UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo de materiais carbonosos sólidos obtidos pela pirólise do gás natural via plasma por meio de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.
Daniel Fernandes Cipriano
Monografia de Conclusão de Curso

Daniel Fernandes Cipriano

Estudo de n	nateriais carbonos	sos sólidos obtidos	pela pirólis	e do gás natural
via plasma	por meio de Ress	onância Magnétic	a Nuclear n	o estado sólido.

Monografia apresentada ao Departamento de Física/CCE, Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador (a): Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas.

Daniel Fernandes Cipriano

Estudo de materiais carbonosos sólidos obtidos pela pirólise do gás natural via plasma por meio de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido.

Monografia apresentada ao Departamento de Física/CCE, Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física

Vitória, 29 de abril de 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof . Dr. Jair Carlos Checon de Freitas (UFES) – Orientador

Prof . Dr. Rogério Netto Suave (UFES)

Prof. Dr. Carlos Gilmar Zucolotto Junior (UCL)

Vitória-ES 2013 À minha família que sempre me ajudou e amou.

Minha esposa Vanessa,

meus pais José e Rosilda,

meus irmãos Henrique e Karolina,

meus avós e a meu

filho que está chegando.

Agradecimentos

Agradeço muito a Deus pelo dom de viver e pela sua presença real em cada momento de minha vida, dando fortaleza e consolo em meio às lutas de cada dia.

À minha esposa Vanessa pelo seu amor, apoio e compreensão das noites mal dormidas e dos finais de semana não vividos para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jair C. C. Freitas pela orientação e pelos ensinamentos dados com paciência e clareza durante dois anos de iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Alfredo G. Cunha por ter me recebido no grupo LMC/LPT, pelos ensinamentos sobre microscopia e por ter fornecido as amostras de negro de fumo analisadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos G. Zucolotto Jr. pelas várias conversas sobre as amostras analisadas neste trabalho e também por aceitar avaliar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Rogéro Netto Suave por aceitar avaliar e contribuir para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eustáquio V. R. de Castro, pela concessão da bolsa de iniciação científica no Núcleo de Competência em Química do Petróleo (NCQP).

Ao Laboratório de RMN de Alto Campo da UFES pelo apoio com espaço físico e equipamento para realização das medidas de RMN no estado sólido.

Ao grupo LMC/LPT pelo espaço disponibilizado para elaboração deste trabalho e pelos equipamentos para análise de DRX, MEV e análise elementar.

Ao colegas Miguel, Gustavo e Ewerton pelas medidas de análise elementar e pela orientação dada para operação do difratômetro de raios-X.

Aos professores do Departamento de Física que contribuíram para minha formação.

Aos meus colegas de curso Alisson, Ivan, Rodrigo, Hamilton, Carlos Henrique, Álefe e Gustavo pela ajuda e presença durante a graduação.

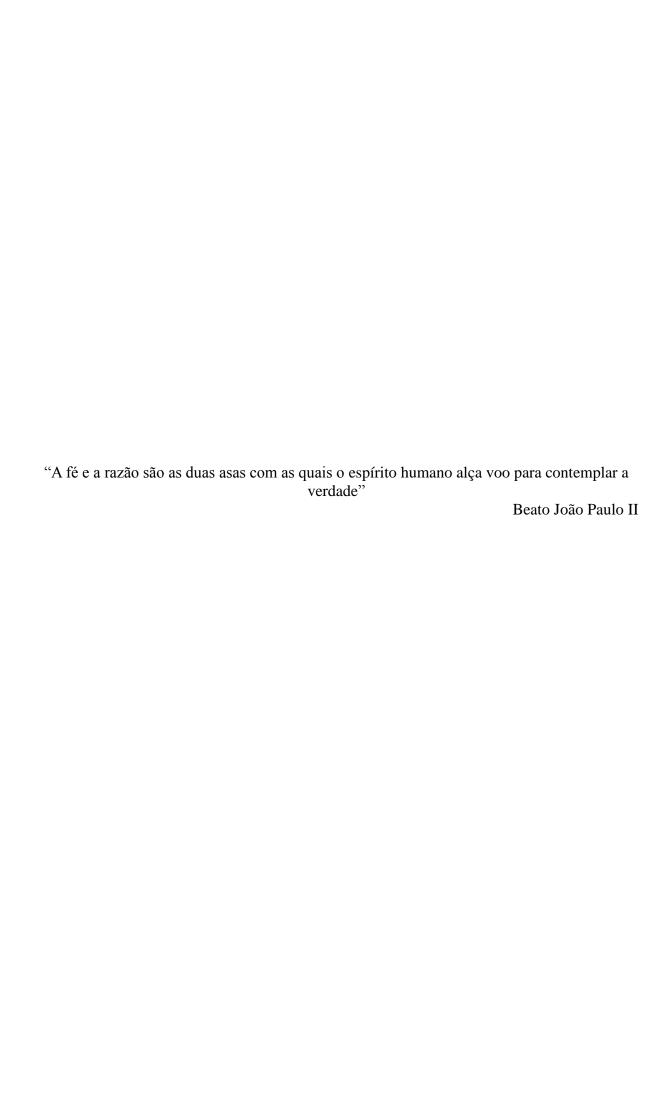
Ao Prof. Dr. Padre José Pedro Luch do Departamento de Filosofia, pelas missas celebradas nas terças-feiras na capela, as quais tive o privilégio de participar.

Aos colegas de laboratório Rafael e Cleiton pelas conversas e por toda a ajuda.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram na elaboração deste trabalho.

A meus pais, irmãos, avós, sogros, e a todos meus amigos da comunidade São Francisco de Assis, onde pude passar boa parte de minha vida.

Que Deus abençoe a todos.



RESUMO

Este trabalho é dedicado a um estudo sobre os fundamentos de ressonância magnética nuclear (RMN) e às aplicações de métodos de RMN de sólidos para investigações de propriedades de materiais carbonosos obtidos em testes de pirólise do gás natural via plasma. Os testes de pirólise foram realizados em trabalhos anteriores no Laboratório de Plasma Térmico da UFES. Foram analisados materiais coletados em diferentes regiões do sistema físico de diversos testes, nos quais se utilizou nitrogênio ou argônio como gás de plasma, e foram variados os parâmetros de funcionamento da tocha de plasma. Dependendo da região onde foram coletados, estes materiais se caracterizaram como um pó negro, fino e leve conhecido como negro de fumo ou como um material aglomerado mais denso que o pó, que ficou retido na região de mais alta temperatura do teste, no caso o anodo. A análise desses materiais ricos em carbono, por RMN de ¹³C, foi realizada a fim de se obter informações com respeito ao ambiente químico em que os núcleos de carbono presentes na amostra se encontram, buscando correlações com as condições de realização do teste. Para análise de tais amostras por RMN no estado sólido fez-se uso das técnicas de alta resolução como rotação em torno do ângulo mágico (MAS) juntamente com desacoplamento heteronuclear (DEC) e polarização cruzada (CP). Na parte teórica deste trabalho, fez-se uma revisão dos princípios teóricos destas técnicas. A técnica de MAS foi utilizada principalmente para eliminar o alargamento nos espectros de RMN devido à anisotropia no deslocamento químico. O desacoplamento foi necessário para reduzir o alargamento devido a interações dipolares existentes principalmente entre núcleos de ¹³C e prótons. Já a técnica de CP foi utilizada para intensificar o sinal de RMN dos núcleos de ¹³C utilizando a alta magnetização dos núcleos de ¹H presentes em algumas amostras de negros de fumo. Foram obtidos espectros de RMN por pulsos simples de 90° e por CP. Ambos indicaram a presença de carbonos aromáticos nas amostras analisadas, sendo que por meio de CP foi observada a presença de uma pequena porcentagem de carbonos em grupos alifáticos. Os resultados de RMN de ¹³C e de difração de raios-X permitiram a observação de uma melhor organização dos planos aromáticos para os materiais aglomerados que se mantiveram na região de maior temperatura dos testes. Também foi realizada a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras, correlacionando o teor de hidrogênio nas mesmas com os sinais de RMN de ¹³C obtidos por CP. Por fim essas informações foram correlacionadas com análises microestruturais da superfície de tais amostras, o que indicou uma estrutura esferoidal com diferenças mais pronunciadas no diâmetro das esferas entre a amostra aglomerada coletada no anodo e o pó coletado nas outras regiões.

Palavras-chaves: Spin nuclear, ressonância magnética nuclear (RMN), plasma black.

ABSTRACT

This work is devoted to a study about the foundations of nuclear magnetic resonance (NMR) and the application of solid-state NMR methods to the investigation of the properties of carbon materials obtained by plasma pyrolysis of natural gas. The pyrolysis tests were carried out in previous work in the Laboratory of Thermal Plasma, at UFES. Samples collected at different regions of the plasma apparatus were analyzed, including materials produced by using either nitrogen or argon as the plasma gas and with variation of the operational parameters of the plasma torch. Depending on the region of collection, the samples were in the form of thin, light and black powders, with typical features of carbon blacks, or they appeared as denser agglomerates when collected at the points of high temperature inside the anode. The analysis of these carbonaceous materials by ¹³C NMR was performed in order to obtain information about the chemical environment of ¹³C nuclei, looking for correlations with the operational conditions of synthesis. The solid samples were analyzed by using high resolution solid-state NMR techniques, such as magic angle spinning (MAS), heteronuclear decoupling (DEC) and cross-polarization (CP). The theoretical background of these methods were reviewed and detailed in the introductory part of this work. The MAS technique was mainly used to remove the broadening in the ¹³C NMR spectra due to the chemical shift anisotropy. Heteronuclear decoupling was necessary to reduce the broadening due to the dipolar coupling between ¹³C nuclei and protons. The CP technique was used to enhance the NMR signal due to ¹³C nuclei close to protons. The ¹³C NMR spectra were obtained both by single pulse excitation and by CP. Both types of spectra indicated the presence of aromatic carbons in the samples. The presence of a small fraction of carbon atoms in aliphatic groups was also observed in CP spectra of some samples of carbon blacks. The results of ¹³C NMR and X-ray diffraction allowed the observation of a better structural organization for the samples collected at the regions of high temperature in the plasma apparatus. Elemental analysis was used to determine the contents of carbon, hydrogen and nitrogen in the samples, which allowed the correlation between the intensity of the ¹³C NMR spectra obtained by CP and the hydrogen content of the samples. Finally, these results were correlated with the microstructure of the analyzed materials, which indicated the presence of spheroidal agglomerates with larger diameter in the samples collected at the regions of high temperature, as compared to the samples of carbon blacks collected at other regions.

Keywords: Nuclear spin, nuclear magnetic resonance (NMR), plasma black.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Spin nuclear	16
1.1.1 O spin eletrônico	16
1.1.2 Spin nuclear	18
1.2 O Momento de Dipolo Magnético	23
1.3 O efeito Zeeman	25
1.4 A espectroscopia de RMN	28
1.5 Técnicas de alta resolução em RMN de sólidos	37
1.5.1 Rotação em torno do ângulo mágico (MAS)	37
1.5.2 Desacoplamento heteronuclear (DEC)	38
1.5.3 Polarização Cruzada (CP)	39
1.6 O negro de fumo produzido pela pirólise do gás natural via plasma	41
2. OBJETIVOS	44
2.1 Objetivo Geral	44
2.2 Objetivos Específicos	44
3. METODOLOGIA	44
3.1 Seleção e preparo das amostras para análise de RMN	44
3.2 Caracterização por RMN no estado sólido	46
3.3 Caracterizações básicas com outras técnicas	49
3.3.1 Difração de raios-X	49
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	50
3.3.3 Análise elementar	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Amostras coletadas em diferentes testes	50
4.1.1 Difração de Raio-X	50
4.1.2 Análise elementar.	51
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	52
4.1.4 RMN de ¹³ C no estado sólido	54
4.2 Amostras coletadas em um mesmo teste	61
4.2.1 Difração de raio-X	61
4.4.2 Análise elementar.	63
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.	63

4.2.3 RMN de ¹³ C	65
5. CONCLUSÃO	68
6. REFERÊNCIAS	70
7. ANEXO	74
7.1 Capa do livro de abstracts da conferência Carbon 2012	75
7.2 Resumo publicado na conferência Carbon 2012	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da experiência de Stern-Gerlach para um feixe de átomos de prata
submetidos a um campo magnético não uniforme
Figura 2 – Diferença entre previsão teórica e experimental para energia de separação de dois
nêutrons em uma seqüência de isótopos
Figura 3: Idéia do modelo de gás de Fermi. Prótons e nêutrons preenchem os níveis de
energia nuclear em sequências independentes
Figura 4 : Previsão do modelo de camadas para o spin nuclear para o núcleos de ¹³ C, ¹⁴ N, ²⁷ Al
e ²⁹ Si [9]
Figura 5: Visão semi-clássica do teorema da projeção: apenas a componente paralela ao spin
nuclear não se anula se o momento magnético gira rapidamente em torno do mesmo25
Figura 6: Precessão do momento de dipolo magnético na presença de um campo externo26
Figura 7: Separação dos spins nucleares em dois níveis de energia devido à presença do
campo magnético para o caso de um núcleo de spin ½
Figura 8 : Representação do movimento da magnetização em virtude da aplicação do campo \vec{B}_1 . Em (a) o movimento é observado do referencial estático e em (b) de um referencial girando em torno do eixo z com freqüência ω_0
Figura 10 : Ilustração do processo de relaxação. (a) Incidência do pulso de RF de 90°. (b) a (e)
Defasagem dos momentos de dipolo no plano transversal anulando as componentes
transversais da magnetização. Concomitantemente há o retorno da magnetização para direção
<i>z</i> 31
Figura 11: Retorno da magnetização a direção longitudinal
Figura 12 : Transformada de Fourier de uma função cossenoidal
Figura 13: Transformada de Fourier do FID
Figura 14: Espectro de RMN do etanol registrado por Arnold, Packard e colaboradores em
195134
Figura 15: Efeito das nuvens eletrônicas no campo local de cada núcleo devido à presença do
campo externo, para o caso de um sistema isotrópico com σ positivo34
Figura 16 : Influência da técnica de MAS sobre a interação dipolar heteronuclear38
Figura 17: Influência da técnica de DEC sobre a interação dipolar heteronuclear. O campo da
RF aplicada sobre os prótons \vec{B}_{1H} faz seus momentos magnéticos $\vec{\mu}_H$ precessionarem

anulando em média o campo induzido \vec{B}_{12} sobre os núcleos de ^{13}C 39
Figura 18: Modelo estrutural de uma partícula de negro de fumo mostrando uma orientação
concêntrica de microcristalitos do tipo grafite. Microscopia de alta resolução42
Figura 19 : Espectros de RMN de ¹³ C registrados em baixas temperaturas (valores indicados
em cada caso) para diferentes materiais carbonosos: (a)-(c) materiais obtidos por tratamento
térmico do fulereno C_{60} sob pressão (4,2 K); (d) fulereno C_{60} puro (77 K); (e) fuligem
comercial (4,2 K); (f) diamante microcristalino em pó (130 K); (g) grafite em pó (4,2 K); (h)
nanotubos de carbono (4,2 K)
Figura 20 : Espectros de RMN de ¹³ C registrados em temperatura ambiente para diferentes
materiais carbonosos. De cima para baixo: HC e #2 = materiais obtidos por tratamento
térmico do fulereno C ₆₀ sob pressão; fuligem comercial; diamante microcristalino em pó;
fulereno C ₆₀ puro
Figura 21 : Aparato experimental dos testes com plasma de nitrogênio
Figura 22 : Aparato experimental dos testes com plasma de argônio
Figura 23 : Imagens dos rotores utilizados nos experimento de RMN de sólidos47
Figura 24 : Espectrômetro utilizado nas medidas de RMN
Figura 25 : Espectros de RMN de ¹³ C CP/MAS obtidos para o HMB em freqüências de
rotação de 5 kHz e 10 kHz48
Figura 26: Difratogramas de raios-X dos negros de fumo (NF) colhidos nos testes com
plasma de nitrogênio no refrigerador (REF) e no filtro (FILT)51
Figura 27: Microestrutura superficial obtida por MEV do negro de fumo coletado no reator
do testes Ar 29 com ampliação de 20000 vezes tendo uma escala na ordem de 1 um52 $$
Figura 28: Microestrutura superficial obtida por MEV do negro de fumo coletado no reator
do teste Ar29 com ampliação de 30000 vezes tendo uma escala na ordem de 500 nm53
Figura 29: Microestrutura superficial obtida por MEV do negro de fumo coletado no reator
do testes Ar 29 com ampliação de 100000 vezes tendo uma escala na ordem de 100 nm 53 $$
Figura 30: Microestrutura interna das amostras de negro de fumo coletadas do reator no
testes Ar29 com escala na ordem de 50 nm e obtido por Souza54
Figura 31 : Espectros de RMN CP/MAS de ¹³ C obtidos para as amostras obtidas com plasma
de nitrogênio e coletadas no refrigerador e no filtro com indicação do teor de hidrogênio para
cada amostra. As escalas verticais das amostras NFN2_2_REF e NFN2_3_FILT são 5 e 3
vezes menor que as outras, respectivamente55
Figura 32 : Espectros de RMN CP/MAS de ¹³ C obtidos para as amostras produzidas com

plasma de argônio e coletadas do reator, com exceção do NFAr11 que foi coletada no
condensador, com indicação do teor de hidrogênio para cada amostra56
Figura 33 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no refrigerador do
segundo teste com plasma de nitrogênio
Figura 34 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no refrigerador do
terceiro teste com nitrogênio
Figura 35 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no refrigerador do
quarto teste com plasma de nitrogênio
Figura 36 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no reator do
décimo teste com plasma de argônio. É feita uma ampliação no espectro nas faixas de 0 a100
ppm a direita e de 150 a 250 ppm a esquerda. Os asteriscos indicam a presença das bandas
laterais58
Figura 37 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no condensador do
décimo primeiro teste com plasma de argônio. Os asteriscos indicam a presença das bandas
laterais59
Figura 38 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no reator do
décimo oitavo teste com plasma de argônio. Os asteriscos indicam a presença das bandas
laterais59
Figura 39: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no reator do
vigésimo primeiro teste com plasma de argônio. Os asteriscos indicam a presença das bandas
laterais60
Figura 40 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C do negro de fumo coletado no reator do
vigésimo nono teste com plasma de argônio60
Figura 41: Difratogramas de raios-X das amostras coletadas em diferentes regiões do aparato
utilizado no teste Ar21
Figura 42: Imagens de MEV registradas para as amostras coletadas em diferentes regiões do
aparato utilizado no teste Ar21. Ampliação de 5000 vezes para a amostra coletada no anodo e
de 10000 vezes para as demais amostras
Figura 43 : Imagem de MEV registrada para a amostra coletada no reator no teste Ar21.
Ampliação de 10000 vezes64
Figura 44 : Espectro de RMN CP/MAS de ¹³ C das amostras coletadas em diferentes regiões
do aparato utilizado no teste Ar21. Em cada espectro é apresentado o teor de hidrogênio da
amostra65
Figura 45 : Espectro de RMN de ¹³ C SPE/MAS das amostras coletadas em diferentes regiões

do aparato utilizado no teste Ar21	66
Figura 46 : Espectro de RMN de ¹³ C SPE/MAS obtidos para uma amostra de grafite	66
Figura 47 : Espectro de RMN de ¹³ C SPE/MAS obtido para uma amostra de fuligem de	
fulereno	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Previsão do modelo de camadas para o spin nuclear
Tabela 2: Parâmetros experimentais dos testes de pirólise do GNV via plasma escolhidos
para coleta de amostras de negros de fumo
Tabela 3: Análise elementar dos negros de fumo produzidos nos testes com nitrogênio51
Tabela 4: Análise elementar dos negros de fumo produzidos nos testes com argônio52
Tabela 5 . Relação percentual das intensidades das bandas associadas a grupos aromáticos e
alifáticos nos espectros de RMN de ¹³ C
Tabela 6: Análise elementar das amostras coletadas em diferentes regiões do aparato utilizado
no teste Ar2163

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

			^	•
Ar	_ 4	ro	Or	110
/ XI		NΙΖ	OΙ	ш

COND - Condensador

CHN – Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CP – Polarização cruzada ("Cross Polarization")

DEC – Desacoplamento heteronuclear ("Decoupling")

DRX – Difração de raios-X

FID – Decaimento Livre de Indução ("Free Induction Decay")

FILT – Filtro

GNV – Gás Natural Veicular

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

LPT – Laboratório de Plasma Térmico

MAS - Rotação em torno do ângulo mágico ("Magic Angle Spinning")

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

N2 – Nitrogênio

NF – Negro de Fumo

REF – Refrigerador

RF – Radiofrequência

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SPE – Pulso simples de 90° ("Single Pulse Experiment")

1. INTRODUÇÃO

1.1 Spin nuclear

1.1.1 O spin eletrônico

A introdução do termo spin foi feita inicialmente para o elétron no estudo dos átomos a fim de se explicar possíveis estados de energia decorrentes da interação com campos magnéticos externos. Por volta de 1922, Otto Stern e Walther Gerlach realizaram um experimento o qual ficou conhecido como experimento de Stern-Gerlach, onde submeteram um feixe de átomos de prata gerados em um forno a um campo magnético não uniforme; em seguida os átomos sensibilizavam uma placa fotográfica como mostrado na Figura 1 [1,2,3].

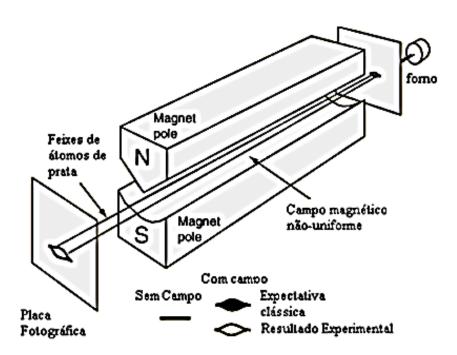


Figura 1: Esquema da experiência de Stern e Gerlach para um feixe de átomos de prata submetidos a um campo magnético não uniforme [3].

Até então eram conhecidos apenas três números quânticos para o elétron girando em torno do núcleo, obtidos a partir da resolução da equação de Schroedinger não relativística: o número quântico principal, n = 1, 2, 3, ..., associado às diversas camadas em que o elétron pode se encontrar e maior responsável pela energia dos mesmos; o número quântico secundário l = 0, 1, 2, ..., n - 1 associado ao momento angular orbital $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ do

elétron; e o número quântico magnético $m_l = -l$, -l + 1, ..., 0, ..., l - 1, associado à componente z do momento angular orbital $L_z = m_l \hbar$ [3]. A partir do Teorema de Larmor sabia-se que, associado ao momento orbital do elétron, havia um momento de dipolo magnético cuja componente $\mu_z = -g_1 \mu_b m_l$ poderia interagir com o campo não uniforme em z provocando uma deflexão dos átomos na direção z por uma força $F_z = -m_l g_L \mu_b \, dB/dz$, onde $\mu_b = e\hbar/2m_e$ é conhecido como magnéton de Bohr e m_e é a massa do elétron [2]. O que não podia ser explicado pela teoria até então fundada nos três números quânticos foi a existência do desdobramento em apenas dois níveis para os átomos de prata, pois para l inteiro, o número de componentes de m_1 , 2l+1, é sempre ímpar de forma que não deveria haver desdobramento em um número par de componentes. Além disso, se $l=0, m_l=0$; se l=1, m_l = -1, 0, 1, sempre existindo um nível no qual não há deflexão correspondente a m_l = 0, o que não aparecia na experiência dos átomos de prata. Além do mais, o feixe de átomos em questão encontrava-se em um estado no qual o número quântico l era nulo e logo teríamos apenas $m_1 = 0$ e todos os átomos não deveriam sofrer deflexão [2]. Com essa experiência percebia-se a existência de outro momento de dipolo magnético além do orbital interagindo com o campo que por sua vez não era previsto pela teoria de Schroedinger até então estabelecida.

Em 1925, Wolfgang Pauli em uma tentativa de explicar a existência de pares de linhas muito próximas (estrutura fina) no espectro ótico do átomo de hidrogênio e dos átomos alcalinos, além de conciliar o princípio da exclusão com a tabela periódica, sugeriu que além dos números quânticos n, l, m_l haveria um quarto número quântico com dois possíveis valores associados à coordenada temporal em uma teoria relativística [4]. Neste mesmo ano Goudsmit e Uhlenbeck propuseram que este quarto número quântico seria na realidade a componente z de um momento angular intrínseco do elétron que poderia assumir os valores +1/2 e -1/2, pressupondo que o elétron era uma pequena esfera que podia girar [5]. Em uma visão clássica poderíamos considerar o elétron como uma esfera que gira em tono do núcleo e assim possui um momento angular orbital e gira em torno de si mesma e possui um momento angular intrínseco, daí o termo "spin" do inglês "girar". Contudo, sendo o elétron uma partícula quântica, não foi possível conceber a idéia do mesmo girando em torno de si, pois isso acarretaria um aumento considerável em sua energia e devido à equivalência massa energia o mesmo teria uma massa maior que o próton ou mantendo a massa constante teria

um tamanho maior que o átomo. Os próprios Goudsmit e Uhlenbeck chegaram a esta conclusão, com a ajuda de Lorentz, mas um trabalho equivalente ao deles sobre momento de dipolo associado à rotação do elétron já havia sido submetido por Ehrenfest [5].

Em 1927, Phipps e Taylor, realizaram a mesma experiência que Stern e Gerlach, mas com um feixe de átomos de hidrogênio também com $m_i=0$ de forma que não deveria haver nenhuma mudança na trajetória dos elétrons, pois a força seria nula. Contudo observou-se novamente que o feixe se separava em duas linhas igualmente como no experimento original feito com prata apresentado na Figura 1. Para explicar isso idealizou-se um momento de dipolo relacionado a possíveis movimentos de carga no núcleo, mas a medida da separação entre as duas linhas no experimento de Stern e Gerlach indicava um momento de dipolo associado ao elétron confirmando a idéia de um momento de dipolo magnético intrínseco referente ao mesmo, conseqüência de um momento angular intrínseco, também chamado spin. Essas evidências experimentais foram confirmadas pela teoria da mecânica quântica relativística, quando em 1929 Dirac [6] mostrou, a partir da resolução da equação de Schroedinger relativística, que partículas como o elétron possuem um momento angular intrínseco ou spin s=1/2 com a sua componente z podendo assumir dois valores $m_s=\pm 1/2$.

1.1.2 Spin nuclear

Da teoria de Dirac temos que além do elétron partículas como prótons e nêutrons que formam o núcleo também possuem um spin s=1/2. Para um dado núcleo as partículas que o formam, prótons e nêutrons, também chamadas de núcleons, contribuem individualmente para um momento angular total comumente chamado de spin do núcleo e representado por I. Agora o momento angular total do núcleo, embora chamado de "spin nuclear", possui tanto contribuições referentes ao spin de cada núcleon como contribuições referentes a um momento angular orbital que os mesmos possuem no interior do núcleo. Isso é apresentado na equação 1 que representa a soma das contribuições individuais do momento angular orbital e do momento angular intrínseco de cada núcleon, onde A é o número de massa:

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

Para se explicar melhor a estrutura interna do núcleo e se compreender os diferentes valores para o spin nuclear é necessário compreender alguns dos diversos modelos nucleares que surgiram ao longo dos tempos. Dentre esses o modelo de camadas para o núcleo em analogia ao átomo teve grande importância na previsão do spin dos diversos núcleos

existentes na natureza [7,8].

O modelo de camadas consiste basicamente em considerar que os prótons e nêutrons se distribuem no núcleo em forma de camadas como os elétrons se distribuem nos átomos. Uma evidência da estrutura de camadas atômica pode ser observada ao construir-se um gráfico da energia de ionização dos átomos em função do número atômico. No mesmo observam-se picos intensos de energia para Z = 2, 10, 18, 36, 54 e 86 que correspondem aos gases nobres [9]. Estes picos de energia de ionização observados estão relacionados ao preenchimento total de uma camada. Para um dado átomo os elétrons vão preenchendo as camadas mais internas de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, o qual estabelece que dois férmions, partículas de spin semi-inteiro, tal como elétrons (spin 1/2), não podem ocupar o mesmo estado quântico. Com base nesse princípio, se organiza a tabela periódica. Os elementos são organizados em ordem crescente de número atômico sempre terminado em um gás nobre o que corresponde ao preenchimento total de uma camada. Essas mudanças abruptas para Z = 2, 10, 18, 36, 54 e 86 não ocorrem só para a energia de ionização mas também para outras propriedades dos átomos, o que leva a identificar esses números atômicos como números mágicos [9].

A tentativa de um modelo de camadas nuclear teve fundamento com a observação de números mágicos também para o núcleo. Esses números são associados a algumas propriedades como, por exemplo, a energia de separação de dois nêutrons que formam um dado núcleo. A partir do modelo nuclear conhecido como modelo da gota líquida é possível prever esta energia de separação por meio de uma fórmula semi-empírica [9]. A Figura 2 mostra três curvas correspondentes a esta energia em função do número de nêutrons para um conjunto de átomos com o mesmo número de prótons. Vemos a evidência de números mágicos na curva que representa a diferença entre a previsão teórica e a previsão experimental para esta energia de separação de dois nêutrons do caroço nuclear.

A evidência da existência de números mágicos leva à idéia de que os prótons e nêutrons no núcleo estejam organizados em camadas e como no caso atômico os picos de energia da Figura 2 estão associados a camadas completas. Para isso os núcleons devem estar submetidos a um potencial resultado da interação de cada núcleon com os demais, além de se moverem em orbitas definidas sem interação com os outros, idéia um pouco difícil de conceber em virtude do pequeno alcance das interações nucleares que limitam o seu tamanho para ordem de fentometros (10⁻¹⁵ m). O modelo nuclear, conhecido como modelo do gás de Fermi, vem supor a não interação entre núcleons. Segundo este existe uma seqüência de níveis de energia só para os prótons e outra só para os nêutrons e cada nível só pode ser

ocupado por dois núcleons idênticos com spins antiparalelos, como pode ser visto na Figura 3. Como todos os níveis mais internos estão preenchidos não é possível haver interação (colisão) entre dois prótons ou dois nêutrons, pois a mesma levaria a uma mudança no estado de energia de um deles o que não é possível pela ausência de níveis de energia disponíveis. O que poderia ocorrer seria a troca de orientação do spin entre dois núcleos idênticos, mas isto não mudaria em nada o quadro global do sistema de núcleons. Assim separando os prótons dos nêutrons o modelo de gás de Fermi consegue explicar o movimento independente dos núcleons em uma região de tão curto alcance [9].

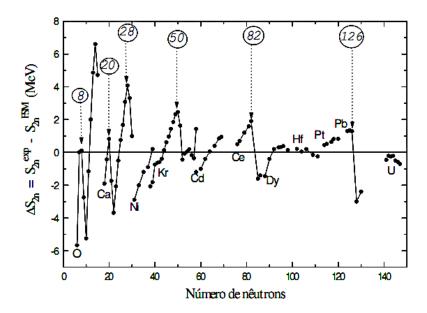


Figura 2: Diferença entre previsão teórica e experimental para energia de separação de dois nêutrons em uma seqüência de isótopos [9].

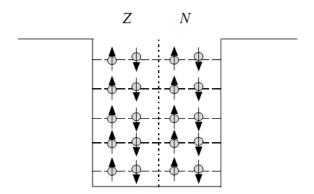


Figura 3: Idéia do modelo de gás de Fermi. Prótons e nêutrons preenchem os níveis de energia nuclear em sequências independentes [3].

O potencial que melhor representa as interações nucleares tem a forma de um

potencial quadrado finito com as bordas arredondadas, sendo negativo no interior do núcleo e tendendo exponencialmente a zero fora da região nuclear [9]. Este potencial é o que melhor prevê a existência dos números mágicos na resolução da equação de Schroedinger, contudo ele não prevê corretamente todos os números. A previsão correta só ocorre quando se leva em conta uma interação de acoplamento dos momentos angulares intrínseco e orbital de cada núcleon conhecida como interação spin-órbita. Esta interação tem grande relevância nos níveis de energia e permite a previsão correta dos números mágicos nucleares [9]. A mesma produz um estado de menor energia quando o momento angular total de cada núcleon $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ tiver máxima intensidade. Assim núcleons com j = l + 1/2 possuem menor energia que núcleons com j = l - 1/2. Como a energia de cada núcleon depende de j o mesmo pode ser tomado como um número quântico nuclear e os níveis de energia nucleares associadas a j deverão ser ocupados por 2j+1 núcleons de acordo com todas as possíveis orientações da componente z de \vec{j} caracterizadas por m_j podendo variar de -j,-j+1,...,j-1,j.

Para a previsão do spin nuclear de cada núcleo é preciso saber como os núcleons nos seus respectivos níveis de energia acoplam os seus momentos angulares totais individuais j compondo o momento angular total nuclear, o spin nuclear. Em níveis de energia totalmente preenchidos, temos núcleons com todas as possíveis orientações de \vec{j} de forma que para um núcleon com uma dada componente teremos no mesmo nível um outro núcleon com a componente oposta. Estas por sua vez anulam-se mutuamente e consequentemente torna-se nulo o momento angular total de um nível completamente preenchido. Nesse sentido temos que núcleos com número de prótons e nêutrons iguais a um número mágico, o que corresponde a camadas fechadas, terão seu momento angular total igual a zero.

No caso de níveis de energia parcialmente preenchidos temos que para a maioria dos nuclídeos a interação de emparelhamento é a principal responsável pelo momento angular total resultante. A mesma privilegia a ocupação dos níveis nucleares por pares de núcleons idênticos com componentes m_j opostas. Essa interação decorre do fato de que dois núcleons idênticos com m_j opostos possuem máxima superposição de suas funções de onda o que indica maior probabilidade de que eles sejam encontrados dessa maneira [9].

Desta forma, de par em par os momentos angulares totais individuais vão se anulando restando apenas o momento angular de um próton ou um nêutron desemparelhado, ou a soma dos momentos angulares de um próton e de um nêutron, ambos desemparelhados. Vemos assim que se o número de prótons e nêutrons em um núcleo for par, o mesmo tem spin total

nulo.

Na Figura 4 temos a previsão para o spin nuclear de alguns núcleos pouco abundantes na natureza. A baixa abundância natural desses núcleos com spin diferente de zero é uma conseqüência do fato de que núcleons idênticos emparelhados estão em uma condição energeticamente favorável [9], pois a interação entre eles é atrativa, assim existem muito mais núcleos com N e Z par, o que representa spin nulo, do que com N e Z ímpar. Nas próximas seções serão discutidas técnicas especiais de RMN para solucionar o problema da baixa sensibilidade do sinal de RMN ao se analisar núcleos pouco abundantes, como é o caso do 13 C.

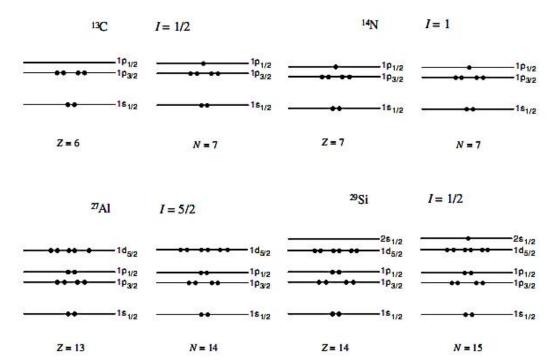


Figura 4: Previsão do modelo de camadas para o spin nuclear para o núcleos de ¹³C, ¹⁴N, ²⁷Al e ²⁹Si [9].

Na Figura 4 vemos que no preenchimento dos níveis de energia do átomo de 13 C resta um nêutron com momento angular j=1/2, resultando em um spin total I=1/2 para o mesmo. A Tabela 1 resume a previsão do modelo de camadas para o spin nuclear nos vários casos N, Z, pares ou ímpares.

Tabela 1: Previsão do modelo de camadas para o spin nuclear.

Z	N	I	
Par	Par	Nulo	
Ímpar	Par	Semi-inteiro	
Par	Ímpar	Semi-inteiro	
Ímpar	Ímpar	Inteiro	

1.2 O Momento de Dipolo Magnético

Associado ao movimento de rotação de uma partícula carregada existe um momento de dipolo magnético proporcional ao momento angular da mesma [2]. No caso dos núcleos temos um momento magnético devido ao spin nuclear, que como já vimos, possui contribuições do momento angular orbital e intrínseco de cada núcleon. Antes de apresentarmos a expressão para o momento magnético total do núcleo vamos entender o caso simples de uma carga q com velocidade v descrevendo um movimento circular uniforme em uma circunferência de raio r com período T. A corrente i no anel pode ser escrita como:

$$i = \frac{q}{T} = \frac{q \, v}{2\pi r} \tag{2}$$

Sendo A área desse anel, o momento de dipolo magnético induzido pode ser escrito como:

$$\mu = iA = i\pi r^2 \tag{3}$$

Substituindo (2) em (3), temos que:

$$\mu = \frac{q \, v \, r}{2} \tag{4}$$

Da expressão para o momento angular L = mrv, temos que (4) pode ser reescrita como:

$$\mu = \frac{qL}{2m} \tag{5}$$

Para o caso de um único elétron temos em módulo que:

$$\mu = \frac{e\,L}{2\,m_e} \tag{6}$$

Agora da mecânica quântica sabemos que [3]:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \tag{7}$$

$$L_{z} = m_{l}\hbar \tag{8}$$

Das equações 7 e 8 reescrevemos a equação 6:

$$\mu = \frac{e\,\hbar}{2\,m_e} \sqrt{l(l+1)} = \mu_b \sqrt{l(l+1)} = g_L \mu_b \sqrt{l(l+1)} \tag{9}$$

$$\mu_z = -\frac{e\,\hbar}{2\,m_e} m_l = -\mu_b m_l = -\,g_L \,\mu_b m_l \tag{10}$$

O sinal menos na componente z reflete o fato de que, devido ao sinal negativo da carga do elétron, o momento de dipolo magnético é contrário ao momento angular orbital. Nessa expressão, $\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e}$ é conhecido como magnéton de Bohr e g_L é o fator g orbital [2]. No

caso do elétron $g_L = 1$. Abaixo é introduzido o fator g_S de spin que já difere da unidade tanto para o elétron, quanto para os prótons e nêutrons que são os componentes do núcleo. Podemos reescrever as equações 9 e 10 para o momento magnético associado ao momento angular de spin de um elétron da seguinte forma [2]:

$$\mu_s = g_s \mu_b \sqrt{s(s+1)} \tag{11}$$

$$\mu_{sz} = -g_s \mu_b m_s \tag{12}$$

Já para um próton ou um nêutron no interior do núcleo temos que as equações 9 e 10 associadas ao momento angular orbital, e 11 e 12 ao momento angular intrínseco, são reescritas trocando o magnéton de Bohr que leva em conta a massa do elétron pelo magnéton nuclear que leva em conta a massa do próton [3]. O sinal da componente z agora passa a ser positivo por não estarmos mais nos referindo ao elétron.

$$\mu_l = g_l \mu_N \sqrt{l(l+1)} \tag{13}$$

$$\mu_{l_2} = g_1 \, \mu_N \, m_l \tag{14}$$

$$\mu_s = g_s \mu_N \sqrt{s(s+1)} \tag{15}$$

$$\mu_{sz} = g_s \mu_N m_s \tag{16}$$

O fator g_l orbital para os prótons é igual a 1, como o é para os elétrons, mas é nulo para o nêutron, pois o mesmo não possui carga. Por outro lado, o fator g_s de spin para os prótons vale $g_{sp} = 5,5856912$ e para os nêutrons vale $g_{sn} = -3,8260837$ [9], sendo negativo para o nêutron devido ao momento de dipolo magnético do mesmo ser antiparalelo ao momento angular. Dessa forma, podemos escrever a expressão para o momento magnético total do núcleo, levando em conta a contribuição orbital proveniente apenas dos prótons que têm fator g_l orbital não nulo e a contribuição de spin proveniente dos prótons e nêutrons, como é apresentado na equação abaixo:

$$\vec{\mu} = \frac{\mu_N}{\hbar} \left[\sum_{k=1}^{Z} \vec{l}_k + \sum_{k=1}^{Z} g_{sp} \vec{s}_k + \sum_{k=Z+1}^{A} g_{sn} \vec{s}_k \right]$$
(17)

Ao se comparar as expressões para o spin nuclear e para o momento magnético nuclear percebe-se que os mesmos não são paralelos. Contudo, em uma visão quântica, sendo ambos operadores vetoriais os mesmos podem ser relacionados pelo teorema da projeção considerando que o momento angular total do núcleo é constante, o que vale em experimentos de RMN nos quais as interações eletromagnéticas existentes têm energia menor que a energia

de separação entre os estados fundamental e os estados excitados do núcleo. Neste subespaço de \vec{I} constante, temos como válida a equação abaixo, que nos diz que o momento magnético nuclear e o momento angular total do núcleo são proporcionais, com uma constante de proporcionalidade γ que depende de cada núcleo. Essa constante é denominada de fator giromagnético.

$$\vec{\mu} = \frac{\left\langle \vec{\mu} \cdot \vec{I} \right\rangle}{I(I+1)\hbar^2} \vec{I} = \gamma \vec{I} \tag{18}$$

Na equação 18 o termo $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{I} \rangle$ indica o valor médio do produto escalar do momento de dipolo magnético e do spin nuclear. De maneira semi-clássica podemos enxergar o problema físico como se o momento magnético nuclear girasse em torno do spin nuclear tão rapidamente que as componentes perpendiculares ao spin têm média temporal nula e assim só restasse apenas a componente paralela ao spin nuclear, como ilustrado na Figura 5.

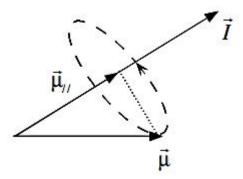


Figura 5: Visão semi-clássica do teorema da projeção: apenas a componente paralela ao spin nuclear não se anula se o momento magnético gira rapidamente em torno do mesmo [9].

Vemos assim que apenas núcleos com spin nuclear diferente de zero, que não possuem número par de prótons e nêutrons, possuem um momento de dipolo magnético não nulo e conseqüentemente podem ser estudados por RMN. Isto porque a espectroscopia de ressonância magnética nuclear é fundamentada no efeito Zeeman que ocorre devido à interação do momento de dipolo magnético com um campo magnético externo, como descrito na próxima seção.

1.3 O efeito Zeeman

Quando um conjunto de núcleos sensíveis a RMN são colocados na presença de um campo magnético externo os seus momentos de dipolo magnético sofrem um torque

precessionando em torno do campo como vemos na Figura 6.

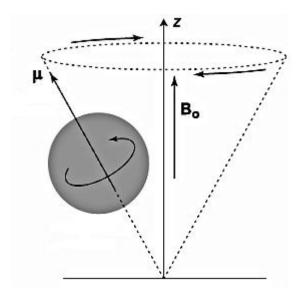


Figura 6: Precessão do momento de dipolo magnético na presença de um campo externo [10].

Este movimento de precessão é comparável ao movimento de um pião que sofre um torque exercido pela força gravitacional em relação ao ponto de contato com o solo [11]. O mesmo provém da variação temporal do momento angular causada pelo torque. Considerando que o momento angular total do núcleo \vec{I} , ao qual se associa o momento magnético, realize um movimento de precessão com frequência ω_0 e sendo θ o ângulo entre o campo externo e o momento magnético nuclear, podemos escrever as seguintes expressões que nos mostram que a freqüência do movimento de precessão, denominada freqüência de Larmor, é dada pelo produto da constante giromagnética e do campo externo:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \gamma \vec{I} \times \vec{B} \tag{19.a}$$

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{I}}{dt} \tag{19.b}$$

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \gamma \, \vec{I} \times \vec{B} \tag{19.c}$$

Tomando $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ temos:

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = (\gamma I_y B_0)\hat{x} - (\gamma I_x B_0)\hat{y}$$
(19.d)

$$\frac{dI_x}{dt} = \gamma I_y B_0 \quad ; \quad \frac{dI_y}{dt} = -\gamma I_x B_0 \quad ; \quad \frac{dI_z}{dt} = 0 \tag{19.e}$$

$$I_x = I_{0x} sen(\gamma B_0 t)$$
 ; $I_y = I_{0y} cos(\gamma B_0 t)$; $I_z = I_{0z}$ (19.f)

Como já mencionado acima vemos que as equações 19.e e 19.f são características de um movimento de precessão onde a componente z se mantém constante enquanto as componentes x e y oscilam com a frequência dada por:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \tag{19.g}$$

Escolhendo a direção z para o campo magnético, temos que o hamiltoniano da interação entre o momento magnético e o campo pode ser escrito como $H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_Z B_0$ e que utilizando a equação 18 temos $H_B = -\gamma I_Z B_0$ de forma que a energia da interação é dada por $E_m = -m\gamma\hbar B_0$. Como vemos na Figura 7, quando o campo magnético externo aplicado é nulo os diversos estados de spin nuclear possuem a mesma energia. Esta degenerescência, por sua vez, é quebrada quando o campo aplicado é diferente de zero e ocorre devido à interação do campo com os momentos magnéticos nucleares, separando os núcleos em diferentes estados energéticos de acordo com a orientação de seus spins. Este fenômeno é conhecido como efeito Zeeman [12,13,14]. Para um núcleo de spin $I = \frac{1}{2}$, por exemplo, teremos $m = \pm \frac{1}{2}$ de forma que a interação Zeeman nos dá dois possíveis estados denominados α e β que representam respectivamente o spin nuclear com orientação paralela e antiparalela ao campo magnético. Assim as energias destes estados são $E_\alpha = \frac{-\gamma\hbar B_0}{2}$ e $E_\beta = \frac{\gamma\hbar B_0}{2}$.

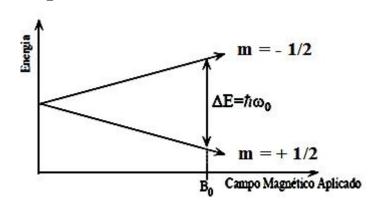


Figura 7: Separação dos spins nucleares em dois níveis de energia devido à presença do campo magnético para o caso de um núcleo de spin ½ [12].

Ao se comparar a diferença de energia entre estes dois estados $\Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = \gamma \hbar B_0 \text{ com a condição de Bohr } \Delta E = \hbar \omega_0 \text{ para a energia emitida ou absorvida}$ entre transições de dois estados pode-se observar que a freqüência angular da radiação

envolvida no processo de transição de núcleons é $\omega_0 = \gamma B_0$. Este resultado comparado com a equação 19.g mostra que a mesma é igual à freqüência de precessão dos spins nucleares em torno do campo magnético.

Ao se analisar a faixa de valores de γ para os diversos núcleos magnéticos e os possíveis valores de B_0 nos diversos espectrômetros de RMN que variam de 1,5 T a 21,0 T conclui-se que as radiações envolvidas possuem freqüências tipicamente da ordem de dezenas a centenas de megahertz, o que corresponde à faixa das ondas de rádio e por isso são conhecidas como radiofreqüências (RF).

Assim, ao incidir uma radiação da ordem de RF em um conjunto de núcleos sob a interação Zeeman haverá transição entre estados de spin nuclear sempre que a frequência da radiação incidente for igual à frequência de precessão dos spins nucleares, em outras palavras, quando a radiação entrar em ressonância com o sistema de spins. Temos assim uma pequena descrição do que é a técnica de ressonância magnética nuclear. A seguir vamos estudar de forma mais detalhada o mecanismo de interação da radiação incidente com a magnetização resultante analisando como é obtido o sinal de RMN em um experimento de ressonância magnética nuclear.

1.4 A espectroscopia de RMN

Como discutido acima na seção anterior, no caso de um núcleo com spin 1/2 o campo magnético separa os núcleos em dois estados de energia α e β com os spins orientados para cima e para baixo, respectivamente, o que corresponde a uma orientação paralela e antiparalela ao campo. Para um conjunto de núcleos presentes em uma amostra a ser analisada haverá uma pequena diferença entre as populações em cada estado de spin descritas pela distribuição de Boltzmann [13,14], segundo a equação abaixo onde N_{α} e N_{β} são as populações de spin nos níveis de menor e maior energia respectivamente, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $\Delta E = -\hbar \omega_0$ a diferença de energia entre os estados α e β .

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \tag{20}$$

Esta diferença entre as populações de spin gera uma magnetização nuclear resultante \vec{M}_0 na direção de \vec{B}_0 associada ao ligeiro excesso de núcleos no estado de maior energia. Essa magnetização é o resultado da precessão dos spins nucleares em torno do campo,

anulando-se as componentes transversais e restando apenas a componente longitudinal a \vec{B}_0 [13,14].

Em um experimento de RMN a amostra a ser analisada é colocada na presença do campo \vec{B}_0 como já discutido, mas também no interior de uma bobina de radiofrequência. Esta bobina gera pulsos de RF com um campo magnético \vec{B}_1 perpendicular à magnetização \vec{M}_0 . Estes pulsos de RF incididos na amostra levam a magnetização a girar em torno de \vec{B}_1 com frequência $\varpi_1 = \gamma B_1$ [14]. A consequência é um movimento espiral de \vec{M}_0 em torno do eixo z aproximando-se do plano transversal a \vec{B}_0 como mostrado na Figura 8a. Este movimento ao ser observado de um referencial que gira em torno do eixo z com frequência ω_0 simplifica-se a uma rotação de um ângulo θ de \vec{M}_0 em relação à \vec{B}_0 , Figura 8b, onde θ depende do tempo de incidência do pulso de RF dado pela expressão $\theta = \varpi_1 t = \gamma B_1 t$.

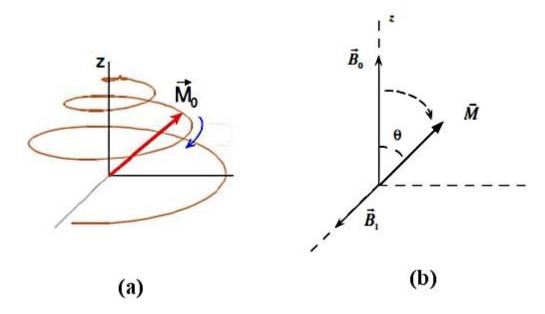


Figura 8: Representação do movimento da magnetização em virtude da aplicação do campo \vec{B}_1 . Em (a) o movimento é observado do referencial estático [13] e em (b) de um referencial girando em torno do eixo z com frequência ω_0 [14].

Um pulso de RF que leva a magnetização a uma rotação de um ângulo $\theta = \pi/2$ é chamado de pulso $\pi/2$ ou pulso de 90°. Equivalentemente, se o pulso inverte o sentido da magnetização dizemos que foi aplicado um pulso π ou pulso de 180°.

Após a aplicação do pulso de 90° a magnetização estará girando em torno do eixo z no plano transversal e na bobina será detectada uma corrente alternada induzida pela variação

temporal do campo gerado pela magnetização com frequência igual à frequência de precessão dos spins em torno do campo externo. Este sinal elétrico detectado na bobina é conhecido como decaimento livre de indução (FID, do inglês "Free Induction Decay") que reporta ao fato de que o sinal é induzido na bobina livre da presença do campo \vec{B}_1 gerado na mesma e decai de forma exponencial devido a processos de relaxação que fazem a magnetização voltar ao seu estado inicial. A relaxação do sistema de spins perturbado ocorre em dois processos simultâneos, mas distintos, conhecidos como relaxação transversal e relaxação longitudinal. No primeiro o que ocorre é a defasagem da magnetização no plano transversal, ou seja, os momentos magnéticos nucleares que devido à aplicação do campo \vec{B}_1 descreviam um movimento de precessão em fase gerando as componentes da magnetização $M_{_{\it X}}$ e $M_{_{\it Y}}$ passam a precessionar fora de fase, anulando tais componentes e levando a zero o sinal detectado na bobina como vemos na Figura 9. Este processo de relaxação transversal leva o sinal elétrico a um decaimento do tipo $M_0 e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t$ onde M_0 é o valor inicial da magnetização e T_2 uma constante denominada tempo de relaxação transversal [14]. Contudo devido à não homogeneidade do campo magnético \vec{B}_0 , já que em geral os campos magnéticos gerados pelos magnetos não são perfeitamente homogênios, ocorre que a queda do sinal é governada por um tempo característico $T_2^{\ *}$ condicionado a T_2 pela expressão $\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2}$, de forma que o decaimento observado é ainda mais acentuado que o regido por T_2 [13]. O tempo de relaxação transversal T_2 também é conhecido como tempo de relaxação spin-spin devido ao fato deste processo ocorrer devido a interações predominantemente dipolares entre os momentos magnéticos nucleares, contudo todas as interações presentes no hamiltoniano de interação do spin nuclear apresentado na equação 22 contribuem para uma distribuição de frequências em torno da frequência de ressonância, levando à relaxação transversal [14].

No segundo processo de relaxação citado, a relaxação longitudinal, temos o retorno da magnetização para a direção z devido à interação dos spins com campos magnéticos flutuantes com frequências próprias para transições entre os estados de spin nuclear e originados nos movimentos moleculares aleatórios presentes na amostra estudada [15]. Basicamente, o que ocorre na relaxação longitudinal é a emissão da energia absorvida pelo sistema de spins durante o pulso de RF em decorrência de interações com a rede. Este processo de retorno da magnetização para a direção z após a incidência de um pulso de 90° pode ser descrito pela

expressão $M_Z(t) = M_0(1-e^{-t/T_1})$ onde T_1 é uma constante denominada tempo de relaxação longitudinal ou tempo de relaxação spin-rede pelo fato deste processo ocorrer devido a interações dos spins com a rede de átomos e moléculas [13,14]. Na Figura 10 temos uma ilustração dos dois processos de relaxação que ocorrem após a aplicação do pulso de RF.

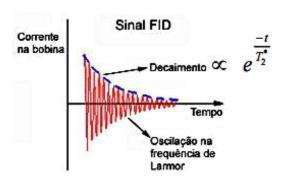


Figura 9: Sinal elétrico induzido na bobina em um experimento de RMN [13].

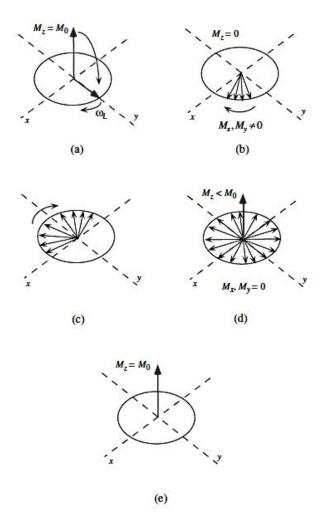


Figura 10: Ilustração do processo de relaxação. (a) Incidência do pulso de RF de 90°. (b) a (e) Defasagem dos momentos de dipolo no plano transversal anulando as componentes transversais da magnetização. Concomitantemente há o retorno da magnetização para direção z. [14]

Este processo de aplicação de um pulso de RF e aquisição do sinal elétrico na bobina pode ser repetido várias vezes a fim de se melhorar a qualidade do sinal obtido. Contudo entre a aplicação de dois pulsos de 90° é necessário esperar que a magnetização retorne totalmente para a direção z de forma a ter sempre a máxima intensidade de sinal em cada processo de aquisição do FID.

Como vemos da Figura 11 após um tempo T_1 da aplicação do pulso de RF a magnetização recupera cerca de 63% de seu valor inicial. Efetivamente deve-se esperar um tempo da ordem de $5T_1$ entre duas aquisições, denominado tempo de repetição, garantindo-se o retorno de 99% da magnetização à direção z [14].

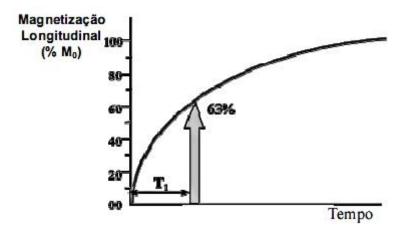


Figura 11: Retorno da magnetização a direção longitudinal [13].

Após a aquisição do FID, é computada a transformada de Fourier (TF) do mesmo, o que nos fornece um gráfico da intensidade do sinal em função da frequência de precessão da magnetização. Este, por sua vez, é denominado espectro de RMN. Em uma situação hipotética na qual fosse adquirido um FID variando no tempo na forma $S = A\cos\omega_0 t$, a TF do mesmo nos daria um sinal estreito em ω_0 como vemos na Figura 12.

Todavia este não é o caso dos espectros de RMN, pois a intensidade do sinal decai com o tempo de forma que a TF gera uma curva lorentziana com largura proporcional a $1/T_2$ [14]. Contudo, dependendo da não homogeneidade do campo aplicado, o sinal elétrico é ainda mais amortecido e a curva ainda mais alargada como vemos na Figura 13 [12]. Em amostras líquidas os valores de T_2 são em geral maiores que em amostras sólidas, resultando em espectros bem mais alargados para estas ultimas, problema este que leva à necessidade de técnicas de alta resolução em RMN de sólidos que serão discutidas na próxima sessão. Os valores de T_2 são mais longos em líquidos do que em sólidos, pois no estado líquido o rápido movimento molecular faz com que os campos magnéticos associados as interações do spins

com a rede e responsáveis pela relaxação transversal sejam promediados a zero durante o experimento de RMN [12].

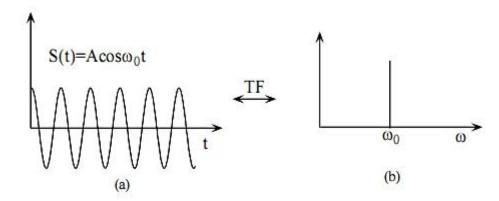


Figura 12: Transformada de Fourier de uma função cossenoidal [12].

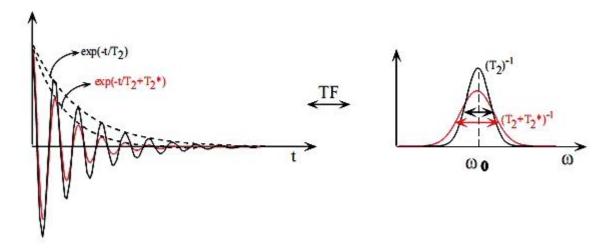


Figura 13: Transformada de Fourier do FID [12].

É importante ressaltar que na TF podem aparecer vários sinais em diferentes posições, o que indica que há núcleos na amostra estudada com diferentes frequências de precessão de seus spins em torno do campo \vec{B}_0 . Isso ocorre, pois cada núcleo na amostra experimenta um campo $\vec{B} \neq \vec{B}_0$ dependendo do meio em que se encontra. Isso foi percebido pela primeira vez em 1951 quando Arnold, Packard e colaboradores ao substituírem água por etanol obtiveram um espectro de RMN de prótons com três sinais, Figura 14, ao invés de apenas um como já havia sido registrado para a água [15]. Este espectro, além de mostrar que há diferentes frequências dependendo do ambiente químico em que o núcleo se encontra, também mostra que a intensidade de cada pico no espectro é proporcional ao número de núcleos presentes na amostra, com ambiente químico correspondente àquela frequência de ressonância, possibilitando assim também análises químico-quantitativas por RMN.

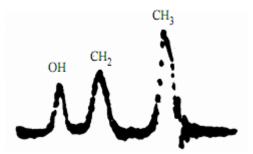


Figura 14: Espectro de RMN do etanol registrado por Arnold, Packard e colaboradores em 1951 [16].

Essa diferença no campo local experimentado por cada núcleo vem da interação das nuvens eletrônicas em que os mesmos se encontram com o campo externo aplicado. Este, como ilustrado na Figura 15, induz uma circulação dos elétrons nas nuvens eletrônicas que produz um campo adicional proporcional a \vec{B}_0 , dado pela expressão $\vec{B}_0 = \sigma \vec{B}_0$ de forma que o campo local efetivamente experimentado por cada núcleo é $\vec{B}_{Efetivo} = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = (1-\sigma)\vec{B}_0$ onde σ é chamada constante de proteção, ou blindagem magnética, e depende da densidade eletrônica de cada meio. Este resultado apenas é valido em líquidos ou quando se considera um sistema completamente isotrópico. Em sólidos policristalinos a constante σ é substituída por um tensor, de forma que o campo efetivo (ou local) não é paralelo ao campo aplicado. Uma descrição mais completa sobre o processo de blindagem será feita nos próximos parágrafos. A mudança no campo local experimentado por cada núcleo provoca assim uma alteração na frequência de precessão do spin de cada núcleo de forma que o valor observado é $\omega_{obs} = \gamma (1-\sigma)B_0$, onde σ pode assumir valores positivos e negativos.

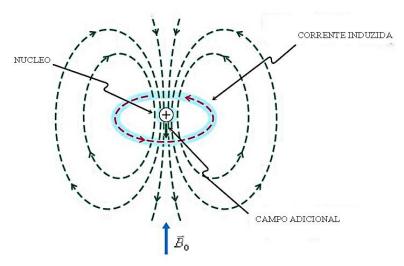


Figura 15: Efeito das nuvens eletrônicas no campo local de cada núcleo devido à presença do campo externo, para o caso de um sistema isotrópico com σ positivo [12].

Esse desvio da frequência de precessão do spin de cada núcleo é conhecido como

deslocamento químico, sendo obtido diretamente dos espectros de RMN. Estes não são construídos exatamente em função da frequência ω_{obs} , pois a mesma tem dependência com o campo magnético que por sua vez pode variar para diferentes espectrômetros de RMN. Os espectros de RMN são construídos pela diferença entre a freqüência observada ω_{obs} de cada núcleo analisado e a freqüência de referência ω_{ref} de um pico no espectro de RMN, registrado para uma substância padrão. Assim o deslocamento químico, representado por δ , que aparece como eixo horizontal dos espectros de RMN é dado por [14]:

$$\delta = \frac{\omega_0 - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \tag{21}$$

Tipicamente δ é da ordem de 10^{-6} , o que é comumente expresso como partes por milhão (ppm). Ainda sobre os espectros de RMN é importante citar que seu eixo horizontal é convencionalmente construído em ordem crescente dos valores de δ da direita para a esquerda. Com relação à proteção magnética, temos que menores frequências estão associadas a maior valor de blindagem de forma que as constantes de blindagem aumentam para a direita dos espectros, ou seja, um pico observado mais à direita em um espectro de RMN indica núcleos em um ambiente químico mais "protegido" magneticamente [15].

É importante salientar ainda que a descrição dada até o momento para o fenômeno de deslocamento químico foi feita de modo muito simples considerando apenas o caso em que o campo adicional tem a mesma direção que \vec{B}_0 . Além do mais não foram citadas outras interações que afetam consideravelmente os espectros de RMN. Para obter uma descrição mais completa vamos analisar o hamiltoniano das interações do spin nuclear com os campos eletromagnéticos externos e internos presentes na rede em que o mesmo se encontra. Tal hamiltoniano pode ser escrito como [14,16]:

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DQ} + H_D + H_J + H_Q$$
 (22)

Nesta expressão H_Z representa a interação como o campo magnético estático \vec{B}_0 que leva ao desdobramento Zeeman e H_{RF} representa a interação dos spins com o campo magnético oscilante existente durante o tempo de aplicação dos pulsos de RF. Ambos são termos externos do hamiltoniano. O termo H_{DQ} representa a interação do núcleo como o campo induzido pelas nuvens eletrônicas responsável pelo deslocamento químico; H_D representa a interação dipolar magnética entre núcleos de uma mesma espécie nuclear e de espécies diferentes; H_J representa o acoplamento escalar J dos momentos magnéticos

nucleares, o qual é intermediado pela presença das nuvens eletrônicas em ligações químicas; por fim, $H_{\mathcal{Q}}$ representa a interação do momento de quadrupolo elétrico presente em núcleos com spin maior que 1/2 com gradientes de campo elétrico presentes no material. Essas interações são responsáveis pelo espectro final de RMN, provocando o deslocamento químico já citado e também o alargamento e, em alguns casos, o desdobramento das linhas de ressonância observadas.

O hamiltoniano de deslocamento químico H_{DQ} , por exemplo, pode ser escrito como [14,15]:

$$H_{DQ} = \sum_{i} \gamma^{i} \vec{I}^{i} \tilde{\sigma}^{i} \vec{B}_{0} \tag{23}$$

Na equação 23, $\tilde{\sigma}$ é o tensor de blindagem magnética e o índice na soma se estende para todos os núcleos em questão da amostra analisada. Temos que o parâmetro já mencionado σ denominado constante de blindagem magnética é definido pelas componentes do sistema de eixos principais do tensor segundo a relação $\sigma = \frac{(\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ})}{3}$. Essa descrição da interação de deslocamento químico utilizando o tensor de blindagem leva em conta a orientação espacial da nuvem eletrônica que circunda o núcleo onde as componentes do tensor estão relacionadas ao efeito da blindagem magnética exercida sobre o núcleo. Essa interação de desvio químico é responsável por uma modificação na frequência de ressonância de forma que a frequência observada é dada pela seguinte expressão [14,15]:

$$\omega_{obs} = \omega_0 - \omega_0 \left(\sigma + \delta^{DQ} \left(\frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} + \frac{1}{2} \eta^{DQ} sen^2 \theta \cos 2\phi \right) \right)$$
 (24)

Nesta expressão temos que θ e ϕ são as coordenadas angulares polar e azimutal que localizam o sistema de eixos principais de $\tilde{\sigma}$ em relação a \vec{B}_0 . Os termos $\delta^{DQ} = \sigma_{ZZ} - \sigma$ e $\eta^{DQ} = (\sigma_{XX} - \sigma_{YY})/\delta^{DQ}$ são parâmetros ligados as componentes principais de $\tilde{\sigma}$. Em amostras liquidas os rápidos movimentos moleculares anulam os termos geométricos descritos acima de forma que retomamos a equação $\omega_{obs} = (1-\sigma)\omega_0 = (1-\sigma)\gamma B_0$. Assim em RMN de líquidos os espectros são bem resolvidos com os deslocamentos químicos isotrópicos definidos. Em sólidos monocristalinos temos o deslocamento na frequência dependendo da orientação da amostra em relação a \vec{B}_0 . Já em amostras policristalinas ou pulverizadas (tornadas pó), temos diversas orientações que contribuem para o alargamento do espectro em torno de $(1-\sigma)\omega_0$. Este espectro é conhecido como espectro de pó, do qual podem ser

extraídas as componentes principais do tensor $\tilde{\sigma}$ [14].

Além do alargamento devido às interações de deslocamento químico, os espectros de RMN são também alargados pelas outras interações que compõem o hamiltoniano de spin nuclear, levando a alargamentos ainda mais pronunciados [15]. No caso de núcleos com spin igual a 1/2 a interação dipolar se sobressai enquanto que para núcleos com spin maior que 1/2 a interação quadrupolar é a principal responsável pelo alargamento.

1.5 Técnicas de alta resolução em RMN de sólidos.

Para a obtenção de espectros de RMN de sólidos com resolução que permita a observação da estrutura fina causada pelo deslocamento químico, faz-se necessário o uso de técnicas especiais que minimizem esses alargamentos, conhecidas como técnicas de alta resolução em RMN de sólidos.

Nesta seção serão discutidas três técnicas utilizadas para minimizar ou eliminar o alargamento devido às diversas interações nucleares citadas na seção anterior e que foram utilizadas neste trabalho: o desacoplamento heteronuclear (DEC, do inglês "decoupling"), a rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês "magic angle spining") e a polarização cruzada (CP, do inglês "cross polarization"). As duas primeiras visam reduzir o alargamento nos espectros, enquanto a ultima visa intensificar o sinal de núcleos raros e de baixo fator giromagnético.

1.5.1 Rotação em torno do ângulo mágico (MAS)

Consiste basicamente em girar a amostra com frequência igual ou superior à do espectro estático em torno de um eixo inclinado de um ângulo $\theta_m = 54,74^\circ$ em relação a \vec{B}_0 , conhecido como ângulo mágico, pois o mesmo anula o termo $3\cos^2\theta-1$ presente nas interações anisotrópicas (ver equação 24). Este processo de rotação pode ser interpretado de forma que os vetores internucleares, que têm qualquer orientação em relação à \vec{B}_0 passem a ser em média orientados segundo o ângulo mágico [14] como pode ser visto na Figura 16. Contudo, como consequência dessa rotação, surgem as chamadas bandas laterais que são réplicas de um pico de RMN separadas pela frequência de rotação e que em geral decaem em intensidade à medida que se afastam da freqüência de ressonância, sendo contudo moduladas pelo espectro obtido para a amostra estática (espectro de pó), de modo que tornam-se intensas as bandas onde o espectro de pó é intenso [17].

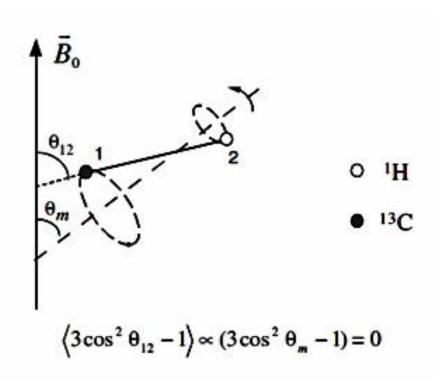


Figura 16: Influência da técnica de MAS sobre a interação dipolar heteronuclear [14].

1.5.2 Desacoplamento heteronuclear (DEC)

Esta técnica é aplicada para redução do alargamento devido à interação dipolar heteronuclear. A mesma consiste basicamente no processo de ressonância dupla, em que se irradia um campo de RF nos núcleos abundantes, com frequência de Larmor correspondente a estes núcleos, ao mesmo tempo em que se irradia um campo de RF nos núcleos raros a serem analisados.

Por exemplo, amostras contendo núcleos raros, como os de ¹³C, e núcleos abundantes, tais como os de ¹H, são examinadas e enquanto se obtém o espectro RMN para os núcleos de ¹³C os núcleos de hidrogênio também estão em ressonância, ou seja, estão precessionando em torno do campo aplicado a eles de maneira que o campo local (de origem dipolar) produzido por eles sobre os núcleos raros irá em média se anular, eliminando na média a interação dipolar como vemos na Figura 17. É importante salientar que o desacoplamento funciona nas duas vias, ou seja, pode-se obter o espectro de RMN de ¹H enquanto se desacopla núcleos de ¹³C ou outros núcleos.

A radiação utilizada no desacoplamento pode ser feita de forma contínua ou por meio de trens de pulsos, com durações e fases convenientemente escolhidas. Isto diferencia o desacoplamento de onda contínua (CW) das outras sequências que são comumente usadas (SPINAL, TPPM) [18].

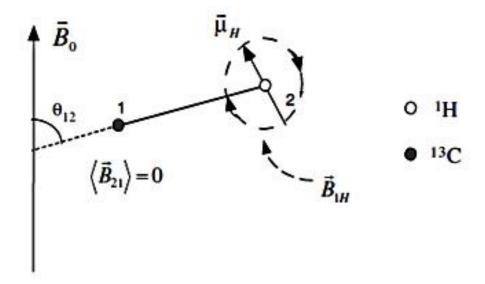


Figura 17: Influência da técnica de DEC sobre a interação dipolar heteronuclear. O campo da RF aplicada sobre os prótons \vec{B}_{1H} faz seus momentos magnéticos $\vec{\mu}_H$ precessionarem anulando em média o campo induzido \vec{B}_{21} sobre os núcleos de ¹³C [14].

1.5.3 Polarização Cruzada (CP)

Como já mencionado, esta técnica tem como objetivo intensificar o sinal de núcleos pouco abundantes e com baixo fator giromagnético. Isto é feito transferindo magnetização de núcleos abundantes e com alto fator giromagnético, como nos núcleos de ¹H, para os núcleos pouco abundantes como os núcleos de ¹³C. A técnica de CP também pode ser utilizada entre núcleos abundantes e com boa sensibilidade como ¹H e ²⁷Al para detectar seletivamente grupos contendo núcleos de ²⁷Al próximos a núcleos de ¹H.

Considera-se que o sistema de prótons e de 13 C são dois reservatórios isolados da rede, devido ao fato que os tempos de relaxação longitudinal têm valores correlacionados e suficientes para essa consideração [14]. Na presença de \vec{B}_0 , ambos os sistemas estarão em equilíbrio térmico com a rede e terão uma magnetização inicial dada por:

$$M_{0}(H,C) = \frac{C_{H,C}B_{0}}{\theta_{R}}$$
 (25)

Nesta equação $C_{H,C}$ é a constante de Curie e θ_R a temperatura da rede. Então a magnetização do sistema de prótons é transferida para o plano transversal pela incidência de um pulso de 90°. A seguir, efetua-se uma modificação de 90° na fase desse campo de RF denominado \vec{B}_{1H} de forma que a magnetização fica alinhada ao campo aplicado. Teremos assim uma situação de não equilíbrio com uma alta magnetização associada a um baixo campo magnético, o que corresponde a uma baixa temperatura de spin θ_H da ordem de 0,3 K

[14,15,17] dada por:

$$\frac{C_H B_0}{\theta_R} = \frac{C_H B_{1H}}{\theta_H} \quad \Rightarrow \quad \theta_H = \frac{B_{1H}}{B_0} \theta_R \tag{26}$$

Essa magnetização excessiva deverá ser transferida para a rede, por um mecanismo de relaxação originado dessa situação de não equilíbrio. O que se faz é preparar o sistema de núcleos raros, neste caso os núcleos de ¹³C, para que os mesmos recebam esta energia aumentando sua magnetização. Para isso irradia-se um pulso de 90° sobre os núcleos raros, de forma que seja satisfeita a relação:

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} \tag{27}$$

Na equação 27 B_{1C} é o campo da RF aplicada sobre os núcleos de 13 C. A ocorrência de tal relação, conhecida como *condição de Hartmann-Hahn*, implica que as magnetizações dos prótons e dos núcleos de 13 C precessionam à mesma frequência $\omega_H = \gamma_H B_{1H}$ e $\omega_C = \gamma_C B_{1C}$, nos respectivos sistemas girantes de coordenadas, em torno de \vec{B}_{1H} e \vec{B}_{1C} . Assim, nesses referenciais girantes, a diferença de energia entre os estados provenientes da interação Zeeman é idêntica para ambos os sistemas, permitindo a troca de energia entre os mesmos. Dessa forma, os núcleos de 13 C absorvem energia aumentando sua magnetização e reduzindo sua temperatura de spin. Sendo o sistema de prótons um reservatório de alta capacidade térmica, por possuir uma temperatura de spin muito menor que a rede e pelo fato de que os prótons são muito mais abundantes que os núcleos de 13 C, o sistema de núcleos de 13 C entrará em equilíbrio com o sistema de prótons igualando sua temperatura de spin a θ_H . Assim, teremos:

$$M(C) = \frac{C_C B_{1C}}{\theta_H} \tag{28}$$

Substituindo (26) e (27) em (28):

$$M(C) = C_C \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{B_0}{\theta_P}$$
 (29)

Comparando (29) com (25):

$$M(C) = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} M_0(C) \cong 4M_0(C)$$
 (28)

Vemos que por meio da técnica de CP temos um aumento de 4 vezes na magnetização em cada aquisição do FID. Esta ocorre ao desligar-se o campo B_{1C} de modo que a magnetização dos núcleos de 13 C decai a zero com seu respectivo tempo de relaxação

transversal. Em contrapartida, o campo B_{1H} é mantido para que novas aquisições sejam realizadas, além de proporcionar o desacoplamento como descrito anteriormente. Quando a magnetização do sistema de prótons tiver uma atenuação apreciável, um novo pulso de 90° sobre os mesmos deve ser aplicado, recomeçando o processo. É importante notar que a técnica de CP, além de provocar um aumento na magnetização, também reduz o tempo de espera para repetição do experimento, pois o mesmo passa a ser ditado pelo tempo de relaxação longitudinal dos prótons, que normalmente é menor que o tempo de relaxação longitudinal dos núcleos mais raros, permitindo um maior número de aquisições do FID e melhorando a relação sinal/ruído no espectro de RMN.

Um parâmetro importante a ser otimizado em um experimento de RMN utilizando CP é o tempo de contato, intervalo durante o qual são mantidos os campos B_{1C} e B_{1H} satisfazendo a condição de Hartmann-Hahn. O mesmo possui um valor ótimo, pois após um certo tempo o sistema de prótons começa a relaxar reduzindo sua magnetização e consequentemente reduzindo a magnetização dos núcleos raros. Assim, há um valor ideal de tempo de contato que maximiza a intensidade do sinal obtido em um espectro de RMN [14,15,17].

1.6 O negro de fumo produzido na pirólise do gás natural via plasma.

A pirólise do gás natural veicular (GNV) via plasma é um processo que resulta na produção de hidrogênio e de um resíduo sólido rico em carbono. Esse material conhecido como negro de fumo de plasma, ou negro de carbono, é em sua maioria constituído de pequenas esferas, ou aglomerados das mesmas, com dimensões da ordem de dezenas a centenas de nanômetros [19, 20].

O negro de fumo possui uma estrutura que se aproxima da amorfa, conhecida como turbostrática. Essa estrutura é parecida com a do grafite, composta por planos aromáticos, mas com algumas falhas e defeitos no arranjo dos planos. Consiste basicamente de diversas camadas de planos com os átomos de carbono dispostos como no grafeno, mas com elevado grau de desorganização. Esses planos apresentam um alinhamento parcial, formando as pequenas esferas já citadas, as quais se assemelham a pequenas "cebolas" e que por sua vez constituem o negro de fumo, esquematizado na Figura 18.

Durante o processo de pirólise do GNV via plasma podem-se formar outras estruturas de carbono sólido misturadas ao negro de fumo e com características estruturais distintas, como nanotubos de carbono e demais fulerenos [22]. A natureza e constituição desse resíduo

depende, em geral, dos parâmetros operacionais utilizados no processo de conversão via plasma, incluindo vazão do GNV injetado no reator, vazão do gás com o qual se forma o plasma, formato e dimensões do reator, dentre outros. A produção desses tipos de carbono de maior valor comercial agregado já ocorreu em escala industrial em alguns países, onde se conseguiu obter até mesmo alguns tipos de fulerenos mais raros [19, 20, 22].

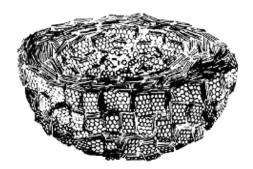


Figura 18: Desenho estrutural de uma partícula de negro de fumo em perspectiva. O modelo foi elaborado a partir de análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão [21].

A técnica de ressonância magnética nuclear vem sendo amplamente utilizada no estudo das diversas formas em que o elemento carbono pode se organizar formando estruturas como o grafite, nanotubos de carbono, diamante, fulerenos e negros de fumo, dentre outros. Esses materiais possuem características que dependem diretamente do tipo de ligação entre os átomos de carbono, o que, como já discutido, leva a diferentes deslocamentos químicos [23-30].

Estudos feitos com esses tipos de materiais por meio de RMN no estado sólido vêm revelando importantes informações com respeito a características estruturais dos mesmos, incluindo desde estruturas cristalinas bem definidas como a dos fulerenos até estruturas que se aproximam da fase amorfa, ou seja, não apresentam uma ordenação espacial de longo alcance – caso que compreende os negros de fumo [19,20,23,25]. As Figuras 19 e 20 apresentam exemplos de espectros de RMN de ¹³C registrados no estado sólido para diversas formas do carbono, retirados da literatura [23].

Na Figura 20, dos diversos materiais que tem os seus espectros de RMN de ¹³C apresentados a fuligem comercial ("*raw soot*") é o material que mais tem características similares aos negros de fumo analisados neste trabalho. O espectro de RMN ¹³C para a fuligem apresenta um pico largo com deslocamento químico correspondente a átomos de carbono presentes em grupos aromáticos o que poderá ser observado para as amostras que serão analisadas.

A comparação dos espectros de RMN de ¹³C obtidos para a fuligem com os espectros obtidos para outras formas de carbono mostra picos com diferentes formas e em diferentes posições, o que permite distinguir entre diferentes formas de carbono. O pico estreito e intenso presente no espectro de RMN de ¹³C obtido para o fulereno C₆₀ indica, por exemplo, a possibilidade de se observar a presença de fulereno nas amostras que serão analisadas neste trabalho.

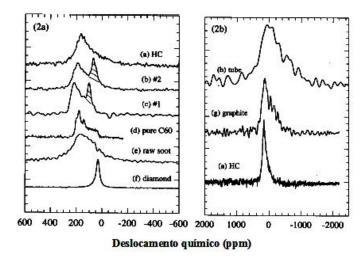


Figura 19: Espectros de RMN de ¹³C registrados em baixas temperaturas (valores indicados em cada caso) para diferentes materiais carbonosos: (a)-(c) materiais obtidos por tratamento térmico do fulereno C₆₀ sob pressão (4,2 K); (d) fulereno C₆₀ puro (77 K); (e) fuligem comercial (4,2 K); (f) diamante microcristalino em pó (130 K); (g) grafite em pó (4,2 K); (h) nanotubos de carbono (4,2 K). Adaptado da ref. [23].

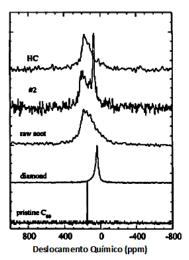


Figura 20: Espectros de RMN de 13 C registrados em temperatura ambiente para diferentes materiais carbonosos. De cima para baixo: HC e #2 = materiais obtidos por tratamento térmico do fulereno C_{60} sob pressão; fuligem comercial; diamante microcristalino em pó; fulereno C_{60} puro. Adaptado da ref. [23].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Aplicar a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido na investigação de propriedades físicas e químicas do negro de fumo obtido pela pirólise do gás natural veicular via plasma, buscando uma relação entre os resultados obtidos e os parâmetros do processo de pirólise.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os princípios da técnica de RMN no estado sólido e suas aplicações, de forma a começar a desenvolver a capacidade de utilizar a mesma para investigar propriedades físicas e químicas de diversos materiais importantes na área de Física da Matéria Condensada.
- Contribuir para a consolidação dos métodos de caracterização de amostras sólidas por meio de RMN no Laboratório de RMN de Alto Campo da UFES, pertencente ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP).
- Investigar a eventual presença de outras formas de carbono como fulerenos e nanotubos de carbono junto com o negro de fumo formado com a pirólise do gás natural via tocha de plasma.
- Analisar as características estruturais do negro de fumo produzido, investigando alguma dependência com os parâmetros do processo de pirólise.

3. METODOLOGIA

3.1. Seleção e preparo das amostras para análise de RMN:

As amostras analisadas neste trabalho são negros de fumos obtidos pela pirólise do gás natural veicular via plasma no Laboratório de Plasma Térmico (LPT), do Departamento de Física da UFES [19,20]. Os vários processos de pirólise foram efetuados em reatores desenvolvidos no próprio LPT, sendo utilizados plasmas de nitrogênio e argônio. Foram selecionadas amostras produzidas em diferentes testes e coletadas em diferentes regiões do

sistema físico onde foram realizados os testes: no anodo, no corpo do reator, no refrigerador ou condensador e no filtro. O refrigerador e o filtro foram partes do sistema físico dos testes com nitrogênio enquanto que para os testes com argônio utilizou-se no lugar do refrigerador e filtro um condensador imerso em um líquido a -10 °C. O aparato experimental dos testes com plasma de nitrogênio é ilustrado na Figura 21 e com plasma de argônio na Figura 22.

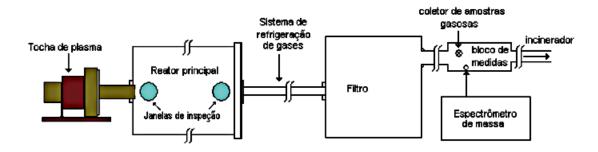


Figura 21: Aparato experimental dos testes com plasma de nitrogênio [19].

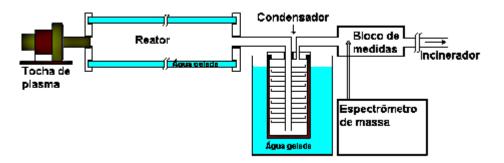


Figura 22: Aparato experimental dos testes com plasma de argônio [20].

Dos diversos testes de plasma realizados, foram analisadas amostras de negros de fumo de 8 testes diferentes e coletadas em diferentes regiões, sendo 8 amostras colhidas de cinco testes de plasma com argônio e cinco colhidas de três testes com nitrogênio, totalizando 13 amostras de negros de fumo analisadas por RMN de oito testes diferentes. Na Tabela 2 estão os parâmetros de funcionamento da tocha de plasma utilizados em cada um desses testes, simbolizados pela sigla associada ao gás de plasma e pela numeração que receberam no laboratório. O teste Ar10, por exemplo, foi o décimo teste realizado com plasma de argônio e o N2_2 o segundo teste realizado com nitrogênio. A amostra do primeiro teste realizado com nitrogênio não teve material sólido depositado no refrigerador e no filtro em quantidade suficiente para análise. O critério para escolha de amostras desses testes fundamentou-se no fato de que os mesmos já foram objeto de estudo anteriormente em trabalhos de mestrado e iniciação científica desenvolvidos no grupo de pesquisa do LPT [19, 20, 31] e também por

apresentarem os melhores sinais nas medidas de RMN. Apenas as amostras do testes Ar21 ainda não haviam sido caracterizadas e também apenas deste teste foram caracterizadas amostras das quatro diferentes regiões do mesmo. Nos outros testes com argônio foram analisadas apenas amostras do reator com exceção da amostra do teste Ar11 que foi coletada do condensador. Das amostras correspondentes aos testes realizados com nitrogênio, foram analisadas as coletadas no refrigerador dos três testes e no filtro dos testes N2_3 e N2_4.

Tabela 2: Parâmetros experimentais dos testes de pirólise do GNV via plasma escolhidos para coleta de amostras de negros de fumo [19,20].

Teste	Tempo (min)	Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (kW)	Vazão de Ar ou de N_2 (NL/min)	Vazão de GNV (NL/min)
Ar10	11,3	34	627	21	57,5	47
Ar11	15	34	620	21	54,9	85
Ar18	15,1	34	598	20	55,3	197
Ar21	6,8	37	601	22,2	52	37
Ar29	43	37	600	21	45	33 - 60
N2_2	13,3	218	200	43,6	102	59
N2_3	14,3	260	200	52	107	92
N2_4	14,3	268	201	53,9	114	129

3.2. Caracterização por RMN no estado sólido

Para realização das análises por RMN as amostras foram diluídas com caulim, substância isolante elétrica rica em silício e sem a presença de carbono. Esta diluição foi necessária, pois com a amostra pura não foi possível alcançar uma boa sintonia da sonda de RF, especialmente nos experimentos com MAS. Ao diluir a amostra obtemos uma mistura com reduzida condutividade elétrica média, de modo que os tamanhos médios de partículas nos pós compactados sejam suficientemente pequenos em comparação com a profundidade de penetração (skin depth) da RF [32]. A proporção de caulim nas amostras foi em média 2:1 em massa, ou seja, duas partes de caulim para uma de negro de fumo.

As amostras diluídas foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro externo a fim de serem colocadas em altas frequências de rotação no interior da sonda de RF. Os rotores utilizados para os experimentos envolvendo as amostras de negros de fumo tiveram

sua tampa cortada ao meio e seu espaçador retirado como pode ser visto na Figura 23. Isso foi feito para eliminar um sinal de fundo ("background") existente nas medidas utilizando um simples pulso de 90°, pois tanto a tampa quanto o espaçador contribuíam para esse sinal.



Figura 23: Imagens dos rotores utilizados nos experimento de RMN de sólidos.

Para a análise das amostras de negros de fumo selecionadas foram obtidos espectros de RMN por transformada de Fourier dos sinais devidos aos núcleos de ¹³C presentes nas amostras, sendo que as mesmas possuem altos teores de carbono.

Foram efetuadas análises por RMN de ¹³C utilizando o espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz, instalado no Laboratório de RMN de Alto Campo da UFES, localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), Figura 24. Trata-se de um equipamento recém-instalado, com sondas de análises para líquidos e sólidos, operando em frequências de 399,73 MHz para prótons e 100,52 MHz para ¹³C, o que corresponde a um campo magnético de 9,4 T. Este campo é gerado por um ímã supercondutor resfriado com hélio líquido. Utilizou-se uma sonda de radiofrequência (RF) de tripla ressonância com rotores já citados de 4 mm de diâmetro, apropriada para experimentos com CP e MAS em frequências de rotação de até 18 kHz.

Como sinal de referência para os espectros de RMN de ¹³C foi utilizado o pico associado aos grupos metila no espectro do hexametilbenzeno (HMB), o qual possui deslocamento químico igual a 17,3 ppm em relação à referência primária para ¹³C, que é o pico único observado no espectro de RMN de ¹³C do tetrametilsilano (TMS) [13]. Na Figura 25 são apresentados dois espectros obtidos para o HMB em diferentes freqüências de rotação da amostra como indicado. Nos mesmos pode-se observar a presença de bandas laterais

decorrentes do sinal localizado em 130 ppm e a dependência das mesmas com a freqüência de rotação da amostra. Como pode ser observado, as bandas laterais são igualmente espaçadas a partir do sinal real e decaem de intensidade à medida que se afastam do mesmo, moduladas pelo espectro de pó.

Para possíveis análises e comparações com as amostras estudadas foram realizados experimentos de RMN de ¹³C SPE/MAS para uma amostra de grafite obtida a partir de um eletrodo de grafite e para uma amostra comercial de fuligem de fulereno adquirida de Sigma – Aldrich Brasil Ltda.



Figura 24: Espectrômetro utilizado nas medidas de RMN.

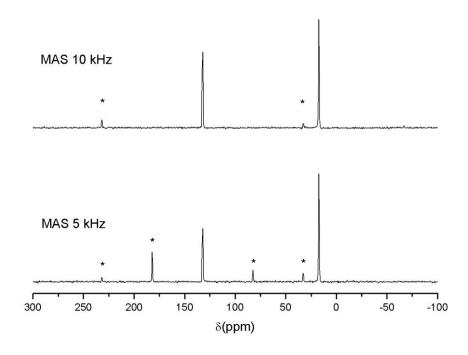


Figura 25: Espectros de RMN de ¹³C CP/MAS obtidos para o HMB em freqüências de rotação de 5 e 10 kHz. Os asteriscos indicam a presença de bandas laterais.

Foram registrados espectros de RMN de 13 C por meio da aplicação de pulsos simples de 90° (SPE, do inglês "single pulse experiment") e por meio da técnica de CP já discutida, sendo ambos os experimentos realizados com MAS à frequência de rotação de 14 kHz juntamente com DEC spinal com pulso de $6.8\mu s$. Nos experimentos de SPE aplicou-se um pulso $3.3\mu s$ nos núcleos de 13 C e esperou-se um tempo de 15 s para repetição do experimento. Já nos experimentos de CP aplicou-se um pulso de $3.6\mu s$ nos prótons esperando-se um tempo de 5 s para repetição do experimento utilizando-se um tempo de contato de $500\mu s$. Esses valores utilizados foram obtidos de testes preliminares realizados com uma amostra de negro de fumo que apresentou forte sinal de CP. Com esta amostra realizou-se vários experimentos variando o tempo de contato, obtendo-se máxima intensidade no sinal para o tempo de $500\mu s$. Esta amostra também foi utilizada para determinar a condição de Hartmann-Hahn. Os experimentos de CP foram realizados com o método rampa no 1 H [31]. Nos experimentos de CP foram realizadas entre 10.000 e 30.000 aquisições do FID, dependendo da intensidade do sinal obtido para cada amostra e nos experimento de SPE foram adquiridos de 5.000 a 10.000 transientes.

3.3. Caracterizações básicas com outras técnicas:

Com exceção das amostras NFAr21 (negro de fumo obtido no teste Ar21) as outras já haviam sido caracterizadas com outras técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e análise elementar [19,20,31].

Para as amostras NFAr21 foram realizadas medidas de DRX, MEV e análise elementar permitindo possíveis comparações com os resultados de RMN.

3.3.1 Difração de raios-X

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 presente no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) da UFES. Os difratogramas foram obtidos com as amostras pulverizadas e em temperatura ambiente, utilizando-se radiação Cu-K α (λ =1,5418 Å), sendo o ângulo de difração 2θ variado de 5 a 80° em intervalos de 0,02°.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens da microestrutura superficial das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 presente no Laboratório de Microscopia anexo ao LPT. O canhão de elétrons foi gerado pela emissão termiônica de um filamento de tungstênio quando este é submetido a uma tensão de 15 kV e uma distância de trabalho variando entre 10 e 20 mm. As análises de MEV foram realizadas apenas para a amostra NFAr21 que ainda não havia sido analisada por esta técnica.

3.3.3 Análise elementar

Para as análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foi utilizado um analisador LECO CHNS 932 presente no LMC. As análises foram realizadas em triplicata utilizando-se em cada uma cerca de 1 mg de amostra colocada em cadinhos de estanho. O resultado final foi tomado como a média dos três resultados obtidos em cada medida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em duas seções, comparando na primeira amostras de diferentes testes e na segunda amostras colhidas nas diferentes regiões de um único teste.

4.1 Amostras coletadas em diferentes testes

4.1.1 Difração de Raio-X

Na Figura 26 são apresentados os resultados das análises por DRX feitas para os negros de fumo (NF) colhidos nos testes com plasma de nitrogênio no refrigerador (REF) e no filtro (FILT). Todos os difratogramas apresentam um máximo largo em 26° e um banda bem menos intensa com máximo em 43°, que por sua vez representam a estrutura turbostrática dos negros de fumo. Os mesmos são associados às reflexões 002 e 10, respectivamente. Essas informações concordam com os resultados obtidos para as amostras dos testes com plasma de argônio coletadas do reator e condensador e discutidos por Coutinho e Souza [20,31]. Dessa forma vemos que as amostras de negro de fumo obtidas tanto para os testes com nitrogênio como para os testes com argônio e coletadas no refrigerador, filtro ou condensador apresentam uma estrutura turbostrática com planos aromáticos orientados de forma aleatória e com defeitos intrínsecos compondo microcristalitos (ordenação espacial de curto alcance).

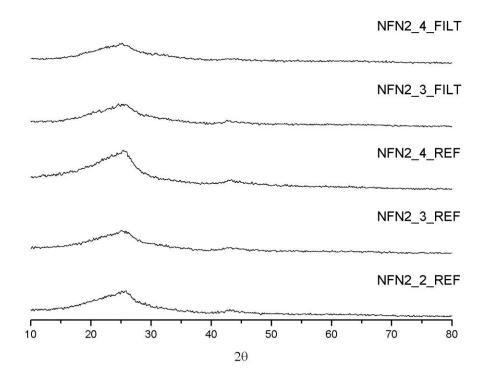


Figura 26: Difratogramas de raios-X dos negros de fumo (NF) colhidos nos testes com plasma de nitrogênio no refrigerador (REF) e no filtro (FILT).

4.1.2 Análise elementar

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados das análises de CHN feitas para as amostras dos testes com plasma de nitrogênio e argônio, respectivamente. Como pode ser visto todas as amostras possuem grande teor do elemento carbono com pequenas porcentagens dos elementos hidrogênio e nitrogênio. A diferença para os 100 % mais acentuada nas amostras dos testes com nitrogênio é associada à presença de maiores teores de oxigênio nas mesmas além da presença de impurezas como cobre e tungstênio provenientes do eletrodo da tocha de plasma. As amostras coletadas no refrigerador dos testes 2, 3 e 4, por exemplo, apresentam teores de 4,7 %, 5,6 % e 6,1 % de oxigênio respectivamente.

Tabela 3: Análise elementar dos negros de fumo produzidos nos testes com nitrogênio.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
NFN2_2_REF	88	0,95	1,6
NFN2_3_REF*	90	2	1
NFN2_4_REF	88	1,7	1,4
NFN2_3_FILT	90	2	1
NFN2_4_FILT	87	2,1	0,7

_				
	Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
	NFAr10	94	2,8	2,8
	NFAr11	91	3,9	4,3
	NFAr18	95	2,6	2
	NFAr21	95	0,8	0
	NFAr29	97	1.1	0

Tabela 4: Análise elementar dos negros de fumo produzidos nos testes com argônio.

Os teores de hidrogênio das mesmas são de fundamental importância nas medidas de RMN por meio da técnica de CP/MAS, pois, como visto, nesta técnica a magnetização dos núcleos de ¹³C é aumentada a partir da magnetização dos núcleos de ¹H. Assim, quanto maior o teor de hidrogênio na amostra, mais intenso deverá ser o sinal de RMN de ¹³C obtido por CP/MAS, o que será verificado na comparação dos respectivos espectros de RMN [33].

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras de 27 a 29 são imagens obtidas por MEV das amostras de negro de fumo coletadas no reator do teste Ar29 com ampliação de 20.000, 30.000 e 200.000 vezes respectivamente. As mesmas mostram uma estrutura superficial de glóbulos aglomerados característica do negro de fumo, com diâmetros na ordem de 100 nm [34]. Estes resultados são consistentes com os obtidos para as amostras coletadas nos outros testes [19,20,31].

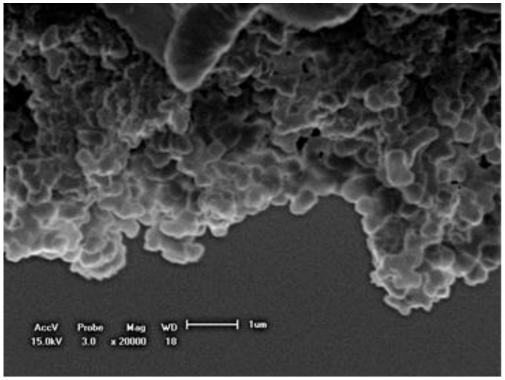


Figura 27: Microestrutura superficial obtida por MEV do negro de fumo coletado no reator do testes Ar29 com ampliação de 20.000 vezes tendo uma escala na ordem de 1μm.

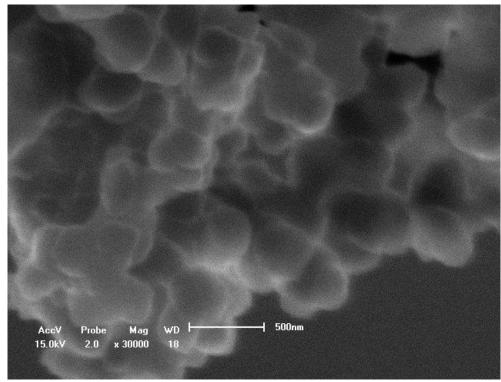


Figura 28: Microestrutura superficial obtida por MEV do negro de fumo coletado no reator do teste Ar29 com ampliação de 30.000 vezes tendo uma escala na ordem de 500 nm.

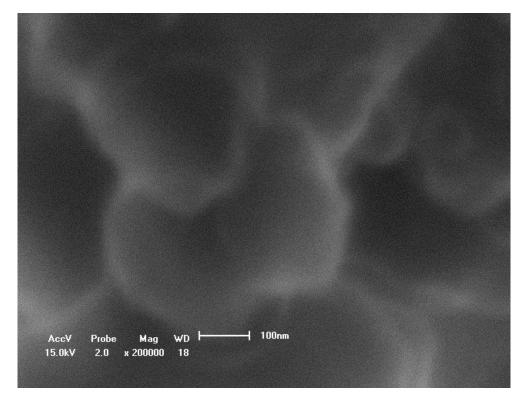


Figura 29: Microestrutura superficial obtida por MEV do negro de fumo coletado no reator do testes Ar29 com ampliação de 200.000 vezes tendo uma escala na ordem de 100 nm.

A Figura 30 retirada de [31], por sua vez, obtida por microscopia eletrônica de transmissão

(MET) apresenta a microestrutura interna de aglomerados globulares com diâmetros na ordem de dezenas de nanômetros, o que não foi observado nas imagens com MEV por falta de resolução do equipamento. Nessa figura podemos observar a microtextura do negro de fumo apresentada na Figura 18, na qual pequenos planos de átomos de carbono vão se organizando até formar uma estrutura globular [19,20]. Vemos que neste teste são formadas esferas de diâmetros característicos entre dezenas e centenas de nanômetros. Essa variação no tamanho das esferas será discutida posteriormente quando imagens de MEV de amostras de quatro regiões do testes Ar21 serão apresentadas e comparadas em uma próxima seção destinada à comparação entre amostras de um mesmo teste. As outras amostras obtidas com plasma de nitrogênio e de argônio têm sua microestrutura analisada nos trabalhos de Zucolloto e Coutinho [19,20] respectivamente e os resultados conferem com os apresentados até o momento.

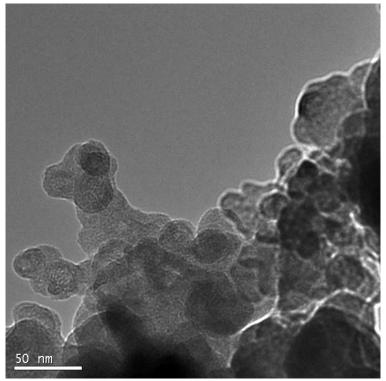


Figura 30: Microestrutura interna das amostras de negro de fumo coletadas do reator no testes Ar29 com escala na ordem de 50 nm e obtido por Souza [31].

4.1.4 RMN de ¹³C no estado sólido.

Nas Figura 31 e 32 são apresentados os espectros de RMN obtidos pela técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (CP/MAS) para amostras produzidas com plasma de nitrogênio e argônio respectivamente. Com esses espectros pode-se comparar as intensidades dos sinais obtidos por CP para as diferentes amostras com os teores de hidrogênio presentes nas mesmas. Pode-se perceber que, em geral, quanto maior o teor de

hidrogênio mais intenso é o sinal de RMN obtido via polarização cruzada. É importante salientar que para comparar a intensidade dos sinais os espectros apresentados nessas figuras foram normalizados pelo número de transientes (número de aquisições dos FIDs), pois os mesmos foram obtidos com acumulação de diferentes números de transientes de acordo com a disponibilidade de tempo do equipamento e a necessidade de uma melhor relação sinal/ruído. Dessa forma, analisando a Figura 31 temos que os espectros obtidos para as amostras NFN2_2_REF e NFN2_4_REF apresentam uma melhor relação sinal/ruído, pois foram obtidos com 32800 e 17200 transientes, respectivamente. Por outro lado os espectros obtidos para as amostras NFN2 3 REF, NFN2 3 FILT e NFN2 4 FILT apresentam uma menor relação sinal/ruído, correspondendo a 10700, 12000 e 12700 transientes, respectivamente. Um comportamento similar pode ser observado na Figura 32, onde as amostras NFAr21 e NFAr29 com os menores teores de hidrogênio precisaram de um maior número de aquisições, 29700 e 32600 transientes respectivamente, enquanto as amostras com maiores teores de hidrogênio (NFAr10, NFAr11 e NFAr18) precisaram de uma quantidade bem menor de aquisições (13400, 1900 e 1078, respectivamente) sendo o número de aquisições utilizado para a amostra NFAr10 bem acima do necessário.

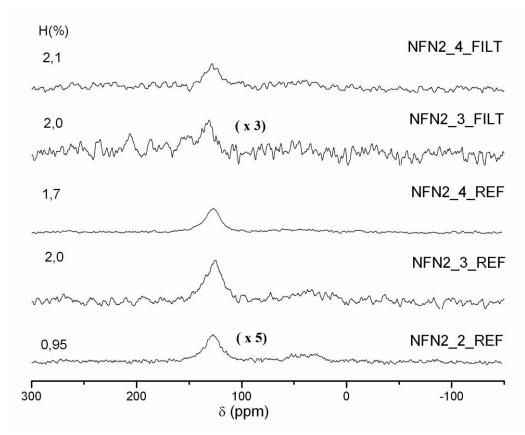


Figura 31: Espectros de RMN CP/MAS de ¹³C obtidos para as amostras obtidas com plasma de nitrogênio e coletadas no refrigerador e no filtro com indicação do teor de hidrogênio para cada amostra.

Com relação ao deslocamento químico dos picos observados em tais espectros, observamos que todos os espectros apresentam linhas largas com máximos que variam entre 125 e 127 ppm o que corresponde a átomos de carbono em planos aromáticos, ligados a outros átomos de carbono ou de hidrogênio. Também é observado em quase todos os espectros a presença de um sinal entre 20 e 50 ppm correspondente a átomos de carbono em cadeias alifáticas [32]. É importante observar que estes grupos alifáticos são preferencialmente observados em espectros obtidos por CP, pois normalmente são os grupos que contém átomos de carbono mais próximos a átomos de hidrogênio.

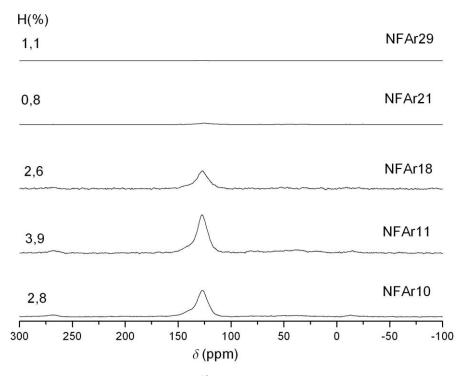


Figura 32: Espectros de RMN CP/MAS de ¹³C obtidos para as amostras produzidas com plasma de argônio e coletadas do reator, com exceção do NFAr11 que foi coletada no condensador, com indicação do teor de hidrogênio para cada amostra.

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam separadamente os espectros de RMN de ¹³C das amostras de negros de fumo dos testes 2, 3 e 4 com nitrogênio coletadas no refrigerador. Nesses espectro a presença do sinal alifático discutido anteriormente pode ser observada de forma mais clara. Foi observado o sinal alifático mais intenso e associado a átomos de carbono em grupo -(CH₂)- para a amostra NFN2_2_REF enquanto que para as amostras NFN2_3_REF e NFN2_4_REF o sinal se distribui para carbonos nos grupos -CH₃, com deslocamento químico abaixo de 20 ppm, e nos grupos -OCH₃, com deslocamento químico acima de 50 ppm [32]. Nas Figuras 36 a 40 são apresentados os espectros de RMN das amostras obtidas nos testes com argônio. Os resultados observados nesses espectros concordam com os resultados

discutidos até o momento, sendo as amostras compostas majoritariamente de átomos de carbonos em ligações aromáticas e com a presença de grupos alifáticos em menor quantidade. A melhor relação sinal/ruído dos espectros correspondentes as amostras NFAr10 e NFAr11 permitem uma melhor distinção entre diferentes carbonos alifáticos. Também pode ser observada a presença das bandas laterais já discutidas e indicadas por asteriscos. Por meio do cálculo das áreas dos picos presentes nos espectros podemos ter uma relação percentual do número de carbonos aromáticos e alifáticos presentes em cada amostra, resultado apresentado na Tabela 5.

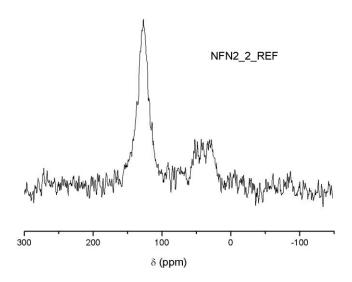


Figura 33: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no refrigerador do segundo teste com plasma de nitrogênio.

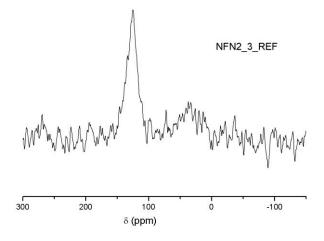


Figura 34: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no refrigerador do terceiro teste com nitrogênio.

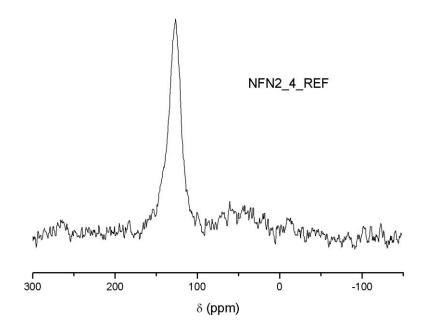


Figura 35: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no refrigerador do quarto teste com plasma de nitrogênio.

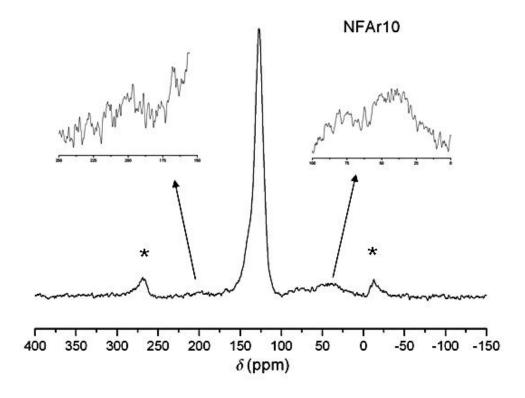


Figura 36: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no reator do décimo teste com plasma de argônio. É feita uma ampliação no espectro nas faixas de 0 a100 ppm a direita e de 150 a 250 ppm a esquerda. Os asteriscos indicam a presença das bandas laterais.

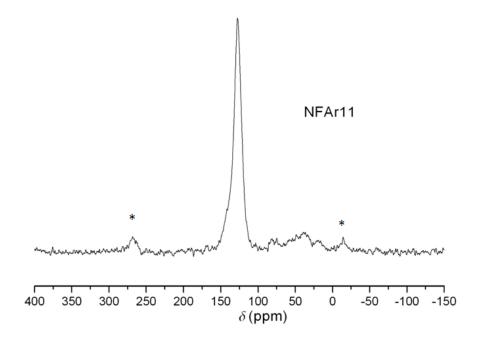


Figura 37: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no condensador do décimo primeiro teste com plasma de argônio. Os asteriscos indicam a presença das bandas laterais.

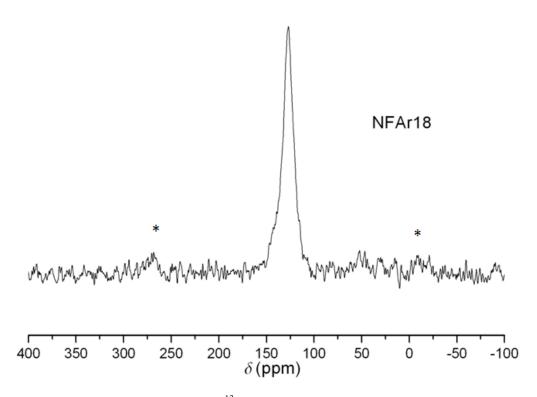


Figura 38: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no reator do décimo oitavo teste com plasma de argônio. Os asteriscos indicam a presença das bandas laterais.

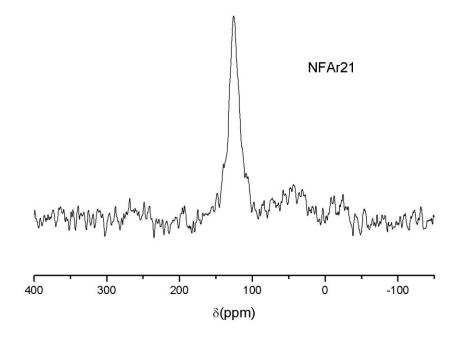


Figura 39: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no reator do vigésimo primeiro teste com plasma de argônio. Os asteriscos indicam a presença das bandas laterais.

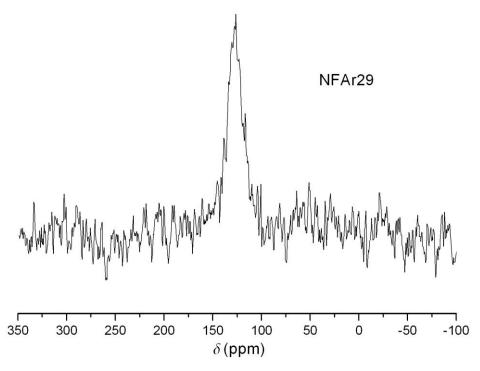


Figura 40: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C do negro de fumo coletado no reator do vigésimo nono teste com plasma de argônio.

Tabela 5. Relação percentual das intensidades das bandas associadas a grupos aromáticos e alifáticos nos espectros de RMN de ¹³C.

Amostra	Banda associada aos grupos			
Alliostra	Aromáticos (%)	Alifáticos (%)		
NFN2_2_REF	75	25		
NFN2_3_REF	67	33		
NFN2_4_REF	89	11		
NFAr10	92	9		
NFAr11	84	16		
NFAr18	93	7		

Da tabela citada, vemos que a amostra NFAr29 não apresenta percentual alifático, isso porque o espectro obtido para essa amostra não apresenta uma relação sinal/ruído suficiente para permitir a observação de tais sinais. Ou seja, se há algum teor de carbono alifático nesse material ele está abaixo da sensibilidade da técnica, nas condições em que os espectros foram registrados. Já o espectro da amostra NFAr10 na Figura 36 apresenta uma relação sinal ruído suficiente para que sejam observados sinais de carbonos entre 160 a 200 ppm associados a carbonos assinalados com # presentes nos grupos C-(C#=O)-OH e C-(C#=O)-C,H correspondendo a 0,6 % e 0,2 % de intensidade relativa nesse espectro. O espectro da amostra NFAr11 na Figura 37 também apresenta uma relação sinal/ruído suficiente para que seja calculado o percentual de diferentes grupos alifáticos no espectro, sendo 2,3 % associados a carbonos nos grupo -CH₃ com deslocamento químico de 0-23 ppm, 10,4 % associados aos grupos -(CH₂)- e -OCH₃ com deslocamento químico de 23-60 ppm e 2,9 % aos grupos - COC- com deslocamento químico de 70-95 ppm [32].

Vemos pela comparação dos espectros de RMN de ¹³C CP/MAS obtidos para as amostras produzidas nos diversos testes que as mesmas possuem uma natureza predominantemente aromática, como é apresentado na Tabela 5, com grupos alifáticos que devem se localizar provavelmente nas bordas de planos aromáticos orientados de forma aleatória compondo a estrutura turbostrática dos negros de fumo [35]. Uma comparação dos teores de hidrogênio apresentados nas Tabelas 3 e 4 com as porcentagens apresentadas na Tabela 5 para as bandas alifáticas permite observar que os maiores percentuais alifáticos estão associados a amostras com menores teores de hidrogênio.

4.2 Amostras coletadas em um mesmo teste.

4.2.1 Difração de raio-X

Na Figura 41 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras coletadas em

quatro diferentes regiões do aparato utilizado no teste Ar21 (ver Figura 22). Esses difratogramas mostram que amostras coletadas no anodo e no reator possuem uma melhor organização estrutural, com planos do tipo grafeno maiores, distância interplanar menor (associada ao pico de difração detectado em torno de $2\theta = 26^{\circ}$) e maior número médio de planos arranjados em cada cristalito. Já as amostras coletadas no condensador apresentam linhas mais largas em torno de 25,5°, com perfil típico da estrutura turbostrática dos negros de fumo [19,20]. Essa melhor organização dos planos aromáticos é possivelmente consequência do fato de que o material sólido produzido na quebra do GNV que permaneceu no anodo esteve durante todo o tempo do teste em uma temperatura mais alta que o material que foi levado pelo gás para o condensador, o que levou a uma melhor organização estrutural. A linha em 25,5º para a amostra coletada no reator apresenta menor intensidade e maior largura em comparação com a amostra coletada no anodo; esse resultado é possivelmente decorrente do fato de no reator se depositarem tanto o material mais leve e desorganizado que quase não permaneceu em meio ao plasma como também partículas que permaneceram um certo tempo em meio ao plasma. Já no condensador houve apenas o depósito de partículas mais leves arrastadas pelo fluxo de gás, as quais foram arrastadas durante ou imediatamente após a sua formação, não permanecendo em altas temperaturas durante longo tempo, o que acarreta seu menor grau de organização estrutural.

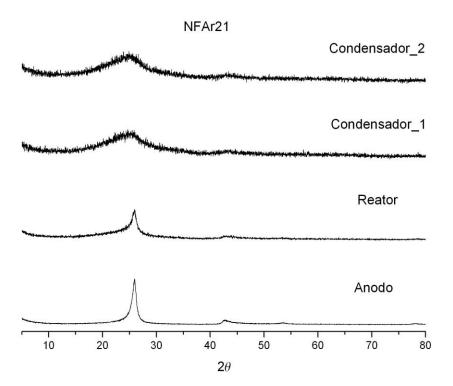


Figura 41: Difratogramas de raios-X das amostras coletadas em diferentes regiões do aparato utilizado no teste Ar21.

4.4.2 Análise elementar

Na Tabela 6 são mostrados os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes nas amostras do teste Ar21. Este resultado mostra que o material colhido do anodo não possui teores mensuráveis de hidrogênio e nitrogênio. A presença de maiores teores de H nas amostras coletadas no condensador em comparação com as coletadas no reator e no anodo confirma a idéia de que partículas levadas até o condensador são mais leves enquanto que no anodo ficaram apenas as partículas mais pesadas, com maior teor de carbono. Uma comparação com os dados de DRX mostra que as amostras mais ordenadas (anodo e reator) apresentam menores teores de hidrogênio, concordando com o fato de que compostos aromáticos possuem menor relação hidrogênio/carbono que compostos alifáticos [14].

Tabela 6: Análise elementar das amostras coletadas em diferentes regiões do aparato utilizado no teste Ar21.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Anodo	94	0	0
Reator	95	0,8	0
Condensador_1	93	1,3	0
Condensador_2	90	1	0

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 42 apresenta as imagens de MEV que mostram a microestrutura das amostras coletadas no teste Ar21 nas quatro regiões já citadas. Como pode ser observado a amostra coletada do anodo apresenta agrupamentos esferoidais com diâmetros da ordem de 2 μm e a amostra coletada no reator apresenta esferas com diâmetros da ordem de 0,5 μm. Já as amostras coletadas no condensador apresentam as pequenas esferas com diâmetros da ordem de nanômetros, como apresentado anteriormente nas Figuras de 27 a 30. Dessa forma, vemos que o tempo de permanência do material sólido na região de alta temperatura do plasma (região do anodo) levou à junção das pequenas partículas de negro de fumo formando esferas com dimensões da ordem de micrometros. Vale ressaltar que no reator, além de partículas com diâmetro em torno de 0,5 μm, também foram encontradas partículas com dimensões da ordem de nanômetros, Figura 43, de forma similar ao observado nas amostras coletadas no condensador, confirmando a conclusão obtida da análise dos difratogramas de raios-X de que no reator há o depósito de partículas menores e mais leves arrastadas pelo gás e de partículas maiores que permaneceram certo tempo em regiões de alta temperatura.

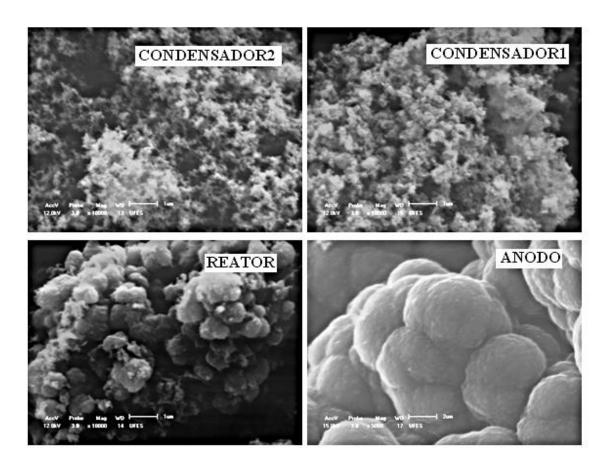


Figura 42: Imagens de MEV registradas para as amostras coletadas em diferentes regiões do aparato utilizado no teste Ar21. Ampliação de 5.000 vezes para a amostra coletada no anodo e de 10.000 vezes para as demais amostras.

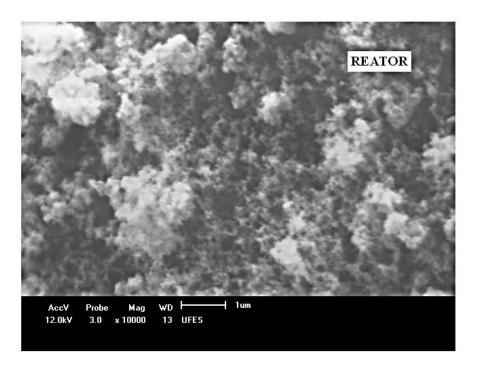


Figura 43: Imagem de MEV registrada para a amostra coletada no reator no teste Ar21. Ampliação de 10.000 vezes.

4.2.3 RMN de ¹³C

Na Figura 44 é apresentado o espectro de ¹³C (CP/MAS) das amostras coletadas no teste Ar21. Esses espectros não estão normalizados pelo número de transientes e por isso a escala vertical é tal que maximiza a visualização do sinal. Esta figura é importante para se observar que a amostra produzida no anodo não possui sinal de CP devido à ausência de hidrogênio.

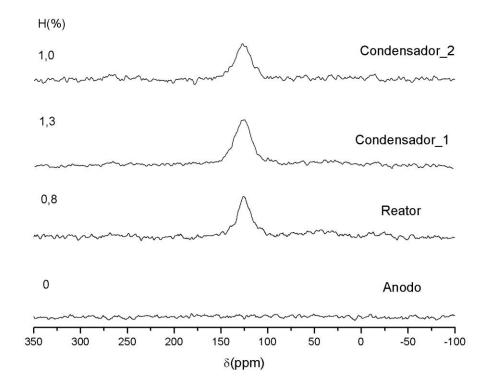


Figura 44: Espectro de RMN CP/MAS de ¹³C das amostras coletadas em diferentes regiões do aparato utilizado no teste Ar21. Em cada espectro é apresentado o teor de hidrogênio da amostra.

A Figura 45 apresenta os espectros de RMN de ¹³C SPE/MAS registrados das amostras do teste Ar21. O pico observado em torno de 106 ppm para a amostra coletada no anodo é mais largo que os picos observados nos espectros correspondentes às amostras coletadas no condensador_1 e no reator, os quais estão centrados em 126 e 129 ppm, respectivamente. A amostra coletada no condensador_2 atipicamente apresenta um espectro também mais largo que as duas ultimas, com máximo em 114 ppm. Contudo o alargamento associado à amostra do anodo é bem mais pronunciado, assim como também sua redução no deslocamento químico, comportamento este típico de amostras de materiais carbonosos com maior grau de organização estrutural [36]. Para efeito de comparação, um resultado

semelhante pode ser observado no espectro de RMN de ¹³C SPE/MAS registrado para uma amostra de grafite, apresentado na Figura 46.

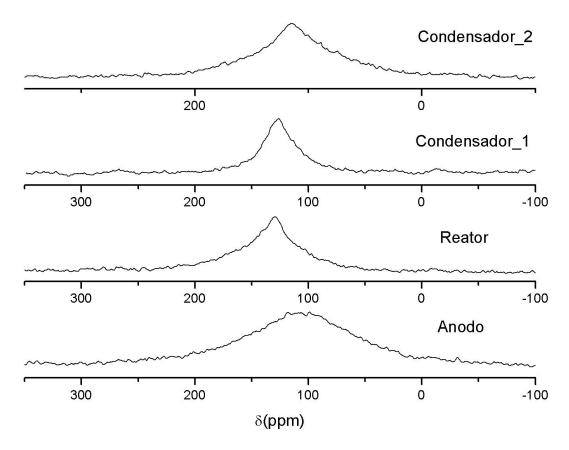


Figura 45: Espectro de RMN de ¹³C SPE/MAS das amostras coletadas em diferentes regiões do aparato utilizado no teste Ar21.

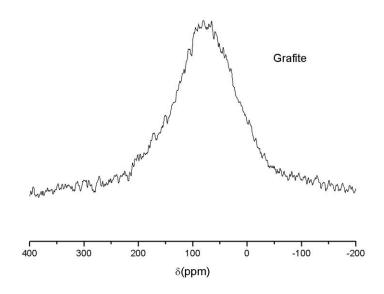


Figura 46: Espectro de RMN de ¹³C SPE/MAS obtidos para uma amostra de grafite.

Por fim, na Figura 47 é apresentado o espectro de RMN de ¹³C de uma amostra comercial de "fuligem de fulereno" ("*fullerene soot*"). Trata-se de um material heterogêneo, composto por misturas de fulerenos e negros de fumo, a partir do qual podem ser obtidas amostras purificadas de fulerenos por métodos de extração [37]. O pico razoavelmente estreito observado em 144 ppm é característico do fulereno C₆₀ [38], enquanto que o material carbonoso desordenado misturado às moléculas de fulerenos é responsável pelo sinal mais largo em torno de 130 ppm. Como pode ser visto na Figura 44 nenhuma das amostras coletadas no teste Ar21 apresentou evidências nos seus espectros de RMN da presença de fulereno nas mesmas. O mesmo resultado vale para as amostras estudadas nos outros testes, também não sendo observados sinais associados a essa forma de carbono.

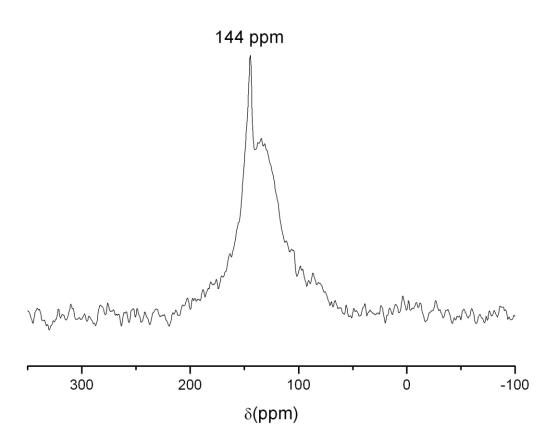


Figura 47: Espectro de RMN de ¹³C SPE/MAS obtido para uma amostra de fuligem de fulereno.

5. CONCLUSÕES

A espectroscopia de RMN de alta resolução do estado sólido, ferramenta principal discutida e utilizada neste trabalho, juntamente com as técnicas de difração de raios-X, análise elementar e microscopia eletrônica, mostrou-se promissora no estudo de materiais carbonosos sólidos por meio de análises de RMN de ¹³C realizadas pelas sequências de CP e SPE.

Com a técnica de polarização cruzada foi possível verificar a ocorrência de átomos de carbono nas amostras em diferentes ambientes químicos, formando grupos aromáticos e alifáticos, sendo predominante nas amostras carbonos em grupos aromáticos. Por meio da integração dos sinais, a maior intensidade relativa associada aos picos de carbono alifático foi de 33%, enquanto para algumas amostras não é observado a presença de grupos alifáticos. Os espectros de RMN obtidos por CP quando confrontados com os teores de hidrogênio obtidos por análise elementar apresentaram maior intensidade nos picos para as amostras com maior teor de hidrogênio, o que concorda com a técnica de polarização cruzada já que a mesma é baseada na transferência de magnetização dos núcleos de hidrogênio para os núcleos de ¹³C. Uma comparação dos espectros de RMN obtidos por CP para amostras coletadas nos diferentes processos de pirólise mostrou pequenas variações entre os espectros de RMN, sendo que todos os espectros apresentaram um pico intenso referente aos grupos aromáticos enquanto o sinal alifático apresentou-se com menos intensidade.

Com as medidas de DRX verificou-se uma estrutura mais organizada para as amostras coletadas do anodo, enquanto que para as amostras coletadas no refrigerador e condensador verificou-se uma estrutura desorganizada do tipo turbostrática, característica dos negros de fumo. Ambos resultados foram confirmados com os espectros de RMN obtidos por SPE. O espectro de SPE para a amostra coletada do anodo apresentou uma linha larga com máximo em 100 ppm enquanto os espectros obtidos para as amostras do refrigerador e condensador apresentaram uma linha um pouco mais fina com máximo em 125 ppm. Ao se comparar estes espectros com o do grafite, que apresenta uma pico com máximo em torno de 90 ppm, ainda mais largo que os sinais das amostras estudadas, observa-se que as amostras do anodo tem espectros de ressonância mais parecidos com o do grafite que as outras, pois conforme visto na técnica DRX estas apresentam um maior grau de organização dos planos aromáticos. Este maior grau de organização nestas amostras pode ser consequência de terem permanecido em uma região de alta temperatura durante todo o processo de pirólise, enquanto as amostras coletadas no refrigerador e condensador foram levadas pelo fluxo de gás, não sendo mantidas na região de alta temperatura. Com as imagens obtidas por microscopia eletrônica percebeu-

se que as amostras do condensador e do refrigerador apresentaram uma microestrutura esferoidal com esferas de dimensões da ordem de dezenas a centenas de nanômetros enquanto o material que se manteve no anodo formou esferas com dimensões da ordem de micrometros.

A análise de uma amostra comercial de fuligem de fulereno mostrou que estes carbonos apresentam no espectro de RMN obtido por SPE um pico razoavelmente estreito com deslocamento químico em 144 ppm característico do fulereno C₆₀. Este sinal não foi observado nos espectros das amostras de negro de fumo analisadas.

Por fim, ao se comparar os espectros de RMN apresentados neste trabalho obtidos por CP e SPE, percebe-se que os espectros obtidos por CP são mais estreitos e permitem a observação de carbonos em grupos alifáticos o que não se percebe nos espectros de SPE devido à largura dos mesmos, além do fato da técnica de CP privilegiar carbonos em grupos alifáticos. Todavia é importante a realização de medidas de RMN por meio da sequência de pulso simples, pois a mesma recebe contribuição de todos os núcleos de ¹³C presentes na amostra enquanto na técnica de CP somente os núcleos de ¹³C que estão próximos a átomos de hidrogênio contribuem para o sinal de RMN. Assim, para futuros trabalhos poderão ser feitas análises de RMN destas amostras por meio de outras sequências capazes de gerar espectros com linhas mais estreitas recebendo sinal de todos os núcleos de ¹³C. Tais técnicas já são utilizadas no Laboratório de RMN de alto campo da UFES, como ecos de spin e *onpuldepth* e mostram-se capazes de produzir espectros de RMN com linhas mais estreitas, sendo necessário inicialmente aprofundar o conhecimento sobre as mesmas, o que não foi feito neste trabalho, pois o mesmo limitou-se ao estudo e à aplicação das sequências de pulso simples de 90° e polarização cruzada.

Os resultados obtidos neste trabalho foram apresentados na conferência internacional Carbon 2012 realizada na Polônia. Segue em anexo a capa do livro de abstracts e o resumo publicado.

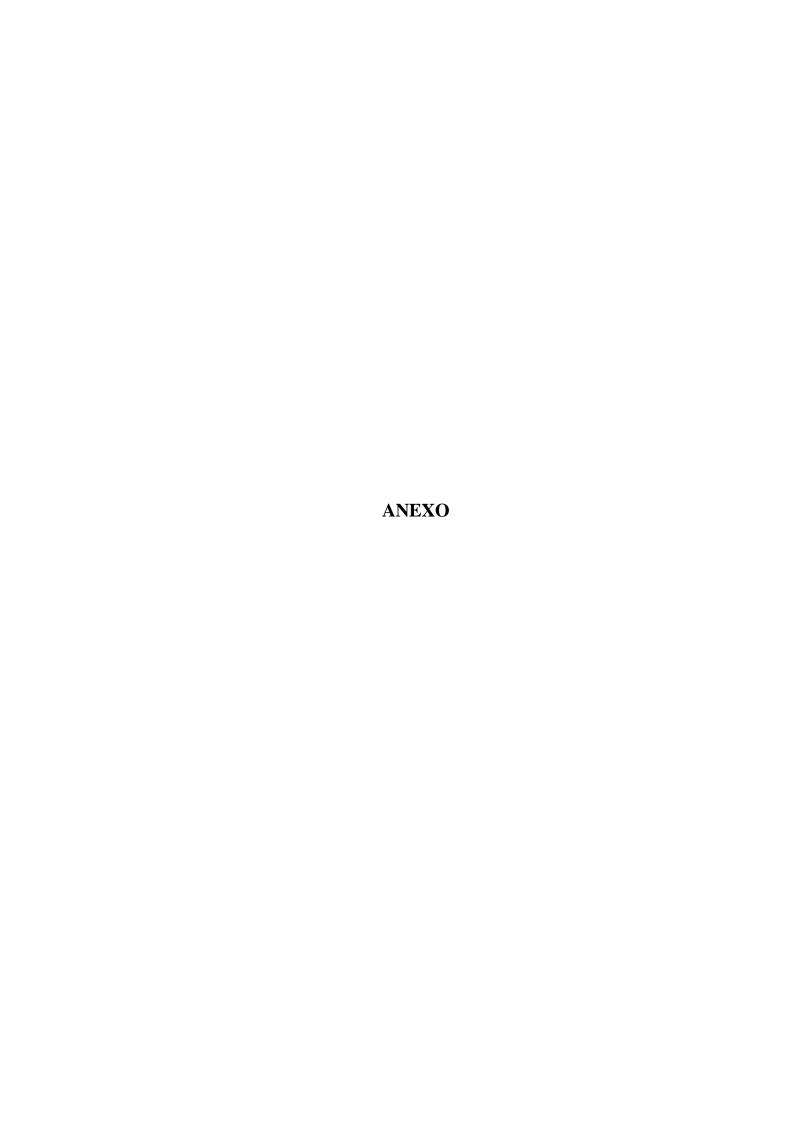
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. GERLACH, W.; STERN, O. Das magnetische Moment des Silberatoms. *Zeitschrift für Physik*, v. 9, p.353–355, 1922.
- 2. TIPLER, Paul A.; LLEWELLYN, Ralph A. **Fisica Moderna**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 3. EISBERG, R.; RESNICK, R. Quantum Physics. 2. ed. New York: Wiley, 1985.
- 4. PAULING, L.; GOUDSMIT, S. **The Structure of Line Spectra**. New York: McGraw-Hill, 1930.
- 5. JAMMER, M. The conceptual development of quantum mechanics. New York: McGraw-Hill, 1966.
- 6. DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*. 4. ed. New Yourk: Oxford Science Publications, 1930.
- 7. KRANE, K. S. **Introductory nuclear physics**. New York: Wiley, 1988.
- 8. ENGE, H. A. Introduction to nuclear phusics. New York: Addson-Wesley, 1966.
- 9. FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J. Fundamentos e aplicações da Ressonância Magnética Nuclear. Os núcleos atômicos e a RMN. AUREMN, 1999.
- 10. FREITAS, J. C. C. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos e aplicações em Biotecnologia e áreas afins. 2012. Disponível em: http://www.cce.ufes.br/jair/web/NMR_Fund_Appl_Biotec.pdf Acesso em: 25/04/2013.
- 11. RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; KRANE, K. S. Física 1. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 12. BONAGAMBA, Tito J.; ZUCCHI, M. R. Laboratório de Ensino do IFSC USP. Prática: Ressonância Magnética Nuclear. 2012. Disponível em: http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/BancoApostilasImagens/ApRMN/apRMN.pdf Acesso em: 25/04/2013.
- 13. HONORATO, H. A. **Estudo da aplicação de RMN de ¹H em baixo campo na análise de óleos pesados.** 2009. Monografia. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2009.

- 14. FREITAS, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos a partir da decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. 2000. 173f. Tese Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Rio de Janeiro.
- 15. GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C.; Ressonância Magnética Nuclear Fundamentos, Métodos e Aplicações. Fundação Calouste Gulbenkian: Coimbra, 1987
- 16. ARNOLD, J.T.; DHARMATTI, S.S.; PACKARD, M.E. Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds. **J. Chem. Phys.** v. 19, p.507, 1951.
- 17. HONORATO, H. A. Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2012.
- 18. Duer, M. J. Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy. Oxford, U.K.: Backwell, 2004.
- 19. ZUCOLOTTO, C. G. Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural utilizando uma tocha de plasma. 2006. 85f. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.
- 20. COUTINHO, A. C. **Pirólise do gás natural utilizando uma tocho de plasma de arco não transfereido com argônio como gás de trabalho.** 2007. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.
- 21. HEIDENREICH, R. D.; HESS, W. M.; BAN, L.L. A test object and criteria for high resolution electron microscopy. **J. Appl. Cryst.**, v.1, p.1-19, 1968.
- 22. LABANCA, A. R. C. **Desenvolvimento de um reator de pirólise a plasma para a decomposição do metano em hidrogênio e carbono sólido.**2007. 105f. Tese Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- 23. MANIWA, I. et al. Comparative NMR study of new carbon forms. **Carbon**, v. 34, n. 10, p. 1287-1291, 1996.

- 24. GOZE-BAC, C. et al. Magnetic interactions in carbon nanostructures. **Carbon,** v. 40, p. 18258-1842, 2002.
- 25. CRESTANI, M. G. et al. The catalytic reduction of carbon dioxide to carbon onion particles by platinum catalysts. **Carbon**, v. 43, p. 2618-2641, 2005.
- 26. PANICH, A. M. Solid state nuclear magnetic resonance study of nanocarbons. **Diamond** e Related Materials, v. 16, p. 2044-2049, 2007.
- 27. KIM, I. et al. Communications: Nanomagnetic shielding: High-Resolution NMR in carbon allotropes. **The Journal of Chemical Physics,** v. 132, 2010.
- 28. YANNONI, C. S. et al. 13 C of the C₆₀ cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 1, 1991.
- 29. BRYCE, D. L. et al. Practical aspects of modern routine solid-state multinuclear magnetic resonance spectroscopy: one-dimensional experiments. **Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**, Canadian, v. 46, p. 46-82, 2001.
- 30. SLICHTER, C. P.; Principles of Magnetic Resonance. Springer: Berlim, 1996.
- 31. SOUZA, J. A.; FILHO, E. N. Estudo do negro de fumo produzido por um plasma de argônio com gás natural veicular. Relatório final de iniciação científica 2010/2011. Programa Institucional de Iniciação Científica. UFES.
- 32. FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Solid-state NMR methods applied to the study of carbon materials. **Chemistry and Physics of Carbon**. New York: Taylor e Francis Group, v. 31, p.85-169, 2013.
- 33. BERNS, Anne El.; CONTE, Pellegrino. Effect of ramp size and sample spining speed on CPMAS ¹³C NMR spectra of soil organic matter. **Organic Geochemistry**. v. 42, p. 926-935, 2011.
- 34. DONNET, J. B.; VOET, A.. Carbon black: physics, chemistry and elastomer reinforcement. New York: Marcel Dekker, 1976.
- 35. DONNET, J. B.; CUSTODERO, E. Ordered structure observed by scanning tunneling microscopy at atomic scale on carbon Black surface. **Carbon**: v. 30, p.813-817, 1992.

- 36. FREITAS, J. C. C.; EMMERICH, F. G., CERNICCHIARO, G. R. C.; SAMPAIO, L. C.; BONAGAMBA, T. J. Magnetic susceptibility effects on ¹³C MAS NMR spectra of carbon materials and graphite. **Solid State Nucl. Magn. Reson**.: v. 20, p.61-73, 2001.
- 37. WEIZHONG, Z.; DONALD, E.; MISER, W.; GEOFFREY, C.; HAJALIGOL, Mohammad R. Characterization of combustion fullerene soot, C₆₀, and mixed fullerene. **Carbon**: v. 42, p.1463-1471, 2004.
- 38. YANNONI, C. S.; JOHNSON, R. D., MEIJER, G..; BETHUNE, D. S.; SALEM, J. R.. ¹³C NMR study of the C₆₀ cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy. **J. Phys. Chem.**: v. 95, p.9-10, 1991.



The Annual World Conference on Carbon June 17-22, 2012 Krakow, Poland

Program and Abstracts



Polish Carbon Society

7.2 Resumo publicado na conferência internacional Carbon 2012.

SOLID-STATE NMR STUDY OF CARBON BLACKS OBTAINED BY PLASMA PYROLYSIS OF NATURAL GAS

Jair C. C. Freitas , Daniel F. Cipriano, Carlos G. Zucolloto, Alfredo G. Cunha and Francisco G. Emmerich

Laboratory of Carbon and Ceramic Materials, Department of Physics, Federal University of Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Vitória, 29075-910, Brazil.

Introduction

Plasma pyrolysis of natural gas is a promising way of producing high-purity carbon blacks without generation of environmentally harmful products. Upon plasma pyrolysis, methane decomposes to produce hydrogen and a solid, carbonrich residue commonly designed as "plasma black" [1,2]. In this work, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) was employed to analyze the physical and chemical properties of plasma blacks produced by thermal cracking of natural gas using different types of plasma reactors.

Solid-state ¹³C NMR is a technique with large application

to studies of carbon materials of diverse types, including peat, humic substances, coal, coke and chars, among others [3]. In the studies of carbon materials by solid state NMR spectroscopy, the most common experimental approach is the use of cross polarization (CP), in order to enhance the polarization of rare 13C nuclei through their interaction with abundant protons. Further, with CP it is possible to overcome the problem of long relaxation times of ¹³C nuclei, since in this case only the faster spin-lattice relaxation of protons is involved. However, as the efficiency of CP depends on the magnitude of ¹H-¹³C dipolar coupling, there are many cases where acquisition of CP spectra faces problems related to differences in the rate of transfer of polarization from protons to chemically distinct 13C nuclei. Thus, it is sometimes preferable to perform the more time-consuming but more quantitatively reliable experiment of direct polarization of ¹³C nuclei, also named a single pulse excitation (SPE) experiment. In general, a larger portion of carbon atoms are observed in the 13C NMR spectra obtained with SPE in comparison with the CP case [3].

A common problem in the ¹³C NMR analysis of many important types of carbon materials is hydrogen deficiency, or even the complete lack of hydrogen. Contrary to the case of common organic materials, materials lacking hydrogen cannot be quantitatively analyzed using CP experiments. The question then arises whether or not it is possible to employ ¹³C NMR methods to obtain information of practical interest about materials as important as carbon blacks, carbon nanoforms, synthetic diamonds, graphene and amorphous carbon films. In spite of the mentioned limitations, many advances have been made in the last decades in the study of such H-deficient carbon materials, especially by using SPE experiments [3].

In SPE- or CP-derived spectra, contributions due to aromatic and aliphatic groups are readily separated based on the ¹³C isotropic chemical shifts, which fall typically between 0 and 90 ppm for aliphatic and in the range 110-160 ppm for aromatic groups [3]. These features are illustrated here in the comparative analysis of plasma blacks by solid-state ¹³C NMR using both CP and SPE approaches.

Experimental

The plasma blacks studied in this work were produced as byproducts of the plasma pyrolysis of natural gas (NG). In a typical configuration with a double-chamber reactor (shown in Fig. 1), N2 was injected as plasma working gas in the first chamber and NG was injected in the second chamber, inside the arc column. The double-chamber plasma torches were composed of a tungsten cathode and a copper step nozzle as the anode. Other plasma gases (e.g., Ar or H2) were also used in different configurations. The solid residue was collected at different points throughout the reactor. These products were first characterized by thermogravimetry, elemental analysis, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). 13C solid-state NMR spectra were recorded at room temperature at 100.5 MHz (magnetic field of 9.4 T), using ¹H → ¹³C CP or SPE experiments. The plasma black powders were mixed with kaolin to avoid problems related to RF penetration in the material (skin depth effect). Next, the samples were packed into 4 mm diameter rotors for carrying out magic angle spinning (MAS) experiments, with a spinning rate of 14 kHz. In CP experiments, the duration of the ¹H π/2 pulse was 3.6 µs, the contact time was 500 µs and the recycle delay was 5.0 s. In SPE experiments, the duration of the 13C $\pi/2$ pulse was 3.3 µs and the recycle delay was 15.0 s. All spectra were achieved by Fourier transform of the free induction decays and the chemical shifts were referenced to tetramethylsilane (TMS), using hexamethylbenzene (HMB) as secondary reference.

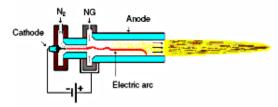


Fig. 1 Illustration of the plasma apparatus used for thermal cracking of natural gas (NG), composed of a double-chamber reactor with N_2 as the working gas.

Results and Discussion

TG and elemental analysis results showed the plasma blacks were primarily composed by carbon, with small amounts of hydrogen (1-2 wt. %) and nitrogen (< 1 wt. %) and reduced ash content (~ 2 wt. %). XRD patterns revealed no crystalline phase, with the detection of only the broad maxima associated with the turbostratic structure typical of disordered carbon materials. SEM images revealed the presence of spherules with varied sizes, typically < 1 μm .

Some typical ¹³C CP/MAS NMR spectra recorded for plasma blacks obtained in N₂ and in Ar plasma reactors are shown in Fig. 2. Two resonance bands are clearly observed in the case of the sample obtained in the N₂ plasma reactor (Fig. 2a), broadly identified as coming from aromatic and aliphatic groups. The presence of nitrogen-containing groups is suggested by the chemical shifts observed in the aliphatic region of the spectrum. In the case of the sample produced using the Ar plasma reactor (Fig. 2b), only an intense aromatic contribution is observed.

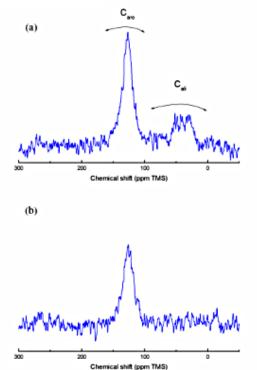


Fig. 2 ¹³C CP/MAS NMR spectra of plasma blacks produced by pyrolysis of natural gas in plasma reactors using (a) N₂ or (b) Ar.

It is worth emphasizing that, in contrast to SPE experiments, spectra recorded with CP do not reveal the whole carbon content in the material. With a quite reduced hydrogen content, only a small fraction of ¹³C nuclei in the plasma blacks are effectively cross-polarized from nearby ¹H nuclei. Thus, this kind of spectrum is representative only of regions of the material close to hydrogen-containing groups [3,4].

On the other hand, SPE spectra contain contributions from essentially all carbon content in the material. Figure 3 shows the 13C SPE/MAS NMR spectra recorded for the same plasma blacks whose CP-derived spectra were shown in Fig. The comparison between SPE and CP spectra shows that a much larger chemical shift range is covered in the SPE case. This is consequence of the fact that in SPE experiments the overall carbon content in the material is observed and not only those 13C nuclei close to protons. On the other hand, the SPEderived spectra are poor in resolution. The resonances are extremely broad, extending roughly from above 300 down to -50 ppm and thus covering the whole range of isotropic chemical shifts expected for ¹³C nuclei [3]. The resonance peaks are found close to 128 ppm, which is a value consistent with the predominantly aromatic character of the material, These lineshapes are similar to the ones found in graphite [5], in carbon materials obtained by the carbonization of organic precursors at high temperatures [5] and also in amorphous carbon films [6].

The large broadening observed in SPE-derived spectra of plasma blacks even when using MAS is attributed to the occurrence of a wide distribution of shifts associated with the locally anisotropic magnetic susceptibility of graphene-like planes [5]. Thus, the extent of this broadening and also the peak position are expected to reveal details about structural aspects of the material. The existence of graphene-like planes arranged in the turbostratic structure within the spherules observed in the SEM images is thus related to the large broadening observed in the ¹³C NMR spectra of the plasma black samples.

Comparing the CP and SPE spectra shown in Figs. 2 and 3, it is clear that the signals due to aliphatic groups are completely hidden within the larger and broader resonances observed by direct polarization of ¹³C nuclei. It is likely that the resonances observed in CP-derived spectra are due to ¹³C nuclei located at or close to the edges of the graphene-like planes. Being near hydrogen-containing groups, these nuclei are effectively cross-polarized and give rise to the relatively narrow resonances observed with CP.

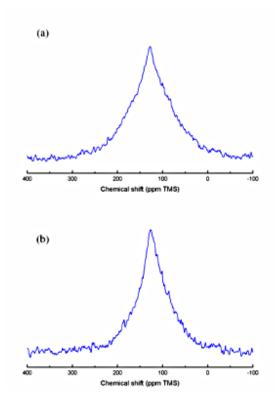


Fig. 3 13 C SPE/MAS NMR spectra of plasma blacks produced by pyrolysis of natural gas in plasma reactors using (a) N_2 or (b) Ar.

A situation similar to this one has been reported in NMR analyses of hydrogenated amorphous carbon films, where the comparison between CP- and SPE-derived spectra has allowed the distinction between sp²- and sp³-like carbon atoms [6,7]. In these materials, the ¹³C CP/MAS NMR spectra are representative of only part of the carbon network, but, given the improved sensitivity of CP experiments compared to SPE ones, it is possible to detect even minor contributions associated with chemical functionalities containing hydrogen. As an example, Pan et al. [6] estimated that the CP/MAS spectrum recorded for the amorphous carbon films in their study represented only 1.5% of the carbon atoms in the material. This spectrum indicated the presence of both sp2and sp3-like contributions coming from carbon atoms located at the edges of the amorphous carbon network. In a related work, Cho et al. [7] used a combination of SPE/MAS and CP/MAS spectra to study amorphous hydrogenated carbon films prepared by sputtering. Whereas SPE/MAS spectra gave information on total contents of sp²- and sp³-like groups, CP/MAS spectra acquired with spectral editing methods allowed the assessment of the chemical changes occurring in films with different hydrogen contents.

The analysis of the ¹³C NMR spectra of the plasma blacks described here allows a similar assessment of contributions from carbon atoms located far within the graphene-like planes or located close to the plane edges. In future work a larger number of plasma black samples obtained using different plasma reactors will be analyzed by solid-state ¹³C NMR, using a combination of CP and SPE experiments. The details of the spectral analysis will then be compared to the structural and chemical data derived from other techniques (as elemental analysis, XRD and SEM), leading to a better understanding of the local characteristics of these materials and their relation to the conditions used in the plasma pyrolysis process.

Conclusions

This work shows how solid-state ¹³C NMR analysis can be useful to distinguish between different types of carbon-containing groups and to allow a selective study of groups spatially close to hydrogen in carbon blacks obtained by plasma pyrolysis of natural gas. Even with little hydrogen content in the plasma blacks, the combination of CP and SPE methods allows the detection of signals coming from carbon atoms close to hydrogen-containing groups at the plane edges and also from carbon atoms located far within the graphene-like planes.

Acknowledgments. CAPES, FAPES, CNPq, FINEP, LabPetro, Petrobras.

References

- Fulcheri L, Schwob Y. From methane to hydrogen, carbon black and water. Int. J. Hydrogen Energy 1995;20:197-202.
 Fincke JR, Anderson RP, Hyde TA, Detering BA. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black. Ind. Eng. Chem. Res. 2002;41:1425-1435.
- [3] Freitas JCC, Cunha AG, Emmerich FG. Solid-state NMR methods applied to the study of carbon materials. In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon, vol. 31, Boca Raton; CRC Press; 2012 (in press).
- [4] Freitas JCC, Bonagamba TJ, Emmerich FG. Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using ¹³C highresolution solid-state NMR. Carbon 2001;39:535-545.
 [5] Freitas JCC, Emmerich FG, Cernicchiaro GRC, Sampaio LC, Bonagamba TJ. Magnetic susceptibility effects on ¹³C MAS NMR spectra of carbon materials and graphite, Solid State Nucl. Magn.
- Reson, 2001;20:61-73.

 [6] Pan H, Pruski M, Gernstein BC, Li F, Lannin JS. Local coordination of carbon atoms in amorphous carbon. Phys. Rev. B 1991;44(13):6741-6745.
- [7] Cho G, Yen BK, Klug CA. Structural characterization of sputtered hydrogenated amorphous carbon films by solid state nuclear magnetic resonance. J. Appl. Phys. 2008;104:013531.