



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química

**ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE PICHES DE PETRÓLEO SUBMETIDOS A
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Antonio Luís dos Santos Lima

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE PICHES DE PETRÓLEO SUBMETIDOS A
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

ANTONIO LUIS DO SANTOS LIMA

**Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Química Orgânica,
Instituto de Química, da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de
Doutor em Ciências.**

Orientador: Angelo da Cunha Pinto

Rio de Janeiro

Agosto/2007

**ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE PICHES DE PETRÓLEO SUBMETIDOS A
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

ANTONIO LUÍS DOS SANTOS LIMA

ORIENTADOR

ANGELO DA CUNHA PINTO

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

APROVADA POR:

PROF.: _____
(PRESIDENTE DA BANCA)

PROF.: _____

PROF.: _____

PROF.: _____

PROF.: _____

PROF.: _____

Rio de Janeiro

Agosto/2007

Lima, Antonio Luis dos Santos Lima

Elucidação Estrutural de Piches de Petróleo Submetidos a Tratamentos Térmicos/ Antonio Luís dos Santos Lima. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007. xxvi, 175f.; il.; 31 cm.

Orientador: Ângelo da Cunha Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ Instituto de Química/ Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, 2007.

Referências Bibliográficas: f. 135-138

I. Piche de petróleo. 2. Mesofase. 3. RMN em sólidos. 4. CG-MS. 5. MALDI-TOF-MS. I. Pinto, Angelo da Cunha. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química Orgânica. III. Título.

“Tu és digno, Senhor e Deus nosso, de receber a glória, a honra e o poder, porque todas as coisas Tu criaste, sim por causa da Tua vontade vieram a existir e foram criadas”.

Apocalipse 4:11

**À Keicy, minha filha, pela sua energia,
força e imensa alegria que me
conquistam a cada dia.**

**Ao Davi Luís, meu filho, pelo seu
dinamismo, vivacidade e alegria que me
fazem perceber o Criador.**

Com amor do papai.

A Keila, minha esposa, pelo amor, companheirismo, esforço e trabalho durante a execução desta Tese. Agradeço por sua dedicação e momentos de renúncias de horas de lazer para o desenvolvimento deste vasto estudo.

**À Deus, Todo-poderoso, aquele que era,
que é e que há de vir, por ser fiel em
todos os momentos de minha vida.**

**Aos meus pais, Neni Soares de Lima e
Leidy dos Santos Lima, pelos
ensinamentos, dedicação e exemplos de
vida.**

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao Laboratório Thomson da Universidade Estadual de Campinas, ao Instituto Militar de Engenharia por proporcionarem o apoio técnico e os recursos necessários para a realização deste estudo.

Ao Professor Ângelo da Cunha Pinto e amigo, pela valiosa orientação, estímulo e ensinamentos transmitidos no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Marcos Eberlin, pela colaboração e oportunidade na utilização e realização das análises de MALDI-TOF-MS no Laboratório Thomson.

Ao Professor Adão Sabino, pela amizade, ensinamentos e apoio nas análises de MALDI-TOF-MS no Laboratório Thomson.

À Professora Rosane Aguiar da Silva San Gil, pelo apoio e dedicação na realização dos ensaios de Ressonância Magnética Nuclear.

À Professora Maria Inês Bruno Tavares, pela realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo.

Ao Pesquisador Ronoel Luiz de Oliveira Godoy, pela valiosa colaboração e apoio na avaliação dos resultados da espectrometria de massas.

Ao Professor Ronaldo De Biasi, pela realização das análises de Ressonância Magnética Eletrônica.

Ao Pesquisador João Marques de Moraes Matos, pela amizade e colaboração nos ensaios de microscopia.

Ao Professor Fabio Bicalho Cano, pela amizade e colaboração nos ensaios de análise termogravimétrica.

Ao Professor Ardson Viana, pela amizade e apoio nas simulações dos dados obtidos por Ressonância Magnética Nuclear.

A Professora Maysa Joppert Coelho, pelo incentivo e colaboração na revisão do *abstract*.

Ao companheiro Anderson Canuto, pela amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos primos e amigos Pr. Lúcio de Sant'Anna Ferreira e Eliane Cople, pelos momentos de confraternização e apoio durante a realização deste trabalho.

À Deus Pai, a minha esposa Keila, aos meus filhos Keicy e Davi, aos meus pais Neni e Leidy, aos meus sogros Calixto e Ligia, aos meus amigos, em suma a todos que me apoiaram, incentivaram e oraram por mim.

RESUMO**ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE PICHES DE PETRÓLEO SUBMETIDOS A TRATAMENTOS TÉRMICOS****ANTONIO LUÍS DOS SANTOS LIMA****ORIENTADOR****ANGELO DA CUNHA PINTO**

Resumo da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química Orgânica.

Os piches de petróleo são empregados como matérias-primas na elaboração de produtos avançados de carbono. O desenvolvimento da mesofase afeta as propriedades físicas dos piches, o ponto de amolecimento e a viscosidade, bem como as propriedades mecânicas dos produtos. Diversos estudos mostram a importância do desenvolvimento da mesofase em piches. O objetivo deste estudo foi de combinar diferentes técnicas de análises em sólidos, convencionais e recentes, para acompanhar a evolução da mesofase. O piche precursor (amostra A), proveniente de um resíduo do craqueamento catalítico de petróleo, foi submetido a um tratamento térmico de 430° C por 4 horas, com atmosfera de N₂, e oito amostras foram retiradas durante o processo (amostras B-I). Outras duas amostras foram obtidas pela centrifugação aquecida do piche precursor pela diferença de densidade, a superior (isotrópica-amostra J) e a inferior (anisotrópica-amostra K). As amostras de piches tratados termicamente foram caracterizadas por: cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massa; MALDI-TOF-MS; ¹³C RMN, alto campo; ¹H RMN, baixo campo; Ressonância de Spin Eletrônico (ESR); microscopia ótica com luz polarizada (POM); e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados evidenciaram que as técnicas de análises em sólidos foram importantes para a elucidação molecular da mesofase, durante o tratamento térmico do piche, e a relaxometria de ¹H obtida por RMN de baixo campo pode ser utilizada como uma nova ferramenta de caracterização para estes tipos de sistemas.

Palavras-chave: piche mesofásico, RMN de ¹³C e ¹H, relaxometria, MALDI-TOF-MS.

Rio de Janeiro
Agosto/2007

ABSTRACT**STRUCTURAL ELUCIDATION OF PETROLEUM PITCHES SUBMITTED TO HEAT TREATMENT****ANTONIO LUÍS DOS SANTOS LIMA****ORIENTADOR
ÂNGELO DA CUNHA PINTO**

Abstract da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química Orgânica.

Carbonaceous pitches are used as raw materials in the development of advanced carbon products. The growth of the mesophase affects the physical properties of pitch, the softening point and viscosity, as well as mechanical properties of the products. Several studies have shown the importance of mesophase development for pitches. The aim of this work was to combine different analytical techniques, conventional e new ones, in order to follow the mesophase evolution. The precursor pitch (sample A), derived from a petroleum catalytic cracking residue, was submitted to heating treatment of 430°C per 4 hours in a N₂ atmosphere and eight different samples were obtained during the process (samples B-I). Two other pitch samples were obtained from the precursor, by density difference, through hot stage centrifugation, the upper (isotropic-sample J) and lower (anisotropic sample K). The characterization studies of heated-treated samples of petroleum pitches were made by: gas chromatography and mass spectrometry; MALDI-TOF-MS; ¹³C RMN, high field; ¹H RMN, low field; electron spin resonance (ESR); polarized optical microscopy (POM); and thermo gravimetric analysis (TGA). The results evidenced that the solid analytical techniques employed were important to the molecular elucidation of the mesophase development, during the heat treatment of petroleum pitch, and that the ¹H NMR relaxometry can be used as a new characterization tool for similar systems.

Keywords: mesophase pitch; ¹³C RMN; relaxometry, MALDI-TOF-MS.

Rio de Janeiro

Agosto/2007

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1- A MESOFASE	4
2.1.1- Coques e Grafites	11
2.1.2- Fibras de Carbono e Compósitos	12
2.2- ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA RMN NO ESTADO SÓLIDO	16
2.2.1- Deslocamento Químico	17
2.2.2- Interação Dipolo-Dipolo	17
2.2.3- Desacoplamento de Alta Potência	18
2.2.4- Rotação em Torno do Ângulo Mágico	18
2.2.5- Polarização Cruzada	19
2.2.6- Defasagem Dipolar	21
2.3- APLICAÇÕES DA RMN DE SÓLIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO	21
2.3.1- Alta Temperatura	43
2.4- APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM DESSORÇÃO A LASER ASSISTIDA POR MATRIZ E TEMPO DE VÔO (MALDI-TOF-MS) NA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS E MATERIAIS DE CARBONO	45
2.4.1- Emprego em Polímeros	47
2.4.2- Emprego em Materiais de Carbono	65
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	77
3.1- PREPARO DAS AMOSTRAS	77
3.1.1- Destilação	77

3.1.2- Tratamento Térmico dos Piches	77
3.1.3- Centrifugação	77
3.2- ANÁLISES EM RESÍDUOS AROMÁTICOS DE PETRÓLEO (RAROs)	78
3.2.1- Extrografia	78
3.2.2- Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas de RAROs (CG-MS)	79
3.3- ANÁLISES EM PICHES	79
3.3.1- Dessorção a Laser com a Assistência de Matriz, Tempo de Vôo e Análise por Espectrometria de Massas (MALDI-TOF-MS)	79
3.3.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	80
3.3.3- Ressonância Magnética Eletrônica (ESR)	81
3.3.4- Microscopia Ótica	82
3.3.4.1- Amostragem e Embutimento	82
3.3.4.2- Lixamento	82
3.3.4.3- Polimento	83
3.3.4.4- Microscopia	83
3.3.5- Termogravimétrica (TGA)	83
3.3.6- Insolúveis em Quinoleína (IQ), Tolueno (IT)e N-Metil-Pirrolidinona (INMP)	84
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	85
4.1- PREPARO DE AMOSTRAS	85
4.2- ESPECTROMETRIA DE MASSAS	88
4.2.1- Elucidação Estrutural do RARO	88
4.2.1.1- Extrografia	88
4.2.1.2- A Análise de CG-MS	89
4.2.2- Elucidação Estrutural de Piches por MALDI-TOF-MS	100

4.3- RESSONÂNCIA MAGNÉTICA	108
4.3.1- RMN – Baixo Campo	108
4.3.2- RMN – Alto Campo	115
4.3.3- Ressonância Paramagnética Eletrônica (ESR)	121
4.4- MICROSCOPIA ÓTICA	124
4.5- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA e DTGA)	128
Capítulo 5 – Conclusões	132
Referências Bibliográficas	135
Anexo I	139
Anexo II	158
Apêndice A – Mesophase Formation Investigation in Piches by NMR Relaxometry	168
Apêndice B – Characterization of Mesophase Formation in Pitches by Solid State ¹³C NMR	173

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Figura 2.1 - Distribuição típica de pesos moleculares de um piche de petróleo	4
Figura 2.2 - Variação da viscosidade com a temperatura durante a pirólise de piches	5
Figura 2.3 - Modelo espacial das moléculas constituintes em uma esfera de mesofase	6
Figura 2.4 - Modelo de moléculas constituintes da mesofase em piches	7
Figura 2.5 - Estruturas esquemáticas do grau de ordenação da mesofase: (a) esmétrico (mais ordenado) e (b) nemático (menos ordenado) cristal líquido	8
Figura 2.6 - Mudanças estruturais da mesofase grafitizável com a temperatura	9
Figura 2.7 - Diagrama esquemático de variações de T_m entre as fases nemáticas e isotrópicas em função do peso molecular dos mesógenos	9
Figura 2.8 - Relações entre estruturas lineares e discóticas de mesógenos e a temperatura de formação da mesofase	10
Figura 2.9 - Unidades de mesógenos típicas de piches mesofásicos, dependendo do precursor: (a) naftaleno; (b) metil-naftaleno; (c) antraceno; e (d) fenantreno	11
Figura 2.10 - Estrutura turbostática de fibras de piche mesofásico	13
Figura 2.11 - Microdomínios presentes nas diversas etapas de fabricação de uma fibra de carbono de piche mesofásico	14
Figura 2.12 - Processo de obtenção de fibras de carbono a partir de piches	14
Figura 2.13 - Representação esquemática de um sinal de RMN ^{13}C de um cristal X-Y (X= ^{13}C e Y= grupo funcional), orientado: (a) perpendicular ao campo externo; (b) paralelo ao campo externo; e (c) amostra policristalina	17
Figura 2.14 - Diagrama representativo da rotação no ângulo mágico	19
Figura 2.15 - Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido do óxido de trifenilfosfina na frequência de 34 MHz: (a) amostra estática; (b) rotação a $\nu_r=1,5$ kHz; e (c) rotação a $\nu_r= 3,0$ kHz	19
Figura 2.16 - Diagrama da seqüência de pulsos empregada em experimento de polarização cruzada	20

Figura 2.17 - Gráfico da variação da intensidade da magnetização do núcleo de ^{13}C em função do tempo de contato	20
Figura 2.18 - Exemplos de poliaromáticos com estruturas lineares (a) e circulares (b)	24
Figura 2.19 - Espectros de RMN ^{13}C 25MHz com PS dos carvões de origem Wyodak (a), Upper Freeport (b) e Pocahontas (c). A seta indica o sinal do TKS, usado como referência interna	26
Figura 2.20 - Espectros de RMN-MAS ^{13}C 75MHz com PS dos carvões de origem Wyodak (a), Upper Freeport (b) e Pocahontas (c)	27
Figura 2.21 - Espectros de RMN ^{13}C no estado sólido a 25 MHz do carvão North Dakota com CP (a) e PS (b)	27
Figura 2.22 - Espectro de RMN ^{13}C PC-RAM (75 MHz) do carvão North Dakota	28
Figura 2.23 - Espectros de RMN de ^1H CRAMPS no estado sólido de diversos carvões premium: (a) sem tratamento e (b) secos à vácuo	30
Figura 2.24 - Espectros de RMN de ^{13}C PC/RAM com tempo de contato de 1,5 ms de coques premium submetidos a vácuo	31
Figura 2.25 - Variação da intensidade dos sinais de carbonos aromáticos com o tempo de defasagem dipolar, em experimentos com PS (a) e PC – 5ms (b) em carvões premium	32
Figura 2.26 - Variação da intensidade de carbonos aromáticos com a defasagem dipolar, em experimentos com PS (a) e PC – 5ms (b) em carvões de baixo valor comercial	32
Figura 2.27 - Espectros de RMN ^{13}C no estado sólido dos piches: A-240-material de partida; MP6/13 com 400°C/13 horas e espargimento de nitrogênio; MP7/3 com 400°C/4,75 horas e vácuo; MP6/F com 400°C/22 horas e espargimento de nitrogênio; e com 400°C/11,5 horas e vácuo	33
Figura 2.28 - Espectros de PND de RMN ^{13}C : (a) estacionário e sem desacoplamento de ^1H ; (b) com rotação no ângulo mágico a 2,5 kHz	36
Figura 2.29 - Espectros de RMN ^{13}C de piches de naftaleno: a) PND $^1\text{H}/\text{PC}/\text{RAM}$ e b) PC/RAM com rotação no ângulo mágico de 2,5 kHz	36
Figura 2.30 - Espectros de RMN-MAS de ^{13}C de um piche com 7% de mesofase obtidos por PS (a) e PC (b)	37
Figura 2.31 - Logaritmo natural da intensidade dos picos de carbonos aromáticos por tempo de defasagem dipolar, com PS (a) e PC (b), piche com 54% de mesofase	38

Figura 2.32 - Espectros dos carbonos alifáticos de RMN ^{13}C (PS) no estado sólido de dois piches de alcatrão com pontos de amolecimento de 62°C (a) e 190°C (b)	39
Figura 2.33 - Gráfico de superfície típico de um carvão	40
Figura 2.34 - Espectros de RMN ^{13}C de amostras de BC preparadas em diferentes temperaturas	41
Figura 2.35 - Espectros de RMN de ^{13}C de duas amostras de carvões (SB e YL)	42
Figura 2.36 - Espectro de RMN de ^1H a 350°C, ajustes com curvas de Gauss e Lorentz	44
Figura 2.37 - Espectros de MALDI-TOF-MS da amostra PEG7100: (a) modo linear e (b) refletido	48
Figura 2.38 - Espectro de MALDI-TOF-MS de amostras de poliamidas de baixo peso molecular, obtidas pelo método de preparação sólido/sólido, variando a taxa de mistura (matriz:analito), em peso: (a)10:1; (b)5:1; (c)1:1; (d)0,2:1. A matriz empregada foi a 3-aminoquinoleína. Os asterísticos mostram picos derivados da matriz	50
Figura 2.39 - Espectros de MALDI-TOF-MS de alto peso molecular de poliamidas, obtidas pelo método de preparação sólido/sólido: (a) ácido reguladas; e (b) amino reguladas. A matriz empregada foi a 3-aminoquinoleína e a taxa de matriz:analito de 2:1 em peso	50
Figura 2.40 - Espectros de massas de moléculas policíclicas aromáticas com MALDI-TOF-MS	51
Figura 2.41 - Influência do laser no espectro de massas: (a) 55 (unidades relativas); (b) 60 (unidades relativas); e (c) 64 (unidades relativas)	52
Figura 2.42 - Espectro obtido com a matriz TCNQ da molécula sintetizada de $\text{C}_{222}\text{H}_{42}$ (a), e sua região expandida de mais alto peso molecular (b)	53
Figura 2.43 - Estruturas dos polímeros sintéticos empregados	54
Figura 2.44 - Espectros de MALDI do polímero P1 nas concentrações de 1 a 7 μL , espectros de 1 a 7, respectivamente	56
Figura 2.45 - Espectros de MALDI do polímero P3 nas concentrações de 1 a 7 μL (1 a 7, respectivamente)	57
Figura 2.46 - Espectro de MALDI-TOF de polietileno ($m_w \sim 2000$ Da) usando laser de N_2 e modo de aquisição direto. A região de sinais escuros abaixo de 1200 Da resulta de fragmentações	58

Figura 2.47 - Espectro de MALDI-TOF polietileno ($m_w \sim 2000$ Da) usando laser de N_2 e modo de aquisição reflexivo	58
Figura 2.48 - Espectro de MALDI FTMS de polietileno ($m_w \sim 2000$ Da), obtido com 9,4 tesla, usando laser de N_2	58
Figura 2.49 - Espectros de massas do polibutadieno ($m_w \sim 2800$ Da) com duas distribuições de pesos moleculares obtidos por MALDI-TOF (a) e MALDI-FTMS (b)	59
Figura 2.50 - Estruturas dos analitos	61
Figura 2.51 - Espectro de MALDI de PDMS sem o emprego de solvente no método de preparação	62
Figura 2.52 - Espectros de massas de MALDI de PS (2000 Da) como função da taxa molar de PS/ditranol/ Ag^+ utilizando solventes(I): (a) 1:50:10 em THF; (b) 1:500:10 em THF; (c) 1:5000:10 em THF; (d) 1:5000:10 em diclorometano. Espectros de massas de MALDI de PS (2000 Da) como função da taxa molar de PS/matriz/ Ag^+ sem solvente (II): (a) 1:50:10 com ditranol; (b) 1:500:10 com ditranol; (c) 1:5000:10 com ditranol; (d) 1:5000:10 com IAA	64
Figura 2.53 - Espectros de massa das frações de piches eluídos com THF em colunas de GPC: (a) fração 5, (b) fração 7, (c) fração 8 e (d) fração 13	67
Figura 2.54 - Espectro MALDI-TOF-MS de um asfalteno típico estudado	68
Figura 2.55 - Espectro de massas de resíduos não fracionados da destilação a vácuo de petróleo	69
Figura 2.56 - Espectro de massa de piche de antraceno	70
Figura 2.57 - Espectros de massa da fração mesofásica de piche de petróleo: (a) sem o uso da matriz; (b) com ácido α -ciano-4-hidroxi-cinâmico; (c) com ditranol; (d) com TCNQ	71
Figura 2.58 - Espectros obtidos com diferentes taxas de matriz/piche	71
Figura 2.59 - Espectro de massas de piche de petróleo obtido por MALDI-TOF-MS com o emprego da matriz TCNQ	73
Figura 2.60 - Espectro de massas de MALDI da fração obtida por EGD no gradiente da coluna de 320-360°C e pressão 52,7 bar	73
Figura 2.61 - Espectro de massas de MALDI da fração obtida por EGD no gradiente da coluna de 320-360°C e pressão 52,7 bar	74
Figura 2.62 - Espectros de massas dos piches coreano (a) e da Conoco (b)	75
Figura 2.63 - Espectros de MALDI: (a) piche original; (b) fração do fundo da	76

corrida 7; e (c) fração do fundo da corrida 15

Figura 2.64 - Espectros de MALDI: (a) fração do topo rica em trímeros; (b) fração do fundo; e (c) piche empregado no fracionamento 76

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Figura 3.1 – Seqüências de pulsos CP MAS (I) e de DD (II) 81

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Figura 4.1 – Representação do processo de pirólise de materiais de carbono, suas transformações químicas e físicas e suas estruturas moleculares 85

Figura 4.2 - Cromatograma de íons totais da fração hexânica do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50mL finais 89

Figura 4.3 - Cromatograma de íons totais da fração eluída com 64% n-hexano/36% benzeno do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50 mL subseqüentes; (D) 50mL finais 91

Figura 4.4 - Cromatograma de íons totais da fração eluída com clorofórmio do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50mL finais 94

Figura 4.5 - Cromatograma de íons totais da fração eluída com 95% clorofórmio/5% dietil éter do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50mL subseqüentes; (D) 50mL finais 98

Figura 4.6 - Cromatograma de íons totais da fração eluída com 93% clorofórmio/7% etanol do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 150mL finais 99

Figura 4.7 – Espectro de massas do piche A: (I) sem matriz e (II) com matriz 102

Figura 4.8 – Espectros de massas dos piches: (I) A – sem matriz; (II) I – sem matriz; (III) A – com matriz; (IV) I – com matriz 103

Figura 4.9 – Espectros de massas do piche A, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de 200 a 400 m/z 104

Figura 4.10 – Espectros de massas do piche A, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de 400 a 650 m/z 105

Figura 4.11 – Espectros de massas do piche I, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de 650 a 950 m/z 106

Figura 4.12 – Espectros de massas do piche I, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de 950 a 2000 m/z 107

Figura 4.13 – Mesógenos típicos em vários piches mesofásicos	108
Figura 4.14 – Amplitude de relaxação por tempo de relaxação spin-rede ($D_1=10s$, 300K) das amostras (\downarrow domínio mesofásico)	113
Figura 4.15 – Correlação entre os resultados de relaxação longitudinal T_1H e os teores de componentes insolúveis nas amostras de piches avaliados.	114
Figura 4.16 – Espectros da amostra C: (A) CP MAS e (B) SPE MAS. Os * mostram as bandas alterais.	116
Figura 4.17 – Espectro de RMN-CP MAS de ^{13}C da amostra A (tempo de contato 5 ms)	117
Figura 4.18 – Espectros de RMN-CP MAS de ^{13}C , com regiões aromáticas normalizadas, das amostras: (A) piche I e (B) piche A.	118
Figura 4.19 – Espectros típicos de defasagem dipolar da amostra I	119
Figura 4.20 Gráfico relativo ao ajuste dos dados experimentais a equação (30) para a amostra A	120
Figura 4.21 – Concentrações de spins de três carvões betuminosos durante o aquecimento de 300 a 900 K	123
Figura 4.22 – Micrografias de luz polarizada dos piches submetidos ao tratamento térmico (B-G), com o aumento de 50 vezes	126
Figura 4.23 – Micrografias de luz polarizada dos piches submetidos ao tratamento térmico (H e I) e a centrifugação (parte superior – J), com o aumento de 50 vezes	127
Figura 4.24 – Micrografia de luz polarizada da amostra B com o aumento de 100 vezes	127
Figura 4.25 - Análise termogravimétrica (TGA e DTGA) da amostra K	131

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1 - Constantes de tempo de relaxação para o ^1H , T_1 e $T_{1\rho}$ (ms), de carvões premium	29
Tabela 2.2 - Distribuição dos tipos de carbonos encontrados nos espectros de RMN de ^{13}C	42
Tabela 2.3 - Conteúdos de mesofase dos semi-coques determinados por microscopia ótica e RMN ^1H	44

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.1 - Compostos comuns nos cromatogramas <i>A</i> e <i>B</i> da fração F2	91
Tabela 4.2 - Compostos presentes somente no cromatograma <i>B</i> da fração F2	93
Tabela 4.3 - Compostos nitrogenados presentes no cromatograma <i>D</i> da fração F2	94
Tabela 4.4 - Compostos nitrogenados presentes no cromatograma <i>A</i> da fração F3	95
Tabela 4.5 - Compostos presentes no cromatograma <i>B</i> da fração F3 e não apresentados na Tabela 4.3	96
Tabela 4.6 - Compostos nitrogenados presentes no cromatograma <i>C</i> da fração F3	97
Tabela 4.7 - Compostos presentes no cromatograma <i>C</i> da fração F4	98
Tabela 4.8 - Compostos presentes no cromatograma <i>B</i> da fração F5	99
Tabela 4.9 – Caracterização das amostras por extração com solventes	111
Tabela 4.10 – Tempo de relaxação de prótons spin-rede das amostras estudadas, determinados por RMN de baixo campo usando o programa WINFIT	112
Tabela 4.11 – Teor de carbonos aromáticos e alifáticos nas amostras de piche	117
Tabela 4.12 – Parâmetros ajustados para as intensidades dos sinais da região aromática após o defasamento dipolar	120
Tabela 4.13 – Concentração de spins nas amostras de piches	121
Tabela 4.14 – Resultados obtidos por análise térmica dos piches A-H e J-K	129

LISTA DE ABREVIATURAS

1. **ACC** - ácido ciano-cinâmico.
2. **AgTFA** – trifluoroacetato de prata.
3. **DD** – defasamento dipolar.
4. **DHB** – ácido dihidróxido-benzóico.
5. **Ditranol** – tri-hidróxi-antraceno.
6. **DTGA** – derivada da curva de perda de peso da análise termogravimétrica.
7. **ESR** - ressonância paramagnética de spin eletrônico.
8. **FA** – ácido ferúlico.
9. **FTMS** – espectrometria de massas com transformada de Fourier.
10. **GPC** – cromatografia de permeação em gel.
11. **HABA** – ácido hidroxifenilazobenzóico.
12. **IAA** – ácido indol acrílico.
13. **INMP** – insolúveis em n-metil-pirrolidinona.
14. **IQ** – insolúveis em quinoleína.
15. **IT** – insolúveis em tolueno.
16. **MALDI-TOF-MS** - desorção e ionização com assistência de uma matriz / tempo de voo / identificação por espectrometria de massas.
17. **MBT** – mercaptobenzotiazole.
18. **NA** – nitroantraceno.
19. **NIST** - *National Institute of Standards and Technology*.
20. **PAHs** – poliaromáticos.
21. **PC** – polarização cruzada.
22. **PDMS** – polidimetilsiloxano.
23. **PEG** – polietilenoglicol.

24. **PMMA** – polimetacrilato de metila.
25. **PND** – polarização nuclear dinâmica.
26. **POM** – microscopia ótica de luz polarizada.
27. **PS** – poliestireno.
28. **RAM** – rotação no “ângulo mágico”.
29. **RARO** – resíduo aromático do craqueamento catalítico.
30. **Ret A** – ácido retinóico.
31. **RMN** - ressonância magnética nuclear.
32. **SA** – ácido sinapínico.
33. **TCNQ** – 7,7,8,8 tetracianoquinodimetano.
34. **TGA** – análise termogravimétrica.
35. **THF** – tetraidrofurano.
36. **TKS** – tetrakistrimetilsililsilano.

GLOSSÁRIO

- 1. Anisotropia** - é a característica que uma substância possui em que certa propriedade física varia com a direção.
- 2. Cristal líquido liotrópico** – formado pela transição de fases líquido-cristalinas, através da variação na concentração do material em um dado solvente.
- 3. Cristal líquido termotrópico** – formado pela transição de fases líquido-cristalinas, através de variações da temperatura.
- 4. Defasagem dipolar** – caracterizado por um acoplamento estático dipolo-dipolo do núcleo de ^{13}C com o de ^1H durante um determinado tempo.
- 5. Desacoplamento de alta potência** – remoção das interações heteronucleares ^1H e ^{13}C .
- 6. Esmético** – estrutura cristalina onde as moléculas paralelas organizam-se em camadas, empilhadas umas sobre as outras.
- 7. Extrografia** – mecanismo de separação que baseia-se na extração seletiva de componentes de uma amostra previamente adsorvida em sílica gel, pela eluição sequencial com solventes de polaridade crescente.
- 8. Interação dipolo-dipolo** – acoplamento dipolar entre dois núcleos, sendo dependente da distância internuclear (r), do tensor acoplamento dipolar (\hat{D}) e das constantes magnetogíricas (γ).
- 9. Isotropia** - é a propriedade que caracteriza as substâncias que possuem as mesmas propriedades físicas independentemente da direção considerada.
- 10. Mesofase** - forma-se durante o processo de pirólise de piches, tipicamente entre as temperaturas de 350-500°C, em um determinado estágio de crescimento das cadeias, onde as moléculas são grandes o suficiente para um rearranjo global da mistura, criando, inicialmente, esferas óticamente anisotrópicas em uma matriz líquida de piche isotrópico.
- 11. Mesógenos** – moléculas com interações π - π entre seus núcleos aromáticos.
- 12. Micrografia** – imagem obtida por um microscópio. Tem por finalidade o esclarecimento de microdomínios e microconstituintes dos materiais.
- 13. Nemático** - estado mesomorfo, mais vizinho do estado líquido que do estado cristalino, no qual as moléculas, bastante alongadas, podem deslocar-se paralelamente umas em relação às outras. Existe orientação dos eixos das moléculas, mas as suas posições não são completamente ordenadas.

14. Piches de petróleo – são formados pela polimerização de moléculas aromáticas policondensadas provenientes do craqueamento catalítico e da destilação a vácuo de petróleo.

15. Polarização cruzada – transferência de polarização de núcleos mais abundantes, por exemplo o ^1H , para núcleos mais raros, como o ^{13}C .

16. Relaxação – retorno de uma população de spins para o equilíbrio de magnetização após um pulso de radio frequência.

17. Rotação em torno do “ângulo mágico” - rotação da amostra em alta velocidade, na direção θ igual a $54,74^\circ$ (ângulo mágico), reduzindo ou anulando as interações ao seu valor isotrópico.

18. Série homóloga - série de compostos orgânicos com propriedades químicas similares, cujos membros diferem entre si por uma massa molecular relativa constante.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A demanda por derivados de petróleo teve um crescimento acelerado nas últimas décadas. Com o aumento da capacidade de operação das refinarias, houve um acúmulo de resíduos provenientes de destilações e craqueamentos do petróleo cru, sendo um problema a disposição destes resíduos. Nas últimas duas décadas, o uso comercial destes resíduos de petróleo tem aumentado, essencialmente na produção de artefatos de carbono (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

Piches de petróleo (PP) são formados pela polimerização de moléculas aromáticas policondensadas provenientes do craqueamento catalítico de destilados de petróleo. Esta reação de polimerização pode produzir moléculas de peso molecular que variam aproximadamente de 200 a 2000 Da (FITZER, 1983; ANDRÉSEN *et al.*, 1998a; HURT & HU, 1999), ou maior (BROOKS & TAYLOR, 1968; MOCHIDA, FUJIMOTO & OYAMA, 1968; HARADA *et al.*, 1995).

O tratamento térmico de piches, petróleo e alcatrão, tem visado principalmente a produção de piches ligantes para a indústria de alumínio e de materiais de carbono de alta performance. A temperatura, o tempo de processamento, a taxa de aquecimento, a atmosfera de trabalho, a vazão do gás empregado e a agitação são parâmetros que influenciam na formação da mesofase em piches. Tratamentos térmicos rigorosos nos piches proporcionam uma redução da solubilidade e um aumento dos pontos de amolecimento dos piches (ANDRÉSEN *et al.*, 1998a e 1998b).

O emprego de piches de petróleo como matéria-prima para produtos avançados de carbono requer o conhecimento da sua composição e das interações moleculares

envolvidas (FITZER, 1983; HURT & HU, 1999). A composição molecular não afeta somente as propriedades físicas do piche, tais como ponto de amolecimento e viscosidade, mas também as características finais dos produtos obtidos. Por exemplo, na produção de fibras de carbono, diferenças de composição podem modificar a resistência a tração, o módulo de Young e/ou a condutividade térmica do produto final (MOCHIDA *et al.*, 1995; ANDRÉSEN *et al.*, 1998a). A origem da matéria-prima influencia a composição química, o teor das moléculas presentes e suas estruturas (FUJIURA *et al.*, 1995).

A determinação da composição molecular de piches submetidos a tratamentos térmicos tem sido um desafio ainda não totalmente resolvido. As técnicas de separação de piches de alto peso molecular, tais como a cromatografia de permeação em gel e a cromatografia líquida, apresentam algumas desvantagens como a baixa resolução, em alguns casos, a solubilização incompleta da amostra, limitações de peso molecular e a ausência de padrões de calibração adequados (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

A partir da década de 70, houve uma grande procura pela elucidação estrutural de carvões, e surgiram inúmeros métodos físicos de análise para a caracterização de sólidos. O número de componentes destes materiais pôde ser estimado em 2000 substâncias de composições químicas diferentes. Dados disponíveis de espectros de MALDI-TOF de uma grande parte de carvões tem mostrado que este tipo de material apresenta uma distribuição bimodal de massas, com regiões entre 130-600 e 1300-3500 Da (MOCHIDA *et al.*, 1996).

O piche produzido para uma dada aplicação deveria ter um controle da sua distribuição de pesos molares, tal como na manufatura de produtos poliméricos (CATO & EDIE, 2003). Estudos com amostras insolúveis de polímeros e derivados de petróleo,

no estado sólido, empregando-se MALDI-TOF-MS, têm mostrado resultados promissores nas suas elucidações estruturais.

Embora as propriedades mecânicas e de desempenho desses materiais possam ser devidamente determinadas, a caracterização a nível estrutural é um desafio. Nesse aspecto, estudos de RMN no estado sólido MALDI-TOF-MS têm apresentado resultados promissores na análise de amostras insolúveis de alto peso molecular de piches e carvões.

A literatura consultada revela que há um aumento na demanda mundial do emprego de matérias de carbono, o qual possui características de emprego únicas em diferentes campos de aplicação, tais como de condutividade de calor e elétrica (condutores e semi-condutores), estocagem de energia (anodo de baterias, super capacitores e estocagem de gases), proteção ambiental (superfícies ativadas), matérias de empregos especiais (fibras de carbono, compósitos, grafites, etc.), entre outros. Assim, o presente trabalho tem por objetivos:

- Acompanhar as transformações estruturais, polimerizações e poli condensações, de derivados de petróleo, tratados termicamente para serem obtidas matérias-primas para compostos de alta performance, através de diversas técnicas analíticas de líquidos e sólidos;
- Destacar o potencial das técnicas de MALDI-TOF-MS e RMN em fase sólida para o esclarecimento estrutural de piches tratados termicamente;
- Correlacionar às técnicas clássicas de quantificação da mesofase, microscopia ótica e insolúvel em solventes orgânicos, com a Ressonância Magnética Nuclear;
- Identificar e acompanhar a distribuição de pesos moleculares das moléculas contidas em piches tratados termicamente.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- A MESOFASE

Os resíduos da destilação à vácuo e do craqueamento catalítico de petróleo são misturas de várias moléculas orgânicas, sendo a aromaticidade o fator essencial para a produção de materiais de carbono com emprego industrial. A **Figura 2.1** mostra uma distribuição típica de pesos moleculares de um piche de petróleo. Durante a pirólise e carbonização, os compostos presentes nos resíduos reagem de forma inter e intra-molecular, havendo o crescimento das cadeias orgânicas e a formação de semi-coques, plásticos e finalmente coques, conforme indicado na **Figura 2.2**. Durante o processo de pirólise, em um determinado estágio de crescimento das cadeias, onde as moléculas são grandes o suficiente para um rearranjo global da mistura, ocorre a formação de uma fase de cristal líquido ou mesofase (FITZER, 1983; FITZER & HEINE, 1988; MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

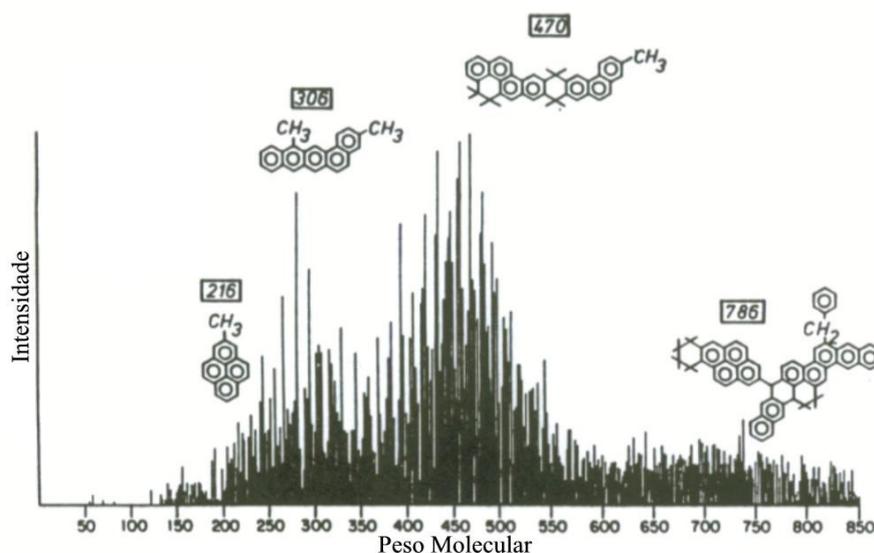


Figura 2.1 Distribuição típica de pesos moleculares de um piche de petróleo (FITZER & HEINE, 1988).

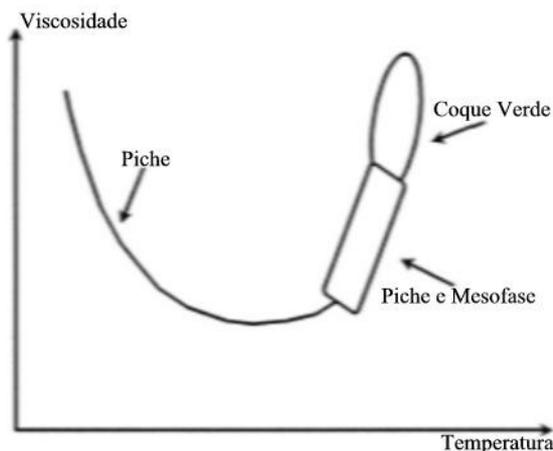


Figura 2.2 Variação da viscosidade com a temperatura durante a pirólise de piches (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

O patamar inferior da curva de pirólise, mostrado na **Figura 2.2** é denominado “janela de operação e é dependente da manutenção de um mínimo de viscosidade em uma determinada temperatura, tanto quanto possível. Matérias-primas altamente “reativas” são aquelas que permanecem pouco tempo com baixa viscosidade durante a pirólise, e usualmente geram cristalinidade e textura em baixa concentração, isto é, pequenos domínios mesofásicos espalhados. Um caminho para aumentar a qualidade desse material seria a adição de grupos doadores de hidrogênio, como por exemplo, os derivados naftênicos ou o emprego de catalisadores do tipo $\text{HCl}.\text{AlCl}_3$ ou $\text{HF}.\text{BF}_3$. Em escala industrial, a co-carbonização de óleo decantado com resíduos da destilação a vácuo tem melhorado a qualidade dos piches, pois ocorre a introdução de possíveis grupos doadores de hidrogênio (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

A mesofase aparece tipicamente entre as temperaturas de 350-500°C, com a presença de esferas ópticamente anisotrópicas em uma matriz líquida de piche isotrópico. Essa fase desenvolve-se em conseqüência do processo de crescimento de moléculas poliaromáticas, com seus planos basais alinhados perpendicularmente a um vetor comum, conhecido como diretor. Em algumas situações, piches mesofásicos

comportam-se claramente como cristais líquidos termotrópicos, mas em outros casos podemos considerá-los de natureza liotrópica, porque a remoção de moléculas de baixo peso molecular pela vaporização, polimerização ou por extração com solvente gera uma concentração de espécies de alto peso molecular. Alguns pesquisadores ainda descrevem a formação da mesofase como colóides ou géis de espécies de alto peso molecular, dispersos em um solvente de baixo peso molecular (HURT & HU, 1999).

A rigor, a mesofase pode ser distinguida do cristal líquido precursor por não ser totalmente termotrópica (transição entre as fases isotrópica e anisotrópica em uma temperatura definida), exceto por um período pequeno após a sua formação. Inicialmente, os anéis aromáticos mesógenos discóticos são mantidos empilhados somente por atração física, havendo posteriormente reações entre os mesógenos de uma camada com outras, formando-se ligações químicas cruzadas dentro da mesofase. Dessa forma a mesofase não pode ser tratada como um material quimicamente estável em processos térmicos, sendo um sistema de macromoléculas reativas (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999). Análises estruturais das esferas de mesofase, através da microscopia ótica, indicam que as moléculas constituintes arranjam-se de forma paralela ao eixo do equador da esfera, conforme esquematizado na **Figura 2.3** (BROOKS & TAYLOR, 1968; MOCHIDA *et al.*, 2000).

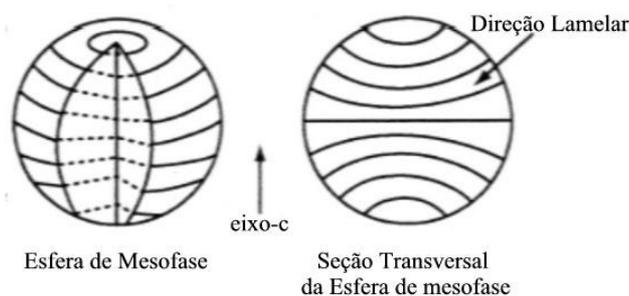


Figura 2.3 Modelo espacial das moléculas constituintes em uma esfera de mesofase (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

A primeira análise química em esferas de mesofase de piches carbonizados reportada na literatura foi feita a partir da extração da fração insolúvel em quinoleína. As esferas separadas mostraram-se infusíveis, porém solúveis e deformáveis em piches submetidos a elevadas temperaturas. Esta fração insolúvel em quinoleína, quando hidrogenada ou alquilada passa a ser solúvel em outros solventes orgânicos, facilitando as análises estruturais com o emprego da cromatografia de permeação em gel. A estrutura proposta foi a de que unidades aromáticas de 0,6-1,5 nm de diâmetro estariam ligadas por grupos bi-fenilas ou metilenos, alcançando pesos moleculares na faixa de 400-4000 Da (**Figura 2.4**). Os planos aromáticos poderiam conter grupos naftênicos e radicais alquila, que melhorariam a solubilidade e a fusibilidade do piche (MOCHIDA *et al.*, 2000).

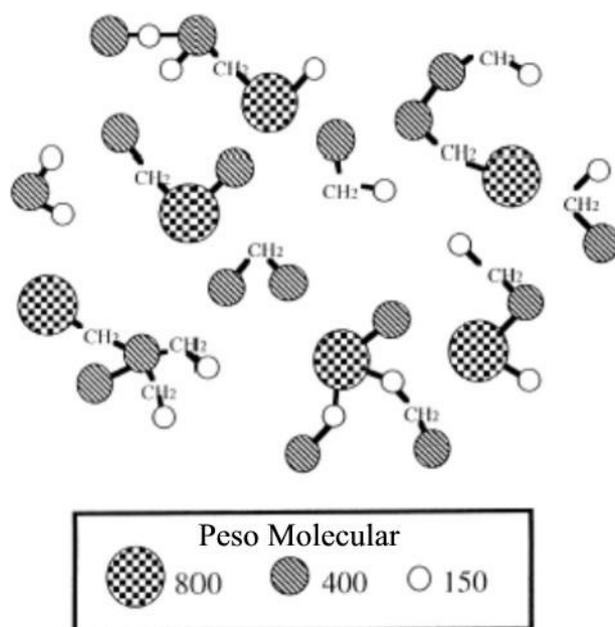


Figura 2.4 Modelo de moléculas constituintes da mesofase piche (MOCHIDA *et al.*, 2000).

Matérias-primas de origens variadas proporcionam mesofases com comportamentos distintos. Petróleos oriundos de diversas regiões geográficas do globo terrestre e de diferentes condições de refino geram resíduos com diferentes

composições. Existe uma relação direta entre a reatividade e a estrutura dos compostos presentes, bem como seus arranjos espaciais: quanto maior a aromaticidade destes compostos menor é a reatividade, pois dentro da mesofase as moléculas perdem grande parte de suas energias translacional e rotacional, reduzindo a possibilidade de novas reações (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

A descoberta da presença da mesofase em piches e carvões por BROOKS & TAYLOR (1968) foi muito importante para as indústrias de carbono e grafite. Esses sistemas, formados na pirólise de piches, podem ter vários graus de ordenação (**Figura 2.5**), sendo capazes de reter estruturas induzidas mecanicamente, como por exemplo fibras de carbono (McHUGH & EDIE, 1996; MOCHIDA *et al.*, 1996).

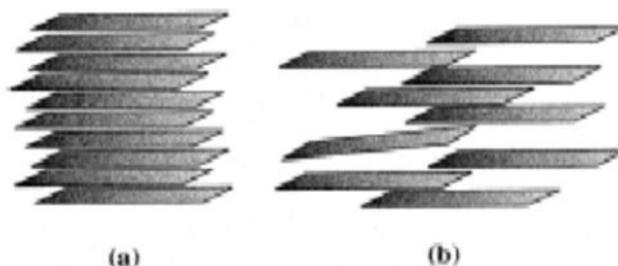


Figura 2.5 Estruturas esquemáticas do grau de ordenação da mesofase: (a) emético (mais ordenado) e (b) nemático (menos ordenado) cristal líquido (McHUGH & EDIE, 1996).

O diagrama indicado na **Figura 2.6** apresenta as mudanças estruturais que ocorrem durante a grafitização da mesofase (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

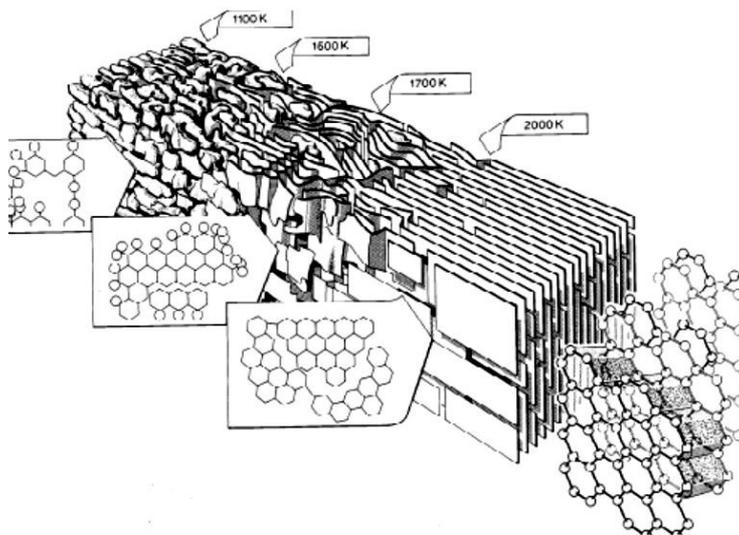


Figura 2.6 Mudanças estruturais da mesofase grafitizável com a temperatura (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

Mesógenos podem ser removidos da fase líquida isotrópica por serem mais estáveis, tendo por limitações o tamanho, a forma e a polaridade. Estas estruturas podem assumir a forma linear ou discóptica. O aumento do tamanho e polaridade das moléculas causa um incremento da temperatura de transição (T_m) entre o cristal líquido e a fase isotrópica (**Figura 2.7**). As principais interações entre os mesógenos residem quase que totalmente nas interações π - π dos seus núcleos aromáticos. Para mesógenos discópticos de piches são esperados pesos moleculares entre 2000-2500 Da (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

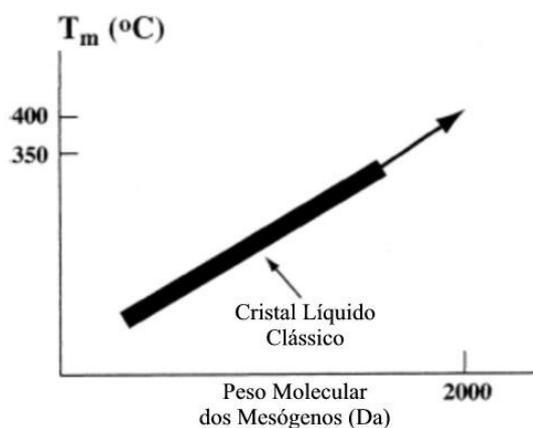


Figura 2.7 Diagrama esquemático de variações de T_m entre as fases nemáticas e isotrópicas em função do peso molecular dos mesógenos (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

Estudos realizados por HARADA *et al.* (1995) concluíram que para a formação e o crescimento da mesofase são de fundamental importância o tamanho, a forma e a planaridade dos mesógenos. A **Figura 2.8** mostra formas lineares e discóticas de mesógenos, correlacionando-as com a influência das formas na temperatura de transição (T_m) entre as fases nemáticas e isotrópicas. Pode-se observar que para uma mesma temperatura de transição, a forma linear apresenta pesos moleculares maiores do que a forma discótica.

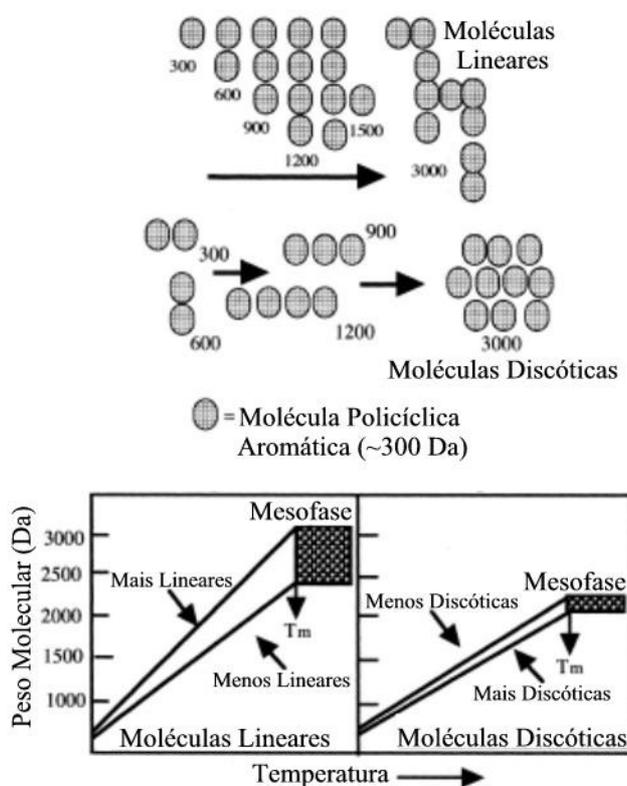


Figura 2.8 Relações entre estruturas as lineares e discóticas de mesógenos e a temperatura de formação da mesofase (HARADA *et al.*, 1995).

A combinação de uniformidade de distribuição de pesos moleculares de piches sintéticos com as estruturas dos mesógenos permite inferir as estruturas químicas

representativas dos componentes das moléculas presentes no piche anisotrópico (**Figura 2.9**) (MOCHIDA *et al.*, 2000).

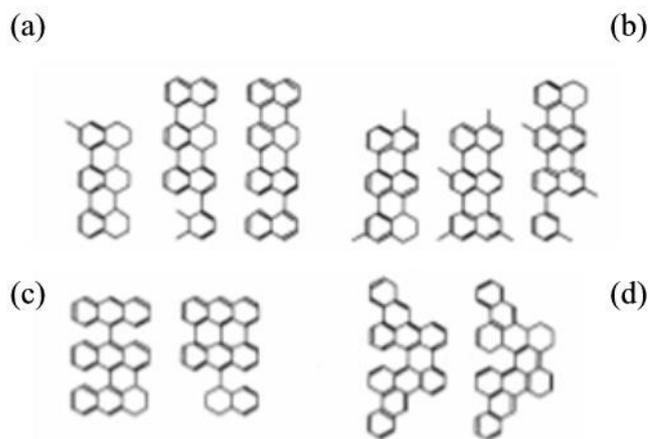


Figura 2.9 Unidades de mesógenos típicas de piches mesofásicos, dependendo do precursor: (a) naftaleno; (b) metil-naftaleno; (c) antraceno; e (d) fenantreno (MOCHIDA *et al.*, 2000).

2.1.1- Coques e Grafites

No tratamento do piche para obtenção de coque são gerados sistemas multifásicos de piches e em função das variáveis de operação e da qualidade da matéria-prima, podem ser obtidos coques dos tipos esponjosos, regulares ou agulhas. O desenvolvimento das regiões anisotrópicas influencia diretamente na qualidade destes coques e no seu valor comercial (MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

Os coques são inicialmente pirolizados a aproximadamente 480°C para formarem os “coques retardados verdes”, os quais são calcinados acima de 1400°C. Coques anisotrópicos calcinados são empregados em artefatos, por exemplo como

anodos na indústria de alumínio. Coques agulhas fazem parte da formulação de materiais compósitos grafitizados e são empregados como eletrodos na indústria do aço (MOCHIDA, FUJIMOTO & OYAMA, 1968; MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

Carbonos mesofásicos foram empregados por MOCHIDA *et al.* (1995) com a finalidade de serem obtidos discos de grafite de alta densidade. O piche utilizado nesse estudo foi sintetizado a partir do naftaleno, empregando-se como catalisador a mistura HF/BF₃. Foi feito um pré-tratamento térmico do piche para ajustar o ponto de amolecimento e o conteúdo de voláteis. Posteriormente, o material obtido foi pulverizado em partículas de tamanho de 7 µm, moldado na forma de disco, carbonizado e grafitizado. Os discos de carbono atingiram uma densidade muito alta para este tipo de material, 2,04 g/cm³.

Dando continuidade aos estudos anteriores, FUJIURA *et al.* (1995) determinaram as propriedades mecânicas de placas retangulares de grafites (35mm x 40mm x 5 mm), prensadas a temperatura ambiente com pressão de 170 MPa, carbonizadas e grafitizadas (temperaturas acima de 2500°C). O piche mesofásico empregado foi sintetizado e submetido aos mesmos tratamentos empregados por MOCHIDA *et al.* (14). Os diâmetros das partículas de piche empregadas foram de 2,4, 5,4 e 8,0 µm. Os artefatos de grafite obtidos (2,4 µm) apresentaram: força de compressão de 190 MPa, força de flexão de 100 MPa, densidade de 2,0 g/cm³ e teor de 92% de carbono. A partir desses resultados os autores concluíram que a densidade, a homogeneidade e a performance dos artefatos de grafite são dependentes dos tamanhos de grãos de piche mesofásico empregados.

2.1.2- Fibras de Carbono e Compósitos

As fibras de carbono são componentes fundamentais no desenvolvimento de materiais compósitos avançados. Suas propriedades física, térmica e elétrica combinadas com a baixa densidade tornam este material imprescindível para a indústria aeronáutica e automobilística, em mísseis, no reforço de concreto, em baterias de íon lítio e em outras aplicações nobres (CATO & EDIE, 2003).

O piche mesofásico, como um material líquido cristalino, tem sido escolhido como matéria-prima para fibras de carbono de alta condutividade térmica, pois pode ser grafetizado. A estrutura turbostática que se forma nos piches mesofásicos orienta-se paralelamente ao eixo da fibra após a fiação (**Figura 2.10**), apresentando assim propriedades excelentes neste sentido. Fibras de alto desempenho contêm algumas regiões tridimensionais de grafite cristalina (CATO & EDIE, 2003).

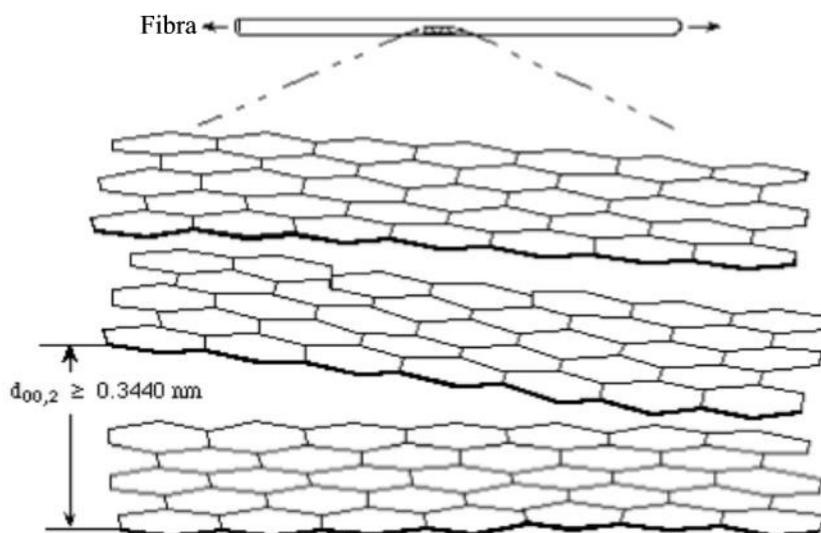


Figura 2.10 Estrutura turbostática de fibras de piche mesofásico (CATO & EDIE, 2003).

Fibras de carbono de piche podem ter estruturas isotrópicas e anisotrópicas. O processo de fabricação de fibras de piches anisotrópicos baseia-se na tendência típica de moléculas poliaromáticas de formarem cristais líquidos, o que é facilitado porque

grandes moléculas poliaromáticas arranjam-se paralelamente, durante o crescimento e coalescência da mesofase. A **Figura 2.11** apresenta as diversas microestruturas possivelmente presentes durante a formação da mesofase, bem como sua conformação, partindo de moléculas planares aromáticas até as fibras de carbono (MOCHIDA *et al.*, 2000). Após a fiação a orientação preferencial é impressa no piche, seguindo-se as etapas de estabilização, carbonização e grafitação (**Figura 2.12**) (FITZER, 1983; FITZER & HEINE, 1988).

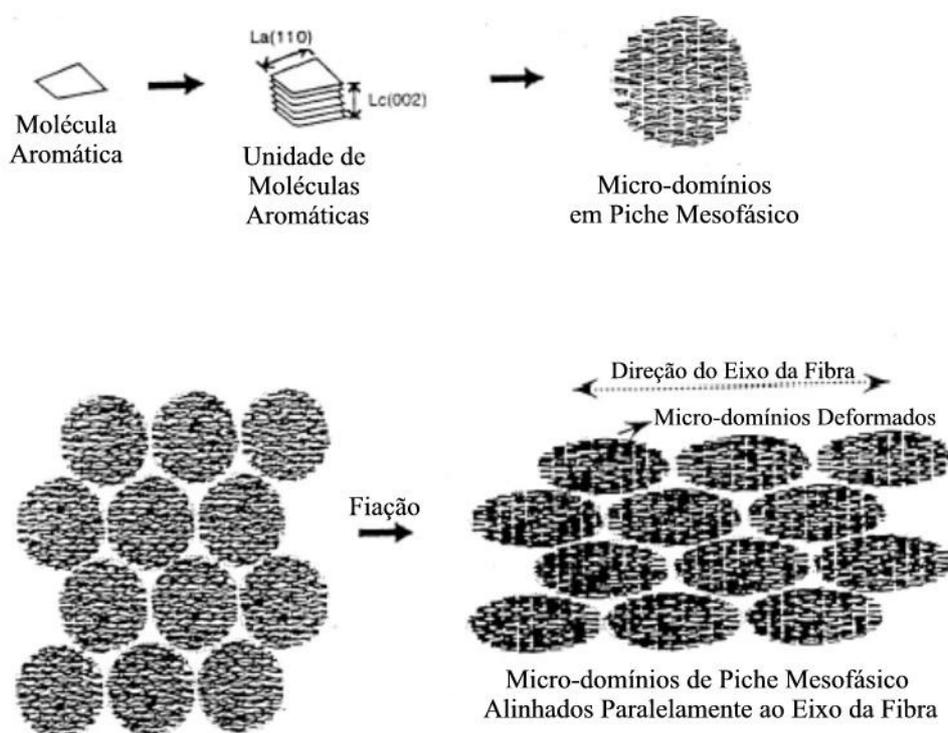


Figura 2.11 Microdomínios presentes nas diversas etapas de fabricação de uma fibra de carbono de piche mesofásico (MOCHIDA *et al.*, 2000).

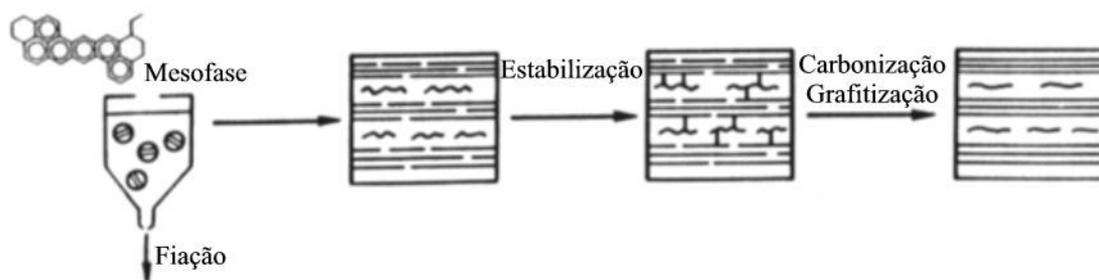


Figura 2.12 Processo de obtenção de fibras de carbono a partir de piches (FITZER & HEINE, 1988).

As principais propriedades mecânicas das fibras de carbono, que as tornam uma categoria especial de material estrutural, são a resistência a tração e o módulo de Young, bem como a resistência a fadiga em esforços repetitivos e prolongados. As famílias de fibras de carbono cobrem uma faixa de módulo de Young de 200 a 700 GN/m² e de 2000 a 4000 MN/m² (FITZER, 1983; FITZER & HEINE, 1988).

As fibras de carbono foram desenvolvidas inicialmente para aplicações espaciais, devido as suas propriedades mecânicas, baixo peso e baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência a fadiga e boa resistência a corrosão. Atualmente, compósitos de fibras de carbono reforçados por plástico e por carbono são componentes indispensáveis em aviões modernos, tanto para emprego civil como militar. O emprego destes compósitos em larga escala tem um futuro muito promissor, principalmente na indústria automotiva. Devido às suas características intrínsecas de biocompatibilidade, as fibras de carbono tem grande aplicação na área da medicina, como reforço ósseo, e na substituição de ligamentos e próteses. Entre outras aplicações desses tipos de materiais, destacam-se: tubeiras de foguetes, tubulações especiais (prospecção de petróleo), materiais utilizados em criogenia e materiais esportivos (FITZER, 1983; FITZER & HEINE, 1988).

O emprego de piches de petróleo como matéria-prima para produtos avançados de carbono requer o conhecimento da sua composição e interações moleculares envolvidas. A composição molecular não afeta somente as propriedades físicas do piche, tais como ponto de amolecimento e viscosidade, mas também as características finais dos produtos obtidos, sendo que em fibras de carbono pode-se modificar a sua

resistência a tração, o módulo de Young e/ou a sua condutividade térmica (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

2.2- ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA RMN NO ESTADO SÓLIDO

A ressonância magnética nuclear no estado sólido pode ser usada para elucidar aspectos dinâmicos e estáticos em estruturas sólidas, relacionado-os com suas propriedades mecânicas e físicas. Pode-se empregar esta técnica em sistemas que não exibem alto grau de ordenação, ao contrário da difração de raios X, bem como homogeneidade, sendo muitas vezes insolúveis, tais como materiais poliméricos, silicatos, resinas, celuloses, carvões e reagentes imobilizados em superfícies, entre outros. Determinações estruturais através desta técnica podem ser também utilizadas para substâncias termicamente instáveis e/ou extremamente reativas em solução. O arranjo fixo das moléculas no estado sólido imprime nos parâmetros obtidos por ressonância aspectos de dependência da orientação, assim como apresenta a natureza fundamental das ligações químicas envolvidas. A mobilidade e o grau de ordenação das moléculas são de fundamental importância na determinação dos espectros de RMN no estado sólido de um determinado sistema. Em particular, cristais líquidos, incluindo-se a mesofase, apresentam regiões com relativa mobilidade, mas também propriedades anisotrópicas características de sistemas ordenados, associando-se a estas a baixa solubilidade dos materiais de carbono tratados termicamente (FYFE, 1983).

As interações dos núcleos com o campo magnético podem ser representadas pelo Hamiltoniano (H) geral que é o somatório das contribuições: Zeeman, com o campo magnético do equipamento (H_Z); dipolo-dipolo, com outro núcleo (H_D); deslocamento químico (H_{DQ}), gerado pelos elétrons no entorno do núcleo; acoplamentos spin-spin com outro núcleo (H_S); e quadrupolares (H_Q) (FYFE, 1983).

2.2.1- Deslocamento Químico

No estado sólido, são observados os vários deslocamentos químicos anisotrópicos, em função da posição do núcleo observado em relação ao campo magnético externo B_0 aplicado. Por ser um sistema rígido, um determinado núcleo pode estar alinhado com o campo, perpendicular a este ou sem orientação preferencial (**Figura 2.13**). O somatório das orientações possíveis contribui para o alargamento do sinal obtido (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

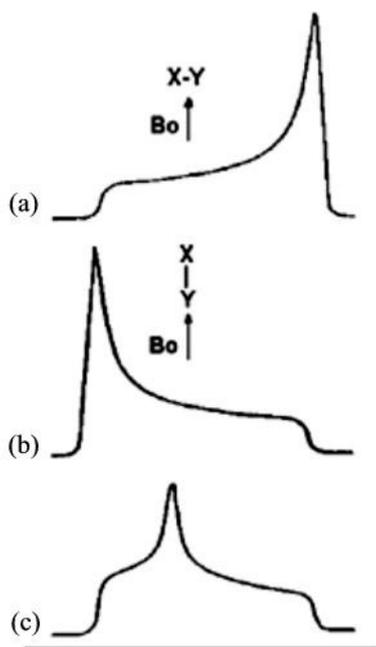


Figura 2.13 Representação esquemática de um sinal de RMN ^{13}C de um cristal X-Y ($X=^{13}\text{C}$ e $Y=$ grupo funcional), orientado: (a) perpendicular ao campo externo; (b) paralelo ao campo externo; e (c) amostra policristalina (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

2.2.2- Interação Dipolo-Dipolo

O acoplamento dipolar entre dois núcleos é dependente da distância internuclear (r), do tensor acoplamento dipolar (\hat{D}) e das constantes magnetogíricas dos núcleos (γ) (equação 1). Esta interação é muito importante para núcleos ligados diretamente ou espacialmente próximos. O tensor \hat{D} contém o termo $3\cos^2\theta-1$, mostrando que a

interação também é dependente da orientação da molécula com relação ao campo magnético externo. Esses fatores contribuem para o alargamento do sinal em até 10^5 Hz (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

$$H_D = \frac{\gamma_A \gamma_B}{r^3} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \hat{D} \quad (\text{Eq. 1})$$

2.2.3- Desacoplamento de Alta Potência

Emprega-se o desacoplamento de alta potência (100W) para remover as interações dipolares heteronucleares ^1H e ^{13}C , de aproximadamente de 50kHz, além das interações spin-spin (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

2.2.4- Rotação em Torno do Ângulo Mágico

As interações anisotrópicas são dependentes do fator geométrico $3\cos^2\theta-1$, que se anula quando θ é igual $54,74^\circ$ (ângulo mágico) em relação ao sentido do campo magnético externo (B_0). A rotação da amostra em alta velocidade, na direção do vetor do ângulo mágico reduz ou anula as interações ao seu valor isotrópico, conforme indicado na **Figura 2.14**. A frequência de rotação (ν_r) é calculada pela largura do sinal estático (anisotropia de deslocamento químico), que varia entre 0 e 20 kHz. A velocidade de rotação influencia na intensidade e na separação das bandas laterais, conforme mostrado na **Figura 2.15** (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

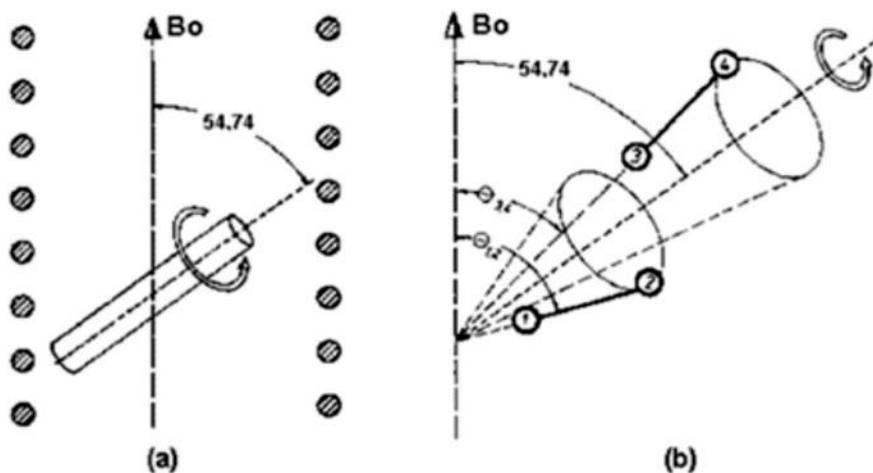


Figura 2.14 Diagrama representativo da rotação no ângulo mágico (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

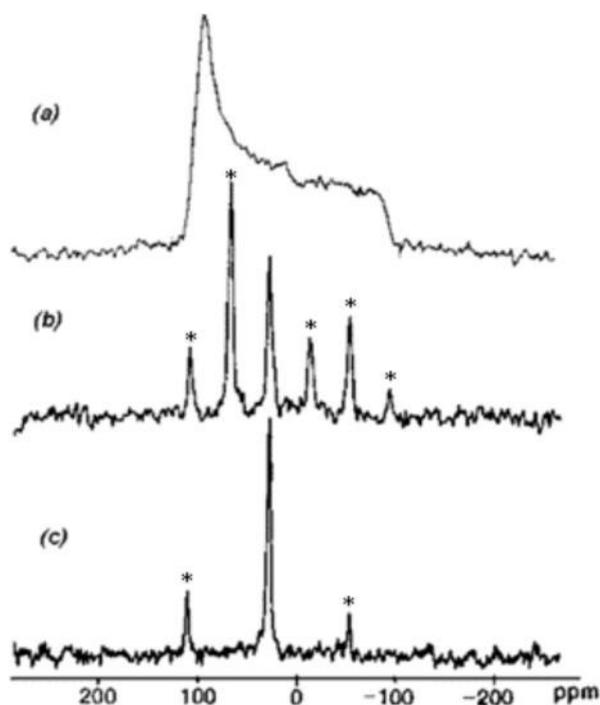


Figura 2.15 Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido do óxido de trifenilfosfina na frequência de 34 MHz: (a) amostra estática; (b) rotação a $\nu_r=1,5$ kHz; e (c) rotação a $\nu_r= 3,0$ kHz.. (*) indicam as bandas laterais (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

2.2.5- Polarização Cruzada

A transferência de polarização de núcleos mais abundantes, por exemplo o ^1H , para núcleos raros como o ^{13}C , com conseqüente aumento da razão sinal/ruído e

diminuição do tempo de relaxação longitudinal, T_1^{13C} , denomina-se polarização cruzada. A condição de Hartmann-Hahn (equação 2) permite, no sistema de coordenadas rotatórias, a troca de energia entre os núcleos (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} \quad (\text{Eq. 2})$$

A **Figura 2.16** mostra a seqüência de pulso utilizada nos experimentos de polarização cruzada. O tempo de contato ideal, T_{CH} , que tipicamente pode variar entre 10^{-4} e 10^{-2} s, é determinado experimentalmente e, indiretamente, obtém-se o valor de $T_{1\rho}^1H$ através do aumento e diminuição da intensidade do sinal do núcleo de ^{13}C (**Figura 2.17**) (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

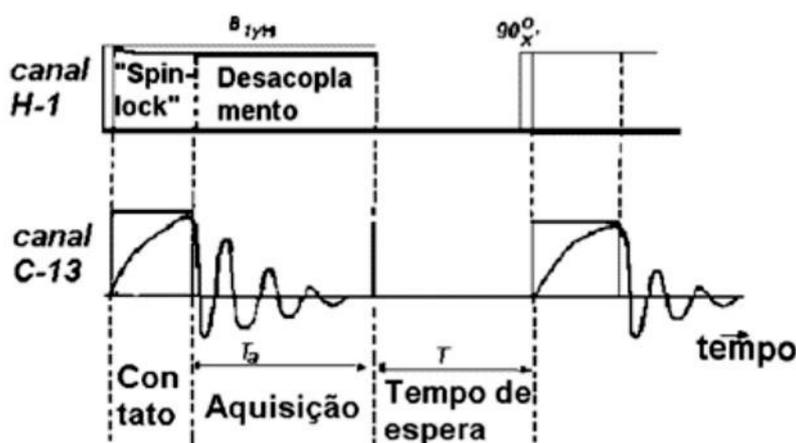


Figura 2.16 Diagrama da seqüência de pulsos empregada em experimento de polarização cruzada (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

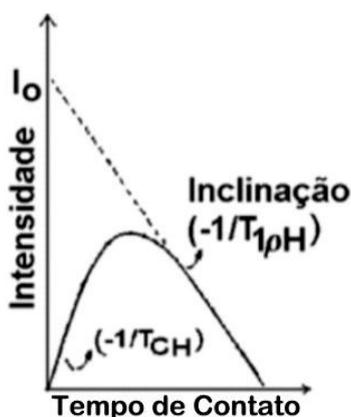


Figura 2.17 Gráfico da variação da intensidade da magnetização do núcleo de ^{13}C em função do tempo de contato (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

2.2.6- Defasagem Dipolar

A defasagem dipolar é caracterizada por um acoplamento estático dipolo-dipolo do núcleo de ^{13}C com o de ^1H durante um determinado tempo. Os carbonos com hidrogênios ligados diretamente saem de fase devido ao acoplamento dipolar C-H e seus sinais se alargam demasiadamente. Os carbonos quaternários e os grupos metilas móveis, devido a fraca interação dipolar ^{13}C - ^1H passam pelo filtro e são detectados (AGUIAR, 1988; AGUIAR, GEMAL & SAN GIL, 1999).

2.3- APLICAÇÕES DA RMN DE SÓLIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO

SOLUM, PUGMIRE & GRANT (1989) determinaram 12 parâmetros estruturais de oito tipos de carvões premium e três carvões oxidados. Estes autores empregaram as técnicas de polarização cruzada (PC), rotação no ângulo mágico (RAM) e defasagem dipolar (DD) em RMN ^{13}C no estado sólido. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker CXP-100, na frequência de 25,15 MHz, rotações de 4,0-4,2 kHz, em atmosfera de nitrogênio e ar, tempos de contato de 1,0-2,5 ms, defasagem dipolar com tempos variando entre 0-200 μs para regiões aromáticas e 0-120 μs para regiões alifáticas.

Os dois primeiros parâmetros mencionados foram a fração de aromáticos (f_a) e de alifáticos (f_{al}) presentes nas amostras, que foram obtidos de duas maneiras: a primeira, através dos deslocamentos químicos, sendo a região aromática considerada acima de 90 ppm, incluindo-se as bandas laterais, e a alifática, na faixa de 10 a 45 ppm; na segunda, empregou-se o parâmetro escalar M_0 obtido pelo ajuste dos parâmetros T_{CH} ,

$T_{1\rho}^H$ e τ_{cp} , conforme indicado nas equações 3,4 e5 (SOLUM, PUGMIRE & GRANT, 1989).

$$M(\tau_{cp}) = M_0(e^{-\tau_{cp}/T_{1\rho}^H} - e^{-\tau_{cp}/T_{CH}}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$f_a = \frac{M_{0ar}}{M_{0ar} + M_{0al}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$f_{al} = \frac{M_{0al}}{M_{0ar} + M_{0al}} \quad (\text{Eq. 5})$$

A fração aromática (equação 6) incluiu, pela definição acima, grupos carbonilas (f_a^C), com deslocamentos químicos superiores a 165 ppm (equação 7), e carbonos hibridados sp^2 , presentes nos anéis aromáticos (f_a').

$$f_a = f_a' + f_a^C \quad (\text{Eq. 6})$$

$$f_a^C = f_a \frac{I_{>165}}{I_{>90}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Pela técnica de defasagem dipolar, a fração f_a' (90-165 ppm) pôde ser subdividida em carbonos protonados (f_a^H) e não protonados (f_a^N), conforme indicado nas equações 8, 9 e10.

$$M(\tau) = M_{0L}e^{-\tau/T_L} + M_{0G}e^{-0,5(\tau/T_G)^2} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$f_a^H = f_a M_{0G} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$f_a^N = f_a' - f_a^H \quad (\text{Eq. 10})$$

Os carbonos aromáticos não protonados foram subdivididos em três grupos: (i) os fenólicos ou ésteres fenólicos - f_a^F (150-165 ppm); os alquilados - f_a^A (135-150 ppm); e os em ponte - f_a^P (carbonos quaternários dos anéis com todas as ligações C-C), obtido por diferença (SOLUM, PUGMIRE & GRANT, 1989).

A região alifática pôde ser subdividida usando o M_{0G} , obtido por defasagem dipolar. A primeira classe contém os grupos CH e CH_2 (f_{al}^H), indicado na equação 11.

Por diferença pôde-se encontrar a soma dos CH₃ e/ou carbonos alifáticos não protonados (f_{al}^*), indicado na equa o 12.

$$f_{al}^H = f_{al}M_{0G} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$f_{al}^* = f_{al} - f_{al}^H \quad (\text{Eq. 12})$$

A última subdivisão foi atribuída aos carbonos sp³ ligados a oxig nio (f_{al}^O), com deslocamentos químicos entre 50-90 ppm (SOLUM, PUGMIRE & GRANT, 1989).

Os resultados obtidos pelos autores mostraram que houve um aumento do T_1^H com o aumento da aromaticidade, tendo sido obtidos valores próximos para ambas as regiões alifática e aromática de cada amostra. Os dados mostraram que a mobilidade molecular tem um papel muito importante na relaxa o. Os carvões oxidados apresentaram os menores valores de T_1^H . Através da técnica de polariza o cruzada, os valores obtidos de T_{CH} para a região alifática foram de 34 a 111 às e de 130 a 554 às para a aromática. Desta forma os carbonos alifáticos polarizam 4 a 6 vezes mais rápido do que os carbonos aromáticos. Foram obtidos aproximadamente os mesmos valores de $T_{1\rho}^H$ entre os hidrogênios das regiões alifática e aromática. As constantes de tempo obtidas por defasagem dipolar (T_L e T_G) e as de magnetiza o inicial (M_{0L} e M_{0G}) mostraram uma faixa de 52-70% de carbonos aromáticos e de 30-48% de alifáticos para as 11 amostras de carvões estudadas.

A fra o molar de carbonos em ponte (χ_p) foi apontada como um parâmetro importante na proje o do grau de condensa o das estruturas aromáticas.

$$\chi_p = \frac{f_a^p}{f_a} \quad (\text{Eq. 13})$$

Com a finalidade de calcular o grau de condensa o dos anéis aromáticos foram considerados dois arranjos espaciais, o primeiro linear e o segundo circular. Na

Figura 2.18 estão mostrados os dois extremos de estruturas possíveis (SOLUM, PUGMIRE & GRANT, 1989).



Figura 2.18 Exemplos de poliaromáticos com estruturas lineares (a) e circulares (b) (SOLUM, PUGMIRE & GRANT, 1989).

A fração molar de carbonos em ponte (χ_p) foi calculada pela diferença entre a quantidade total de carbonos presentes e a quantidade de carbonos hidrogenados, conforme equações 14 e 15.

$$\chi_p = 1 - \chi_H \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\chi_H = \frac{H}{C} \quad (\text{Eq. 15})$$

Considerando-se o arranjo linear (equações 16,17) e o circular (equações 19,20) chegou-se a duas equações que descrevem os limites dos valores para a fração molar de carbonos em ponte, χ_p' (equação 18) e χ_p'' (equação 21). A partir da combinação das duas equações obtidas para arranjos extremos, os autores obtiveram uma equação global que estima a fração molar de carbonos em ponte (equação 22), onde C_0 e m são parâmetros de ajuste (SOLUM, PUGMIRE & GRANT, 1989).

$$\frac{H}{C} = \frac{2n+4}{4n+2} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$n = \frac{C-2}{4} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\chi_p' = \frac{1}{2} - \frac{3}{C} \quad (\text{arranjo linear}) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\frac{H}{C} = \frac{1}{n} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$n = \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{6}} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\chi_p'' = 1 - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{C}} \quad (\text{arranjo circular}) \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\chi_p = \frac{1 - \tanh\left(\frac{C - C_0}{m}\right)}{2} \chi_p' + \frac{1 + \tanh\left(\frac{C - C_0}{m}\right)}{2} \chi_p'' \quad (\text{equação global}) \quad (\text{Eq. 22})$$

Os autores concluíram que materiais que possuem entre 1 e 3 anéis aromáticos podem ser tratados com o modelo linear (equação 18), os que apresentam entre 16 e 24 carbonos com a equação global (equação 22) e aqueles que possuem mais de 24 carbonos nos anéis com o modelo circular (equação 21).

FRANZ *et al.* (1992) compararam os resultados obtidos em duas amostras de carvões premium por RMN de ^{13}C , no estado sólido, em duas frequências de observação (25 e 75 MHz), com pulso simples e com emprego de polarização cruzada. Os autores sugeriram que a presença de centros paramagnéticos nas amostras poderia ser a fonte de discrepância entre os resultados de PS e PC, adicionado aos problemas do emprego de altos campos magnéticos, levando a sinais correspondentes às bandas laterais na região aromática.

As medidas a 25 MHz foram realizadas em um espectrômetro Bruker MSL100, rotação no ângulo mágico entre 4,5 e 5 kHz, e 250mg de amostra desmineralizada com

ácido clorídrico, sendo que para PC o tempo de contato foi variado entre 0,1 e 10 ms e o desacoplamento de ^1H e “spin-lock” a 60 kHz. Tempos de relaxação entre 20 e 100 s foram empregados na técnica de PS. Os espectros foram obtidos com 2000 a 4000 acumulações, tanto para PC e PS. O padrão interno empregado foi o tetrakis(trimetilsilil)silano (TKS). Os resultados foram obtidos a 75MHz em um espectrômetro Varian VRX300, rotores de 5 mm, massas de 69 a 83 mg de carvão, rotação no ângulo mágico de 13 kHz e tempos de reciclo de 5 e 20s. Para a técnica de PS foram realizadas de 400 a 1800 acumulações, com tempo de reciclo de 200s (FRANZ *et al.*, 1992).

As **Figuras 2.19 e 2.20** mostram os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido, obtidos com 25 e 75 MHz, respectivamente, de três carvões de origens diferentes. A relação sinal/ruído nos espectros a 25 MHz é muito maior do que a 75 MHz, mas as intensidades das bandas laterais são menores que 5% do pico central dos carbonos aromáticos (FRANZ *et al.*, 1992).

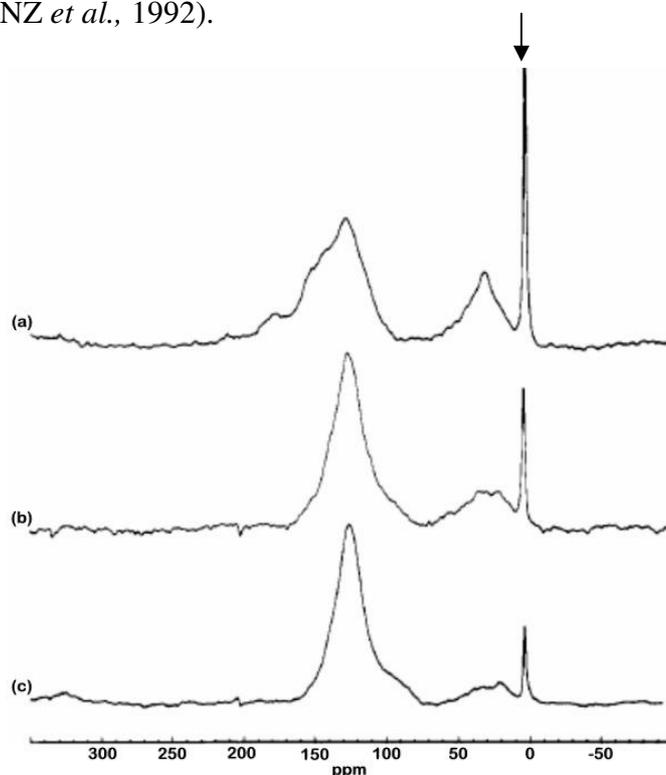


Figura 2.19 Espectros de RMN ^{13}C 25MHz com PS dos carvões de origem Wyodak (a), Upper Freeport (b) e Pocahontas (c). A seta indica o sinal do TKS, usado como referência interna (FRANZ *et al.*, 1992).

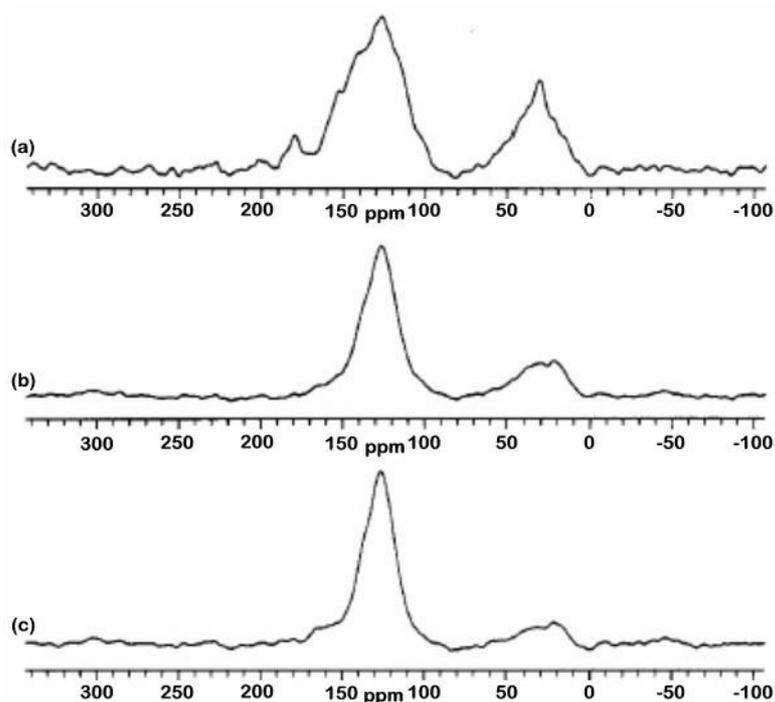


Figura 2.20 Espectros de RMN-MAS ^{13}C 75MHz com PS dos carvões de origem Wyoak (a), Upper Freeport (b) e Pocahontas (c) (FRANZ *et al.*, 1992).

A comparação entre as técnicas de PC e PS a 25 MHz para o carvão North Dakota encontra-se na **Figura 2.21**. A **Figura 2.22** mostra um espectro a 75 MHz do mesmo tipo de carvão citado anteriormente (FRANZ *et al.*, 1992).

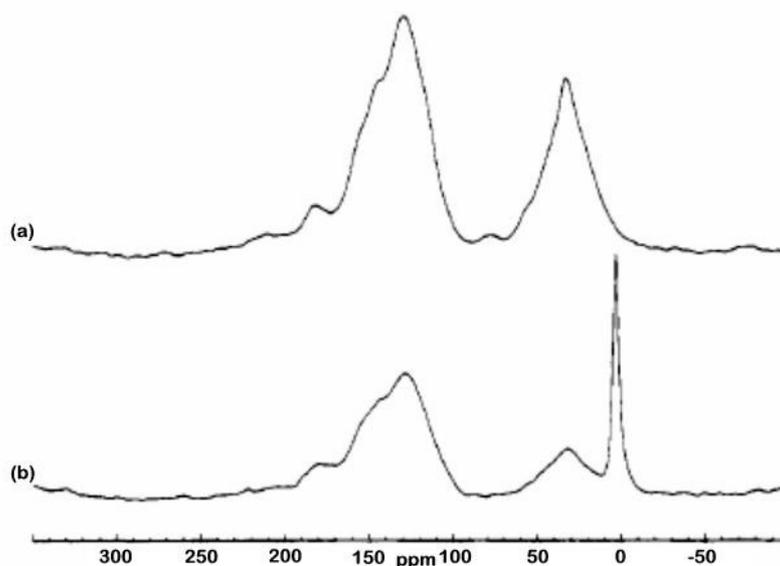


Figura 2.21 Espectros de RMN ^{13}C no estado sólido a 25 MHz do carvão North Dakota com CP (a) e PS (b) (FRANZ *et al.*, 1992).

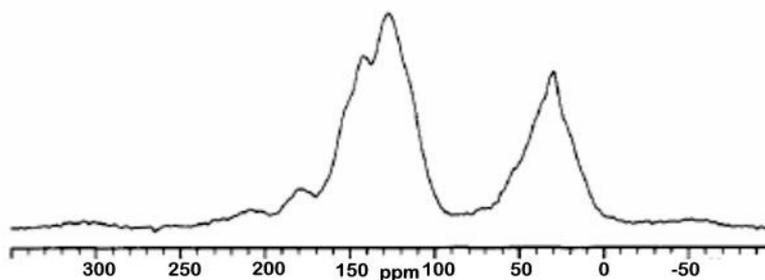


Figura 2.22 Espectro de RMN ^{13}C PC-RAM (75 MHz) do carvão North Dakota (FRANZ *et al.*, 1992).

Os valores de aromaticidade obtidos pelos autores (FRANZ *et al.*, 1992) para experimentos de PS foram maiores do que nos experimentos de PC, principalmente em carvões de baixo valor, sendo atribuídos a presença de núcleos paramagnéticos, principalmente o ferro, e ao pequeno valor de $T_{1\rho}^1\text{H}$. O emprego de baixo e alto campo mostrou os mesmos valores de aromaticidade para os oito tipos de carvões estudados, quando comparados dentro das técnicas de PC e PS. O padrão TKS mostrou-se eficiente, pois apresentou um pico simples de ressonância e uma sobreposição com a região alifática pouco significativa.

ROSA *et al.* (1992) empregaram espectros de RMN de ^1H e ^{13}C no estado sólido e de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) para elucidar funcionalidades de hidrogênios e carbonos em carvões premium. A técnica utilizada na RMN de ^1H foi a de rotação combinada e espectroscopia de pulsos múltiplos, conhecida como CRAMPS. Tanto para ^1H e ^{13}C empregou-se um espectrômetro Bruker MSL 300. Para o núcleo de carbono, os espectros foram feitos com PC/RAM, empregando-se 200mg, rotação no ângulo mágico de 4-5 kHz, tempo de contato de 0,05 a 15 ms e 5.000 a 20.000 aquisições.

Estudos de relaxação (ROSA *et al.*, 1992) foram realizados para estabelecer tempos entre os pulsos apropriados para o ^1H CRAMPS e ^{13}C PC/RAM. Apesar dos mecanismos de relaxação longitudinal em carvões ainda não estarem bem esclarecidos,

os resultados obtidos puderam ser associados com a facilidade de difusão dos spins entre diferentes domínios de T_1 . Estes domínios variam com relação a concentração e mobilidade do núcleo de hidrogênio e a presença de núcleos paramagnéticos. Os valores de T_1 e $T_{1\rho}$, calculados a partir das equações 23 a 25, aumentaram com a melhoria da qualidade dos carvões, ou seja, com maior aromaticidade e ausência de centros paramagnéticos (**Tabela 2.1**).

$$M(\tau) = M(\infty) \left[1 - 2 \left((1 - \alpha) \exp\{-\tau/T_1^c\} + \alpha \exp\{-\tau/T_1^l\} \right) \right] + C \quad (\text{Eq. 23})$$

$M(\tau)$ foi definido como a magnetização a um tempo τ após o pulso de 180° , $1 - \alpha$ e α como as frações da magnetização, caracterizadas pelas constantes de tempo curta (T_1^c) e longa (T_1^l), e uma constante C .

$$(T_1^m) = ((1 - \alpha)/T_1^c) + (\alpha/T_1^l) \quad (\text{Eq. 24})$$

T_1^m foi definida como a constante de tempo média,

$$M_\rho(\tau) = M_\rho(0) \left[(1 - \beta) \exp(-\tau/T_{1\rho}^c) + \beta \exp(-\tau/T_{1\rho}^l) \right] \quad (\text{Eq. 25})$$

$M_\rho(\tau)$ foi definido como a magnetização em rotação a um tempo τ após o pulso de *spin-locking*, $1 - \beta$ e β como as frações da magnetização, caracterizadas pelas constantes de tempo curta ($T_{1\rho}^c$) e longa ($T_{1\rho}^l$).

Tabela 2.1. Constantes de tempo de relaxação para o ^1H , T_1 e $T_{1\rho}$ (ms), de carvões premium (ROSA *et al.*, 1992) *.

Origem	α	T_1^c	T_1^l	T_1^m	β	$T_{1\rho}^c$	$T_{1\rho}^l$	$T_{1\rho}^m$
Pocahontas N°3	0,87	186	1064	659	0,65	1,96	14,9	4,46
Upper Freeport	0,86	140	621	419	0,77	1,66	17,3	5,43
Pittsburgh N°8	0,70	150	387	263	0,79	1,70	14,9	5,58
Lewiston-Stockton	0,50	96	256	140	0,70	0,76	9,7	2,14
Blind Canyon	0,41	44	111	58	0,71	1,16	11,4	3,19
Illinois N°6	0,38	48	133	64	0,71	1,54	12,7	4,08
Wyodak-Anderson	0,46	3,1	16	4,9	0,45	0,77	6,8	1,30
Beulah Zap	0,41	4,3	16	7,0	0,58	0,23	4,6	0,51

*Desvios para T_1 e $T_{1\rho}$ foram de 3 a 25%; para α e β de 3 a 20%.

Os dados apresentados pelos autores (ROSA *et al.*, 1992) mostraram que uma parte significativa dos núcleos de hidrogênio em carvões exibiu uma relaxação $T_{1\rho}$ muito rápida. Concluíram, ainda, que não houve diferença significativa entre a relaxação $T_{1\rho}$ das regiões alifática e aromática.

A **Figura 2.23** mostra os espectros de RMN ^1H CRAMPS dos carvões estudados por ROSA *et al.* (1992). As regiões aromática e alifática se superpuseram, estando centradas em 7,5 e 2,0 ppm, respectivamente. O pico centrado em 7,5 ppm também incluiu possíveis grupos hidroxilas. Através de uma equação de ajuste (equação 26) os autores puderam determinar os hidrogênios aromáticos (equação 27).

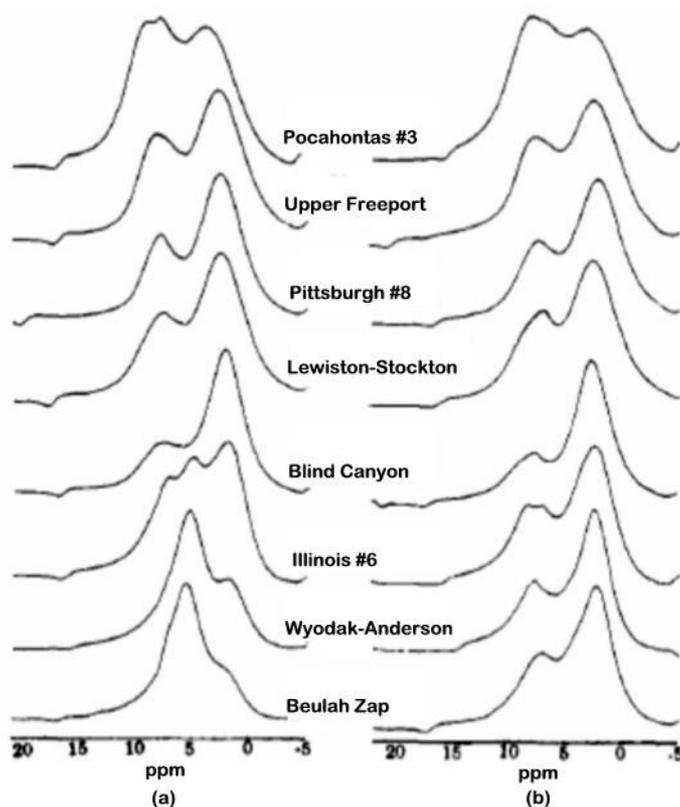


Figura 2.23 Espectros de RMN de ^1H CRAMPS no estado sólido de diversos carvões premium: (a) sem tratamento e (b) secos à vácuo (ROSA *et al.*, 1992).

$$F(\omega) = M_{ar} / [(\omega - \omega_{ar})^2] + M_{al} / [(\omega - \omega_{al})^2 + (\Delta\omega)^2] \quad (\text{Eq. 26})$$

M_{ar} , M_{al} , ω_{ar} e ω_{al} foram definidos como amplitudes e posições dos sinais correspondentes aos hidrogênios aromáticos e alifáticos, respectivamente, enquanto $\Delta\omega_{ar}$ e $\Delta\omega_{al}$ são as larguras a meia altura destes picos.

$$H_{ar} = (M_{ar}\Delta\omega_{ar}) / (M_{ar}\Delta\omega_{ar} + M_{al}\Delta\omega_{al}) \quad (\text{Eq. 27})$$

Os espectros de PC/RAM de ^{13}C dos carvões estudados por ROSA *et al.* (1992) mostram duas regiões distintas, aromática acima de 80 ppm e alifática abaixo de 80 ppm (**Figura 2.24**). Os assinalamentos, aproximados, dos autores foram: 20 ppm – grupos metilas; 33 ppm – metilenos; 128 ppm – C-H aromáticos; 145 ppm – C-C; 155 ppm – C-O. No caso do carvão Wyodak foram observados picos entre 180-220 ppm, identificados como núcleos de carbono em grupos carboxil ou carbonil, C=O. As maiores discrepâncias entre os resultados obtidos com PC/RAM e o decaimento de Bloch foram nos carvões de baixa qualidade (ex. carvão de Beulah Zap).

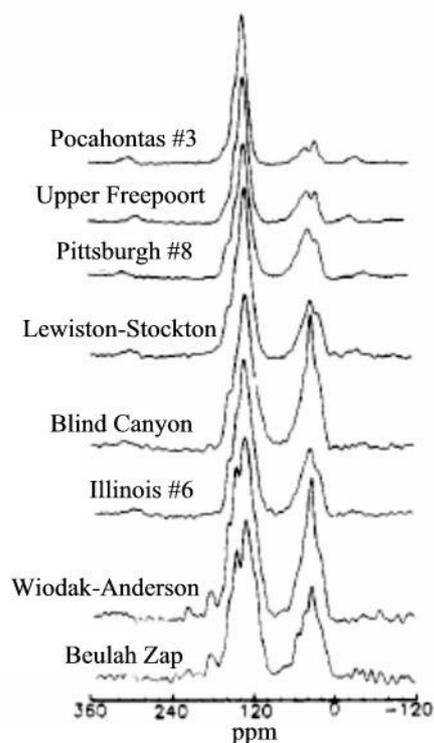


Figura 2.24 Espectros de RMN ^{13}C PC/RAM com tempo de contato de 1,5 ms de coques premium submetidos a vácuo (ROSA *et al.*, 1992).

LOVE *et al.* (1993) realizaram estudos com diversas fontes de carbonos aromáticos, empregando RMN de ^{13}C no estado sólido e as técnicas de PS e PC. As amostras foram tratadas previamente com ácido clorídrico, com o objetivo de retirar núcleos paramagnéticos, e submetidas posteriormente a vácuo. Mostrou-se que a técnica de PC com longo tempo de contato (5ms) tem resultados próximos a de PS, quando se trabalhou com carvões premium e mais 10 mol% de diferença em carvões de baixo valor comercial (**Figuras 2.25 e 2.26**).

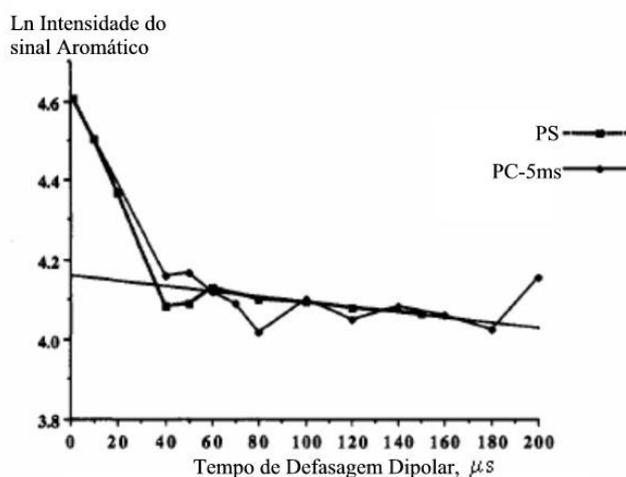


Figura 2.25 Variação da intensidade dos sinais de carbonos aromáticos com o tempo de defasagem dipolar, em experimentos com PS (a) e PC – 5ms (b) em carvões premium (LOVE *et al.*, 1993).

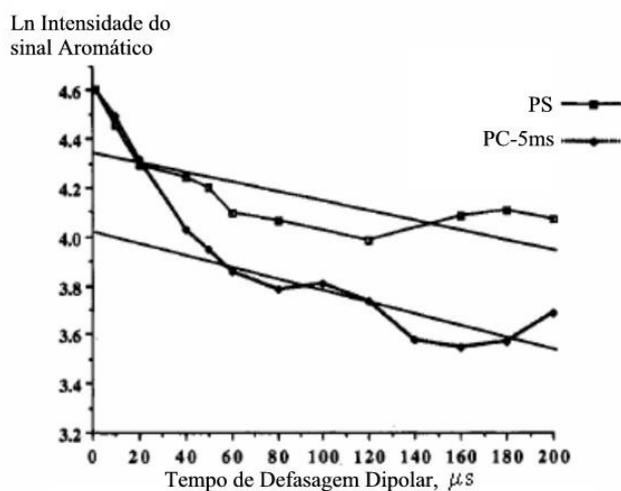


Figura 2.26 Variação da intensidade de carbonos aromáticos com a defasagem dipolar, em experimentos com PS (a) e PC – 5ms (b) em carvões de baixo valor (LOVE *et al.*, 1993).

O processo de formação da mesofase, com variação das condições de processo, foi investigado por KERSHAW *et al.* (1995). Partindo de um mesmo piche de petróleo, foi avaliado por RMN ^{13}C no estado sólido a eficiência do espargimento com nitrogênio ou do emprego do vácuo durante o processo térmico de tratamento. Empregou-se um espectrômetro Bruker CXP90, com pulso de 90° de $3,5 \mu\text{s}$, tempo de reciclo de 3s e tempo de contato de 2ms, CP estático e com rotação no ângulo mágico de 4 kHz. **Figura 2.27** mostra os espectros do piche de partida, de intermediários e produtos finais, por PC com e sem RAM, comparando-se as duas variáveis de processo.

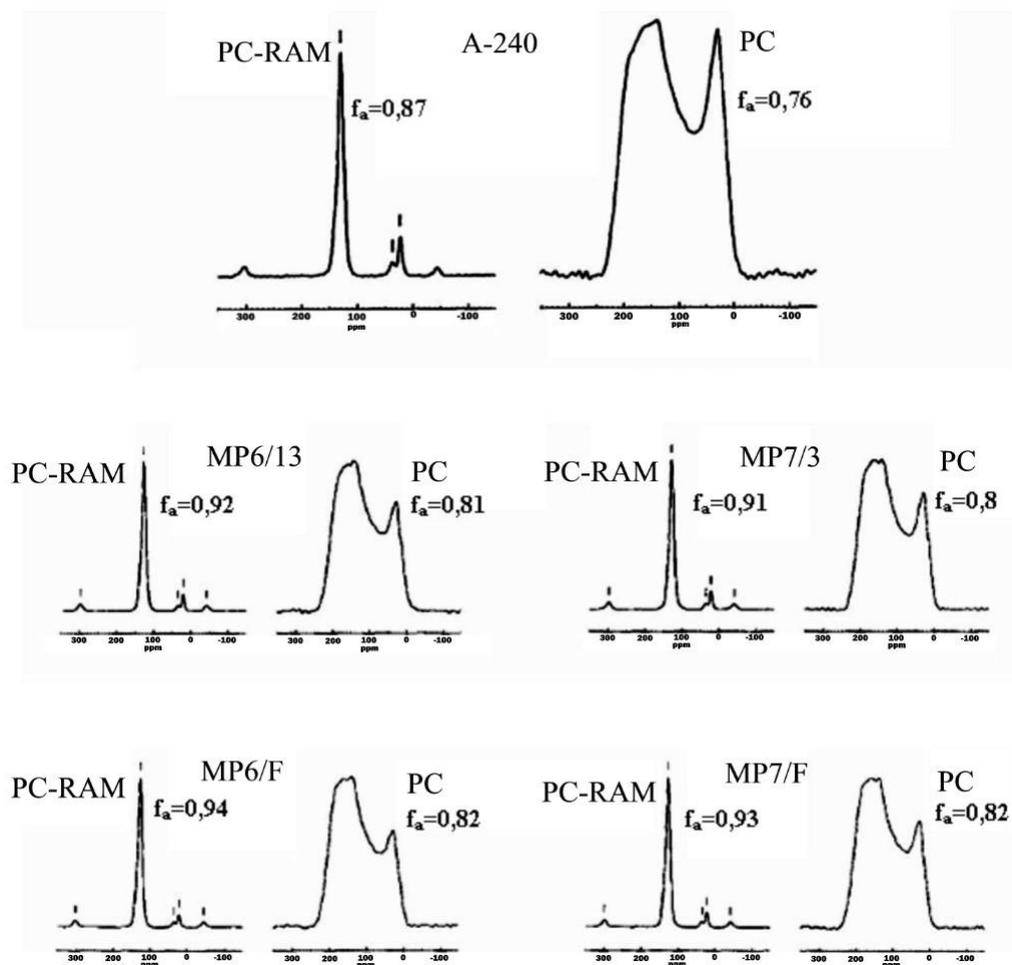


Figura 2.27 Espectros de RMN ^{13}C no estado sólido dos piche: A-240- material de partida; MP6/13 com $400^\circ\text{C}/13$ horas e espargimento de nitrogênio; MP7/3 com $400^\circ\text{C}/4,75$ horas e vácuo; MP6/F com $400^\circ\text{C}/22$ horas e espargimento de nitrogênio; e com $400^\circ\text{C}/11,5$ horas e vácuo (KERSHAW *et al.*, 1995).

O resultados apresentados na **Figura 2.27** mostram que as aromaticidades obtidas no modo estático são inferiores a de PC/RAM. Os autores compararam a aromaticidade de 0,87, com PC/RAM, da matéria-prima, com o de 0,90 obtido na fração solúvel em diclorometano, sabendo-se que esta é quase totalmente solúvel neste solvente. Concluíram então que a polarização cruzada e a rotação no ângulo mágico propiciam resultados mais precisos e confirmam a presença predominante de grupos metilas, identificados por RMN em solução e na forma volátil de metano, desprendido durante o processo térmico. Já pela técnica de PC estática seriam necessárias diversas cadeias alifáticas, contendo CH_2 e CH , a fim de se obter resultados mais precisos, sendo que piches de petróleo possuem em maior concentração unidades aromáticas metil ou etil substituídas. Outro fato relevante apresentado foi que no grupo dos alifáticos, a razão CH_3/CH_2 foi de 2/1 em todos os casos. Cabe ressaltar, ainda, que os intermediários MP6/13 e MP7/3 com 39% e 27% de mesofases, respectivamente, mostraram que o aumento da aromaticidade ocorreu em estágios iniciais da formação desta região anisotrópica (KERSHAW *et al.*, 1995).

Coques, carvões e piches de alcatrão foram estudados por RMN de ^{13}C no estado sólido por MAROTO-VALER *et al.* em 1996. Empregaram a PC e o PS, com e sem defasagem dipolar. Foram obtidos espectros que mostravam a região aromática centrada em aproximadamente 124 ppm, a dos etilenos e metinos entre 24-45 ppm e a das metilas entre 10 e 24 ppm. Como padrão interno para medidas quantitativas utilizou-se o tetrakis-(trimetilsilil)-silano (TKS), com sinal simples em 3,2 ppm. Identificou-se que a aromaticidade obtida por PC (5ms de tempo de contato), de estruturas altamente aromáticas (aromaticidade > 0,97), foi semelhante aos valores com PS. Tempos de contatos longos por PC favoreceram, também, a identificação dos grupos metilas, obtendo-se o mesmo resultado de PS, de aproximadamente 60 a 70% dos carbonos

alifáticos em piches de alcatrão. Foi possível detectar o aumento da temperatura final de tratamento de carvões parcialmente carbonizados de 440°C para 497°C favoreceu mudanças de sistemas de 10-12 para 15-20 anéis aromáticos peri-condensados.

ZHOU *et al.* (1996) empregaram as técnicas de polarização nuclear dinâmica, polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (PND/PC/RAM) para obterem espectros de alta resolução de piches de naftaleno. O emprego da PND teve por objetivo obter um incremento da relação sinal/ruído através da transferência de polarização dos elétrons desemparelhados presentes para os núcleos de ^{13}C . Em um campo magnético, a irradiação dos elétrons desemparelhados com microondas com aproximadamente a frequência de Larmor, levam os elétrons para níveis altos de energia. Em condições ideais, o ganho de sinal para núcleos de ^{13}C pode chegar a aproximadamente 2600 (γ_e/γ_n). Um cristal de diamante natural (6,75mg) e poliestireno dopado com o radical livre 1,3-bisdifenileno-2-fenilalil foram usados como padrões. A frequência de operação para RMN de ^{13}C foi de 20,2 MHz e a potência da radiação na faixa de microondas foi de aproximadamente 26,5 W. Metanol ($\delta=49,3$ ppm) foi empregado como referência.

Os autores (ZHOU *et al.*, 1996) identificaram dois caminhos para melhorar o sinal do ^{13}C por PND. O primeiro foi gerar o espectro sem polarização cruzada (**Figura 2.28**) e o segundo com transferência de polarização do núcleo de ^1H (**Figura 2.29**). O tempo de contato empregado para os espectros com DNP/PC foi de 1,0 ms e o número de acumulações de 500, enquanto para o experimento com polarização cruzada, o número de acumulações foi de 4000. Foi observado que o espectro obtido com transferência de polarização (Figura 29) foi mais homogêneo, apresentando o pico dos carbonos alifáticos em 20,1 ppm e o dos aromáticos em 128,8 ppm. Os autores concluíram que os elétrons desemparelhados encontram-se em maior concentração na região aromática condensada.

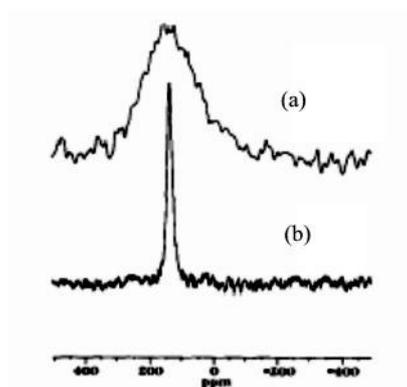


Figura 2.28 Espectros de PND de RMN ^{13}C : (a) estacionário e sem desacoplamento de ^1H ; (b) com rotação no ângulo mágico a 2,5 kHz (ZHOU *et al.*, 1996).

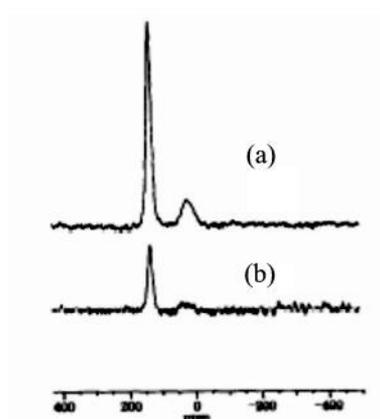


Figura 2.29 Espectros de RMN ^{13}C de piches de naftaleno: a) PND $^1\text{H}/\text{PC}/\text{RAM}$ e b) PC/RAM . rotação no ângulo mágico de 2,5 kHz (ZHOU *et al.*, 1996).

ANDRÉSEN *et al.* (1998a) determinaram por RMN de ^{13}C no estado sólido e ^1H de alta temperatura as propriedades estruturais de piches de alcatrão submetidos a diversos processos térmicos. Empregou-se um espectrômetro Bruker MSL100, sendo as análises de ^{13}C feitas a 25MHz, com rotor de zircônia e tampas de Kel-F. A massa de amostra foi de 250 mg e durante as análises foi usada uma rotação no ângulo mágico de 5kHz. O desacoplador de ^1H e o spin-lock foram mantidos a 60 kHz. Para a técnica de PS, o pulso de 90° foi de 3,3-3,8 μs e o número de acumulações de 512-1024. Já para PC, o tempo de contato, foi na maioria dos casos, de 5ms e para os experimentos foram

feitas 2000-4000 acumulações, de 1ms. A defasagem dipolar foi utilizada para verificar o decaimento de carbonos protonados, 5 a 40 μ s, e não protonados, 50 a 500 μ s.

Os resultados apresentados pelos autores (ANDRÉSEN *et al.* 1998a) na **Figura 2.30** mostram que o pico de carbonos aromáticos em 125 ppm domina o espectro e possui a forma simétrica, sugerindo que os heteroátomos estão dispersos uniformemente nas estruturas aromáticas. A região dos carbonos alifáticos encontra-se entre 10 e 40 ppm. A aromaticidade obtida com PC foi ligeiramente inferior a de PS, devido ao pequeno teor de carbonos alifáticos presentes. A fração de carbonos não protonados foi identificada pelo experimento de defasagem dipolar (**Figura 2.31**). Através da técnica de PC (5 ms) os teores foram subestimados, quando comparados com PS.

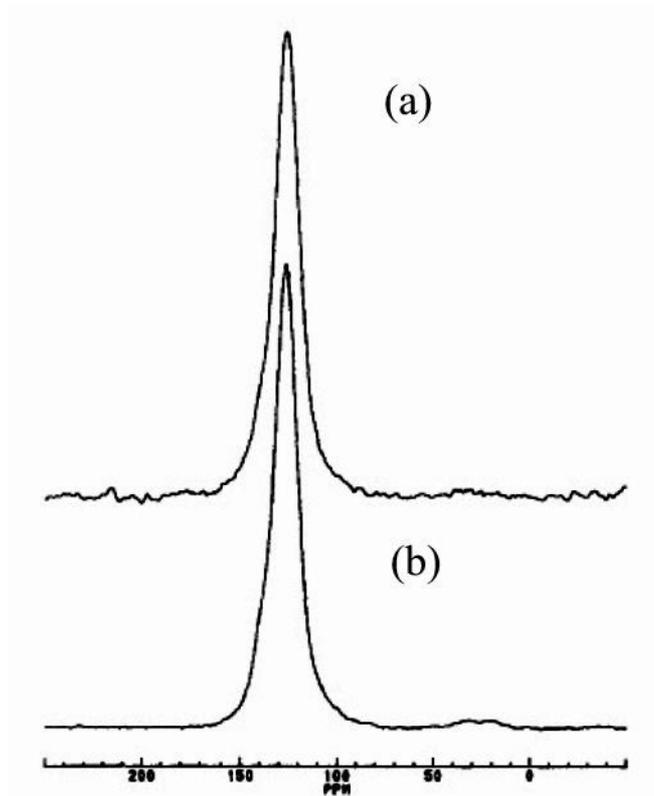


Figura 2.30 Espectros de RMN-MAS de ^{13}C de um piche com 7% de mesofase obtidos por PS (a) e PC (b) (ANDRÉSEN *et al.* 1998a).

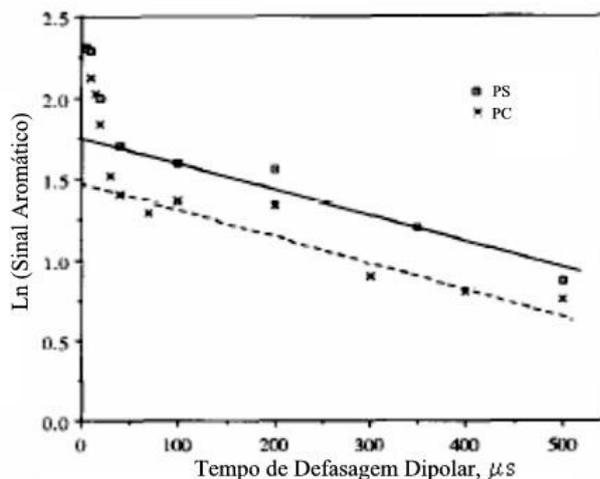


Figura 2.31 Logaritmo natural da intensidade dos picos de carbonos aromáticos por tempo de defasagem dipolar, com PS (a) e PC (b), piche com 54% de mesofase (ANDRÉSEN *et al.* 1998a).

O grau de condensação das estruturas aromáticas presentes em piches pode ser estimado pelo teor de carbonos que estão ligados somente a outros carbonos, carbonos-ponte. A fim de obter o teor de carbonos-ponte subtrai-se do teor de carbonos não protonados a concentração de carbonos ligados a heteroátomos e carbonos alifáticos. Se a concentração de heteroátomos e carbonos alifáticos for baixa pode-se considerar o valor de carbonos não protonados como sendo aproximadamente igual ao do carbono-ponte². ANDRÉSEN *et al.* (1998a, 1998b) indicaram que piches com pequenas regiões anisotrópicas possuem em média 5-6 anéis aromáticos pericondensados e outros com aproximadamente 100% de anisotropia, insolúveis em tolueno, têm 9-10 anéis.

Dando continuidade ao estudo de RMN ¹³C no estado sólido com piches de alcatrão e suas frações insolúveis em tolueno, ANDRÉSEN *et al.* (1998b) concluíram, através da redução do tempo de reciclo (5-10s), que na região alifática do espectro (**Figura 2.32**) a intensidade da região das metilas (5-24 ppm) aumenta com o tratamento térmico para os piches e a região dos metilenos (24-40 ppm) torna-se mais bem definida. As frações insolúveis em tolueno mostraram que 70% dos carbonos alifáticos eram do tipo metilas, indicando que as estruturas tipo fluorenos ligados em ponte por

metilenos, maiores constituintes presentes, encontram-se na fase solúvel dos piches, sendo consistente com o baixo grau de condensação da fase.

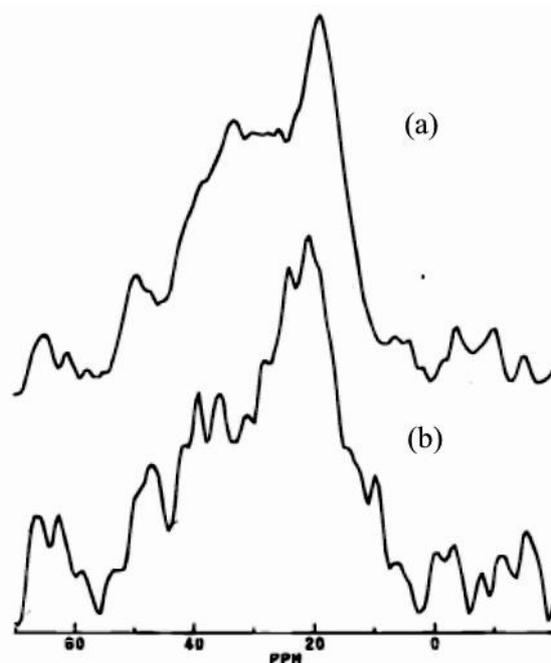


Figura 2.32 Espectros dos carbonos alifáticos de RMN ^{13}C (PS) no estado sólido de dois piches de alcatrão com pontos de amolecimento de 62°C (a) e 190°C (b) (ANDRÉSEN *et al.* 1998b).

Os autores (ANDRÉSEN *et al.* 1998b) realizaram experimentos com PS e PC, tempos de contato de 1 e 5 ms, e devido a relativa baixa concentração centros paramagnéticos, o emprego de tempos de contatos longos para PC mostraram resultados comparáveis a técnica de pulso simples, concordando com os resultados de LOVE *et al.* (1993).

HARMER *et al.* (2001) propuseram uma análise global (equação 28) para estudar resultados de tempos de relaxação, T_1 e T_2 , de forma simultânea. Empregaram RMN ^1H a 20 MHz (baixo campo) para caracterizar carvões, através das diferentes taxas de relaxação dos hidrogênios nas amostras. Foram caracterizadas e quantificadas cinco classes de hidrogênios, duas pertencentes a água presente e três em diferentes tipos de componentes orgânicos. Uma seqüência experimental de pulsos foi implementada (equação 29), onde produziu-se uma superfície composta pelos tempos

de relaxação e a intensidade (**Figura 2.33**) sendo um ajuste global realizado através de um modelo de relaxação, dividindo-se os dados em cinco componentes que caracterizam a intensidade, T_1 e T_2 .

$$y(t_1, t_2) = A \times f(t_1) \times g(t_2) \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\pi_x - t_1 - (\pi/2)_x - t_2' - (\pi_y - 2t_2')_n \quad (\text{Eq. 29})$$

A seqüência dos eventos foi: após a inversão (π_x), há um intervalo de tempo t_1 antes do pulso de $(\pi/2)_x$, sendo aplicado $8\mu\text{s}$ de intervalo para evitar distorção do sinal e então são coletadas as informações do decaimento livre da indução ($8-86\mu\text{s}$). A última parte refere-se a quatro pulsos de π_y ($n=4$) e t_2' igual a $90\mu\text{s}$.

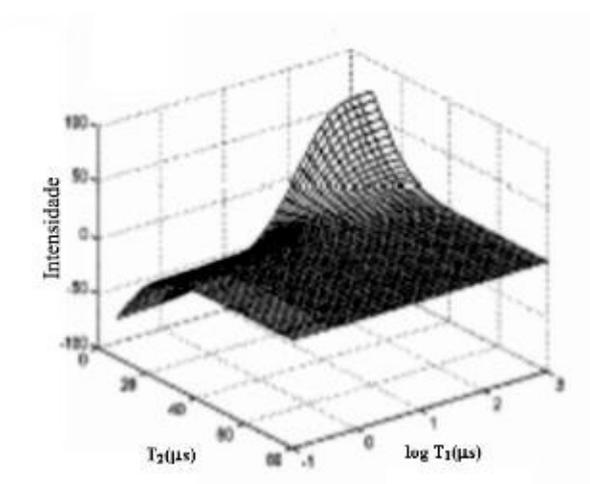


Figura 2.33 Gráfico de superfície típico de um carvão (HARMER *et al.*, 2001).

Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido foi empregada por FREITAS *et al.* (2001a, 2001b) em materiais de carbono submetidos a tratamentos térmicos rigorosos. As amostras foram aquecidas em atmosfera inerte até 2200°C . Os precursores empregados foram dois materiais compostos de biomassa (RH e BC), um combustível fóssil e um polímero (PVC). Os espectros de ^{13}C foram obtidos a 21,4 MHz, rotação no ângulo mágico de 3-3,5 kHz, tempo de reciclo de 5,0 a 10,0 s.

A evolução dos espectros de RMN ^{13}C das amostras de BC, tratadas de 400 a 2200°C, encontra-se na **Figura 2.34**. Os autores concluíram que a existência de suscetibilidades magnéticas anisotrópicas locais, as quais aumentam em magnitude e anisotropia com o tratamento térmico, causaram o alargamento dos sinais de RMN da região aromática e um deslocamento diamagnético no centro de massa da ressonância (FREITAS *et al.*, 2001a; FREITAS, BONAGAMBA & EMMERICH, 2001b).

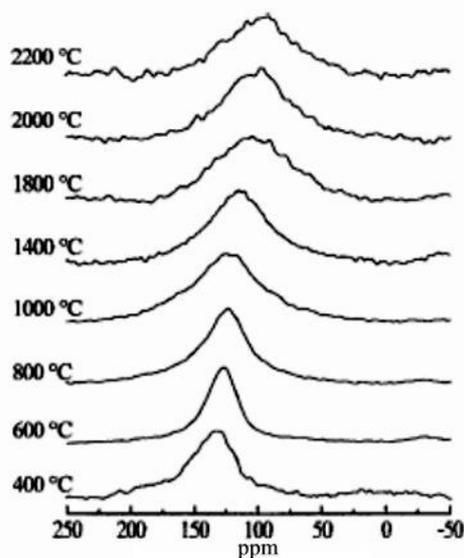


Figura 2.34 Espectros de RMN ^{13}C de amostras de BC preparadas em diferentes temperaturas (FREITAS *et al.*, 2001a).

KIDENA *et al.* (2004) empregaram a combinação dos resultados da reação catalítica de oxidação do íon rutênio (COIR) com medidas de RMN ^{13}C no estado sólido, para quantificar as ligações em ponte e as cadeias laterais de dois tipos (SB e YL) de carvões com alta aromaticidade, mas com um baixo número de anéis aromáticos policondensados. Empregou-se neste experimento um espectrômetro de RMN de 300MHz com frequência de ^{13}C de 75,55 MHz, rotor de 5mm, amostras de 80-120mg, rotação no ângulo mágico de 10,5 kHz, pulso de 45° de 1,5 μs , intervalo entre os pulsos de 100ms e 3000 acumulações para cada amostra.

Os espectros de RMN de ^{13}C dos dois tipos de amostras estão apresentados na **Figura 2.35**. A distribuição de carbonos presentes foi calculada após a deconvolução dos espectros e os resultados encontram-se na **Tabela 2.2** (KIDENA *et al.*, 2004).

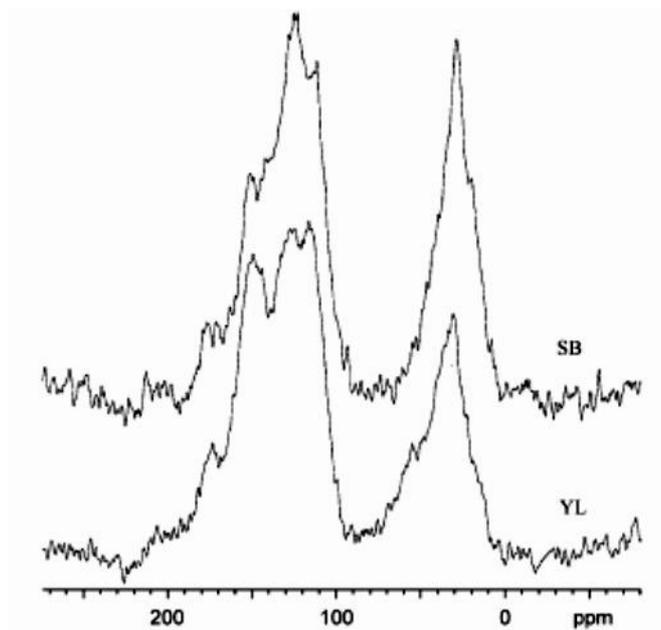


Figura 2.35 Espectros de RMN de ^{13}C de duas amostras de carvões (SB e YL) (KIDENA *et al.*, 2004).

Tabela 2.2. Distribuição dos tipos de carbonos encontrados nos espectros de RMN de ^{13}C (KIDENA *et al.*, 2004).

	YL (%)	SB (%)
COO, C=O	7,8	6,3
Ar-O	17,9	13,5
Ar-C	11,1	10,3
Carbono em ponte	4,6	6,4
Ar-H	29,4	29,1
Carbono alifático-O	10,3	5,1
CH ₂	14,9	21,8
CH ₃	4,0	7,5

EVDOKIMOV, ELISEEV & AKHMETOV (2006) estudaram a formação de dispersões de asfaltenos em soluções de óleo/tolueno por RMN de ^1H de baixo campo através de medidas de tempos de relaxação spin-spin (T_2). Identificaram monômeros abaixo de 10 mg L^{-1} e mostraram que a agregação entre os asfaltenos foi governada pelo

solvente. JURKIEWICZ, IDZIAK & PISLEWSKI (1987) já tinham empregado medidas de tempos de relaxação spin-rede (T_1) para caracterização de carvões.

2.3.1- Alta Temperatura

Medidas *in situ* de RMN de ^1H a alta temperatura foram obtidas por ANDRÉSEN *et al.* (1998a) para semi-coques preparados a partir de piche de alcatrão. Empregou-se um espectrômetro Bruker MSL100 com uma sonda de alta temperatura, onde a largura do pulso de 90° foi variada com a temperatura de 2,2 a 3,2 μs , respectivamente para as temperaturas ambiente e 600°C . Aproximadamente 40-50 mg de amostras foram empacotadas em rotores de zircônia. Um fluxo de $12\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ de nitrogênio seco aquecido foi usado para aquecer as amostras até 350°C com taxa de $35^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo que a saída dos voláteis realizava-se por um pequeno furo de ventilação do rotor. Uma das amostras foi submetida a rampa de temperatura da condição ambiente até 350°C com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

De acordo com HARVEY & WEST (1996), os espectros obtidos neste experimento foram ajustados numericamente por uma componente Lorentziana e outra Gaussiana, sendo o conteúdo de mesofase correlacionado com o total de hidrogênios obtidos pela componente Gaussiana. A **Figura 2.36** mostra um espectro de RMN de ^1H a 350°C de um piche com 79% de mesofase, valor médio dos ajustes com as duas componentes (ANDRÉSEN *et al.*, 1998a).

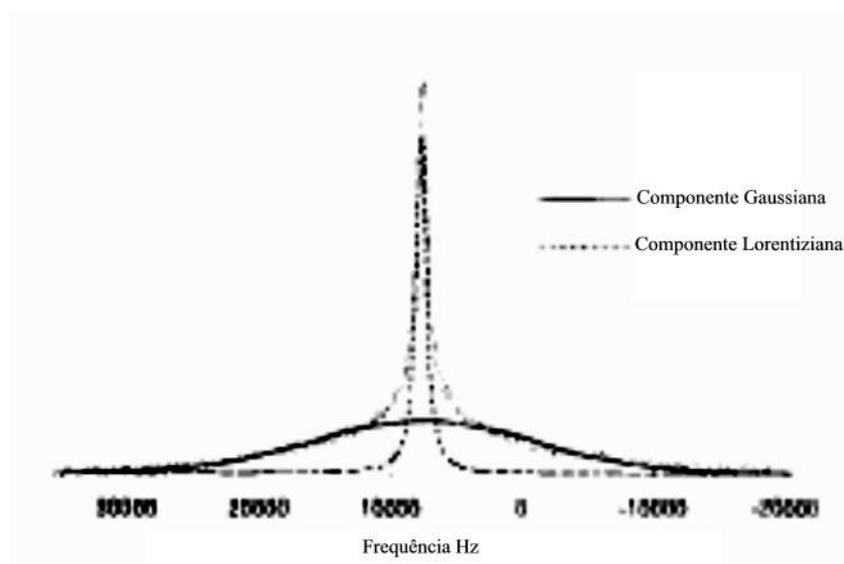


Figura 2.36. Espectro de RMN de ^1H a 350°C , ajustes com curvas de Gauss e Lorentz (ANDRÉSEN *et al.*, 1998a).

A **Tabela 2.3** compara os resultados do conteúdo de mesofase obtidos com microscopia ótica e RMN ^1H para as amostras de semi-coque analisadas.

Tabela 2.3. Conteúdos de mesofase dos semi-coques determinados por microscopia ótica e RMN ^1H (ANDRÉSEN *et al.*, 1998a).

Amostra	Mesofase por Microscopia Ótica (vol%)	RMN ^1H				Valor Médio da Mesofase (%)
		Fase Isotrópica $T_2(\mu\text{s})$	%H	Mesofase $T_2(\mu\text{s})$	%H	
1	-----	24	92	280	8	8
2	75	19	22	56	78	76
3	9	21	95	110	5	7
4	53	41	48	350	52	52
5	34	38	67	160	33	34
6	57	22	50	360	50	54
7	79	26	21	350	79	79
8	91	20	2	89	98	94

Os resultados mostraram que T_2 s para prótons isotrópicos variaram, aproximadamente, de 20-40 μs e para anisotrópicos de 100-400 μs . Os erros entre os valores obtidos para o conteúdo da mesofase pela microscopia e ressonância ficaram menores que 5%, mostrando que a técnica espectrométrica foi eficiente (ANDRÉSEN *et al.*, 1998a).

2.4- APLICAÇÕES DA ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM DESSORÇÃO A LASER ASSISTIDA POR MATRIZ E TEMPO DE VÔO (MALDI-TOF-MS) NA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE POLÍMEROS E MATERIAIS DE CARBONO

Na década de 80 foi descoberto por TANAKA *et al.* (1988) e KARAS & HILLENKAMP (1988), simultaneamente, que o emprego de matrizes poderia aumentar a faixa de peso molecular dos compostos estudados por dessorção a laser para identificação por espectrometria de massas. Esta matriz absorve eficientemente a radiação ultravioleta, sendo ionizada e dissociada para a forma gasosa, deixando o analito intacto e ionizado dentro de uma câmara de vácuo. Associando-se a separação dos analitos através do tempo característico de vôo de cada molécula, podem-se identificar, separadamente, as moléculas por espectrometria de massas, sendo desejada uma baixa fragmentação dos íons (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

A técnica de ionização através de matriz assistida a laser com identificação por espectrometria de massas (MALDI-TOF-MS) tem sido empregada para caracterizar uma grande quantidade de materiais: biomoléculas (TANAKA *et al.*, 1988; KARAS & HILLENKAMP, 1988), polímeros naturais e sintéticos (MONTAUDO *et al.*, 1995; SKELTON, DUBOIS & ZENOBI, 2000), e derivados de petróleo (JOHNSON *et al.*, 1998; EDWARDS, JIN & THIES, 2003; EDWARDS & THIES, 2004; EDWARDS & THIES, 2005). Em polímeros os espectros obtidos podem ser usados para determinar o peso molecular médio das amostras, bem como as unidades de repetição e grupos terminais (HANTON & PAREES, 2005).

Existem propriedades que fazem desta técnica uma ferramenta poderosa em relação a outros métodos analíticos tradicionais em materiais de elevado peso molecular: a especificidade, a sensibilidade, a rapidez e a habilidade de analisar para analisar moléculas em uma larga faixa de massas. Pesquisas têm sido focadas na caracterização

qualitativa de macromoléculas, mas gradualmente vêm sendo aplicadas para medidas quantitativas de biomoléculas e polímeros sintéticos (CHEN & HE, 2005).

Alguns fatores afetam a precisão e reprodutibilidade do emprego da análise quantitativa por MALDI em polímeros sintéticos: a homogeneidade da mistura analito/matriz/agente catiônico, contribui para a não estabilização do sinal da intensidade do analito; as diferentes taxas de ionização, dessorção e detecção entre os componentes, comprometendo de forma crítica a intensidade dos sinais; a diferença de distribuição de peso molecular das cadeias dos oligômeros presentes e suas subunidades; e a discriminação das massas nos processos de ionização, transmissão e detecção, tornando as intensidades do espectro de massas menores em baixos e altos pesos moleculares (CHEN & HE, 2005).

As amostras para MALDI-TOF-MS podem ser preparadas por dois métodos. O primeiro e mais comum é a dissolução do analito e da matriz em um excesso de solvente, deposição na célula do aparelho e uma secagem posterior. O segundo, quando a amostra é insolúvel, é a mistura da matriz e o analito na forma sólida, sendo aplicado na célula diretamente ou em suspensão (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

A partir da década de 70, houve uma grande procura pela elucidação estrutural de carvões, surgiram inúmeros métodos físicos de análise para caracterização de sólidos. O número de componentes destes materiais pôde ser estimado em 2000 substâncias de composições químicas diferentes. Dados disponíveis de espectros de MALDI-TOF de uma grande parte de carvões tem mostrado que este tipo de material apresenta uma distribuição bimodal de massas, com regiões entre 130-600 e 1300-3500Da (MARZEC, 2002).

O emprego de piches de petróleo como matéria-prima para produtos avançados de carbono requer o conhecimento da sua composição e interações moleculares envolvidas

(EDWARDS & THIES, 2004; EDWARDS & THIES, 2005). A composição molecular não afeta somente as propriedades físicas do piche, tais como ponto de amolecimento e viscosidade, mas também as características finais dos produtos obtidos, sendo que em fibras de carbono pode-se modificar a sua resistência a tração, o módulo de Young e/ou a sua condutividade térmica (ZHUANG, GAST & THIES, 2002; EDWARDS, JIN & THIES, 2003). A origem da matéria-prima influencia a composição química, o teor das moléculas presentes e suas estruturas (ARTOK *et al.*, 1999).

O piche produzido para uma dada aplicação deveria ter um controle da sua distribuição de pesos molares, tal como na manufatura de produtos poliméricos (EDWARDS & THIES, 2006). Estudos com amostras insolúveis de polímeros e derivados de petróleo, no estado sólido, empregando-se MALDI-TOF-MS, têm mostrado resultados promissores nas suas elucidações estruturais.

2.4.1- Emprego em Polímeros

MONTAUDO *et al.* (1995) empregaram a técnica de MALDI em polímeros para identificar, com uma boa resolução, as massas de cadeias poliméricas, incluindo as de oligômeros intactos, bem como a de grupos terminais. A precisão na quantificação das massas nos polímeros tornou possível a determinação direta da composição das espécies envolvidas e dos grupos terminais presentes em séries de oligômeros. Trabalharam com polietilenos glicóis (PEG), obtidos por rotas aniônicas e catiônicas. As matrizes utilizadas foram os ácidos 2-((4-hidroxi-fenil)azo)-benzóico e dihidroxi-benzóico e como solventes o tetrahidrofurano e o etanol, respectivamente. A razão matriz por polímero foi de 300 nmol por 100 pmol. O comprimento de onda do laser foi de 337 nm e o comprimento do tubo para detecção direta foi de 1,2 metros.

A detecção no modo direto foi empregada para estimar a massa total das amostras de PEG e o modo de reflexão, devido a sua alta resolução, para a identificação de grupos terminais. A **Figura 2.37** apresenta o espectro de massas da amostra do PEG7100. Os resultados obtidos concordaram com as técnicas de osmometria, viscosimetria e permeção em gel (MONTAUDO *et al.*, 1995)

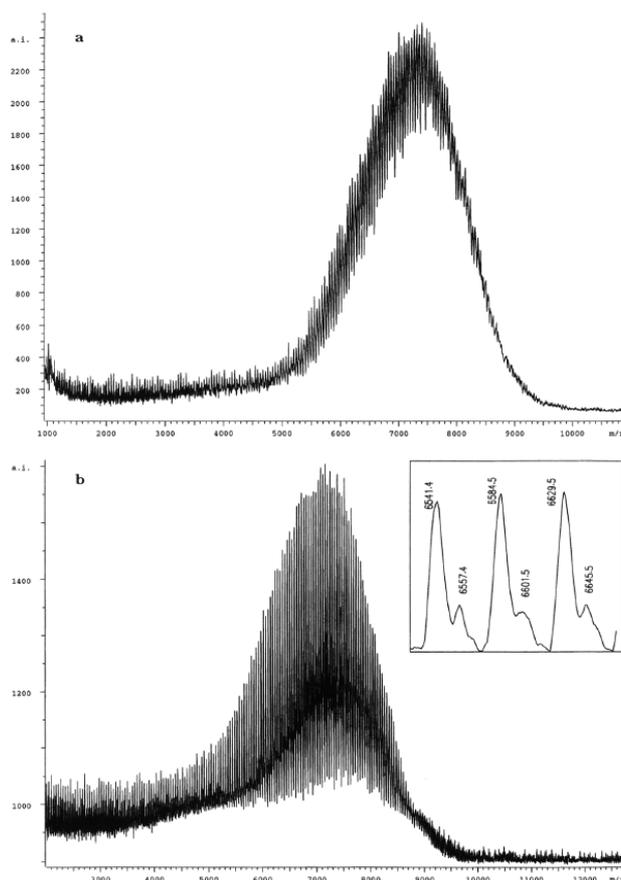


Figura 2.37 Espectros de MALDI-TOF-MS da amostra PEG7100: (a) modo linear e (b) refletido (MONTAUDO *et al.*, 1995).

Em 2000, SKELTON, DUBOIS & ZENOBI estudaram métodos de preparação e detecção de poliamidas por MALDI. As amostras com as respectivas matrizes foram preparadas por solubilização, em suspensão e misturas na forma sólida. Investigaram, ainda, diversas matrizes e diversos parâmetros experimentais, tais como a potência empregada no laser. As matrizes foram o ácido 4-hidroxi-alfa-cianocinâmico, o ácido 2,5-dihidróxi-benzóico, a 3-aminoquinoleína, o ácido 3,5-dimetoxi-4-hidroxi-cinâmico

e o ditranol. As matrizes e as amostras foram misturadas e homogeneizadas com duas metodologias: a primeira, por depósito da solução com a matriz sobre a célula, secagem em ar ou vácuo, seguido de um segundo depósito. Estas duas etapas foram necessárias, pois normalmente a matriz e a poliamida eram pouco miscíveis; e a segunda, pela mistura em fase sólida da matriz com a amostra, variando as razões de matriz por polímero de 1:10 a 10:1 em peso. O comprimento do tubo da câmara de vácuo empregado foi de 2 metros. Os tempos de retardo para a aquisição foram de 150-700 ns, dependendo na faixa de massa a ser investigada. Adquiriram-se os espectros no modo positivo, com acumulações de 50-100 impactos simples. Os resultados mostraram que a faixa entre 1:1 a 1:5 foi ideal para as misturas de matriz com os polímeros, respectivamente, pois favoreceram condições ótimas para a ionização e dessorção. Os espectros das amostras de baixo e alto peso molecular encontram-se nas **Figuras 2.38 e 2.39**, respectivamente. O aumento do teor de matriz, acima da faixa ótima, proporciona um aumento da intensidade dos picos de alto peso molecular, diminuindo os de baixo peso molecular. A metodologia de preparação sólido/sólido foi a mais consistente, apresentando melhor reprodutibilidade, bom sinal/ruído e com pouca interferência da composição das amostras, possibilitando o assinalamento dos grupos terminais dos polímeros (H-H, N-N e/ou N-H).

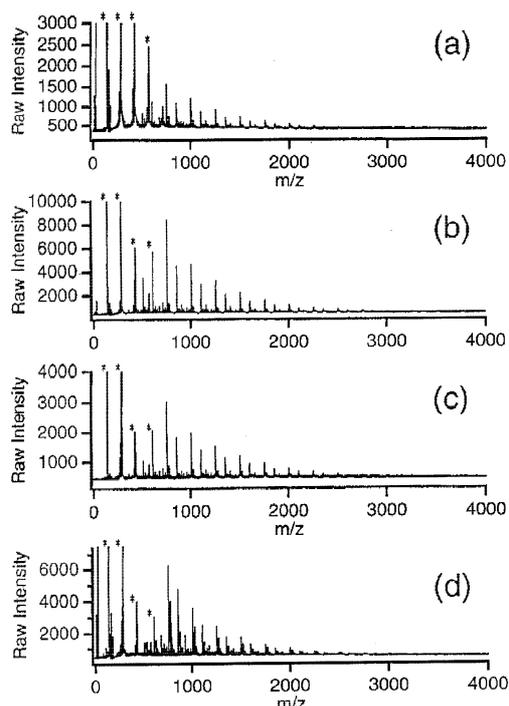


Figura 2.38 Espectro de MALDI-TOF-MS de amostras de poliamidas de baixo peso molecular, obtidas pelo método de preparação sólido/sólido, variando a taxa de mistura (matriz:analito), em peso: (a)10:1; (b)5:1; (c)1:1; (d)0,2:1. A matriz empregada foi a 3-aminoquinoleína. Os asterísticos mostram picos derivados da matriz (SKELTON, DUBOIS & ZENOBI, 2000).

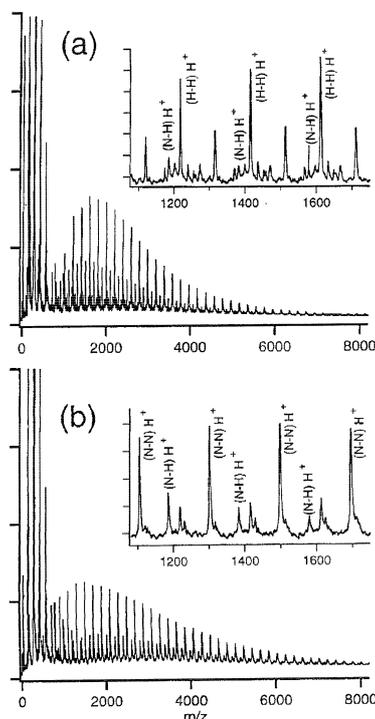


Figura 2.39 Espectros de MALDI-TOF-MS de alto peso molecular de poliamidas, obtidas pelo método de preparação sólido/sólido: (a) ácido reguladas; e (b) amino reguladas. A matriz empregada foi a 3-aminoquinoleína e a taxa de matriz:analito de 2:1 em peso (SKELTON, DUBOIS & ZENOBI, 2000).

PRZYBILLA *et al.* (2000) estudaram moléculas poliaromáticas por MALDI, misturando a matriz e os analitos no estado sólido. Segundo os autores, moléculas poliaromáticas têm um limite de 2000 Da para a desorção e ionização com laser, sem a assistência de uma matriz, não induzindo fragmentações. A **Figura 2.40** mostra que com o aumento do peso molecular houve o aparecimento de sinais de baixo peso molecular não esperados, provavelmente devido a potência do laser empregada.

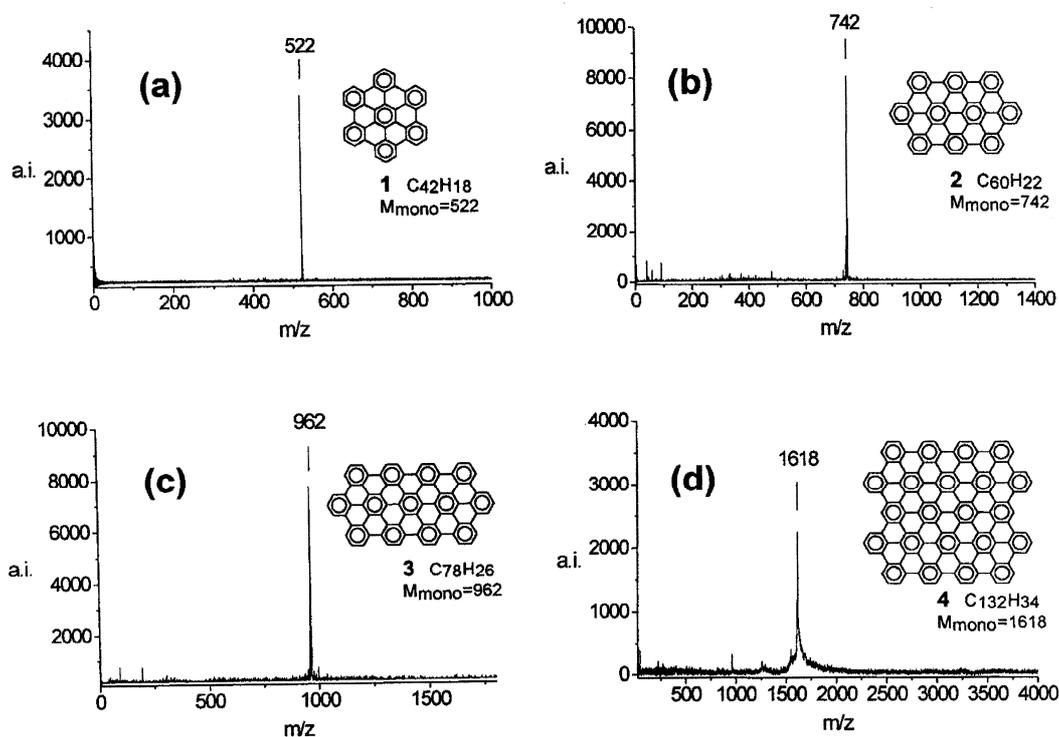


Figura 2.40 Espectros de massas de moléculas policíclicas aromáticas com MALDI-TOF-MS (PRZYBILLA *et al.*, 2000).

A influência do aumento da potência do laser, sem o emprego de matriz, pode ser verificado na **Figura 2.41**, onde foram identificados os fenômenos de coalescência e fragmentação (PRZYBILLA *et al.*, 2000).

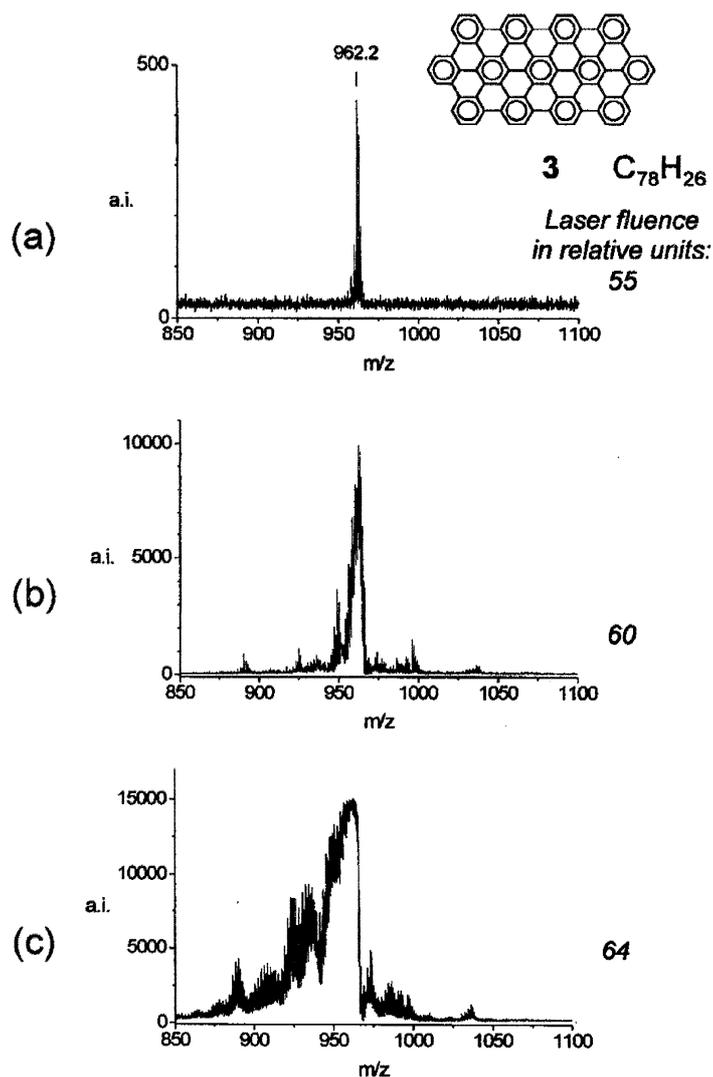


Figura 2.41 Influência do laser no espectro de massas: (a) 55 (unidades relativas); (b) 60 (unidades relativas); e (c) 64 (unidades relativas) (PRZYBILLA *et al.*, 2000).

Na caracterização de grandes moléculas aromáticas necessitou-se de processos mais brandos de dessorção, como o emprego de matrizes. As matrizes foram o 1,8,9-trihidroxi-antraceno (ditranol), o ácido α -ciano-4-hidroxi-cinâmico (ACC), o 9-nitro-antraceno, o ácido 2,5-dihidroxi-benzóico (DHB), o ácido 5-cloro-salicílico, o 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ), o ácido trans-retinóico; e o 2,3,5,6-tetrafluorotetracianoquinodimetano (TCNQF4). As misturas de matrizes, em excesso, com os analitos realizaram-se mecanicamente, atingindo-se a granulometria de $1\mu\text{m}$. O melhor espectro de massas obtido foi com o emprego da matriz TCNQ. Esta matriz é

um forte acceptor de elétrons, tendo uma absorção a 337nm, promovendo assim a formação de cátions radicais nas moléculas policíclicas aromáticas, **Figura 2.42**. Os sinais obtidos acima do esperado podem ser atribuídos a uma ciclização parcial e/ou a presença de produtos clorados. Os autores sugerem ainda a colocação da matriz/analito em suspensão (água ou ciclohexano) nas células, com a posterior retirada do solvente, possibilitando uma boa adesão do material sólido a superfície da célula, evitando-se uma possível contaminação da fonte de íons.

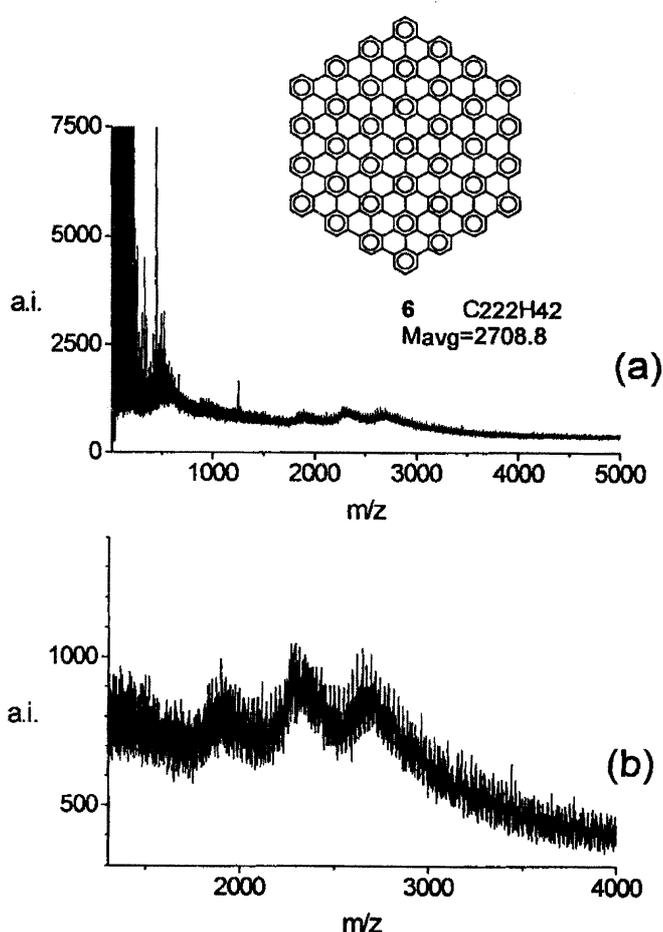


Figura 2.42 Espectro obtido com a matriz TCNQ da molécula sintetizada de C₂₂₂H₄₂ (a) sua região expandida de mais alto peso molecular (b) (PRZYBILLA *et al.*, 2000).

HANTON & PAREES (2005) desenvolveram em seus estudos com polímeros sintéticos uma nova metodologia para o preparo de matrizes e analitos na forma sólida para MALDI. Substituíram a moagem das amostras com o mortár e o pistilo por

pequenas bolas de aço colocadas em frascos de vidro com as amostras e agitação em mixer por 30-60 s. Os analitos empregados foram o PEG, o polimetilmetacrilato (PMMA) e o poli-estireno (PS). As amostras para MALDI foram preparadas com as seguintes matrizes: ácido 2,5-dihidroxibenzóico, ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (CHCA), ácido ferúlico (FA), ácido indol acrilato (IAA) e ácido retinóico (Ret A). As amostras foram dopadas com agentes catiônicos, usou-se o cloreto de sódio (NaCl) e o trifluoroacetato de prata (AgTFA).

Os espectros de massas apresentados pelas duas metodologias de preparo de amostras para MALDI sem solvente foram semelhantes quanto a linha-base, resolução e sensibilidade. Os autores (HANTON & PAREES, 2005) concluíram que o novo método de preparo foi mais rápido e eficiente, elimina a contaminação cruzada e pode ser aplicado também para líquidos, pastas ou sólidos com baixo ponto de amolecimento.

A quantificação de polímeros sintéticos com MALDI, usando padrão interno, tem sido estudada por CHEN & HE (2005). Os experimentos foram realizados com os polímeros sintéticos P1-P3 e o padrão interno foi o metil polietilenoglicol (M-PEG). As estruturas moleculares dos monômeros empregados encontram-se na **Figura 2.43**.

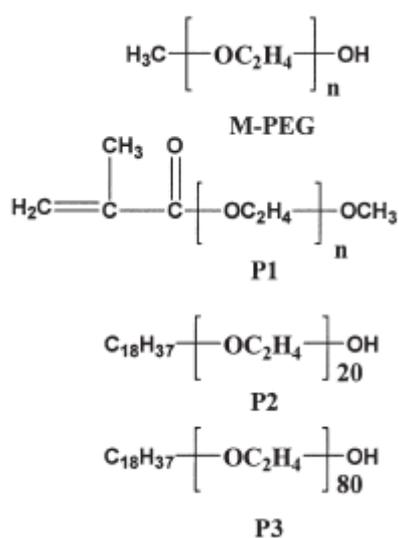


Figura 2.43 Estruturas dos polímeros sintéticos empregados (CHEN & HE, 2005).

Empregou-se na pesquisa um espectrômetro de massas Bruker BIFLEX III, com laser de N₂ a 337 nm e aquisição no modo positivo. A voltagem de aceleração foi de 19 kV e a de reflexão de 20 kV. O tempo de atraso na aquisição foi de 200 ns e 150 acumulações foram realizadas por amostra. A matriz e o agente catiônico utilizados foram o ditranol e o NaCl, respectivamente. O M-PEG, P1 e P2 foram dissolvidos em THF na concentração de 1 mg mL⁻¹, já para o P3 foi de 3 mg mL⁻¹. A matriz foi dissolvida em THF na concentração de 10 mg mL⁻¹ e a solução de NaCl foi de 5 mg mL⁻¹ usando uma mistura de solventes (metanol/água/ácido trifluoroacético, 2:1:0,03). As quantidades de P1-P3 em cada experimento foram variadas (1-7 μL) na mistura com o padrão interno (4 μL, M-PEG) e completado o volume para 31 μL com THF. A mistura era submetida a condições ultra-sônicas por 3 minutos e 1 μL era depositado nas células do aparelho para posterior análise (CHEN & HE, 2005).

As medidas que foram tomadas para promover a homogeneidade das amostras foram: emprego de condições ultra-sônicas nas misturas; a introdução de um padrão interno; repetibilidade da deposição em diferentes células; e a escolha aleatória de 5 posições por célula para obtenção dos 150 espectros acumulados. A não homogeneidade foi minimizada ao máximo, mas não pôde ser completamente eliminada, pois existem diferenças em taxas de evaporação do solvente, bem como diferenças nas solubilidades da matriz e dos polímeros (CHEN & HE, 2005).

Os resultados obtidos para as amostras de P1 a P3, variando-se as concentrações, mostraram uma boa correlação entre as intensidades normalizadas dos sinais dos espectros, **Figura 2.44** e **2.45**, e as concentrações. Observou-se que as eficiências de ionização entre P1 e P2, que têm pesos moleculares próximos, foram diferentes, causado provavelmente por terem diferentes grupos terminais. No experimento com P3, que possui uma grande diferença de massas entre o padrão e o analito, não foi

observado a influência na discriminação das massas. Os autores concluíram que o emprego de um padrão interno com características semelhantes aos analitos e os cuidados tomados no experimento foram suficientes para se obter uma quantificação das espécies estudadas (CHEN & HE, 2005).

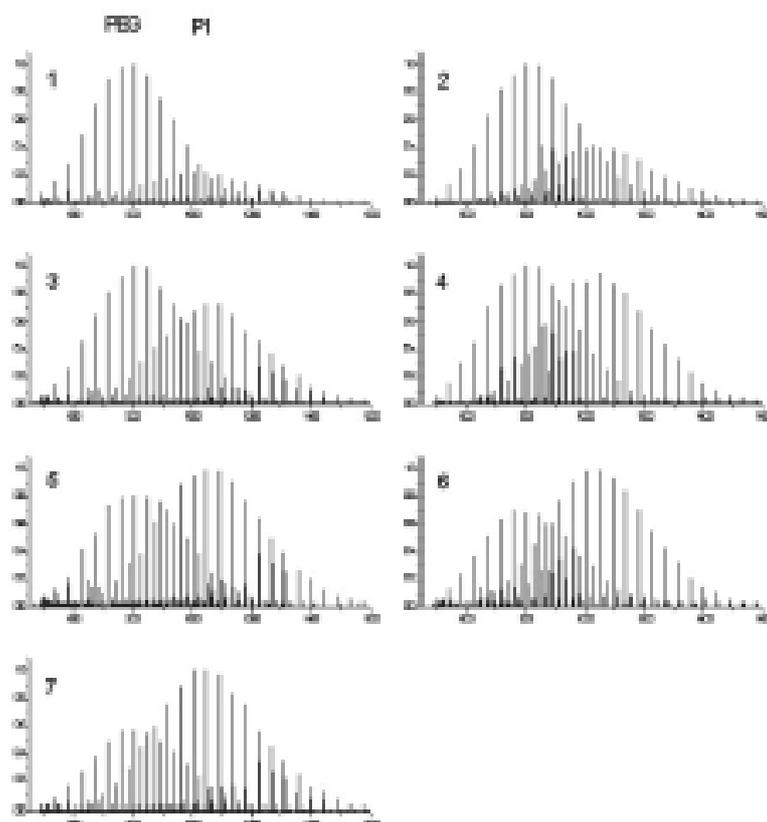


Figura 2.44 Espectros de MALDI do polímero P1 nas concentrações de 1 a 7 μL (1 a 7, respectivamente) (CHEN & HE, 2005).

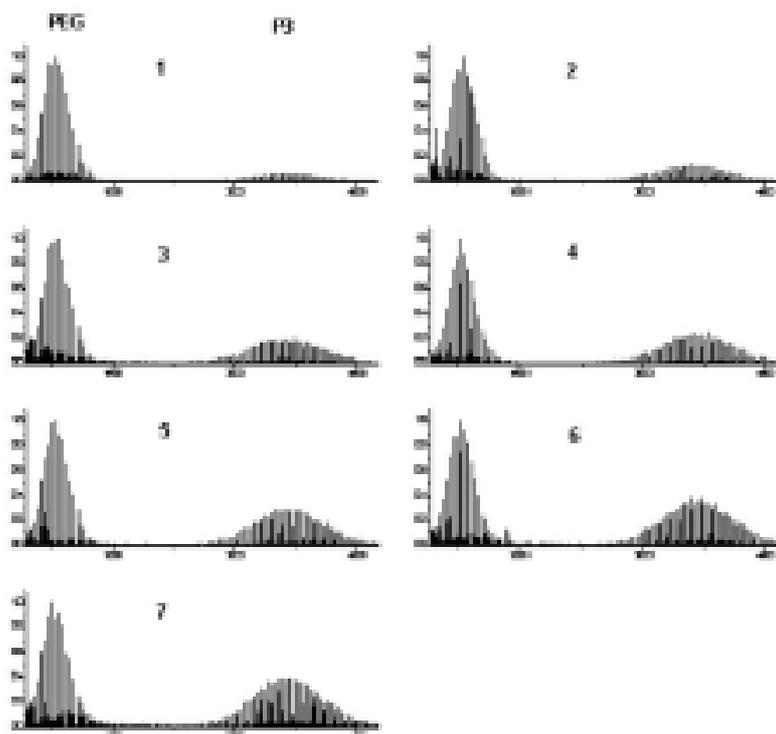


Figura 2.45 Espectros de MALDI do polímero P3 nas concentrações de 1 a 7 μL (1 a 7, respectivamente) (CHEN & HE, 2005).

Resultados de espectros de massas obtidos por MALDI-TOF-MS e MALDI acoplado com Transformada de Fourier (FTMS) foram comparados por JABER & WILKINS (2005). A **Figura 2.46** apresenta um espectro de massas obtido no modo linear do MALDI-TOF com laser de N_2 e na **Figura 2.47** no modo reflexivo para polietileno de peso molecular médio de 2000 Da. Os fragmentos de baixo peso molecular observados na **Figura 2.46** mostram uma característica intrínseca ao experimento, pois fragmentos de íons podem ser gerados na região de origem dos íons (ISD), sendo meta-estáveis e podendo ocorrer antes da extração ou na nuvem expandida acima da amostra, após colisões, bem como após aproximadamente 10 μs depois da ionização (PSD), sendo estes detectados principalmente no modo reflexivo. Observa-se que no modo reflexivo a distribuição de pesos moleculares do polímero tem uma alta abundância de sinais, sendo que a série dos sinais mais intensos encontra-se separada de 28 Da ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) e a série de baixa intensidade sobreposta a outra de 14 Da (CH_2).

Estes sinais de baixa intensidade são resultados da fragmentação, sendo comprovado quando comparamos os resultados com os espectros de FTMS da **Figura 2.48**.

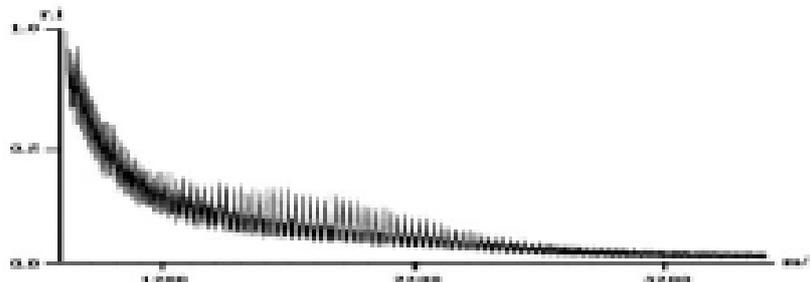


Figura 2.46 Espectro de MALDI-TOF de polietileno ($m_w \sim 2000$ Da) usando laser de N_2 e modo de aquisição direto. A região de sinais escuros abaixo de 1200 Da resulta de fragmentações (JABER & WILKINS, 2005).

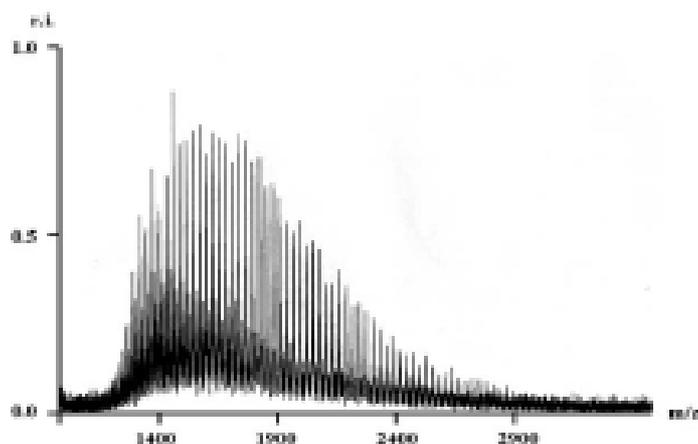


Figura 2.47 Espectro de MALDI-TOF polietileno ($m_w \sim 2000$ Da) usando laser de N_2 e modo de aquisição reflexivo (JABER & WILKINS, 2005).

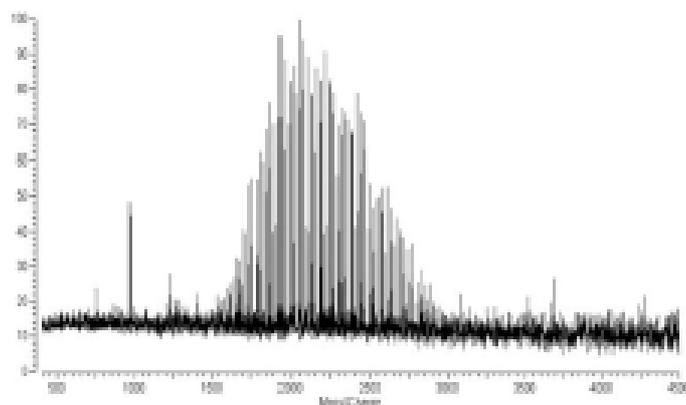


Figura 2.48 Espectro de MALDI FTMS obtido com 9,4 tesla de polietileno ($m_w \sim 2000$ Da) usando laser de N_2 (JABER & WILKINS, 2005).

A precisão do espectro de FTMS obtido para o polietileno foi de aproximadamente 10 ppm, sendo que na região de baixo peso molecular podem ser vistos agrupamentos de íons de prata empregados. Uma outra hipótese estudada para a diferença de espectros com e sem transformada de Fourier foi a possível presença de duas distribuições de pesos moleculares, sendo uma com $-H$ como grupo terminal e a outra com $-CH_3$, observadas nos espectros de MALDI-TOF e não do FTMS. A fim de testar as alternativas, foram realizados experimentos com polibutadieno ($m_w \sim 2800$ Da) com duas distribuições de pesos moleculares presentes. A **Figura 2.49** mostra que os espectros obtidos pelos dois métodos foram semelhantes, onde os sinais mais intensos da distribuição têm o $-H$ participando como grupo terminal e os outros menos intensos encontram-se como grupos terminais o $-H$ e o $-CH_3$. Assim os autores [17] concluíram que a série de sinais defasados de 14 Da na **Figura 2.47** eram de fragmentos com pequeno tempo de vida, não encontrados no espectro de FTMS (JABER & WILKINS, 2005).

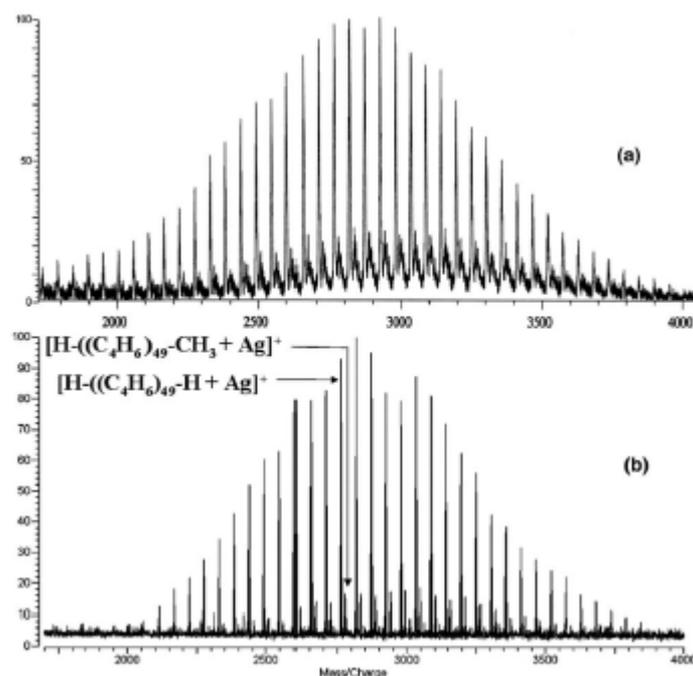


Figura 2.49 Espectros de massas do polibutadieno ($m_w \sim 2800$ Da) com duas distribuições de pesos moleculares obtidos por MALDI-TOF (a) e MALDI-FTMS (b) (JABER & WILKINS, 2005).

TRIMPIN *et al.* (2006) caracterizaram uma série de compostos, indicados na **Figura 2.50**, por MALDI, comparando a eficiência do emprego ou não de solventes no método de preparação das amostras. Estes sistemas possuem dois grandes problemas quando solventes são empregados para homogeneizar analitos e matrizes: segregação durante a cristalização; e analitos/matrizes/solventes incompatíveis, quanto a miscibilidade e solubilidade. Três métodos de preparo de amostras foram descritos pela literatura para caracterizar compostos com solubilidade restrita: mistura do analito e matriz manualmente e depósito sobre pressão no porta-amostra; deposição da matriz vaporizada; e emprego de moagem mecânica do analito e a matriz com posterior deposição no porta-amostra. Neste experimento foram empregados diversos materiais como analitos e padrões, tais como: poli-metacrilato de metila (PMMA, 2000, 2010 e 7100 Da); poli-etilenoglicol (PEG, 2000 Da); poli-vinil-pirrolidona (PVP, 2500 e 10.000 Da); poli-dimetil-siloxano (PDMS); poli-diol-butil-metacrilato (BD-1000); poliestirenos (PS, 1600 a 2300 Da), poli-aromático C₁₃₂H₃₄ (PAH) e dendrímeros de fulerenos. As matrizes empregadas foram: 1,8,9-trihidroxiantraceno (ditranol), ácido 3β-acrílico indol (IAA), 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ), ácido 2-(4-hidroxifenilazo) benzóico (HABA), 9-nitroantraceno (NA), ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB), ácido cianohidroxicinâmico (HCCA), ácido sinapínico (SA) e ácido trans-retinóico (VitA). Como agentes catiônicos: trifluoroacetato de prata, lítio, sódio e potássio. O solvente empregado foi o tetrahidrofurano (THF).

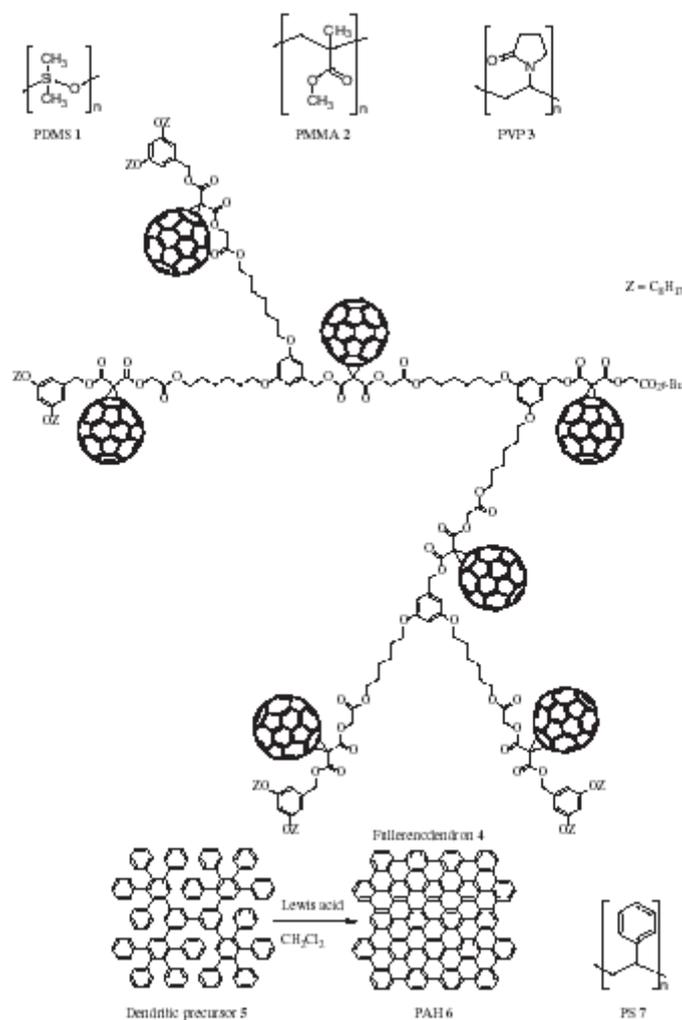


Figura 2.50 Estruturas dos analitos (TRIMPIN *et al.*, 2006).

Os espectros de massas foram obtidos em um equipamento Bruker Reflex II, equipado com laser de N₂ ($\lambda=337$ nm). Os íons foram acelerados com 20 kV, no modo reflexivo. As calibrações foram realizadas com PS (2000 Da), PMMA (7100 Da) e PMMA (2010 Da), de acordo com o analito estudado. O procedimento de preparo de amostras consistiu em misturar os analitos e as matrizes na proporção de 1:50 a 1:5000, manualmente ou com auxílio de um equipamento automático equipado com pequenas bolas de aço. Após a homogeneização, as amostras foram subdivididas para o emprego com e sem solvente (TRIMPIN *et al.*, 2006).

Os autores (TRIMPIN *et al.*, 2006) investigaram como as preparações das amostras de PDMS com e sem o emprego de solvente influenciam nos efeitos da segregação das massas. O espectro de massas obtido sem solvente encontra-se na **Figura 2.51**, sendo que a matriz e o analito foram misturados manualmente. Os espectros foram reprodutivos para cada aquisição e os valores concordaram com os dados de viscosimetria. A distribuição molecular variou de 1000 a 28000 Da, com boa sensibilidade e sinais bem resolvidos, mostrando claramente as unidades de repetição de 74 Da. Já as amostras preparadas pela outra metodologia mostraram-se pouco homogêneas após a evaporação do solvente e a otimização dos espectros foi deficiente, devido ao forte fenômeno de segregação. O fenômeno da segregação pode ser provocado pelas diferenças nas polaridades entre os analitos, matrizes e solventes, os quais causam efeitos de separação durante a cristalização nos métodos que empregam solventes, sendo também influenciado pelas impurezas presentes.

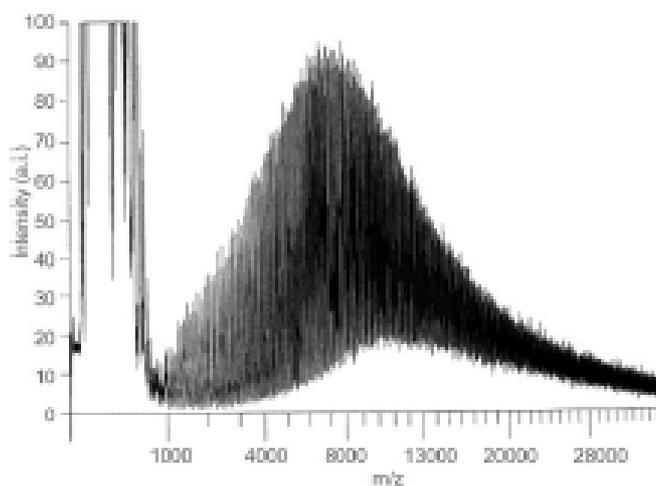


Figura 2.51 Espectro de MALDI de PDMS sem o emprego de solvente no método de preparação (TRIMPIN *et al.*, 2006).

O emprego da mistura física de matriz/analito sem o emprego de solventes mostrou-se promissor no estudo dos dendrímeros de fulerenos. Os dendrímeros de fulerenos têm uma tendência a fragmentação, pois os fulerenos absorvem preferencialmente o laser e possuem diversas ligações de heteroátomos com os

carbonos. O mecanismo de ionização é preferencialmente através do radical-cátion. A matriz TCNQ propiciou uma ionização branda, com baixa tendência a formação de fragmentos do analito (TRIMPIN *et al.*, 2006).

A mistura de compostos complexos, tais como o dendrímero precursor $C_{132}H_{90}$ e seu produto poliaromático ciclizado $C_{132}H_{34}$, como apresentado na **Figura 2.50**, foi estudado pelos autores (TRIMPIN *et al.*, 2006). Normalmente, este problema de misturas de reagentes e produtos é enfrentado pelos químicos sintéticos constantemente. O precursor é solúvel em dicloro metano e o produto é insolúvel, desta forma os pesquisadores empregaram a mistura matriz/analito (1:9) sem solvente. O método exibiu alta homogeneidade, acurácia, sensibilidade e reprodutibilidade a cada espectro acumulado, concordando com a distribuição isotópica simulada a partir das composições elementares do precursor e produto.

A respeito do fenômeno da supressão, TRIMPIN *et al.* (2006) utilizaram o poliestiereno em MALDI com e sem o emprego de solventes, pois podem prever a sua distribuição de peso molecular, bem como os grupos terminais e sua unidade de repetição. A fim de minimizar as diferenças de uma mesma mistura analito/ditranol/sal de prata, em diferentes teores da matriz, foram separadas as amostras para análises sem solvente e para a solubilização em THF e dicloro metano. A **Figura 2.52** apresenta os espectros de massas de MALDI com o emprego de solvente (THF e CH_2Cl_2) e com somente a mistura física. Nota-se uma diferença na distribuição de pesos moleculares e uma supressão de sinal, quando aumenta-se a concentração da matriz, empregando-se THF como solvente, não observada na mistura sem solvente e com a utilização do diclorometano como solvente. Os autores explicaram esta diferença através da possível presença de contaminantes, tais como os peróxidos em THF.

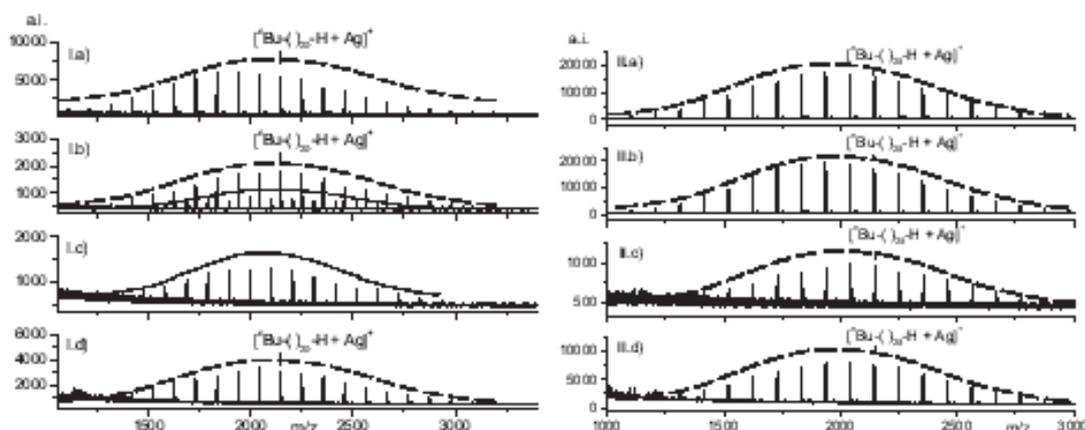


Figura 2.52 Espectros de massas de MALDI de PS (2000 Da) como função da taxa molar de PS/ditranol/ Ag^+ utilizando solventes(I): (a) 1:50:10 em THF; (b) 1:500:10 em THF; (c) 1:5000:10 em THF; (d) 1:5000:10 em diclorometano. Espectros de massas de MALDI de PS (2000 Da) como função da taxa molar de PS/matriz/ Ag^+ sem solvente (II): (a) 1:50:10 com ditranol; (b) 1:500:10 com ditranol; (c) 1:5000:10 com ditranol; (d) 1:5000:10 com IAA (TRIMPIN *et al.*, 2006).

A técnica de preparo das amostras sem o emprego de solvente em MALDI-MS foi testada para misturas de diversos analitos com diferentes polaridades e pesos moleculares, tais como o polialquilenoglicol (200-10000 Da), PMMA (500-20000 Da), poliestireno (500-10000 Da), PDMS (700-10000 Da), polihidroxiéster parcialmente etoxilado (acima de 3000 Da), entre outros. Os resultados obtidos mostraram-se com grande qualidade nos espectros de massas e o mínimo de variação no preparo das amostras. A matriz empregada foi o DHB. A partir dos resultados obtidos anteriormente, os autores (TRIMPIN *et al.*, 2006) concluíram que a técnica de MALDI-TOF-MS sem o emprego de solventes pode ser aplicada para estudos de produtos sólidos sintetizados, amostras sólidas ambientais (contaminação de solos), nanomateriais, poliaromáticos, querosene, combustíveis e amostras biológicas. Ressaltaram que para investigações quantitativas de misturas alguns cuidados devem ser tomados e analisados alguns fatores de interferência, tais como: a polidispersão das amostras, a presença de compostos de baixo peso molecular, a saturação do sinal e

detecção insuficiente e efeitos de supressão devido a dessorção/ionização preferenciais. Sendo que sem dúvida, esta metodologia preconizada requer menos tempo de preparação e obtém-se espectros de altíssima qualidade e precisão (TRIMPIN *et al.*, 2006).

2.4.2. Emprego em Materiais de Carbono

A técnica de MALDI tem sido utilizada em materiais de carbono para identificação das frações obtidas por cromatografia de permeação em gel (CPG), bem como para realizar a calibração absoluta entre as frações separadas. JOHNSON *et al.* (1998) compararam sistemas baseados em tetraidrofurano (THF) com 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) através de CPG de piches de alcatrão tratados termicamente. A identificação dos compostos presentes foi realizada por fluorescência de ultravioleta e espectrometria de massas. Segundo os autores há limitações na técnica de CPG, quando são empregados como solventes o THF, a piridina e a dimetilformamida em piches de alcatrão, pois os padrões até 300 Da não consideram a funcionalidade das moléculas e acima de 3500 Da há a escassez de padrões. A eluição das moléculas estudadas seria regida ao mesmo tempo pela polaridade e peso molecular.

O experimento proposto empregou para as separações por CPG com THF, em escala preparativa, duas colunas de polidivinilbenzeno com 10 microns de espessura, tamanhos de poros de 50 e 10 nm, dimensões de 25,4 x 500 mm, fluxo de 1 mL min⁻¹ e detecção por ultravioleta e índice de refração. Em escala analítica foram realizadas as seguintes modificações: espessura de 5 µm de fase estacionária e dimensões de coluna de 250 x 10 mm. Já com o emprego de NMP realizou-se com: fase de estireno-divinilbenzeno com espessura de 3 µm, dimensões de coluna de 300 x 7,5 mm, temperatura de operação de 80°C, fluxo linear de 0,5 mL min⁻¹ e detecção por

ultravioleta. Os eluentes também passaram por um detector de fluorescência de 240-650 nm. Na técnica de MALDI empregou-se o laser de ultravioleta a 337nm, modo positivo e aceleração de 20 kV. As matrizes destes experimentos foram as moléculas mais leves de cada fração, as amostras foram aplicadas com NMP nas células e o solvente evaporado sob vácuo (JOHNSON *et al.*, 1998).

A **Figura 2.53** mostra os espectros obtidos das frações eluídas com THF dos piches. A fração 5 tem um máximo de intensidade em aproximadamente 1800 Da e o espectro não é muito bem definido, indicando a presença de material acima de 6000 Da. A fração 7 tem o seu máximo em 1120 Da, sendo um espectro mais definido, alcançando uma massa máxima em torno de 5000 Da. Para a fração 8 há um máximo em 950 Da, voltando a linha de base em aproximadamente 5000 Da. Já para a fração 13 o máximo encontra-se em 250 Da e praticamente não existe material acima de 3500 Da. Dois aspectos podem ser realçados nestes espectros: o valor da massa do pico de maior intensidade diminui em massa à medida que são aumentadas as eluições, e não foram observadas mudanças nos espectros em eluições acima de 11. Os autores concluíram que no emprego de NMP em CPG o mecanismo de separação foi predominantemente por tamanho e com uma menor dispersão de massa, quando comparado com THF. Mostraram, ainda, que os espectros de massa, provavelmente, subestimaram os valores das frações de alto peso molecular, devido à dispersão ser muito alta.

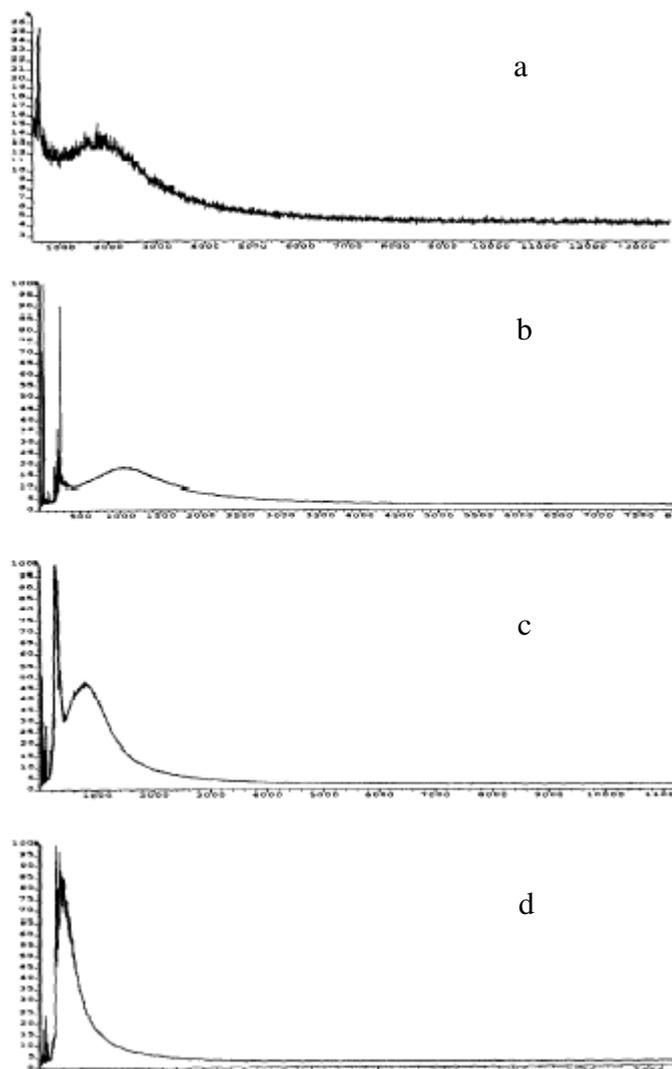


Figura 2.53 Espectros de massa das frações de piches eluídos com THF em colunas de CPG: (a) fração 5, (b) fração 7, (c) fração 8 e (d) fração 13 (JOHNSON *et al.*, 1998).

ARTOK *et al.* (1999) pesquisaram as características de asfaltenos, fração insolúvel em pentano e solúvel em tolueno, oriundos da destilação a vácuo de misturas de óleos árabes por pirólise acoplada com cromatografia gasosa e espectrometria de massas, RMN de ^1H e de ^{13}C , cromatografia de permeação em gel e MALDI-TOF-MS. Em MALDI-TOF foi empregado o modo linear de tempo de vôo com a voltagem de aceleração de 30 kV, no modo positivo. A amostra de $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ em solução de $1 \mu\text{l}$ de THF foi depositada na célula do espectrômetro, com posterior evaporação do solvente em condições atmosféricas. Nos espectros de MALDI foram identificadas

moléculas de pesos moleculares acima de m/z 3000, tendo o máximo de abundância em aproximadamente em m/z 450. A **Figura 2.54** apresenta um espectro de massas típico dos asfaltenos estudados.

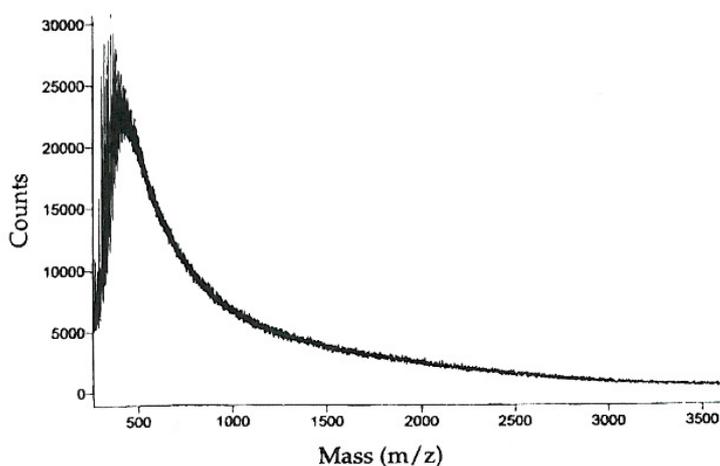


Figura 2.54 Espectro MALDI-TOF-MS de um asfaleno típico estudado (ARTOK *et al.*, 1999).

Resíduos de petróleo obtidos pela destilação a pressão atmosférica e a vácuo foram analisados por CPG e MALDI-TOF-MS (SUELVES *et al.*, 2001). Na análise de CPG foi empregado NMP como solvente, coluna de poliestireno/divinilbenzeno com faixa de análise de 100-300.000 Da para padrões de poliestireno, tamanho de partícula de 5 μ m, e a detecção com ultravioleta em 280, 300, 350, 370 e 450 nm. Na técnica de MALDI foi empregada a matriz 2-mercapto-benzotiazole (MBT), comprimento de onda do laser de ultravioleta em 337nm, aceleração de 28 kV e a aquisição de 10-30 espectros. Material com massa superior a 15.000 Da foi observado por MALDI, como mostrado na **Figura 2.55**, para resíduos não fracionados da destilação a vácuo de petróleo. Na cromatografia por exclusão encontrou-se massa superior ao padrão de poliestireno correspondente $1,85 \times 10^6$ Da.

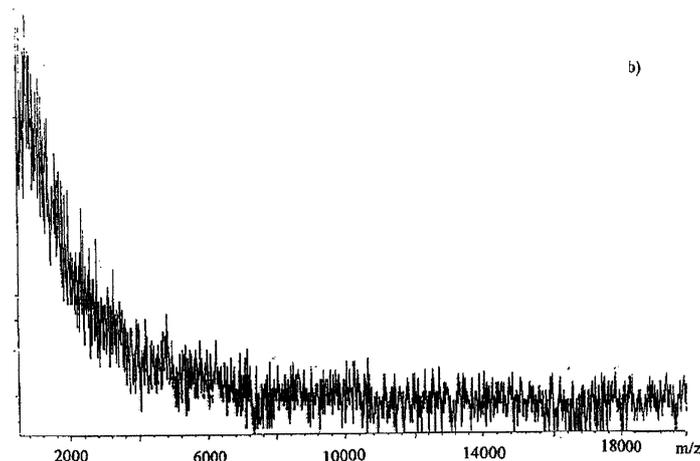


Figura 2.55 Espectro de massas de resíduos não fracionados da destilação a vácuo de petróleo (SUELVES *et al.*, 2001).

Estudos com a técnica de matriz e espectrometria de massas em piche de petróleo, também, foram realizados por EDWARDS, JIN & THIES (2003) para determinar o potencial desta técnica, sua reprodutibilidade e precisão nestes materiais. As matérias-primas estudadas foram um piche sintético de antraceno e um piche de petróleo comercial. Compararam-se a eficiência das matrizes de ditranol, ácido α -ciano-4-hidroxi-cinâmico (ACC) e 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ). As amostras foram preparadas por dois métodos: no primeiro, os piche e matrizes foram solubilizados em dissulfeto de carbono (0,5-1,0% em massa) ou tolueno e colocados na célula do aparelho, com evaporação do solvente antes da análise; no segundo, o piche e a matriz foram misturados e moídos (120 mesh), suspensos em água, depositados nas células e posteriormente a água foi retirada com pipetas e vácuo, formando um filme uniforme na célula.

Um piche de antraceno foi empregado para verificar a melhor metodologia de preparo de amostras. A técnica que empregou solvente não solubilizou todas as amostras, com tolueno conseguiu-se solubilizar somente 82% dos piche. A deposição em suspensão mostrou-se mais eficiente e com maior uniformidade de depósito. O

espectro típico de piche de antraceno com deposição em suspensão em água encontra-se na **Figura 2.56** (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

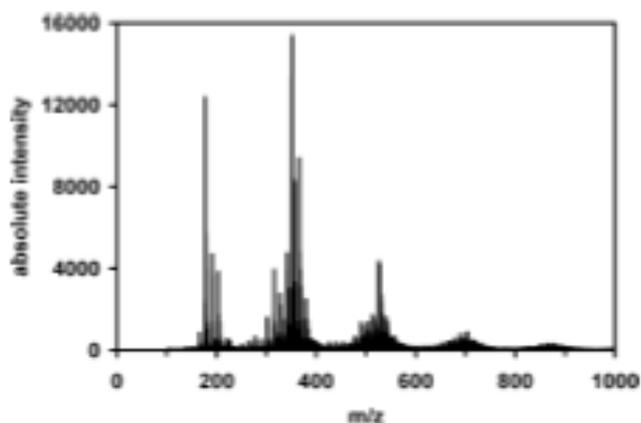


Figura 2.56 Espectro de massa de piche de antraceno (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

A **Figura 2.56** mostra grupos de monômeros até pentâmeros, o primeiro encontra-se centrado em torno de 178 Da, típica do antraceno. Os grupos são formados pela degradação e polimerização dos monômeros (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

Os autores aplicaram a técnica em piche de petróleo e mostraram que em piches que contêm uma larga distribuição de pesos moleculares as moléculas aromáticas de peso molecular mais baixos servem de matriz para as outras. Já os piches mesofásicos requereram a adição de uma matriz, pois estes possuíam poucas moléculas de baixo peso molecular. Trabalharam com as diversas matrizes e com uma fração mesofásica dos piches de petróleo (50:1, matriz:piche). O piche mesofásico foi extraído supercriticamente com tolueno (2:1, solvente:piche), a 341°C e 123 bar. Os resultados, apresentados na **Figura 2.57**, mostram que a matriz TCNQ apresentou o melhor sinal/ruído e resolução do que as outras matrizes.

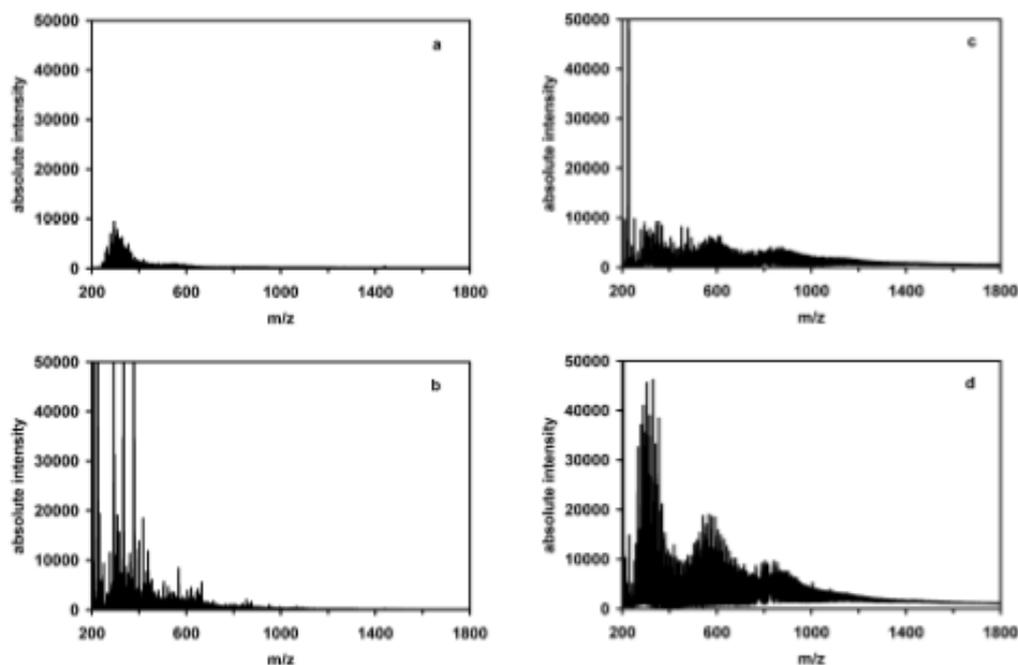


Figura 2.57 Espectros de massa da fração mesofásica de piche de petróleo: (a) sem o uso da matriz; (b) com ácido α -ciano-4-hidroxi-cinâmico; (c) com ditranol; (d) com TCNQ (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

Após a identificação da matriz TCNQ como a mais adequada para piches de petróleo, foram realizados ensaios variando-se o teor de matriz/piche (**Figura 2.58**), verificando-se que não houve efeito sensível para as diferentes taxas empregadas.

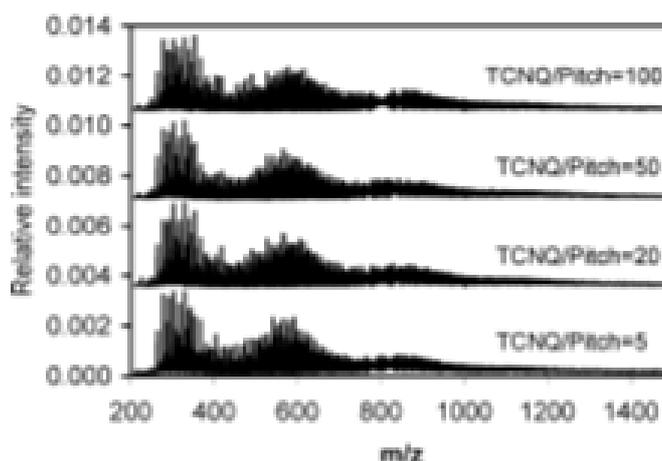


Figura 2.58 Espectros obtidos com diferentes taxas de matriz/piche (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

Os autores recomendaram em seu trabalho que não sejam analisadas moléculas com peso molecular abaixo de 250 Da, pois o vácuo empregado no equipamento (10^{-6}

Torr, a 25°C) pode volatilizar estas moléculas. E que em geral, a maior potência do laser tende a aumentar as espécies visíveis em uma dada amostra, mas pode saturar o detector e causar uma pobre resolução nas regiões de baixo peso molecular. Empregaram, ainda, 450ns como tempo de retardo ideal para aquisição dos espectros. Concluíram, também, que o emprego da matriz TCNQ e o método de moagem e homogeneização no forma sólida, com posterior deposição em suspensão em água nas células do equipamento foram capazes de identificar individualmente as espécies com peso molecular acima de 1000 Da.

EDWARDS & THIES (2004, 2005), dando continuidade ao trabalho anterior, fracionaram piches de petróleo em faixas selecionadas de constituintes oligoméricos, usando como solvente o tolueno (318,6 °C e 41,1 bar), através do emprego de extrações gasosas em fase densa (EGD). Esta técnica propõe que o solvente esteja bem próximo a sua temperatura crítica e a pressão suficientemente alta para melhorar o poder de extração em fase gasosa, quando comparado com o gás ideal. Estas pressões são tipicamente menores do que as empregadas em extrações supercríticas.

O experimento foi realizado com quatro colunas de separação, sendo subdivididas em duas seqüências: a primeira, composta sucessivamente da coluna 1 e coluna 2, com pressões de reguláveis, onde eram extraídos do piche isotrópico de petróleo os monômeros e os dímeros no topo, respectivamente, e o resíduo ao final da coluna 2, embaixo; a segunda seqüência era composta das colunas 3 e 4, extraíndo no topo os monômeros e dímeros pela primeira e os trímeros pela segunda e a descarga em baixo da última, contendo os resíduos mais pesados (EDWARDS & THIES, 2004 e 2005).

A **Figura 2.59** mostra o espectro de massas do piche isotrópico de petróleo empregado, onde se pode verificar a sua natureza oligomérica, com monômeros na faixa

de 210 a 420, dímeros de 420 a 680, trímeros de 680 a 940 e tetrâmeros de 940 a 1200 (EDWARDS & THIES, 2004 e 2005).

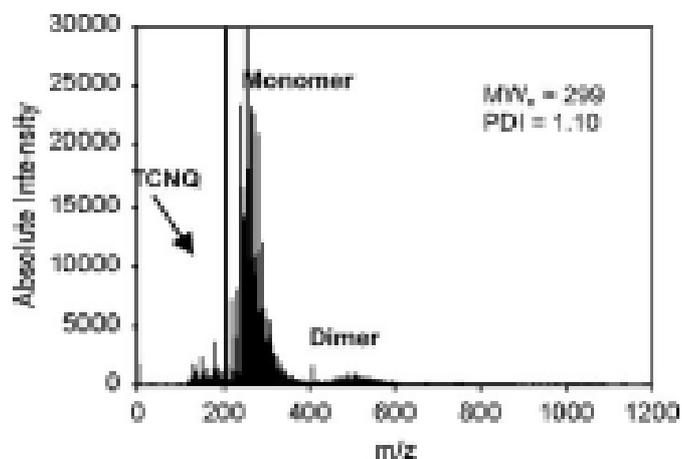


Figura 2.59 Espectro de massas de piche de petróleo obtido por MALDI-TOF-MS com o emprego da matriz TCNQ (EDWARDS & THIES, 2004 e 2005).

As **Figuras 2.60 e 2.61** mostram as extrações feitas no topo da coluna 3 e o resíduo obtido, respectivamente. Os autores concluíram que através das extrações sucessivas, com o reprocessamento das frações obtidas nos estágios anteriores, foi possível o fracionamento eficiente do piche de petróleo e sua identificação molecular por MALDI (EDWARDS & THIES, 2004 e 2005).

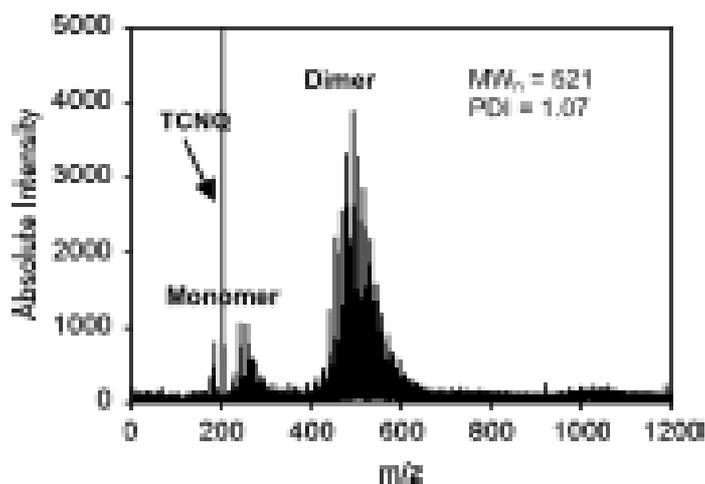


Figura 2.60 Espectro de massas de MALDI da fração obtida por EGD no gradiente da coluna de 320-360°C e pressão 52,7 bar (EDWARDS & THIES, 2004 e 2005).

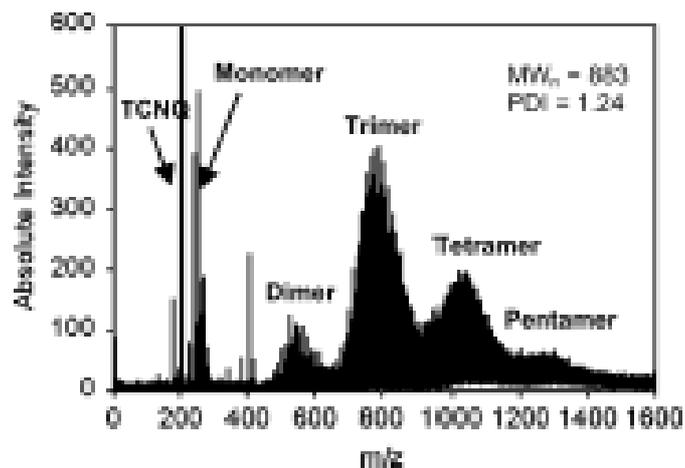


Figura 2.61 Espectro de massas de MALDI da fração obtida por EGD no gradiente da coluna de 320-360°C e pressão 52,7 bar (EDWARDS & THIES, 2004 e 2005).

Estudos de BASOVA *et al.* (2004) têm mostrado o efeito da composição e estrutura do precursor nas propriedades mecânicas das fibras de carbono de piches de petróleo. Estas pesquisas concluíram que as condições ótimas de estabilização, carbonização e ativação das fibras são dependentes do teor e do tipo de moléculas presentes no piche isotrópico empregado. BASOVA *et al.* (2004) compararam dois piches de petróleo, oriundos da Conoco e da Korea. A **Figura 2.62** mostra os espectros de MALDI-TOF-MS dos piches estudados. Observa-se que o piche coreano tem uma distribuição alargada, enquanto no da Conoco são visíveis os grupos de monômeros até pentâmeros. Pôde-se identificar a fração solúvel destes piches com dicloro metano, mostrando que o piche coreano possuiria uma quantidade maior de poliaromáticos e estes estariam mais condensados, na forma discótica, do que o piche da Conoco. Os autores concluíram que o piche coreano, quando comparado com o da Conoco, apresentou algumas vantagens como a carbonização em apenas uma etapa e a formação de uma maior quantidade de mesoporos, após a ativação.

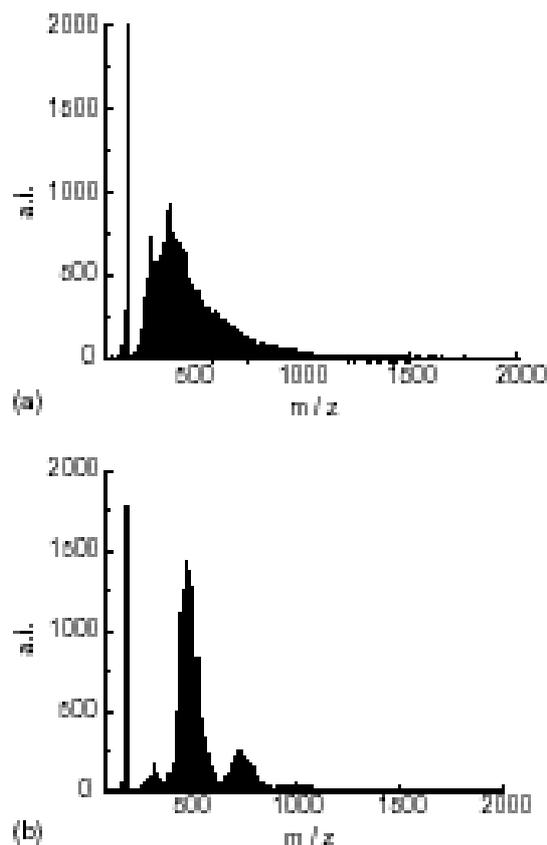


Figura 2.62 Espectros de massas dos piches coreano (a) e da Conoco (b) (BASOVA *et al.*, 2004).

Em 2006, EDWARDS & THIES modificaram a metodologia na técnica de separação em multiestágios (EGD) para o piche de petróleo A-240, associando duas operações com as colunas previamente estudadas: na primeira empregou-se uma faixa de gradiente de temperatura de 330-380°C e a pressão de 49 bar, retirando-se os monômeros/dímeros no topo e o resíduo no fundo; na segunda, o gradiente de temperatura foi o mesmo anterior e a pressão de 84 a 111 bar, separando no topo os trímeros (peso molecular médio de 800 Da) e o resíduo no fundo (EDWARDS & THIES, 2006).

Os pesos moleculares foram obtidos por MALDI com emprego da matriz de TCNQ na razão de 1/20 (analito/matriz). A metodologia para misturar a matriz e o analito, bem como o depósito em suspensão com água, já havia sido descrita pelos

autores em trabalho anterior [2]. Os monômeros foram definidos nas faixas de pesos moleculares de 250-375 Da, os dímeros de 375-625 Da, os trímeros de 625-875 Da, os tetrâmeros de 875-1125 Da e os pentâmeros de 1125-1375 Da. Os espectros de massas obtidos na primeira e segunda colunas estão apresentados nas **Figuras 2.63 e 2.64**, respectivamente.

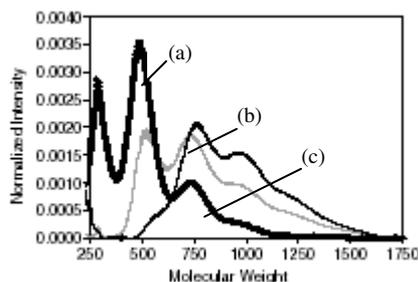


Figura 2.63 Espectros de MALDI: (a) piche original; (b) fração do fundo da corrida 7; e (c) fração do fundo da corrida 15 (EDWARDS & THIES, 2006).

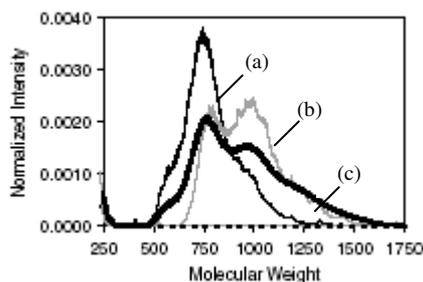


Figura 2.64 Espectros de MALDI: (a) fração do topo rica em trímeros; (b) fração do fundo; e (c) piche empregado no fracionamento (EDWARDS & THIES, 2006).

Os autores concluíram que a metodologia proposta era mais econômica, pois consome pouco solvente, e simples do que os métodos convencionais de extração com solventes. Destacaram, ainda, que o estudo indicou a potencialidade da obtenção de padrões para calibração de piches de petróleo com pesos moleculares altos.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Destilação

O Resíduo Aromático do Craqueamento Catalítico (RARO), matéria-prima recebida, foi aquecido em um reator/destilador de 6 L, sob vácuo, até a temperatura de 380° C para a retirada dos voláteis presentes e a formação de um piche para o reator de tratamento térmico propriamente dito.

3.1.2 Tratamento Térmico dos Piches

O piche de petróleo foi submetido a um tratamento térmico a 430° C e pressão de 0,1 Pa sob fluxo de gás inerte (N₂) por 4 horas. O reator tem 1L de capacidade. As amostras foram retiradas assim que foi atingida a temperatura de 430° C (amostra A) e a cada 30 minutos subsequentes (amostras B-I).

3.1.3 Centrifugação

As amostras centrifugadas foram submetidas ao processamento com 400° C e 1000g em forno cerâmico com capacidade para 12 amostras. Os porta-amostras possuíam a capacidade de 5mL, sendo colocado aproximadamente 3g de piche moído

(#60 mesh) em cada. A cada experimento separavam-se por microscopia ótica de luz polarizada as amostras em inferior e superior, amostras J e K, respectivamente, pela mudança na textura do material (KIM, RYU & RHEE, 1993).

3.2 ANÁLISES EM RESÍDUOS AROMÁTICOS DE PETRÓLEO (RAROS)

3.2.1 Extrografia

O resíduo aromático do craqueamento catalítico de petróleo (RARO) foi submetido a um fracionamento prévio, empregando-se a técnica da extrografia (MOINELO, MENÉNDEZ & BERMEJO, 1988; ALULA *et al.*, 1989; GRANDA *et al.*, 1993).

O fracionamento dos resíduos pela extrografia foi realizado em coluna aberta, onde 2g de cada amostra foram solubilizadas em dicloro metano e misturadas a 13g de sílica gel ativada. Posteriormente o solvente foi retirado sob vácuo e com nitrogênio, sendo a sílica carregada colocada na coluna previamente preenchida com 26g de sílica ativada. A seqüência de solventes empregados para obter as cinco frações foram: n-hexano (150mL) – **F1**; 64% n-hexano/36% benzeno (200mL) – **F2**; clorofórmio (150mL) – **F3**; 95% clorofórmio/5% dietil éter (200mL) – **F4**; e 93% clorofórmio/7% etanol (250mL) – **F5** (GRANDA *et al.*, 1993).

3.2.2 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas de RAROs

As frações obtidas na extrografia foram, posteriormente, injetadas e identificadas por um sistema de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM) (MACHNIKOWSKI *et al.*, 1997).

A separação cromatográfica e a identificação dos compostos foram efetuadas no sistema CG/EM QP2010, marca Shimadzu. Empregou-se uma coluna de 25m x 0,32 mm e 0,2µm de espessura, tendo como fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano (Equit-5, Supelco). As condições cromatográficas foram: aquecimento linear de 80 a 325°C e patamar isotérmico na temperatura final por 10 minutos, com uma taxa de 10°C/min; injetor a 310°C; detector a 250°C; injetor “split-splitless”, taxa de “split” de 1/20; vazão de fluxo de 1mL/min; e o tempo de aquisição foi a partir dos 4 minutos.

3.3 ANÁLISES EM PICHES

3.3.1 Dessorção a Laser com a Assistência de Matriz, Tempo de Vôo e Análise por Espectrometria de Massas (MALDI-TOF-MS)

As amostras para ionização e dessorção a laser foram preparadas com alíquotas dos piches obtidas ao longo do tratamento térmico e centrifugação misturadas a matriz de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ) na proporção de 1:5, respectivamente. O processo de mistura foi executado em frascos de vidro contendo o piche, a matriz e pequenas esferas de aço, sendo agitado fortemente em agitador de tubos para homogeneização (HANTON & PAREES, 2005). Os piches sem a matriz também foram submetidos ao mesmo processo de moagem e homogeneização. As amostras homogeneizadas com e sem matriz foram colocadas no porta-amostras do equipamento de dessorção e ionização por laser com tempo de vôo e identificação por espectrometria de massas (MALDI-TOF-MS) (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

O equipamento empregado nos experimentos foi um espectrômetro MICROMASS. A dessorção dos analitos foi realizada com laser de N₂ a 337,1 nm com

atenuação computadorizada e potência máxima de 40 kW. Empregou-se o modo reflexivo para as análises (EDWARDS, JIN & THIES, 2003).

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As medidas de relaxometria por RMN de ^1H foram realizadas em um instrumento de ressonância magnética nuclear Maran Ultra 23 NMR analyzer, operando a 23,4 MHz (para prótons) e equipado com um probe de temperatura variável de 18 mm. O tempo de relaxamento longitudinal ($T_1\text{H}$) foi medido com a seqüência de pulsos de inversão-recuperação (D_1 - π - τ - $\pi/2$ - aquisição), usando um valor de tempo de reciclo maior que $5T_1$ (ex. D_1 de 10s) e o pulso de $\pi/2$ de $4,5\mu\text{s}$, calibrado automaticamente pelo software do equipamento. A amplitude do FID foi escolhida para 20τ pontos, faixa de 0,1 a 5000ms, com quatro acumulações cada. Os valores de T_1 e suas intensidades relativas foram obtidos pelo programa WINFIT com o ajuste dos dados por exponenciais. A distribuição dos ajustes das exponenciais (amplitude do relaxamento) pelo tempo de relaxamento foram plotados usando o software WINDXP. Os dados de relaxamento $T_1\text{H}$ foram obtidos a 300 K.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de RMN de ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX300, operando a 75,4 MHz (7,05 T) com rotação no ângulo mágico (MAS), desacoplamento de alta potência para ^1H (HPDD) e polarização cruzada (CP) de ^1H - ^{13}C . Empregou-se probe Bruker de 4 mm com velocidade de rotação de 5,3 kHz. Os espectros foram adquiridos com tempo de contato de 5 ms. Tempos de repetição (D_1) de 7,5s e 500s foram usados para espectros CP e HPDD, respectivamente.

Experimentos de defasagem dipolar (DD) com polarização cruzada foram realizados, com tempos variando de 0 a $500\mu\text{s}$. A referência usada para os

deslocamentos químicos foi o sinal de CH₃ do tetrakistrimetilsililsilano (TKS) a 2 ppm.

A **Figura 3.1** apresenta as seqüências de pulsos empregadas neste estudo.

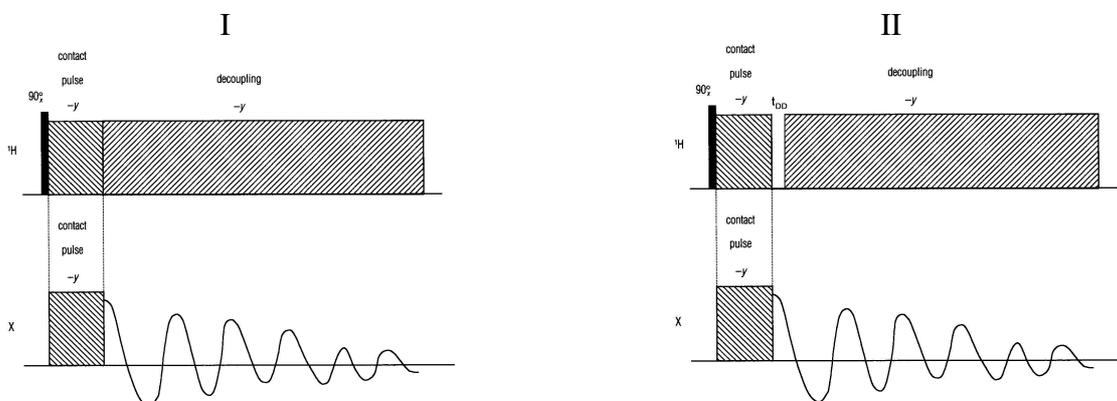


Figura 3.1 Seqüências de pulsos CPMAS (I) e de DD (II).

3.3.3 Ressonância Magnética Eletrônica (ESR)

As medidas de ressonância magnética eletrônica foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian E-12 trabalhando na banda X (9,5 GHz) com uma frequência de modulação de 100 kHz. A potência de trabalho foi 2 mW e foi usada uma amplitude de modulação de 0,1 mT. O padrão utilizado para estimar a concentração de spins foi a amostra “strong pitch” da Varian (KCl diluído em piche), com uma concentração de spins de 10¹³ spins/cm.

3.3.4 Microscopia Ótica

3.3.4.1 Amostragem e Embutimento

As amostras representativas de cada piche foram retiradas de uma única massa de piche fragmentada de forma irregular, gerando pedaços de diversos tamanhos. Os

fragmentos foram manualmente lixados com lixa de carbeto de silício marca Buehler, número 240, para a criação de uma superfície plana anterior ao embutimento e para adequação das dimensões dos pedaços de piche aos moldes de embutimento de 2,5cm e 3,8cm de diâmetro aproximadamente.

O embutimento foi realizado com resina epóxi “Epoxicure” de cura lenta da marca Buehler. Foram adotadas 24 horas de intervalo entre o embutimento e os lixamentos.

3.3.4.2 Lixamento

Foram consideradas cinco etapas de lixamento, com lixas de carbeto de silício marca Buehler, números 240, 320, 400, 600 e 800. Utilizou-se água em abundância filtrada em filtro de espuma como meio refrigerante, vertida diretamente sobre as amostras.

Entre um lixamento e outro, as amostras embutidas eram lavadas duas vezes: uma vez com água corrente filtrada em filtro de espuma e uma segunda vez com água destilada. Após as lavagens, as amostras eram levadas ao microscópio para verificar se os riscos correspondentes ao lixamento anterior tinham sido substituídos pelos riscos do lixamento em andamento.

3.3.4.3 Polimento

O polimento foi realizado manualmente em duas etapas: a primeira com pano tipo Texmet e solução aquosa 30 m de diamante; e a segunda com pano Microcloth e solução da marca 0,040 m de sílica coloidal. Com exceção da solução de sílica, que era da marca Struers, os panos de polimento e a solução 3 μ m eram produtos da marca Buehler.

Entre um polimento e outro, as amostras eram lavadas duas vezes: uma vez com água corrente filtrada em filtro de espuma e uma segunda vez com água destilada. Após as lavagens, as amostras eram levadas ao microscópio para acompanhamento da evolução do polimento.

3.3.4.4 Microscopia

A observação microscópica com luz polarizada foi realizada em microscópio OLYMPUS PME-3, com aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x e fonte luminosa de halogênio de 100W de potência. Também foi utilizado “filtro $\lambda/2$ ” com o objetivo de acentuar o contraste entre as fases.

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram efetuadas em um equipamento de termogravimetria (TG) da SHIMADZU, modelo TGA 50, sob fluxo de argônio (1,2 L h⁻¹). O procedimento de análise consistiu em aquecer as amostras (10 mg) da temperatura ambiente até 1173 K a uma taxa de 20 K min⁻¹.

3.3.6 Obtenção de Frações Insolúveis em Quinoleína, Tolueno e N-Metil-Pirrolidinona

A obtenção das frações insolúveis de cada amostra de piche em quinoleína, tolueno e N-1-metil-2-pyrrolidinona seguiram o preconizado na ASTM D2318, ASTM D4312 e por TORREGROSA-RODRIGUEZ *et al.* (2000), respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARO DE AMOSTRAS

As estruturas de carbono produzidas através do tratamento térmico de piches, empregando-se matrizes orgânicas, passam por diversas transformações através de etapas de carbonização, grafitação, volatilização, rearranjos, entre outras e estão representadas e resumidas esquematicamente na **Figura 4.1** (MOCHIDA, YOON. & QIAO, 2006).

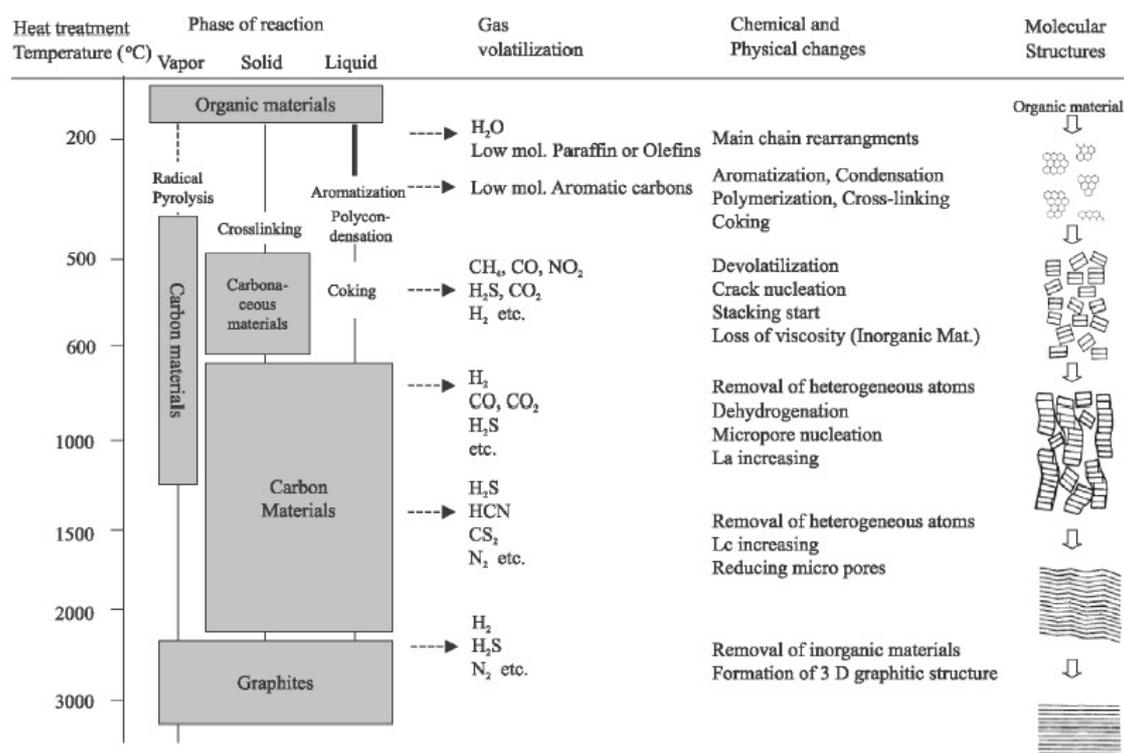


Figura 4.1 Representação do processo de pirólise de materiais de carbono, suas transformações químicas e físicas e suas estruturas moleculares (MOCHIDA, YOON. & QIAO, 2006).

A qualidade da matéria-prima empregada para fazer piches pode ser identificada por três importantes parâmetros, que são: aromaticidade, a presença das estruturas naftênicas e a presença de heteroátomos. Empregou-se, então, no resíduo aromático do craqueamento catalítico do petróleo que deu origem ao piche A métodos analíticos de separação e identificação molecular dos compostos presentes na mistura. A separação por polaridade em coluna aberta (extrografia) dos grupos de compostos com posterior injeção em um sistema de cromatografia à gás acoplado a um espectrômetro de massas possibilitou identificar as possíveis famílias de moléculas presentes.

O resíduo aromático foi submetido primeiramente a uma destilação, com a finalidade de retirar moléculas de baixo peso molecular e formar um piche com baixo ponto de amolecimento e insolúveis em quinoleína, possibilitando um melhor rendimento do tratamento térmico posterior. O piche oriundo da destilação foi aquecido

até 430° C e pressão de 0,1 Pa sob fluxo de gás inerte (N₂), gerando o piche A e mantendo-se esta temperatura por 4 horas, obteve-se amostras de piches a cada 30 minutos (B-I).

O piche A pode ser considerado, neste experimento, como isotrópico e precursor para o posterior tratamento térmico, visando à formação de piches mesofásicos (B-I). O acompanhamento das transformações envolvidas com o tempo de aquecimento do piche A foi realizado por diversas técnicas de elucidação estrutural e molecular em fase sólida: MALDI-TOF-MS, RMN de alto e baixo campo, microscopia ótica com luz polarizada (POM), ESR e análise termogravimétrica (TGA e DTGA). Os resultados obtidos foram subdivididos em dois grandes grupos de técnicas de identificação: a espectrometria de massas e a ressonância magnética, sendo discutidos e correlacionados intra e inter grupos com o auxílio das outras técnicas apresentadas.

As espécies moleculares que formam o piche mesofásico são chamadas de mesógenos, enquanto as espécies que impedem a formação do cristal líquido de não-mesógenos. As polimerizações e policondensações das espécies menos voláteis presentes nos piches governam o alinhamento dos planos hexagonais em diversas estruturas hierárquicas, sendo a sua composição molecular e química o fator mais importante na formação de cristais líquidos aromáticos (MOCHIDA *et al.*, 2000; MOCHIDA, YOON. & QIAO, 2006).

A formação das ligações C-C entre os anéis aromáticos presentes nos piches tem sido extensivamente estudada (KOVACIC & JONES, 1987) e existem mecanismos propostos envolvendo duas grandes rotas de síntese: radical cátion e a do complexo σ . O tratamento térmico de piches em altas temperaturas pode ser considerado como uma reação radicalar, onde os substituintes nos anéis aromáticos, bem como os heteroátomos

como o oxigênio e o nitrogênio aumentam a reatividade das espécies (SEEHRA, GHOSH & MULLINS, 1986; MOCHIDA, YOON. & QIAO, 2006).

Foi realizada a centrifugação do piche I a alta temperatura para se obter padrões de piches mesofásico, parte inferior (K), e isotrópica, parte superior (J). Apesar das condições drásticas a que foi submetido o piche, ainda houve uma pequena mistura de fases, comprovada pelas análises de POM e ESR (KIM, RYU & RHEE, 1993; KERSHAW *et al.*, 1995).

4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

4.2.1 Elucidação Estrutural do RARO

Foi fracionado e analisado o resíduo aromático do craqueamento catalítico do petróleo destilado (RARO) que deu origem aos piches empregados neste estudo. O objetivo da identificação molecular dos compostos presentes neste óleo foi de realizar um acompanhamento das modificações estruturais proporcionadas pelo tratamento térmico, possibilitando um suporte técnico para o preparo de piches de petróleo mesofásicos que participarão de compostos avançados de carbono.

4.2.1.1 Extrografia

Segundo ALULA *et al.* (1989), um novo método analítico foi descrito nos idos de 70 para caracterização de resíduos não voláteis de petróleo por HALASZ denominado de extrografia. O mecanismo de separação empregado nesta técnica baseia-se na extração seletiva de componentes de uma amostra previamente adsorvida em sílica gel, pela eluição seqüencial com solventes de polaridade crescente (MOINELO, MENÉNDEZ & BERMEJO, 1988; ESER & JENKINS, 1989).

A extrografia é uma técnica de separação que associa a cromatografia e a extração. Geralmente, as frações obtidas diferem funcionalmente, ou seja, por diferença de polaridade. Atualmente, as técnicas de cromatografia e espectrometria estão sendo associadas com a extrografia para a elucidação de estruturas moleculares em diferentes frações isoladas (BERMEJO *et al.*, 1994; MENÉNDEZ *et al.*, 1994; MACHNIKOWSKI *et al.*, 1997).

Foram separadas cinco frações de um mesmo RARO com a técnica da extrografia, partindo-se das substâncias mais apolares (**F1**) até as mais polares (**F5**), sendo estas frações posteriormente identificadas por CG-EM. A razão principal do emprego desta técnica foi de tentar agrupar compostos semelhantes em polaridade, para facilitar a identificação das moléculas presentes.

4.2.1.2 A Análise de CG-EM

Empregou-se a cromatografia gasosa com detector seletivo de massas para separar e identificar as frações provenientes da extrografia. Os compostos foram identificados e monitorados por busca automática na espectroteca (NIST), por tempo de retenção e por espectrometria de massa.

A **Figura 4.2** mostra um cromatograma de íons totais típico das frações eluídas com n-hexano na extrografia do RARO.

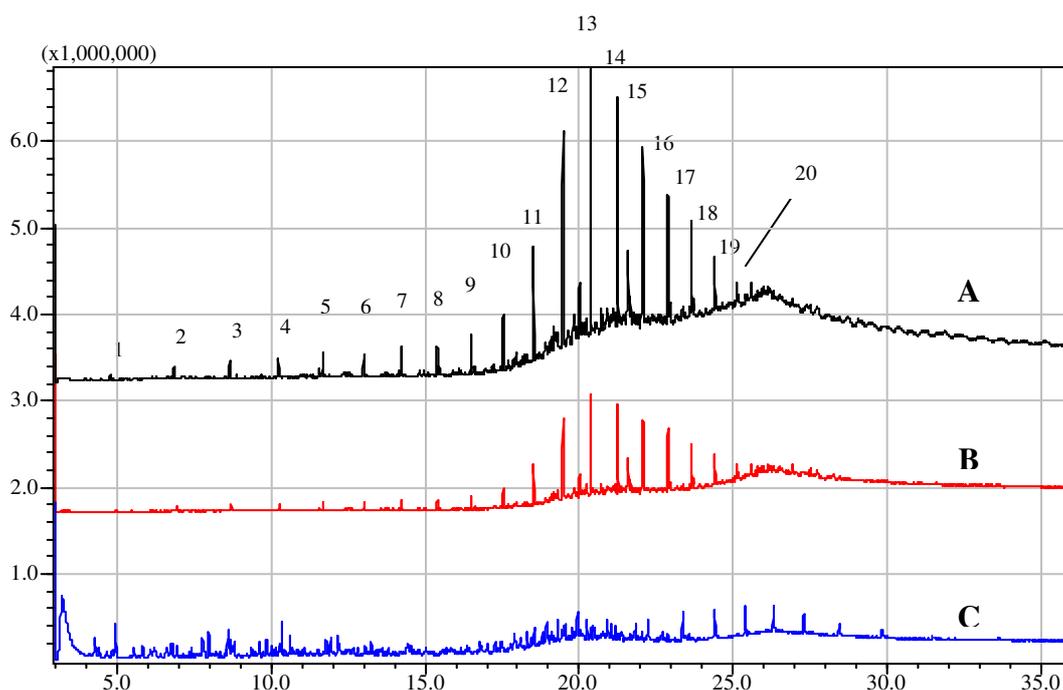


Figura 4.2 Cromatograma de íons totais da fração hexânica do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50mL finais.

Os principais compostos provenientes da eluição com n-hexano são os hidrocarbonetos alifáticos, sendo em maior teor os não ramificados. Os primeiros 100 mL empregados, **Figura 4.2 A e B**, mostraram uma série homóloga de hidrocarbonetos alifáticos lineares, partindo do C₁₀ até o C₃₀ (1-20, **Figura 4.2A**), com tempos de retenção de 4,958 a 26,516 minutos, respectivamente. Os cromatogramas A e B são idênticos, tendo o segundo uma menor intensidade dos seu picos. A região mais intensa dos dois primeiros cromatogramas encontra-se na faixa do C₂₀ ao C₂₆ (11-17), sendo o C₂₂ (13) o mais abundante. Foram encontrados, ainda, com baixas intensidades alguns alquenos como o C₁₅ e o C₁₇, duplas ligações no carbono α , e com tempos de retenção de 11,565 e 14,133 minutos, respectivamente.

Na **Figura 4.2 C** são encontradas famílias (isômeros) de compostos aromáticos com um (ex. isopropil benzeno, 4,652 minutos) e dois anéis (ex. etil naftaleno, 11,774 minutos), sendo estes alquilados ou hidrogenados. As cadeias laterais contêm de 3 (ex. cumeno, 4,090 minutos) até 14 carbonos (ex. tetradecilbenzeno, 19,492 minutos). De acordo com GRANDA *et al.* (1993) esta primeira eluição requer um controle mais rigoroso, sendo proposto pelos autores, quando ocorresse uma sobreposição de frações, uma redução no volume de n-hexano ou um aumento da sílica gel ativada colocada no fundo da coluna.

A fração **F2** extraída com 64% n-hexano/36% benzeno (200mL) foi subdividida em quatro subfrações, cujos cromatogramas encontram-se na **Figura 4.3**. Foram encontrados na **Figura 4.3 A e B** séries homólogas de compostos aromáticos alquilados com as respectivas famílias de isômeros, contendo de 1 a 4 núcleos aromáticos. Os compostos com maior concentração nas subfrações A e B (1-6, **Figura 4.3 B**) foram os

representantes da série homóloga das famílias do antraceno (1), metil antraceno (2,3) e dimetil antraceno (4,5,6). Nos 200mL empregados nesta fração da extrografia não foram encontrados compostos alifáticos, sendo que nos últimos 100mL não foram eluídos compostos aromáticos. A **Tabela 4.1** mostra alguns dos compostos comuns dos cromatogramas *A* e *B* da **Figura 4.3**, identificados por espectrometria de massa, agrupando-os em famílias por tempos de retenção, e apresenta algumas de suas possíveis estruturas moleculares. O cromatograma *B* contém, além dos compostos da **Tabela 4.1**, uma série homóloga da família do benzoantraceno, sendo que esta apresenta os maiores tempos de retenção, **Tabela 4.2**.

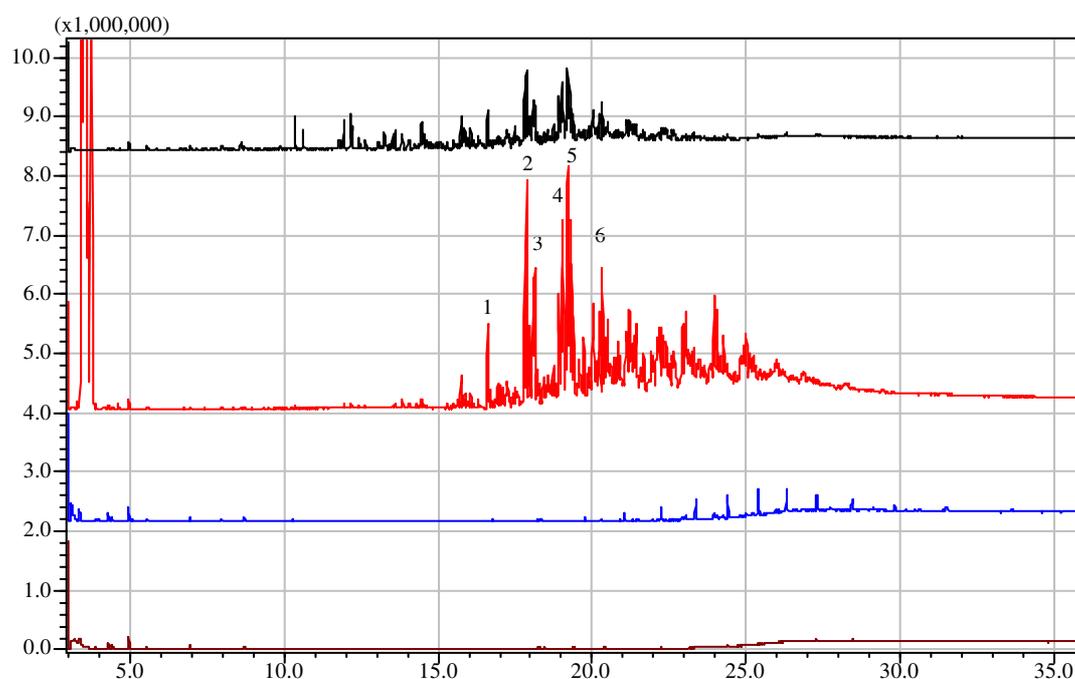
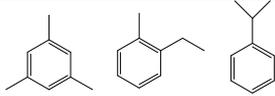
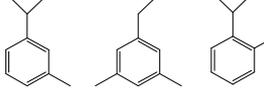
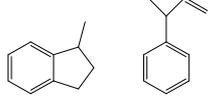
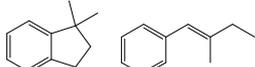


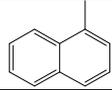
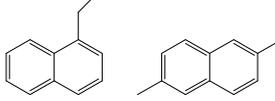
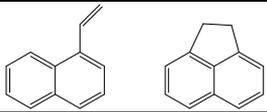
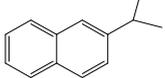
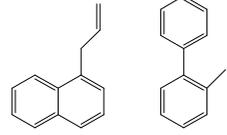
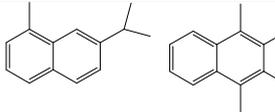
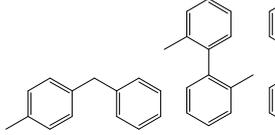
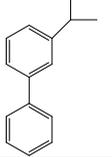
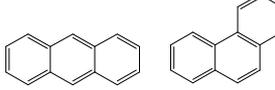
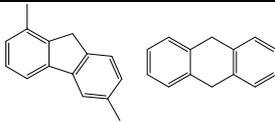
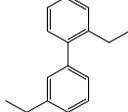
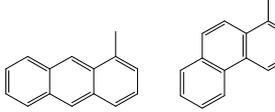
Figura 4.3 Cromatograma de íons totais da fração eluída com 64% n-hexano/ 36% benzeno do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50 mL subseqüentes; (D) 50mL finais.

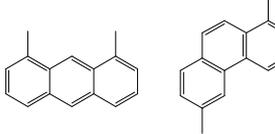
Tabela 4.1. Compostos comuns nos cromatogramas *A* e *B* da fração **F2**.

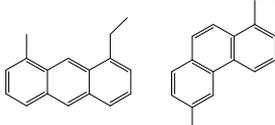
		Estruturas Moleculares Possíveis
4,267; 4,417; 4,942; 5,542	1 anel aromático e 3 carbonos em cadeia lateral	

7,408	1 anel aromático e 4 carbonos em cadeia lateral	
7,967	1 anel aromático e 4 carbonos em cadeia lateral tendo 1 insaturação	

		Estruturas Moleculares Possíveis
8,575	Naftaleno	
8,783; 9,625; 9,842; 10,142	1 anel aromático e 5 carbonos em cadeia lateral tendo 1	

	insaturação	
10,342; 10,608	2 anéis aromáticos condensados e 1 carbono cadeia lateral	
11,783; 11,933; 12,142; 12,192; 12,417; 12,633	2 anéis aromáticos condensados e 2 carbonos cadeia lateral	
13,042	2 anéis aromáticos condensados e 2 carbonos cadeia lateral tendo 1 insaturação	
13,250; 13,533; 13,592; 13,808; 14,017; 14,050	2 anéis aromáticos condensados e 3 carbonos cadeia lateral	
14,458; 14,525; 14,608	2 anéis aromáticos condensados e 3 carbonos cadeia lateral tendo 1 insaturação ou 2 anéis aromáticos não condensados e 1 carbono cadeia lateral	
14,700; 14,792; 15,050; 15,292; 15,492; 15,542	2 anéis aromáticos condensados e 4 carbonos cadeia lateral	
14,742; 14,925; 15,167; 14,742; 15,858; 15,925; 15,983; 16,050; 16,125; 16,308	2 anéis aromáticos não condensados e 2 carbonos cadeia lateral	
16,358; 16,783; 16,833; 16,933; 17,200; 17,242	2 anéis aromáticos não condensados e 3 carbonos cadeia lateral	
16,600; 16,708	3 anéis aromáticos condensados	
16,992; 17,083	2 anéis aromáticos e 3 carbonos cadeia lateral tendo 1 isaturação	
17,292; 17,475; 17,533; 17,767	2 anéis aromáticos não condensados e 4 carbonos cadeia lateral	
17,808; 17,875; 17,967; 18,083; 18,133	3 anéis aromáticos condensados e 1 carbono cadeia lateral	

18,742; 18,917; 19,017; 19,058; 19,150; 19,200; 19,267; 19,325; 19,575, 19,733	3 anéis aromáticos condensados e 2 carbonos cadeia lateral	
--	---	---

		Estruturas Moleculares Possíveis
19,758; 19,900; 20,142; 20,242; 20,325; 20,425; 20,500; 20,692; 20,758; 20,833	3 anéis aromáticos condensados e 3 carbonos cadeia lateral	

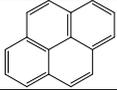
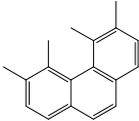
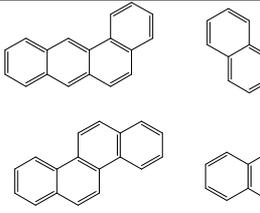
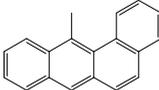
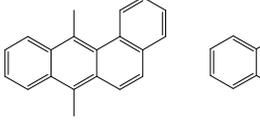
20,025	4 anéis aromáticos condensados	
21,000; 21,588; 21,667; 21,925	3 anéis aromáticos condensados e 4 carbonos cadeia lateral	
21,133; 21,350; 21,425	4 anéis aromáticos condensados e 1 carbono cadeia lateral	
22,158; 23,317; 22,392; 22,450; 22,608; 22,667	4 anéis aromáticos condensados e 2 carbonos cadeia lateral	

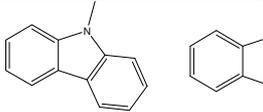
Tabela 4.2. Compostos presentes somente no cromatograma *B* da fração **F2**.

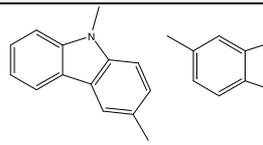
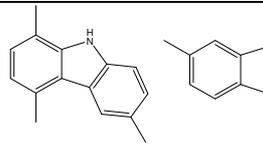
		Estruturas Moleculares Possíveis

22,958; 23,050;	4 anéis aromáticos condensados	
23,967; 24,058; 24,158; 24,283;	4 anéis aromáticos condensados e 1 carbono cadeia lateral	
24,833; 24,883; 24,942; 25,017; 25,117; 25,175; 25,233;	4 anéis aromáticos condensados e 2 carbonos cadeia lateral	

A partir do cromatograma *C* foram identificados alguns hidrocarbonetos lineares de C₁₀ a C₁₃ e nos últimos 50 mL da fração **F2**, **Figura 4.3 D**, foram encontrados em pequena concentração alguns compostos nitrogenados que devido à sua polaridade devem estar presentes também na próxima fração (**F3**). A **Tabela 4.3** mostra os possíveis compostos presentes no cromatograma *D*.

Tabela 4.3. Compostos nitrogenados presentes no cromatograma *D* da fração **F2**.

		Estruturas Moleculares Possíveis
18,258; 18,317; 18,467	Carbazóis	 <p>The image shows two chemical structures. On the left is the structure of carbazole, a tricyclic aromatic heterocycle consisting of a benzene ring fused to a five-membered ring containing a nitrogen atom, which is further fused to another benzene ring. On the right is a benzene ring with a single bond extending from one of its carbons, representing a substituent.</p>

19,367; 19,425; 19,517; 19,567	Carbazóis	
20,425; 20,558	Carbazóis	

Aumentando a polaridade do eluente, empregou-se o clorofórmio (150mL), fração **F3**, sendo subdividida em três subfrações de 50 mL, cujos cromatogramas estão mostrados na **Figura 4.4**.

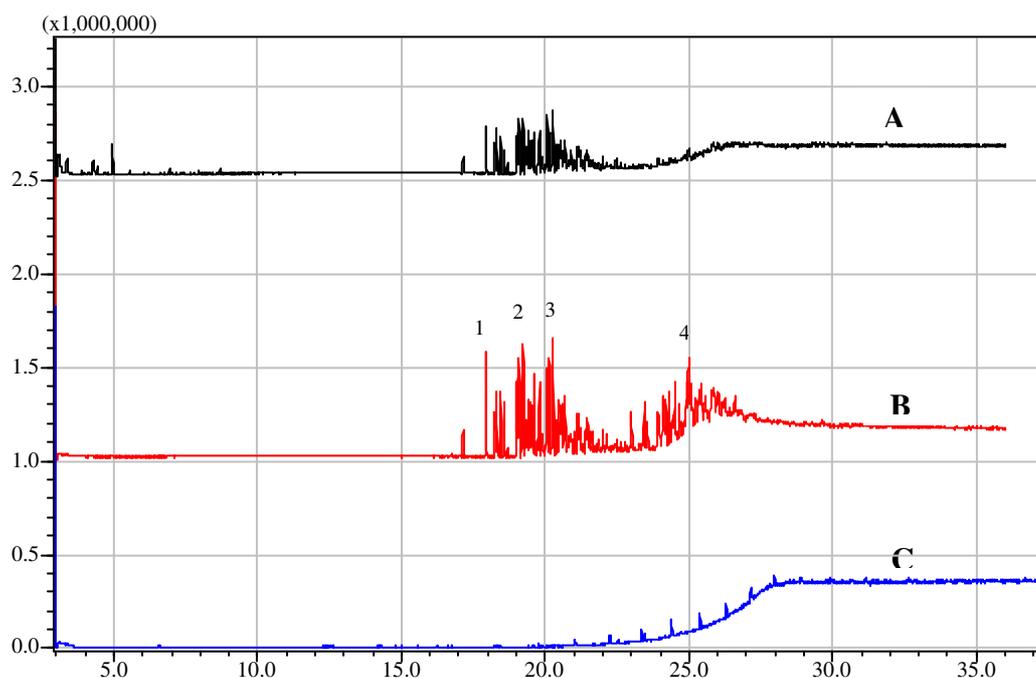
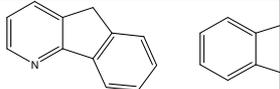


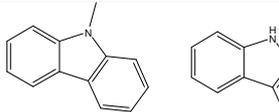
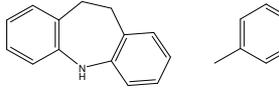
Figura 4.4 Cromatograma de íons totais da fração eluída com clorofórmio do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subsequentes; (C) 50mL finais.

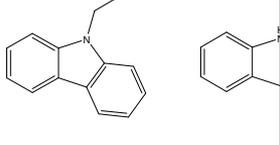
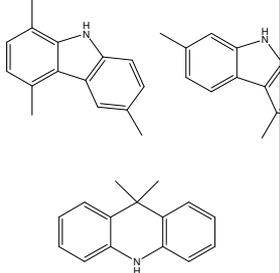
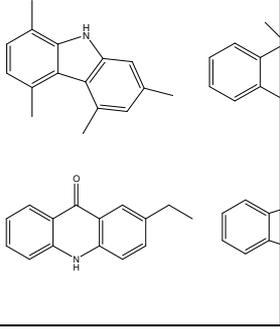
Os compostos encontrados na fração **F3** são predominantemente mono nitrogenados aromáticos, possivelmente pertencentes a classe dos carbazóis, diferindo entre si no número de carbonos presentes nas ramificações. A numeração de 1 a 4 na **Figura 4.4B** são destacados, como exemplos, alguns picos mais intensos,

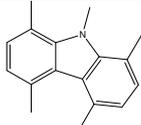
correspondentes, possivelmente, aos compostos de metil-carbazol, dimetil-carbazol, trimetil-carbazol e dimetil-indeno-quinoleína, respectivamente. Nos tempos de retenção entre 4 e 6 minutos ainda foram encontrados isômeros de compostos aromáticos contendo 1 anel aromático e três carbonos em cadeia lateral (ex. cumeno), compostos identificados também na fração **F2**. A **Tabela 4.4** apresenta as possíveis estruturas dos compostos identificados no cromatograma mostrado na **Figura 4.4A**.

Tabela 4.4. Compostos nitrogenados presentes no cromatograma A da fração **F3**.

		Estruturas Moleculares Possíveis
		 <p>The image shows two chemical structures. On the left is indole, a bicyclic aromatic heterocycle consisting of a benzene ring fused to a pyrrole ring. On the right is benzofuran, a bicyclic aromatic heterocycle consisting of a benzene ring fused to a furan ring.</p>

17,950; 18,258; 18,317; 18,467	Carbazóis mono substituídos	
18,583; 19,000; 19,042; 19,092; 19,208; 19,233; 19,367; 19,425; 19,467; 19,517; 19,567	Dibenzoazepina ou Carbazóis di- substituídos	

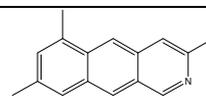
18,683	Etilcarbazóis	
19,625; 19,742; 19,800; 19,875; 19,917; 20,075; 20,150; 20,275; 20,425; 20,492; 20,558; 20,600	Carbazóis tri-substituídos ou acridinas	
20,825; 20,908; 21,033; 21,117; 21,158; 21,217; 21,292; 21,292; 21,417; 21,467; 21,600; 21,642;	Carbazóis tetra-substituídos ou acridinas ou etil-acridonas ou acetil-metil-carbazóis	

		Estruturas Moleculares Possíveis
22,000; 22,500	Carbazóis penta-substituídos	

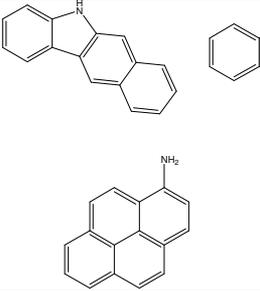
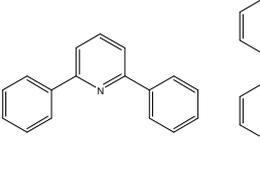
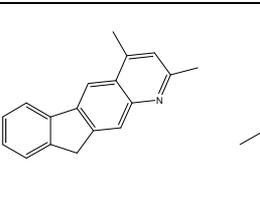
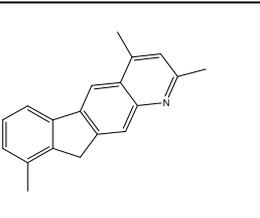
A **Figura 4.4B** mostra a presença de moléculas de maior peso molecular ou que apresentam forte interação π com a fase estacionária da coluna cromatográfica, além das já identificadas na **Tabela 4.4**, tempos de retenção acima de 22,000 minutos, caracterizadas por conterem três ou mais anéis aromáticos em suas estruturas,

Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Compostos presentes no cromatograma *B* da fração **F3** e não apresentados na **Tabela 4.3**.

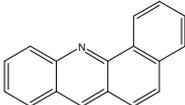
**Estruturas
Moleculares
Possíveis**

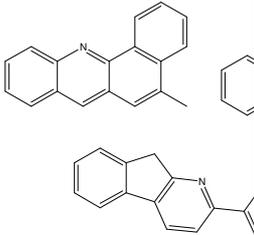
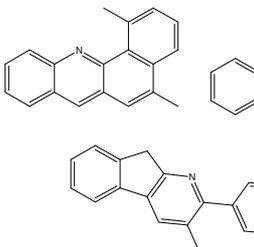
--	--	--

23,000; 23,558	Benzocarbazóis ou amino-pirenos	
23,450; 23,917; 24,100; 24,192;	Difenil-piridinas	
24,317; 24,508; 24,675; 24,917; 24,992; 25,058;	Dimetil-indeno-quinoleínas ou metil-difenil-piridinas	
25,250; 25,342; 25,400; 25,442; 25,567; 25,833; 25,875; 25,975; 26,025	Trimetil-indeno-quinoleínas ou dimetil-difenil-piridinas	

A terceira subfração de **F3** pode ser caracterizada por conter picos de baixa intensidade, correspondentes a possíveis estruturas contendo quatro anéis aromáticos condensados, sendo um de piridina, formando uma série homóloga, **Tabela 4.6.**

Tabela 4.6. Compostos nitrogenados presentes no cromatograma *C* da fração **F3**.

		Estruturas Moleculares Possíveis
		 <chem>c1ccc2c(c1)nc3ccccc23</chem>

23,467	Metil-benzoacridinas ou fenil-carbazol ou fenil-azofluoreno	
24,708	Dimetil-benzoacridinas ou metil-fenil-carbazol ou metil-fenil-azofluoreno	

A eluição de 200mL com 95% clorofórmio/5% dietil éter pela coluna, fração **F4**, mostrou-se pouco eficiente, pois não foram encontrados muitos compostos com polaridades mais elevadas que a fração **F3**, **Figura 4.5**, sobressaindo-se contaminantes como os ftalatos. Nos primeiros 50mL detectou-se a possível presença de metil-benzoacridinas ou fenil-carbazol ou fenil-azofluoreno (23,467 minutos), concordando com os resultados da fração anterior. A **Tabela 4.7** mostra alguns dos possíveis compostos presentes na fração **F4**.

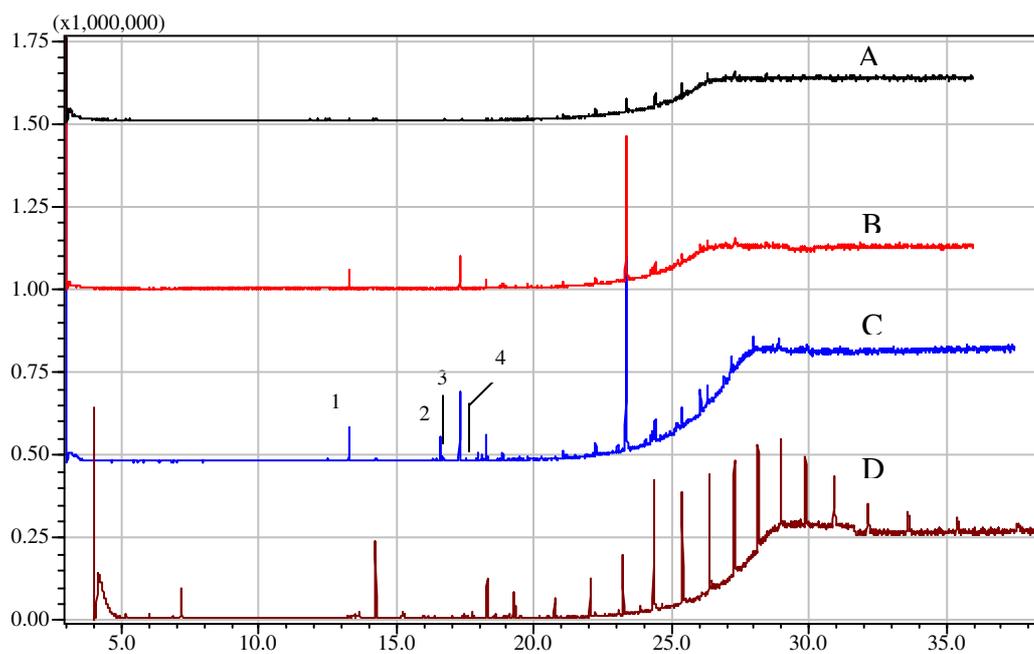
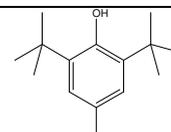
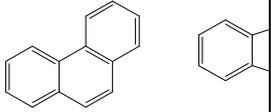
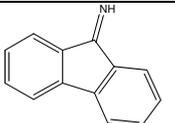
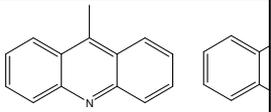


Figura 4.5. Cromatograma de íons totais da fração eluída com 95% clorofórmio/5% dietil éter do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 50mL subseqüentes; (D) 50mL finais.

Tabela 4.7. Compostos presentes no cromatograma C da fração F4.

**Estruturas
Moleculares
Possíveis**

16,592 (2)	Fenantreno ou 9 metileno-fluoreno	
16,692 (3)	Fluoreno-9-imina	
18,083 (4)	Metil acridina ou antracenamina	

O emprego do clorofórmio e etanol, fração **F5**, na eluição dos compostos mais polares presentes no óleo decantado foi eficiente, solubilizando principalmente

compostos sulfurados presentes, **Figura 4.6**. Na subfração A encontrou-se 2,6 terc-butil-p-cresol (1), bem como uma série contaminantes, tais como ftalatos e silanóis. O cromatograma B é o mais rico em moléculas sulfuradas, conforme a **Tabela 4.8**.

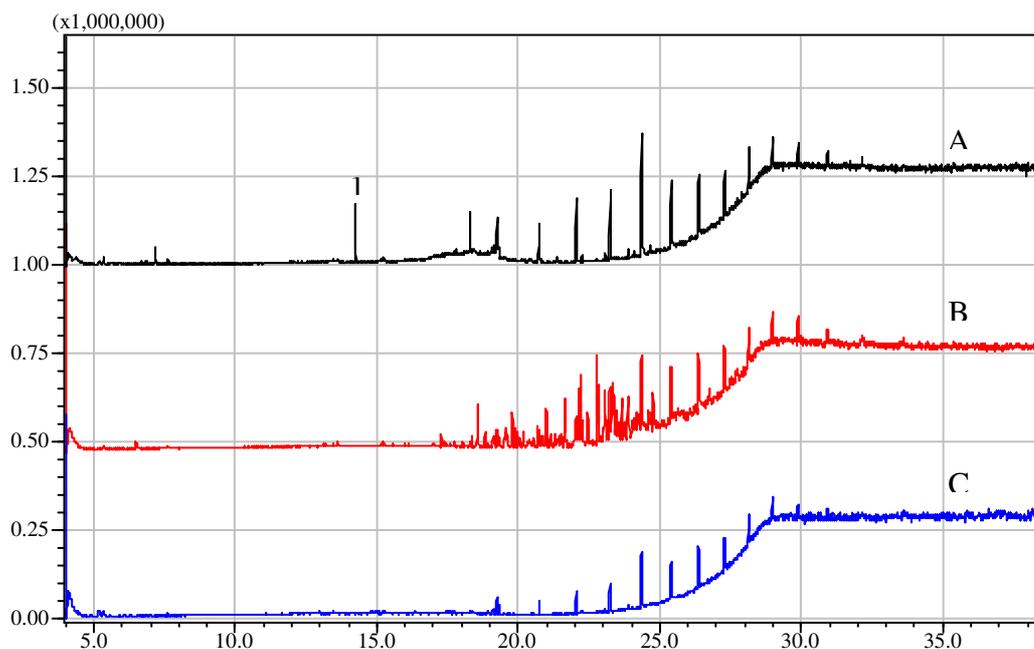
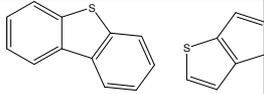
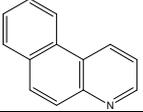
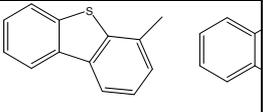
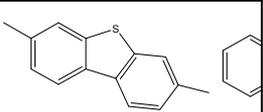
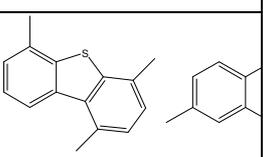


Figura 4.6 Cromatograma de íons totais da fração eluída com 93% clorofórmio/7% etanol do RARO: (A) primeiros 50mL eluídos; (B) 50mL subseqüentes; (C) 150mL finais.

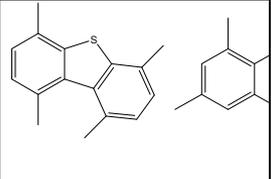
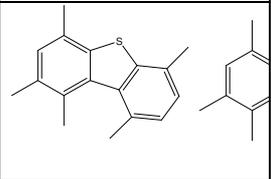
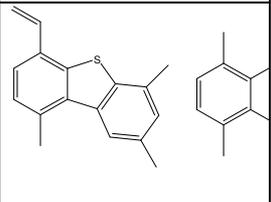
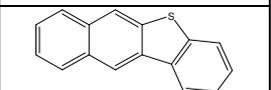
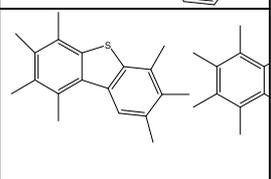
Tabela 4.8. Compostos presentes no cromatograma **B** da fração **F5**.

		Estruturas Moleculares Possíveis
		 <p>The image shows two chemical structures. The first is a complex polycyclic aromatic hydrocarbon with a sulfur atom at the bridgehead position, specifically a benzothienopyrene derivative. The second is a bicyclic system consisting of a five-membered ring fused to a six-membered ring, with a sulfur atom in the five-membered ring.</p>

--	--	--

18,050	Benzo-quinoleína	
18,358; 18,567 (3); 18,825; 19,150	Metil-dibenzotiofeno ou tioxanteno	
19,542; 19583; 19,792 (4); 19,875; 20,000; 20,042; 20,167;	Dimetil-dibenzo-tiofeno ou dimetil-nafto-tiofeno	
20,983 (5);	Trimetil-dibenzo-tiofeno ou trimetil-nafto-tiofeno	

		Estruturas Moleculares Possíveis

21,533; 21,642 (6); 22,142; 22,208 (7)	Tetrametil-dibenzo-tiofeno ou tetrametil-nafto-tiofeno	
22,275; 2,450; 22,783 (8); 22,833; 23,658;	Pentametil-dibenzo-tiofeno ou pentametil-nafto-tiofeno	
23,067; 23,150; 23,317; 23,367; 23,483;	Dibenzo-tiofeno ou nafto-tiofeno com 5 carbonos em cadeia lateral e 1 dupla ligação	
23,750	Benzo-nafto-tiofeno	
24,108; 24,167; 24,217; 24,283	Dibenzo-tiofeno ou nafto-tiofeno com 7 carbonos em cadeia lateral	

O emprego da extrografia e da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas mostraram-se eficientes na elucidação estrutural dos possíveis compostos presentes na matéria-prima do piche A estudado. A quantidade de compostos presentes neste tipo de material conduz a utilização da classificação por grupos, onde a polaridade pôde ser um primeiro fator de separação entre eles e através do número de anéis aromáticos presentes podemos ainda realizar subdivisões (1-4). A família de maior peso molecular presente no RARO continha 4 anéis aromáticos e foram identificados ainda compostos aromáticos com heteroátomos como nitrogênio e enxofre. Ressalta-se a presença de ramificações nos anéis aromáticos, aumentando a sua reatividade nas posteriores reações térmicas radiculares.

4.2.2 Elucidação Estrutural de Piches por MALDI-TOF-MS

As amostras a serem estudadas sofreram um tratamento térmico rigoroso com o objetivo de se acompanhar a formação da mesofase, tornando-as, através de polimerizações, policondensações e rearranjos, parcialmente solúveis ou insolúveis em diversos solventes orgânicos.

Estudos anteriores (SKELTON, DUBOIS & ZENOBI, 2000; PRZYBILLA *et al.*, 2000; EDWARDS & THIES, 2004, 2005; HANTON & PAREES, 2005; TRIMPIM *et al.*, 2006) indicam que quando os compostos a serem identificados por MALDI apresentam problemas de solubilidade, miscibilidade ou segregação durante a cristalização deve-se realizar a mistura física da matriz e o analito na forma sólida, com posterior aplicação direta ou em suspensão na célula do equipamento (porta-amostras).

Empregou-se, então, neste estudo duas metodologias de preparo de amostras sem a utilização de solventes: na primeira, a amostra foi moída em frascos de vidro através da agitação de pequenas bolas de aço com a presença da matriz (1:5, analito:matriz) durante 60 segundos; e na segunda, a amostra foi moída seguindo a mesma metodologia anterior, mas não empregou-se a matriz, sendo posteriormente introduzidas no espectrômetro. A metodologia de preparo de amostras, empregando a moagem e mistura com esferas de aço, permitiu, de forma rápida e eficiente, preparar piches de diversos pontos de amolecimento (HANTON & PAREES, 2005).

A matriz utilizada foi a TCNQ, a qual se caracteriza por ser um forte acceptor de elétrons, ter boa absorção a 337 nm e promover, de forma branda, a formação de cátions radicais em moléculas policíclicas aromáticas, evitando fragmentações indesejadas (PRZYBILLA *et al.*, 2000; EDWARDS, JIN & THIES, 2003; EDWARDS & THIES, 2004, 2005 e 2006; TRIMPIM *et al.*, 2006). Segundo EDWARDS *et al.* (2003). O teor de matriz/piche empregado por EDWARDS *et al.* (2003) em seus estudos não influenciou significativamente os seus resultados. Desta forma escolheu-se neste

experimento a razão 1:5 (analito:matriz), a menor proporção estudada. As amostras não foram dopadas com agentes catiônicos.

Considerando uma propriedade intrínseca dos piches a de conter uma larga distribuição de pesos moleculares, foi possível aproveitar as moléculas de baixo peso molecular como matrizes (JOHNSON *et al.*, 1998; PRZYBILLA *et al.*, 2000). Segundo PRZYBILLA *et al.* (2000) as moléculas poliaromáticas podem ser analisadas sem a adição de matrizes até 2000 Da, sem induzir fragmentações pelo laser nos processos de desorção e ionização, sendo essa a faixa de interesse de nossa pesquisa.

A **Figura 4.7** mostra dois espectros de massas típicos de um mesmo piche, sendo o primeiro obtido sem e outro com matriz. Podemos dividi-los em quatro regiões, de acordo com a natureza oligomérica apresentada: de m/z 200 a 400, monômeros; m/z 400 a 650, dímeros; m/z 650 a 950, trímeros; m/z 950-1600, tetrâmeros. Estes resultados concordam com os apresentados anteriormente por EDWARDS & THIES (2004, 2005 e 2006). Resultados de MARZEC (2002) também apontaram uma distribuição bimodal de massas para carvões, com regiões entre m/z 130-600 e 1300-3500.

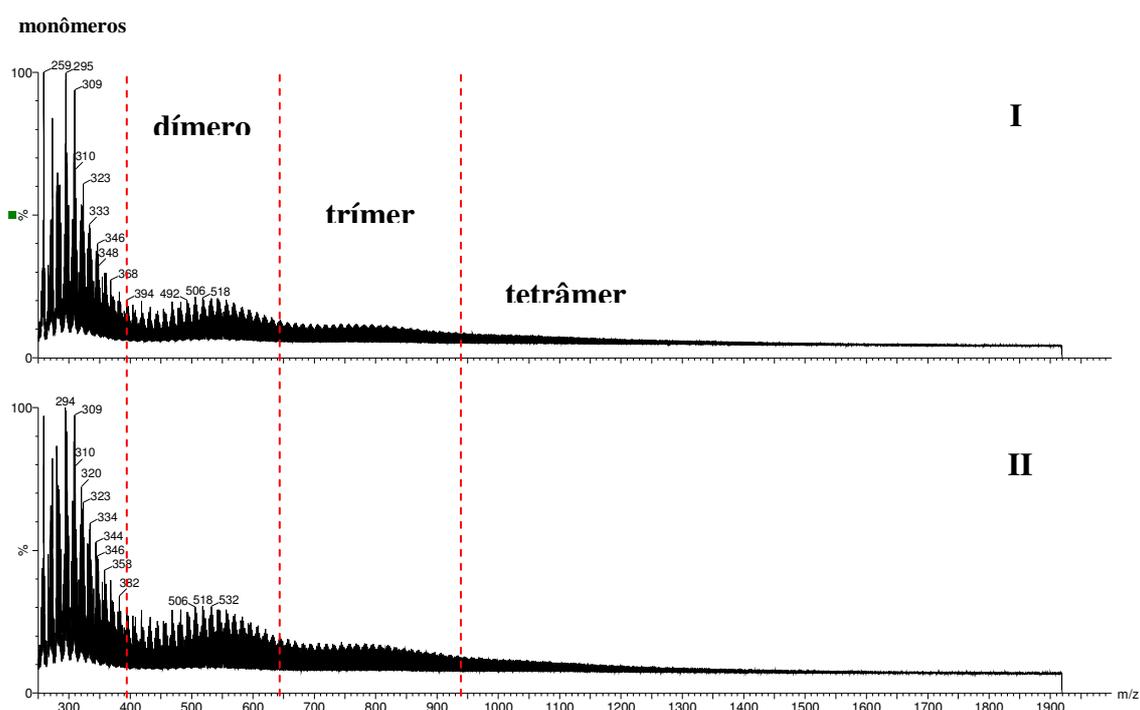


Figura 4.7 Espectros de massas do piche A: sem matriz (I) e com matriz (II).

O objetivo do estudo das duas metodologias foi o de identificar e correlacionar possíveis fenômenos de coalescência e fragmentação das amostras nos processos de dessorção, ionização, separação e identificação. Os espectros de massas dos piches analisados (Figura 4.8 e o ANEXO I) mostram que a adição da matriz promoveu um aumento da intensidade dos sinais, à medida que o peso molecular aumentou, melhorou ainda a razão sinal/ruído e não interferiu na composição das amostras, onde os mesmos íons moleculares identificados no processamento sem matriz estão presentes nos espectros de MALDI.

O tempo de tratamento dos piches influenciou diretamente nas regiões destacadas anteriormente, pois através dos espectros de massas mostrados na **Figura 4.8**, que mostra os piches A e I, com e sem matriz, pode-se observar que as intensidades relativas dos sinais da segunda, terceira e quarta regiões com relação a primeira aumentam com o tempo de tratamento térmico.

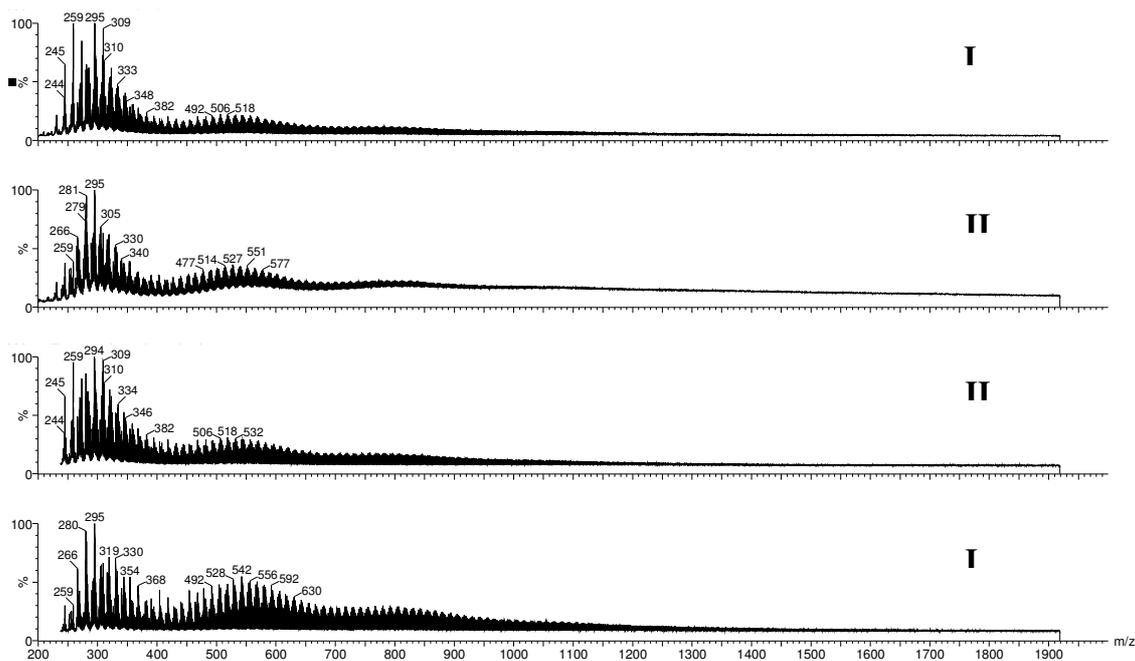
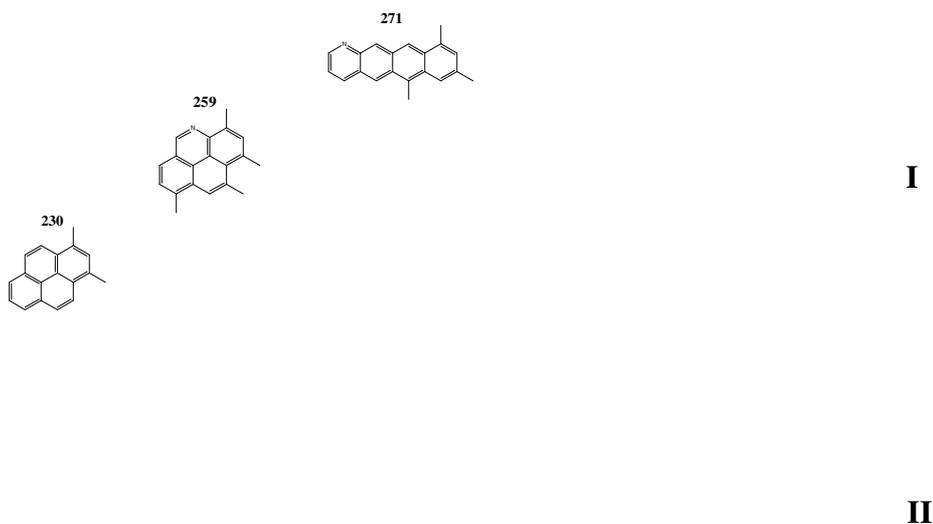


Figura 4.8 Espectros de massas dos piches: (I) A – sem matriz; (II) I – sem matriz; (III) A – com matriz; (IV) I – com matriz.

A primeira região teve seu limite inferior (m/z 200) delineado através dos estudos de EDWARDS *et al.* (2003), que verificaram a possibilidade da volatilização de espécies de baixo peso molecular sujeitas ao vácuo do equipamento (10^{-6} Torr, a 25°C), evitando-se ainda possíveis fragmentos não esperados de outras moléculas presentes. A

Figura 4.9 mostra os dois espectros de massas do piche A, região de m/z 200-400.



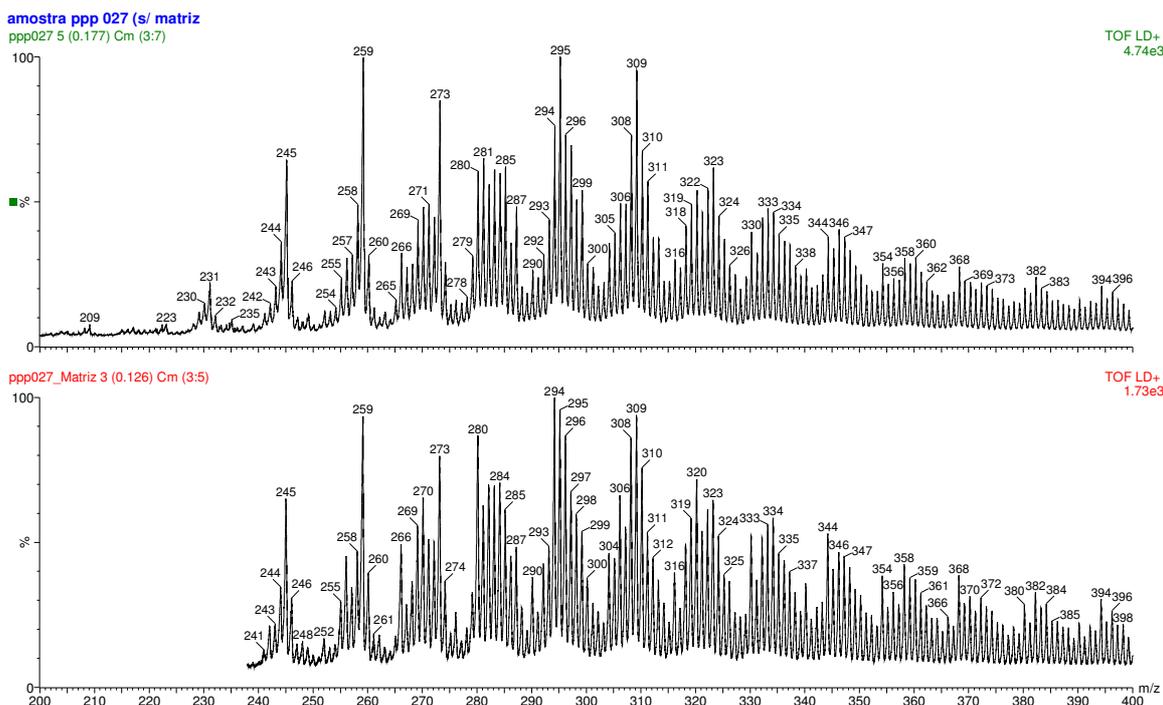
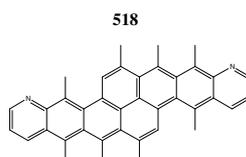
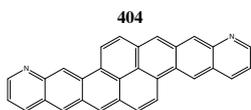


Figura 4.9 Espectros de massas do piche A, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de m/z 200 a 400.

Nos espectros acima se observou que os sinais mais intensos dos íons moleculares presentes pertencem provavelmente a compostos aromáticos contendo heteroátomos (ex. nitrogênio), indicando a ionização preferencial destas moléculas. As possíveis estruturas dos íons moleculares presentes nesta faixa são compostas de quatro anéis aromáticos, cadeias laterais alifáticas e heteroátomos. O espectro tem uma apresentação discreta em grupos de íons que diferem basicamente um do outro por uma metila. Estes resultados coincidem com as

moléculas identificadas por CG-EM no resíduo aromático da destilação do petróleo, matéria-prima dos piches, frações F2 e F3. O nitrogênio pode estar nos anéis aromáticos ou nas cadeias laterais na forma de NH_2 . Os espectros de massas dos outros piches, submetidos ao tratamento térmico, apresentam, praticamente, os mesmos íons moleculares presentes neste primeiro segmento, mas há um aumento relativo da intensidade dos sinais das outras regiões em relação a primeira.

A segunda região compreende a faixa de m/z 400 a 650, sendo representada na Figura 4.10 pelos espectros de massas do piche A, sem e com matriz.



I

II

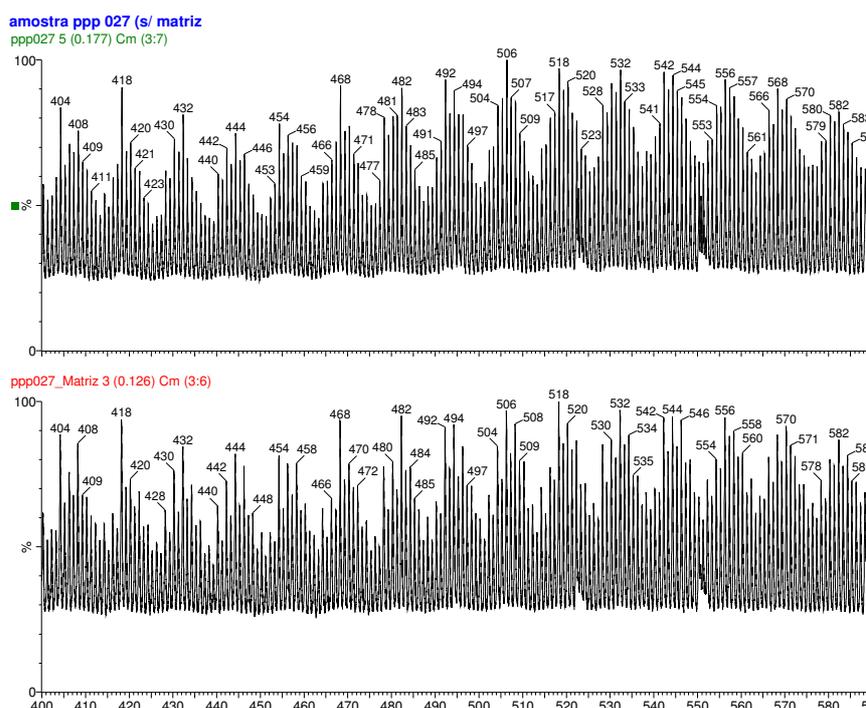
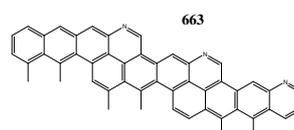
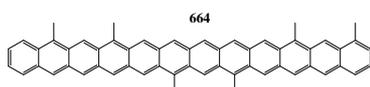


Figura 4.10 Espectros de massas do piche A, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de m/z 400 a 650.

A análise dos espectros acima mostrou que as estruturas possíveis são dímeros dos íons moleculares menores do que m/z 400. As estruturas apresentam anéis aromáticos com oito anéis aromáticos condensados, podendo conter dois nitrogênios aromáticos ou estruturas com NH_2 . Esta região contém um maior número de sinais, provavelmente pelas possibilidades de combinação dos monômeros presentes na 1ª região, tendo por consequência uma diminuição das intensidades dos íons moleculares. A presença de cadeias laterais nos anéis aromáticos dos monômeros favorece as policondensações com estruturas mais lineares, aumentando-se a possibilidades de isômeros e como consequência o sinal observado.

A terceira região estudada encontra-se representada pelo piche I na **Figura 4.11**, espectros com e sem a matriz TCNQ. Os espectros apresentam possíveis estruturas moleculares contendo 12 anéis aromáticos, substituídos, com a presença ou não de nitrogênio, conforme indicado.



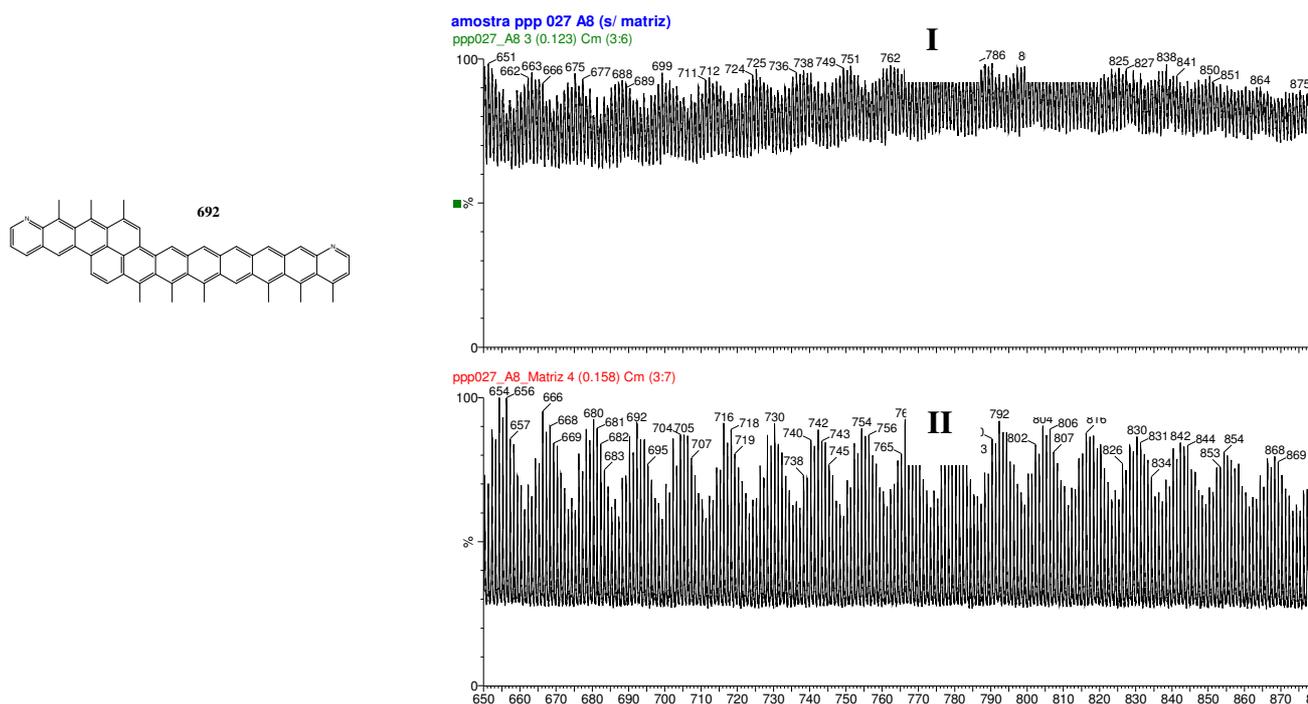
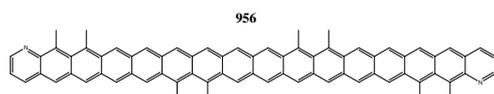


Figura 4.11 Espectros de massas do piche I, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de m/z 650 a 950.

A **Figura 4.12** mostra o espectro de massas dos íons moleculares dos tetrâmeros das moléculas presentes na 4^a região do piche I, com e sem matriz. As possíveis estruturas moleculares presentes contêm 16 anéis aromáticos, substituídos, com a presença ou não de nitrogênios, conforme representado nessa figura. Os sinais do espectro do piche I retornam para a linha de base aproximadamente em m/z 1600. Os resultados mostram que o tratamento térmico poderia ter sido prolongado, pois as maiores massas encontradas estão abaixo daquelas relatadas na literatura (ARTOK *et al.*, 1999; PRZYBILLA *et al.*, 2000; SUELVES *et al.*, 2001).



I

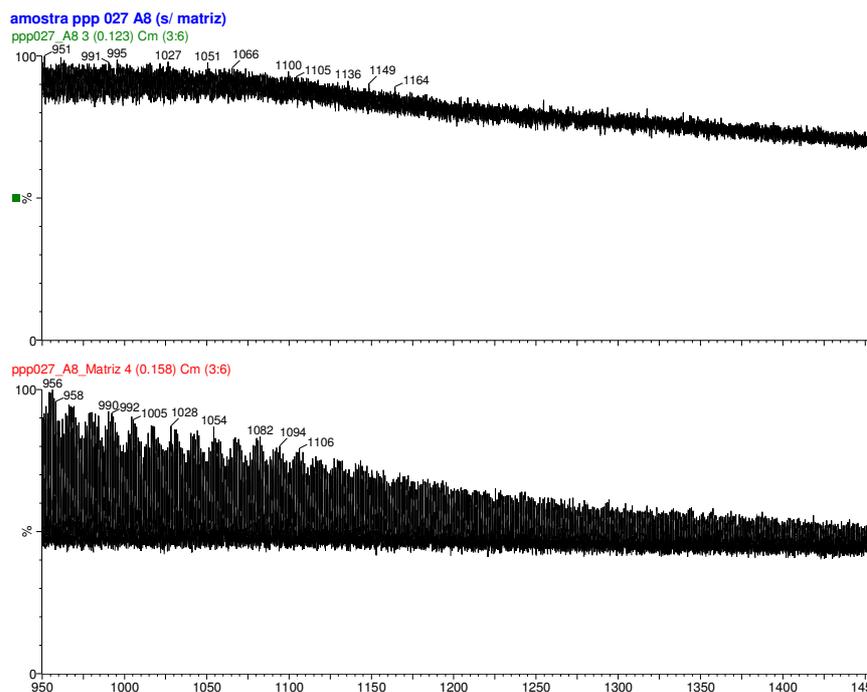


Figura 4.12 Espectros de massas do piche I, sem matriz (I) e com matriz (II), faixa de m/z 950 a 2000.

Nas regiões três e quatro, compreendidas entre m/z 650 e 1600, observou-se que a adição da matriz TCNQ melhorou a resolução e a intensidade dos sinais. As estruturas apresentadas em cada região são exemplos de possíveis moléculas presentes nos piches estudados, e servem de modelo para explicar as reações de polimerização e policondensação destes materiais.

Os dados observados por espectrometria de massas mostram que as moléculas aromáticas presentes no RARO podem dar origem as possíveis estruturas sugeridas para os piches A-I, através de polimerizações e

policondensações. MOCHIDA *et al.* (2006) apresentam em seu trabalho algumas estruturas de mesógenos após as polimerizações catalíticas e o tratamento térmico (Figura 4.13), a partir de diferentes monômeros, corroborando com as estruturas propostas.

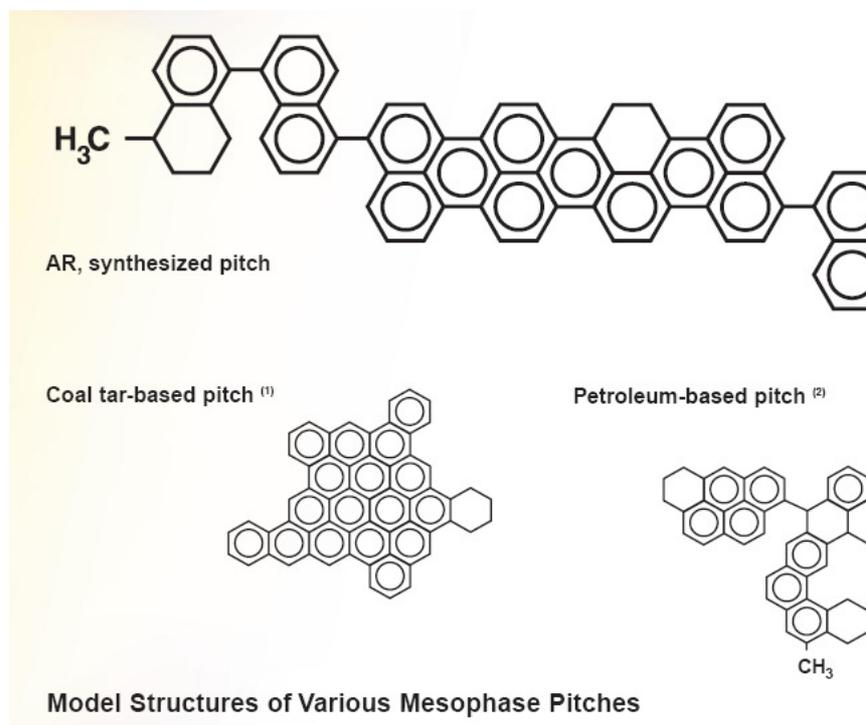


Figura 4.13 Mesógenos típicos em vários piches mesofásicos (MOCHIDA *et al.*, 2006)

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

4.3.1 Ressonância Magnética Nuclear - Baixo Campo

A importância do desenvolvimento da mesofase tem provocado o surgimento de diversos estudos visando sua caracterização. A literatura tem apresentado diversas pesquisas em piches de petróleo e alcatrão usando cromatografia gasosa e líquida, difração de raios X, RMN de ^{13}C e ^1H , espectrometria de massas, microscopia ótica e eletrônica e frações insolúveis em diversos solventes (FITZER, 1983; BUNSELL, 1988; ANDRÉSEN *et al.*, 1998; MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999; MOCHIDA *et al.*, 2000).

A quantificação da mesofase (cristais líquidos) tem sido realizada, até o momento, por ensaios de microscopia ótica com luz polarizada (POM) e por diferença de solubilidades em solventes orgânicos (ANDRÉSEN *et al.*, 1998; MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999; MORYAMA *et al.*, 2000; TORREGROSA-RODRIGUEZ *et al.*, 2000).

LI, WANG & ZHENG (2002) concluíram que POM não é um bom método para analisar o tamanho e a distribuição das esferas de mesofase em matrizes isotrópicas de piches submetidos a tratamentos térmicos, tendo em vista sua distribuição randômica. Esta metodologia admite somente resultados estatísticos e não necessariamente precisos, pois diferentes tamanhos aparentes de esferas de mesofase são medidos, causados

principalmente pela posição randômica das esferas e pelo plano de corte para a preparação e embutimento das mesmas para posterior observação.

Outro método analítico frequentemente usado para acompanhar o crescimento da mesofase tem sido as extrações com solvente. A literatura tem mostrado uma grande quantidade de solventes utilizados, entre outros: heptano, tolueno, tetraidrofurano, piridina, quinoleína e N-metil-pirrolidinona. Porém, para diferentes sistemas existem diferentes comportamentos dos solventes, sendo que os teores dos materiais extraídos não são compatíveis. Além de baixos rendimentos nas extrações das esferas de mesofase na fase inicial do tratamento térmico, estes métodos durante as etapas de extração e filtração consomem muito tempo de análise por amostra (BUNSELL, 1988; MARCH, MARTINEZ-ESCANDELL & RODRIGUEZ-REINOSO, 1999; MOCHIDA *et al.*, 2000).

O objetivo principal do emprego da ressonância magnética de baixo campo foi o de apresentar uma nova metodologia, inédita, para medir o crescimento da mesofase de forma precisa, requerendo baixo consumo de tempo. A relaxação de prótons foi então a ferramenta empregada nestes estudos. Foram comparados os resultados obtidos com os da extração com solventes, empregando a quinoleína, N-metil pirrolidinona e o tolueno.

A relaxação spin-rede é convencionalmente caracterizada pelo tempo de relaxação T_1 , o qual mostra o retorno de uma população de spins para o equilíbrio de magnetização após um pulso de radio frequência (CUTMORE *et al.*, 1986; JURKIEWICZ, IDZIAK & PISLEWSKI, 1987; HARMER *et al.*, 2001; FANTAZZINI & BROWN, 2005).

EVDOKIMOV, ELISEEV & AKHMETOV (2006) estudaram a formação de dispersões de asfaltenos em óleo/tolueno através de medidas de tempos de relaxação spin-spin (T_2), identificando monômeros abaixo de 10mg/L, demonstrando assim a sensibilidade deste método.

A **Tabela 4.9** apresenta os resultados de extração com solventes de algumas amostras de piches empregadas neste estudo.

Table 4.9 Caracterização das amostras por extração com solventes.

Amostras	Fração Insolúvel (%)		
	Tolueno (IT)	Quinoleína (IQ)	N-metil pirrolidinona (INMP)
A	8.8	0.1	0.9
C	24.9	3.8	8.7
E	28.0	7.0	13.5
G	37.1	16.2	24.1
I	57.1	45.1	49.8

Os dados de relaxação T_{1H} obtidos a 300K estão apresentados na **Tabela 4.10**, sendo que a curva de retorno dos spins ao estado de equilíbrio foi ajustada matematicamente por três exponenciais. Foram identificadas as regiões mesofásicas e quantificadas, diminuindo assim o tempo da análise e aumentando a precisão dos resultados, quando comparada com as técnicas que são, geralmente, empregadas para cristais líquidos (POM e extrações com solventes).

Tabela 4.10 Tempo de relaxação de protons spin-rede das amostras estudadas, determinados por RMN de baixo campo usando o programa WINFIT.

Amostras	T ₁ H* (ms)	Intensidade	Tipo de domínio proposto	Mesofase (%)
A	52	8,69	mesofásico	2.1
	1012	197.84	aromático	
	1105	207.68	aromático	
C	430	107.69	mesofásico	26.6
	1322	128.42	aromático	
	1957	127.33	aromático	
E	41	20.61	mesofásico	52.3
	788	147.66	mesofásico	
	1808	153.50	aromático	
G	61	61.70	mesofásico	56.9
	746	181.46	mesofásico	
	1215	184.46	aromático	
I	103	110.84	mesofásico	64.1
	531	141.21	mesofásico	
	1303	141.13	aromático	
J	0,3	11.12	-----	
	60	26.55	mesofásico	5.4
	643	452.36	aromático	
K	11	13.62	-----	
	94	127.06	mesofásico	94.7
	212	116.73	mesofásico	
2-metilnaftaleno	1521	96.19	aromático	-----
	1745	95.46	aromático	
	1750	93.77	aromático	

* Os valores são os resultados de T₁ com ajustes de três curvas exponenciais.

Em nossos estudos de tempo de relaxação T_1 foram observados dois grandes domínios: aromático e mesofásico. Estes resultados mostraram ainda que com o tempo de aquecimento dos piches há um aumento do domínio mesofásico. O piche G e a amostra de 2-metilnaftaleno podem ser tomados como exemplos de domínios mesofásico e aromático, respectivamente. Pode-se, então, sugerir que, através de polimerizações, policondensações e rearranjos espaciais intermoleculares, há o crescimento do domínio da mesofase e uma diminuição do aromático, concordando com dados de MALDI-TOF-MS apresentados anteriormente. A formação da mesofase pôde ser acompanhada através do ajuste de distribuições exponenciais, apresentadas graficamente na **Figura 4.14** pela amplitude de relaxação por tempo.

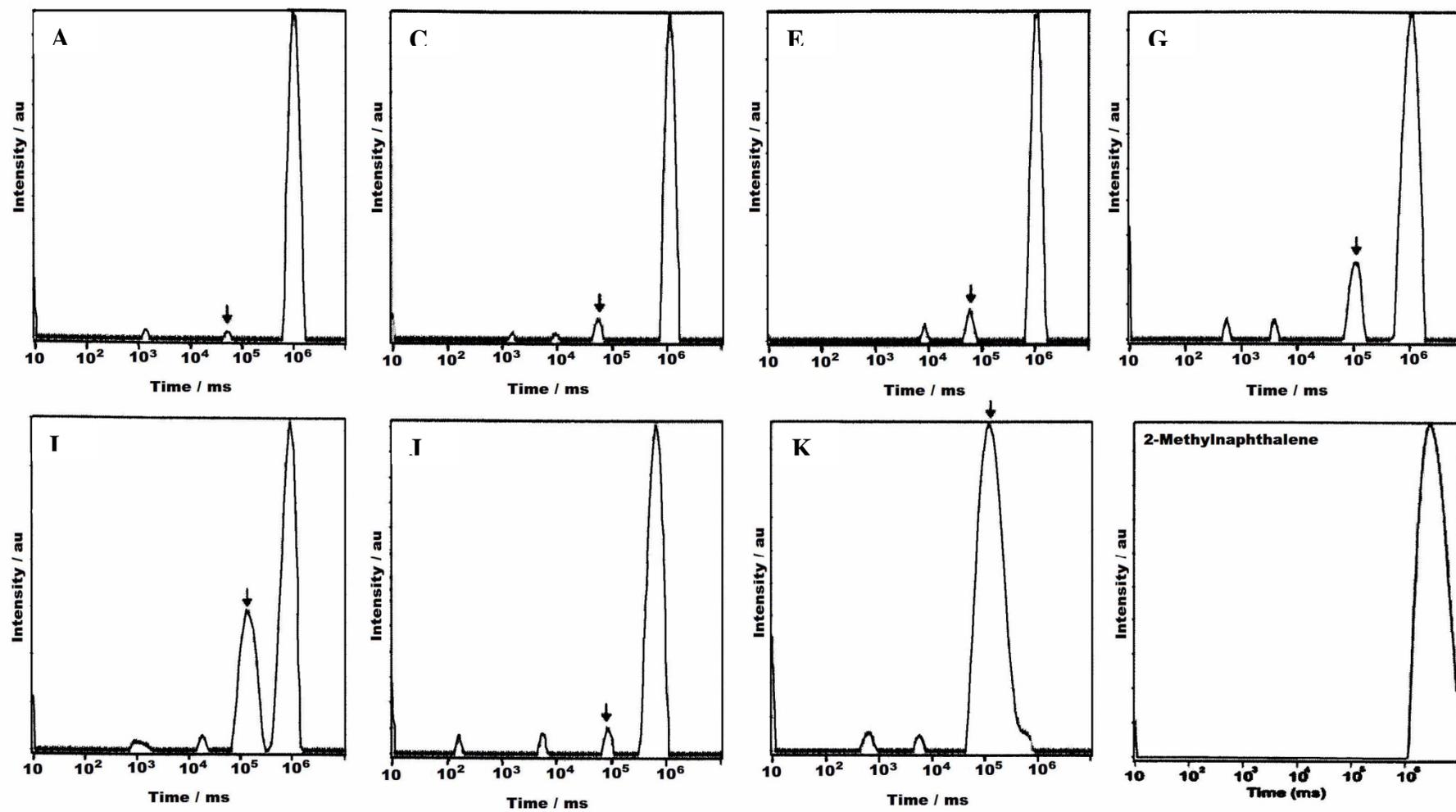


Figura 4.14 Amplitude de relaxação por tempo de relaxação spin-rede ($D_1=10s$, 300 K) das amostras (\downarrow domínio mesofásico).

JURKIEWICZ, IDZIAK & PISLEWSKI (1987) empregaram a técnica de relaxação spin-rede do hidrogênio para caracterizar carvões. Foi sugerido, de forma preliminar, que duas fases (molecular e macromolecular) poderiam ser distinguidas na estrutura dos carvões, com emprego dessa técnica.

O tempo de relaxação longitudinal T_{1H} e os dados das frações insolúveis foram correlacionados com a presença dos domínios mesofásicos nas diferentes amostras, conforme indicado na **Figura 4.15**. Os resultados das determinações das frações insolúveis foram menores do que aqueles obtidos por relaxometria de RMN de 1H , provando que eles subestimam a formação da mesofase, principalmente nos estágios iniciais do tratamento térmico. Existe ainda uma boa correlação entre baixos teores da fração insolúvel e os dados de RMN. Os resultados evidenciam o potencial da relaxometria de RMN de 1H como uma ferramenta para caracterização deste tipo de sistema.

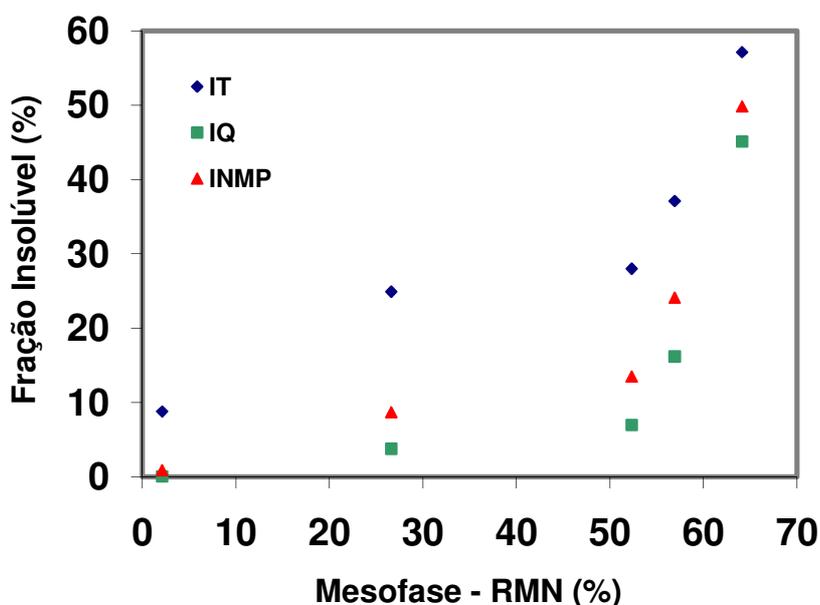


Figura 4.15 Correlação entre os resultados de relaxação longitudinal T_{1H} e os teores de componentes insolúveis nas amostras de piches avaliados.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear – Alto Campo

Os piches estudados foram submetidos a tratamentos térmicos que aumentaram os teores de mesofases presentes de 2,1 a 64,1 %, amostras de A-I, respectivamente, tornando-os insolúveis em diversos solventes orgânicos e com alto ponto de amolecimento, inviabilizando o emprego de diversas técnicas analíticas para estudá-los. A ressonância magnética nuclear no estado sólido possibilitou a caracterização da formação da mesofase nos piches, fornecendo diversos parâmetros estruturais.

Os espectros foram obtidos com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico, a fim de aumentar a sensibilidade, diminuir a anisotropia de deslocamento químico e o tempo de análise. Tendo os piches uma baixa concentração de radicais livres, pôde-se empregar a polarização cruzada com tempos de contato longos (5 ms), conforme preconizado por ANDRÉSEN *et al.* (1998). A Figura 4.16 apresenta os espectros obtidos do piche C com polarização cruzada e rotação no

ângulo mágico (CP MAS) e com pulso simples e rotação no ângulo mágico (SPE MAS). Observa-se que há uma sobreposição entre os espectros normalizados, confirmando os deslocamentos e intensidades, mostrando que a polarização cruzada, com tempo de contato de 5ms, não acarretou discrepâncias nos resultados obtidos. Nota-se, no entanto, que o padrão TKS não foi favorecido pelo aumento de sensibilidade no espectro de CP MAS, devido a mobilidade de suas metilas. O espectro de pulso simples mostra, através da obtenção da banda lateral em 60 ppm, que existem pelo menos três regiões distintas de carbonos aromáticos.

Carom.

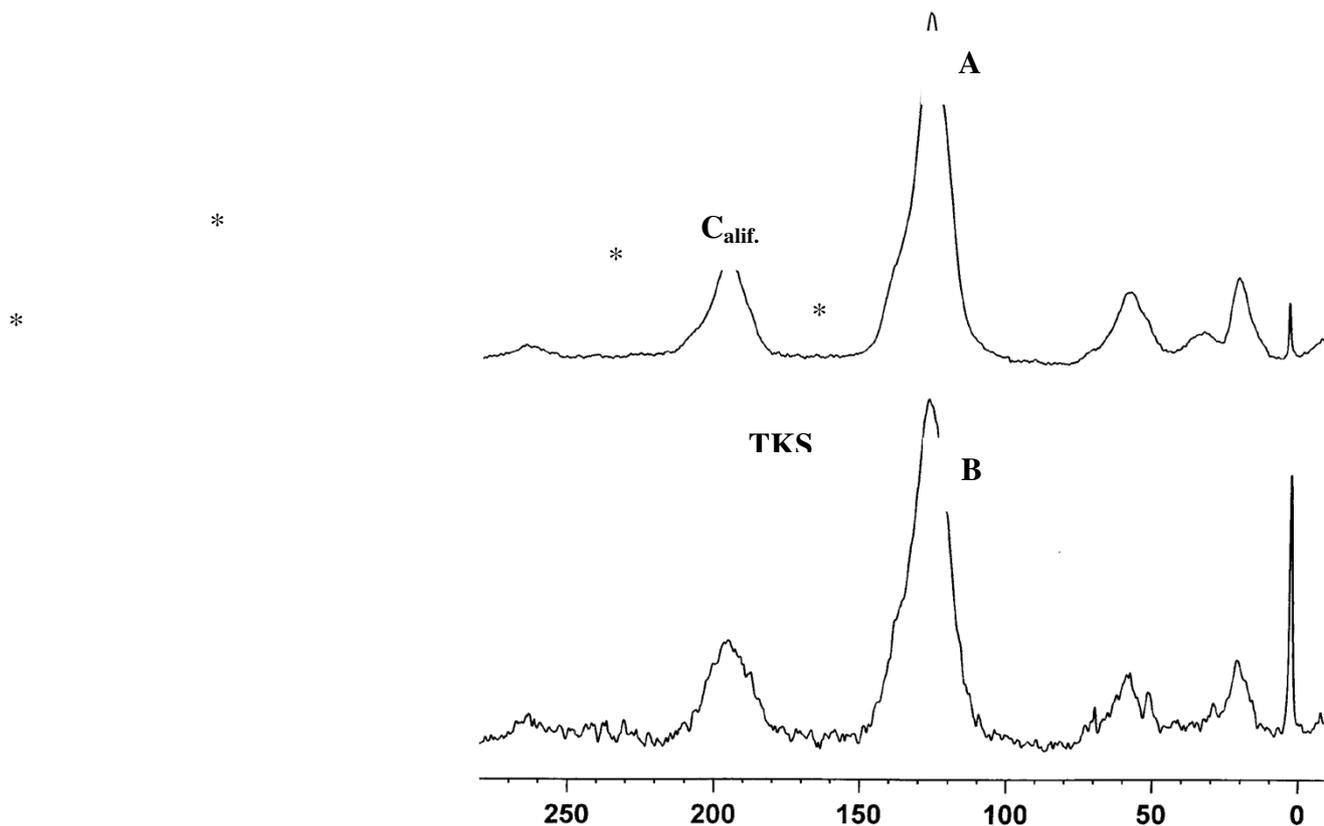


Figura 4.16 Espectros da amostra C: (A) CP MAS e (B) SPE MAS. Os * mostram as bandas alterais.

A Figura 4.17 mostra um espectro típico (amostra A) obtidos para as amostras de piches. Pode-se identificar diversas regiões pelos deslocamentos químicos: padrão TKS em 3,5 ppm; região das metilas entre 5-25 ppm; região dos metilenos entre 25-45 ppm; região aromática entre 100-150 ppm, visualizando-se dois picos a 126 e 139 ppm, podendo ser este último identificado,

possivelmente, como carbonos aromáticos quaternários.

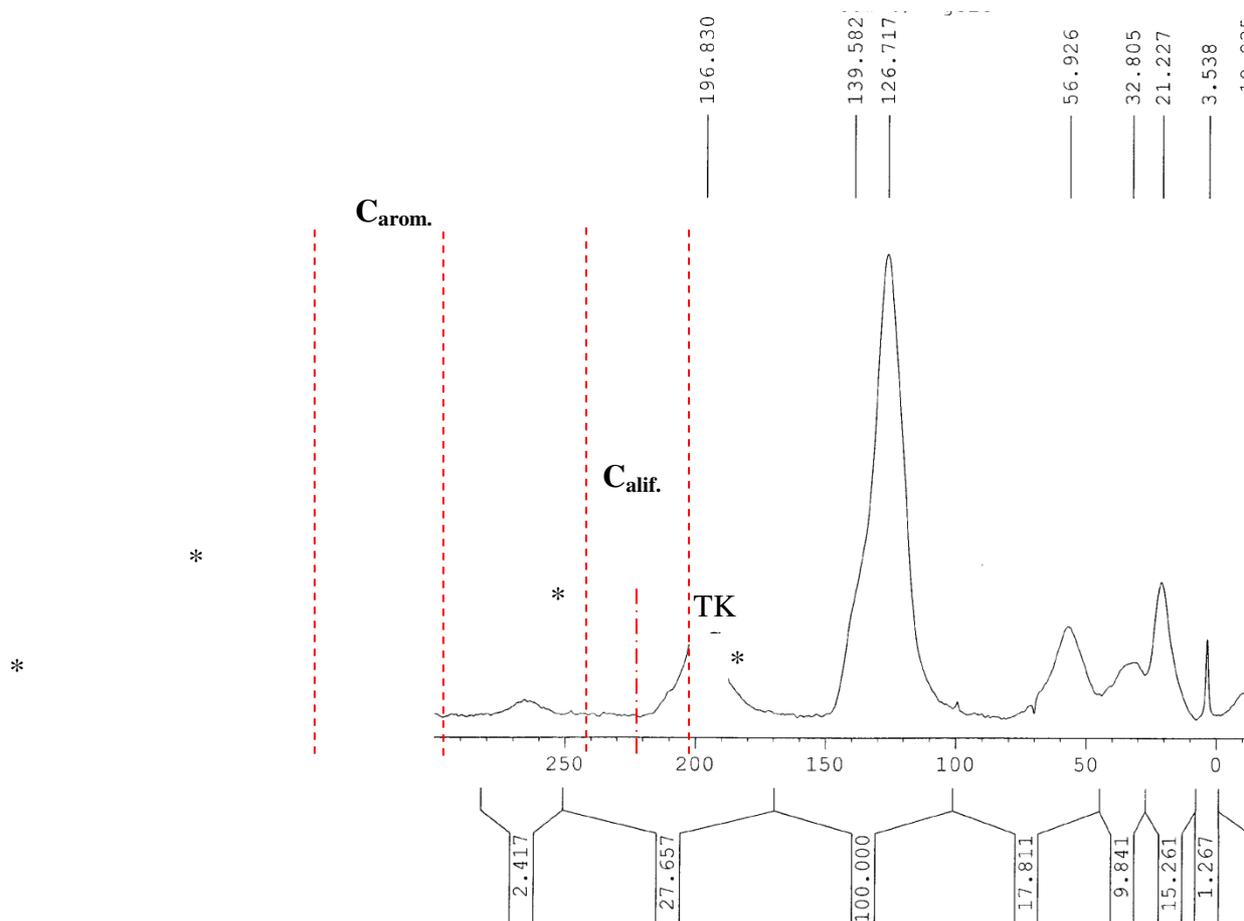


Figura 4.17 Espectro de RMN-CP MAS de ^{13}C da amostra A (tempo de contato 5 ms).

A Tabela 4.11 e a Figura 4.18 mostram que houve diminuição na concentração de carbonos alifáticos com o tempo de tratamento térmico, amostras de A-I, respectivamente. Este fenômeno deve-se, provavelmente, às reações de polimerização, policondensações, rearranjos e formação de mesógenos nos piches tratados termicamente,

**aumentando-se a aromaticidade dos piches e
 volatilizando-se os compostos mais leves.**

**Tabela 4.11 Teor de carbonos aromáticos e
 alifáticos nas amostras de piche.**

		Carbonos Alifáticos (%)		

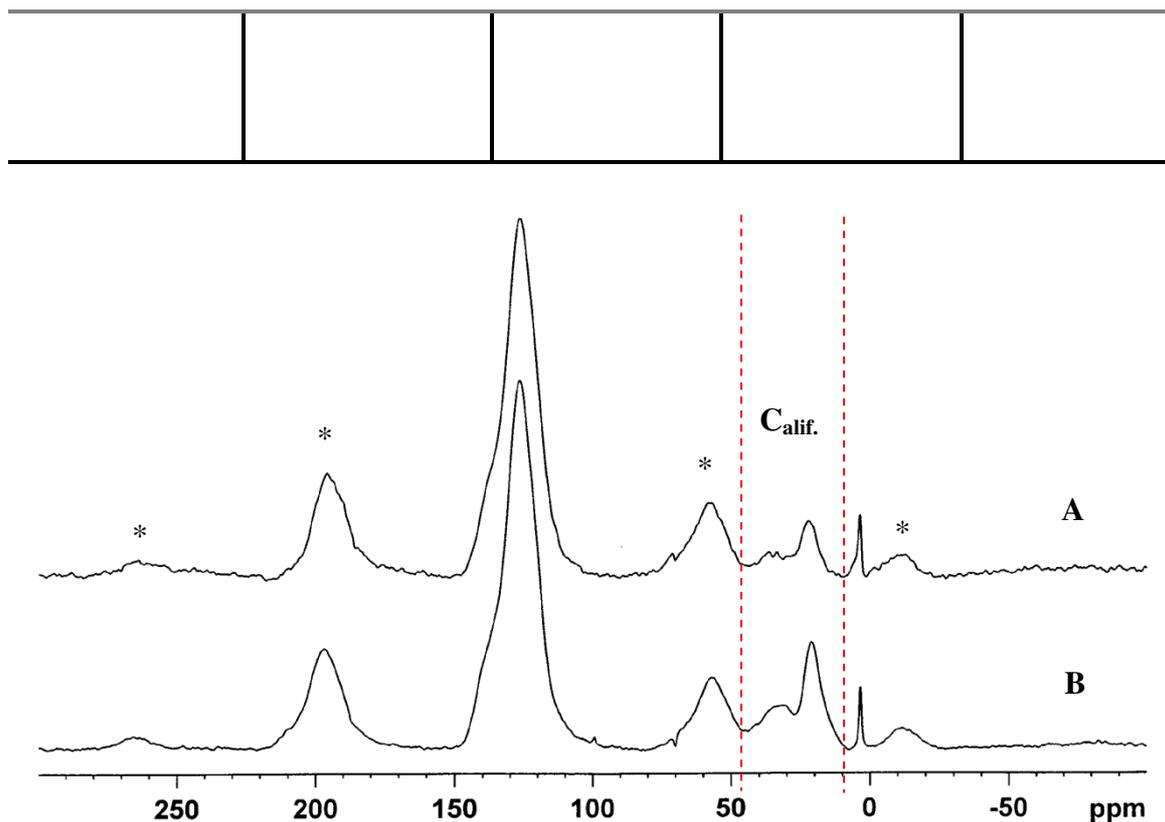


Figura 4.18 Espectros de RMN-CP MAS de ^{13}C , com regiões aromáticas normalizadas, das amostras: (A) piche I e (B) piche A.

A diminuição do teor de metilas com o tratamento térmico deve-se ao fato destas serem empregadas em reações radiculares de policondensação. Por outro lado, os teores de grupos metilenos, nas amostras E, G, I e K, mantiveram-se aproximadamente constantes, podendo, possivelmente, estarem participando de estruturas do tipo fluorenos ou de grupos naftênicos.

O teor de carbonos não-protonados foram obtidos por defasagem dipolar (DD) com tempos diferentes de contato. Nestes experimentos a taxa de defasagem do sinal de ^{13}C esta relacionada à magnitude da interação dipolar, a qual depende de fatores geométricos, ou seja, da distância internuclear $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ e do ângulo entre os vetores internuclear e do campo magnético. Pode-se concluir que em tempos pequenos de defasagem dipolar há uma mistura de sinais de carbonos protonados e não protonados, enquanto para espectros com tempos de contato longos, os sinais observados são

compostos de carbonos fracamente ligados a hidrogênios ou não protonados. A **Figura 4.19** mostra os espectros típicos obtidos por defasamento dipolar.

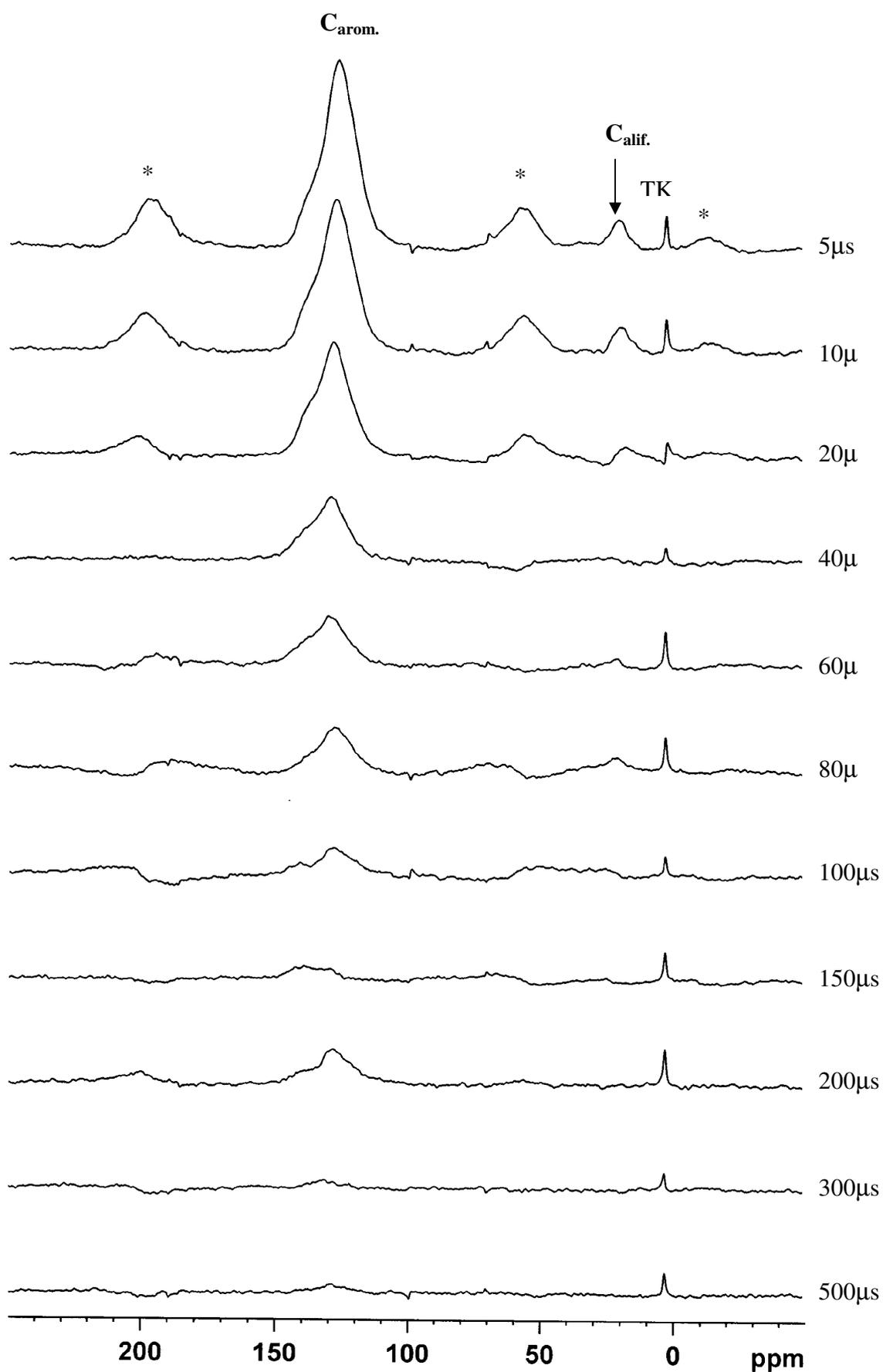


Figura 4.19 Espectros típicos de defasagem dipolar da amostra I.

As intensidades dos sinais dos carbonos aromáticos diminuem rapidamente até 60 μ s e em tempos maiores de defasagem tornam-se quase constantes. A estes dados ajustou-se a equação (30), e através de sua extrapolação pôde-se determinar o teor de carbonos aromáticos não protonados presentes nas amostras ($I_{Lor}(0)$). A **Figura 4.20** mostra o ajuste da equação (30) aos pontos experimentais da amostra A.

$$I(t_{DD}) = I_{Gauss}(0) \exp(-t_{DD}^2/2T_{2,Gauss}^2) + I_{Lor}(0) \exp(-t_{DD}/T_{2,Lor}) \quad (\text{Eq. 30})$$

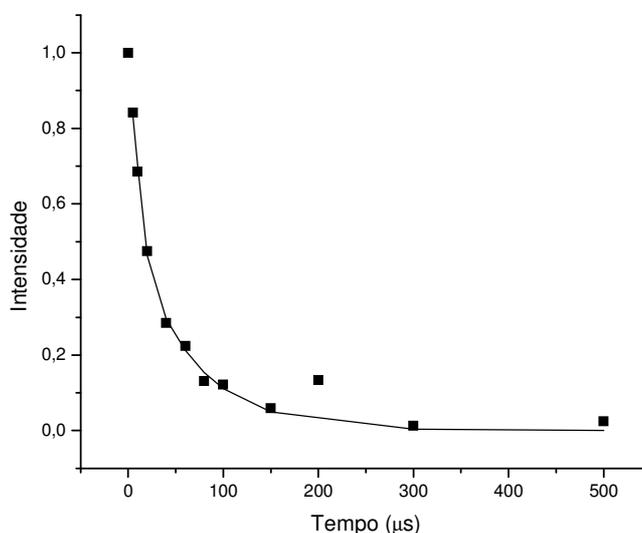


Figura 4.20 Gráfico relativo ao ajuste dos dados experimentais a equação (30) para a amostra A.

Os resultados obtidos para os parâmetros $I_{Gauss}(0)$ e $I_{Lor}(0)$ após os ajustes aos pontos experimentais encontram-se listados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Parâmetros ajustados para as intensidades dos sinais da região aromática após o defasamento dipolar.

Amostra	$I_{Gauss}(0)$	$I_{Lor}(0)$
A	0,56	0,35
C	0,37	0,51
E	0,27	0,64
G	0,41	0,59
I	0,32	0,60

Os teores de carbonos quaternários são os representados pelos valores de $I_{Lor}(0)$ para as diversas amostras, sendo compatível com os resultados obtidos por ANDRÉSEN *et al.* (1998b). Observa-se que há um aumento inicial em seus valores com posterior estabilização (amostras E, G e I), mostrando, provavelmente, que as reações de policondensação ocorrem em uma etapa inicial do tratamento térmico, onde há maior mobilidade, sendo que após a etapa das reações deve haver somente ajustes espaciais e formação da mesofase.

4.3.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica (ESR)

Os resultados da espectroscopia de ressonância paramagnética de spins eletrônicos encontram-se na **Tabela 4.13**. Pôde ser observado que o aumento do tempo do tratamento térmico dos piches (amostras C-H) causou uma maior concentração de spins desemparelhados.

Tabela 4.13 Concentração de spins nas amostras de piches.

Amostra	Amplitude (cm)	Amplitude relativa	Concentração (x10 ¹⁷ spins/g)
C	2,8	0,25	0,63
D	3,5	0,32	0,80
E	5,5	0,50	1,25
F	7,9	0,72	1,80
G	5,8	0,53	1,33
H	11,0	1,00	2,50
J	8,2	0,75	1,88
K	5,6	0,51	1,30

KERSHAW *et al.* (1995), estudando a formação da mesofase, mostrou que houve um aumento da concentração de radicais livres durante o tratamento térmico de piches de petróleo, sugerindo que, durante a carbonização, a concentração de radicais

livres estáveis estaria diretamente correlacionada ao peso molecular. Ao correlacionar a formação da mesofase com a concentração de spins, concluiu que o crescimento das moléculas precede a formação da mesofase, pois altas concentrações de spins desemparelhados apresentam-se em amostras de baixo conteúdo de mesofase, mas de peso molecular médio alto. Estes resultados concordam com os dados da **Tabela 4.13** e com os teores de carbonos quaternários obtidos por RMN-CPMAS de ^{13}C com defasamento dipolar.

A concentração de $1,88 \times 10^{17}$ spins/g obtida para a parte superior do piche centrifugado (amostra J), mostra um resultado maior do que o esperado para uma fase anisotrópica, sugerindo que existem moléculas de alto peso molecular eluídas nesta fase (SINGER, LEWIS & GREIKE, 1986; SINGER & LEWIS, 1987). A concentração obtida para a parte inferior (piche K) é menor do que a fase superior (piche J), concordando com o trabalho de KERSHAW *et al.* (1995) que mostra um aumento da concentração de spins com o crescimento do peso molecular, fase anterior à formação da mesofase. Os resultados de microscopia e ressonância magnética nuclear mostram um baixo teor de regiões mesofásicas no piche J (2,1%) e uma grande região anisotrópica no piche K (94,7%).

SEEHRA *et al.* (1986) observou a geração de radicais livres durante os processos de pirólise e liquefação de carvões. Em seu estudo foram feitas quantificações *in situ* da densidade de spins desemparelhados de carvões betuminosos aquecidos de 300 até 900 K por ESR. A **Figura 4.21** mostra três regiões distintas durante o aquecimento das amostras, com máximos em 550 K, mínimos em 700 K e um aumento rápido da concentração de spins acima de 700 K. As regiões puderam então ser definidas nos intervalos de 300 a 550 K, 550 a 750 K e acima de 700 K. Os autores

concluíram que provavelmente no primeiro estágio estariam envolvidas quebras de ligações mais fracas entre C, O e H, gerando radicais livres. No segundo estágio haveria a evolução de gases e vapores de CO, CO₂ e H₂O, causando uma diminuição da população monitorada de spins. O aumento da temperatura acima de 700 K provocaria uma geração constante de radicais livres através de mecanismos de quebras de ligações e reações inter e intra-moleculares.

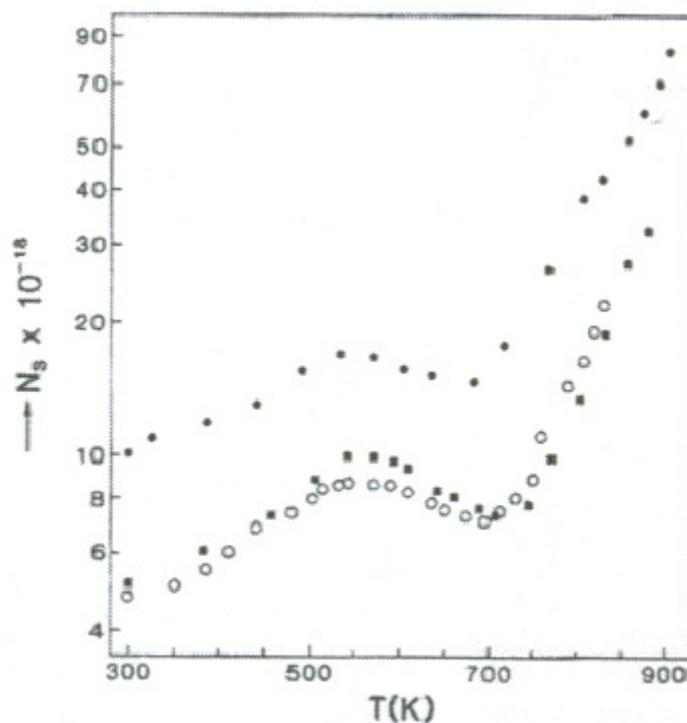


Figura 4.21 Concentrações de spins de três carvões betuminosos durante o aquecimento de 300 a 900 K (SEEHRA *et al.*, 1986).

ANDRÉSEN *et al* (1998b) em seus estudos com piches de alcatrão tratados termicamente relataram a presença de elétrons desemparelhados na faixa de $(0,2-6,3) \times 10^{19}$ spin g^{-1} e concluíram que a detecção de ^{13}C por RMN não foi afetada, pois estes níveis são considerados baixos para carvões e piches. As concentrações de

spins nas amostras estudadas mantiveram-se duas ordens de grandeza abaixo das encontradas por ANDRÉSEN *et al* (1998b).

4.4 MICROSCOPIA ÓTICA

Um ensaio importante na caracterização da mesofase é a microscopia ótica de luz polarizada, com a utilização de acessórios que acentuam o contraste inerente às figuras de interferência (como “filtros” de $\lambda/2$ e λ). Embora este tipo de microscopia não atinja resolução molecular e, portanto, seja incapaz de investigar a mesofase durante sua nucleação, ela fornece figuras de interferência que resultam em bom contraste policromático entre o que inicialmente é a matriz de piche e a mesofase em suas diversas etapas de crescimento. Representa, portanto uma ferramenta para a identificação e quantificação da fase anisotrópica, e permite a identificação da forma, do tamanho e a orientação das estruturas cristalinas presentes. Estas texturas são classificadas de acordo com o tamanho de partículas ou agregados: mosaicos ($< 10 \mu\text{m}$), domínios ($< 60 \mu\text{m}$ de comprimento e $< 5 \mu\text{m}$ de diâmetro) e grandes domínios ($> 60 \mu\text{m}$ de comprimento e $> 10 \mu\text{m}$ de diâmetro) (BERMEJO *et al.*, 2001).

As micrografias obtidas para os piches B a J encontram-se nas **Figuras 4.22 e 4.23** mostram a mesofase em seu crescimento com o tratamento térmico. Em seu estágio inicial, esta tem um perfil esférico, o qual demonstra que as energias das interfaces permitem o movimento para a posição de energia mínima de superfície (MARSH, MARTINEZ-ESCANDELL, RODRIGUEZ-REINOSO, 1999).

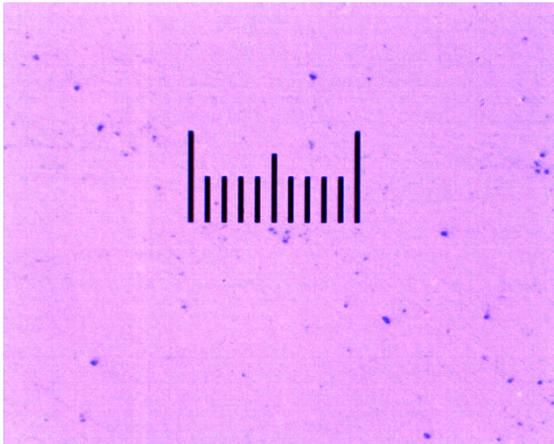
A amostra B, aquecida a $430^{\circ}\text{C}/30$ minutos, apresentou pequenas esferas de mesofase isoladas, quando detectadas com um aumento de 100 vezes (**Figura 4.24**), sendo tecnicamente inviável sua quantificação por microscopia. Já a ressonância magnética nuclear de baixo campo conseguiu quantificar a presença da mesofase (2,1%) no piche de partida (amostra A), dados apresentados na **Tabela 4.11 e Figura 4.14**.

As micrografias das amostras C-F mostram o crescimento crescente das esferas através dos mecanismos de polimerização, policondensação e coalescência dos mesógenos presentes, partindo de esferas isoladas até agregados. Os contornos entre as fases apresentaram-se bem delineados. Nas amostras G-I houve a formação de domínios anisotrópicos. A diferença na deformabilidade das fases presentes indica que a viscosidade da mesofase é apreciavelmente mais alta que a isotrópica, ocorrendo o encapsulamento da matriz pelas regiões anisotrópicas, conforme já observado por KERSHAW *et al.* (1995).

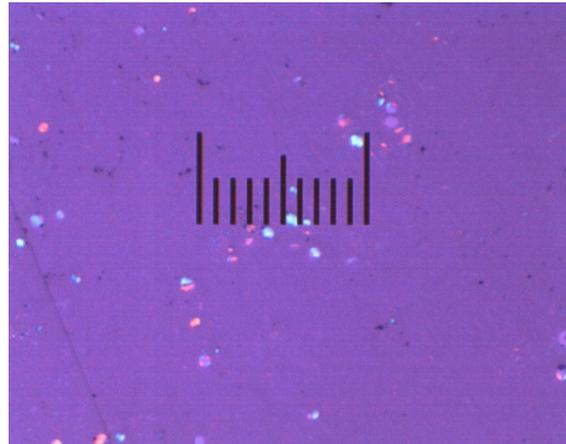
A amostra J, parte superior do piche centrifugado, apresentou esferas de mesofase dispersas na matriz isotrópica, mostrando que a separação por centrifugação não foi absoluta, concordando ainda com os dados de ressonância da **Tabela 4.10** e **Figura 4.14**, que apresentam o valor de 5,4% para a região anisotrópica.

O sistema estudado apresenta a formação de domínios anisotrópicos envolvendo pequenas regiões isotrópicas. Este processo de coalescência das esferas de mesofase provavelmente ocorreu de forma lenta, com viscosidades crescendo lentamente, o qual favorece os movimentos e associações das macromoléculas mesogênicas (FERNÁNDEZ *et al.*, 1999).

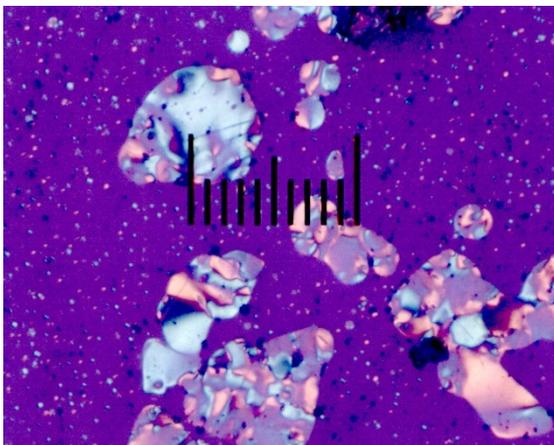
B



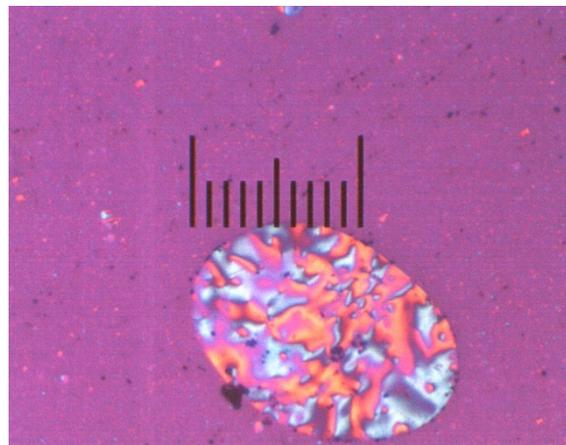
C



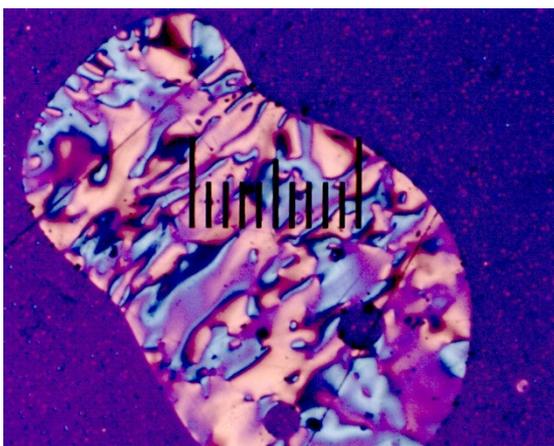
D



E



F



G

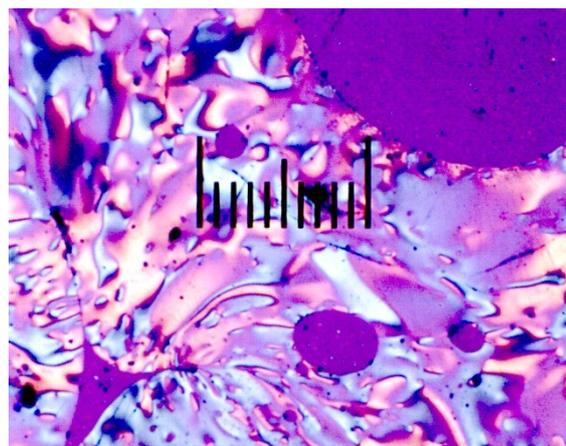


Figura 4.22 Micrografias de luz polarizada dos piches submetidos ao tratamento térmico (B-G), sendo o aumento de 50 vezes. Escala de 200 μ m.

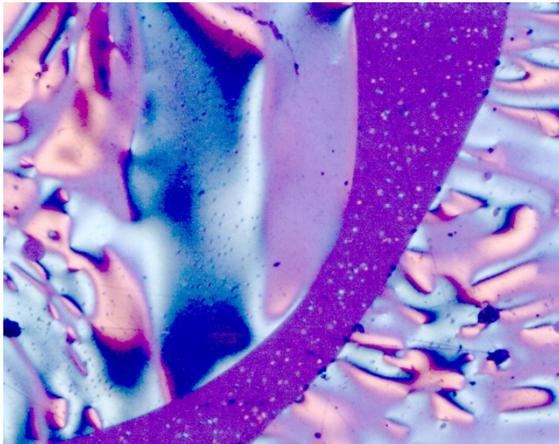
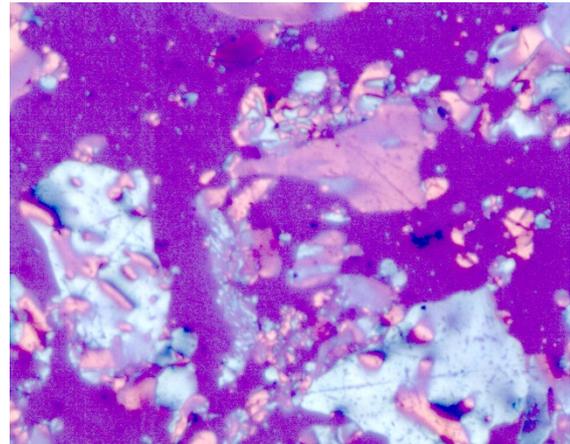
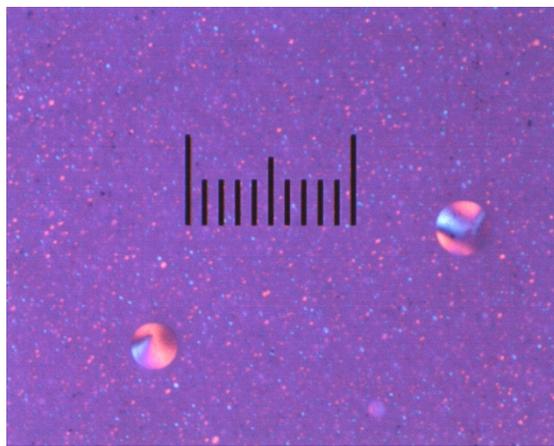
H**I****J**

Figura 4.23 Micrografias de luz polarizada dos piches submetidos ao tratamento térmico (H e I) e a centrifugação (parte superior – J), sendo o aumento de 50 vezes. Escala de 200 μ m.

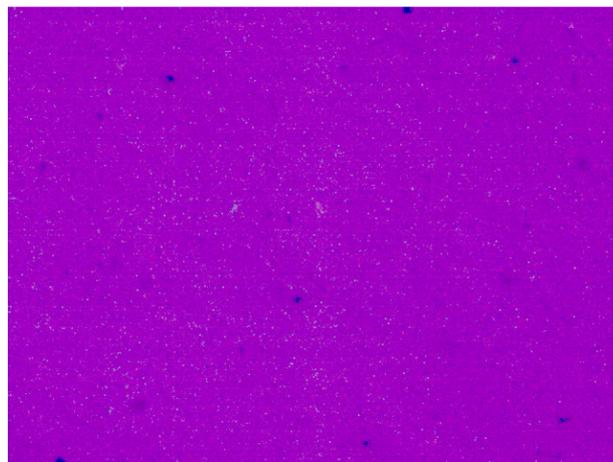


Figura 4.24 Micrografia de luz polarizada da amostra B com o aumento de 100 vezes. Escala de 200 μ m.

Os domínios mesofásicos apresentados nas amostras H e I mostram sinais de uma grande deformação mecânica, com a fase isotrópica estando presente em esferas ou isolando áreas alongadas de regiões anisotrópicas. A presença de domínios e pequenas esferas de mesofase na micrografia da amostra I demonstram que o processo de coalescência e crescimento ainda não tinham terminado, confirmado pelos dados quantitativos de RMN de baixo campo que apontam para o valor de 64,1% de mesofase, mostrando que o tratamento térmico foi interrompido antes da total formação de um piche 100% anisotrópico.

Piches de petróleo, contendo partes isotrópicas e anisotrópicas, são difíceis de serem extrudados em fibras de carbono, porque há uma grande diferença de viscosidade e densidade entre as duas frações. O tamanho e conteúdo da mesofase podem ser controlados pela temperatura e tempo do tratamento térmico (MOCHIDA *et al.*, 2000).

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA e DTGA)

Os piches, quando submetidos a tratamento térmico, passam por diversas transformações físicas e químicas resultando em um polímero infusível, designado por coque. Durante esta conversão de piche até coque há a formação de um intermediário de cristal líquido, que é a mesofase, sendo as propriedades do produto final controladas pela natureza do precursor e do mecanismo de sua transformação em coque. A estabilidade física e a reatividade térmica de moléculas aromáticas polinucleares que compõem o piche estão correlacionadas ao tamanho das moléculas, suas estruturas e funcionalidades (LEWIS, 1987).

Diferentes fenômenos físicos e químicos ocorrem durante a pirólise de piches, entre 200 e 800°C: devolatilização, polimerizações, policondensações, reações de craqueamento e rearranjos moleculares. A perda de peso normalmente inicia-se próximo

aos 250°C e tem seu máximo entre 350 e 450°C. Esta perda de peso é atribuída principalmente à remoção física de espécies voláteis de baixo peso molecular. A evolução de gás é significativa próximo a 400°C, composta principalmente de H₂ e CH₄, incluindo também outros hidrocarbonetos mais leves, gerados de reações químicas. A partir de 460 até 560°C ocorrem reações exotérmicas correspondentes a polimerizações e policondensações. Comportamento endotérmico é pronunciado após 560°C e tem seu máximo próximo a 740°C, relativo a aromatização e início da transformação de semi-coque em coque. Entre 480 e 500°C há uma maior emissão de alcanos leves (C1-C-4) e após 750°C somente hidrogênio é detectado (LEWIS, 1987; DUMONT *et al.*, 2002).

A ordenação dos compostos aromáticos presentes em um piche submetido ao aquecimento leva à formação da mesofase, a qual é controlada pelo tamanho médio das moléculas e sua distribuição molecular. Neste processo de carbonização ocorre a dehidrogenação e crescimento do tamanho das moléculas aromáticas, desenvolvendo radicais livres estáveis (LEWIS, 1987).

A perda de massa dos piches A-H e J, analisada por TGA, pode ser subdividida em três regiões distintas, conforme os dados da **Tabela 4.14** e visualizados no **ANEXO II**, que mostra os resultados gráficos do TGA e de DTGA.

Tabela 4.14 Resultados obtidos por análise térmica dos piches A-H e J-K.

Amostra	1ª Região				2ª Região				3ª Região			
	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{má} (°C)	%	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{má} (°C ^x)	%	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{má} (°C ^x)	%
A	33	443	340	43,7	443	550	545	6,4	550	900	685	51,7
B	33	460	336	45,7	460	540	533	4,2	540	900	704	47,3
C	33	512	409	45,8	512	604	530	4,2	604	900	852	41,1
D	33	472	355	35,8	472	594	550	4,7	594	900	803	56,7
E	33	477	414	31,4	477	600	492/52	10,3	600	900	865	50,0

F	33	487	363 /43 3	23, 6	487	598	553	6,8	598	900	856	67, 6
G	33	474	372	21, 1	474	606	554	7,2	606	900	840	69, 6
H	33	486	387 / 447	19, 1	486	616	540	7,9	616	900	900	43, 4
J	33	490	446	17, 3	490	612	543	12, 4	612	900	900	43, 3
K	33	440	329	7,3	440	555	484	4,3	555	900	900	69, 9

O comportamento dos piches estudados (A-H) concorda com os dados da literatura (LEWIS, 1987; DUMONT *et al.*, 2002), pois a primeira região (250-450°C) pode ser identificada através da volatilização de moléculas mais leves, a segunda região (460-570°C) pode ser atribuída a mesógenos, moléculas com certo grau de polimerização e arranjo espacial planar π - π , e a terceira região (>560°C), relativa a aromatizações e perda de hidrogênio com formação de semi-coques e coques. Já para a amostra J, relativa a parte superior de um piche centrifugado, observa-se a presença das três regiões, sendo que pelos dados de microscopia ótica e RMN baixo campo a pequena presença de mesógenos, de peso molecular alto, solubilizados em um piche isotrópico causou uma melhor definição das $T_{m\acute{a}x}$ entre a 1^a e 2^a regiões, mostrando uma distribuição mais homogênea das fases presentes. Pode-se observar ainda que os piches E-J apresentaram uma maior concentração de mesógenos em sua composição, evidenciando uma etapa mais intensa da polimerização dos anéis aromáticos presentes.

A **Figura 4.25** mostra a curva de perda de peso e sua derivada, obtida para a amostra K. Observa-se que existem pequenas perdas de massas na primeira (7,3%) e na segunda (4,3%) regiões. Considerando que a primeira região é composta de moléculas mais leves, sem interações intermoleculares do tipo π - π , e que esta amostra foi submetida a condições drásticas de temperatura e forças mecânicas, causando o

rompimento de possíveis regiões isotrópicas encapsuladas pelas anisotrópicas, formando assim duas fases puras, a maior sendo a mesofásica e a menor isotrópica, pode-se concluir pela análise termogravimétrica que, provavelmente, existe aproximadamente 93,7% de mesofase. Este resultado concorda com a análise de RMN de baixo campo da amostra que aponta para um teor de mesofase de 94,7%.

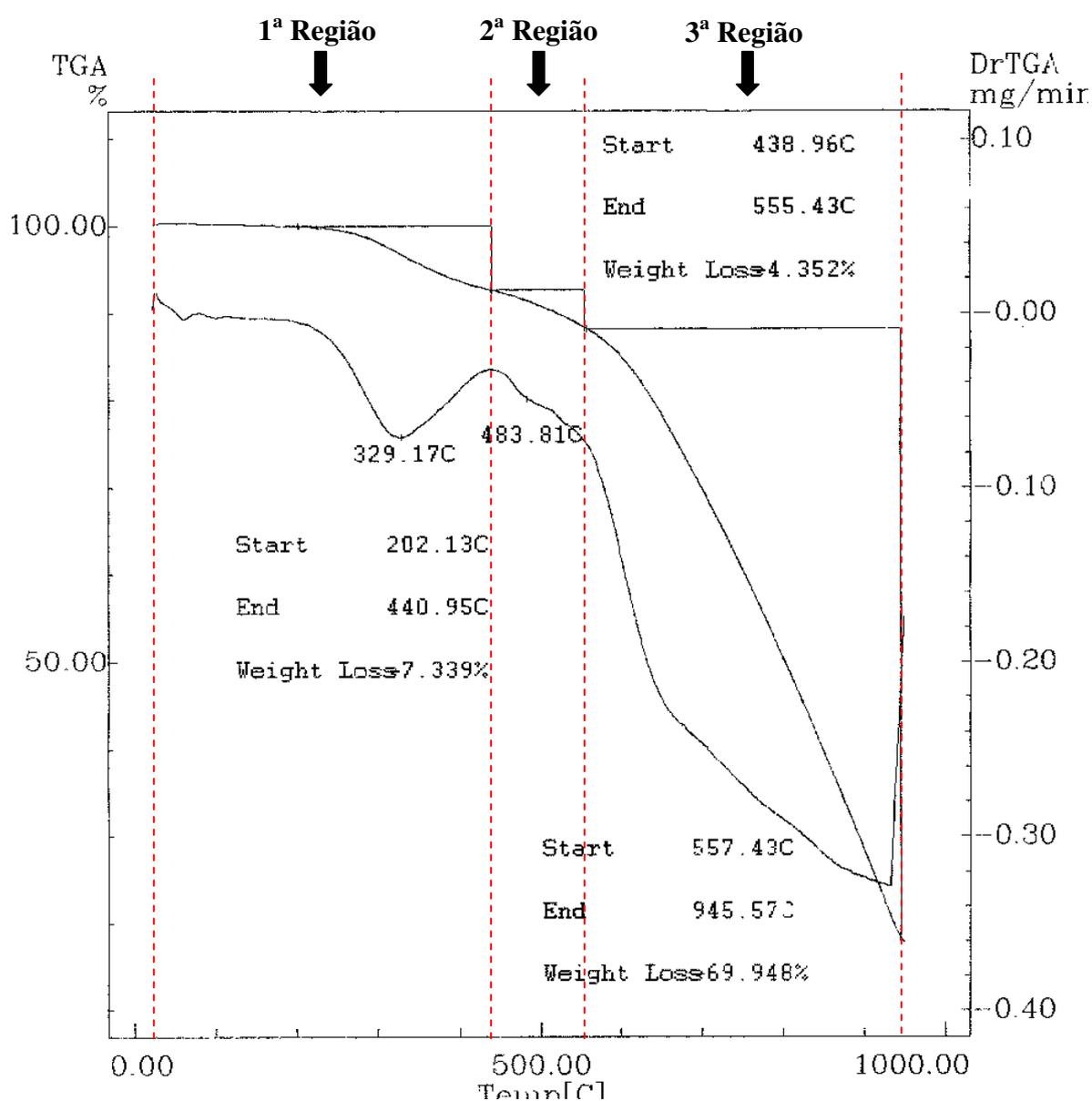


Figura 4.25 Análise termogravimétrica (TGA e DTGA) da amostra K.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- A matéria-prima para obtenção da amostra A do piche de petróleo teve como origem um resíduo aromático do craqueamento catalítico e como ponto de partida de nossa pesquisa, foi essencial o conhecimento das moléculas ou grupo de moléculas presentes, pois três parâmetros são muito importantes: aromaticidade, a presença de estruturas naftênicas e heteroátomos. O emprego das técnicas de extrografia e cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa mostrou que as técnicas foram eficientes na separação da mistura e identificação dos possíveis compostos presentes. A separação foi realizada em quatro grandes grupos ou famílias, classificados por ordem crescente de polaridades: hidrocarbonetos alifáticos (C₁₀-C₃₀); hidrocarbonetos aromáticos (1-4 anéis aromáticos); hidrocarbonetos aromáticos nitrogenados (2-4 anéis aromáticos), contendo, possivelmente, anéis piridínicos e carbazóis; e hidrocarbonetos aromáticos sulfurados (2-3 anéis aromáticos), contendo, possivelmente, anéis do tipo do tiofeno.
- A primeira técnica de sólidos empregada nas amostras de piches de petróleo (B-I) foi MALDI-TOF-MS, que possibilitou acompanhar as mudanças estruturais dos piches com o tratamento térmico, os tornando insolúveis ou parcialmente solúveis em diversos solventes orgânicos e com pontos de amolecimento crescentes. As duas metodologias empregadas, com e sem matriz, foram eficientes e semelhantes. O experimento com a matriz TCNQ intensificou os sinais dos compostos mais pesados, quando comparado com a amostra sem matriz. Os mesmos compostos foram encontrados nos experimentos com e sem matriz, não se verificando

fenômenos de coalescência das moléculas. Dividiram-se os espectros em quatro regiões, de acordo com a natureza oligomérica apresentada: m/z 200 a 400, monômeros; m/z 400 a 650, dímeros; m/z 650 a 950, trímeros; e m/z 950-1600 tetrâmeros. Os sinais dos compostos com pesos moleculares mais altos aumentaram com o tempo de tratamento térmico. Observou-se, ainda, que os sinais mais intensos dos íons moleculares presentes, provavelmente, pertencem a compostos contendo heteroátomos, como o nitrogênio. Os dados desta técnica mostraram que, desde o resíduo aromático até a amostra de piche I, as moléculas presentes apresentaram polimerizações e policondensações clássicas de reações via radicais livres, concordando com a literatura. A técnica de MALDI-TOF-MS, ainda, mostrou ser capaz de apresentar a distribuição de pesos moleculares contidas no piche, fator imprescindível para a fabricação de fibras de carbono, dentre outros compostos avançados de carbono.

- O emprego da técnica de relaxação de hidrogênio, em fase sólida, permitiu acompanhar e quantificar a formação da mesofase, sendo um resultado inédito na literatura. A comparação realizada com as técnicas tradicionais, frações insolúveis em solventes orgânicos e microscopia ótica de luz polarizada mostrou que, por relaxação, é possível obter resultados mais precisos desde a fase inicial de formação da mesofase sem a necessidade de preparação de amostra, além da redução do tempo de análise.
- O uso das técnicas de desacoplamento de alta potência, rotação no ângulo mágico, polarização cruzada e defasagem dipolar permitiu o emprego da ressonância magnética nuclear de ^{13}C , com espectros de alta resolução no estado sólido, nas amostras estudadas. Obteve-se através de medidas diretas, não destrutivas, o teor de carbonos aromáticos e alifáticos, bem como o grau de protonação desses carbonos.

Observou-se que houve um aumento inicial nos teores de carbonos quaternários nas amostras e uma posterior estabilização, concordando com os dados de literatura que colocam a primeira etapa como das reações, polimerização e policondensação, e a final de arranjos espaciais para a formação da mesofase.

- Os resultados da espectroscopia de ressonância de spins eletrônicos mostraram que houve aumento da concentração de spins desemparelhados com o tratamento térmico, indicando que as reações realizam-se por radicais livres. O piche centrifugado mostrou que na parte superior (amostra J) o teor de spins desemparelhados foi maior que o da inferior (amostra K), explicado pela presença de moléculas com grande poder de mobilidade e reativas na parte superior, sendo encontrado o inverso na inferior. Os teores de centros paramagnéticos das diversas amostras foram duas ordens de grandeza menores que os obtidos em literatura para carvões e piches, sendo um fator indicativo de excelente qualidade destes materiais de carbono.
- A microscopia ótica de luz polarizada foi uma ferramenta muito importante para visualizar as conseqüências do tratamento térmico na formação da mesofase, verificando-se as interfaces entre as regiões anisotrópicas e isotrópicas, assim como no processo de coalescência das esferas de mesofase.
- O estudo das transformações térmicas sofridas pelas diversas amostras (A-K) foi acompanhado pela análise termogravimétrica. As curvas de perda de peso e suas derivadas mostraram que existiam três regiões distintas nas amostras estudadas: a primeira, relativa a volatilização de moléculas mais leves e não mesógenas; a segunda, atribuída a pequenas moléculas de mesógenos; e a terceira, composta de moléculas com pesos moleculares mais altos e com interações intermoleculares π - π relativas a mesofase.

• REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. AGUIAR, M. R. M. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- 2. AGUIAR, M. R. M. P.; GEMAL, A. L.; SAN GIL, R. A. S.; *Quim. Nova* 1999, 22, 553.
- 3. ALULA, M.; DIACK, M.; GRUBER, R.; KIRSCH, G.; WILHELM, J. C.; CAGNIANT, D.; *Fuel* 1989, 68, 1330.
- 4. ANDRÉSEN, J. M.; MARTÍN, Y.; MOINELO, S. R.; MAROTO-VALER, M. M.; SNAPE, C. E.; *Carbon* 1998a, 36, 1043.
- 5. ANDRÉSEN, J. M.; LUENGO, C. A.; MOINELO, S. R.; GARCIA, R.; SNAPE, C. E.; *Energy & Fuels* 1998b, 12, 524.
- 6. ARTOK, L.; SU, Y.; HIROSE, Y.; HOSOKAWA, M.; MURATA, S.; NOMURA, M.; *Energy & Fuels* 1999, 13, 287.
- 7. BASOVA, Y. V.; EDIE, D. D.; LEE, Y-S; REID, L. K.; RYU, S-K; *Carbon* 2004, 42, 485.
- 8. BERMEJO, J.; GRANDA, M.; MENÉNDEZ, R.; TASCÓN, J. M. D.; *Carbon* 1994, 32, 1001.
- 9. BERMEJO, J.; MENÉNDEZ, R.; FERNÁNDEZ, A. L.; GRANDA, M.; SUELVES, I.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R.; *Fuel* 2001, 80, 2155.
- 10. BROOKS, J. D.; TAYLOR, G. H. Em *Chemistry and Physics of Carbon*; Walker, P. L.; Marcel Dekker: New York, 1968.
- 11. BUNSELL, R. A.; *Fibre Reinforcements for Composite Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1988, 73-148.
- 12. CATO, A. D.; EDIE, D. D.; *Carbon* 2003, 41, 1411.
- 13. CHEN, H.; HE, M.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005, 16, 100.
- 14. CUTMORE, N. G.; SOWERBY, B. D.; LYNCH, L. J.; WEBSTER, D. S.; *Fuel* 1986, 65, 34.
- 15. DUMONT, M.; CHOLLON, G.; DOURGES, M. A.; PAILLER, R.; BOURRAT, X.; NASLAIN, R.; *et al.*; *Carbon* 2002, 40, 1475.
- 16. EDWARDS, W. F.; JIN, L.; THIES, M. C.; *Carbon* 2003, 41, 2761.

-
- 17. EDWARDS, W. F.; THIES, M. C.; *Fluid Phase Equilibria* 2004, 224, 231.
-
- 18. EDWARDS, W. F.; THIES, M. C.; *Fluid Phase Equilibria* 2005, 228-229, 421 (errata).
-
- 19. EDWARDS, W. F.; THIES, M. C.; *Carbon* 2006, 44, 243.
-
- 20. ESER, S. & JENKINS, R. G.; *Carbon* 1989, 27, 877.
-
- 21. EVDOKIMOV, I.; ELISEEV, N.; AKHMETOV, B.; *Fuel* 2006, 85, 1465.
-
- 22. FANTAZZINI, P.; BROWN, R. J. S.; *Concepts in Magnetic Resonance Part A* 2005, 27, 122.
-
- 23. FERNÁNDEZ, A. L., GRANDA, M.; BERMEJO, J.; MENÉNDEZ, R.; *Carbon* 1999, 37, 1247.
-
- 24. FITZER, E.; HEINE, M. Em *Fibre Reinforcements for Composite Materials*; Bunsell, R. A.; Elsevier: Amsterdam, 1988, cap 3.
-
- 25. FITZER, E. *Carbon Fibre and Their Composites*, Springer-Verlag: New York, 1983, cap 1.
-
- 26. FRANZ, J. A.; GARCIA, R.; LINEHAN, J. C.; LOVE, G. D.; SNAPE, C. E.; *Energy & Fuels* 1992, 6, 598.
-
- 27. FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J.; EMMERICH, F. G.; *Carbon* 2001, 39, 535.
-
- 28. FREITAS, J. C. C.; EMMERICH, F. G.; CERNICCHIARO, G. R. C.; SAMPAIO, L. C.; BONAGAMBA, T. J.; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2001, 20, 61.
-
- 29. FUJIURA, R.; KOJIMA, T.; KOMATSU, M.; MOCHIDA, I.; *Carbon* 1995, 33, 1061.
-
- 30. FYFE, C. A.; *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press: Canadá, 1983, cap 1.
-
- 31. GRANDA, M.; MENÉNDEZ, R.; BERNAD, P.; BERMEJO, J.; *Fuel* 1993, 72, 397
-
- 32. HANTON, D. S.; PAREES, D. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005, 16, 90.
-

- 33. HARADA, Y.; MATSUNAGA, Y.; MIYAJIMA, N.; SAKAMOTO, S. J.; *Mater Chem.* 1995, 5, 2305.
-
- 34. HARMER, J.; CALLCOTT, T.; MAEDER, M.; SMITH, B. E.; *Fuel* 2001, 80, 417.
-
- 35. HARVEY, T. G.; WEST, G. W.; *Carbon* 1996, 275. Letters to the Editor.
-
- 36. HURT, R. H.; HU, Y.; *Carbon* 1999, 37, 281.
-
- 37. JABER, A. J.; WILKINS, C. L.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005, 16, 2009.
-
- 38. JOHNSON, B.R.; BARTLE, K. D.; DOMIN, M.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R.; *Fuel* 1998, 77, 933.
-
- 39. JURKIEWICZ, A.; IDZIAK, S.; PISLEWSKI, N.; *Fuel* 1987, 66, 1066.
-
- 40. KARAS, M.; HILLENKAMP, F.; *Anal. Chem.* 1988, 60, 2299.
-
- 41. KERSHAW, J. R.; BLACK, K. J. T.; JAEGER, H. K.; WILLING, R. I.; HANNA, J. V.; *Carbon* 1995, 33, 633.
-
- 42. KIDENA, K.; TANI, Y.; MURATA, S.; NOMURA, M.; *Fuel* 2004, 83, 1697.
-
- 43. KIM, C. J.; RYU, S. K.; RHEE, B. S.; *Carbon* 1993; 31, 833.
-
- 44. KOVACIC, P.; JONES, M.; *Chem. Rev.* 1987, 87, 367.
-
- 45. LEWIS, I. C.; *Fuel* 1987, 66, 1527.
-
- 46. LI, T. Q.; WANG, C. Y.; ZHENG, J. M.; *Carbon* 2002, 40, 2037.
-
- 47. LOVE, G. D.; LAW, R. V.; SNAPE, C. E.; *Energy & Fuels* 1993, 7, 639.
-
- 48. MACHNIKOWSKI, J.; MACHNIKOWSKI, H.; DÍEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; BERMEJO, J.; *Journal of Chromatography A* 1997, 778, 403.
-
- 49. MARCH, H.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; *Carbon* 1999, 37, 363.
-
- 50. MAROTO-VALER, M. M.; ANDRÉSEN, J. M.; ROCHA, D.; SNAPE, C. E.; *Fuel* 1996, 75, 1721.
-

- 51. MARZEC, A.; *Fuel Processing Technology* 2002, 77-78, 25.
-
- 52. McHUGH, J. J.; EDIE, D. D.; *Carbon* 1996, 34, 1315.
-
- 53. MENÉNDEZ, R.; GRANDA, M.; BERMEJO, J.; MARSH, H.; *Fuel* 1994, 73, 25.
-
- 54. MOCHIDA, I.; FUJIMOTO, K.; OYAMA, T. Em *Chemistry and Physics of Carbon*; Walker, P. L.; Marcel Dekker: New York, 1968, cap 3.
-
- 55. MOCHIDA, I.; FUJIURA, R.; KOJIMA, T.; SAKAMOTO, H.; YOSHIMURA, T.; *Carbon* 1995, 33, 265.
-
- 56. MOCHIDA, I.; KORAI, Y.; KU, C.; WATANABE, F.; SAKAI, Y.; *Carbon*, 2000, 38, 305.
-
- 57. MOCHIDA, I.; YOON, S. H.; TAKANO, N.; FORTIN, F.; KORAI, Y.; YOKOGAWA, K.; *Carbon* 1996, 34, 941.
-
- 58. MOCHIDA, I.; YOON, S. H.; QIAO, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 1059.
-
- 59. MOINELO, S. R.; MENÉNDEZ, R. M. & BERMEJO, J.; *Fuel* 1988, 67, 682.
-
- 60. MONTAUDO, G.; MONTAUDO, M. S.; PUGLISI, C.; SAMPERI, F.; *Macromolecules* 1995, 28, 4562.
-
- 61. MORIYAMA, R.; KUMAGAI, H.; HAYASHI, J-i; YAMGUCHI, C.; MANDORI, J.; MANDORI, J.; MATSUI, H. *et al.*; *Carbon* 2000, 38, 749.
-
- 62. PRZYBILLA, L.; BRAND, JD.; YOSHIMURA, K.; RADER, H. J.; MULLEN, K.; *Anal. Chem.* 2000, 72, 4591.
-
- 63. ROSA, L.; PRUSKI, M.; LANG, D.; GERSTEIN, B.; *Energy & Fuels* 1992, 6, 460.
-
- 64. SEEHRA, M. S.; GHOSH, B.; MULLINS, S. E.; *Fuel* 1986, 65, 1315.
-
- 65. SINGER, L. S.; LEWIS, I.C.; GREIKE, R. A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1986, 132, 65.
-
- 66. SINGER, L. S. & LEWIS, I. C.; *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 2408.
-
- 67. SKELTON, R.; DUBOIS, F.; ZENOBI, R.; *Anal. Chem.* 2000, 72, 1707.
-
- 68. SOLUM, M. S.; PUGMIRE, R. J.; GRANT, D. M.; *Energy & Fuels* 1989, 3, 187.

-
- 69. SUELVES, I.; ISLAS, C. A.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R.; *Energy & Fuels* 2001, 15, 429.
-
- 70. TANAKA, K.; WALKI, H.; IDO, Y.; AKITA, S.; YOSHIDO, Y. YOSHIDO, T.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1988, 2, 151.
-
- 71. TORREGROSA-RODRIGUEZ, P.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H.; SALAZAR, C. G.; PALZÓN, E. R.; *Carbon* 2000, 38, 535.
-
- 72. TRIMPIN, S.; KEUNE, S.; ARDER, H. J.; MULLEN, K.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2006, 17, 661.
-
- 73. ZHOU, J.; YANG, B.; HU, J.; HU, H.; LI, L.; QIU, J.; ZENG, F.; YE, C.; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1996, 6, 127.
-
- 74. ZHUANG, M. S.; GAST, K.; THIES, M. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 78.
-
-

Anexo I

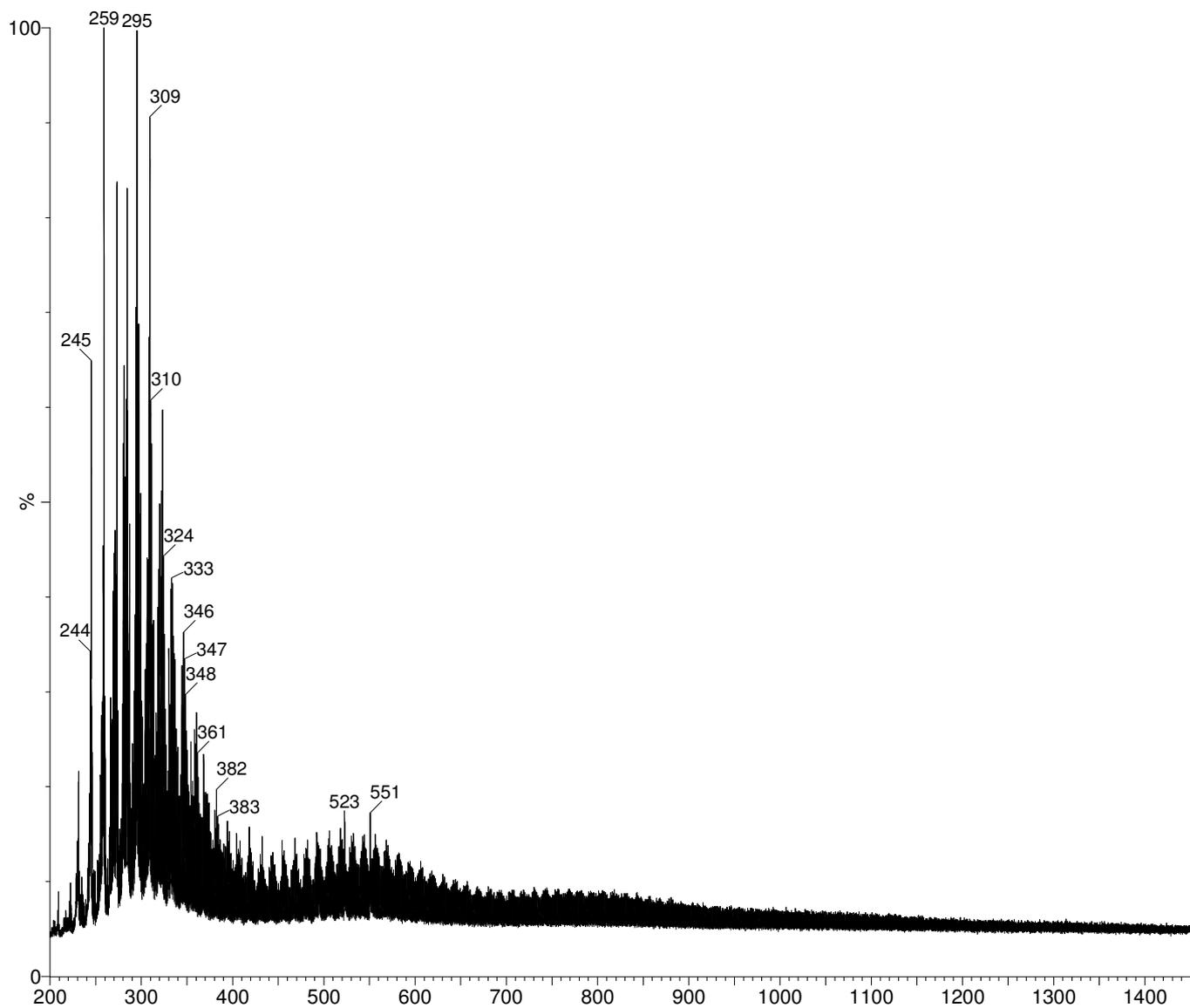


Figura 1. Espectro de massas da amostra A sem o emprego de matriz.

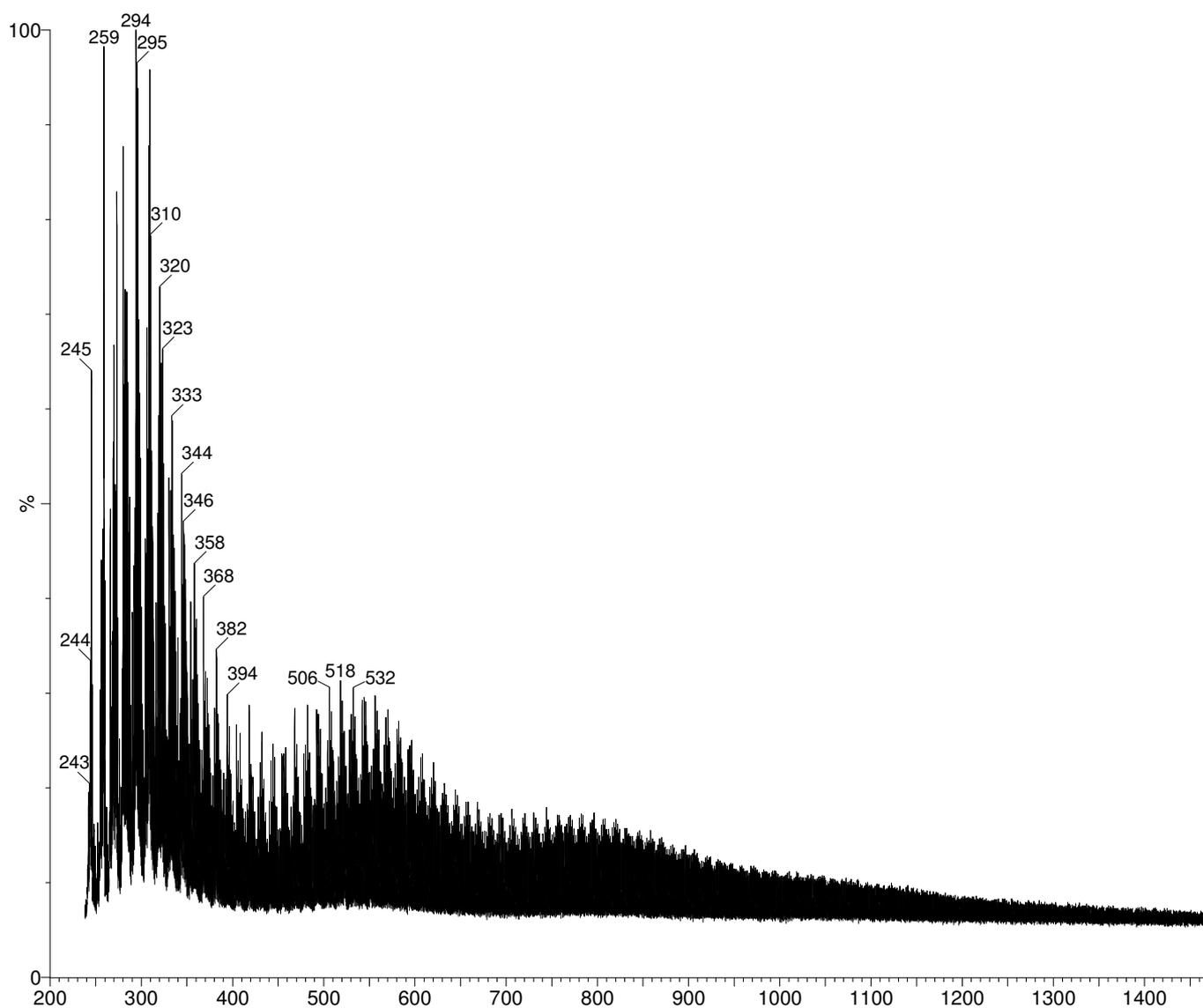


Figura 2. Espectro de massas da amostra A com o emprego de matriz.

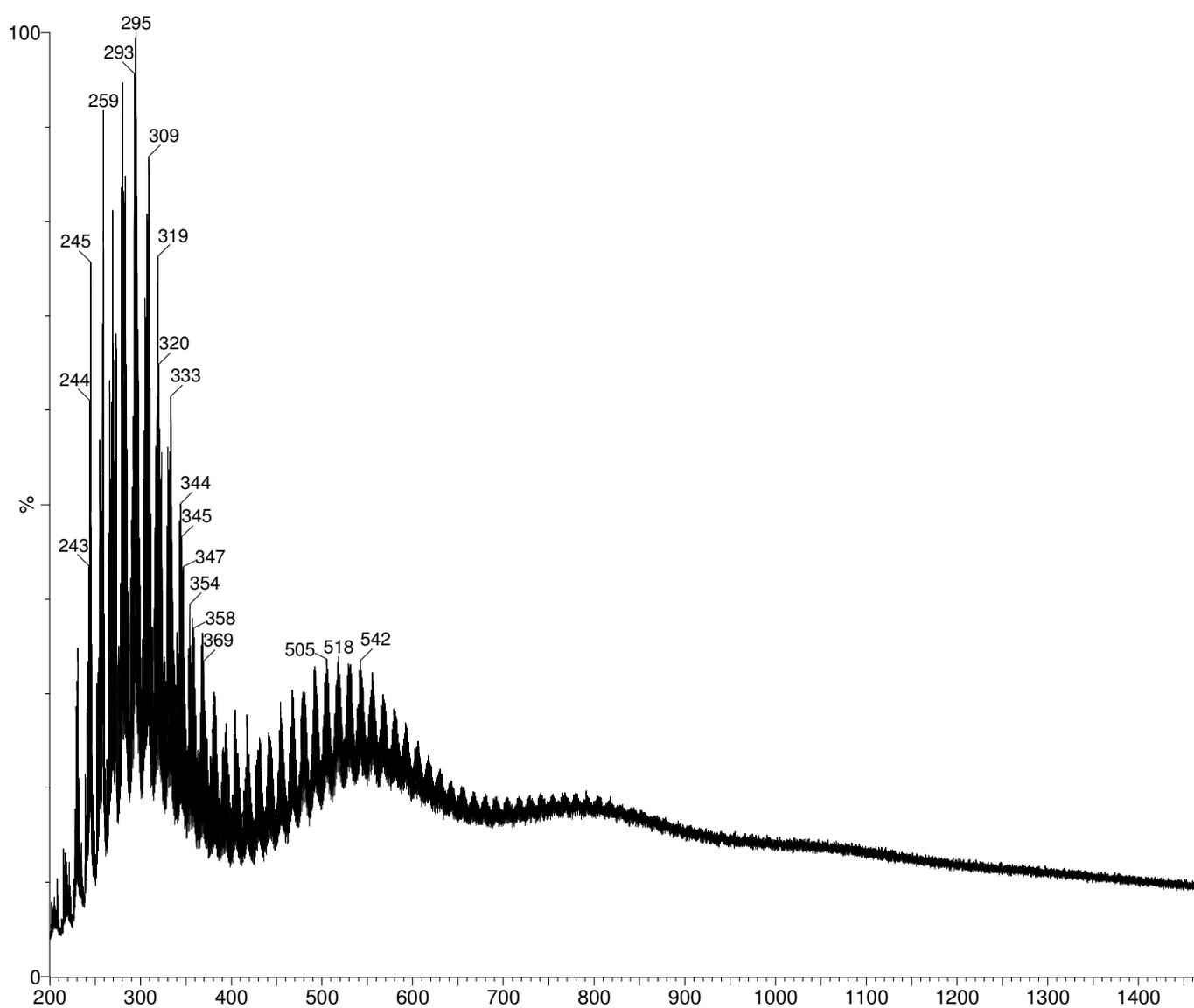


Figura 3. Espectro de massas da amostra B sem o emprego de matriz.

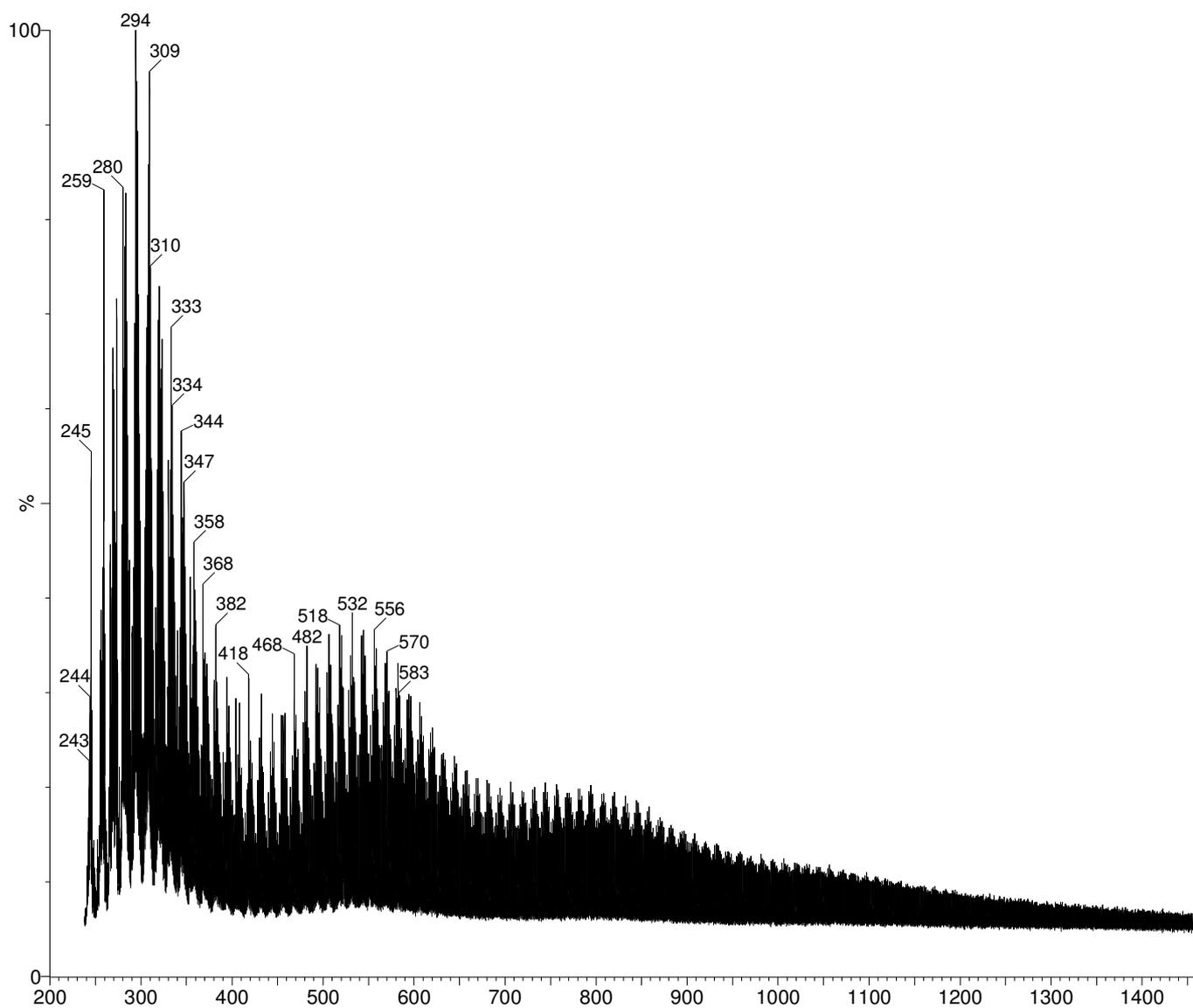


Figura 4. Espectro de massas da amostra B com o emprego de matriz.

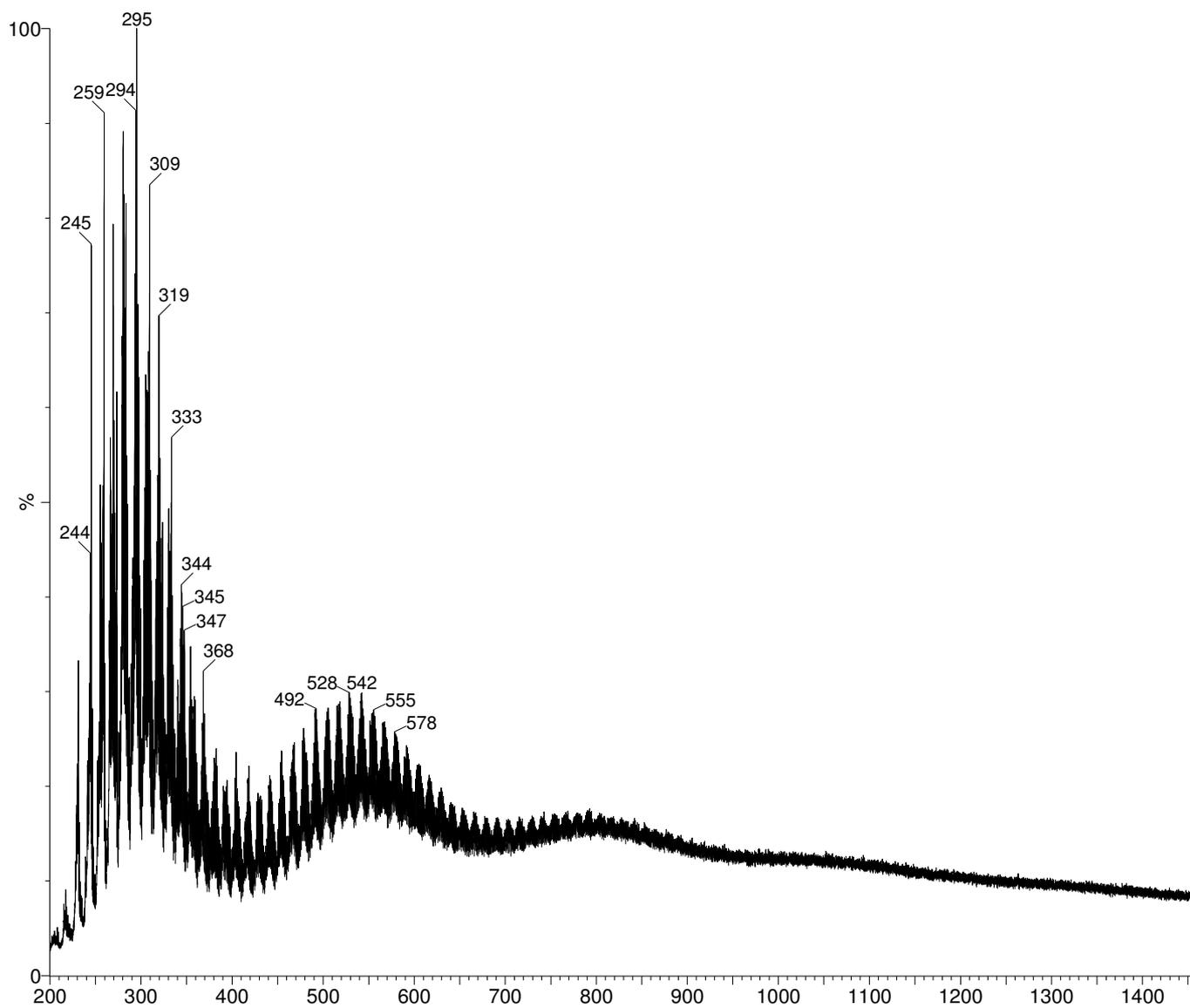


Figura 5. Espectro de massas da amostra C sem o emprego de matriz.

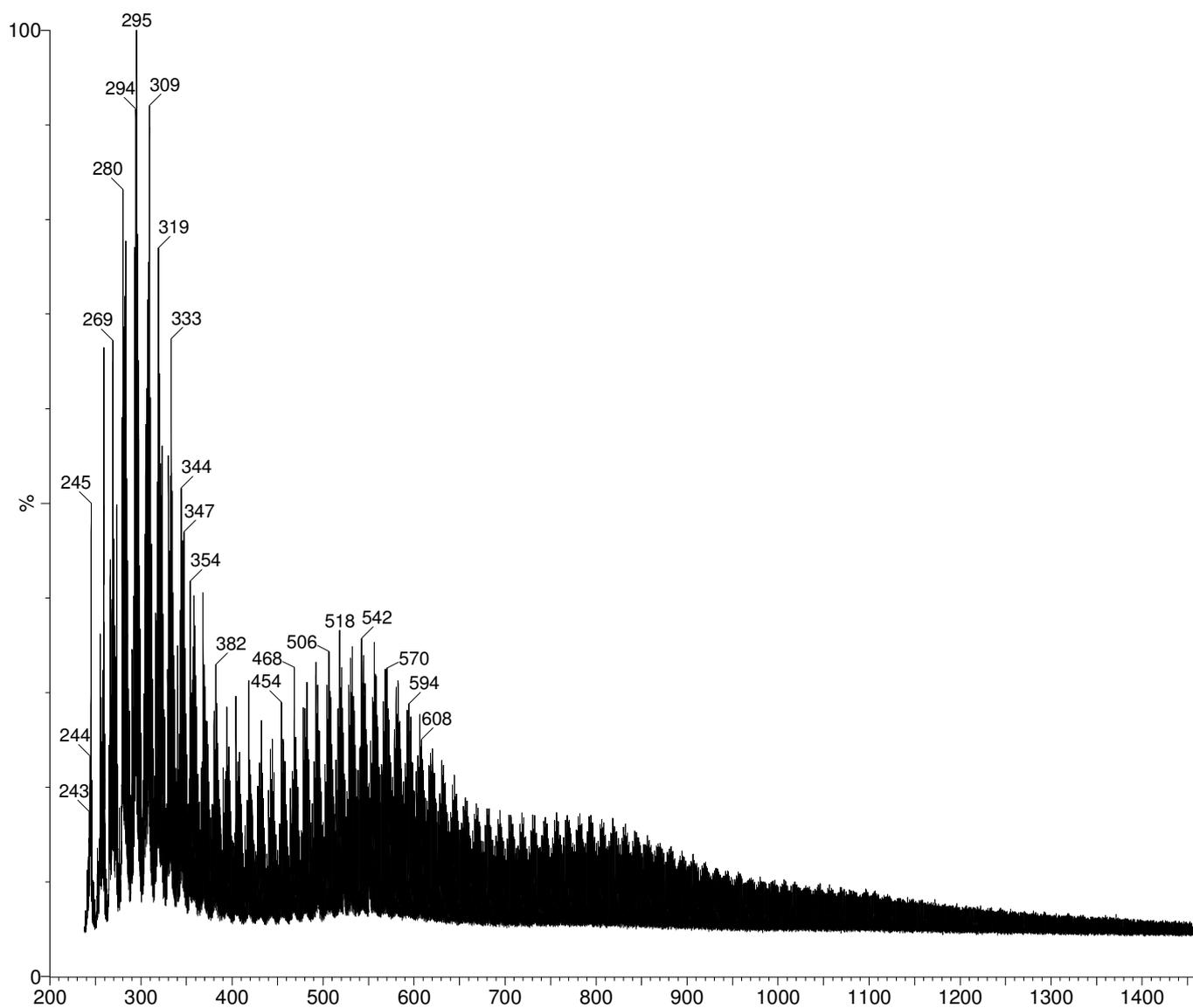


Figura 6. Espectro de massas da amostra C com o emprego de matriz.

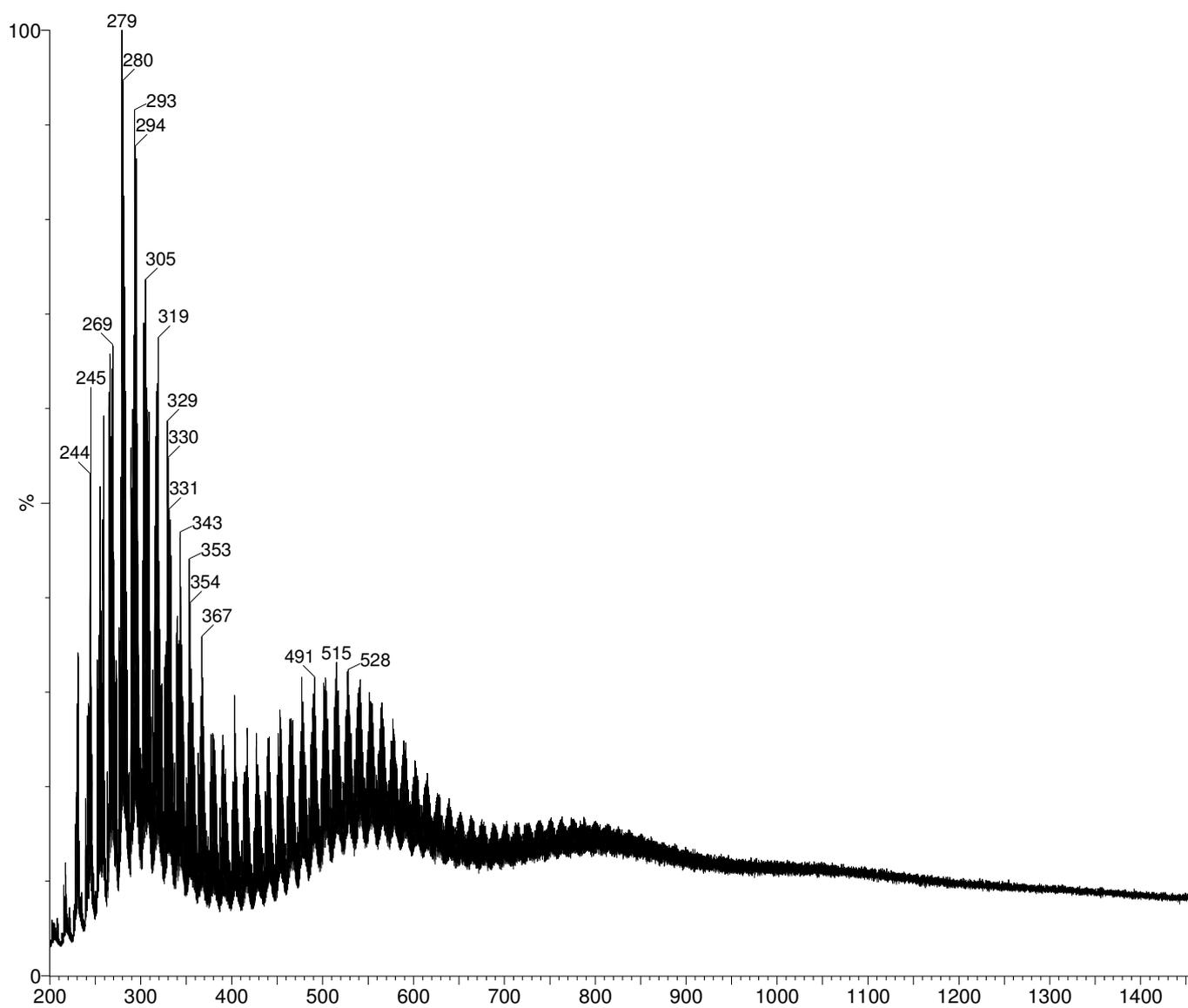


Figura 7. Espectro de massas da amostra D sem o emprego de matriz.

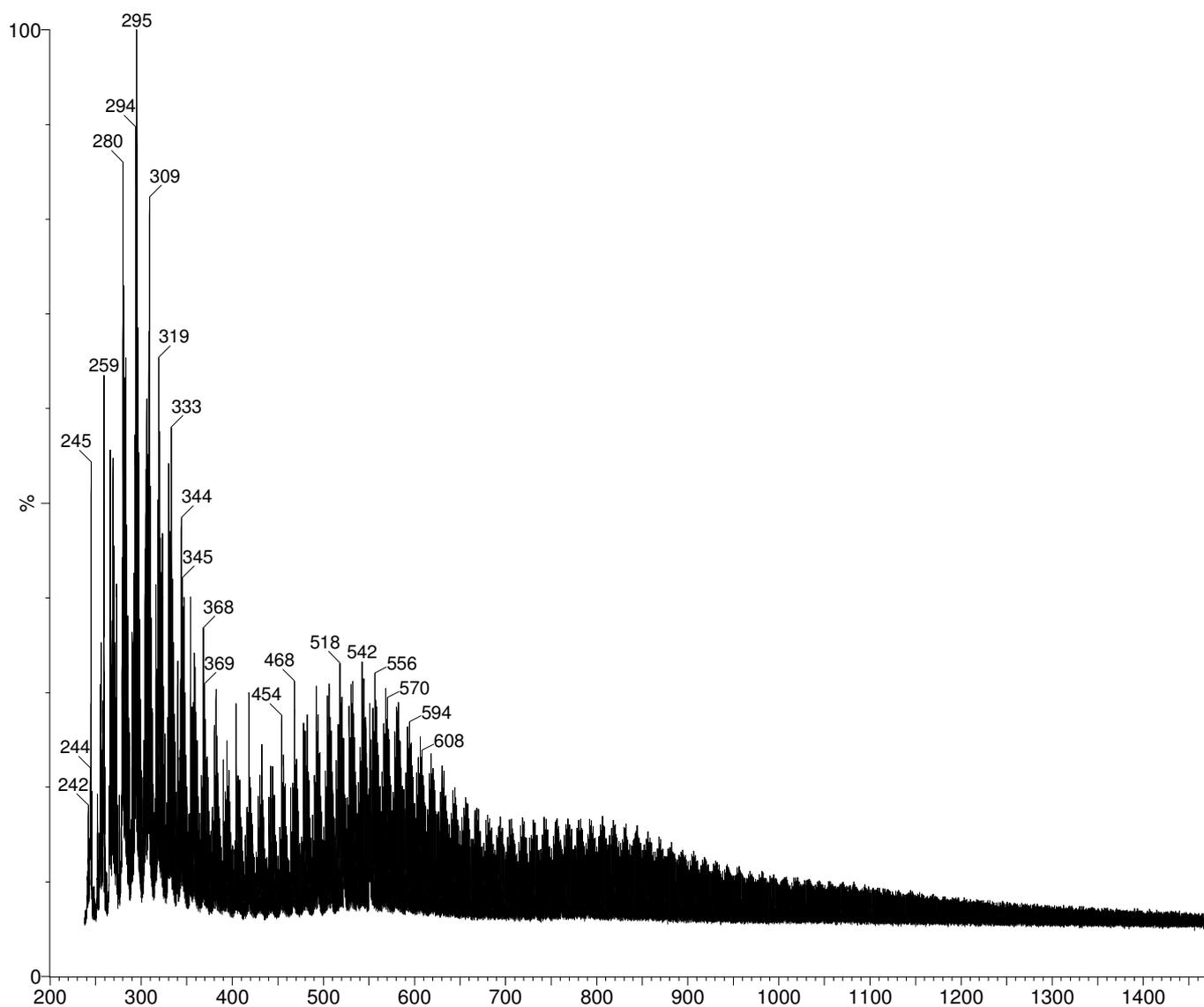


Figura 8. Espectro de massas da amostra D com o emprego de matriz.

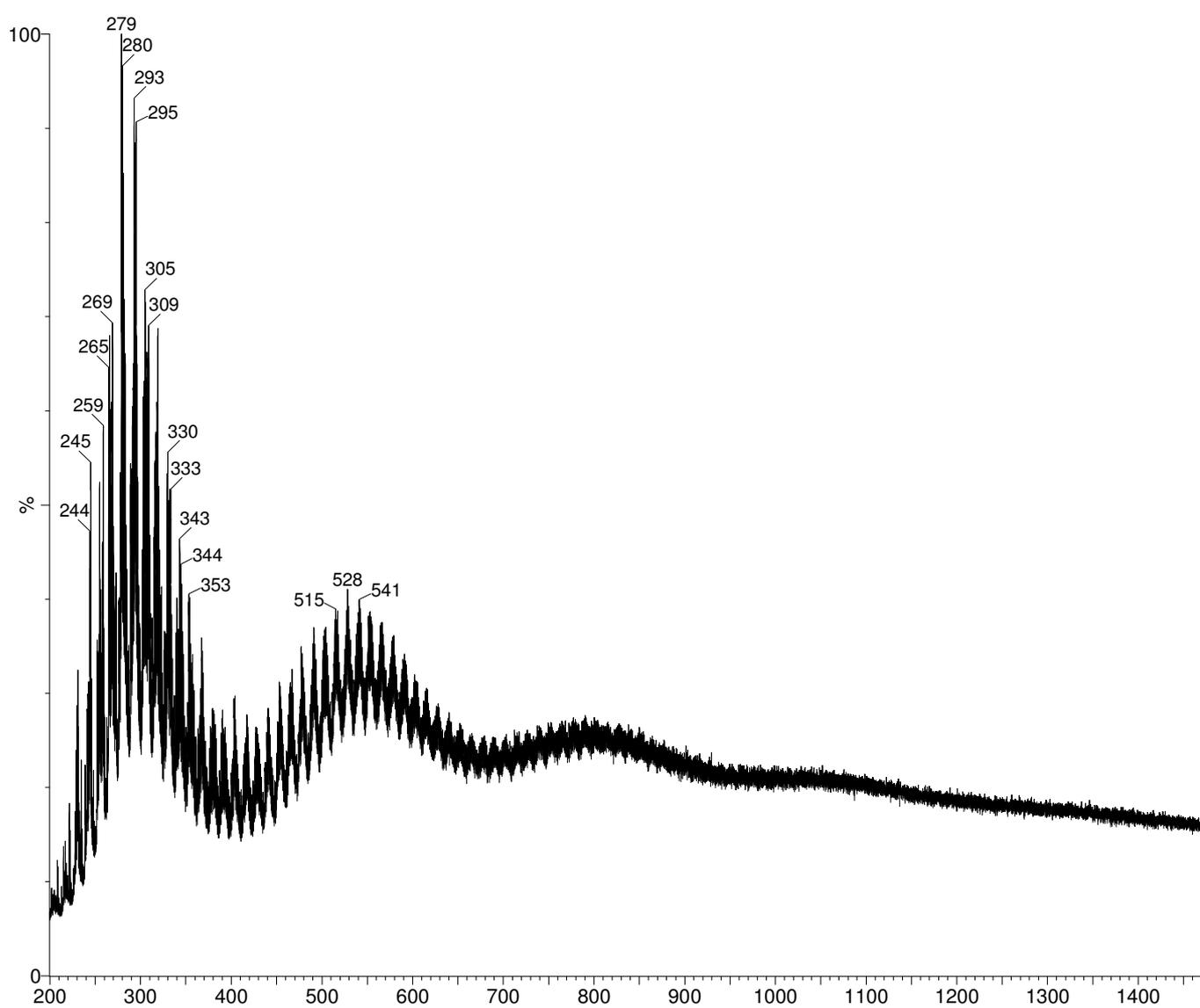


Figura 9. Espectro de massas da amostra E sem o emprego de matriz.

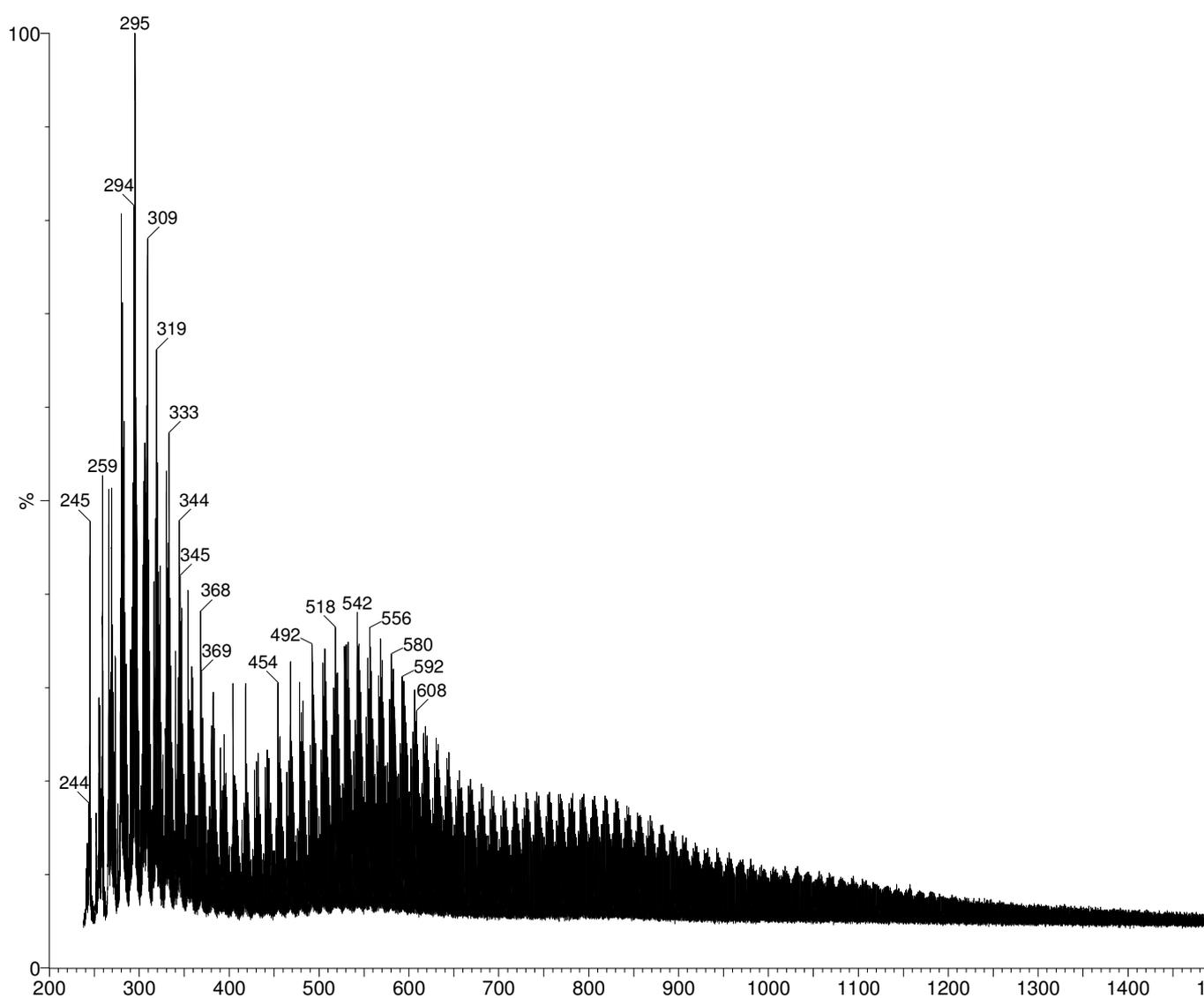


Figura 10. Espectro de massas da amostra E com o emprego de matriz.

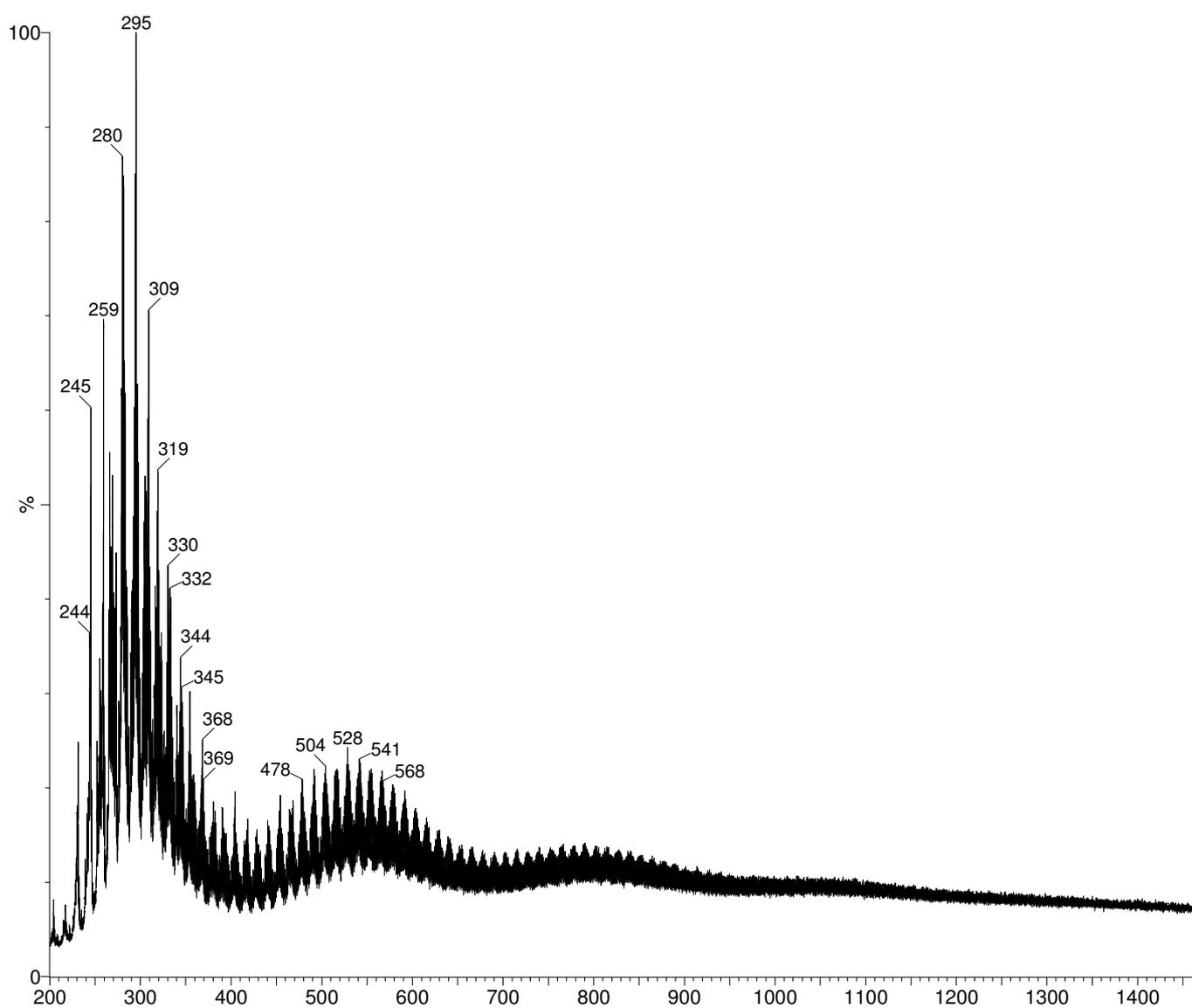


Figura 11. Espectro de massas da amostra F sem o emprego de matriz.

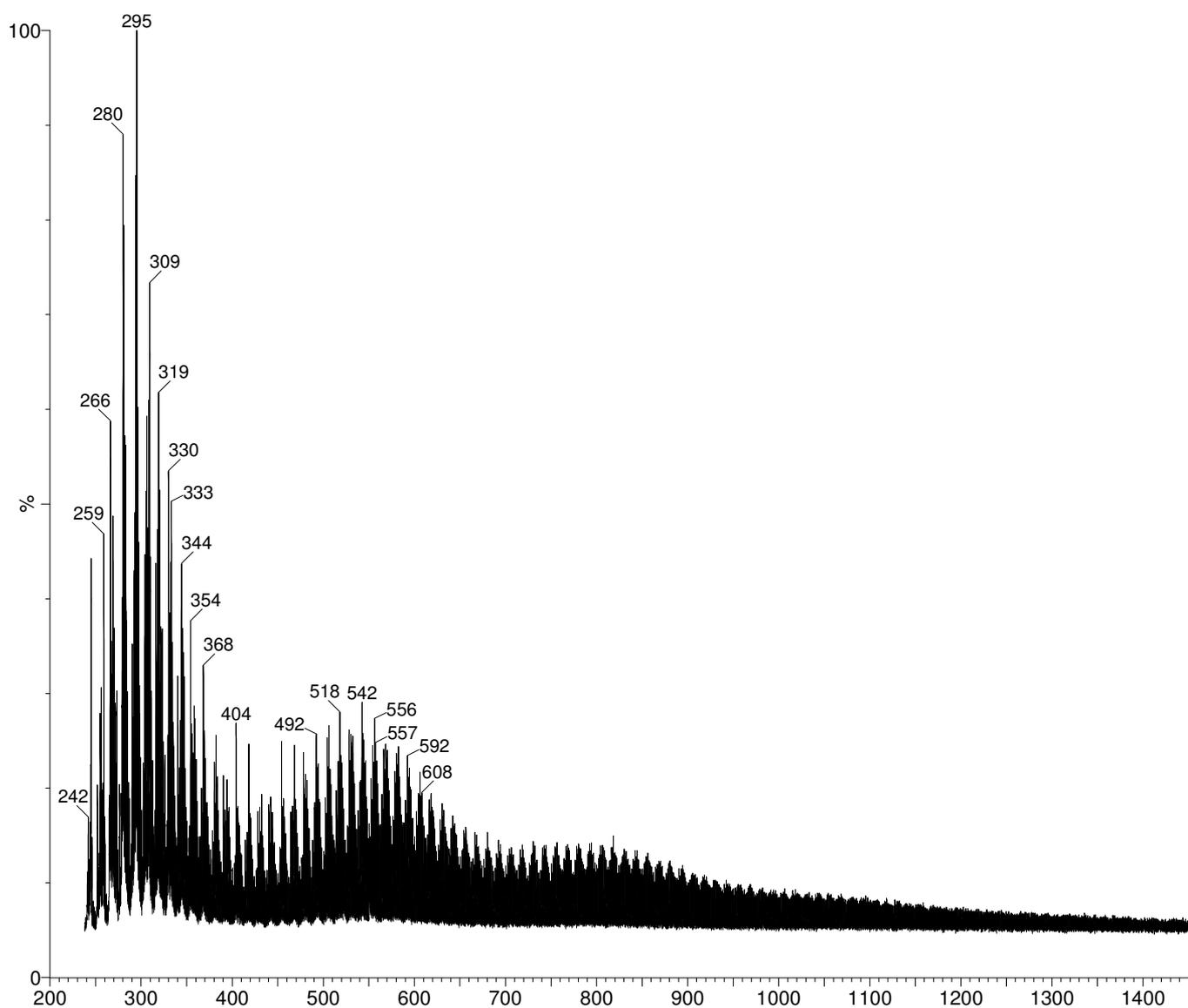


Figura 12. Espectro de massas da amostra F com o emprego de matriz.

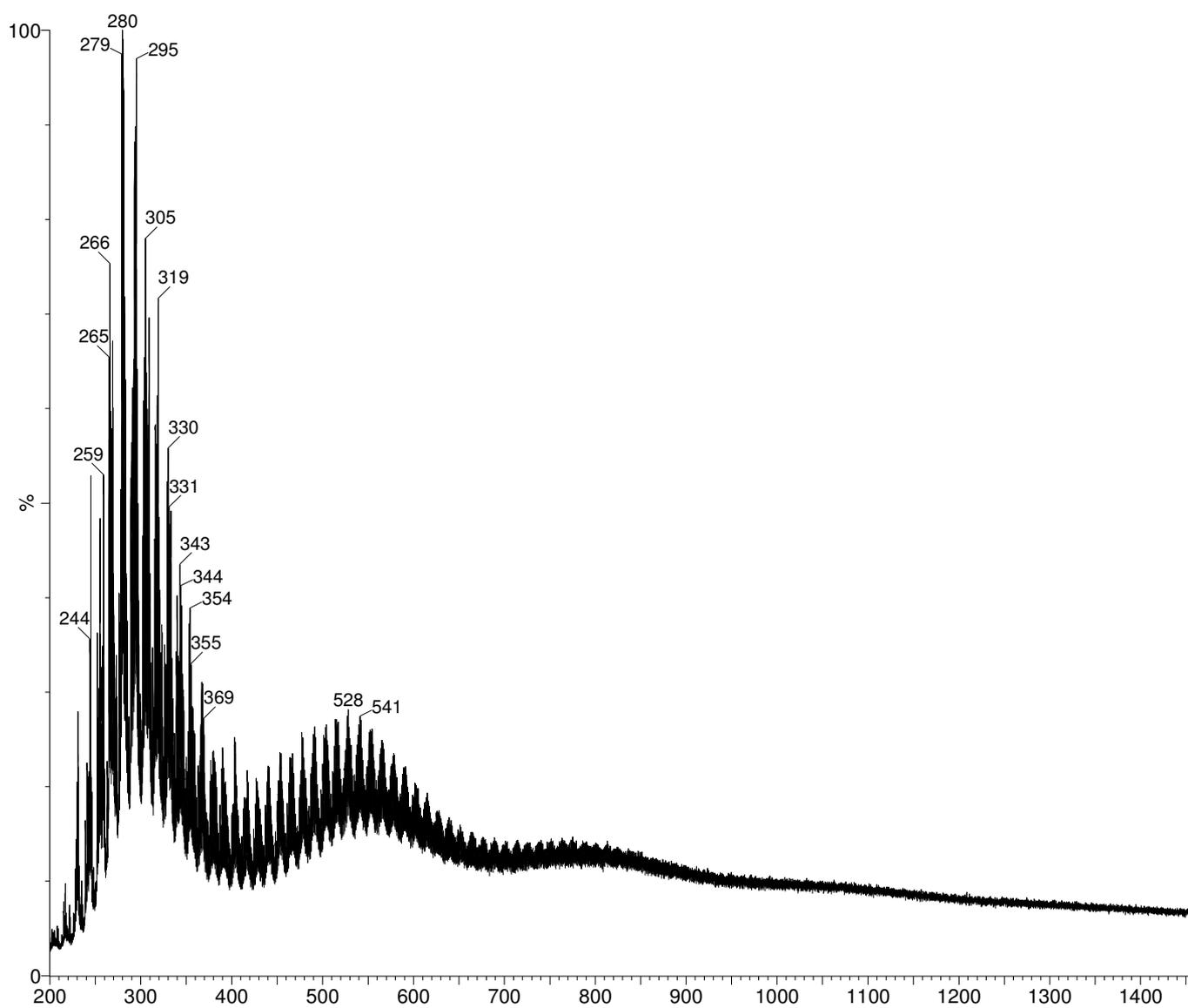


Figura 13. Espectro de massas da amostra G sem o emprego de matriz.

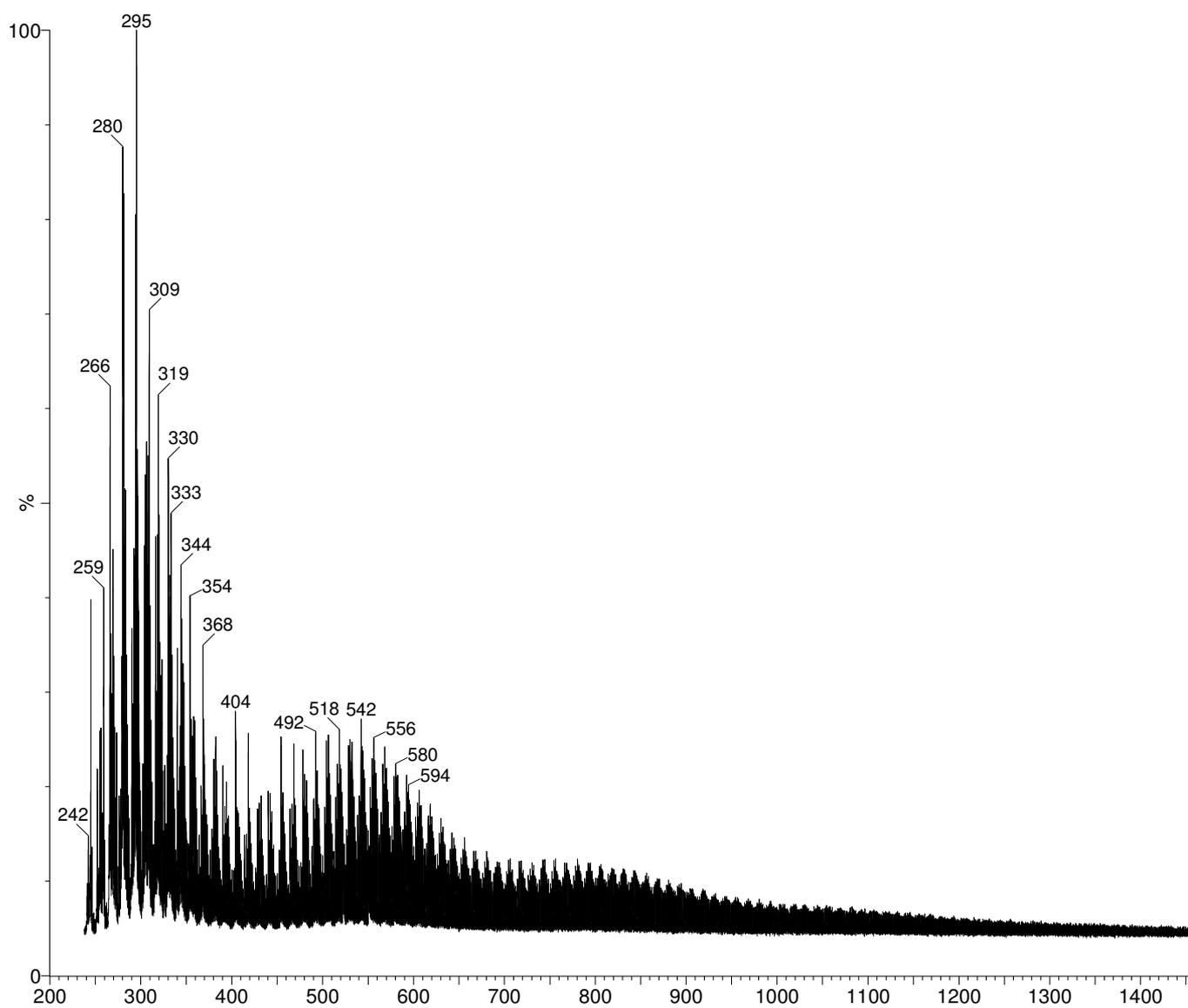


Figura 14. Espectro de massas da amostra G com o emprego de matriz.

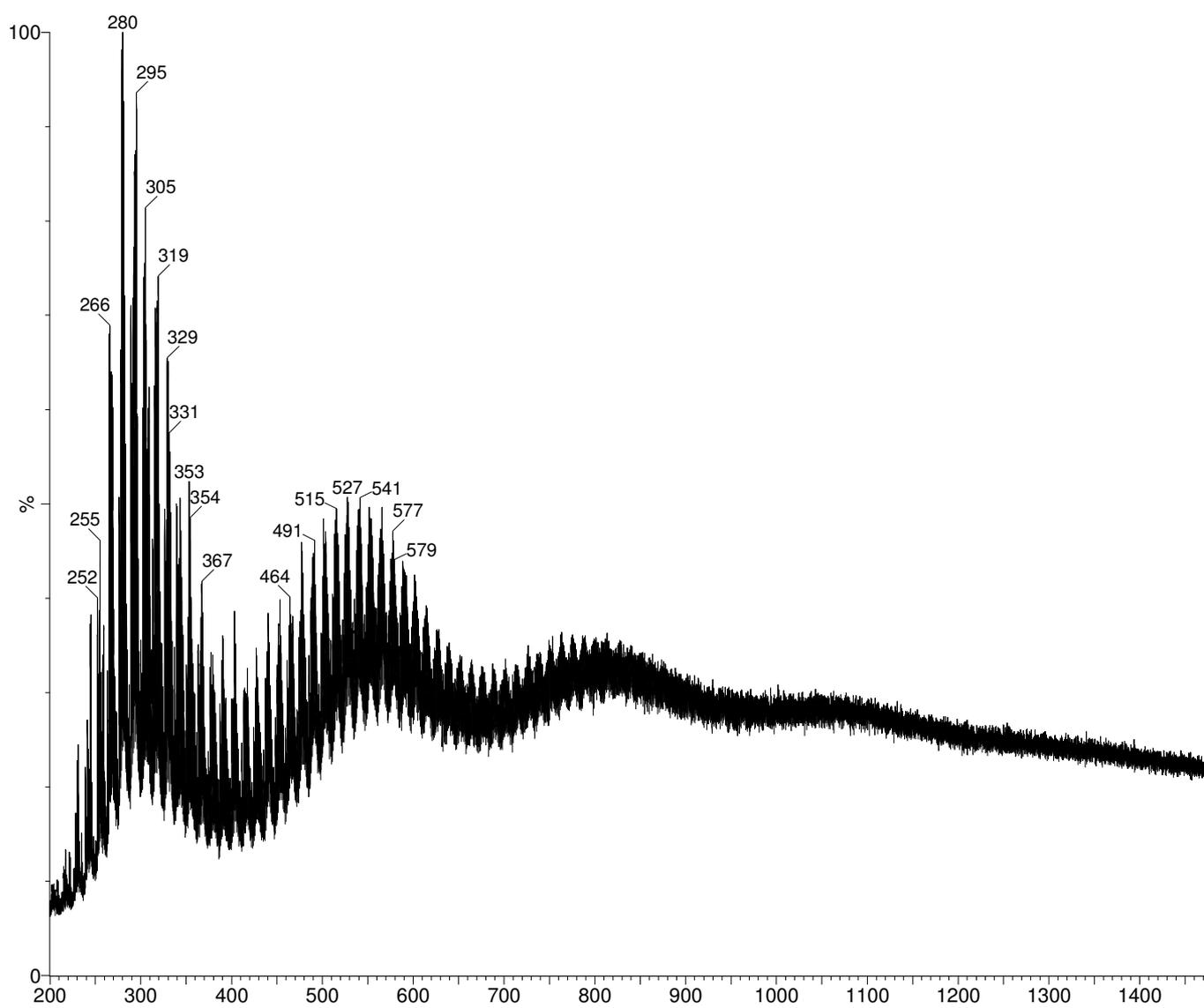


Figura 15. Espectro de massas da amostra H sem o emprego de matriz.

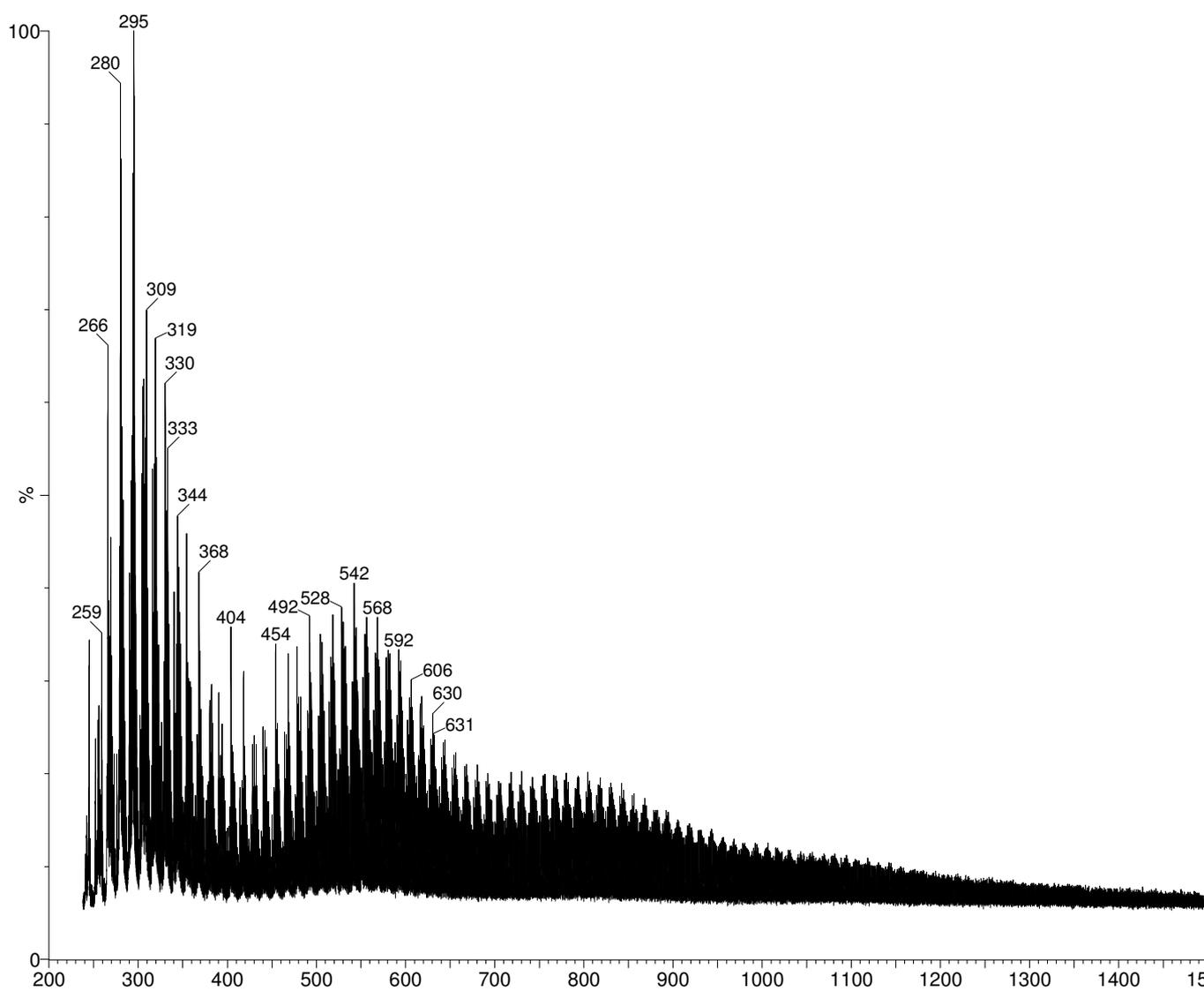


Figura 16. Espectro de massas da amostra H com o emprego de matriz.

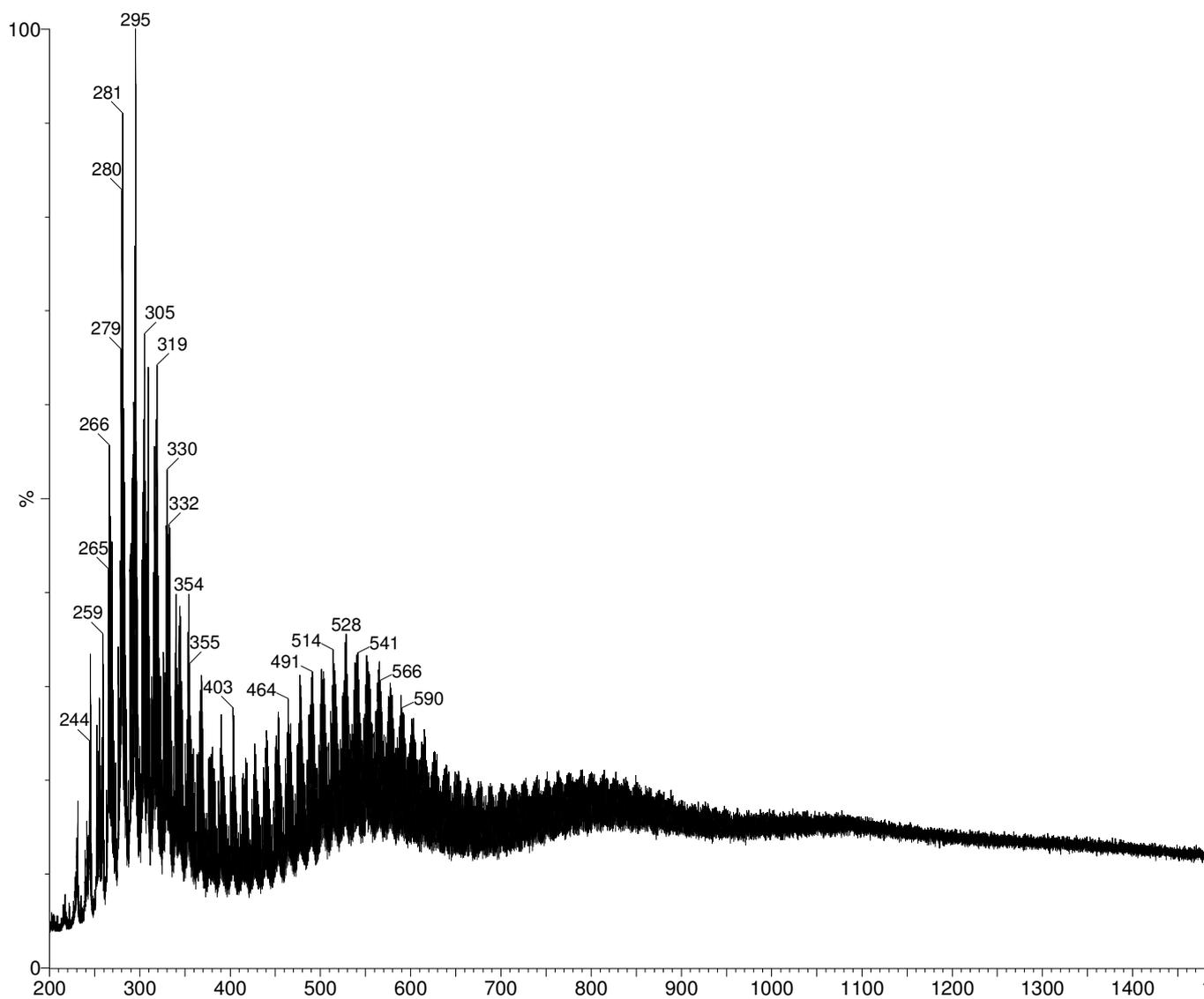


Figura 17. Espectro de massas da amostra I sem o emprego de matriz.

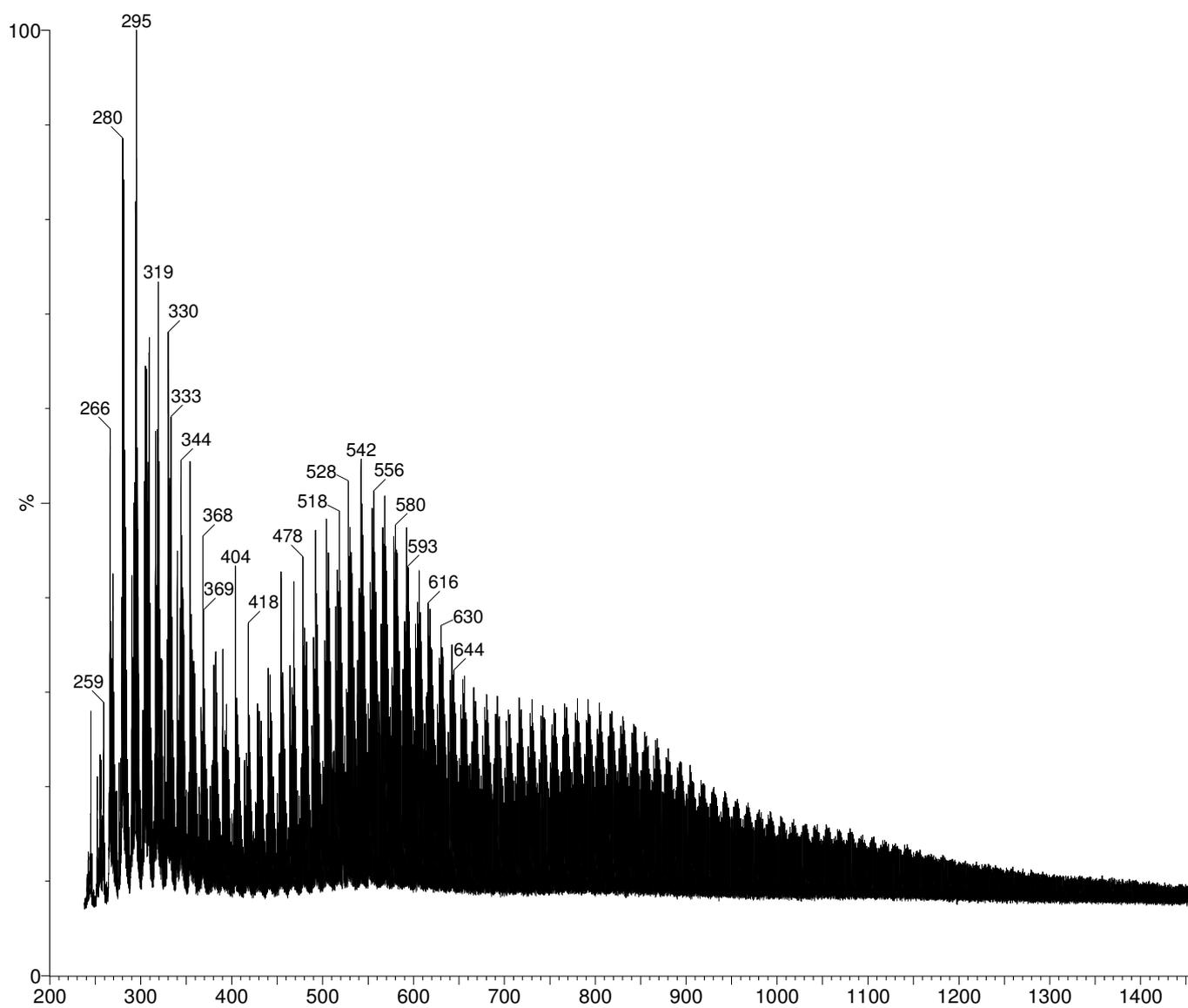
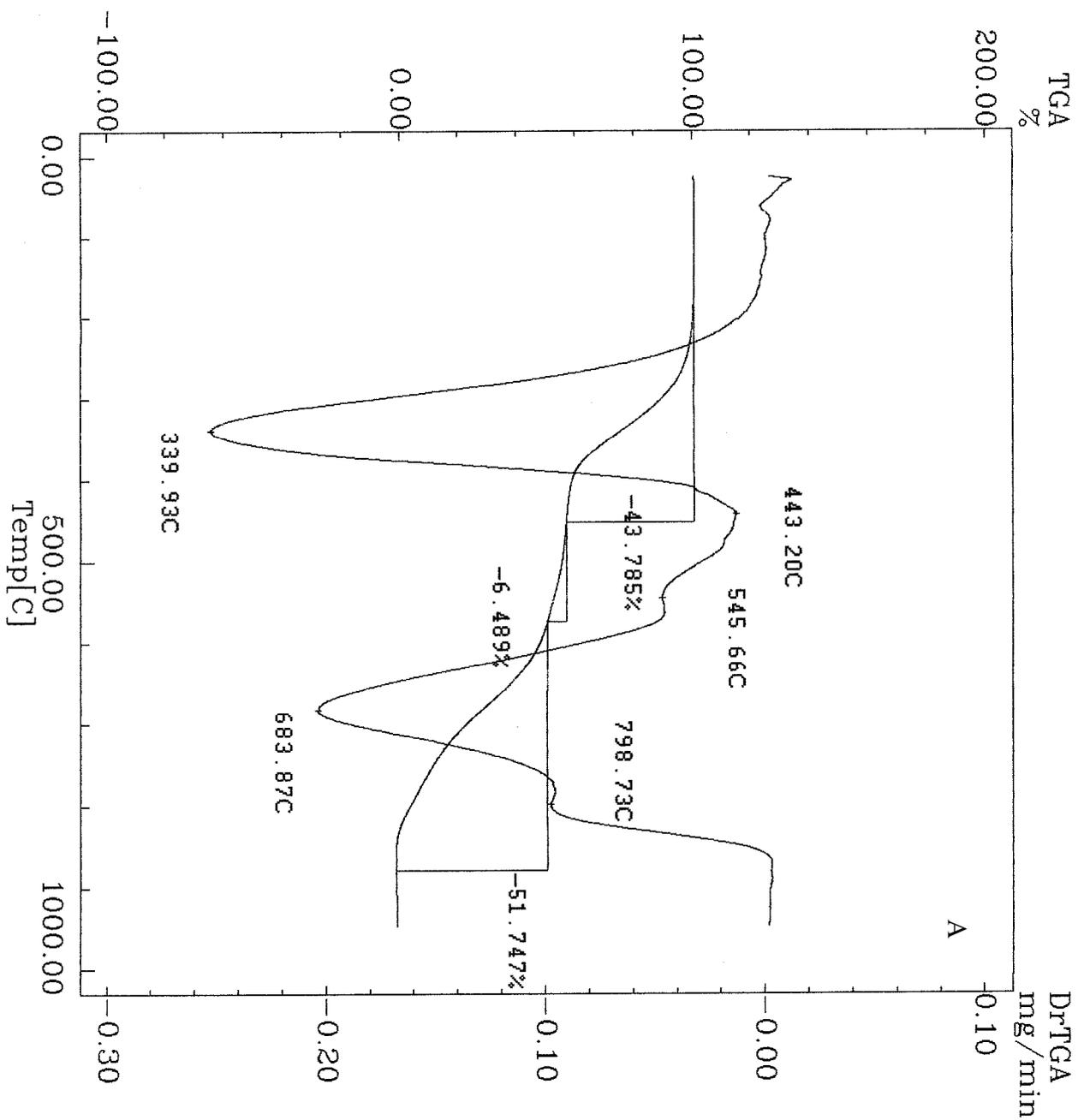
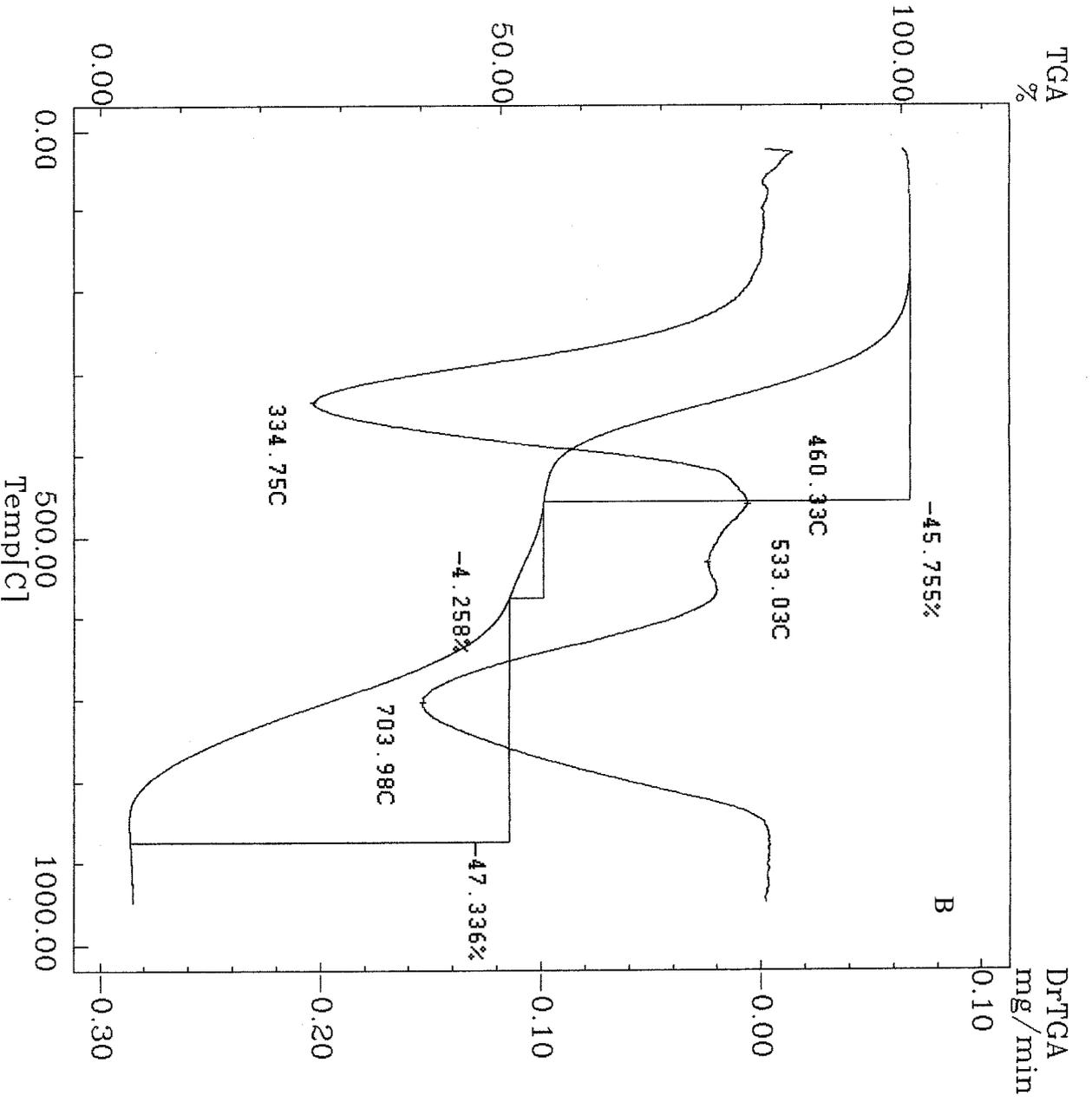
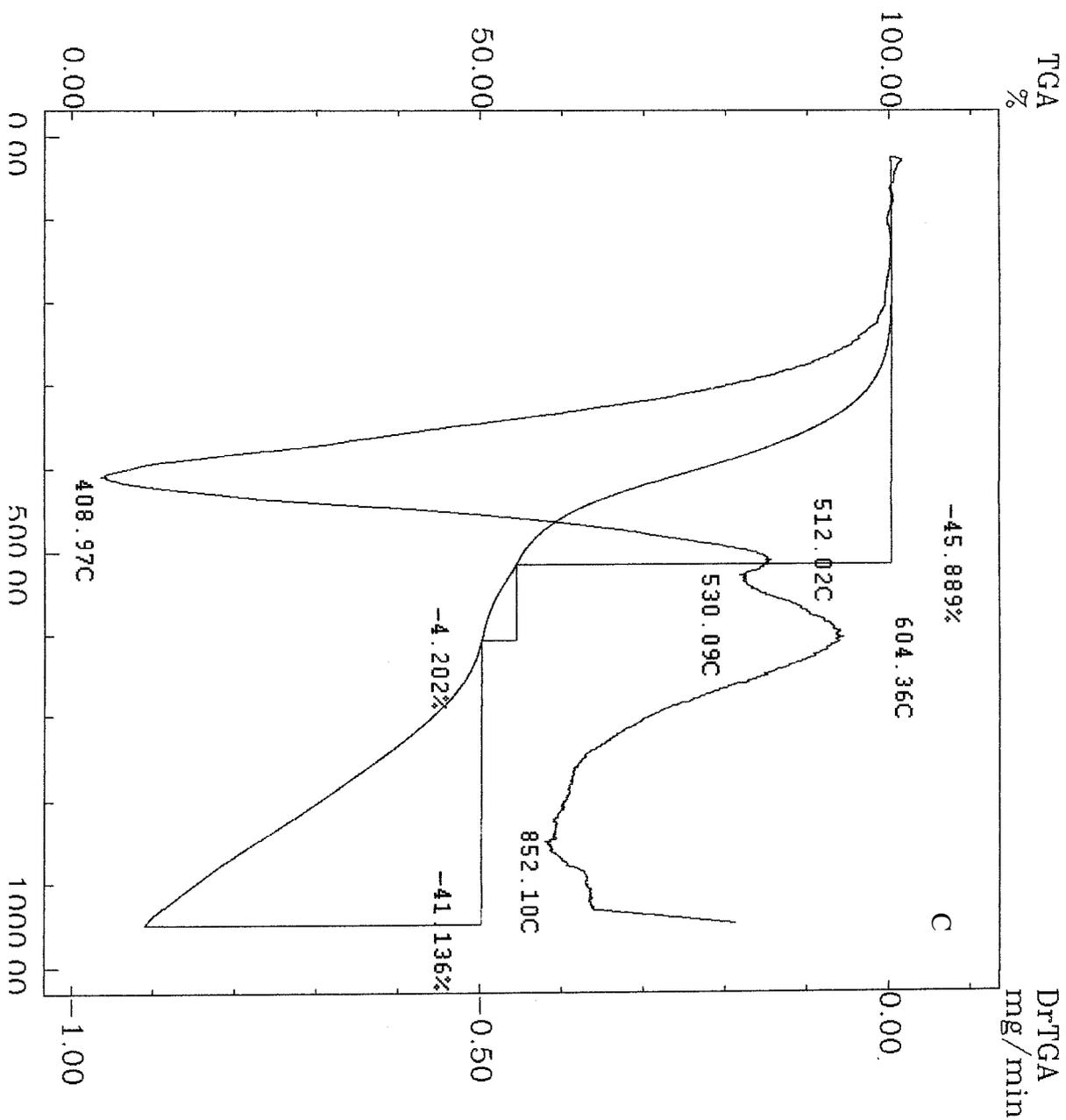


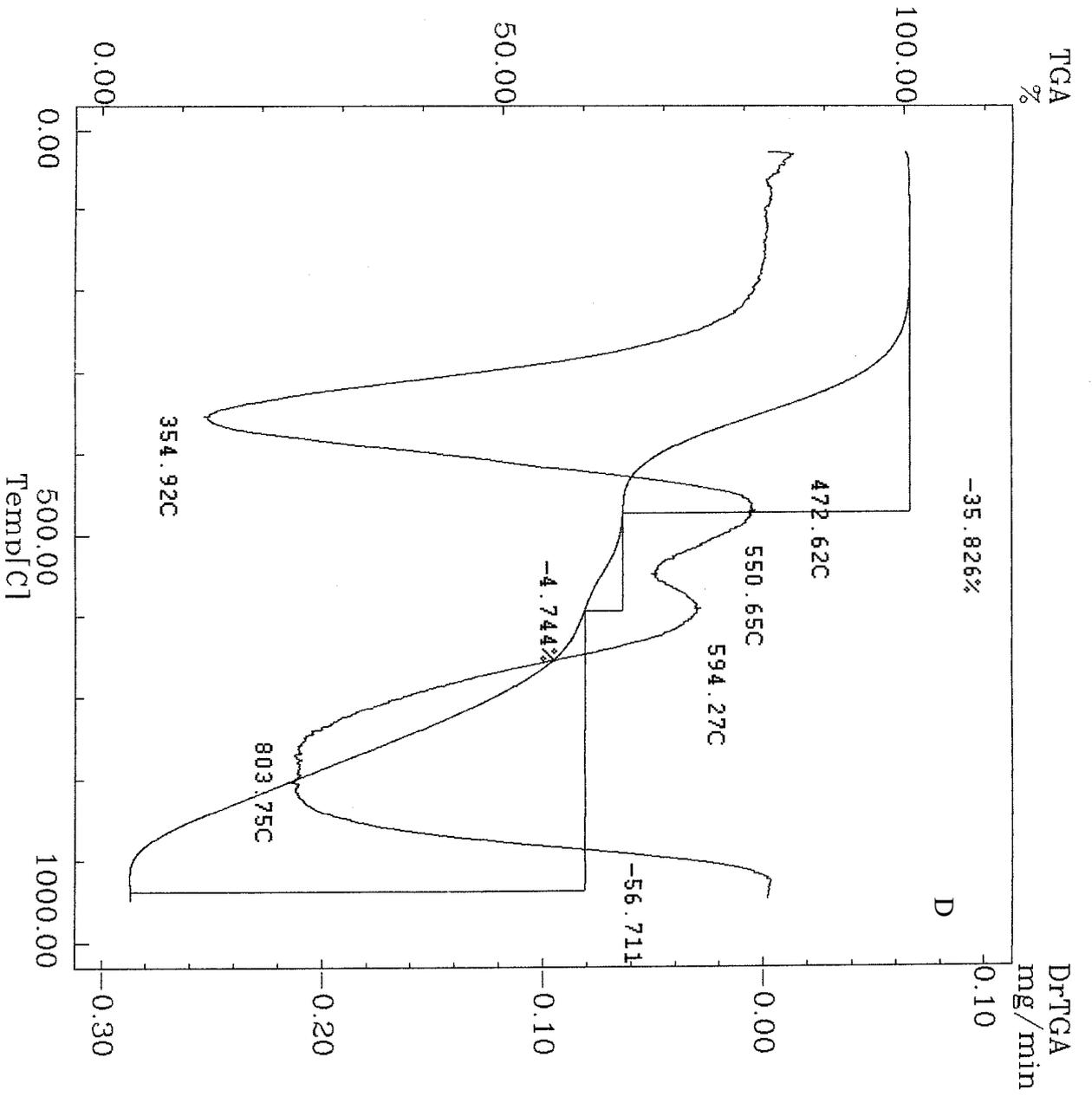
Figura 18. Espectro de massas da amostra I com o emprego de matriz.

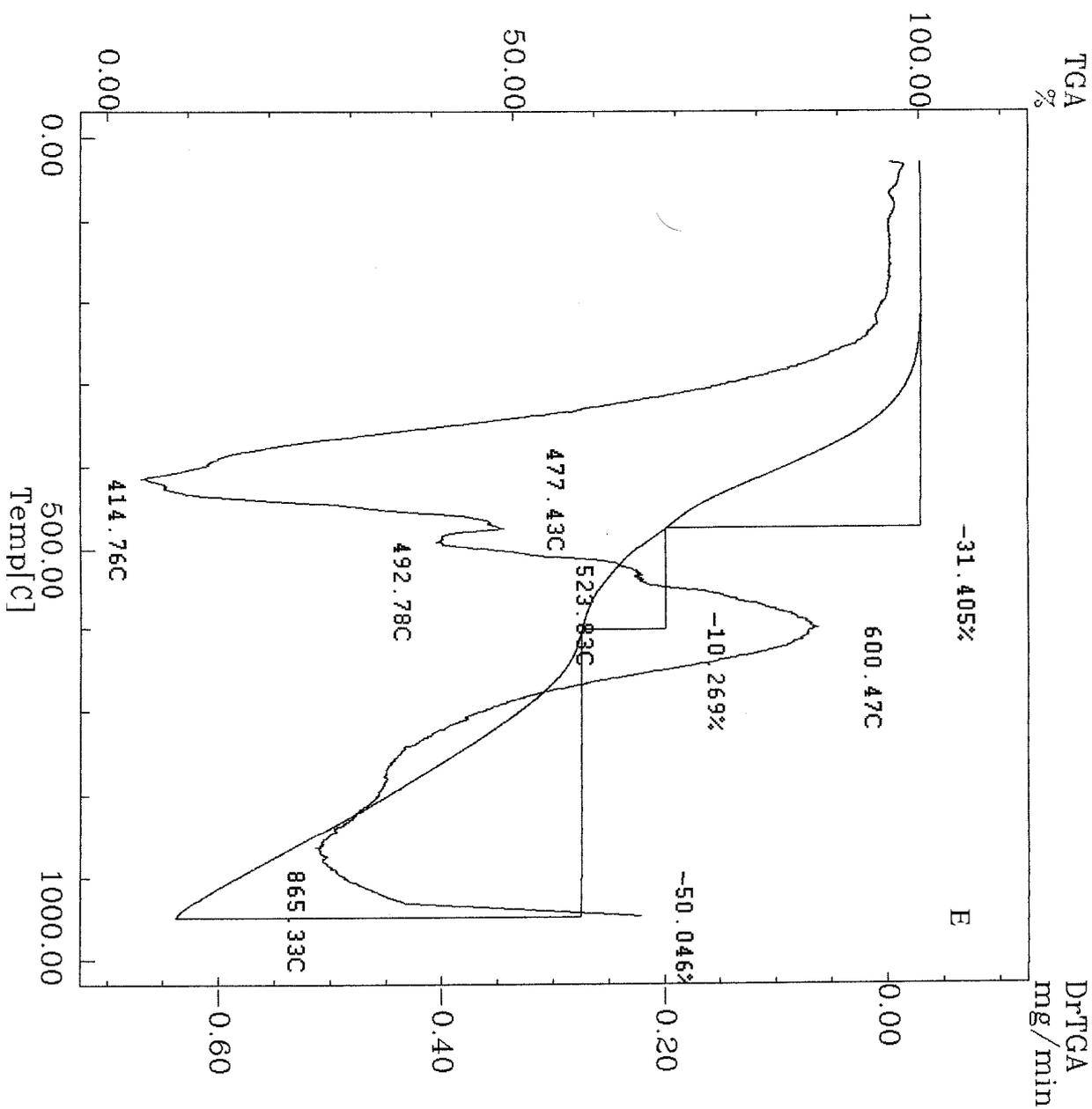
ANEXO II

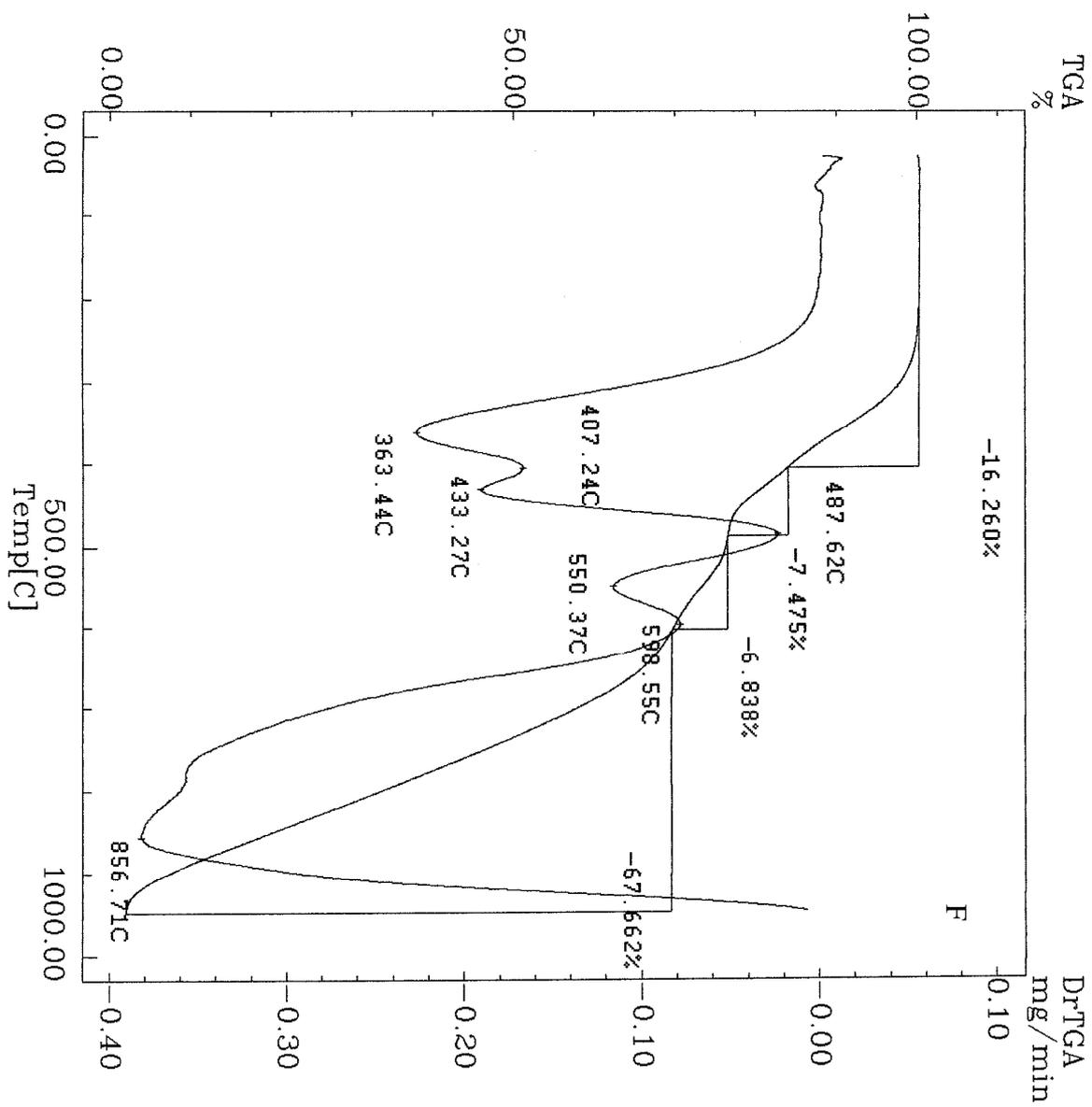


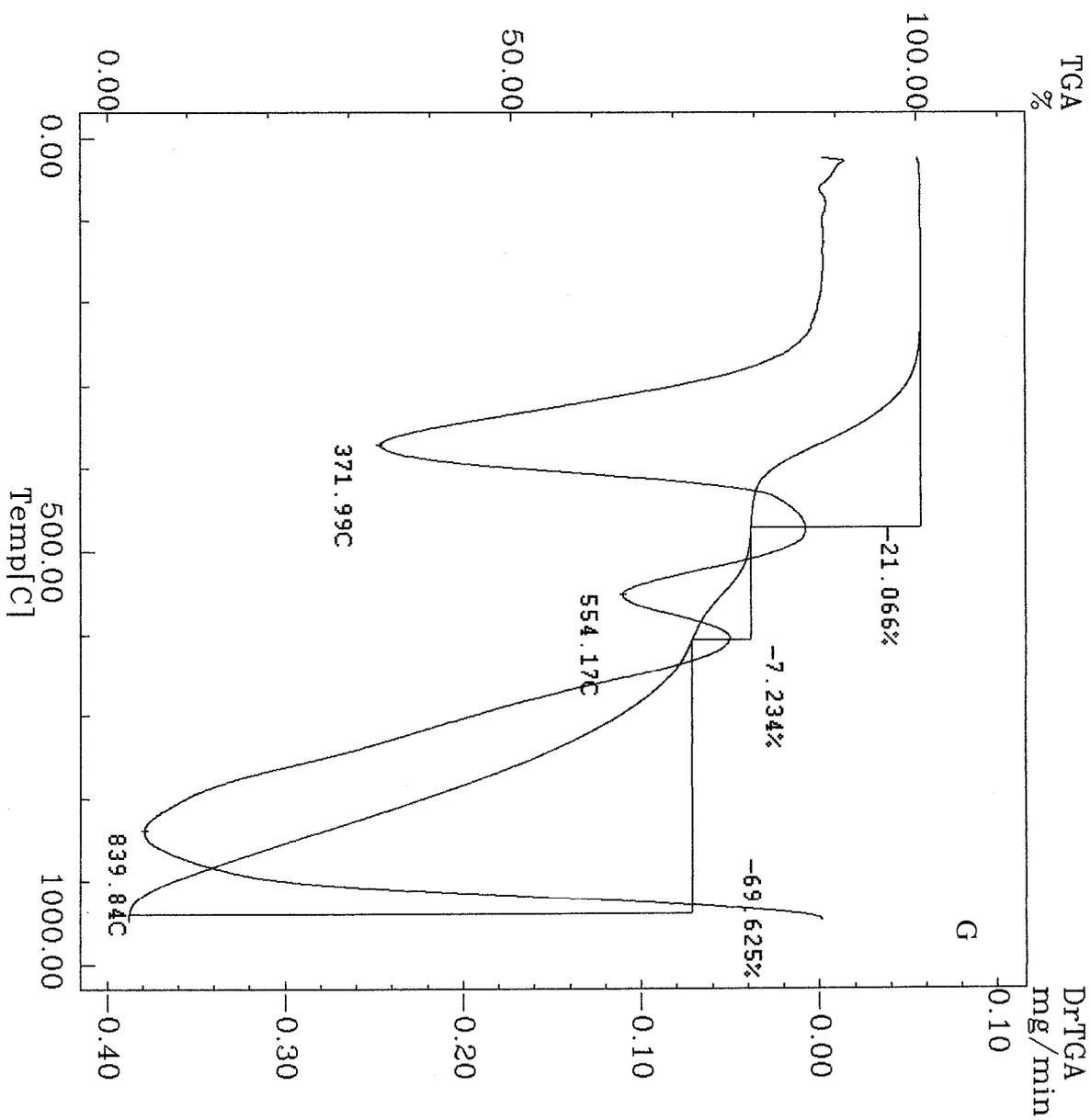


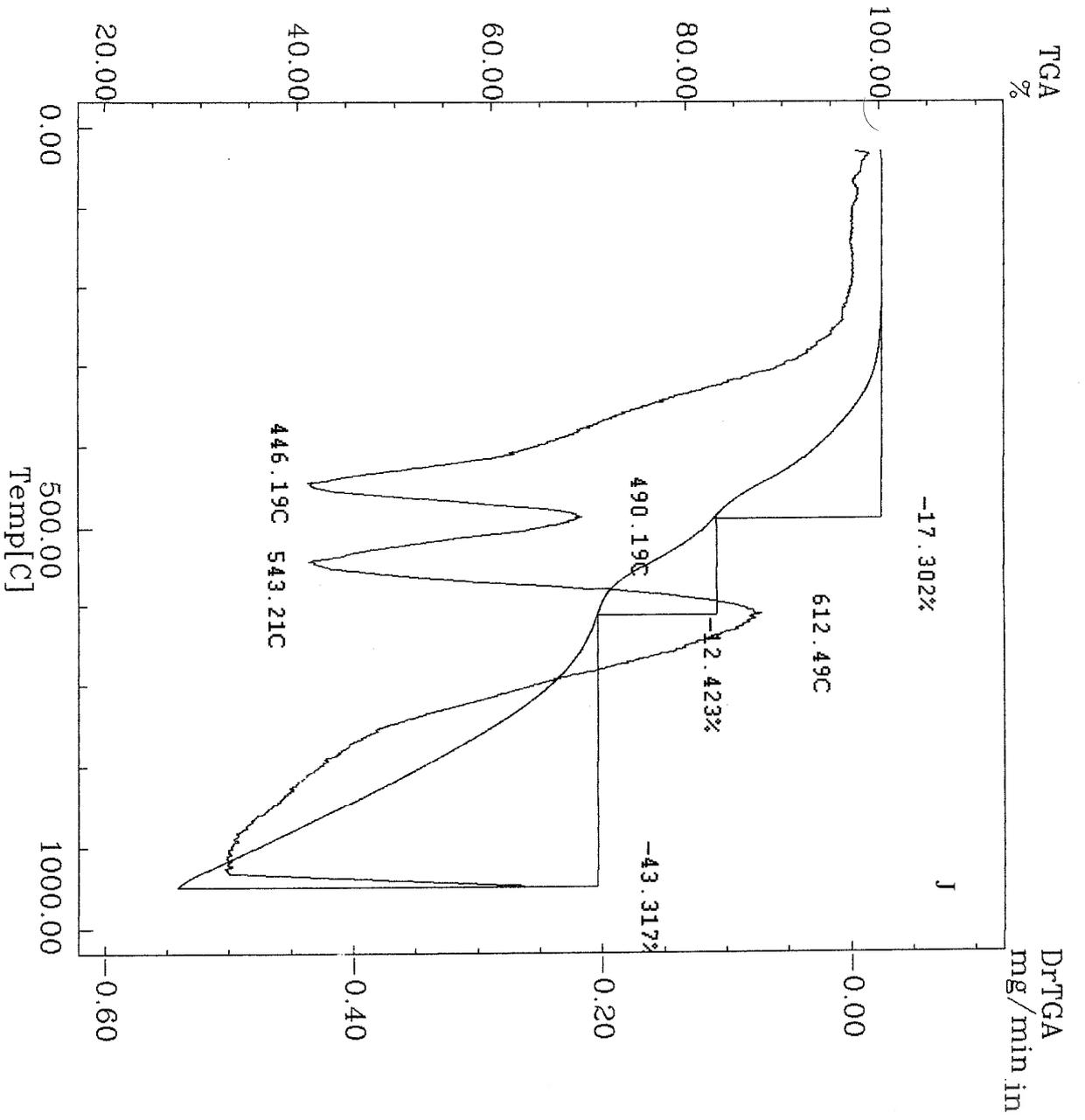












APÊNDICE A

Mesophase Formation Investigation in Pitches by NMR Relaxometry

Antonio Luís dos Santos Lima,^{*,a,b} Angelo C. Pinto,^a Rosane A. S. San Gil^a and Maria Inês B. Tavares^c

^aInstituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972, Rio de Janeiro - RJ, Brazil

^bInstituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, Urca, 22290-270 Rio de Janeiro - RJ, Brazil

^cInstituto de Macromoléculas Profa. Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco J, Ilha do Fundão, 21941-972 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

Pitches são utilizados como precursores de diversos materiais avançados de carbono. O objetivo deste trabalho foi combinar as metodologias de extração com solvente com a ressonância magnética nuclear de baixo campo, através da técnica de relaxação, caracterizando pitches de petróleo tratados termicamente. O tempo de relaxação T_1 apresentou dois domínios: um na região aromática e o outro atribuído a mesofase. Os resultados mostraram que a técnica de relaxometria por RMN de ^1H pode ser empregada como uma nova ferramenta para a caracterização desse tipo de sistema.

Carbonaceous pitches are used as raw materials in advanced carbon products. This work aims at combining solvent extraction methodology with low field nuclear magnetic resonance relaxometry technique in order to characterize heated-treated samples of petroleum pitches. The T_1 relaxation times showed two distinct domains: one was referring to the aromatic region and the other one was attributed to mesophase. The results also evidenced that the ^1H NMR relaxometry could be used as a new tool for the characterization of this kind of system.

Keywords: mesophase pitch, nuclear magnetic resonance, low field NMR, relaxometry

Introduction

Carbonaceous pitches are used as raw materials in advanced carbon products.¹ The growth of the mesophase affects the physical properties of the pitch, softening point and viscosity, and also affects the final properties of the resultant carbon products. Several studies were concentrated on the importance of the development of mesophase during the heat treatment of pitches.²⁻⁵ The extensive characterization studies about coal tar and petroleum pitches using liquid and gas chromatography, X-ray diffraction, ^{13}C and ^1H NMR, mass spectrometry, optical and electronic microscopy and solvent-insoluble fractions have been summarized by several review articles and books.²⁻⁷ Polarized optical microscopy (POM) and solvent-insoluble fractions are conventional tools for the study and measurement of the amount of mesophase formation.^{2,6,8} Although POM is a standard identification tool, extensively used by liquid crystal researchers, Li *et al.*⁹ have concluded that conventional POM observation could not be regarded as a good method to analyze the size and size

distribution of the mesophase spheres in the isotropic matrix of heat-treated pitches, because of their random distribution. Even the statistical assumptions used in some works could not help to obtain the precise size, since the different apparent sizes could be caused by the random positions. In these random positions spheres were cut in the preparation of the samples and also caused by the size distribution of mesophase spheres in the pitches.

Another analytical method frequently used to follow the growth of the mesophase is solvent extraction. The literature reports a wide range of solvents, e.g. heptane, toluene, tetrahydrofuran, pyridine, quinoline and *N*-methyl pyrrolidinone. However, in different systems, each different extracted material and its extract behave differently. The mesophase spheres in the heat-treated coal tar or petroleum pitches are extracted at a very low yield. Besides, extraction and filtration are very tedious procedures.^{2,3,5}

The aim of this work is to combine solvent extraction methodology by using quinoline, *N*-methyl pyrrolidinone and toluene, with low field nuclear magnetic resonance relaxometry technique in order to characterize heated-treated samples of petroleum pitches. Longitudinal proton

*e-mail: alsantoslima@uol.com.br

relaxation time data, which is conventionally characterized by relaxation time T_1 , was used to investigate the presence of domains in the samples studied. Spin-lattice relaxation reports the return of magnetization to its equilibrium populations after a radio frequency pulse.^{3,10-13} Torregrosa-Rodriguez *et al.*¹⁴ and Evdokimov *et al.*¹⁵ have also studied the formation of asphaltene dispersions in oil/toluene solutions by low field NMR relaxation, with measurement of the spin-spin relaxation times (T_2), identifying monomers below 10 mg L⁻¹. In this investigation, low field NMR relaxometry and insoluble fractions techniques were used to characterize different domains in the samples studied.

Experimental

The pitch precursor (sample A) comes from petroleum cracking residue submitted to heating treatment; it was heated at 430 °C *per* 4 hours in a N₂ atmosphere, and five different samples were obtained (samples B-E) as specified in Table 1. Two other pitch samples were obtained from the precursor by density difference with hot stage centrifugation, the upper (isotropic-sample F) and lower (anisotropic-sample G).¹⁶

The low-field ¹H NMR relaxation measurements were done on a Resonance Instruments Maran Ultra 23 NMR analyzer, operating at 23.4 MHz (for protons) and equipped with an 18 mm variable temperature probe operating at 300 K. Proton spin-lattice relaxation times (T_{1H}) were measured with the inversion-recovery pulse

sequence ($D_1 - \pi - \tau - \pi/2 - \text{acq.}$), using a recycle delay value greater than $5T_1$ (e.g. D_1 of 10 s), and $\pi/2$ pulse of 4.5 μ s calibrated automatically by the instrument software. The amplitude of the FID was sampled for twenty τ data points, ranging from 0.1 to 5000 ms, with 4 scans each point. The T_1 values and relative intensities were obtained with the aid of the program WINFIT by fitting the exponential data. Distributed exponential fittings as a plot of relaxation amplitude *versus* relaxation time were performed by using the software WINDXP.

Results and Discussion

The T_{1H} relaxation time data obtained at 300 K for the samples studied are shown in Table 2. The mesophase formation can be followed across the distributed exponential fittings as a plot of relaxation amplitude *versus* relaxation time; this was performed using WINDXP software (Figure 1).

Table 1. Characteristics of samples studied

Sample	Insoluble Fraction/(%)		
	Toluene(TI)	Quinoline(QI)	<i>N</i> -methyl pyrrolidinone(NMPT)
A	8.8	0.1	0.9
B	24.9	3.8	8.7
C	28.0	7.0	13.5
D	37.1	16.2	24.1
E	57.1	45.1	49.8

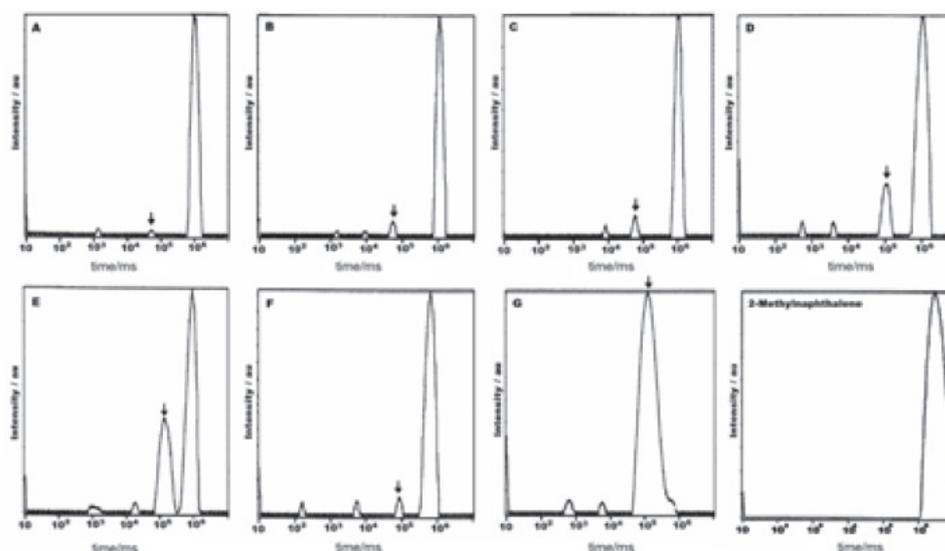


Figure 1. Relaxation amplitude *versus* spin-lattice relaxation times ($D_1=10$ s, 300 K) of the samples (\downarrow mesophase domain).

Table 2. Proton spin-lattice relaxation times of the samples determined by low field NMR using WINFIT software

Samples	T_1H^2 (ms)	Intensity	Type of domain proposed	Mesophase/(%)
A	52	8.69	mesophase	2.1
	1012	197.84	aromatic	
	1105	207.68	aromatic	
B	430	107.69	mesophase	26.6
	1322	128.42	aromatic	
	1957	127.33	aromatic	
C	417	20.61	mesophase	52.3
	881	147.66	mesophase	
	808	153.50	aromatic	
D	61	61.70	mesophase	56.9
	746	181.46	mesophase	
	1215	184.46	aromatic	
E	103	110.84	mesophase	64.1
	531	141.21	mesophase	
	1303	141.13	aromatic	
F	0.3	11.12	—	5.4
	60	26.55	mesophase	
	643	452.36	aromatic	
G	11	13.62	—	94.7
	94	127.06	mesophase	
	212	116.73	mesophase	
2-Methylnaphthalene	1521	96.19	aromatic	—
	1745	95.46	aromatic	
	1750	93.77	aromatic	

* These values result from T_1 curve adjustment for three exponentials.

In our studies of T_1 relaxation times, two distinct domains were observed: one referring to the aromatic region and the other was attributed to mesophase. Jurkiewicz *et al.*¹⁰ have used spin-lattice characteristics of coal 1H NMR signals and have suggested that two phases, one molecular and other macromolecular, could be distinguished in the coal structure.

In the present work, T_1H longitudinal relaxation time and the insoluble fraction data were correlated to the presence of different domains in the samples studied (Figure 2). In Figure 2, the highest one belongs to the domain

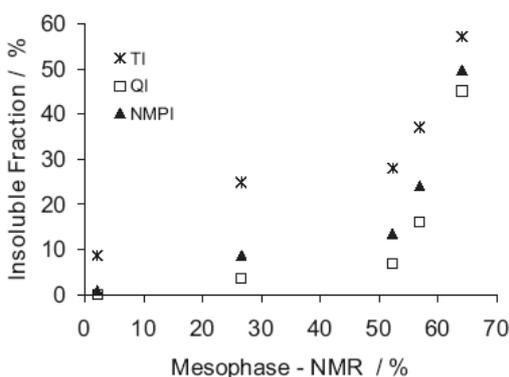


Figure 2. T_1H longitudinal relaxation time data and insoluble fraction of the samples

controlling the relaxation process, which is a rigid one. The results from the insoluble fraction determinations were lower than those obtained with 1H NMR relaxometry¹⁰ and proved that the mesophase formation was underestimated, probably due to the scale of the measurement. It was also observed a good correlation between lower insoluble fraction concentration and NMR relaxation data.

Conclusions

The NMR relaxation results showed that the system in investigation presented more than one domain, according to their molecular mobility, as a function of phase interaction and dispersion. These results also supported that NMR relaxometry could be used as a new tool for the characterization of this kind of system.

References

- Mochida, I.; Yoon, S.-H.; Qiao, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1059.
- March, H.; Martínez-Escandell, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; *Carbon* **1999**, *37*, 363.
- Bunsell, R. A.; *Fibre Reinforcements for Composite Materials*, Elsevier: Amsterdam, 1988.
- Fitzer, E.; *Carbon Fibre and their Composites*, Springer-Verlag: New York, 1983.

- 5 Mochida, I.; Korai, Y.; Ku, C.; Watanabe, F.; Sakai, Y.; *Carbon* **2000**, *38*, 305.
- 6 Andrésen, J. M.; Luengo, C. A.; Moinelo, S. R.; Garcia, R.; Snape, C. E.; *Energy Fuels* **1998**, *12*, 524.
- 7 Dong, R. Y.; *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Springer-Verlag: New York, 1997.
- 8 Moriyama, R.; Kumagai, H.; Hayashi, J-i; Yamguchi, C.; Mandori, J.; Matsui, H.; Chiba, T.; *Carbon* **2000**, *38*, 749.
- 9 Li, T. Q.; Wang, C. Y.; Zheng, J. M.; *Carbon* **2002**, *40*, 2037.
- 10 Jurkiewicz, A.; Idziak, S.; Pislewski, N.; *Fuel* **1987**, *66*, 1066.
- 11 Cutmore, N. G.; Sowerby, B. D.; Lynch, L. J.; Webster, D. S.; *Fuel* **1986**, *65*, 34.
- 12 Harmer, J.; Callcott, T.; Maeder, M.; Smith, B. E.; *Fuel* **2001**, *80*, 417.
- 13 Fantazzini, P.; Brown, R. J. S.; *Concepts Magn. Reson. Part A* **2005**, *27A*, 122.
- 14 Torregrosa-Rodriguez, P.; Martinez-Escandell, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; Salazar, C.G.; Palazon, E.R.; *Carbon* **2000**, *38*, 535.
- 15 Evdokimov, I.; Eliseev, N.; Akhmetov, B.; *Fuel* **2006**, *85*, 1465.
- 16 Kim, C. J.; Ryu, S. K.; Rhee, B. S.; *Carbon* **1993**, *31*, 833.

Received: January 9, 2007
Web Release Date: April 11, 2007

APÊNDICE B

CHARACTERIZATION OF MESOPHASE FORMATION IN PITCHES BY SOLID STATE ¹³C NMR

Antonio Luis dos Santos Lima^{a,b}, Anderson Canuto de Oliveira Silva^a,
Rosane Aguiar da Silva San Gil^{a*}, Angelo da Cunha Pinto^a

a. Instituto de Química da UFRJ, 21941-972, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

b. Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, Urca, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

* rsangil@iq.ufrj.br

Keywords: ¹³C CP-MAS, mesophase, pitches

Carbonaceous pitches are used as raw materials in advanced carbon products.¹ The growth of the mesophase affects the physical properties of the pitch, as softening point and viscosity, and also affects the final properties of the resultant carbon products. Several studies were concentrated on the importance of the development of mesophase during the heat treatment of pitches.^{2,3} The extensive characterization studies on coal tar and petroleum pitches using liquid and gas chromatography, X-ray diffraction, ¹³C and ¹H NMR, mass spectrometry, polarized optical and electronic microscopy, and solvent-insoluble fractions have been summarized by several review articles.^{2,4} The other analytical methods frequently used to follow the growth of the mesophase are solvent extractions. However the extraction and filtration are very tedious procedures. In a previous work, relaxometry NMR was used to probe mesophase formation.⁵ The aim of this work is to use ¹³C solid state NMR in order to characterize heated-treated samples of petroleum pitches.

The pitch precursor (sample A) was from petroleum cracking, heated at 430°C/0-4 hours in a N₂ atmosphere, to generate five different samples (B to E). Two other samples of pitch were obtained from the precursor by density difference with hot stage centrifugation, the upper (isotropic – sample F) and lower (anisotropic – sample G). Solid state ¹³C NMR experiments were performed on a Bruker DRX300 spectrometer, operating at 75.4 MHz (7.05 T), with MAS, high power ¹H dipolar decoupling (HPDD) and ¹H-¹³C cross polarization (CP) using a 4mm Bruker probe and rotors spinning at 5.3 kHz. Spectra were acquired with optimized contact time of 5ms. A repetition time (D₁) of 7.5 s and 500 s were used in the CP and HPDD spectra resp., based on the ¹H T₁ and ¹³C T₁ values published in the literature for similar samples.⁴ The reference used for chemical shifts was the CH₃ signal of tetrakis(trimethylsilyl)silane at 2 ppm, present into all samples. Interrupted decoupling experiments for non-quaternary signal suppression with cross polarization (CPNQS) were carried out by gating off the decoupler before the ¹³C free induction decay acquisition time. The decoupler was turned on again during the acquisition period. The delay between the last pulse and acquisition time allows the dephasing delay to vary from 0 to 500 μs.

HPDD MAS ¹³C NMR spectrum of sample A is shown in Figure 1. Two signals at 130, and 20 ppm can be distinguished on the spectrum, which correspond to aromatic and aliphatic methylene and methyl carbons present. The amount of carbons could be estimated through the measurement of the areas obtained in the spectrum by employing repetition times of 500s. It could be seen an increase in the amount of aromatic carbons region by increasing the heating time, from 1 to 4 hours, due to condensation and chain rearrangements, between other heating promoted processes.

In the CPNQS experiments the rate of dephasing of the ¹³C signal is related to the magnitude of dipolar interaction, which depends on geometrical factors, namely, the ¹H-¹³C internuclear distance, r_{CH} as r_{CH}^3 and the angle between the internuclear vector and the static magnetic field.⁶ In this way in the spectra with short dephasing times a mixture of protonated and non-protonated carbons must be seen, whereas in the spectra with long dephasing times the signals observed are mainly due to weakly and/or non-protonated carbons. It could be seen that the signal intensity decreases rapidly until 60 μs (Figure 2) and seems to be almost constant at higher dephasing times. Good agreement between single pulse experiments and CP experiments by using 5ms of contact time was achieved. The amount of aliphatic carbons is somewhat higher, compared with literature results⁴ obtained for coal pitches.

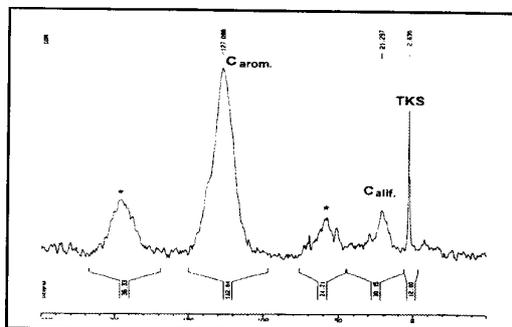


Figure 1. ^{13}C CPMAS spectrum of sample A (*)denotes ssb.

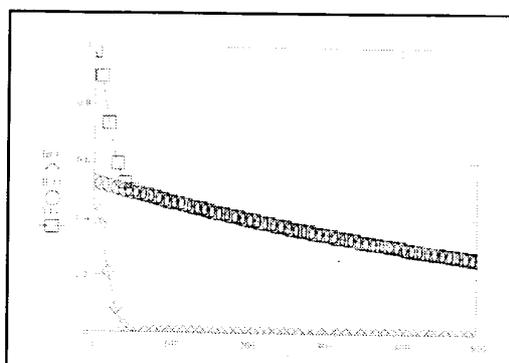


Figure 2. Correlation between signal intensity and delay in NQSCPMAS spectra of sample A.

The results evidenced that heat-treated pitches generated from petroleum cracking residues were highly aromatic. Also, the modifications in the raw sample promoted by heating could be followed satisfactorily by using solid state NMR: HPDD, CP and CPNQS techniques.

REFERENCES

- [1] Mochida, I.; Yoon, S.-H.; Qiao, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1059.
- [2] March, H.; Martinez-Escandell, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; *Carbon* **1999**, *37*, 363.
- [3] Mochida, I.; Korai, Y.; Ku, C.; Watanabe, F.; Sakai, Y.; *Carbon* **2000**, *38*, 305.
- [4] Andrésen, J. M.; Luengo, C. A.; Moinelo, S. R.; Garcia, R.; Snape, C. E.; *Energy Fuels* **1998**, *12*, 524.
- [5] Lima, A.L.S.; Pinto, A.C.; San Gil, R.A.S.; Tavares, M.I.B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, accepted for publication.
- [6] Opella, S.J.; Frey, M.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5854.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)