

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**REATIVIDADE DE INTERMEDIÁRIOS
INSERIDOS NA MATRIZ DE CARBONOS.
REAÇÃO COM NUCLEÓFILOS**

KAREN MENDES DE CASTRO

**FLORIANÓPOLIS
2005**

KAREN MENDES DE CASTRO

**REATIVIDADE DE INTERMEDIARIOS
INSERIDOS NA MATRIZ DE CARBONOS.
REAÇÃO COM NUCLEÓFILOS**

**Trabalho apresentado à Disciplina
Estágio Supervisionado, Centro de
Ciências Físicas e Matemáticas,
Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Química**

**Orientador: Professor Juan Jacob
Eduardo Humeres Allende**

Formatado

Formatado

FLORIANÓPOLIS

2005

Formatado

Dedico este trabalho a minha família
e ao meu grande amor os quais dão base
e sentido para minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo Dom da vida e por se fazer presente em tudo que realizo.

Formatado

Aos meus pais, Maria Mendes de Araújo de Castro e Osório Soares de Castro, pela vida, pelo amor, pela dedicação, principalmente por me ensinarem a não desistir em nenhuma ocasião.

As minhas irmãs, Jacqueline e Katherine, por serem as pessoas mais maravilhosas do mundo, pela ajuda em todos os momentos e pelas discussões que fazem com que nos unamos cada vez mais.

Aos professores Eduardo Humeres e Regina Moreira pela orientação neste trabalho e pelos ensinamentos durante o processo de formação.

A todos os amigos do CFM/UFSC por me ensinarem o verdadeiro sentido da amizade.

Ao meu grande amor, André Luiz Prazeres, pelo companheirismo e carinho. Por me mostrar que sem amor nada mais faz sentido e por me incentivar nos momentos de dificuldades.

“Cedo ou tarde, o homem que
vence é aquele que sempre pensou
que poderia vencer.”

(Gandhi).

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	11
1.2 O ENXOFRE COMO POLUENTE, QUESTÕES AMBIENTAIS	12
1.3 REATIVIDADE DAS SULTINAS E COMPOSTOS RELACIONADOS	13
2. OBJETIVOS	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 METODOLOGIA	27
3.1.1 Carvão ativado	27
3.1.2 Hidrólise alcalina do carbono modificado 1	27
3.1.3 Preparação do dodecano 1-tiolato de sódio, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2SNa$	28
3.1.4 Reação do carbono modificado 1 com dodecano 1-tiolato de sódio	28
3.1.5 Desmineralização do carvão ativado 2	29
3.1.6 Análise do teor de cinzas do carvão ativado 2.	30
3.1.7 Preparação de carvão ativado modificado 2.....	30
3.1.8 Reação do carbono modificado 2 com dodecano-1-tiolato de sódio.	31
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
3.2.1 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	32
3.2.2 Análise do teor de enxofre (LECO).....	32
3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)	32
4. RESULTADOS	34
4.1 HIDRÓLISE BÁSICA DO CARBONO MODIFICADO 1	35
4.2 TIÓLISE DO CARBONO MODIFICADO 1.....	37
4.3 PREPARAÇÃO DO CARBONO MODIFICADO 2 (CARVÃO + SO_2)	38
4.4 TIÓLISE DO CARBONO MODIFICADO 2.....	43
5. DISCUSSÃO	46
6. CONCLUSÕES	55
7. REFERÊNCIAS	56

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: SISTEMA DE REAÇÃO (C + SO ₂); R1 E R2, ROTÂMEROS; M, MISTURADOR, V, VARIVOLTS; T, TERMOPAR; R, REATOR; F, FORNO; CT, CONTROLADOR DE TEMPERATURA; S1 E S2, CONDENSADORES DE ENXOFRE; CR, CROMATÓGRAFO.....	31
FIGURA 2: ESPECTRO XPS NA REGIÃO S _{2p} DA AMOSTRA DE CARBONO MODIFICADO 1 APÓS A REAÇÃO COM SO ₂ . AMOSTRA 2 G; TEMPERATURA DA REAÇÃO 630 °C; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95.0 ML MIN; P _{SO₂} 0.20 ATM.....	35
FIGURA 3: ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS REAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO; A) REGIÃO S _{2p} ; B) REGIÃO C _{1s} ; C) REGIÃO O _{1s} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM SO ₂ DO CARVÃO ORIGINAL: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 630 °C; P _{SO₂} 0,20 ATM; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95 NML/MIN.....	36
FIGURA 4: ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS REAÇÃO COM TIOLATO DE SÓDIO. A) REGIÃO S _{2p} ; B) REGIÃO O _{1s} ; C) REGIÃO C _{1s} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM SO ₂ DO CARVÃO ORIGINAL: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 630 °C; P _{SO₂} 0,20 ATM; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95 NML/MIN.	38
FIGURA 5: ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS REAÇÃO COM SO ₂ . A) REGIÃO C _{1s} ; B) REGIÃO O _{1s} ; C) REGIÃO S _{2p} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO: AMOSTRA 2 G; TEMPERATURA 630 °C; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95.0 ML/MIN ⁻¹ ; P _{SO₂} 0.20 ATM.....	42
FIGURA 6: ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS REAÇÃO COM TIOLATO DE SÓDIO. A) REGIÃO C _{1s} ; B) REGIÃO O _{1s} ; C) REGIÃO S _{2p} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM SO ₂ DO CARVÃO ORIGINAL: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 630 °C; 0,20 ATM; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95NML/MIN.	44
FIGURA 7: 13C CPMAS ESPECTRO DO CARBONO ATIVADO 2; (A) APÓS REAÇÃO COM SO ₂ A 630 °C E EXTRAÇÃO COM CS ₂ . (B) APÓS REFLUXO COM DODECATIOLATO DE SÓDIO.....	45

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS HIDRÓLISE BÁSICA. ^A	35
TABELA 2: ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS TIÓLISE. ^A	37
TABELA 3: ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 2. ^A	42
TABELA 4: ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 1. ^A	46

NOMENCLATURA

C_{at} – Carvão ativado de origem vegetal

C_{atS} - Carbono modificado (carvão ativado , produto da reação com SO₂)

C(S) - Carbono ativado residual (resíduo de alguma reação, possui teor de enxofre diferente de zero)

at S% - Porcentagem de enxofre

CET - Conteúdo de enxofre total

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X

LECO – Análise do teor de enxofre

NMR - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

RESUMO

Durante o pré-estado estacionário da redução de SO_2 em carbono ativado, o conteúdo de enxofre aumentou, este enxofre está unido quimicamente a matriz de carbono e forma parte de intermediários reativos da redução de SO_2 . Os espectros XPS do carbono residual C(S), após a reação com SO_2 , mostraram duas formas de enxofre unido ao carbono: enxofre não oxidado (episulfeto e/ou dissulfeto) e enxofre oxidado (1,3,2-dioxatolano e/ou 2-óxido de 1,2-oxatieteno, também nomeado de sultina). Neste trabalho foi estudada a reatividade destes intermediários com alguns nucleófilos. O conteúdo de enxofre total (CET) e o espectro XPS do produto da hidrólise básica do C(S) indicou que a reação diminuiu o CET e a proporção de enxofre oxidado, sugerindo que a hidrólise eliminou principalmente enxofre oxidado. A reação de tiólise com 1-dodecatiolato de sódio aumentou o CET e a razão entre o enxofre oxidado e o enxofre não oxidado baixou indicando que o tiol foi inserido na matriz de carbono com eliminação de enxofre oxidado. Estes resultados fornecem informação adicional sobre a natureza química dos intermediários postulados na redução de SO_2 em carbono ativado, oferecendo um novo método para modificar a matriz de carbono por inserção de um fragmento orgânico.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização do Problema

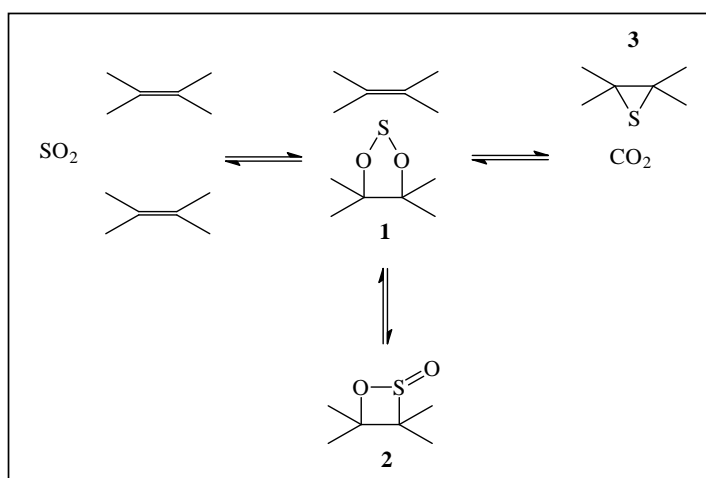
Os óxidos de enxofre são considerados os piores poluentes atmosféricos e precursores da chuva ácida.¹ Várias reações são usadas para eliminar SO₂ de emissões gasosas, tal como oxidação a SO₃ seguida pela formação de ácido sulfúrico, ou a redução à enxofre elementar.² A redução a enxofre elementar é uma alternativa importante porque o produto é fácil de manipular e estocar, e tem um alto valor comercial.³⁻¹²

O aquecimento de diferentes tipos de carbonos na presença de enxofre, ácido sulfídrico, sulfeto de carbono ou dióxido de enxofre, forma complexos superficiais C-S¹³⁻¹⁶ que mudam a reatividade do carbono.¹² Várias propostas mecanísticas tem postulado a formação de complexos superficiais no carbono que poderiam atuar como intermediários, mas sem qualquer evidencia experimental.^{9, 11, 12, 17}

Propostas mecanísticas da redução de SO₂ por carbonos tem sido dificultadas por falta de técnicas experimentais eficientes que permitam medidas quantitativas da reatividade e da distribuição dos produtos.^{5a, 18}

Estudos realizados pelo Grupo de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais da reação C + SO₂ com diferentes carbonos (grafite, carvão vegetal, coques) em condições cinéticas estritas (cinética controlada quimicamente, estado estacionário, reator diferencial) mostrou que a reatividade aumenta com a diminuição da cristalinidade e os produtos primários são CO₂ e enxofre¹⁹, enquanto que CO, COS e CS₂ são produtos finais formados por reações consecutivas secundarias. A redução de SO₂ sobre carvão ativado foi cerca de 10⁵ vezes mais rápida que o grafite.²⁰ A superfície oxidada do carvão ativado pode ser determinante desta reatividade.²¹

Foi observado que durante a redução de SO₂ com carvão ativado, o conteúdo de enxofre no carbono aumentou até que a reação atingisse a condição do estado estacionário. Este enxofre estava unido quimicamente à matriz de carbono e representa intermediários reativos estáveis na reação primária da redução de SO₂ (Esquema 1).^{20a}



Esquema 1- Mecanismo da reação primária

Os espectros XPS do carbono residual, C(S), mostraram duas formas de enxofre unido ao carbono: enxofre não-oxidado (em forma de epi-sulfeto 3 e/ou dissulfeto) e enxofre oxidado [1,3,2 dioxatolano (1) e/ou 2-oxido de 1,2-oxatieteno (sultina,) 2]. Os intermediários de enxofre C(S) reagiram com SO₂ à mesma velocidade que o carbono ativado puro, e com CO₂ para produzir SO₂ pela reação inversa.^{20b}

Existe atualmente um enorme interesse em modificar formas alotrópicas do carbono, em especial fullerenos, inserindo moléculas orgânicas na matriz de carbono, com a finalidade de modificar suas propriedades elétricas e físicas (diodos, sensores moleculares).²² Os resultados com carvão ativado abrem a possibilidade de estudar a reatividade dos intermediários inseridos na matriz de carbono para caracterizar sua estrutura e inserir fragmentos orgânicos.

1.2 O enxofre como poluente, questões ambientais

Assim como a poluição das águas, a diminuição da qualidade do ar é fruto da industrialização, da urbanização e da utilização intensiva de veículos automotores. A poluição atmosférica tem relação com o processo de industrialização desde as suas origens. Uma de suas primeiras manifestações estava relacionada à combustão incompleta do carvão, que gera partículas em

suspensão e outros poluentes primários. A progressiva redução do uso do carvão e a introdução de novos combustíveis fizeram surgir poluentes secundários, que são hoje a principal fonte de poluição atmosférica: hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e monóxido de carbono.²³

O uso de carvão para aquecimento de prédios comerciais e complexos residenciais foi regulamentado em 1984. Houve a partir daí um decréscimo gradual na concentração de dióxido de enxofre no ar.²³ Desde a década de 70 já se reportava o fenômeno da poluição atmosférica por emissões de dióxido de enxofre (SO₂) no município e na região metropolitana de São Paulo. No Brasil, o padrão de qualidade determinado por legislação federal é de 80 mg/m³ (concentração média anual) e de 365 mg/m³ (concentração média diária), que não deve ser ultrapassada mais de uma vez por ano. O dióxido de enxofre é o mais importante precursor da chuva ácida, uma das mais comuns e agressivas formas de poluição atmosférica que têm efeitos amplamente negativos sobre o meio ambiente exigindo reduzir eficientemente e economicamente a quantidade de SO₂ emitida.⁶ Porém, as pesquisas e programas de desenvolvimento de processos para remoção de dióxido de enxofre comercialmente viáveis somente foram iniciadas após a década de 80.²⁴

1.3 Reatividade das Sultinas e Compostos Relacionados

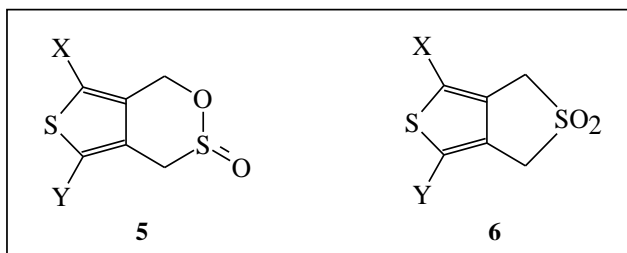
A pirólise de sultinas e sulfolanos com diferentes concentrações de dienófilos revelou um pré-equilíbrio entre reagentes e espécies biradicaís envolvendo reação de Diels-Alder (Esquema 2).

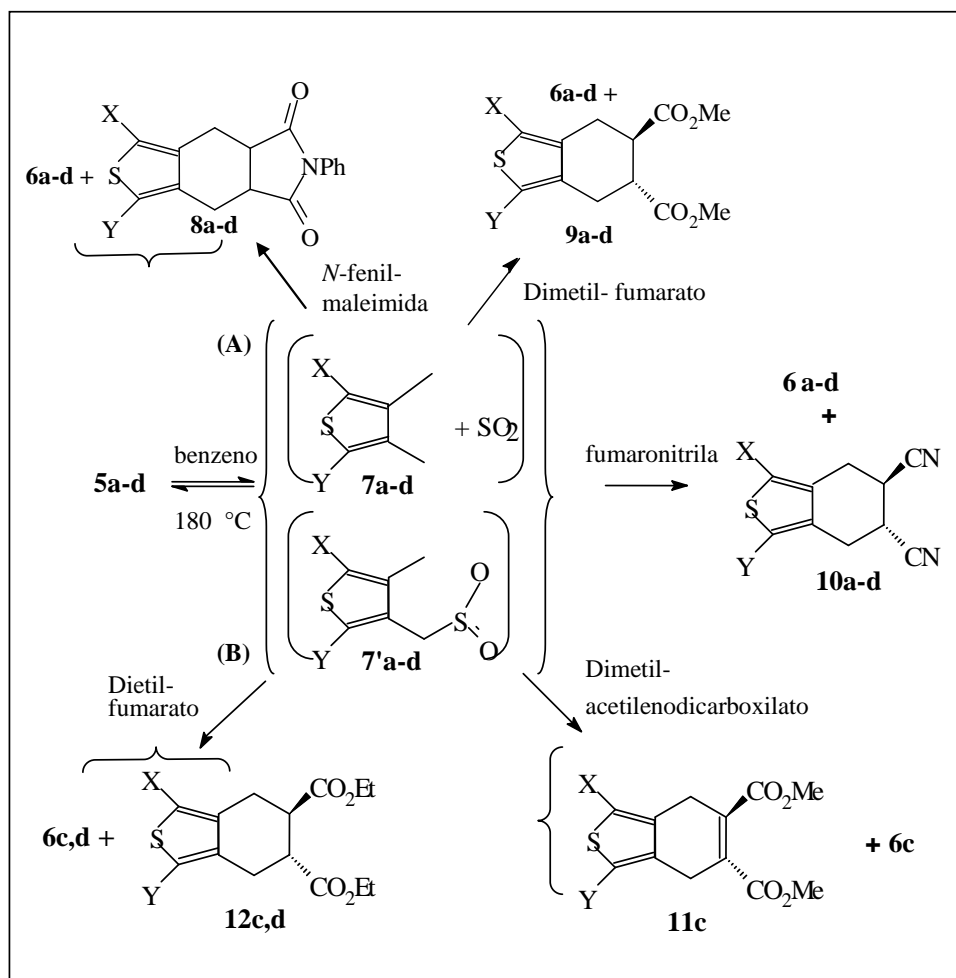
As reações das sultinas em benzeno (180°C, tubo selado) resultou nos sulfolenos 6 a-d com excelentes rendimentos, já na presença de dienófilos pobres de elétrons, as sultinas 5 a-d sofrem eliminação de SO₂, resultando em biradicaís.

O Esquema 3, mostra que a sultina 5-a foi aquecida com benzeno em um tubo fechado na presença de reagentes capturadores de radicais (metanol, mercaptoetanol), observa-se a extrusão de SO₂ e a formação do produto de

captura do radical (ou iôn) como também a formação de sulfoleno. uma razão 1:1 dos produtos, como também o rearranjo do sulfolano 6-a.

A reação da sultina 5-b com n-butil lítio (*n*BuLi) produziu a abertura nucleofílica do anel formando um álcool sulfinílico após adição de água (Esquema 4). Sendo 18, vizinho alcoóxido pode abstrair H do carbono- α do grupo sulfinílico dando um grupo hidroxilo e um ânion sulfínico. Este último eventualmente retira um H da água ou um deutério do D₂O formando o produto observado 18. No entanto, o rendimento do ataque nucleofílico de sultinas em *n*-butil são baixos (33 – 47%), comparados com o de sultinas alifáticas (40 – 70%).²⁵





5a X = Y = CH₃;

5b X = Y = Cl;

5c X, Y = CH₃ e Ph;

5d X = Y = Ph

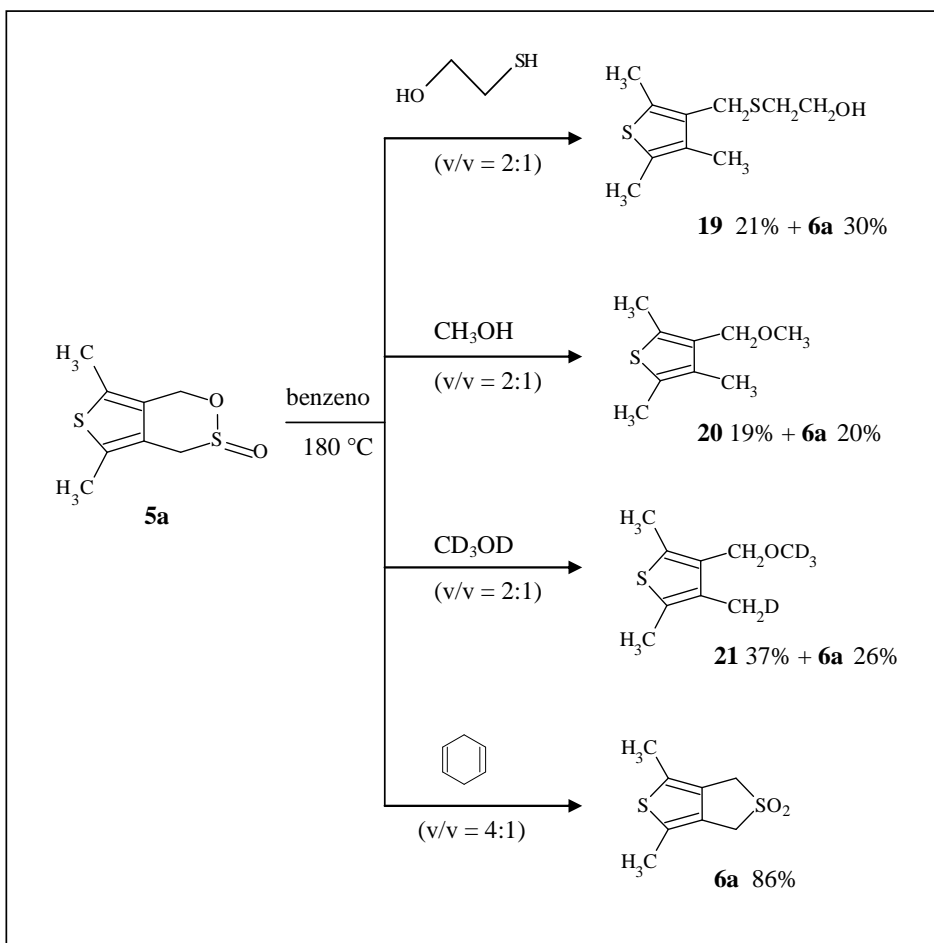
6a X = Y = CH₃;

6b X = Y = Cl;

6c X, Y = CH₃ e Ph;

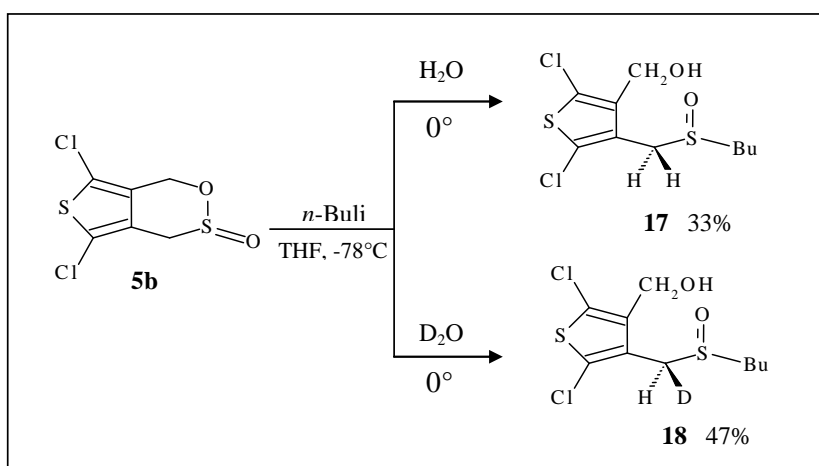
6d X = Y = Ph

Esquema 2 - Reações de Diels-Alder de sultinas.



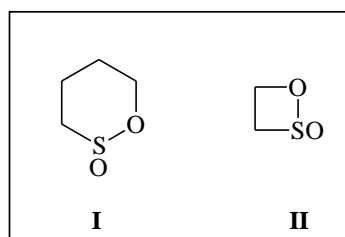
Esquema 3 – Reação da sultina **5a** em benzeno com reagentes capturadores de radicais.

Formatado

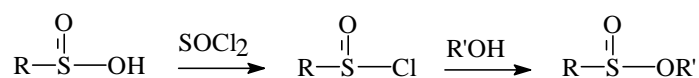


Esquema 4 – Reação da sultina **5-b** com *n*-butil lítio

A fotólise de sulfolano em fase líquida produz etileno, sultina e um ácido, principalmente como SO₂. No entanto em experiências paralelas em soluções aquosas de sulfolano, também é formado o ácido sulfínico. Os autores acreditam que sultinas de quatro e seis membros formam-se durante esta fotólise (estruturas I e II).²⁶



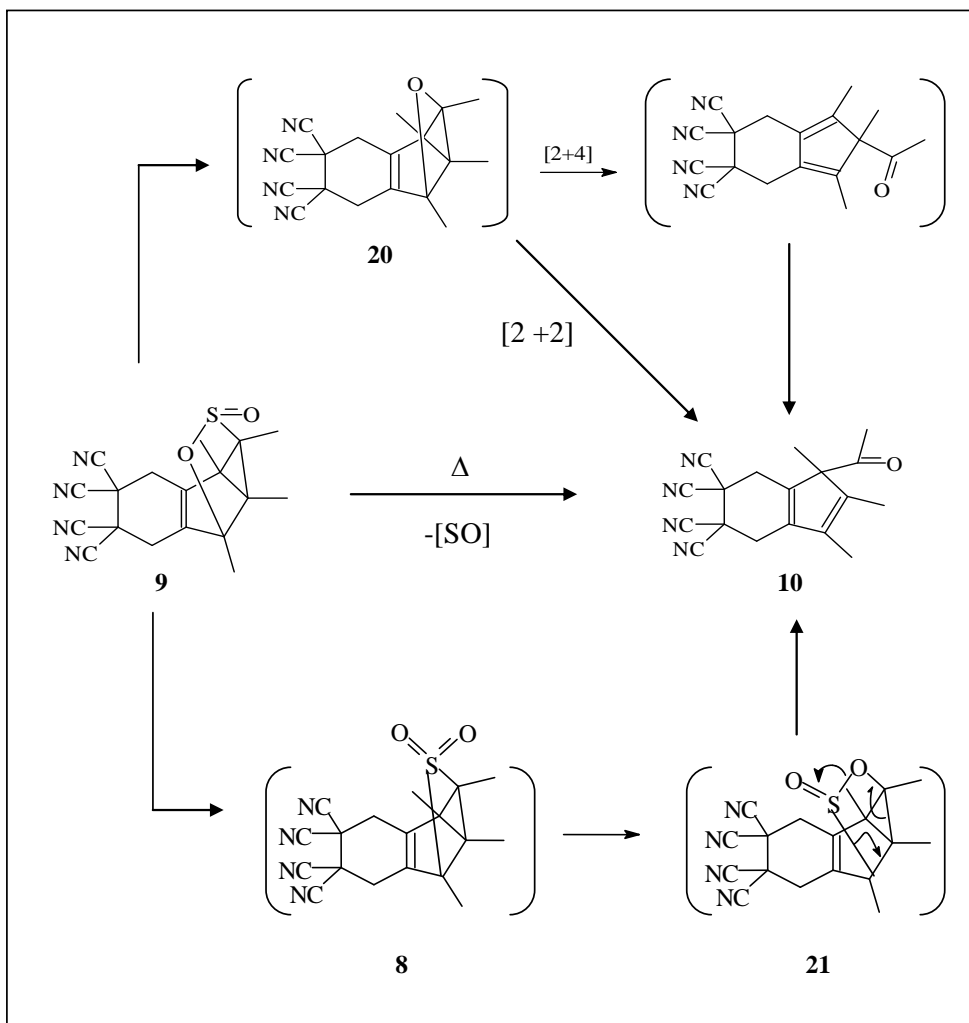
O ácido sulfínico formado na reação de hidrólise da sultina pode ser convertido no seu cloreto, que posteriormente pode reagir com álcoois produzindo ésteres sulfínicos. Estes cloretos podem ser caracterizados através da reação com aminas, fenóis etc. (Equação 1).²⁷



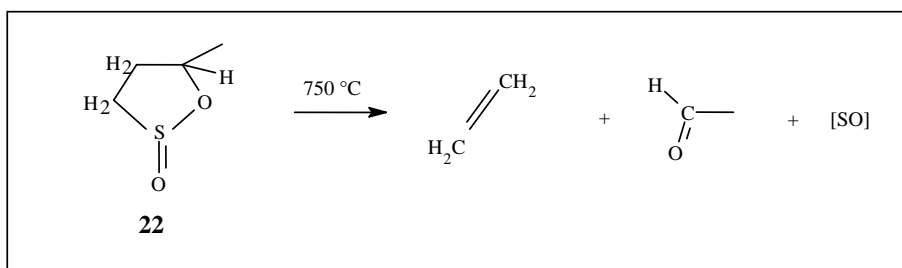
Equação 1

Formatado

Durante a purificação da sultina 9, observou-se sua conversão quantitativa na cetona 10 após um leve aquecimento da solução (Esquema 5). No Esquema 5, duas possibilidades de rotas são propostas. A primeira possibilidade envolve o intermediário oxetano 20, via uma ciclo-conversão térmica (2+2) ou via (2+4) seguida por uma troca de ácido, resultando no composto 10. A segunda possibilidade envolve um rearranjo do grupo sultina formando —O—S(O)— 21 (possivelmente via 8) seguido por extrusão que lembra a reação 22 (Equação 2).²⁸



Esquema 5



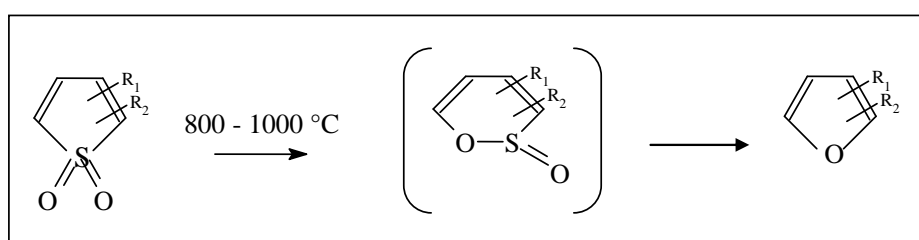
Equação 2

Evidência da formação de monóxido de enxofre SO obteve-se efetuando a reação na presença de N-óxido piridina, com formação de piridina (60%) e dióxido de enxofre. Esta reação constitui evidência da presença de monóxido de enxofre.²⁸

Formatado

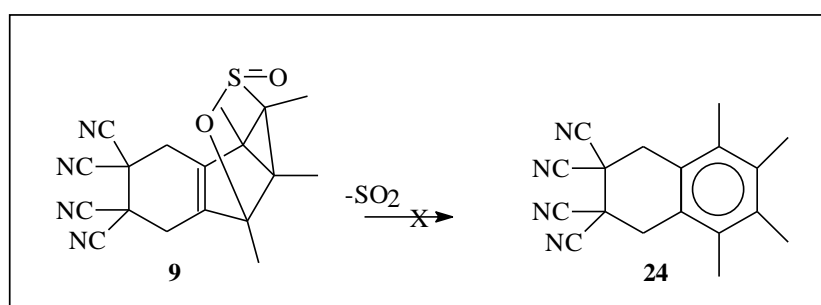
Formatado

A pirólise de sulfonas (a temperaturas entre 800 e 1000 °C) com liberação de SO ocorre através de um mecanismo via sultinas, embora a liberação de SO seja raramente observada (Esquema 3).



Equação 3

Tilborg e Plomp,²⁹ relatam pirólises de uma série de 1, 1-dioxathiofenos substituídos e a formação de SO₂ seria uma reação importante. Porém esses autores não observaram a produção de dióxido de enxofre a partir do composto 9. (Equação 4).²⁸



Equação 4

2. OBJETIVOS

Esta etapa do projeto teve como objetivo estudar:

- a) A hidrólise dos intermediários inseridos na matriz de carvão ativado, gerados na redução de SO₂ determinando os produtos e caracterizando os grupos residuais na matriz.
- b) Sua reação com moléculas orgânicas tal como tióis, caracterizando os produtos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

~~REATIVIDADE DE INTERMEDIARIOS INSERIDOS EM MATRIZ DE CARBONO. Reação com nucleófilos~~

~~Karen Mendes de Castro~~

RESUMO

1. INTRODUÇÃO

~~Para eliminar a poluição que causam os óxidos de enxofre¹ várias reações são usadas.² A redução a enxofre elementar é uma alternativa importante porque o produto é fácil de manipular e estocar, e tem um alto valor comercial.³⁻¹²~~

~~1. a) WILTOWSKI, T.; O'BRIEN, W.S. The reduction of sulfur dioxide with methane in the presence of a molybdenum catalyst. In: International Conference on Environment, Energy and Society, 1994, Schaumburg, Illinois. b) GRAEDEL, T.E.; ALLEMBY, B.R. Industrial Ecology. New Jersey, 1995.~~

~~2. AKHMEDOV, M.M.; IBRAGIMOV, A.A.; KASUMOVA, N.M. Russian Journal of Applied Chemistry, v. 69, p. 999-1001, 1996.~~

~~3. KOHL, A.L.; NIELSEN, R. Sulfur Dioxide Removal. In: Gas Purification. Houston/Texas, 5th ed., Gulf Publishing Company, Book Division, 1997. chapter 7.~~

~~4. PAIK, S. C.; KIM, H.; CHUNG, J. S. Catalysis Today, v. 38, p. 193-198, 1997.~~

~~5. a) LEPSOE, R. Ind. Eng. Chem., v. 32, p. 910-918, 1940. b) LIU, W.; SAROFIM, A. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Appl. Catal. B., v. 4, 1994. c) MA, J.; FANG, M.; LAU, N. T. J. Catal., v. 158, p. 271-278, 1996.~~

~~6. WILTOWSKI, T. S.; SANGSTER, K.; O'BRIEN, W. S. J. Chem. Tech. Biotech., v. 67, p. 204-212, 1996.~~

~~7. MACÁK, J.; PICK, P. Erdöl und Kohle Erdgas-Petrochemie, v. 26, p. 345-350, 1975.~~

~~8. BLACKWOOD, J.D.; MCCARTHY, D.J. Proc. Austral. Inst. Min. Metall, v. 249, p. 25-31, 1974.~~

~~9. ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K. Carbon, v. 14, p. 84-86, 1976.~~

~~10. BLOMSTER, K.; TASKINNEN, P.; MYYRI J. Trans. Inst. Min. Metall. Section C, v. 86, p. C142-C152, 1977.~~

~~11. RATCLIFFE, C.T.; PAP, G. Fuel, v. 59, p. 237-243, 1980.~~

~~12. PANAGIOTIDIS, T. Sci & Tech., v. 41, n. 6, p. 239-246, 1988.~~

~~O aquecimento de diferentes tipos de carbonos na presença de enxofre, ácido sulfídrico, sulfeto de carbono ou dióxido de enxofre, forma complexos superficiais C-S¹³⁻¹⁶ que mudam a reatividade do carbono.¹²~~

~~Várias propostas mecanísticas tem postulado a formação de complexos superficiais no carbono que poderiam atuar como intermediários, mas sem qualquer evidencia experimental.^{9,11,12,17}~~

~~9. ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K. Carbon, v. 14, p. 84-86, 1976.~~

~~11. RATCLIFFE, C.T.; PAP, G. Fuel, v. 59, p. 237-243, 1980.~~

~~12. PANAGIOTIDIS, T. Sci & Tech., v. 41, n. 6, p. 239-246, 1988.~~

~~13. HUMERES, E.; MOREIRA, R.F.P.M.; CASTRO, S.C. J. Braz. Chem. Soc, v. 5, p. 69-76, 1994.~~

~~14. CHANG, C.H. Carbon, v. 19, p. 175-186, 1981.~~

~~15. PANAGIOTIDIS, T.; RICHTER, E.; JUNTGEN, H. Carbon, v. 26, p. 89-95, 1988.~~

~~16. BLAYDEN, H.E.; PATRICK, J.W. Carbon, v. 5, p. 533-544, 1971.~~

~~17. MACÁK, J.; PICK, P. Erdol und Kohle Erdgas-Petrochemie, v. 26, p. 345-350, 1975.~~

~~Propostas mecanísticas da redução de SO₂ por carbonos tem sido dificultadas por falta de técnicas experimentais eficientes que permitam medidas quantitativas da reatividade e da distribuição dos produtos.^{5a,18}~~

~~5. a) LEPSOE, R. Ind. Eng. Chem., v. 32, p. 910-918, 1940.~~

~~18. a) SILLER, C.W. Ind. Eng. Chem., v. 40, p. 1227-1233, 1948. b) KELLOG, H.H. Metal. Transactions, v. 2, p. 2161-2169, 1970. c) OWEN, A.J.; SYKES, K.W.; THOMAS, D.J.D. Trans. Faraday Soc., v. 47, p. 419-428, 1951.~~

~~Estudos realizados por nosso grupo da reação C + SO₂ com diferentes carbonos (grafite, carvão vegetal, coques) em condições cinéticas estritas (cinética controlada quimicamente, estado estacionário, reator diferencial) mostrou que a reatividade aumenta com a diminuição da cristalinidade e os produtos primários são CO₂ e enxofre.¹⁹, enquanto que CO, COS e CS₂~~

~~são produtos finais formados por reações consecutivas secundárias. A redução de SO₂ sobre carvão ativado foi ca. 10⁵ vezes mais rápida que o grafite.²⁰ A superfície oxidada do carvão ativado pode ser determinante desta reatividade.²¹~~

~~Foi observado que durante o pré-estado estacionário, o conteúdo de enxofre no carbono aumentou até atingir um platô quando a reação atingiu a condição de estado estacionário. Este enxofre estava unido quimicamente à matriz de carbono e representa intermediários reativos estáveis da redução de SO₂ (Esquema 1).~~

~~Esquema 1- Mecanismo da reação primária~~

~~Os espectros XPS do carbono residual, C(S), mostraram duas formas de enxofre unido ao carbono: enxofre não-oxidado (em forma de sulfeto e/ou dissulfeto) e enxofre oxidado (sulfonas, sulfóxidos, sultenos, sultinas?). Os intermediários de enxofre C(S) reagiram com SO₂ à mesma velocidade que o carbono ativado puro, e com CO₂ para produzir SO₂ pela reação inversa.²⁰~~

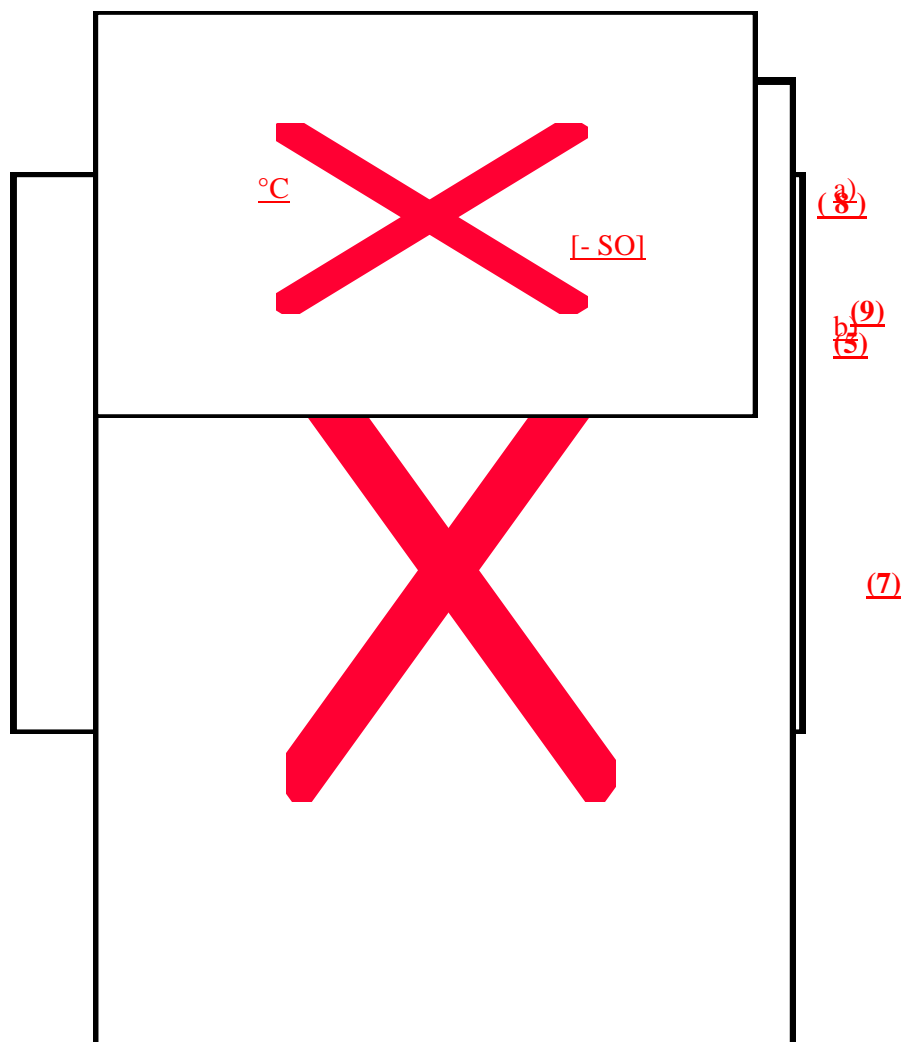
~~Existe atualmente um enorme interesse em modificar formas alotrópicas do carbono, em especial fullerenos, inserindo moléculas orgânicas na matriz de carbono, com a finalidade de modificar suas propriedades elétricas e físicas (diodos, sensores moleculares).²² Os resultados com carvão ativado abrem a possibilidade de estudar a reatividade dos intermediários inseridos na matriz de carbono para caracterizar sua estrutura e inserir fragmentos orgânicos.~~

~~19. HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M.G.B. Carbon, v. 40, p. 751-760, 2002.~~

~~20. HUMERES, E.; PERUCH, M.G.B.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHREINER, W. J. Phys. Org. Chem.v. 16, p. 824-830, 2003.~~

~~21. a) RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Introduction to Carbon Technologies. Editors H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997. chapter 2. b) BOEHM, H.P. Carbon, v. 32, p. 759-769, 1994.~~

~~22. ASHKENASY, G.; CAHEN D.; COHEN, R.; SHANZER, A.; VILAN, A. Acc. Chem. Res. v. 35, 121-128, 2002.~~



2. OBJETIVOS

~~Este trabalho tem como objetivo estudar a hidrólise dos intermediários inseridos na matriz de carvão ativado, gerados na redução de SO₂ determinando a distribuição de produtos e caracterizando os grupos residuais na matriz; e sua reação com moléculas orgânicas (tióis, aminas, haletos) de cadeias funcionalizadas pela reação com os intermediários inseridos na matriz de carbono e medindo as propriedades superficiais dos carbonos modificados pôr inserção com respeito à tensão superficial, medidas de ângulo de contato e área superficial específica.~~

Os espectros XPS ~~foram~~serão obtidos no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná os espectros de ¹³C NMR, no University College London (ULIRS Solid State NMR Service).

3.1 Metodologia

3.1.1 Carvão ativado

Duas amostras de carvão ativado foram utilizadas neste trabalho que chamaremos de carvão ativado 1 ou C_{at}1 e carvão ativado 2 ou C_{at}2.

O carvão ativado, produto da reação com SO₂, que chamaremos de carbono modificado ou C_{atS}, ~~foi~~será obtido segundo métodos ~~já~~já descritos^{19,20} e caracterizado por análise elementar ~~e~~; superfície específica;³⁰³

~~e espectros XPS e ¹³C NMR em estado sólido. O carvão ativado será desmineralizado com HCl e HF.²⁴~~

O carvão ativado 1 havia sido preparado previamente sendo primeiramente desmineralizado³¹ e o carbono modificado 1, C_{atS}1, era o produto ~~de uma~~de uma reação com SO₂ a 700 °C (p_{SO2} 0,20 atm, vazão total 95 NmL/min), e possuía 2,39% de cinzas e 21,6% de enxofre total.

3.1.2 Hidrólise alcalina do carbono modificado 1

~~A preparação da~~ amostra de carvão ~~consistia em~~ foi ~~secar~~ na estufa por 1 hora a 110 °C ~~uma certa quantidade de amostra, resfriada~~ no dessecador e em seguida pesada (0,5g). A amostra ~~foi~~ colocada para refluxada com uma solução de 200 mL de NaOH 1M ~~pôr um período de 24 horas.~~

~~Após a reação o~~ sólido ~~produto da reação após sair do refluxo era~~ filtrado, e lavado sucessivamente ~~exaustivamente~~ com água destilada para completa eliminação do NaOH e colocado para secar na pistola Abderhalden a 56 °C, pôr 72 horas ~~usando acetona como solvente~~ pôr 72 horas.

3.1.23.1.3 Preparação do dodecano 1-tiolato de sódio, CH₃(CH₂)₁₀CH₂SNa

~~tiolate~~ Num balão de fundo redondo de 150 mL foram adicionados, 60 mL de benzeno seco (~~seco com pequenos pedaços de sódio metálico por aproximadamente 48 horas~~), 2,1 g (91 mmoles) de sódio metálico (~~mol~~) e 9,9 g (49 mmoles) de 1-dodecano-1-tiol (~~PM~~ 202,3 g/mol). ~~a~~ A mistura foi deixada sob refluxo durante 3 horas, protegendo o balão da luz e da umidade, com papel alumínio e cachimbo com cloreto de cálcio.

Após a reação, o benzeno foi eliminado à vácuo ~~num~~ em rota-vapor ~~da~~ mistura, deixando uma mistura de 1-dodecano 1-tiolato de sódio e resíduos de sódio metálico, ~~onde o~~ resíduo de sódio metálico foi eliminado manualmente e o tiolato restante foi seco na pistola de Abderhalden à 56 °C por 3 horas, ~~e após a secagem o mesmo foi colocado~~ guardado no dessecador.

3.1.33.1.4 Reação ~~COM TIOLATO DE SÓDIO~~ do carbono modificado 1 com dodecano 1-tiolato de sódio

Primeiramente ~~secou-se o~~ dimetilsufóxido (DMSO), ~~usando técnica de~~ por destilação com banho de glicerina, e ~~coletou-se 50 mL de~~ dimetilsufóxido seco.

A amostra de carvão ~~a ser utilizada nesta reação~~ foi seca na pistola a 56 °C, usando acetona como solvente por 24 horas, deixando ~~sendo~~ resfriada no dessecador.

Formatados: Marcadores e numeração

Formatados: Marcadores e numeração

~~Foram adicionados n~~Num balão de fundo redondo contendo 24 mL de DMSO seco ~~(por destilação), foram adicionados 324,0 mg do tiolato e 254,0 mg de carbono modificado. A mistura foi deixada sob refluxo por 24 horas. Mantendo o ambiente seco com óxido de cálcio. O produto obtido(carvão) foi lavado com etanol afim de eliminar o excesso de tiolato de sódio . No entanto como o carvão ainda apresentava resíduos cristais de tiolato aderidos à superfície, após alguns testes da solubilidade do tiolato com alguns solventes, e mesmo foi disperso com etanol colocado em álcool etílico sobe agitação durante 24 horas à temperatura ambiente, obtendo-se assim a completa eliminação do tiolato de sódio. O produto foi filtrado, lavado com água destilada para eliminação de impurezas e seco emna pistola de secagem sob vácuo (100 mmHg) à 568°C durante 24 h.~~

3.1.5 Desmineralização do carvão ativado 2

As amostras de carvão ativado vegetal foram desmineralizadas segundo método descrito na literatura.³² A desmineralização é um tratamento por ácidos que remove a matéria mineral do carvão, ou seja, compostos inorgânicos como silicatos e metais (Fe, Na, K, Mg) que possuem alguma atividade catalítica. A desmineralização do carvão além de reduzir o teor da matéria mineral, pode modificar a estrutura química e porosa dos carvões. A comparação entre o volume dos poros do carvão não tratado e do desmineralizado, mostra que a microporosidade aumenta depois do tratamento ácido, provavelmente devido à abertura dos poros, os quais estavam bloqueados pela matéria mineral.³³

A 40 g de carvão foram adicionados 127 mL de HCl 6 N, a 60 °C, sob agitação que foi mantida pôr 1 hora. O carvão foi filtrado e adicionaram-se 174 mL de HF 20 N sob agitação, em um béquer de polietileno, a 60 °C, pôr 1 hora. A amostra de carvão foi novamente filtrada e em seguida lavada sucessiva vezes com água destilada quente até a eliminação total de HCl, segundo teste negativo com nitrato de prata. Em seguida o carvão foi colocado na estufa a 110 °C para secagem.

3.1.6 Análise do teor de cinzas do carvão ativado 2.

Primeiramente calcinou-se o cadinho de porcelana na mufla, Modelo Quimis, pré-aquecida a 200 °C, aumentando gradativamente a temperatura até 800 °C deixando resfriar o cadinho no dessecador para logo efetuar a sua pesagem (peso 1). A amostra de carvão foi seca na estufa a 110 °C pôr 24 horas e resfriada no dessecador. Foi pesada 1 grama do carvão seco no cadinho de porcelana calcinado e tarado. Colocou-se o cadinho com a amostra na mufla previamente aquecida a 200°C e a temperatura foi aumentada gradativamente até 800 °C. Deixou-se o orifício de entrada de ar aberto e de vez em quando se abria a porta da mufla para circular ar e garantir a queima total do carvão. Periodicamente revolvia-se a amostra com cuidado para não perder massa da mesma. Depois de aproximadamente 2 horas, retirou-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar no dessecador para logo pesar (peso2). A diferença dos pesos 1 e 2 em porcentagem resultou no valor do teor de cinzas do carvão utilizado de 0,29%.

3.1.7 Preparação de carvão ativado modificado 2.

O sistema de reação utilizado aparece na Figura 1. Uma quantidade de carvão (0,29% de cinzas) foi secada na estufa pôr 12 horas a 110°C, resfriada no dessecador e em seguida pesada (balança digital Gehaka BG 1000). A amostra foi colocada no centro do reator a fim de se obter uma temperatura uniforme e constante. Após completa montagem do sistema, a amostra submeteu-se a um pré-tratamento onde o fluxo de nitrogênio foi ajustado em 80 ml/min e controlado pôr um controlador de fluxo mássico (Matheson), pôr 3 horas a 700 °C. Este pré-tratamento tinha pôr finalidade eliminar a umidade da amostra e possíveis contaminantes da linha de reação que pudessem comprometer a leitura dos resultados. Após o pré-tratamento a temperatura foi ajustada a 630 °C e o fluxo total de SO₂ (20% em N₂) foi controlado em 95 mL/min.

O gás reagente passava através de um misturador e em seguida ao longo do leito de carvão dentro do reator localizado no interior do forno.

Os produtos gasosos da reação após saírem do reator não foram analisados pôr cromatografia gasosa.

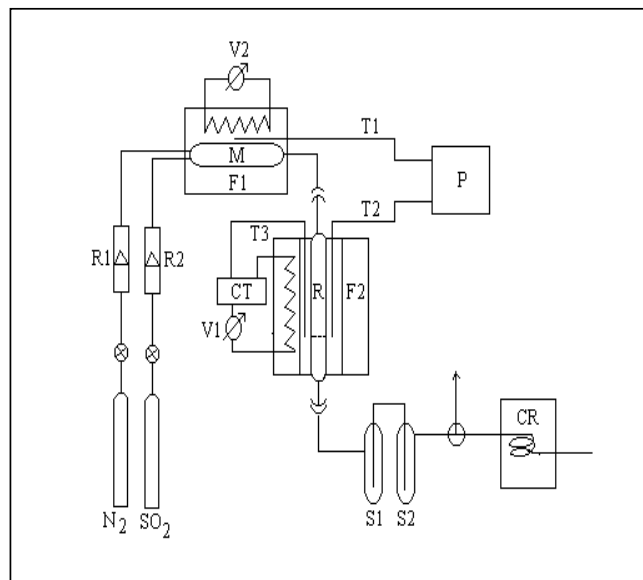


Figura 1: Sistema
V, variômetro;
T, temperatura; S1

3.1.8 Reação de

Primeiramente
destilação usando
Abdenhalden por
resfriar no dessecador
Num balão
adicionados 0,8g
deixada sob refluxo
de cloreto de cálcio
tiolato de sódio

pistola Abdenhalden de secagem sob vácuo (100 mmHg, 56°C, 42 h).

Após esta secagem a amostra foi colocada para refluxar com CS₂ pôr 6 horas para dissolver o enxofre residual que a amostra possa conter. O produto foi filtrado e seco na pistola de secagem sob vácuo (100 mmHg, 56°C, 4 h).

desturador,
desturador de
desturador de

desturador de

desturador de
desturador de
desturador de

desturador de
desturador de
desturador de
desturador de

3.2 Caracterização das amostras

Os carbonos utilizados neste trabalho foram caracterizados através de espectrometria fotoeletrônica de raio-X* (XPS), teor de enxofre (LECO) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR). -

3.2.1 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A determinação das diferentes formas de enxofre na matriz de carbono foi realizada através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS ou ESCA) em um aparelho VG Microtech/Multilab ESCA 2000, que utilizava raios-X de magnésio e vácuo em torno de 10^{-10} . Esta é uma técnica útil no estudo de moléculas ou átomos no estado sólido. Fundamenta-se no bombardeio da amostra com fótons monoenergéticos que medem a distribuição de energia dos elétrons ejetados (fotoelétrons). Cada elemento tem um conjunto característico de picos devido aos diferentes níveis eletrônicos. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente. Esta técnica oferece a vantagem de determinar o conteúdo de enxofre e seu estado eletrônico na superfície de sólidos em geral.¹³ Esta análise foi realizada no Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

3.2.2 Análise do teor de enxofre (LECO)

A determinação do conteúdo de enxofre nos sólidos foi realizada num analisador de enxofre LECO–SC132. A técnica consiste na queima da amostra num forno tubular a 1500 °C sob fluxo de oxigênio. O enxofre é convertido em SO₂ e oxidado para SO₃. Essas espécies são quantificadas por um sensor de infravermelho. As análises foram realizadas no Laboratório de Físico-Química Orgânica, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência de cerca de 4 a 900 MHz. Núcleos dos átomos, em vez de elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção. Adicionalmente, para se fazer com que os núcleos desenvolvam os estados de energia necessários para que a absorção aconteça, é necessário colocar o analito em um campo magnético intenso.

3.2.2 Análise do teor de enxofre (LECO)

A determinação do conteúdo de enxofre nos sólidos foi realizada num analisador de enxofre LECO – SC132. Na qual a técnica consiste na queima da amostra num forno tubular à 1500 °C sob fluxo de oxigênio, e o enxofre é convertido em SO₂ e oxidado para SO₃ e SO₄ e essas espécies são quantificadas por um sensor de infravermelho. As análises foram realizadas no Laboratório de Físico-Química Orgânica, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A determinação das diferentes formas de enxofre na matriz de carbono foi realizada através de uma espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS ou ESCA) em um aparelho VG Microtech/Multilab ESCA 2000, que utilizava raio-X de magnésio e vácuo em torno de 10⁻¹⁰. Esta é uma técnica útil no estudo de moléculas ou átomos no estado sólido. Fundamenta-se no bombardeio da amostra com fótons monoenergéticos que medem a distribuição de energia dos elétrons ejetados (fotoelétrons). Cada elemento tem um conjunto característico de picos devido aos diferentes níveis eletrônicos. Todos os espectros foram tomados obtidos à temperatura ambiente. Esta técnica oferece a vantagem de determinar o conteúdo de enxofre e seu estado eletrônico – especificação na superfície de carvões sólidos em de um modo geral.¹³ Esta análise foi realizada no Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização do C_{at}

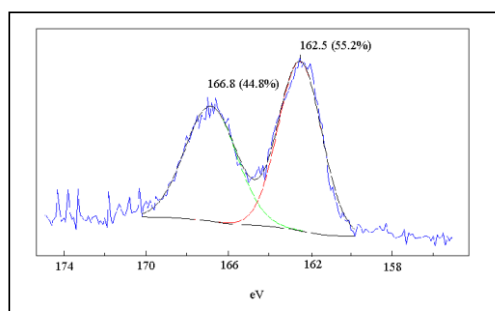
~~produz o ácido sulfínico^{26b} que pode ser convertido no cloreto e esterificado ou esterificado diretamente com dialquilecupratos de lítio. Os cloretos reagem facilmente com aminas e fenóis.^{26c} A caracterização pode ser realizada pelos espectros FTIR, XPS e ¹³C-NMR em estado sólido,~~

~~realizados em La Coruña e Florianópolis.~~

4.1 Hidrólise básica do carbono modificado 1

Após a reação de hidrólise básica a amostra apresentou $20,57 \pm 0,31$ % de enxofre ($6,41 \times 10^{-3}$ mol/g).

O espectro XPS da amostra inicial após a reação com SO₂ em condições similares aparece na Figura 23. O sinal do enxofre não oxidado (162,5 eV) corresponde a 55,2% do enxofre total incorporado, enquanto que o enxofre oxidado (166,8 eV) tem um peso de



~~44,8%. (NOTAR QUE A ESCALA NA FIGURA APRESENTA VALORES DE eV DECRECENTES PARA A DIREI~~

Figura 2: Espectro XPS na região S_{2p} da amostra de carbono modificado 1 após a reação com SO₂. Amostra 2 g; temperatura da reação 630 °C; fluxo volumétrico total, 95.0 mL min; P_{SO₂} 0.20 atm.

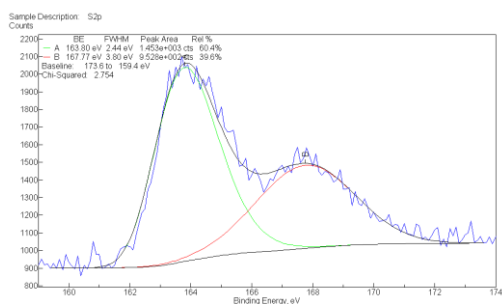
Os resultados da análise por XPS das amostras de carbono modificado 1 que foram submetidas à reação com hidróxido de sódio aparecem na Figura 3 (a diferença entre a Figura 2 e 3 está na eV que é crescente para a direita) e Tabela I.

Tabela 1: Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado 1 após hidrólise básica.^a

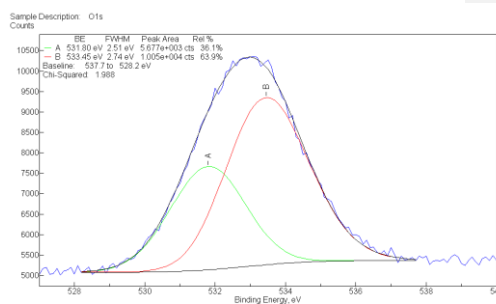
Elemento	Posição, eV (%)
S _{2p1/2 2p3/2}	163.80 (60,4%); 167.77 (39,6%)
C _{1s}	284.57 (75,5%); 285.98 (13,0%); 287.02 (7,0%); 288.55 (4,5%)
O _{1s}	531.80 (36,1%); 533.45 (63,9%)
Na _{1s}	1072 (100%)

^a Entre parêntese peso do componente.

a)



b)



c)

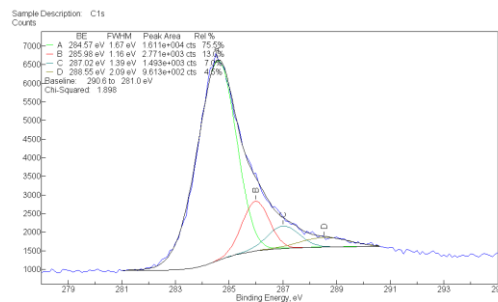


Figura 3: Espectros XPS do carbono modificado 1 após reação com hidróxido de sódio; a) região S_{2p}; b) região C_{1s}; c) região O_{1s}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; P_{SO₂} 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95 NmL/min.

Os espectros do carbono modificado após a reação com hidróxido de sódio apresentaram duas bandas S_{2p}. Uma de menor energia, a 163,80 eV, associada ao enxofre não oxidado com um peso de 60,4% e outra de maior energia, a 167,77 eV correspondente ao enxofre oxidado com peso de 39,6%.

O pico característico das ligações de oxigênio pode ser considerado resultante de duas bandas; a primeira 531,80 eV e a segunda, de maior energia, a 533,45 eV, que pode ser relacionado com ligações de, grupos hidróxidos ou sulfóxidos respectivamente.

O espectro XPS na região C_{1s} mostrou que está constituído de várias formas de carbono: carbono orgânico, com pico em 284,57 eV; carbono unido ao enxofre, em torno de 285,98 eV; carbono cetônico ou aldeídico e carbono carboxílico com picos característicos em torno de 287,02 e 288,55 eV respectivamente.

4.2 Tiólise do carbono modificado 1

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com o tiolato de sódio foi de 23,03 ± 0,32 % (7,18 x 10⁻³ mol/g).

Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) das amostras de carbono modificado 1 que foram submetidas à reação com tiolato de sódio, aparecem na Tabela II e Figura 4.

Tabela 2: Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado 1 após tiólise.^a

Elemento	Posição, eV (%)
S _{2p1/2 2p3/2}	163.82 (66,0%); 167.00 (34,0%)
C _{1s}	284.56 (64,1%); 285.94 (22,4%); 287.29 (7,3%); 289.14 (6,2%)
O _{1s}	532.13 (33,3%); 533.71 (66,7%)
Na _{1s}	1072 (100%)

^a Entre parêntese peso do componente.

Os espectros da amostra da reação de carbono modificado 1 com tiolato de sódio apresentaram duas bandas S_{2p}. A de menor energia, a 163,82 eV, segundo estudos anteriores³⁴, está associada ao enxofre não oxidado. A banda S_{2p} de maior energia, a 167,00 eV corresponde a enxofre oxidado. Na amostra de carbono modificado 1 que reagiu com tiolato de sódio observamos que o enxofre não-oxidado aumentou em comparação com o enxofre oxidado. O

conteúdo de enxofre aumentou de 21,6% para 23,3% indicando que o tiolato reagiu com o enxofre inserido na matriz de carbono.

Para a amostra tratada com tiolato, a energia correspondente ao oxigênio apresentou uma banda a 532,13 eV e outra de maior energia a 533,71 eV.

O espectro XPS na região C_{1s} do carbono modificado, apresentou 4 picos, o de maior energia igual a 284,56 eV corresponde ao carbono orgânico; outro a 285,94 eV pode ser resultante da ligação carbono-enxofre (C-S); o terceiro pico em 287,29 eV pode ser carbono cetônico ou aldeídico e o último pico, pode ser carbono carboxílico em torno de 289,14 eV.

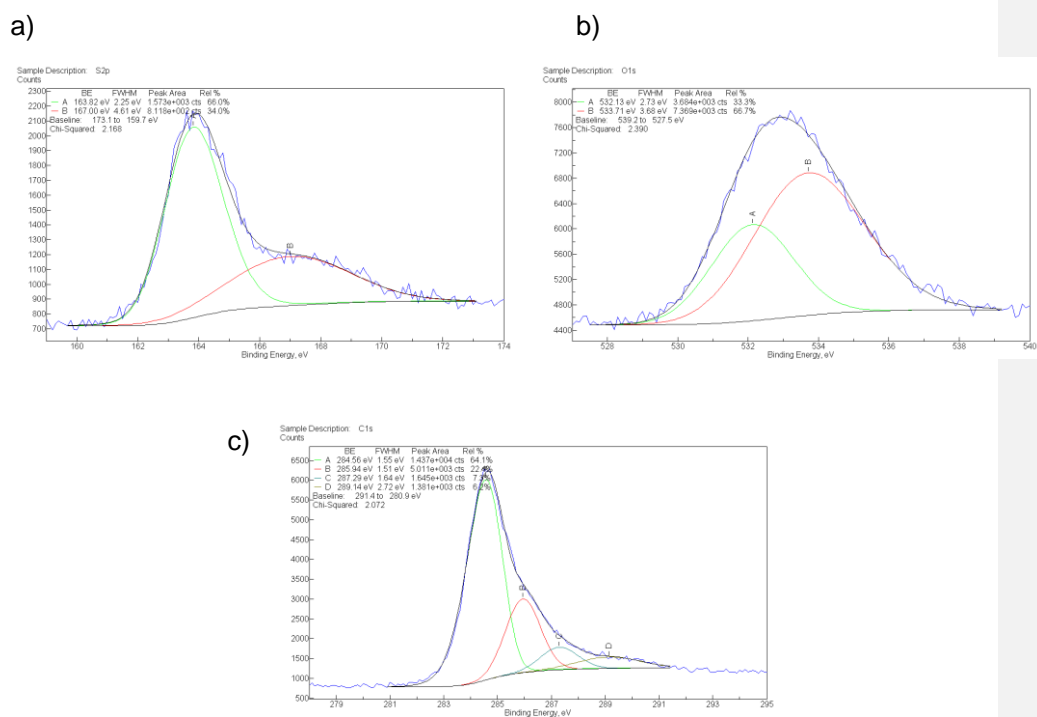


Figura 4: Espectros XPS do carbono modificado 1 após reação com tiolato de sódio. a) região S_{2p} ; b) região O_{1s} ; c) região C_{1s} . Condições de reação com SO_2 do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; P_{SO_2} 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95 NmL/min.

4.3 Preparação do Carbono modificado 2 (carvão + SO_2)

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com SO_2 foi de $12,6 \pm 2,6 \%$ (3,9 mmol/g).

Os resultados da análise de XPS das amostras de carbono modificado aparecem na Tabela III e Figura 5.

Figura 4. a) Espectros XPS na região S_{2p} do carbono modificado após reação com hidróxido de sódio. b) Espectros XPS na região O_{1s} do carbono modificado após reação com Hidróxido de sódio. c) Espectros XPS na região C_{1s} do carbono modificado após reação com Hidróxido de sódio. condições de reação do carvão original: temperatura da reação, 700°C ; pressão parcial inicial de SO_2 , 0,20 atm e fluxo volumétrico, 95 NmL/min.

Tabela I. Energias de ligação S_{2p} , O_{1s} , C_{1s} e Na_{1s} observadas no espectro XPS do carbono modificado.

Reação	Energia, eV
C modificado + Hidróxido de sódio	S_{2p} : 163.80 (60,4%)
	167.77 (39,6%)
	C_{1s} : 284.57 (75,5%)
	285.98 (13,0%)
	287.02 (7,0%)
	288.55 (4,5%)
	O_{1s} : 531.80 (36,1%)
	533.45 (63,9%)

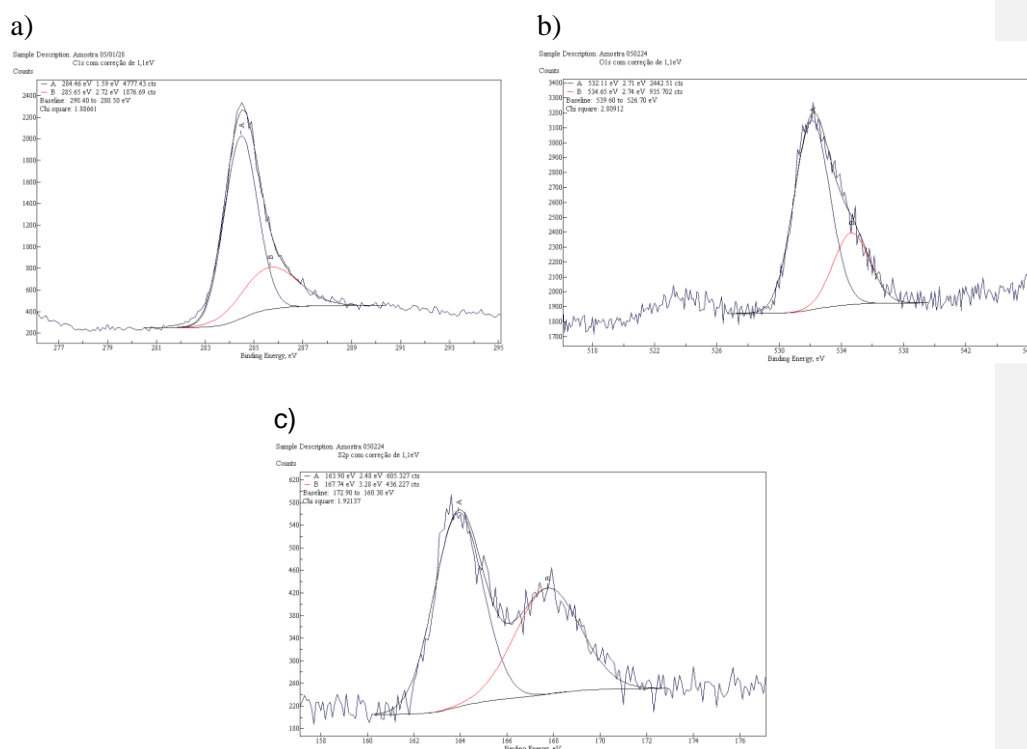
Tabela 1. Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado após hidrólise básica.

<u>Elemento</u>	<u>Posição, eV (%)</u>
<u>S_{2p1/2}</u>	<u>163.80 (60,4%); 167.77 (39,6%)</u>
<u>2p_{3/2}</u>	
<u>C_{1s}</u>	<u>284.57 (75,5%); 285.98 (13,0%); 287.02 (7,0%); 288.55 (4,5%)</u>
<u>O_{1s}</u>	<u>531.80 (36,1%); 533.45 (63,9%)</u>
<u>Na_{1s}</u>	<u>1072 (100%)</u>

<u>Reação</u>	<u>Energia, eV</u>
	<u>S_{2p}: 163.82 (66,0%)</u>
	<u>167.00 (34,0%)</u>
	<u>C_{4s}: 284.56 (64,1%)</u>
<u>Carbono modificado + Tioato de sódio</u>	<u>285.94 (22,4%)</u>
	<u>287.29 (7,3%)</u>
	<u>289.14 (6,2%)</u>
	<u>O_{4s}: 532.13 (33,3%)</u>
	<u>533.71 (66,7%)</u>

Tabela 2. Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado após tiólise.

Elemento	Posição, eV (%)
<u>S2p_{1/2}</u>	<u>163.82 (66,0%); 167.00 (34,0%)</u>
<u>2p_{3/2}</u>	
<u>C1s</u>	<u>284.56 (64,1%); 285.94 (22,4%); 87.29 (7,3%); 289.14 (6,2%)</u>
<u>O1s</u>	<u>532.13 (33,3%); 533.71 (66,7%)</u>



Na1s 1072 (100%)

Figura 5: Espectros XPS do carbono modificado 2 após reação com SO₂. a) região C_{1s}; b) região O_{1s}; c) região S_{2p}. Condições de reação: Amostra 2 g; temperatura 630 °C; fluxo volumétrico total, 95.0 mL/min⁻¹; P_{SO₂} 0.20 atm.

Tabela 3: Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado 2.^a

Elemento	antes da tiólise		depois da tiólise	
	at%	at%	at%	at%
S2p não-oxi	163.90 eV (58.13%)	5.47	163.95 eV (93.39%)	8.90

	oxi	167.74 eV (41.87%)	3.94	167.72 eV (6.61%)	0.63
			total		total
			9.41		9.53
C1s		284.46 eV (71.80%)		284.46 eV (71.80%)	
		285.65 eV (28.20%)		285.65 eV (28.20%)	
			total		total
			60.09		69.99
O1s		532.11 eV (72.30%)		532.05 eV (64.58%)	
		534.65 eV (27.70%)		534.38 eV (35.42%)	
			total		total
			30.51		20.48

^a Entre parêntese peso do componente.

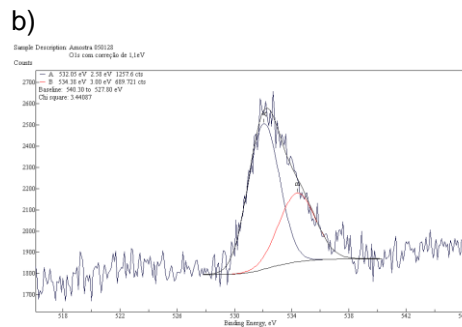
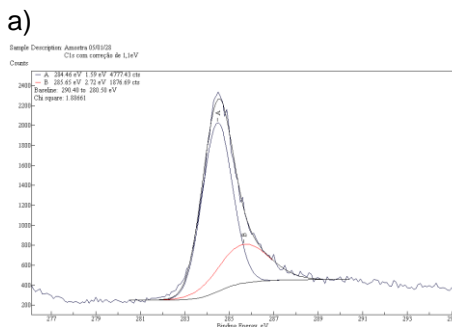
~~Os espectros da amostra das reações de carbono modificado com tiolato de sódio apresentaram duas bandas S_{2p}. A de menor energia, em torno de 163,82 eV, segundo estudos anteriores, está associada ao enxofre não oxidado orgânico. A banda S_{2p} de maior energia, em torno de 167,00 eV, corresponde a enxofre oxidado.~~

~~Para a amostra tratada com de tiolato, a energia correspondente ao oxigênio apresenta uma banda entre 530,6 e 532,13 eV e outra de maior energia entre 532,13 e 533,71 eV. Portanto, na amostra de carbono modificado que reagiu com tiolato de sódio observamos que o enxofre não oxidado aumentou/diminuiu em comparação com o enxofre oxidado a amostra inicial. O conteúdo de enxofre aumentou de 21,6% para 23,3% sugerindo a possibilidade do tiolato ter reagido com o enxofre inserido na matriz de carbono oxidado.~~

4.4 Tiólise do carbono modificado 2

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com o tiolato de sódio foi de $17,6 \pm 3,2$ % (5,48 mmol/g).

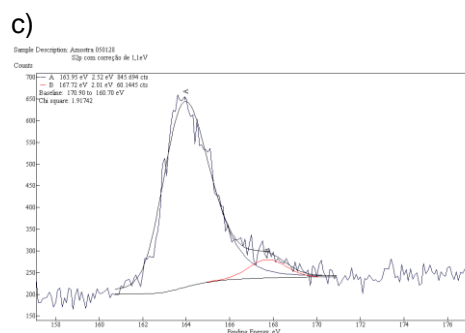
Os resultados da análise de XPS das amostras de carbono modificado



que foram submetidas à reação com tiolato de sódio, aparecem na Figura 6 e Tabela IV.

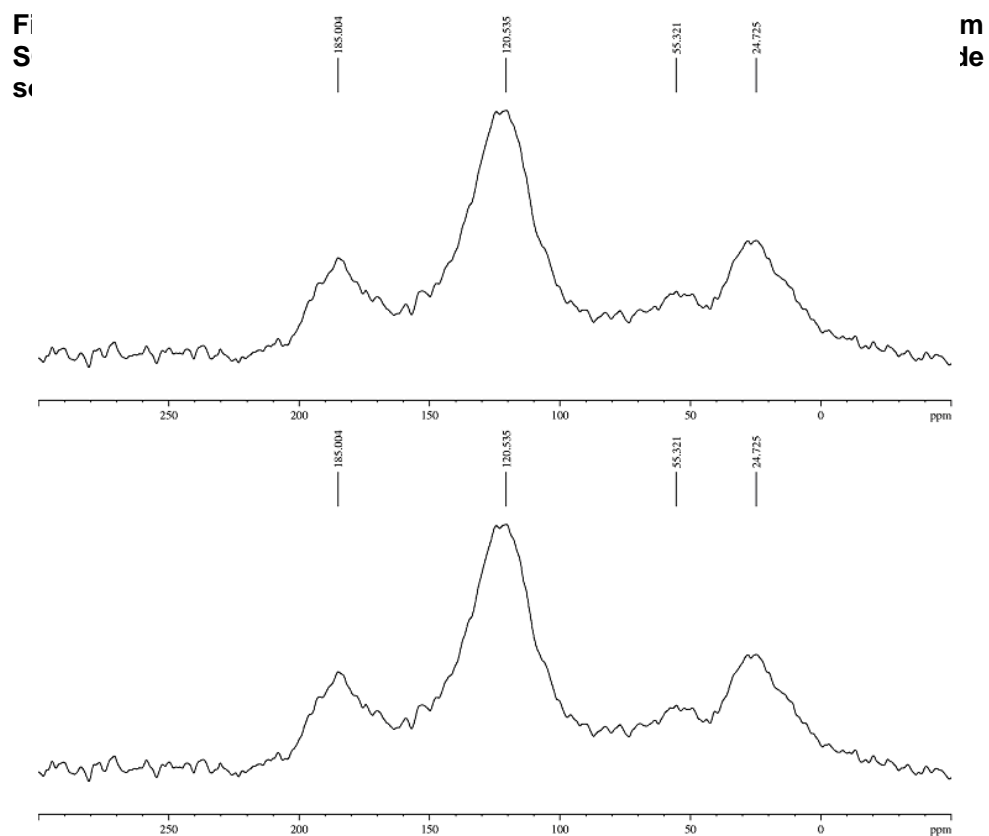
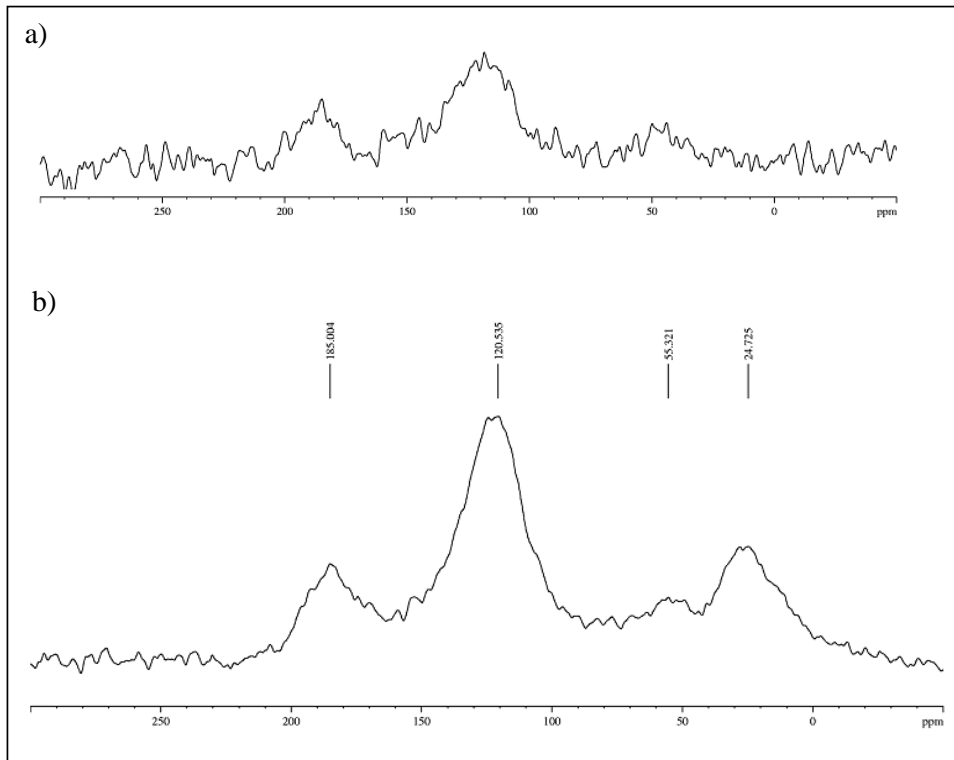
Figura 6: Espectros XPS do carbono modificado 2 após reação com tiolato de sódio. a) região C_{1s}; b) região O_{1s}; c) região S_{2p}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95NmL/min.

A porcentagem de enxofre (at S%) após a tiólise mantém-se quase constante, mas o S oxidado quase desaparece e aparece o S não-oxidado (tabela III). Os espectros do S_{2P} acompanham este processo, o espectro antes



da reação de tiólise apresenta pico característico que pode ser considerado resultante de duas bandas, a primeira de menor energia 163,90 eV (5,47%) e a segunda, de maior energia, a 167,74 eV (3,94%). Já após a reação de tiólise o espectro mostra duas bandas uma de 163,95 eV (8,90%) associada ao enxofre não oxidado e outra de maior energia, a 167,72 eV (0,63%) correspondente ao enxofre oxidado.

Na Figura 7 aparecem os espectros de ressonância magnética nuclear ^{13}C CPMAS em estado sólido do carvão ativado modificado 2 antes e depois da reação com dodecatriolato. A matriz de carbono aparece a ca. 120,5 ppm com bandas laterais a ± 65 ppm e o pico de dodecatriolato a 24,7 ppm.



F
S
S

m
je

5. DISCUSSÃO

9

A formação de ~~complexos intermediários~~ de enxofre pode ser acompanhada pela determinação da quantidade e a forma química do enxofre no sólido após reação com dióxido de enxofre.

É possível distinguir e quantificar as diferentes formas de enxofre no carvão usando espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS).

ESCLARECER AS CONCLUSÕES DAS REFERENCIAS

~~(SUONINEM, 1985; KELEMEN, 1992; REUCROFT, 1992; HITTLE, 1993; WILSON, 1997; MOULDER et al, 1993)~~

Este método foi empregado no estudo do Carvão ativado após a reação com SO_{22} -(carbono modificado).³⁵

O espectro XPS deste carbono modificado 1 foi comparado com aquele obtido após a reação com hidróxido de sódio e tiolato de sódio (Tabela IV).

Tabela 4: Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado 1.^a

	<u>Amostra inicial</u>	<u>Hidrolise básica</u>		<u>Tiolise</u>	
S total (LECO)	6.74 mmoles/g	6.41 mmoles/g		7.18 mmoles/g	
Elemento	eV (%)	eV (%)	at%	eV (%)	at%
S2p não-oxi	162.5 (55.2)	163.8 (60.4)	2.56	163.8 (66.0)	3.30
oxi	166.8 (44.8)	167.8 (39.6)	1.68	167.0 (34.0)	1.70
total			4.24		5.00
C1s		284	78.51		80.85
O1s		532	15.40		12.85
Na1s		1072	1.35		1.23
<u>Razão S</u>	<u>0,81</u>	<u>0,66</u>		<u>0,52</u>	
<u>oxi: não oxi</u>					

^a Entre parêntese peso do componente.

ESCLARECER AS CONCLUSÕES DAS REFERENCIAS

(SUONINEM, 1985; KELEMEN,1992; REUCROFT,1992; HITTLE, 1993; WILSON, 1997; MOULDER et al, 1993) Na Tabela IV mostram-se as concentrações dos diferentes elementos calculadas dos espectros XPS após as reações de hidrólise e tiólise, calculados em átomos %. Aparecem também as concentrações totais em mmoles/g calculadas do análise elementar da massa total pelo LECO.

Como pode observar-se na Tabela a hidrólise básica ocorreu com pequena perda de S (0,33 mmoles/g, LECO) reação que principalmente eliminou S oxidado com formação de centros negativos que foram neutralizados com íons Na⁺ (Na at 1,35%). A razão S oxidado: não-oxidado diminuiu de 0,81 para 0,66.

Os espectros XPS do carbono modificado após reação com NaOH apresentaram na região S_{2p} uma linha de menor energia (163,80 eV), atribuída ao enxofre orgânico (sulfeto, dissulfeto), e uma linha de maior energia (167,77 eV), atribuída ao enxofre oxidado S=O, que junto com o sinal O_{4s} de menor energia (531,80 eV), podemos atribuir formas como sulfatos que neste caso pode ser de sódio.²⁹

Observando as figuras 3 e 4 e as Tabelas I e II, o carbono modificado que reagiu com hidróxido de sódio, apresentou pouca diferença de energia S_{2p} quando comparada com amostra antes da reação de hidrólise, no entanto mostrou um energia S_{2p} um pouco maior do que o produto da reação entre o carbono modificado e o outro nucleófilo, o 1-dodecano tiolato de sódio (FIG. 4), e que indica que o NaOH reage pouco com o enxofre oxidado, no entanto reage mais do que o tiolato de sodio.

Tabela 3. Concentrações calculadas dos espectros XPS

<u>Amostra</u>	<u>PM</u>	<u>040817</u>	<u>040921</u>
		<u>Hidrolise básica</u>	<u>Tiolise</u>
<u>Elemento</u>		<u>Concentração</u>	<u>%</u>
<u>S2p1/2 2p3/2</u>	<u>32,07</u>	<u>4.237 (135,88)</u>	<u>5 (160,35)</u>
<u>C1s</u>	<u>12,01</u>	<u>78.514 (942,95)</u>	<u>80.854 (971,06)</u>
<u>N1s</u>	<u>14,01</u>		<u>0.06 (11,97)</u>
<u>O1s</u>	<u>16,00</u>	<u>15.403 (246,45)</u>	<u>12.853 (205,65)</u>
<u>Na1s</u>	<u>22,99</u>	<u>1.846 (42,44)</u>	<u>1.232 (28,32)</u>
<u>Peso total</u>		<u>1367,72</u>	<u>1377,35</u>

Valores entre parentese: concentração x PM = p

Na Tabela 3 mostram-se as concentrações dos diferentes elementos calculadas dos espectros XPS após as reações de hidrólise e tiólise, calculados em moles %. Os produtos % x peso molecular servem para transformar esses valores em moles/g para cada elemento.

Hidrólise básica:

A diferença de valores da concentração de S medida no LECO e por XPS é devido ao XPS quantificar a porcentagem atômica (at%) na superfície, enquanto que o LECO quantifica a composição atômica em volume. As razões são variadas: adsorção de átomos e/ou moléculas na superfície da amostra. Muitas vezes é energeticamente importante o rearranjo de átomos e/ou moléculas na superfície para minimizar a energia, mudando, portanto a composição. A oxidação e/ou a hidratação da amostra começa pela superfície, alterando a composição. Como pode observar-se na Tabela 4 a hidrólise básica ocorreu com pequena perda de S (0,33 mmoles/g, LECO) reação que principalmente eliminou S oxidado com formação de centros negativos que foram neutralizados com íons Na⁺ (Na 1,35 mmoles/g). A razão S oxidado: não-oxidado diminuiu de 0,81 para 0,66

— Tabela 4. Mudanças de concentrações nas reações de hidrólise e tiólise

Formatados: Marcadores e numeração

<u>Amostra</u>	<u>Amostra inicial</u>	<u>Hidrólise básica</u>	<u>Tiólise</u>
		<u>Concentração em</u>	<u>mmoles/g</u>
<u>Componente</u>			
<u>S total</u>	<u>6,74</u>	<u>6,41 (3,10)</u>	<u>7,18 (3,63)</u>
<u>S não oxidado, eV; %</u>	<u>162,5; 55,2</u>	<u>163,8; 60,4</u>	<u>163,8; 66,0</u>
<u>S oxidado, eV; %</u>	<u>166,8; 44,8</u>	<u>167,8; 39,6</u>	<u>167,0; 34,0</u>
<u>Razão S-oxi: não</u>	<u>0,81</u>	<u>0,66</u>	<u>0,52</u>
<u>Na</u>	<u>ND</u>	<u>(1,35)</u>	<u>(0,89)</u>

Valores entre parentese % calculados do espectro XPS

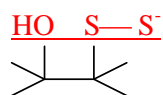
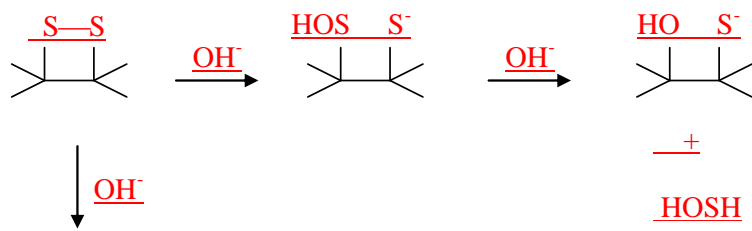
Explicar diferença de valores de concentração de S medida no LECO e por XPS

O espectro XPS do produto da reação do carbono modificado 1 com o hidróxido de sódio na região Na_{1s} , apresentou uma banda ~~entre 1072,8 e 1073,6 eV (Na 1,35 mmoles/g) que sugere pode ser decorrente da formação de um anions. Mostrando que ocorre~~ Um possível mecanismo da reação seria ~~um maataque substituição-nucleofílica onde da hidroxila atua como nucleófilo atacando no carbono do episulfeto ou dissulfeto e enxofre oxidado, quebrando a ligação SC-S, formando um grupo C-OH e um ânion sulfeto ou dissulfeto e enxofre não-oxidado e umcujo~~ contra-íon ~~seria que no caso o íon sóedio~~ (Esquema 62). Fazemos notar que neste caso o conteúdo de enxofre não muda, esta reação não mudaria a razão entre o enxofre oxidado e o enxofre não-oxidado, somente são formados ânions de enxofre não oxidado. O decréscimo da quantidade de enxofre oxidado pode ser consequência da hidrólise do intermediário 2 (2-óxido de 1,2-oxatieteno ou sultina) como mostra o Esquema 7.

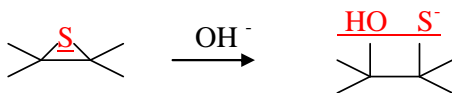
A tiólise aumentou um pouco o conteúdo de S e a reação ocorreu principalmente com aumento de S não oxidado e formação de centros negativos (Tabelas III e IV).

Foi observada na região S_{2p} do espectro XPS uma grande diminuição da intensidade na linha de maior energia (167,00 eV), (Figuras 4a e 6c) em relação a reação de hidrólise. Esta banda é atribuída ao enxofre na forma oxidada. Observa-se na Tabela IV a diminuição da razão entre o S oxidado e o S não-oxidado para 0,52 confirmando o aumento de enxofre através da reação com tiolato de sódio, mostrando que o tiolato reagiu aumentando o enxofre não oxidado. (Esquemas 8 e 9).

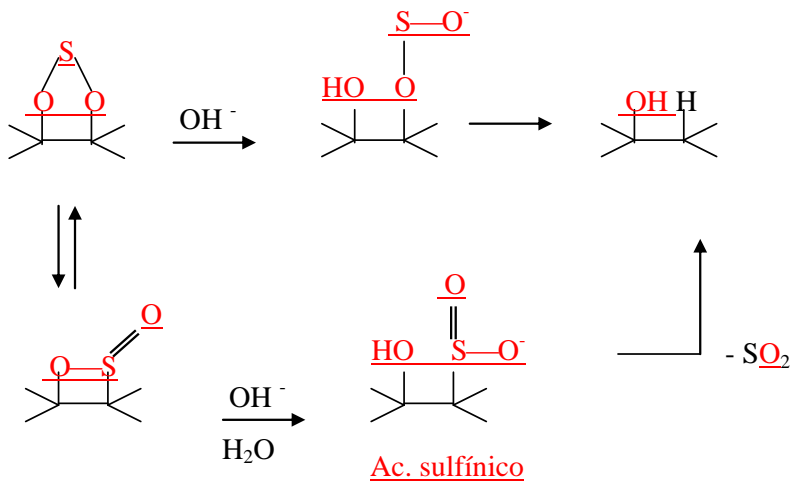
a)



b)



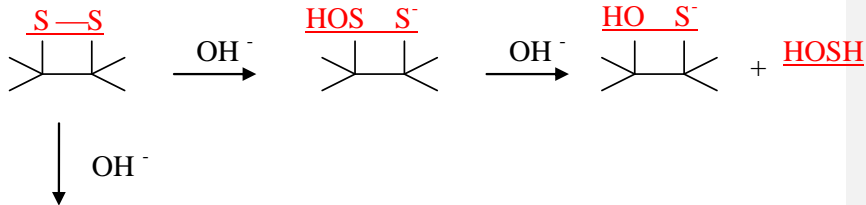
Esquema 6. Mecanismo da reação de NaOH com carbono modificado



Esquema 7. Mecanismo da reação de NaOH com carbono modificado. Reações do enxofre oxidado.

COLAR MECANISMO

Esquema 2. Mecanismo da reação de NaOH com carbono



modificado Mecanismo da reação do carbono modificado com NaOH. Reações do enxofre não oxidado

No caso do sólido impregnado com tiolato de sódio, f:

SIGNIFICADO DO ESPECTRO DO O_{1s} , %

e segundo a literatura, esta energia corresponde a energia média dos



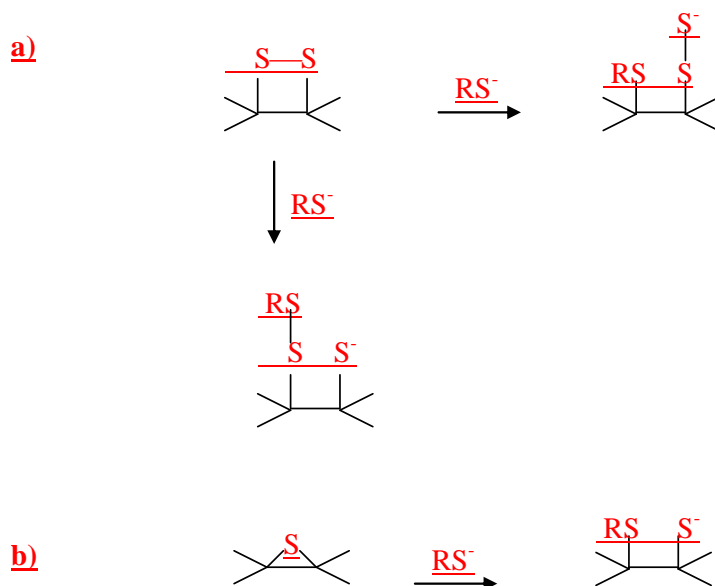
(sulfite ou SO_2). Outro fato que deve ser observado é que aparecem duas bandas de energia O_{1s} . Uma de menor energia, entre 530,55 e 532,13 eV (33,3%) e outra de maior energia, entre 532,13 e 533,71 eV (66,7%). Na adsorção de álcoois, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CH_3CN , SO_2 , H_2O e NH_3 , estas moléculas e as superfícies oxidadas não possuem ligações com pares de elétrons, mas sim ligações com pontes de hidrogênio. Pontes de hidrogênio tem uma forte energia de interação sobre carvões oxidados porque uma parte da superfície do carvão torna-se hidrofílica. Os sítios de adsorção do carvão aumentam com a superfície oxidada para moléculas pouco polares. (TAMON, 1996).

Os grupos oxigenados superficiais de carvões ativados comportam-se como ácidos ou bases e, juntamente com a extensão da área superficial, definem as características adsorptivas do carvão. Os grupos superficiais se decompõem sob aquecimento, liberando CO e CO_2 , dependendo da temperatura e do tipo de grupo. O caráter ácido-base dos carvões ativados é um fator importante que influencia na adsorção de SO_2 . Um aumento da basicidade leva a um aumento da adsorção de SO_2 e a um fortalecimento de sua ligação com a superfície.

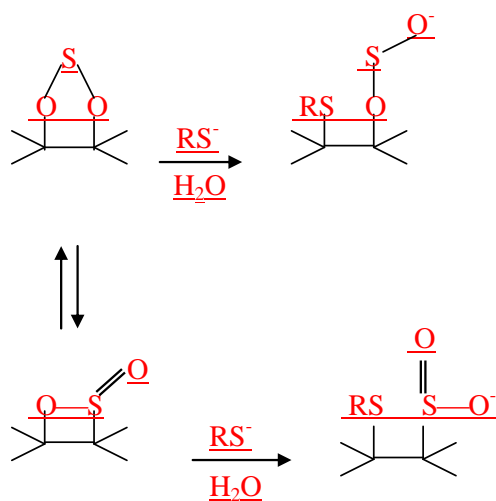
21. a) RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Editors H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997. chapter 2. b) BOEHM, H.P. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994. que é atribuída aos fosfatos e nitratos respectivamente.

Observa-se na FIGURA 4-a) a diminuição da linha de enxofre oxidado, confirmando a adição de enxofre através da reação com tiolato de sódio, mostrando que o tiolato reagiu com o enxofre não oxidado, mas isso não impede que ele tenha reagido com o enxofre oxidado. Os espectros XPS mostraram que o tiolato deslocou o enxofre, pois em comparação com os dados da amostra original tínhamos 21,6% de enxofre e agora após reação com o tiolato de sódio temos 23,3% de enxofre.

Os resultados sugerem que o enxofre é incorporado na matriz sólida através dos seguintes mecanismos:



Esquema 8. Mecanismo da reação do tiolato com carbono modificado. Reações do enxofre não oxidado



**Esquema 9. Mecanismo da reação do tiolato com carbono modificado.
Reações do enxofre oxidado.**

Porém, uma tiólise mais intensa como a realizada com o carbono modificado 2, mostrou um aumento de S

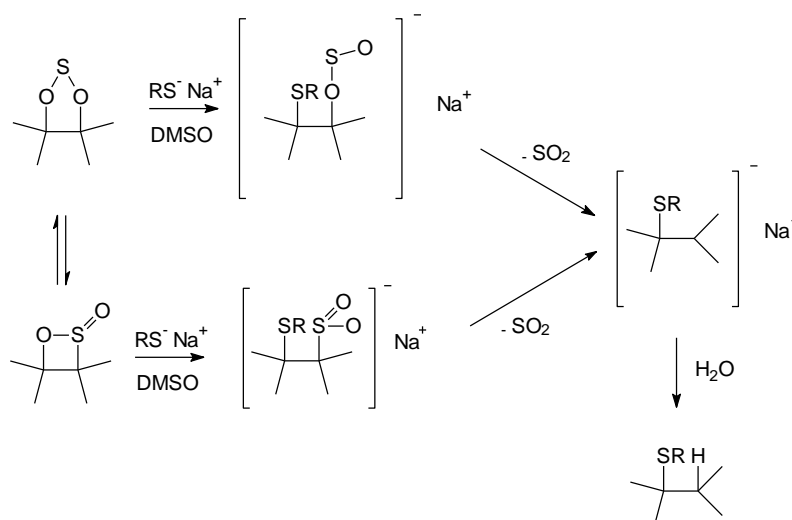
~~Esquema 5. Mecanismo da reação do tiolato com carbono modificado.~~

Reações do enxofre oxidado

muito pequeno com grande diminuição de S oxidado e expressivo aumento do S não-oxidado. Este resultado sugere que o mecanismo 7 prevalece mas com eliminação de enxofre possivelmente como SO₂.

O espectro NMR do ¹³C do carbono ativado 2 após reação com SO₂ mostrou um pico referente a matriz de carbono próximo a 120 ppm. Já após reação com tiolato de sódio o espectro do carbono modificado 2 mostrou, além do sinal carbono a 120.5 ppm com bandas laterais em ± 65 ppm, o pico do dodecatiolato claramente em 24.7 ppm. O aparecimento das bandas laterais está atribuída a grupos oxidados que estariam presentes no grupo sulfóxido, uma vez que estas bandas laterais são características de grafite oxidado.³⁶

Portanto, a reação principal é a eliminação do enxofre oxidado sobre o ataque do tiolato como sugerido no Esquema 10. Os intermediários **1** e **2** foram considerados pois provavelmente devem existir em equilíbrio onde a sultina **2** é favorecida. Apesar dos mecanismos radicalar e iônico terem sido propostos para esta reação, parece razoável neste caso, considerar que a reação ocorre com o deslocamento nucleofílico pelo tiolato no átomo de carbono-O para produzir ácido sulfínico, que após perder SO₂, resulta o produto observado.



Esquema 10. Reações dos intermediários de enxofre oxidado com tiolato.

~~6. O que indica que o tiolato pode atacar em duas posições, a primeira atacando o enxofre, quebrando a ligação S-O e a Segunda atacando o ...~~

CONCLUSÕES

- A hidrólise alcalina do carbono ativado modificado ocorreu principalmente com eliminação de S oxidado e formação de ânions superficiais.
- A tiólise do carbono ativado modificado aumentou a quantidade de S não oxidado, diminuindo a quantidade de S oxidado produzindo a inserção do dodecatiolato na matriz de carbono.
- Estes resultados fornecem evidências adicionais consistentes da natureza química dos intermediários postulados para a redução de SO₂ com carvão ativado e oferecem um novo método para modificar a matriz de carbono, e

Formatados: Marcadores e numeração

suas propriedades físicas e químicas, pela inserção de fragmentos orgânicos.

7. REFERÊNCIAS

1. a) WILTOWSKI, T.; O'BRIEN, W.S. The reduction of sulfur dioxide with methane in the presence of a molybdenum catalyst. In: International Conference on Environment, Energy and Society, 1994, Schaumburg, Illinois. b) GRAEDEL, T.E.; ALLEMBY, B.R. Industrial Ecology. New Jersey, 1995.
2. AKHMEDOV, M.M.; IBRAGIMOV, A.A.; KASUMOVA, N.M. Russian Journal of Applied Chemistry, v. 69, p. 999-1001, 1996.

3. KOHL, A.L.; NIELSEN, R. Sulfur Dioxide Removal. In: Gas Purification. Houston/Texas, 5th ed., Gulf Publishing Company, Book Division, 1997. chapter 7.
4. PAIK, S. C.; KIM, H.; CHUNG, J. S. Catalysis Today, v. 38, p. 193-198, 1997.
5. a) LEPSOE, R. Ind. Eng. Chem., v. 32, p. 910-918, 1940. b) LIU, W.; SAROFIM, A F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Appl. Catal. B., v. 4, 1994. c) MA, J.; FANG, M.; LAU, N. T. J. Catal., v. 158, p. 271-278, 1996.
6. WILTOWSKI, T. S.; SANGSTER, K.; O'BRIEN, W. S. J. Chem. Tech. Biotechnol., v. 67, p. 204-212, 1996.
7. MACÁK, J.; PICK, P. Erdöl und kohle Erdgas-Petrochemie, v. 26, p. 345-350, 1975.
8. BLACKWOOD, J.D.; McCARTHY, D.J. Proc. Austral. Inst. Min. Metall, v. 249, p. 25-31, 1974.
9. ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K. Carbon, v. 14, p. 84-86, 1976.
10. BLOMSTER, K.; TASKINNEN, P.; MYYRI J. Trans. Inst. Min. Metall. Section C, v. 86, p. C142-C152, 1977.
11. RATCLIFFE, C.T.; PAP, G. Fuel, v. 59, p. 237-243, 1980.
12. PANAGIOTIDIS, T. Sci & Tech., v. 41, n. 6, p. 239-246, 1988.
13. HUMERES, E.; MOREIRA, R.F.P.M.; CASTRO, S.C. J. Braz. Chem. Soc, v. 5, p. 69-76, 1994.
14. CHANG, C.H. Carbon, v. 19, p. 175-186, 1981.
15. PANAGIOTIDIS, T.; RICHTER, E.; JUNTGEN, H. Carbon, v. 26, p. 89-95, 1988.
16. BLAYDEN, H.E.; PATRICK, J.W. Carbon, v. 5, p. 533-544, 1971.
17. MACÁK, J.; PICK, P. Erdöl und kohle Erdgas-Petrochemie, v. 26, p. 345-350, 1975.
18. a) SILLER, C.W. Ind. Eng. Chem., v. 40, p. 1227-1233, 1948. b) KELLOG, H.H. Metal. Transactions, v. 2, p. 2161-2169, 1970. c) OWEN, A.J.; SYKES, K.W.; THOMAS, D.J.D. Trans. Faraday Soc., v. 47, p. 419-428, 1951.
19. HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M.G.B. Carbon, v. 40, p. 751-760, 2002.
20. a) Eduardo Humeres, Regina F. P.M. Moreira e Maria da Glória B. Peruch Green Chemistry Series n° 11, Química Verde en Latinoamérica, Editores Pietro Tundo y Rita Hoyos de Rossi, p.317 – 334, 2004.

- b) HUMERES, E.; PERUCH, M.G.B.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHREINER, W. J. Phys. Org. Chem.v. 16, p. 824-830, 2003.
21. a) RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: MARSH, H.; HEINTZ, E.A; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Introduction to Carbon Technologies. Editors H. Marsh, E.A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997. chapter 2. b) BOEHM, H.P. Carbon, v. 32, p. 759-769, 1994.
22. ASHKENASY, G.; CAHEN D.; COHEN, R.; SHANZER, A.; VILAN, A. Acc. Chem. Res. v. 35, 121-128, 2002.
23. LEE, Y.Y., 1995. "Local Air Pollution Problems in Korea", Pure & Applied Chemistry, 67, 1453-1456.
24. STEINER,; JÜNTGEN, H.; KNOUBLAUCH, K., 1975."Removal and Reduction of Sulfur Dioxides from Polluted Gas Streams". In: Pfeifer, J.B. Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes. Advances in Chemistry Series 139, American Chemical Society: Washington/DC.
25. WEN-DAR LIU, CHIH CHIN CHI, I-FENG PAI, NA-TAI WU, E WEN-SHENG CHUNG. J. Org. Chem. 2002, 67, 9267-9275
26. H. P. SCHUCHMANN AND C. VON SONNTAG, J. Photochem., 22, 55 (1983). The Chemistry of sulphones and sulphoxides, Saul Patai ed., John Wiley & Sons, New York, pp 881, 1988.
27. B. DOUGLASS, J. Org. Chem.,30 633,1965.
28. HOGVEEN, H.; ZWART, L. J. Am. Soc., v. 104, 4889-4895,1982.
29. VAN TILBORG, W. J. M.; PLOMP, R. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, v. 46, p.282, 1977
30. KARR, C.J. Analytical methods for coal and coal products. New York: Academic Press, 1, 1978.
31. BIMER, J. Fuel, v. 77, p. 519-525, 1998.
32. (MOREIRA,1994; JOSÉ, 1994; ALVAREZ-MERINO, 1997; BIMER, 1998)
33. (JOSÉ; KUHNEM, 1994; MENDES, 1995).
34. PERUCH, M.G.B., 2002. Mecanismo da redução de SO₂ utilizando carvão vegetal ativado e grafite, Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

35. [\(SUONINEM, 1985; KELEMEN,1992; REUCROFT,1992; HITTLE, 1993; WILSON, 1997; MOULDER et al, 1993\)](#)
36. HONTORIA, C. L., PEINADO, A.J.L., GONZALES, J.D.L., CERVANTES, M.L.R., ARANDA, R.M.M., Carbon, v. 33,nº11, p. 1585-1592, 1995.
37. [MOULDER, J.F, STICKLE, W.F, SOBOL,P.E, BOMBEN, K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, 2000.](#)