar espectros de pó de materiais desse tipo. Também pode-se observar que esses efeitos são inerentes à natureza de materiais carbonosos e não uma situação específica das amostras de resinas tratadas termicamente.

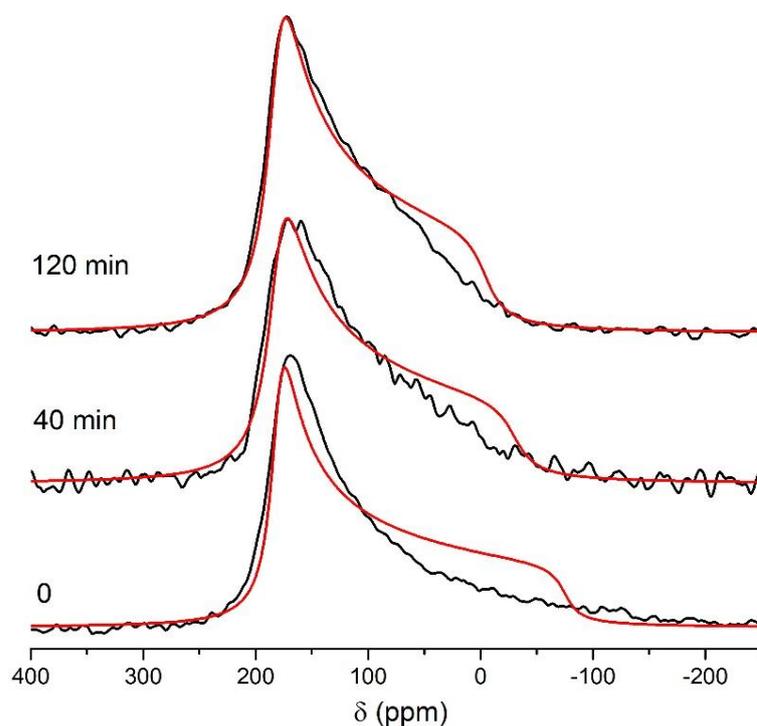


Figura 6.17: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  de grafite e grafites moídos em diferentes tempos, registrados com *offset* em 91 ppm.

### 6.7 RMN de $^{13}\text{C}$ de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.

O óxido de grafite (OG) é um material que pode ser obtido por meio de reações de oxidação do grafite, que promovem um considerável aumento na distância interplanar entre folhas de grafeno adjacentes, devido à inclusão de funções oxigenadas e de moléculas de água no interstício entre os planos tipo grafeno. Um processo de redução térmica ou química desse material, a fim de remover as funções oxigenadas e dar origem a um novo material denominado óxido de grafite reduzido (OGr) pode ser feito por meio de tratamento térmico do OG [152,153].

Uma vez que tanto o OG quanto o OGr, são materiais carbonosos formados pelo empilhamento de planos tipo grafeno, o perfil dos espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  para esses materiais também foi avaliado, com o objetivo de se verificar como o padrão de pó poderia ser afetado pelas modificações estruturais decorrentes da oxidação e redução.

Como pode ser observado pelos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS na Figura 6.18, a amostra de OG apresenta diferentes funções oxigenadas ligadas à estrutura dos

planos tipo grafeno, enquanto que para a amostra OGr (obtida após tratamento de OG a 160 °C por 24 h), observa-se de maneira predominante o sinal devido a carbonos  $sp^2$ , sendo que ainda se pode observar a existência de átomos de oxigênio ligados a estrutura. Os difratogramas de raios-X dessas amostras estão no Anexo IV.

O perfil de pó dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras OG e OGr é apresentado na Figura 6.19. Como pode ser observado, o perfil de pó obtido para a amostra de OG é composto pelas contribuições de carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$  presentes na estrutura do OG, onde o ajuste foi feito considerando a contribuição do três principais sinais isotrópicos observados no espectro obtido com MAS e apresentado na Figura 6.18. O ajuste apresentado foi obtido considerando os deslocamentos químicos isotrópicos das três contribuições fixos em valores iguais aos resultados obtidos por MAS, bem como a relação entre as áreas dos sinais isotrópicos de 70 e 60 ppm. Com essa consideração, a relação A/B entre a soma das intensidades das contribuições de carbonos  $sp^3$  ( $A = I_{70\text{ ppm}} + I_{60\text{ ppm}}$ ) e a intensidade da contribuição de carbonos  $sp^2$  ( $B = I_{130\text{ ppm}}$ ) foi 1,6 considerando os dados obtidos com MAS e 2,0 considerando a medida estática.

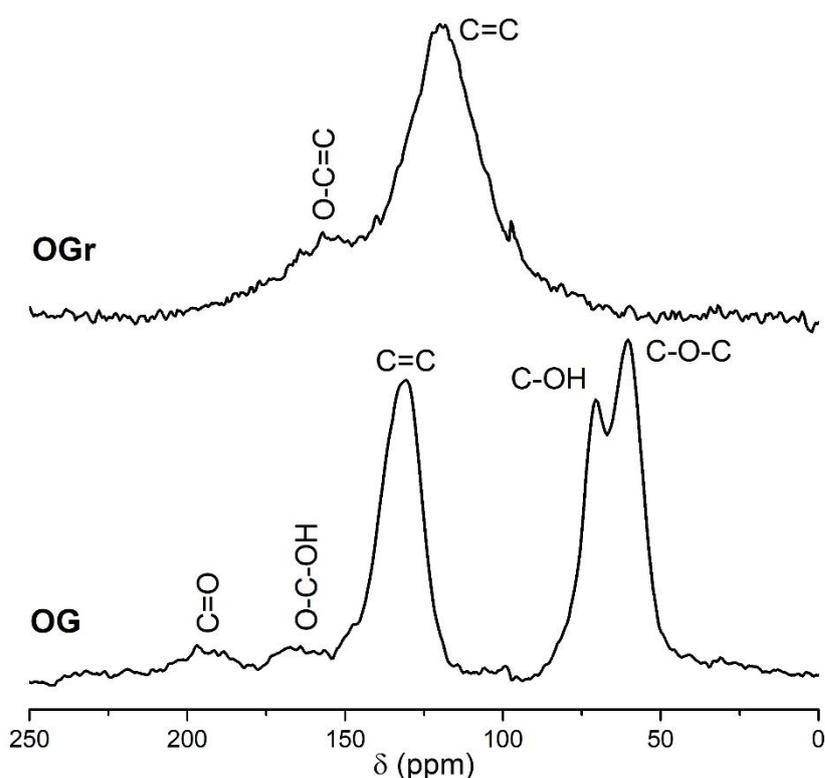


Figura 6.18: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  SP/MAS de amostras de OG e OGr.

Como pode ser observado na Figura 6.19, há uma certa dificuldade de se ajustar a região alifática com as duas linhas indicadas, o que pode estar associado a um alinhamento parcial das partículas, como será melhor observado nos próximos parágrafos, em que uma análise de amostras orientadas será feita. Por esse motivo, não é possível afirmar se o perfil de pó das contribuições alifáticas obtido no ajuste é verdadeiro ou somente uma solução matemática que melhor se adequou ao ajuste. Mas é importante observar que, justamente para que o ajuste se aproxime da solução real, foram tomadas as considerações discutidas no parágrafo anterior de manter o deslocamento químico isotrópico e a relação de áreas com valores fixos obtidos por MAS. Os resultados do ajuste obtido para a amostra OG são apresentados na Tabela 12, juntamente com alguns valores reportados na literatura para funções alifáticas oxigenadas, onde se observa que os resultados obtidos para o grupo álcool (C-OH) são mais próximos aos resultados reportados da literatura que os resultados obtidos para o grupo epóxido (O-C-O), o que é plausível, uma vez que os grupos álcoois tem uma estrutura mais próxima a dos grupos cujos resultados da literatura são reportados na Tabela 12.

Para a amostra OGr, foram obtidos espectros com a amostra em pó e com forma cilíndrica, produzida a partir da mistura de OGr com gesso. Como pode ser observado, os espectros apresentam um perfil característico de carbonos  $sp^2$ , semelhante aos espectros de pó obtidos para os carvões de resina e grafites discutidos anteriormente nas Figuras 6.11 e 6.15. A tentativa de ajuste do perfil de pó foi feita considerando a contribuição das duas linhas observadas com MAS e apresentadas na Figura 6.18. A dificuldade no ajuste correto desta forma de linha está provavelmente associada ao fato das partículas estarem se alinhando parcialmente com o campo estático, como discutido anteriormente, de maneira a privilegiar a região do espectro de pó de maiores frequências. A tentativa de se “congelar” a amostra por meio da mistura com gesso e produzir um cilindro inteiro parece ter minimizado o efeito de alinhamento, mas, ainda assim, o espectro não foi corretamente ajustado, provavelmente porque, como discutido na Seção 6.6, o modelo CSA não deve ser o mais apropriado para esse tipo de material. É importante considerar que no ajuste obtido para a amostra de OGr, o deslocamento químico isotrópico foi mantido fixo e igual ao obtido por MAS, bem como a relação entre as áreas dos sinais.

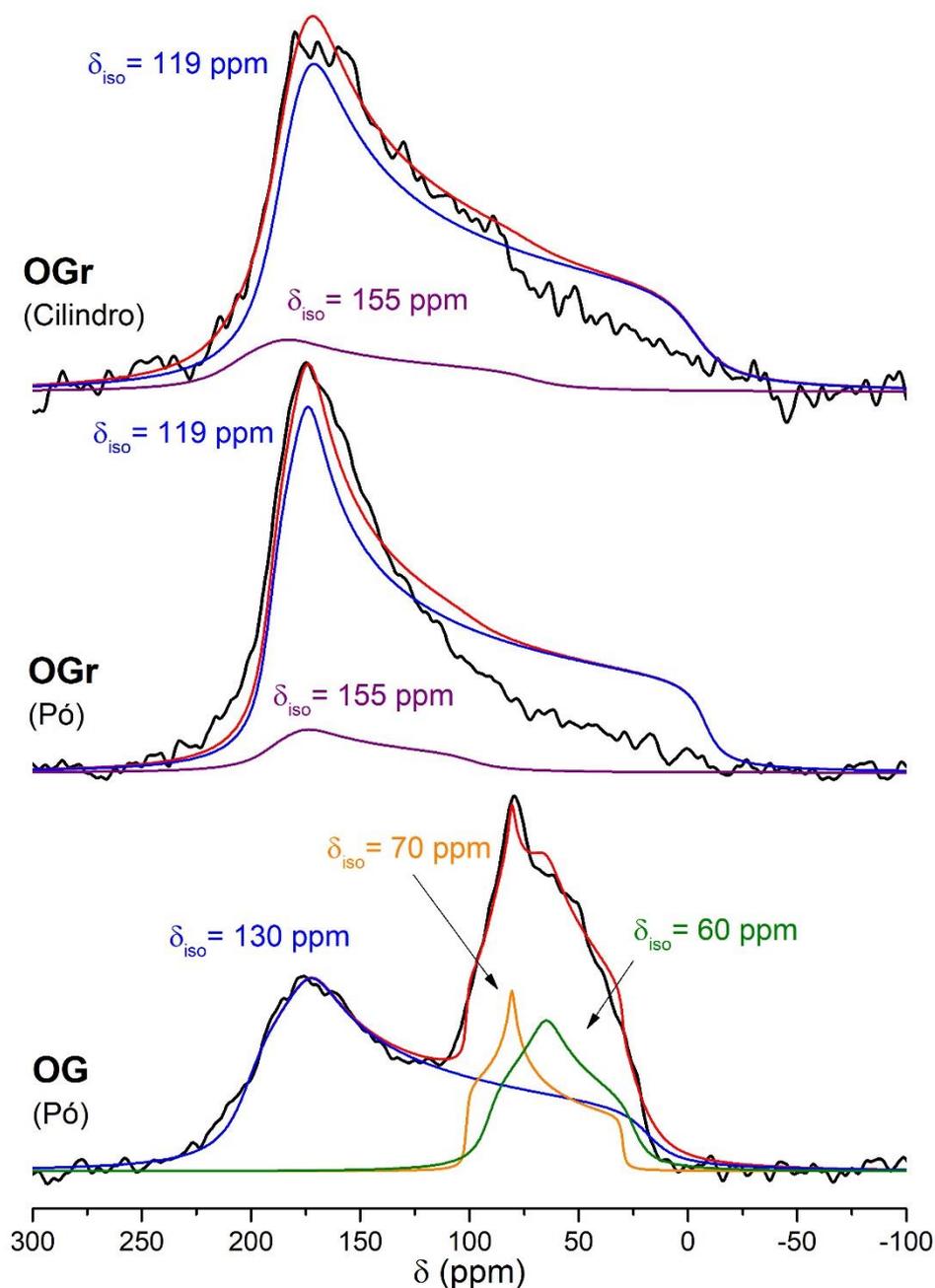


Figura 6.19: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras OG e OGr e para a amostra de OGr em forma de cilindro, com *offset* em 91 ppm. A linha em vermelho representa um ajuste para a linha experimental em preto. As linhas em azul representam a contribuição de carbonos  $sp^2$ , a linha laranja a contribuição de grupos C-OH, a linha verde a contribuição de grupos C-O-C e a linha roxa a contribuição de carbonos  $sp^2$  ligados a átomos de oxigênio.

É interessante notar que, para a amostra de OG, o limite inferior do perfil de pó obtido anulou-se antes de 0 ppm, provavelmente porque a suscetibilidade diamagnética desse material reduziu consideravelmente com a reação de oxidação, em comparação

com o grafite, como consequência da presença de heteroátomos e defeitos que devem minimizar a livre circulação de elétrons nos planos. Essa afirmação concorda com resultados reportados por Panich et al. [154], que mostram que o valor absoluto da suscetibilidade diamagnética do óxido de grafite é cerca de dez vezes menor que o do grafite. O processo inverso foi observado para as amostras de carvões de resinas, em que a gradativa melhora na ordem cristalina devido ao tratamento térmico levou a um aumento no valor absoluto de  $\chi$ .

Comparando as formas de linha dos espectros de pó das amostras OG e OGr observa-se que o tratamento térmico empregado para produção da amostra OGr, ao reduzir o número de funções oxigenadas, provoca um aumento no valor absoluto de  $\chi$  para o material resultante [154]. Com isso, a forma de linha do espectro de pó obtido para a amostra OGr se torna semelhante as obtidas para o grafite e para os carvões de resina, inclusive, com os mesmos problemas decorrentes da alta suscetibilidade anisotrópica e do alinhamento parcial das partículas durante na presença do campo externo.

Tabela 12: Parâmetros obtidos do ajuste do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra OG juntamente com resultados da literatura para alguns grupos funcionais oxigenados.

Referência	Grupo Químico	$\delta_{iso}$ (ppm)	$\Omega$ (ppm)	$\kappa$
Amostra de OG	C=C	130	183	0,68
Amostra de OG	C-OH	70	72	0,72
Amostra de OG	C-O-C	60	66	0,21
[132]	-CH <sub>2</sub> OH	58	55	0,63
[132]	-CHOH	72	48	0,70
[132]	-O-CH <sub>3</sub>	55	71	0,66
[132]	-O-CH <sub>2</sub>	67	63	0,78

Diante do problema de alinhamento parcial das partículas do pó que levaram à aquisição de espectros que não são ajustados pelo modelo CSA, foi realizado uma análise comparativa dos efeitos do alinhamento de folhas de OG e OGr com respeito ao campo externo. Isso foi possível, pois o produto final da síntese do OG é obtido em forma de folha. Por esse motivo, uma parte da folha de OG foi cortada em pequenos retângulos a fim de serem empilhados dentro do tubo de vidro de 8 mm de diâmetro utilizado nas análises estáticas de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Como pode ser observado nas Figuras 6.21 e 6.22, a forma de linha dos espectros de OG e OGr obtidos com as folhas orientadas paralelamente ao campo ficaram muito semelhantes ao resultado obtido para a amostra em pó. Já os espectros obtidos para as folhas alinhadas perpendicularmente ao campo apresentaram um crescimento considerável no lado direito do espectro, que está associado com a contribuição de átomos de carbono em planos tipo grafeno perpendiculares ao campo.

É importante mencionar que, para se fazer a medida do espectro de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  das folhas de OGr orientadas perpendicularmente ao campo, foi necessário enrolar fita teflon em torno das extremidades do tubo de vidro a fim de, por atrito, ele permanecer fixo dentro da bobina. Esse cuidado foi necessário pois, o tubo com as folhas orientadas perpendicularmente ao campo girava de  $90^\circ$  quando inserido na presença do campo estático, de maneira que as folhas se realinhavam em relação ao campo para a orientação paralela.

Com o espectro de pó obtido para a amostra OGr orientada perpendicularmente ao campo estático, é possível observar que o limite inferior e direito do espectro é claramente definido próximo a 0 ppm. Com esse resultado é possível concluir que os espectros de pó obtidos para materiais carbonosos tipo grafite tendem a representar o resultado de um alinhamento preferencial de planos tipo grafeno paralelamente ao campo externo [115]. Também é possível observar que o tratamento térmico realizado para se produzir a amostra OGr, provavelmente, não foi suficiente para o material recuperar um alto valor absoluto de suscetibilidade diamagnética capaz de espalhar parte do espectro de pó para região de deslocamento químico negativo. Corrobora com essa hipótese o fato de que o  $\delta_{iso} = 119 \text{ ppm}$  observado para a amostra OGr, como apresentado na Figura 6.18, está muito acima de valores obtidos para o grafite e amostras de resinas tratadas em altas temperaturas, em que a redução no valor de  $\delta_{iso}$  é consequência do crescimento em valor absoluto da alta suscetibilidade diamagnética, como foi apresentado na Figura 6.10.

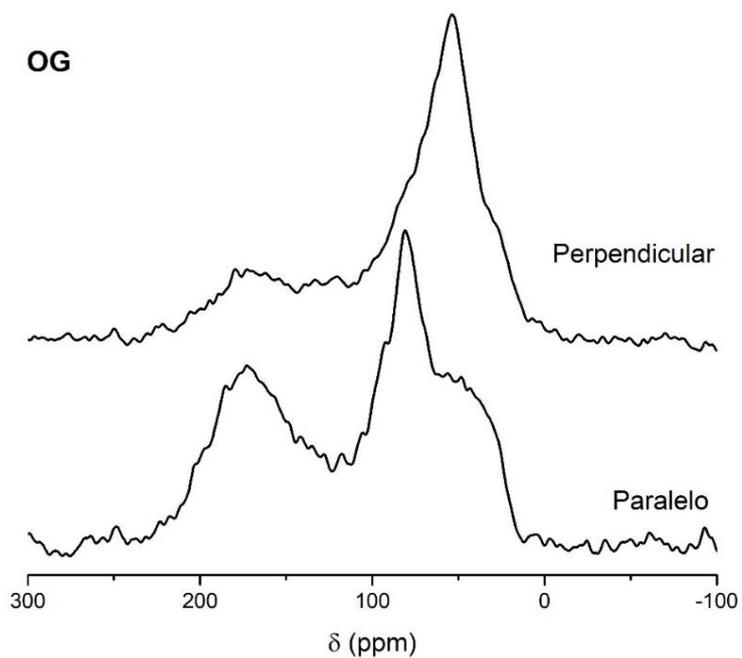


Figura 6.20: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as folhas de OG alinhadas paralela e perpendicularmente ao campo estático (*offset* em 91 ppm).

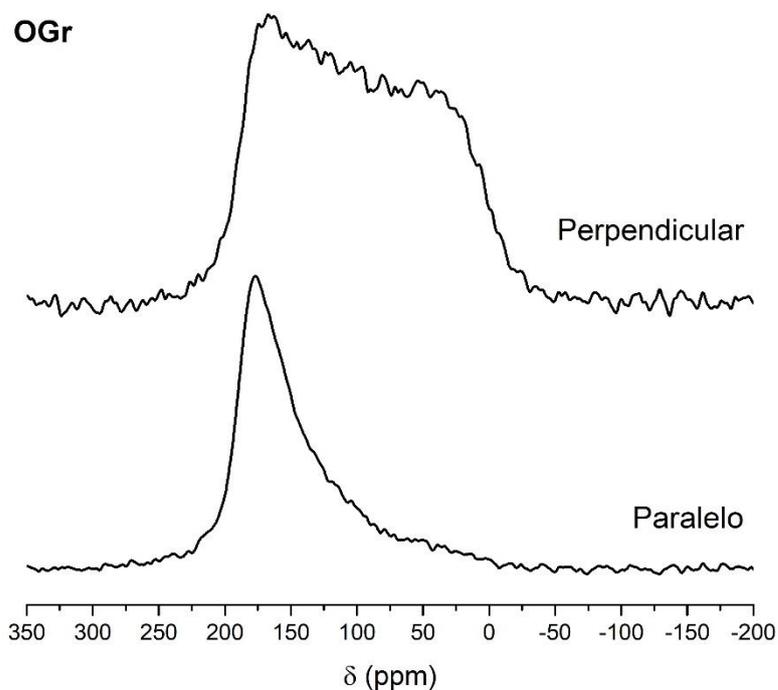


Figura 6.21: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as folhas de OGr alinhadas paralela e perpendicularmente ao campo estático (*offset* em 91 ppm).

## 7 Conclusões

A espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS mostrou-se uma ferramenta importante na caracterização de materiais carbonosos e lignocelulósicos, tanto para estimar o conteúdo dos principais componentes lignocelulósicos e caracterizar o conteúdo fenólico da lignina, bem como para obter informações importantes em nível molecular sobre a estrutura de materiais carbonosos. Utilizando diferentes técnicas de RMN de  $^{13}\text{C}$  foi possível investigar os efeitos decorrentes do processamento desses materiais, como tratamentos químicos que visam desconstruir a estrutura recalcitrante de materiais lignocelulósicos, bem como tratamentos térmicos capazes de modificar a estrutura dos materiais carbonosos.

A metodologia de determinação do teor de lignina, a partir da calibração da intensidade do sinal do metoxil observado nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais de biomassa permitiu estimar o teor de lignina para diferentes amostras com uma faixa de incerteza de 3 a 4%. Das 23 amostras *in natura* avaliadas pelo método, 17 apresentaram boa concordância com resultados obtidos por métodos químicos com via úmida, enquanto para as outras 6, foi observado que o método de hidrólise ácida utilizado na determinação de lignina não foi eficaz, uma vez que foi observada a presença de carboidratos no resíduo final produzido, que por sua vez deveria ser composto exclusivamente por lignina.

Também foi possível monitorar, em plena concordância com resultados obtidos previamente por hidrólise ácida, o processamento em meio básico de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar, em que se observou uma redução de cerca de 13 % no teor de lignina para a amostra submetida a última etapa do tratamento empregado. Todavia, o processamento de amostras de casca de eucalipto não foi bem avaliado pelo método proposto, uma vez que as variações observadas pelo método químico utilizado, foram menores que a incerteza estimada para esse primeiro método de RMN aqui discutido.

Por meio da comparação das áreas relativas a sinais associados a átomos de carbono aromático oxigenado, foi observada uma variação na composição das unidades fenólicas presentes na estrutura macromolecular da lignina. Foi observado que essa variação reduz a acurácia dos valores obtidos pelo método de calibração da

intensidade do sinal do metoxil, mas que o erro associado a mudanças na composição da lignina pela ocorrência de unidades fenólicas diferentes permanece dentro das incertezas estimadas. Esse primeiro método, proposto para quantificação do teor de lignina, mostrou-se uma boa alternativa para métodos de hidrólise ácida em casos onde a completa hidrólise dos carboidratos for muito difícil de ser alcançada, além de ser mais rápido, menos laborioso, exigir menores quantidades de amostra e não utilizar reagentes químicos, como ocorre para os métodos químicos comumente utilizados.

Ainda podem ser investigadas maneiras de se melhorar a acurácia desse primeiro método proposto, envolvendo, por exemplo, o uso de padrões de lignina específicos para diferentes grupos de materiais de biomassa. Se o interesse, por exemplo, for investigar o bagaço de cana-de-açúcar, métodos de extração da lignina dessa matriz lignocelulósica devem ser investigados para se produzir uma lignina que seja representativa de amostras de bagaço de cana-de-açúcar.

A segunda metodologia desenvolvida, em que se utilizou MCR-ALS para determinar os teores dos três principais componentes presentes em materiais de biomassa lignocelulósica, também se mostrou uma abordagem promissora. Os esforços empregados possibilitaram o cálculo de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS associados às componentes puras com similaridade de 86, 87 e 94%, respectivamente para lignina, celulose e hemicelulose. Os teores calculados para os três componentes apresentaram razoável concordância com os valores experimentais. A determinação dos teores de lignina, celulose e hemicelulose separadamente, por meio da resolução de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, também se mostrou uma importante alternativa aos laboriosos métodos químicos utilizados, com as mesmas vantagens descritas para o primeiro método discutido, mas também com o potencial de se estimar os teores dos três componentes lignocelulósicos e não somente a lignina, como ocorreu no primeiro método descrito.

Algumas modificações ainda podem ser empregadas para melhoria desse segundo método, como o aumento do número de amostras reais, além de também serem feitos testes com outros açúcares de hemicelulose, como a manose, ou ainda com misturas de diferentes carboidratos presentes na hemicelulose, para se avaliar possíveis melhorias nos resultados. Novas abordagens computacionais ainda podem ser

testadas, como o uso de programas construídos para avaliar o grau de ambiguidade das soluções obtidas por MCR-ALS.

Na caracterização de materiais carbonosos, a espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido permitiu a realização de uma análise das modificações químicas e estruturais em materiais carbonosos produzidos a partir do tratamento térmico de resinas fenólicas. Os experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS e SP/MAS mostraram a ocorrência de átomos de hidrogênio e oxigênio ligados à estrutura aromática da amostra tratada a 600 °C, com uma fração de 98 % de átomos de carbono  $sp^2$  constituindo a estrutura. Para as amostras tratadas de 800 a 3000 °C, foi observada uma modificação gradativa na posição e largura da linha aromática presente no espectro, o que foi associado ao crescimento da anisotropia da suscetibilidade diamagnética decorrente do tratamento térmico.

Os experimentos de relaxação spin-rede indicaram a ocorrência de centros paramagnéticos presentes na amostra tratada a 600 °C e responsáveis pela rápida relaxação spin-rede dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  deste material. O ajuste dos pontos experimentais obtidos pelos experimentos de inversão-recuperação foi feito com um modelo exponencial modificado, apropriado para materiais com centros paramagnéticos, e o resultado obtido indicou uma distribuição quase homogênea de centros paramagnéticos na amostra tratada a 600 °C. Uma comparação dos resultados obtidos para as amostras produzidas com o pré-tratamento a 260 °C e com o posterior tratamento a 600 e 2500 °C indicaram que o tratamento a 600 °C desconstrói a estrutura fenólica inicial da amostra precursora, mas na estrutura do material resultante permanecem defeitos estruturais que atuam como centros paramagnéticos, o que explica a redução no valor de  $T_1$  da amostra pré-tratada para a tratada a 600 °C. O aumento da área superficial dos carvões tratados entre 600 e 800 °C, também é um fator que contribuiu para a redução no valor de  $T_1$ , uma vez que permitiu o acesso de moléculas de oxigênio ao interior da estrutura do material, que contribuem para a relaxação devido sua propriedade paramagnética. Com o tratamento a 2500 °C, a matriz carbonosa resultante da quebra da estrutura fenólica inicial é reorganizada e o número de defeitos locais, que atuam como centros paramagnéticos, é drasticamente reduzido, o que leva a um crescimento no valor de

$T_1$ , de maneira que o modelo exponencial convencional se torna mais apropriado neste último caso.

A análise da forma de linha dos padrões de pó dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrou que ocorre um crescimento na anisotropia do deslocamento químico com o aumento da temperatura de tratamento térmico, atingindo um valor de cerca de 255 ppm para o carvão de resina obtido após tratamento a 3000 °C. O crescimento observado para a suscetibilidade diamagnética do material com o aumento da temperatura de tratamento térmico foi diretamente correlacionado com o aumento da anisotropia do deslocamento químico.

Os resultados obtidos com amostras de grafite, grafite moído, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido ilustraram as dificuldades em se obter e ajustar corretamente os padrões de pó de espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais do tipo grafite, devido ao efeito de alinhamento parcial das partículas de pó com o campo magnético e ao efeito de blindagem decorrente da suscetibilidade diamagnética localmente anisotrópica desses materiais.

A análise das amostras de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido indicaram que o processo de oxidação reduziu o efeito associado à alta suscetibilidade diamagnética responsável pela observação de valores negativos de deslocamento químico, de maneira que o intervalo de deslocamento químico observado relativo à contribuição aromática foi de cerca de 180 ppm. Em medidas com folhas de óxido de grafite reduzido, com o plano das folhas orientado perpendicularmente ao campo externo, foi constatado um efeito macroscópico de alinhamento das folhas em relação ao campo, uma vez que na presença do campo externo, o arranjo de folhas inicialmente dispostas perpendicularmente ao campo rapidamente assumia uma orientação paralela ao campo.

Com isso observa-se que há pelo menos duas dificuldades relacionadas ao registro de espectros de pó de amostras com estrutura de empilhamento de planos do tipo grafeno. O primeiro é o efeito do alinhamento parcial das partículas em relação ao campo, que privilegia a região mais à esquerda do espectro de pó (associada a maiores valores de deslocamento químico); o segundo efeito é a blindagem decorrente da alta suscetibilidade diamagnética, que leva a um considerável aumento na anisotropia do deslocamento químico e afeta a forma de linha dos espectros de pó,

o que dificulta a excitação uniforme de toda a região espectral e o ajuste dos espectros considerando somente o modelo de anisotropia do deslocamento químico.

Dessa forma, é importante que sejam conduzidas pesquisas que busquem modelos mais apropriados para simulações espectrais em espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de materiais carbonosos, de maneira que o efeito da suscetibilidade diamagnética localmente anisotrópica desses materiais seja considerado juntamente com a anisotropia do deslocamento químico. Com isso, estudos semelhantes também podem ser conduzidos para outros tipos de materiais carbonosos, tais como pirocarbonos, óxidos de grafite reduzidos em maiores temperaturas, óxidos de grafite funcionalizados, nitretos de carbonos e até mesmo amostras de materiais grafíticos enriquecidas em  $^{13}\text{C}$ . Também é importante que sejam conduzidos cálculos teóricos de parâmetros espectrais, via teoria do funcional da densidade, que contribuam para uma melhor interpretação de resultados experimentais.

## 8 Referências Bibliográficas

- [1] Knicker, H., **Solid state CPMAS  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy in organic geochemistry and how spin dynamics can either aggravate or improve spectra interpretation**, *Org. Geochem.* 42 (2011) 867–890.
- [2] Mao, J.; Cao, X.; Olk, D.C.; Chu, W.; Schmidt-Rohr, K., **Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter**, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 100 (2017) 17–51.
- [3] Gil, V. M. S.; Geraldês, C.F.G.C., **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações.**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [4] Freitas, J.; Cunha, A.; Emmerich, F., **Solid-state nuclear magnetic resonance methods applied to the study of carbon materials**, in: L. Radovic (Ed.), *Chem. Physics Carbon*, CRC Press, Boca Raton, 2012: pp. 85–170.
- [5] Rezende, C.; de Lima, M.; Maziero, P.; deAzevedo, E.; Garcia, W.; Polikarpov, I., **Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility**, *Biotechnol. Biofuels.* 4 (2011) 54.
- [6] Amaral, H.R.; Cipriano, D.F.; Santos, M.S.; Schettino, M.A.; Ferreti, J.V.T.; Meirelles, C.S.; et al., **Production of high-purity cellulose, cellulose acetate and cellulose-silica composite from babassu coconut shells**, *Carbohydr. Polym.* 210 (2019) 127–134.
- [7] Kai, D.; Tan, M.J.; Chee, P.L.; Chua, Y.K.; Yap, Y.L.; Loh, X.J., **Towards lignin-based functional materials in a sustainable world**, *Green Chem.* 18 (2016) 1175–1200.
- [8] Haw, J.F.; Maciel, G.E.; Schroeder, H.A., **Carbon -  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning**, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1323–1329.
- [9] Kolodziejewski, W.; Frye, J.S.; Maciel, G.E., **Carbon-  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of lodgepole pine wood**, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1419–1424.
- [10] Eatemadi, A.; Daraee, H.; Karimkhanloo, H.; Kouhi, M.; Zarghami, N.; Akbarzadeh, A.; et al., **Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications**, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 393.
- [11] Pierson, H.O., **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes - properties, processing and applications**, William Andrew Publ. (1994).
- [12] Panich, A.M.; Shames, A.I.; Sergeev, N.A.; Osipov, V.Y.; Alexenskiy, A.E.; Vul, A.Y., **Magnetic resonance study of gadolinium-grafted nanodiamonds**, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 19804–19811.

- [13] McENANEY, B., **Structure and bonding in carbon materials**, in: T. Burchell (Ed.), Carbon Mater. Adv. Technol., 1st ed., Pergamon, 1999.
- [14] Freitas, J.C.C.; Bonagamba, T.J.; Emmerich, F.G., **Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using  $^{13}\text{C}$  high-resolution solid-state NMR**, Carbon N. Y. 39 (2001) 535–545.
- [15] Eisberg, R.; Resnick, R., **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, Editora Campus Ltda, Rio de Janeiro, 1979.
- [16] Freitas, J. C.C.; Bonagamba, T., **Os núcleos atômicos e a RMN**, 1st ed., AUREMN, Rio de Janeiro, 1999.
- [17] Levitt, M.H., **Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [18] MacKenzie, K.J.D.; Smith, M.E., **Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials**, Pergamon Materials Series, Oxford, 2002.
- [19] Duer, M.J., **Introduction to solid-state NMR spectroscopy**, Blackwell Publishing, Oxford, 2004.
- [20] Purcell, E.M., **Curso de física de Berkeley: eletricidade e magnetismo**, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1912.
- [21] Slichter, C.P., **Principles of magnetic resonance**, 3<sup>o</sup>, Springer-Verlag, 1989.
- [22] Zeeman, P., **The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance**, Nature. 55 (1897) 347.
- [23] Lorentz, H.A.; Lorentz, H.A., **Versuch einer theorie der electrischen und optischen erscheinungen in bewegten körpern**, in: Collect. Pap., Springer, Dordrecht, 1937: pp. 1–138.
- [24] Levitt, M.H., **The signs of frequencies and phases in NMR**, J. Magn. Reson. 126 (1997) 164–182.
- [25] Mason, J., **Conventions for the reporting of nuclear magnetic shielding (or shift) tensors suggested by participants in the NATO ARW on NMR shielding constants at the University of Maryland, College Park, July 1992**, Solid State Nucl. Magn. Reson. 2 (1993) 285–288.
- [26] Furman, G.; Panich, A.; Yochelis, A.; Kunoff, E.; Goren, S., **Nuclear spin-lattice relaxation of dipolar order caused by paramagnetic impurities**, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 55 (1997) 439–444.
- [27] Grandinetti, P.J., **Nuclear magnetic resonance for the people**, (2013) 201.
- [28] Panich, A.M.; Furman, G.B., **Nuclear spin-lattice relaxation and paramagnetic defects in carbon nanomaterials**, Diam. Relat. Mater. 23 (2012) 157–161.

- [29] Bennett, A.E.; Rienstra, C.M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R.G., **Heteronuclear decoupling in rotating solids**, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 6951–6958.
- [30] Fung, B.M.; Khitrin, A.K.; Ermolaev, K., **An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids**, *J. Magn. Reson.* 142 (2000) 97–101.
- [31] Conte, P.; Spaccini, R.; Piccolo, A., **State of the art of CPMAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy applied to natural organic matter**, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 44 (2004) 215–223.
- [32] Bernardinelli, O.D.; Lima, M.A.; Rezende, C.A.; Polikarpov, I.; deAzevedo, E.R., **Quantitative  $^{13}\text{C}$  MultiCP solid-state NMR as a tool for evaluation of cellulose crystallinity index measured directly inside sugarcane biomass**, *Biotechnol. Biofuels.* 8 (2015) 110.
- [33] Gao, X.; Laskar, D.D.; Zeng, J.; Helms, G.L.; Chen, S., **A  $^{13}\text{C}$  CP/MAS-based nondegradative method for lignin content analysis**, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 153–162.
- [34] Hatfield, G.R.; Maciel, G.E.; Erbatur, O.; Erbatur, G., **Qualitative and Quantitative analysis of solid lignin samples by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry**, *Anal. Chem.* 59 (1987) 172–179.
- [35] Berns, A.E.; Conte, P., **Effect of ramp size and sample spinning speed on CPMAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of soil organic matter**, *Org. Geochem.* 42 (2011) 926–935.
- [36] Bryce, D.L.; Bernard, G.M.; Gee, M.; Lumsden, M.D.; Eichele, K.; Wasylishen, R.E., **Practical aspects of modern routine solid-state multinuclear magnetic resonance spectroscopy: One-dimensional experiments**, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 46 (2001) 46–82.
- [37] Goldemberg, J., **The Brazilian biofuels industry**, *Biotechnol. Biofuels.* 1:6 (2008) 1–7.
- [38] Limayem, A.; Ricke, S.C., **Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects**, *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2012) 449–467.
- [39] Somerville, C.; Youngs, H.; Taylor, C.; Davis, S.C.; Long, S.P., **Feedstocks for lignocellulosic biofuels**, *Science.* 329 (2010) 790–792.
- [40] Gao, Y.; Xu, J.; Zhang, Y.; Yu, Q.; Yuan, Z.; Liu, Y., **Effects of different pretreatment methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis**, *Bioresour. Technol.* 144 (2013) 396–400.
- [41] Singh, R.; Shukla, A.; Tiwari, S.; Srivastava, M., **A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential**, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 713–728.
- [42] Tsoumis, G., **Science and technology of wood: structure, properties,**

- utilization**, 1st ed., Chapman & Hall, New York, 1991.
- [43] Heldt, H.W.; Piechulla, B.; Heldt, F., **Plant Biochemistry**, 3rd ed., Academic Press, 2005.
- [44] Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J., **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**, 2011.
- [45] Albersheim, P.; Darvill, A.; Roberts, K.; Sederoff, R.; Staehelin, A., **Plant Cell Walls**, 1st ed., Garland Science, New York, 2010.
- [46] Marabezi, K., **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2009.
- [47] Cordeiro, M. de A., **Estudo da hidrólise enzimática do carço de açaí (*euterpe oleraceae mart*) para a produção de etanol**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2016.
- [48] Whetten, R.; Sederoff, R., **Lignin Biosynthesis**, *Plant Cell*. 7 (1995) 1001–1013.
- [49] Gnanou, Y.; Fontanille, M., **Organic and Physical Chemistry of Polymers**, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008.
- [50] Zobiole, L.H.S.; dos Santos, W.D.; Bonini, E.; Ferrarese-Filho, O.; Kremer, R.J.; de Oliveira Jr., R.S.; et al., **Lignin: From nature to industry**, in: R.J. Paterson (Ed.), *Lignin Prop. Appl. Biotechnol. Bioenergy*, Nova Science, 2012: pp. 419–435.
- [51] Hu, J.; Zhang, Q.; Lee, D.J., **Kraft lignin biorefinery: a perspective**, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 1181–1183.
- [52] Wang, H.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yang, B., **From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects**, *Bioresour. Technol.* 271 (2019) 449–461.
- [53] Tian, X.; Fang, Z.; Smith, R.L.; Wu, Z.; Liu, M., **Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives**, in: Z. Fang, R.L. Smith (Eds.), *Biofuels Chem. from Lignin*, Springer, Singapore, 2016: pp. 3–34.
- [54] Cipriano, D.F., **Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.
- [55] Hofsetz, K.; Silva, M.A., **Brazilian sugarcane bagasse: energy and non-energy consumption**, *Biomass and Bioenergy*. 46 (2012) 564–573.
- [56] Nanda, S.; Mohammad, J.; Reddy, S.N.; Kozinski, J.A.; Dalai, A.K., **Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels**, *Biomass Convers. Biorefinery*. 4 (2014) 157–191.

- [57] Jung, S.J.; Kim, S.H.; Chung, I.M., **Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops**, *Biomass and Bioenergy*. 83 (2015) 322–327.
- [58] Lima, M.A.; Lavorente, G.B.; da Silva, H.K.; Bragatto, J.; Rezende, C. a; Bernardinelli, O.D.; et al., **Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of eucalyptus bark: a potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production - part 1.**, *Biotechnol. Biofuels*. 6 (2013) 75.
- [59] Hames, B.R.; Thomas, S.R.; Sluiter, A.D.; Roth, C.J.; Templeton, D.W., **Rapid Biomass Analysis**, in: B.H. Davison, J.W. Lee, M. Finkelstein, J.D. McMillan (Eds.), *Biotechnol. Fuels Chem. Twenty-Fourth Symp.*, Humana Press, Totowa, NJ, 2003: pp. 5–16.
- [60] Laurichesse, S.; Avérous, L., **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers**, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1266–1290.
- [61] Ghaffar, S.H.; Fan, M., **Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw**, *Biomass and Bioenergy*. 57 (2013) 264–279.
- [62] Minu, K.; Jiby, K.K.; Kishore, V.V.N., **Isolation and purification of lignin and silica from the black liquor generated during the production of bioethanol from rice straw**, *Biomass and Bioenergy*. 39 (2012) 210–217.
- [63] Perras, F.A.; Luo, H.; Zhang, X.; Mosier, N.S.; Pruski, M.; Abu-Omar, M.M., **Atomic-level structure characterization of biomass pre- and post-lignin treatment by dynamic nuclear polarization-enhanced solid-state NMR**, *J. Phys. Chem. A*. 121 (2017) 623–630.
- [64] Fu, L.; McCallum, S.A.; Miao, J.; Hart, C.; Tudryn, G.J.; Zhang, F.; et al., **Rapid and accurate determination of the lignin content of lignocellulosic biomass by solid-state NMR**, *Fuel*. 141 (2015) 39–45.
- [65] Sievers, C.; Marzialetti, T.; Hoskins, T.J.C.; Valenzuela Olarte, M.B.; Agrawal, P.K.; Jones, C.W., **Quantitative solid state NMR analysis of residues from acid hydrolysis of loblolly pine wood**, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 4758–4765.
- [66] Hatfield, R.; Fukushima, R.S., **Can lignin be accurately measured?**, *Crop Sci.* 45 (2005) 832–839.
- [67] TAPPI, **T222 Om-02 Lignin in Wood and Pulp**, TAPPI Test Methods. (2006)
- [68] Bunzel, M.; Ralph, J., **NMR characterization of lignins isolated from fruit and vegetable insoluble dietary fiber**, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 8352–8361.
- [69] Martínez, A.T.; Almendros, G.; González-Vila, F.J.; Fründ, R., **Solid-state spectroscopic analysis of lignins from several Austral hardwoods**, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 15 (1999) 41–48.
- [70] Wikberg, H.; Maunu, S.L., **Characterisation of thermally modified hard- and**

- softwoods by  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR**, *Carbohydr. Polym.* 58 (2004) 461–466.
- [71] Melkior, T.; Barthomeuf, C.; Bardet, M., **Inputs of solid-state NMR to evaluate and compare thermal reactivity of pine and beech woods under torrefaction conditions and modified atmosphere**, *Fuel*. 187 (2017) 250–260.
- [72] Le Brech, Y.; Delmotte, L.; Raya, J.; Brosse, N.; Gadiou, R.; Dufour, A., **High resolution solid state 2D NMR analysis of biomass and biochar**, *Anal. Chem.* 87 (2015) 843–847.
- [73] Savy, D.; Piccolo, A., **Physical-chemical characteristics of lignins separated from biomasses for second-generation ethanol**, *Biomass and Bioenergy*. 62 (2014) 58–67.
- [74] Manders, W.F., **Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR determination of syringyl/guaiacyl ratio in hardwoods**, *Holzforschung*. 41 (1987) 13–18.
- [75] Jaumot, J.; Marchán, V.; Gargallo, R.; Grandas, A.; Tauler, R., **Multivariate curve resolution applied to the analysis and resolution of two-dimensional [ $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ] NMR reaction spectra**, *Anal. Chem.* 76 (2005) 7094–7101.
- [76] Tauler, R.; Barceló, D., **Multivariate curve resolution applied to liquid chromatography-diode array detection**, *Trends Anal. Chem.* 12 (1993) 319–327.
- [77] Março, P.H.; Valderrama, P.; Alexandrino, G.L.; Poppi, R.J.; Tauler, R., **Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: Descrição, funcionamento e aplicações**, *Quim. Nova*. 37 (2014) 1525–1532.
- [78] Jaumot, J.; Gargallo, R.; De Juan, A.; Tauler, R., **A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB**, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 76 (2005) 101–110.
- [79] Jaumot, J.; de Juan, A.; Tauler, R., **MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications**, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 140 (2015) 1–12.
- [80] Ruckebusch, C.; Blanchet, L., **Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges**, *Anal. Chim. Acta*. 765 (2013) 28–36.
- [81] Haghghi Mood, S.; Hossein Golfeshan, A.; Tabatabaei, M.; Salehi Jouzani, G.; Najafi, G.H.; Gholami, M.; et al., **Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment**, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 77–93.
- [82] Foston, M.B.; Hubbell, C.A.; Ragauskas, A.J., **Cellulose isolation methodology for NMR analysis of cellulose ultrastructure**, *Materials (Basel)*. 4 (2011) 1985–2002.
- [83] Salomonsen, T.; Jensen, H.M.; Larsen, F.H.; Steuernagel, S.; Engelsen, S.B., **Direct quantification of M/G ratio from  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of alginate powders by multivariate curve resolution**, *Carbohydr. Res.* 344 (2009) 2014–

2022.

- [84] Zhang, J.; Terrones, M.; Park, C.R.; Mukherjee, R.; Monthieux, M.; Koratkar, N.; et al., **Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives**, Carbon N. Y. 98 (2016) 708–732.
- [85] Hiura, H.; Ebbesen, T.W.; Fujita, J.; Tanigaki, K.; Takada, T., **Role of  $sp^3$  defect structures in graphite and carbon nanotubes**, Nature. 367 (1994) 148–151.
- [86] Ergun, S., **Optical Studies of Carbon**, in: P.L. Walker (Ed.), Chem. Phys. Carbon, 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1970: p. 449.
- [87] Sugihara, K.; Kawamura, K.; Tsuzuku, T., **Temperature dependence of the average mobility in graphite**, J. Phys. Soc. Japan. 47 (1979) 1210–1215.
- [88] Inagaki, M.; Kang, F.; Toyoda, M.; Konno, H., **Advanced materials science and engineering of carbon**, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013.
- [89] Kawamura, K.; Ouchi, Y.; Oshima, H.; Tsuzuku, T., **Electrical conduction in c-direction of highly crystalline graphites in relation to structural perfection**, J. Phys. Soc. Japan. (1979).
- [90] Gonçalves, G.R.; Schettino, M.A.; Morigaki, M.K.; Nunes, E.; Cunha, A.G.; Emmerich, F.G.; et al., **Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ XRD study of the changes caused by thermal treatment**, J. Nanoparticle Res. 17 (2015) 303.
- [91] Freitas, J.C.C.; Schettino, M.A.; Emmerich, F.G.; Wong, A.; Smith, M.E., **A multiple-field  $^{23}\text{Na}$  NMR study of sodium species in porous carbons**, Solid State Nucl. Magn. Reson. 32 (2007) 109–117.
- [92] Sircar, S.; Golden, T.C.; Rao, M.B., **Activated carbon for gas separation and storage**, Carbon N. Y. 34 (1996) 1–12.
- [93] Vieira, M.A.; Gonçalves, G.R.; Cipriano, D.F.; Schettino, M.A.; Silva Filho, E.A.; Cunha, A.G.; et al., **Synthesis of graphite oxide from milled graphite studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance**, Carbon N. Y. 98 (2016) 496–503.
- [94] Caliman, C.C.; Mesquita, A.F.; Cipriano, D.F.; Freitas, J.C.C.; Cotta, A.A.C.; Macedo, W.A.A.; et al., **One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: An outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors**, RSC Adv. 8 (2018) 6136–6145.
- [95] Li, F.; Jiang, X.; Zhao, J.; Zhang, S., **Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications**, Nano Energy. 16 (2015) 488–515.
- [96] Freitas, J.C.C., **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais**, Tese de doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas,

- (2000) 173.
- [97] Reynolds, W.N., **Physical properties of graphite**, Elsevier, New York, 1968.
- [98] Zhang, Z.L.; Brydson, R.; Aslam, Z.; Reddy, S.; Brown, A.; Westwood, A.; et al., **Investigating the structure of non-graphitising carbons using electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope**, Carbon N. Y. 49 (2011) 5049–5063.
- [99] Wang, Z.; Opembe, N.; Kobayashi, T.; Nelson, N.C.; Slowing, I.I.; Pruski, M., **Quantitative atomic-scale structure characterization of ordered mesoporous carbon materials by solid state NMR**, Carbon N. Y. 131 (2018) 102–110.
- [100] Fujimoto, H., **Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures**, Carbon N. Y. 41 (2003) 1585–1592.
- [101] Ergun, S., **X-Ray Studies of Carbon**, in: P.L. Walker (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1970: p. 211.
- [102] Baccile, N.; Falco, C.; Titirici, M.M., **Characterization of biomass and its derived char using  $^{13}\text{C}$ -solid state nuclear magnetic resonance**, Green Chem. 16 (2014) 4839–4869.
- [103] Freitas, J.C.C.; Emmerich, F.G.; Cernicchiaro, G.R.C.; Sampaio, L.C.; Bonagamba, T.J., **Magnetic susceptibility effects on  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra of carbon materials and graphite**, Solid State Nucl. Magn. Reson. 20 (2001) 61–73.
- [104] Panich, A.M.; Shames, A.I.; Tsindlekht, M.I.; Osipov, V.Y.; Patel, M.; Savaram, K.; et al., **Structure and magnetic properties of pristine and Fe-doped micro- and nanographenes**, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 3042–3053.
- [105] Alderman, D.W.; Solum, M.S.; Grant, D.M., **Methods for analyzing spectroscopic line shapes. NMR solid powder patterns**, J. Chem. Phys. 84 (1986) 3717–3725.
- [106] Facelli, J.C., **Chemical shift tensors: Theory and application to molecular structural problems**, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 58 (2011) 176–201.
- [107] Darmstadt, H.; Roy, C.; Kaliaguine, S.; Xu, G.; Auger, M.; Tuel, A.; et al., **Solid state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy and XRD studies of commercial and pyrolytic carbon blacks**, Carbon N. Y. 38 (2000) 1279–1287.
- [108] Resing, H.A.; Hoodgeman, D.K.C.; Baker, J.A.; Poziomek, E.J., **Carbon-13 NMR spectroscopy of the charcoal/4-vinylpyridine system**, Carbon N. Y. 23 (1985) 395–403.
- [109] Sethi, N.K.; Pugmire, R.J.; Facelli, J.C.; Grant, D.M., **Quantitative determination of different carbon types in fusinite and anthracite coals from carbon-13 nuclear magnetic resonance chemical shielding line-shape**

- analysis**, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1574–1579.
- [110] De Souza, F.A.L.; Ambrozio, A.R.; Souza, E.S.; Cipriano, D.F.; Scopel, W.L.; Freitas, J.C.C., **NMR spectral parameters in graphene, graphite, and related materials: Ab initio calculations and experimental results**, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 27707–27716.
- [111] Hiroyama, Y.; Kume, K., **High resolution  $^{13}\text{C}$  NMR spectra in graphite chemical shift and diamagnetism**, *Solid State Commun.* 65 (1988) 617–619.
- [112] Kobayashi, K.; Tsukada, M., **Rigorous theory for chemical shifts in crystal: Application to graphite**, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 8566–8578.
- [113] DiSalvo, F.J.; Safran, S.A.; Haddon, R.C.; Waszczak, J. V.; Fischer, J.E., **Large anisotropy and stage dependence of the magnetic susceptibility of alkali-graphite intercalation compounds**, *Phys. Rev. B.* 20 (1979) 4883–4888.
- [114] Goze-Bac, C.; Latil, S.; Lauginie, P.; Jourdain, V.; Conard, J.; Duclaux, L.; et al., **Magnetic interactions in carbon nanostructures**, *ChemInform.* 40 (2003) 1825–1842.
- [115] Sergeev, N.A.; Panich, A.M.; Goren, S.D., **Alignment of anisotropic particles by magnetic field as seen by NMR**, *Appl. Magn. Reson.* 40 (2018) 999–1010.
- [116] Bryson, R.L.; Hatfield, G.R.; Early, T.A.; Palmer, A.R.; Maciel, G.E.,  **$^{13}\text{C}$  NMR studies of solid phenolic resins using cross polarization and magic-angle spinning**, *Macromolecules.* 83 (1983) 1669–1672.
- [117] Hatfield, G.R.; Maciel, G.E., **Solid-state NMR study of the hexamethylenetetramine curing of phenolic resins**, *Macromolecules.* 20 (1987) 608–615.
- [118] Ko, T.H.; Kuo, W.S.; Chang, Y.H., **Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis**, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 1084–1089.
- [119] Rand, B.; McEnaney, B., **Carbon binders from polymeric resins and pitch: part i - pyrolysis behaviour and structure of the carbons.**, *Br. Ceram. Trans.* 84 (1985) 157–165.
- [120] Amram, B.; Laval, F., **Graphitization studies of cured phenolic resins by high-resolution  $^{13}\text{C}$ -cross-polarization magic angle spinning solid-state NMR spectroscopy**, *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1989) 1–14.
- [121] Nascimento, S.A.; Rezende, C.A., **Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass**, *Carbohydr. Polym.* 180 (2018) 38–45.
- [122] Hayashi, S.; Hayamizu, K., **Chemical shift standards in high-resolution solid-state NMR (1)  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^1\text{H}$  nuclei**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 685–687.
- [123] Cory, D.G.; Ritchey, W.M., **Suppression of signals from the probe in bloch**

- decay spectra**, *J. Magn. Reson.* 80 (1988) 128–132.
- [124] ACD/NMR Processor Academic Edition, [www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com). Acesso em 29/05/2015.
- [125] del Río, J.C.; Lino, A.G.; Colodette, J.L.; Lima, C.F.; Gutiérrez, A.; Martínez, Á.T.; et al., **Differences in the chemical structure of the lignins from sugarcane bagasse and straw**, *Biomass and Bioenergy*. 81 (2015) 322–338.
- [126] Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W., **Lignin biosynthesis and structure**, *Plant Physiol.* 153 (2010) 895–905.
- [127] <https://biophoretics.com/biochemicals-a-z/1506-xylan-cas-9014-63-5.html>. Acesso em 17/10/2019.
- [128] Amigo, J.M.; Skov, T.; Bro, R.; Coello, J.; MasPOCH, S., **Solving GC-MS problems with PARAFAC2**, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 714–725.
- [129] Bro, R.; De Jong, S., **A fast non-negativity-constrained least squares algorithm**, *J. Chemom.* 11 (1997) 393–401.
- [130] Fischbach, D.B.; Rorabaugh, M.E., **Magnetic susceptibility and kinetics of “graphitization” of glass-like carbons**, *Carbon N. Y.* 21 (1983) 429–439.
- [131] Morcombe, C.R.; Zilm, K.W., **Chemical shift referencing in MAS solid state NMR**, *J. Magn. Reson.* 162 (2003) 479–486.
- [132] Duncan, T.M., **<sup>13</sup>C chemical shieldings in solids**, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 16 (1987) 125–151.
- [133] DMFIT Program, <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit>. Acesso em 04/11/2019.
- [134] Lin, S.Y.; Dence, C.W., **Methods in lignin chemistry**, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [135] Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P.F.; et al., **Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl- propanoids**, *Phytochem. Rev.* 3 (2004) 29–60.
- [136] Sanderson, M.A.; Agblevor, F.; Collins, M.; Johnson, D.K., **Compositional analysis of biomass feedstocks by near infrared reflectance spectroscopy**, *Biomass and Bioenergy*. 11 (1996) 365–370.
- [137] Fukushima, R.S.; Hatfield, R.D., **Comparison of the acetyl bromide spectrophotometric method with other analytical lignin methods for determining lignin concentration in forage samples**, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 3713–3720.
- [138] Hatfield, R.D.; Jung, H.-J.G.; Ralph, J.; Buxton, D.R.; Weimer, P.J., **A comparison of the insoluble residues produced by the Klason lignin and acid detergent lignin procedures**, *J. Sci. Food Agric.* 65 (1994) 51–58.

- [139] Kelley, S.S.; Rowell, R.M.; Davis, M.; Jurich, C.K.; Ibach, R., **Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry**, *Biomass and Bioenergy*. 27 (2004) 77–88.
- [140] Moreira-Vilar, F.C.; Siqueira-Soares, R.D.C.; Finger-Teixeira, A.; De Oliveira, D.M.; Ferro, A.P.; Da Rocha, G.J.; et al., **The acetyl bromide method is faster, simpler and presents best recovery of lignin in different herbaceous tissues than klason and thioglycolic acid methods**, *PLoS One*. 9 (2014) e110000.
- [141] Lüdemann, H.-D.; Nimz, H., **Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of lignins**, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 52 (1973) 1162–1169.
- [142] Kögel-Knabner, I., **The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter**, *Soil Biol. Biochem.* 34 (2002) 139–162.
- [143] Meister, J.J., **Modification of lignin**, *J. Macromol. Sci. C*. 2 (2002) 235–289.
- [144] Cheng, H.N.; Wartelle, L.H.; Klasson, K.T.; Edwards, J.C., **Solid-state NMR and ESR studies of activated carbons produced from pecan shells**, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 2455–2469.
- [145] Eckert, H.; Leventis, Y.A.; Flagan, R.C., **Glassy carbons from poly(furfuryl alcohol) copolymers: Structural studies by high-resolution solid-state NMR techniques**, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5011–5019.
- [146] Hayes, S.; Van Wüllen, L.; Eckert, H.; Even, W.R.; Crocker, R.W.; Zhang, Z., **Solid-state NMR strategies for the structural investigation of carbon-based anode materials**, *Chem. Mater.* 9 (1997) 901–911.
- [147] Panich, A.M., **Solid-state nuclear magnetic resonance studies of nanocarbons**, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 2044–2049.
- [148] Panich, A.M.; Shames, A.I., **Nuclear spin-lattice relaxation in nanocarbon compounds caused by adsorbed oxygen**, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 201–204.
- [149] Carver, G.P., **Nuclear magnetic resonance in the cesium-graphite intercalation compounds**, *Phys. Rev. B*. 2 (1970) 2248–2295.
- [150] Shames, A.I.; Katz, E.A.; Panich, A.M.; Mogilyansky, D.; Mogilko, E.; Grinblat, J.; et al., **Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles**, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 505–510.
- [151] Vanderhart, D.L.; Earl, W.L.; Garroway, A.N., **Resolution in  $^{13}\text{C}$  NMR of organic solids using high-power proton decoupling and magic-angle sample spinning**, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 361–401.
- [152] Gao, W.; Alemany, L.B.; Ci, L.; Ajayan, P.M., **New insights into the structure and reduction of graphite oxide**, *Nat. Chem.* (2009).

- [153] Vieira, M.A.; Frasson, C.M.R.; Costa, T.L.G.; Cipriano, D.F.; Schettino, M.A.; Cunha, A.G.; et al., **Estudo através de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido sobre a síntese de óxido de grafite utilizando diferentes precursores grafíticos**, Quim. Nova. 40 (2017) 1164–1171.
- [154] Panich, A.M.; Osipov, V.Y.; Takai, K., **Diamagnetism of carbon onions probed by NMR of adsorbed water**, Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater. 29 (2014) 392–397.
- [155] de Castro, A.M.; de Menezes, S.M.C.; Chinelatto Junior, L.S.; Cassela, A.R.; Ribeiro, B.D., **Design and characterization of novel choline-based phthalic salts: a case study for sugarcane bagasse pretreatment**, ChemistrySelect. 2 (2017) 8039–8042.
- [156] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C837325072>. Acesso em 04/11/2019.
- [157] Zhan, D.; Ni, Z.; Chen, W.; Sun, L.; Luo, Z.; Lai, L.; et al., **Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide**, Carbon N. Y. 49 (2011) 1362–1366.

## Anexo I

### Deconvolução dos Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de Materiais de Biomassa Lignocelulósica.

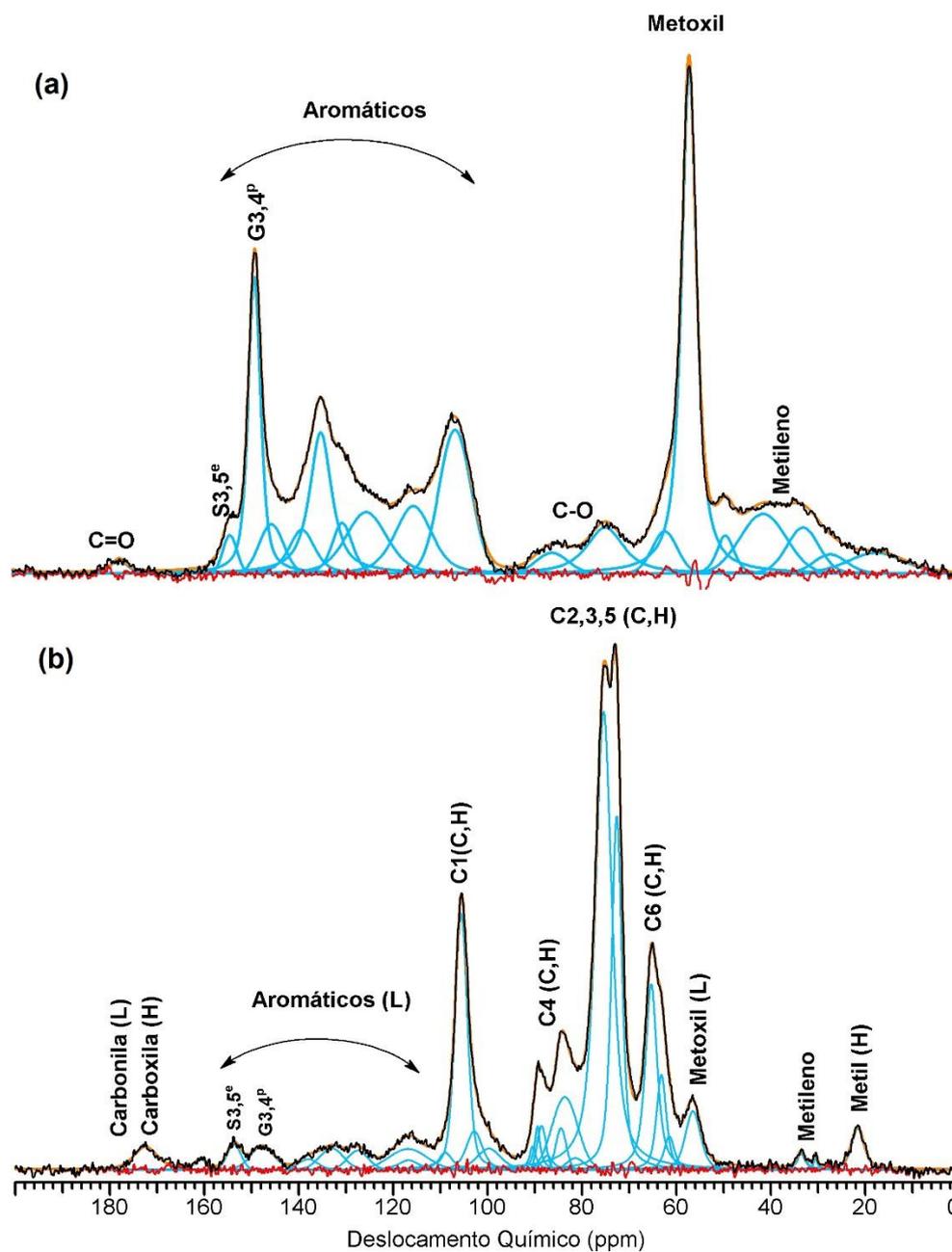


Figura I-1: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS das amostras de (a) lignina padrão e (b) BC1. A linha preta indica o espectro experimental e a linha laranja o ajuste obtido com a soma de cada um dos picos em azul. A linha vermelha é a diferença entre o espectro experimental e o ajustado.

## Anexo II

O procedimento de quantificação de lignina desenvolvido pela deconvolução espectral do pico característico dos grupos metoxil, foi também implementado no espectrômetro Bruker Avance III 500 MHz (campo magnético de 11,75 T e frequência de 125,8 MHz para  $^{13}\text{C}$ ), o que permitiu testar a aplicabilidade geral do método desenvolvido. A nova curva de calibração obtida, relacionando a intensidade integrada do sinal característico do metoxil com a massa de lignina nas misturas de celulose e lignina é apresentada na Figura II-1. O teor de lignina determinado por meio desta nova curva de calibração é comparado com o teor de lignina determinado por HA para as amostras BC1 e LC1 bem como para uma nova amostra de bagaço de cana-de-açúcar (BC5) caracterizada por Castro et al. [155].

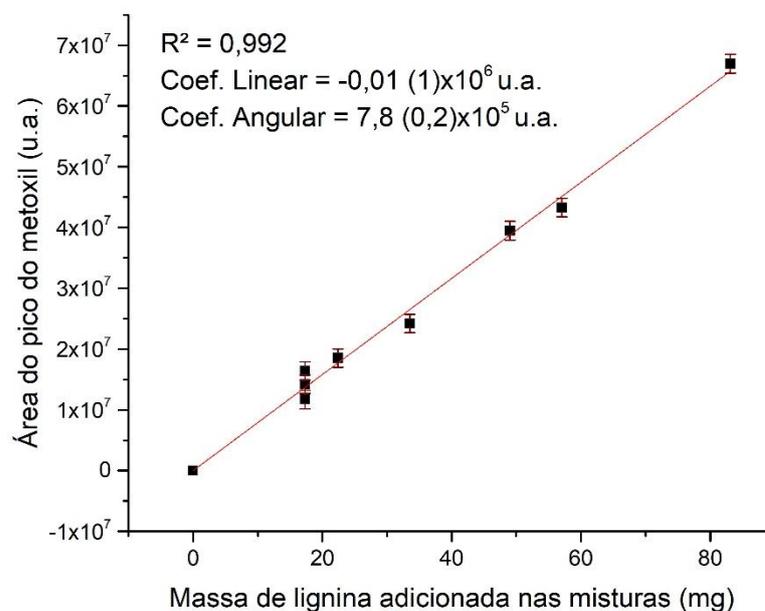


Figura II-1: Curva de calibração relacionando a área do pico devido aos grupos metoxil no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS com relação a massa de lignina adicionada em misturas de celulose e lignina, adquiridos no espectrômetro Bruker 500 MHz.

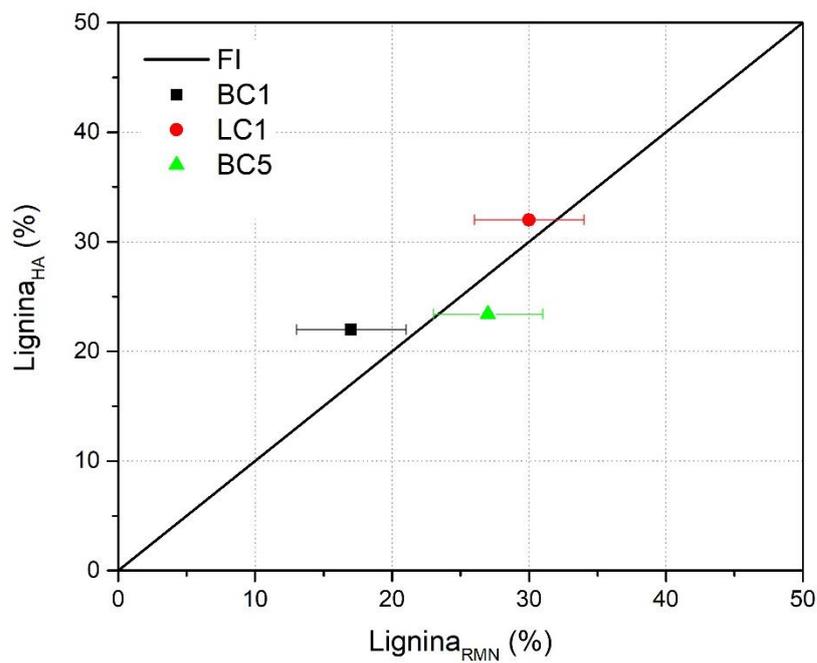


Figura II-1: Comparação entre o teor de lignina obtido por RMN e por HA, obtidos com o espectrômetro Bruker 500 MHz. A linha cheia representa a função identidade (FI).

### Anexo III

## Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ CP/MAS dos resíduos de lignina obtidos ao fim do método de HA

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foram adquiridos para alguns dos resíduos sólidos obtidos no processo de HA que, por sua vez, deveriam representar o conteúdo de lignina no material. Os espectros dos resíduos são comparados com os espectros obtidos para o material bruto na Figura III-1 (para os resíduos em que não foi observada a presença de carboidratos no espectro) e na Figura III-2 (para os resíduos em que foi observada a presença de carboidratos no espectro).

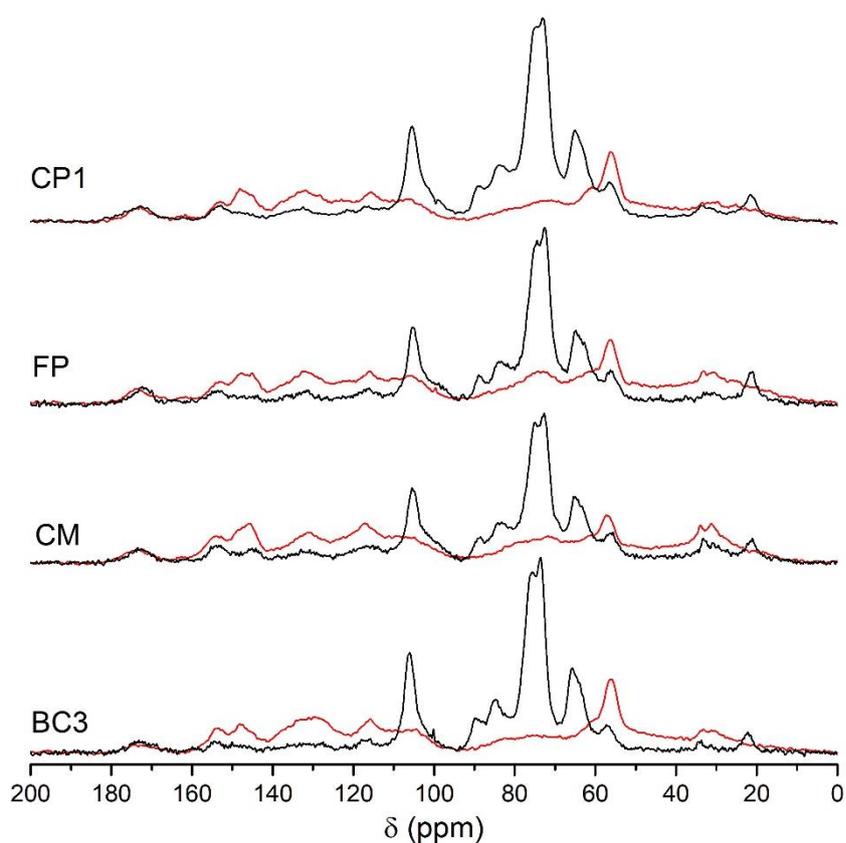


Figura III-1: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS dos resíduos obtidos no método de HA (em vermelho) e dos respectivos materiais de biomassa (em preto), para os casos em que não se observa sinais característicos de carboidratos no espectro.

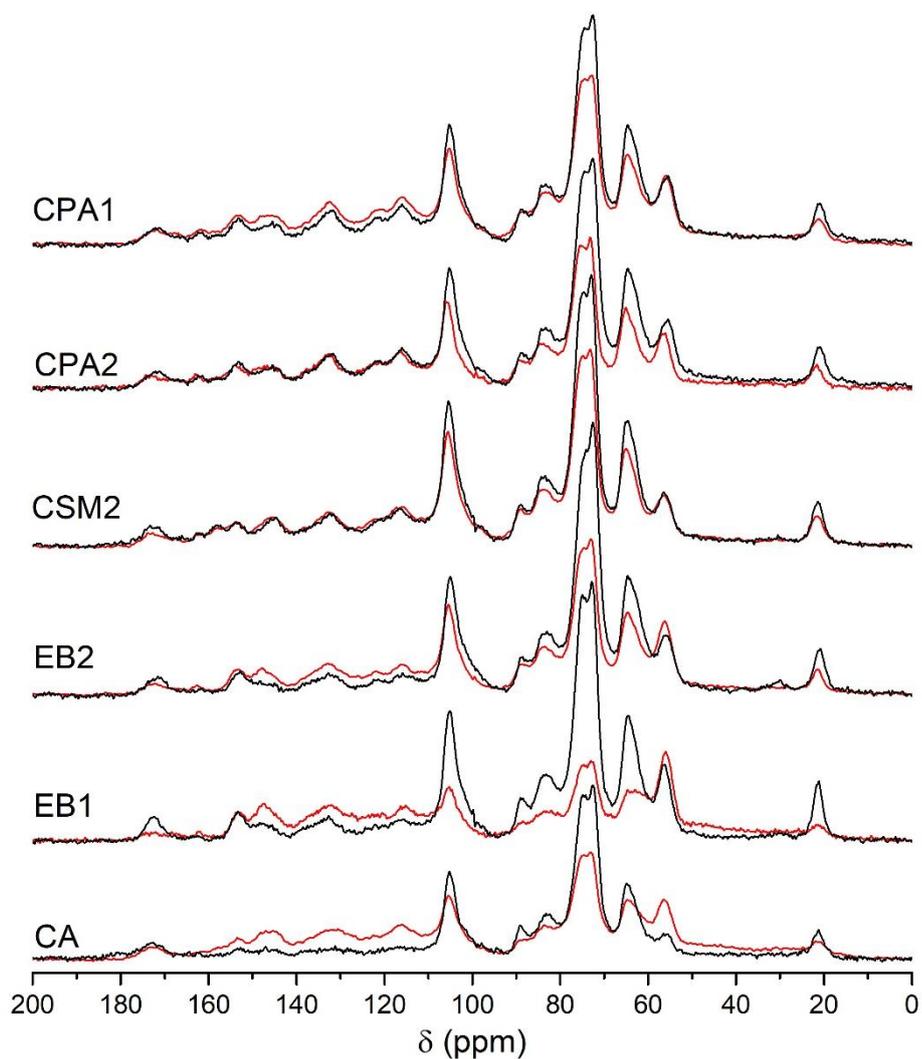


Figura III-2: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP/MAS dos resíduos obtidos no método de HA (em vermelho) e dos respectivos materiais de biomassa (em preto), para os casos em que não se observa sinais característicos de carboidratos no espectro.

## Anexo IV

### **Crêterios adotados para o ajuste dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C utilizando o modelo de anisotropia do deslocamento químico (CSA)**

Como apresentado na Figura IV-1, o modelo CSA não se aplicou adequadamente aos espectros experimentais obtidos para as maiores TTT. Por este motivo, foram realizadas medidas variando a frequência de aplica o do pulso (varia o no *offset*) para a amostra tratada a 1000  C a fim de se verificar melhorias na forma de linha do espectro de p  (principalmente da região de deslocamento químico negativo) e os resultados estão na Figura IV-2. Como pode ser observado, os melhores ajustes obtidos ocorrem para o *offset* entre -107 e -307 ppm, que equivale a um deslocamento da frequência de aplica o do pulso de -10 a -30 kHz.

Na Figura IV-3 são apresentados comparativamente os espectros obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e adquiridos para dois valores diferentes no *offset* de frequência. Como pode ser observado, para as amostras tratadas com mais alta temperatura, há uma melhora na excita o do perfil espectral (principalmente para menores valores de deslocamento químico). Ao mesmo tempo, pode-se observar que não foi possível obter um espectro para a amostra tratada a 600  C com um *offset* de -307 ppm, o que indica que as mudanças estruturais decorrentes do tratamento térmico estão diretamente relacionadas com este efeito, que consiste em um aumento na blindagem magnética.

Ao se ajustar espectros obtidos com um *offset* de -307 ppm com o modelo CSA, observou-se um melhor ajuste somente para as amostras tratadas com maior temperatura, como mostrado na Figura IV-4. Por este motivo, para a análise comparativa conduzida no se o 6.5, adotou-se os espectros obtidos com *offset* de 91 ppm para as amostras tratadas até 1000  C e -307 ppm para as demais.

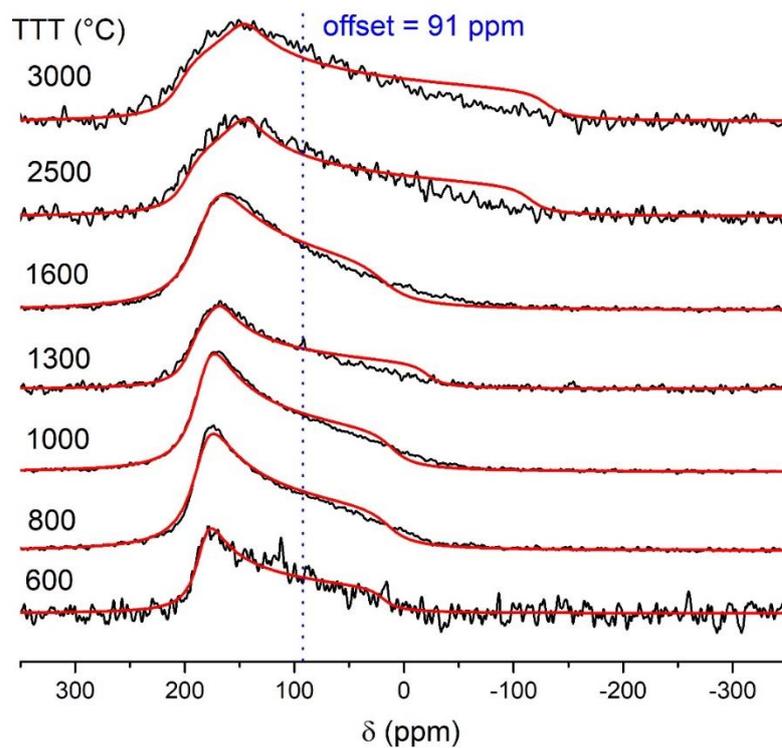


Figura IV-1: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas, com *offset* em aproximadamente 91 ppm. A linha em vermelho indica o ajuste dos pontos experimentais em preto.

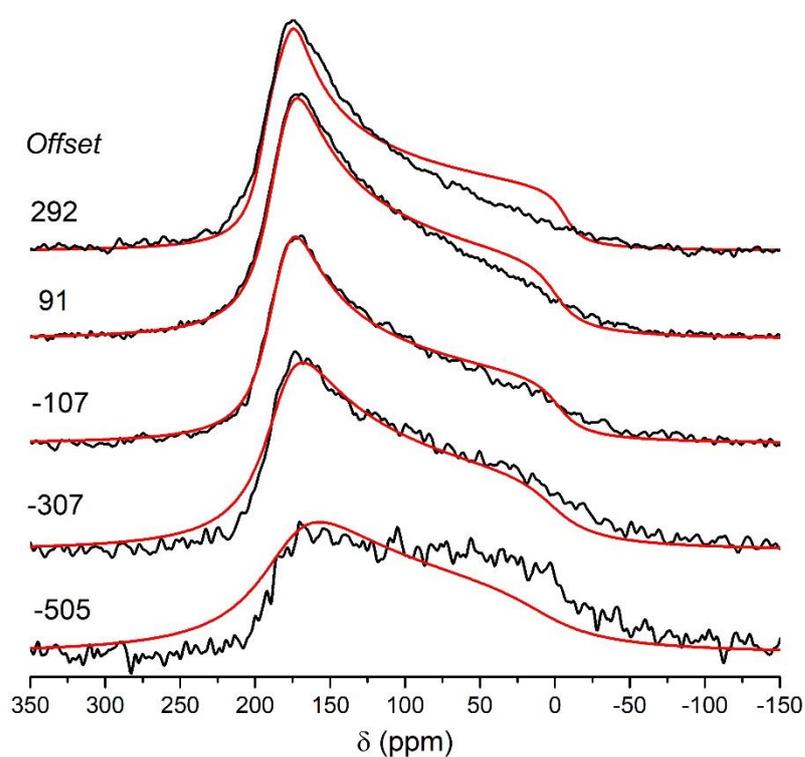


Figura IV-2: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para a amostra tratada a 1000 °C, com diferentes valores de *offset* de frequência. A linha em vermelho indica o ajuste dos pontos experimentais em preto.

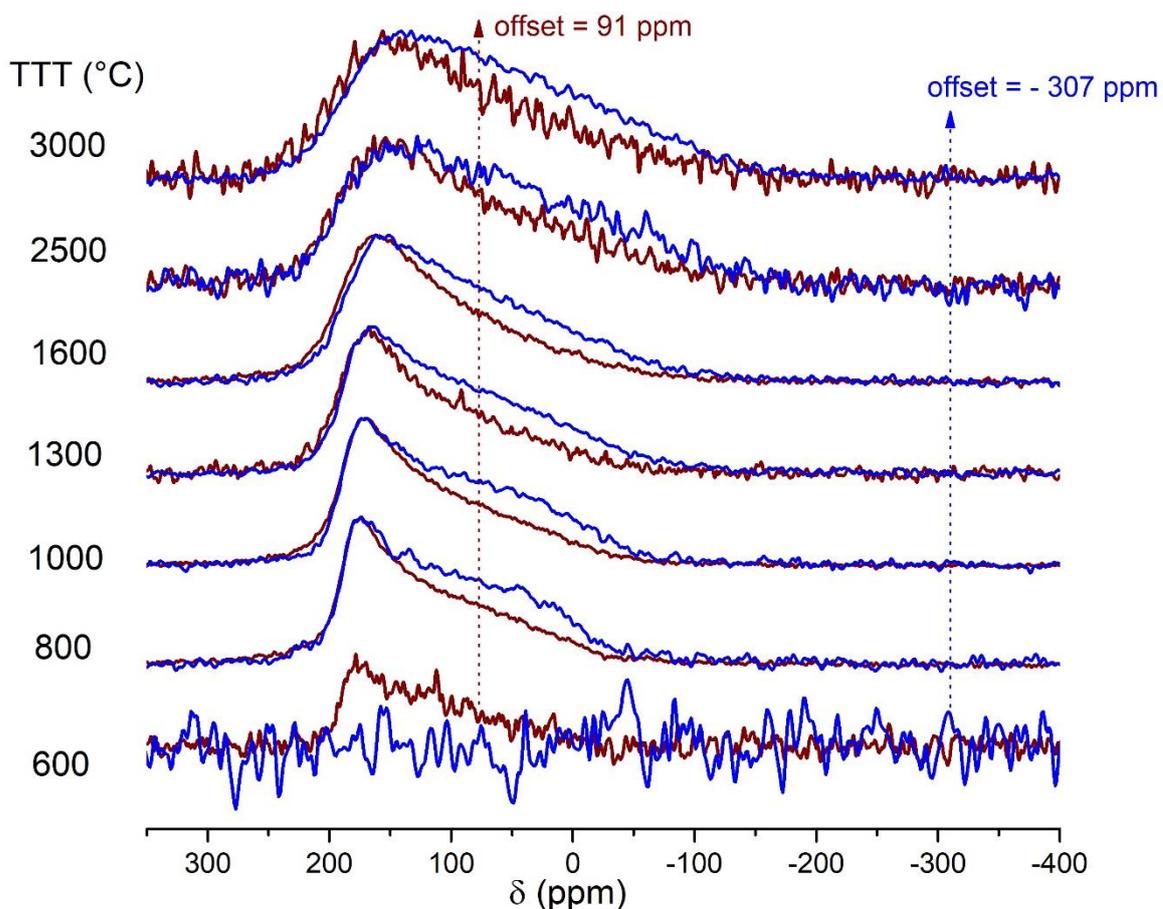


Figura IV-3: Comparação entre os espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para dois valores de *offset* diferentes.

O Figura IV-5, apresenta uma comparação de dois ajustes diferentes, obtidos tomando a constante  $\kappa$  livre ou fixa em 1, para os espectros selecionados de acordo como mencionado no parágrafo anterior. Como pode-se observar, o alargamento das linhas espectrais faz com que os dois casos sejam muito semelhantes. Por este motivo, partindo do pressuposto que materiais termicamente tratados tendem a se aproximar, localmente, de uma estrutura do tipo grafite que apresenta simetria axial, tomou-se a decisão de utilizar o ajuste com a constante  $\kappa$  fixa em 1 para a análise comparativa feita na Seção 6.5.

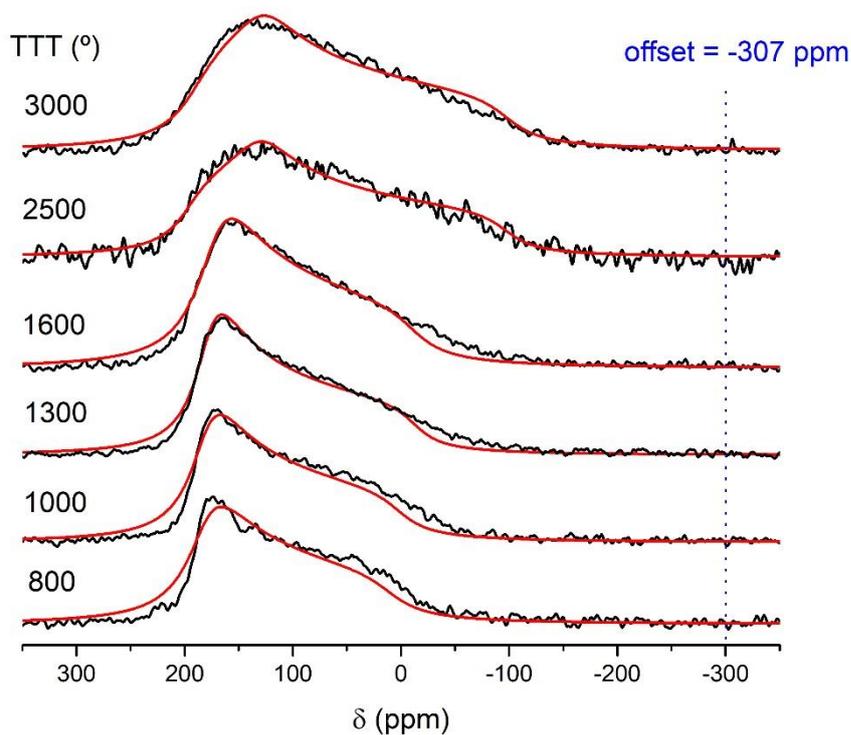


Figura IV-4: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas, com *offset* em aproximadamente - 307 ppm. A linha em vermelho indica o ajuste dos pontos experimentais em preto.

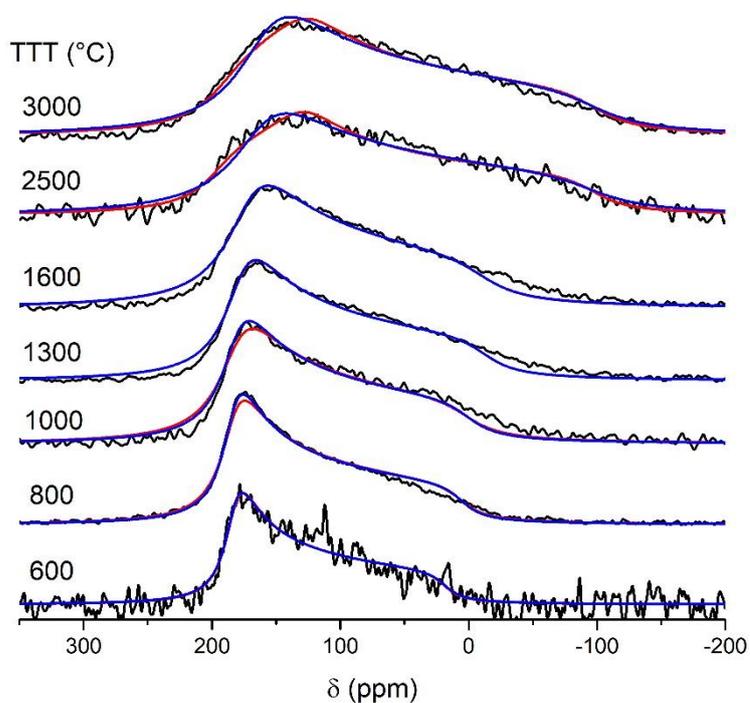


Figura IV-5: Espectros de pó de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas. As linhas em vermelho ( $\kappa$  livre) e azul ( $\kappa = 1$ ) indicam o ajuste dos pontos experimentais em preto.

## Anexo V

### Avaliação do padrão de pó de RMN de $^{13}\text{C}$ da glicina

Em virtude dos problemas observados na forma de linha dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras de materiais carbonosos termicamente tratadas foi realizada uma análise comparativa para uma amostra de glicina comercial, cuja fórmula molecular é apresentada na Figura V-1, avaliando o perfil do espectro de pó para diferentes valores de *offset*. Como pode ser observado nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentados na Figura V-2, há dois sinais associados aos dois átomos de carbono quimicamente distintos presentes na estrutura da glicina. Como pode ser observado na Figura V-3, os melhores valores de *offset* utilizado ficaram entre 143 e 193 ppm que corresponde a uma faixa de deslocamento na frequência de 5 a 10 kHz. Uma comparação dos resultados obtidos a partir dos ajustes com resultados da literatura é apresentada na Tabela V-1, onde pode-se observar que quase não há variação para os resultados obtidos para os três maiores valores de *offset* utilizados e também que os resultados obtidos na soda Doty 8 mm (utilizada para os experimentos estáticos discutidos neste trabalho) estão muito próximos de resultados já reportados na literatura. Essa observação permitiu verificar a possibilidade de uma excitação uniforme da região espectral correspondente ao grupo carbonila da glicina para os maiores valores de *offset* utilizados, ao mesmo tempo que mostrou que com um valor de *offset* em -7 ppm a excitação da região da carbonila ficou comprometida para a glicina. Esse resultado mostra que para os materiais carbonosos estudados neste trabalho, não será possível obter uma excitação uniforme de todo o espectro, principalmente no caso das amostras tratadas em maiores TTT.

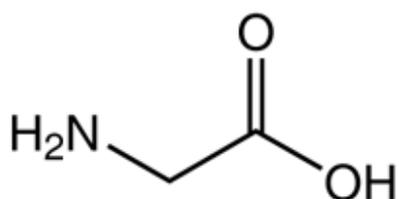


Figura V-1: Estrutura molecular da glicina. Adaptado de [156]

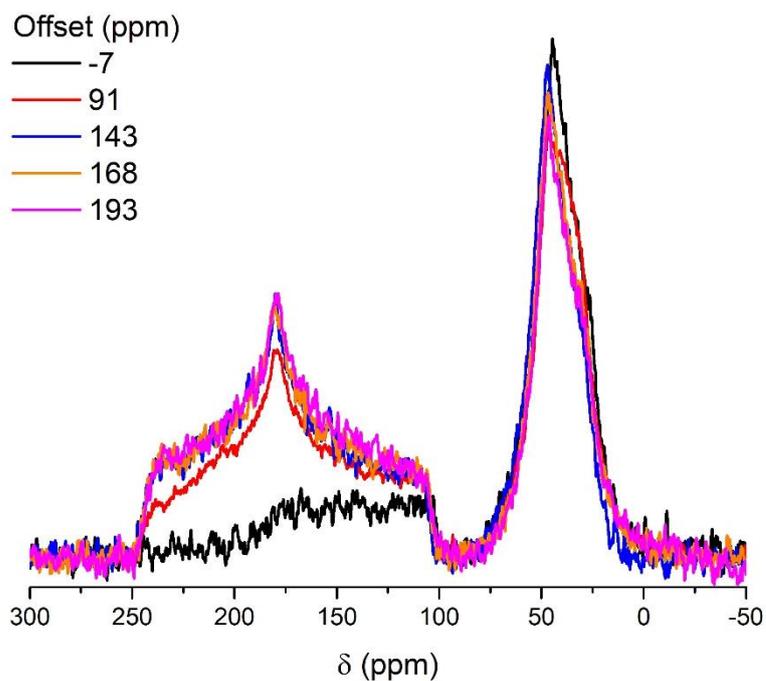


Figura V-2: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para glicina com diferentes valores de *offset* na frequência.

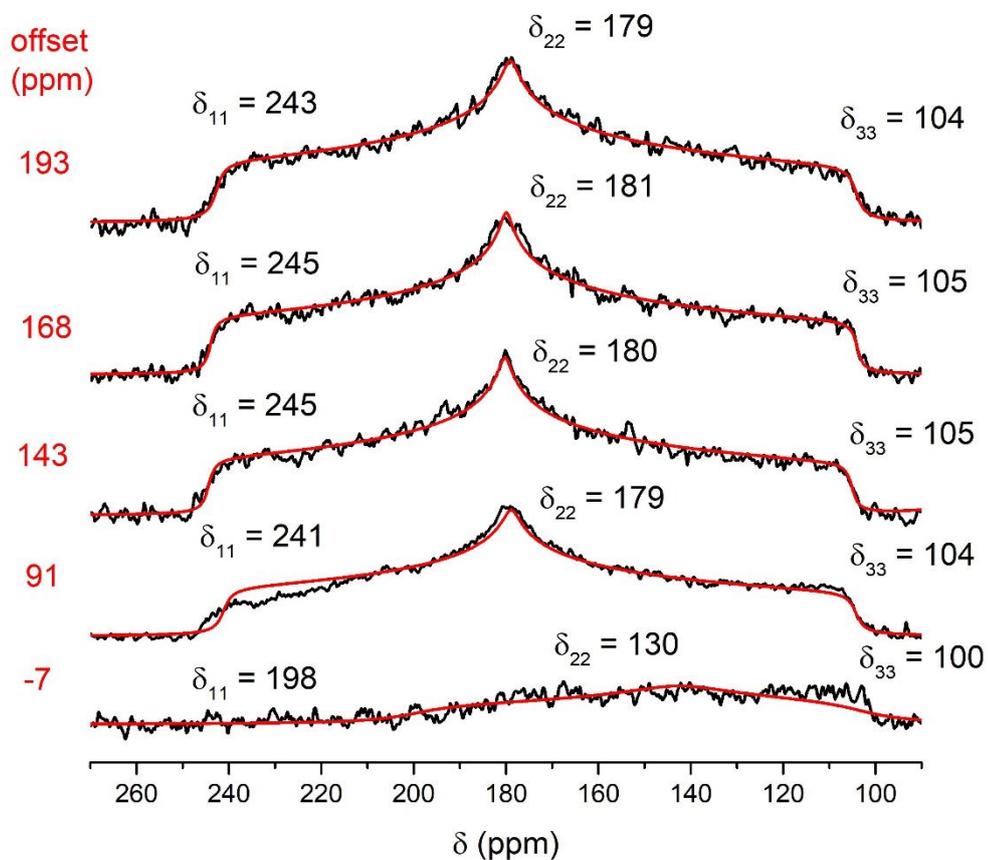


Figura V-3: Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para glicina com diferentes valores de *offset* na frequência e ampliação na região de deslocamentos químicos característica dos grupos carboxila.

Tabela V-1: Parâmetros obtidos do ajuste da região associada a carboxila dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para a glicina com diferentes valores de offset em comparação com valores reportados na literatura.

Sonda Doty 8 mm - UFES				
Offset (ppm)	$\delta_{iso}$ (ppm)	$\delta_{11}$ (ppm)	$\delta_{22}$ (ppm)	$\delta_{33}$ (ppm)
- 7	146	198	140	100
91	175	241	179	104
143	177	245	180	105
168	177	245	181	105
193	175	243	179	104
Literatura (Duncan [132])				
-	177	247	182	103
-	180	251	183	107

## Anexo VI

### Difração de Raio-X (DRX) das amostras de OG e OGr

As análises de DRX das amostras OG e OGr, apresentadas na Figura VI-1, indicam o efeito da reação de oxidação e posterior redução sobre a estrutura da amostra precursora de grafite. Como pode ser observado, o difratograma de raios X do OG apresenta um pico intenso em  $2\theta \cong 10,6^\circ$ , indicando um aumento da distância interplanar dos planos de grafeno do grafite para cerca de  $8,3 \text{ \AA}$  [152].

No difratograma de raios X da amostra OGr pode-se observar um pico intenso em  $2\theta \cong 23,7^\circ$ , indicando que a retirada das funções oxigenadas com o tratamento térmico da amostra OG provocou uma redução da distância interplanar, produzindo uma material com estrutura turbostrática [157].

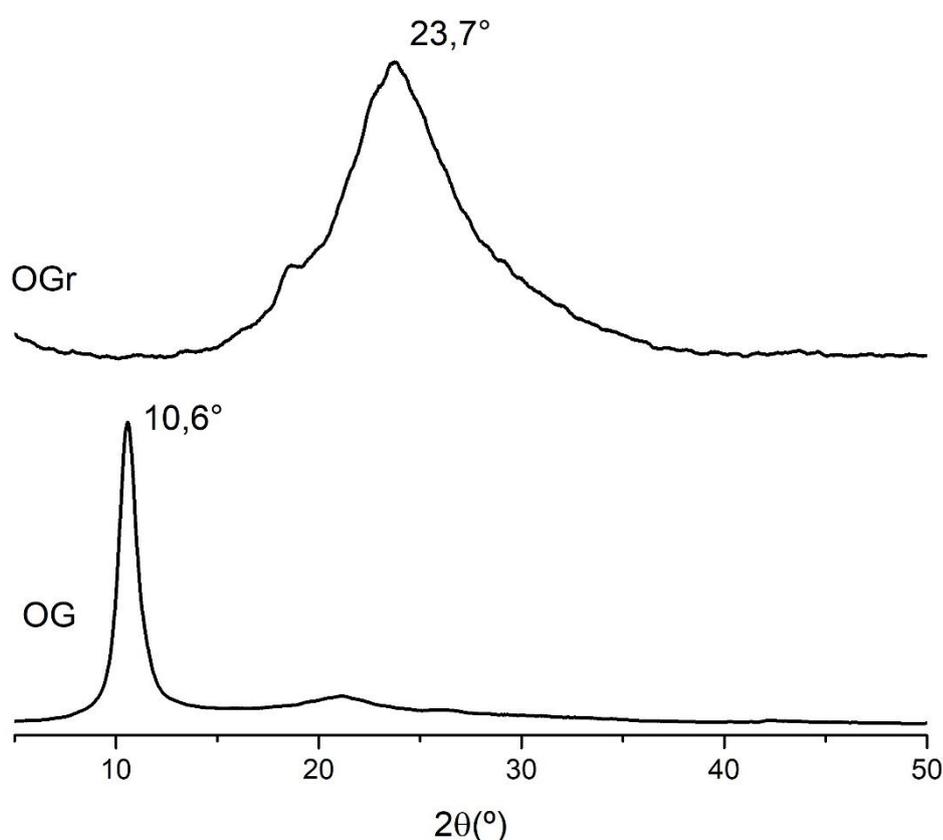


Figura VI-1: Difratograma de Raio-X das amostras OG e OGr.