

KAREN MENDES DE CASTRO

**REATIVIDADE DE INTERMEDIÁRIOS INSERIDOS EM MATRIZ DE CARBONO.
REAÇÃO COM NUCLEÓFILOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Regina F.P.M.

Moreira

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Humeres

Florianópolis, fevereiro de 2008

**REATIVIDADE DE INTERMEDIÁRIOS INSERIDOS EM MATRIZ DE CARBONO.
REAÇÃO COM NUCLEÓFILOS**

KAREN MENDES DE CASTRO

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Profa. Dra. Regina F.P.M. Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Eduardo Humeres
Co-orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Regina F.P.M. Moreira

Prof. Dr. Eduardo Humeres

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof. Dr. Wido Schreiner

Florianópolis, fevereiro de 2008

Dedico este trabalho aos meus pais Maria e Osório, ao meu marido André e querida filha Mirela.

AGRADECIMENTOS

Em especial aos meus pais Maria e Osório, por todo carinho e dedicação na minha educação e formação.

Aos professores Humeres e Regina pelas orientações e apoio no transcorrer deste trabalho.

Ao meu marido André pelo incentivo e apoio.

Aos amigos do LEMA pelo companheirismo.

Ao funcionário Edevilson pela ajuda e importante apoio.

Aos amigos do CPGENQ em especial à Cristiane Martins e Cristiane Lopes pela eterna amizade.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários pela colaboração na elaboração deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Tem sido proposto que a redução de SO_2 em carbonos acontece através de intermediários reativos unidos a matriz de carbono, no qual 2-óxido de 1,2-oxatieteno (ou sultina), e 1,3,2-dioxatiolano são decompostos formando epissulfeto e CO_2 . A reatividade desses intermediários foi estudada neste trabalho através de várias reações, usando espectros XPS e NMR para postular seus mecanismos. A reação de grafite + SO_2 a $630\text{ }^\circ\text{C}$ mostrou a formação dos mesmos intermediários que no carvão ativado. Quando o carvão ativado modificado obtido a $630\text{ }^\circ\text{C}$ foi aquecido a $900\text{ }^\circ\text{C}$, observou-se mudança no espectro XPS como resultado da reação de decomposição dos intermediários oxidados com transferência de S, produzindo o epissulfeto e CO_2 , e a reação reversa com eliminação de SO_2 . A hidrólise básica produziu a hidrólise da sultina intermediária e o ataque do íon hidróxido no epissulfeto formando um ânion sulfeto e eliminando S^{2-} posteriormente. A tiólise, a aminólise e a reação com o haleto de alquila com o carvão ativado modificado mostraram a inserção da molécula orgânica na matriz do carvão. De acordo com as reações postuladas alguns mecanismos foram estabelecidos. Estes resultados fornecem informação adicional ao mecanismo da redução de SO_2 em carbono, a natureza química dos intermediários e um novo método para modificar as propriedades físico-química da matriz de carbono por inserção de um fragmento orgânico.

ABSTRACT

It has been proposed that the reduction of SO_2 on carbons proceeds through reactive intermediates bound to the carbon matrix, which were postulated to be 1, 2-oxathiene 2-oxide (or sultine), and 1, 3, 2-dioxathiolane that decomposes producing an episulfide and CO_2 . The reactivity of these intermediates was studied in this work through several reactions, using XPS and NMR spectra to postulate their mechanisms. The reaction of graphite + SO_2 at 630°C showed the formation of the same intermediates as on activated carbon. When modified activated carbon obtained at 630°C was heated at 900°C , it was observed that the changes of the XPS spectrum resulted from the forward reaction of decomposition of the oxidized intermediate with S-transfer, producing the episulfide and CO_2 , and the reverse reaction with extrusion of SO_2 . Basic hydrolysis produced the hydrolysis of the sultine intermediate, and the attack of hydroxide ion on the episulfide forming a sulfide anion and eliminating S^{2-} in the consecutive step. The thiolysis, aminolysis and reaction of alkyl halide with modified activated carbon showed the insertion of the organic moiety in the carbon matrix. Laser photolysis at 266 nm in t-butanol, occurred with insertion of t-butoxide in the matrix, and extrusion of a SO_2 radical anion. Consistent mechanisms for these reactions were postulated. These results provide additional evidences on the mechanism of reduction of SO_2 on carbons, the chemical nature of the intermediates and offer a new method to modify the physical and chemical properties of the carbon matrix by insertion of an organic moiety.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: SISTEMA DE REAÇÃO (C + SO₂); 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... 36
- 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 NML MIN; P_{SO₂} 0.20 ATM. 57
- FIGURA 3. ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS REAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO; A) REGIÃO S_{2p}; B) 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. 59
- 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 SO₂ DO CARVÃO ORIGINAL: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 630 °C; P_{SO₂} 0,20 ATM; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95 NML/MIN. 61
- FIGURA 5. ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS REAÇÃO COM SO₂. A) REGIÃO O_{1s}; B) 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 64
- FIGURA 6. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FTIR DO CARBONO MODIFICADO 2. TEMPERATURA DA REAÇÃO 630 °C; FLUXO VOLUMÉTRICO TOTAL, 95 NML/MIN; PRESSÃO PARCIAL DE SO₂, 0,20 ATM; QUANTIDADE DE ENXOFRE NA AMOSTRA, 12,55 %. 65
- FIGURA 7. ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS REAÇÃO COM TIOLATO DE SÓDIO. A) 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.....	67
FIGURA 8. ¹³ C 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.	68
FIGURA 9. ESPECTROS XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS AQUECIMENTO A 900 °C; A) REGIÃO S _{2P} ; B) REGIÃO O _{1S} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 900 °C; FLUXO TOTAL 95 NML/MIN.	70
FIGURA 10. ESPECTROS XPS DO C _{ATS} 2 APÓS REAÇÃO COM DODECILAMINA; A) REGIÃO S _{2P} ; B) REGIÃO O _{1S} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM SO ₂ DO CARVÃO ORIGINAL: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 630 °C; P _{SO₂} 0,20 ATM; FLUXO TOTAL 95 NML/MIN....	72
FIGURA 11. ¹³ C CPMAS ESPECTRO DO CARBONO ATIVADO 2; (A) APÓS REAÇÃO COM SO ₂ A 630 °C; (B) APÓS REFLUXO COM DODECILAMINA.	73
FIGURA 12. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FTIR DO CARBONO MODIFICADO APÓS REAÇÃO COM DODECILAMINA.....	74
FIGURA 13. ESPECTROS XPS DO C _{ATS} 2 APÓS REAÇÃO COM 1-BROMOHEXADECANO. A) REGIÃO O _{1S} ; C) REGIÃO S _{2P} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO COM SO ₂ DO CARVÃO ORIGINAL: TEMPERATURA DA REAÇÃO, 630 °C; P _{SO₂} 0,20 ATM; FLUXO TOTAL 95 NML/MIN.	76
FIGURA 14. ¹³ C CPMAS ESPECTRO DO CARBONO ATIVADO 2; (A) APÓS REAÇÃO COM SO ₂ A 630 °C; (B) APÓS REFLUXO COM HALETOS DE ALQUILA.	77
FIGURA 15. ESPECTRO DE ABSORÇÃO FTIR DO CARBONO MODIFICADO APÓS REAÇÃO COM 1-BROMOHEXADECANO.	78

FIGURA 16. ESPECTROS XPS DO GRAFITE APÓS REAÇÃO COM SO ₂ . A) REGIÃO O _{1s} ; C) REGIÃO S _{2p} . CONDIÇÕES DE REAÇÃO; TEMPERATURA 630 °C; FLUXO TOTAL 95.0 ML/MIN; P _{SO₂} 0.2 ATM.....	80
FIGURA 17. DECOMPOSIÇÃO DA β-SULTINA OU DIOXATIOLANO	82

LISTA DE TABELAS

TABELA I. REDUÇÃO DE SO ₂ COM CARVÃO VEGETAL	25
TABELA II. CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE CARBONO	35
TABELA III. ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS HIDRÓLISE BÁSICA.....	58
TABELA IV. ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 1 APÓS TIÓLISE.	60
TABELA V: ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 2.....	63
TABELA VI. ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS TIÓLISE.	66
TABELA VII. ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS AMINÓLISE.....	71
TABELA VIII. ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO CARBONO MODIFICADO 2 APÓS REAÇÃO COM 1-BROMOHEXADECANO.	75
TABELA IX. ENERGIAS DE LIGAÇÃO OBSERVADAS NO ESPECTRO XPS DO GRAFITE MODIFICADO OBTIDO A 630 °C.	79
TABELA X. ENERGIAS DE LIGAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO ESPECTRO XPS DO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO OBTIDO A 630 °C E AQUECIDO A 900 °C.....	83
TABELA XI. ENERGIAS DE LIGAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO PARA O ESPECTRO XPS DO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO DEPOIS DA HIDRÓLISE BÁSICA A 100 °C.....	85

TABELA XII. ENERGIAS DE LIGAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO ESPECTRO XPS DO C_{ATS} 2 DEPOIS
DAS REAÇÕES. 88

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. MECANISMO DA REAÇÃO PRIMÁRIA.....	2
ESQUEMA 2. MECANISMO CONSIDERANDO QUE CO E COS SÃO INTERMEDIÁRIOS NA FORMAÇÃO DOS DEMAIS PRODUTOS.....	21
ESQUEMA 3. ALTERNATIVA PROPOSTA PARA ADSORÇÃO DE SO ₂ SOBRE O CARBONO PODE ACONTECER DE DUAS FORMAS DIFERENTES, PRODUZINDO DOIS TIPOS DE ADSORBATOS QUE SE DECOMPORIAM, UM PRODUZINDO CO ₂ E ENXOFRE POR UMA REAÇÃO PRINCIPAL, E PARALELAMENTE, UM OUTRO PRODUZINDO CO E COS.....	23
ESQUEMA 4. MECANISMO DA REDUÇÃO DE SO ₂ POR CARVÃO ATIVADO. REAÇÃO PRIMÁRIA E REAÇÕES SECUNDÁRIAS.....	28
ESQUEMA 5. MECANISMO DO TRANSPORTE DE ENXOFRE.....	30
ESQUEMA 6. HIDRÓLISE BÁSICA A 100 °C DO C _{ATS} 1.....	87
ESQUEMA 7. REAÇÕES DOS INTERMEDIÁRIOS OXIDADOS COM 1-DODECATIOLATO DE SÓDIO (C ₁₂ SNA).	90
ESQUEMA 8. MECANISMO DE REAÇÃO DA 2,5-DIMETILTIENTOSULTINA EM BENZENO A 180 °C COM REAGENTES CAPTURADORES DE R ADICAIS (RXH).	91
ESQUEMA 9. REAÇÃO DO INTERMEDIÁRIO NÃO OXIDADO COM DODECILAMINA.....	93
ESQUEMA 10. REAÇÕES DOS INTERMEDIÁRIOS COM 1-BROMOHEXADECANO.....	94

NOMENCLATURA

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

CET - Conteúdo de Enxofre Total

C_{at} - Carvão Ativado de Origem Vegetal

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

C_{graf} – Carvão grafitico

RT – Razão Total

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X

RMN - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

MAS – Rotação da Amostra Segundo um Ângulo Mágico

CPMAS – Polarização Cruzada e Rotação da Amostra Segundo o Ângulo Mágico

LECO - Análise de Teor de Enxofre

DMSO - Dimetilsufóxido

FTIR – espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier

FIR – espectroscopia no infravermelho afastado

MIR - espectroscopia no infravermelho médio

NIR - espectroscopia no infravermelho próximo

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ESQUEMAS	XII
NOMENCLATURA	XIII
ÍNDICE	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1. EMISSÕES DE SO ₂ PARA A ATMOSFERA.....	5
3.1.1. <i>Chuva Ácida</i>	6
3.1.2. <i>As Fontes e a Redução da Poluição por Dióxido de Enxofre.</i>	7
3.3. A QUÍMICA DO ENXOFRE.....	9
3.4. CARBONO.....	10
3.4.1. <i>O elemento carbono</i>	10
3.5. CARBONO AMORFO.....	12
3.6. CARVÃO.....	13
3.7. CARVÃO ATIVADO.....	15
3.7.1 <i>Produção de Carvão Ativado</i>	16

3.7.2	<i>Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados</i>	17
3.7.2.1	Porosidade.....	17
3.7.2.2	Caracterização Textural.....	18
3.7.2.3	Química de Superfície	20
3.8.	COMPLEXOS CXS. MECANISMOS DA REDUÇÃO DE SO ₂ COM CARVÃO.	21
3.8.1.	<i>Produtos primários e secundários</i>	24
3.8.2.	<i>Intermediários termicamente estáveis</i>	27
3.9.	PROPRIEDADES DOS COMPLEXOS C-S	31
3.10.	APLICAÇÕES DE CARVÕES FUNCIONALIZADOS.	32
4.	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1.	REAGENTES.....	35
4.2.	SISTEMA DE REAÇÃO (CARBONO + ENXOFRE)	36
4.3.	MÉTODO DE ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO	37
4.4.	METODOLOGIA	38
4.4.1.	<i>Carvão ativado</i>	38
4.4.2.	<i>Hidrólise alcalina do carbono modificado 1</i>	38
4.4.3.	<i>Preparação do dodecano 1-tiolato de sódio, CH₃(CH₂)₁₀CH₂SNa</i>	38
4.4.4.	<i>Reação do carbono modificado 1 com dodecano 1-tiolato de sódio</i> ...	39
4.4.5.	<i>Desmineralização do carvão ativado 2</i>	39
4.4.6.	<i>Análise do teor de cinzas do carvão ativado 2.</i>	40
4.4.7.	<i>Reação do carbono modificado 2 com dodecano-1-tiolato de sódio.</i> ...	41
4.4.8.	<i>Pirólise (aquecimento a 900 °C) do carbono modificado 2</i>	41
4.4.9.	<i>Reação do carbono modificado-2 com dodecilamina</i>	42
4.4.10.	<i>Reação do carbono modificado-2 com 1-bromohexadecano.</i>	42
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	43
4.5.1	<i>Análise elementar (C,H,N,S)</i>	43
4.5.2	<i>Análise do teor total de enxofre (LECO)</i>	43
4.5.3.	<i>Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)</i>	43
4.5.3.1.	<i>Modelo de cálculo do espectro XPS após reação.</i>	44
4.5.4.	<i>Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</i>	45
4.5.4.1.	<i>Espectrômetro infravermelho</i>	48

4.5.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN).....	50
4.5.5.1. Técnicas de alta resolução no estado sólido	52
5. RESULTADOS.....	57
5.1. HIDRÓLISE BÁSICA DO CARBONO MODIFICADO 1	57
5.2 TIÓLISE DO CARBONO MODIFICADO 1.....	60
5.3 PREPARAÇÃO DO CARBONO MODIFICADO 2 (CARVÃO + SO ₂).....	62
5.4 TIÓLISE DO CARBONO MODIFICADO 2.....	66
5.5 PIRÓLISE DO CARBONO MODIFICADO 2.	69
5.6 AMINÓLISE DO CARBONO MODIFICADO 2.	71
5.7 REAÇÃO DO CARBONO MODIFICADO 2 COM HALETOS DE ALQUILA.	75
5.8 REAÇÃO GRAFITE COM SO ₂ A 630°C.	78
6. DISCUSSÃO	81
6.1 EFEITOS DA TEMPERATURA NO GRAFITE MODIFICADO	82
6.2. HIDRÓLISE BÁSICA	84
6.3. TIÓLISE	88
6.4 AMINÓLISE.....	92
6.5 REAÇÃO COM HALETOS DE ALQUILA.	93
7. CONCLUSÕES	95
8. REFERÊNCIAS.....	96

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 SO_2 de emissões gasosas, tal como oxidação a SO_3 seguida pela formação de ácido sulfúrico, ou a redução a 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 Um material barato e disponível para reduzir SO_2 é o carbono, na forma de coque, antracito ou carvão desvolatilizado.

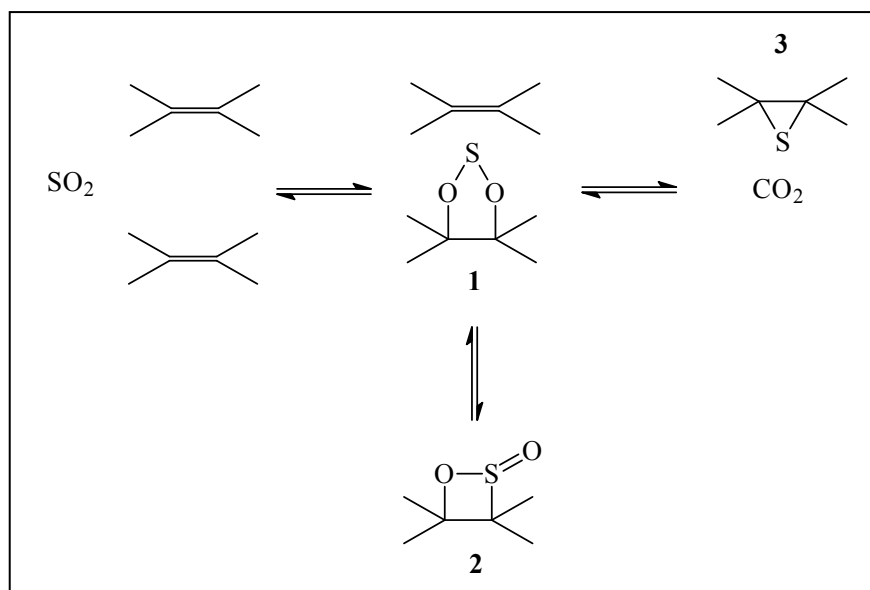
Propostas mecanísticas da redução de SO_2 por carbonos tem sido dificultadas por falta de técnicas experimentais eficientes que permitam medidas quantitativas da reatividade e da distribuição dos produtos.^{5a, 17}

Estudos realizados pelo Grupo de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais (Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina), da reação $\text{C} + \text{SO}_2$ 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 CO_2 e enxofre¹⁸, enquanto que CO , COS e CS_2 são produtos finais formados por reações consecutivas secundárias. O C_{at} apresentou alta reatividade, sendo que a velocidade da reação foi controlada a temperaturas abaixo de 630°C , enquanto que para C_{graf} a reação era controlada a temperaturas acima de 900°C .

Os resultados mostraram que a velocidade de desaparecimento do SO_2 na reação com C_{at} era independente para fluxos volumétricos totais na faixa de 64,9 até 110,3 NmL/min , a 630°C , mostrando que nessas condições a difusão gasosa acontecia rapidamente e não controlava a velocidade do processo. O C_{at} é muito mais reativo que o C_{graf} sob as mesmas condições experimentais. A ordem de

reatividade observada foi inversa ao grau de cristalinidade da estrutura.¹⁹ A superfície oxidada do carvão ativado pode ser determinante desta reatividade.²⁰

Foi observado que durante a redução de SO₂ com carvão ativado, o conteúdo de enxofre no carbono aumentou até que a reação atingiu a condição de estado estacionário. Este enxofre estava unido quimicamente à matriz de carbono e representa os intermediários estáveis da reação primária da redução de SO₂ (Esquema 1).¹⁹



Esquema 1. Mecanismo da reação primária

O espectro XPS do carbono residual, C(S), mostrou duas formas de enxofre unido ao carbono: enxofre não-oxidado (em forma de episulfeto **3** e/ou dissulfeto) e enxofre oxidado [1,3,2 dioxatolano (**1**) e/ou 2-óxido de 1,2-oxatieteno **2** ou sultina]. 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.¹⁹

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).²¹

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.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral do trabalho é estudar a reatividade dos intermediários C-S com alguns nucleófilos para suportar o mecanismo da redução do SO₂ oferecendo uma alternativa para a inserção de moléculas orgânicas no carvão ativado.

2.2. Objetivos Específicos

a) Estudar 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) Caracterizar os produtos da reação de carbonos modificados (C_{atS}) com moléculas orgânicas tais como tióis, aminas e haletos de alquila.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Emissões de SO₂ para a atmosfera

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.²²

As principais fontes antropogênicas de emissão de SO₂ são as queimas de combustíveis fósseis e as atividades industriais, tais como o refino do petróleo, a indústria de cimento, a metalurgia, enquanto que a atividade vulcânica é a principal fonte responsável pelas emissões naturais de SO₂. A queima da biomassa também tem sido considerada uma importante fonte de enxofre atmosférico em regiões continentais, especialmente nos trópicos.

As emissões globais de SO₂ são estimadas na faixa de 130-180 x 10¹² g de enxofre ano⁻¹(²³). De uma maneira geral a emissão antropogênica de poluentes no hemisfério Norte é muito mais alta do que no hemisfério Sul. Enquanto que mais de 60% dos compostos de enxofre emitidos no hemisfério Norte são provenientes de fontes antropogênicas, este número cai para 7% no hemisfério Sul.

Considerando a média global de emissão de compostos de enxofre para a atmosfera, verifica-se um crescimento no período compreendido entre 1850 e 1990³. Após a Segunda Guerra Mundial, os aumentos mais rápidos em emissões foram registrados na Ásia, África e América do Sul. Nos últimos anos, no entanto, tem sido registrada em muitos países, uma redução na emissão de SO₂ e outros poluentes (exceto para os óxidos de nitrogênio), como resultado de programas especiais de despoluição do ar atmosférico²³.

As principais conseqüências para o ambiente, decorrentes dos diversos processos de oxidação das espécies de S, correspondem ao aumento de acidez da fase aquosa, e à formação de sulfato particulado no aerossol atmosférico.

O dióxido de enxofre é o mais importante precursor da chuva ácida, uma das mais comuns e agressivas formas de poluição atmosférica. O dióxido de enxofre e a chuva ácida têm efeitos amplamente negativos sobre o meio ambiente.²⁴

Aqui na Universidade Federal de Santa Catarina, desde 1977, o grupo de Físico-Química Orgânica e Fenômenos Superficiais do Departamento de Química, vêm desenvolvendo pesquisas no intuito de resolver problemas de poluição causada pelos compostos de enxofre.

3.1.1. Chuva Ácida

A chuva será considerada ácida quando tiver um pH inferior a 5,0, ocorrendo não apenas sob a forma de chuva, mas também como neve, geada ou neblina.

Decorre da queimada de combustíveis fósseis, produzindo gás carbônico, formas oxidadas de carbono, nitrogênio e enxofre. Outro componente da chuva ácida é o ácido nítrico gerado dos óxidos de nitrogênio nas emissões de combustão fóssil. A chuva ácida pode ser conduzida pelos ventos a centenas de quilômetros atingindo florestas, cidades e campos longe de onde foram produzidos seus agentes poluidores. Esses gases, quando liberados para a atmosfera, podem ser tóxicos para os organismos.

O dióxido de enxofre provoca a chuva ácida quando se combina com a água presente na atmosfera, sob a forma de vapor. As gotículas de ácido sulfúrico resultante dessa combinação geram sérios danos às áreas atingidas.

Além dos sérios danos ao meio ambiente natural, as chuvas ácidas também constituem séria ameaça ao patrimônio cultural da humanidade, corroendo as obras talhadas em mármore, que por ser uma rocha calcária, dissolve-se sob a ação de substâncias ácidas.

Nos últimos anos, tem se verificado uma relação direta entre danos à vegetação e precipitação ácida. O fenômeno de destruição de florestas foi observado pela primeira vez, em larga escala, na Alemanha. Florestas com elevadas altitudes são as mais afetadas pela precipitação ácida, provavelmente por estarem mais expostas à base de nuvens baixas, onde a acidez é mais concentrada. Os prejuízos da chuva ácida incluem também o ataque a diversos materiais de construção, tais como aço, tintas, plásticos, cimentos e vários tipos de pedra. Assim é que construções históricas, como: o Taj Mahal, na Índia, as obras da Civilização Maia, no México, o Coliseu, em Roma e outros têm sofrido os efeitos deste fenômeno. Estudo realizado na Grécia indicou que o Paternon Atenas se deteriorou nos últimos 25 anos mais que nos 2400 anos anteriores, devido aos efeitos da chuva ácida.

Os ácidos presentes na chuva ácida podem ser formados durante o transporte de massas de ar que contém os poluentes primários. Sendo assim, a chuva ácida pode ser gerada em locais bem distantes das fontes poluidoras.²⁵

3.1.2. As Fontes e a Redução da Poluição por Dióxido de Enxofre.

Existem processos que recuperam o SO_2 na forma de algum produto de interesse comercial e os processos com formação de resíduos. Os métodos que objetivam apenas remover o SO_2 , sem recuperação, podem converter um problema de poluição atmosférica em poluição das águas ou problema de disposição de resíduos sólidos, enquanto os métodos de recuperação necessitam de mercado para o produto final.

Um dos processos pioneiro na remoção de dióxido de enxofre é o denominado Bergbau Forschung-Foster Wheeler, que foi originalmente desenvolvido para o uso industrial. Este processo de remoção de SO_2 consiste de três etapas básicas. O primeiro passo remove o dióxido de enxofre da corrente gasosa poluída pela adsorção sobre carvão ativado ou coque ativado. A Segunda etapa regenera o absorvente, produzindo uma corrente gasosa com alta

concentração de dióxido de enxofre. A terceira etapa trata a corrente gasosa rica em dióxido de enxofre pela redução a enxofre elementar utilizando coque ativado como redutor.²⁶

A principal fonte antrópica de SO₂ é a combustão de carvão um sólido que dependendo da área geográfica de onde é extraído, contém de 1 a 9% de enxofre. Em muitos países, o principal emprego do carvão é na geração de eletricidade. Usualmente, metade ou mais do enxofre é aprisionado na forma de “inclusões” na composição mineral do carvão; se o carvão é pulverizado antes da combustão, este tipo de enxofre pode ser removido por meios mecânicos. O outro enxofre, que usualmente está presente em quantidades de cerca de $1 \pm 0,5\%$ da massa de carvão, está ligado à estrutura complexa do carvão sólido e não pode ser removido sem a aplicação de um processo orenoso.

O enxofre está alguns por cento presentes no petróleo cru, mas é reduzido para níveis de apenas algumas centenas de ppm em produtos como a gasolina. A indústria do petróleo emite dióxido de enxofre no ar diretamente como SO₂ ou indiretamente como H₂S quando o petróleo é refinado e o gás natural purificado antes da distribuição.

Com efeito, o componente predominante nos poços produtores de gás natural é algumas vezes o H₂S em lugar do CH₄. Quantidades importantes de sulfeto de hidrogênio obtidas de sua remoção do petróleo e do gás natural são com freqüência convertidas em enxofre elementar sólido, uma substância benigna do ponto de vista ambiental, por meio do processo em fase gasosa chamado de reação de Claus (2)



Um terço da quantidade molar de sulfeto de hidrogênio extraído dos combustíveis fósseis é queimado primeiro em presença de oxigênio para produzir dióxido de enxofre e fornecer outro reagente para esse processo. É muito importante remover sulfeto de hidrogênio dos gases antes de sua dispersão no ar, pois se trata de uma substância altamente venenosa, mais do que o próprio

dióxido de enxofre. O sulfeto de hidrogênio é também um poluente comum nas emissões da polpa celulósica e papel.

Várias reações são usadas para eliminar SO_2 de emissões gasosas, tal como a oxidação de SO_3 seguida pela formação de ácido sulfúrico, ou a redução à enxofre elementar.⁵ A redução a enxofre elementar é uma alternativa importante porque o produto tem grande valor comercial, além de ser facilmente manuseado e estocado. Um material barato e disponível para reduzir SO_2 é o carbono, que pode ser encontrado na forma de coque, antracito ou carvão desvolatilizado.

Recentemente, tem-se desenvolvido tecnologia limpa de uso do carvão, por meio da qual o carvão pode ser utilizado de modo mais limpo e, freqüentemente, com maior eficiência energética do que as utilizadas no passado. Em várias tecnologias, o processo de limpeza pode ocorrer por meio de pré combustão ou pela conversão do carvão em outro combustível.²⁷

3.3. A Química do Enxofre

A química do enxofre é importante devido à sua revelância para problemas de poluição e chuvas ácidas e do aumento do uso do enxofre na síntese orgânica e inorgânica.

A composição dos vapores (saturados) de enxofre em equilíbrio com enxofre elementar (sólido ou líquido) foi investigada por vários autores.²⁸ Mais recentemente Lenain e colaboradores exploraram a composição dos vapores de enxofre saturado e supersaturado, na faixa de temperatura de 300 a 900 °C, usando espectroscopia Raman. O vapor contém todas as espécies de S_n , com $2 \leq n \leq 8$, além de moléculas com $n > 8$. Sem dúvida, o vapor consiste tanto de moléculas de cadeia fechada quanto de cadeia aberta, geralmente se considera que as espécies com $n \geq 5$ são anéis. Próximo ao ponto de fusão (112,8 °C), o vapor de enxofre é denominado por S_8 . A cerca de 1000 K, S_2 se torna a espécie predominante e à medida que a temperatura aumenta, a importância das espécies maiores ($n = 6$ a 8) diminui, enquanto a importância de S_3 e S_4 aumenta. É sugerido que as últimas espécies contribuem para a cor do enxofre fundido.²⁹

O átomo de enxofre tem o mesmo número de elétrons de valência que oxigênio. Então, moléculas de S_2 e S_3 têm propriedades físicas e químicas análogas às das de O_2 e O_3 . S_3 tem um espectro ultravioleta bem conhecido e, provavelmente, tem uma estrutura análoga às moléculas de O_3 , SO_2 e S_2O . Entretanto, S_8 é a forma mais estável do enxofre.

A alta temperatura, a viscosidade do enxofre líquido diminui rapidamente e a cor se torna inicialmente vermelha, então marrom e quase preto. Simultaneamente, ele se torna extremamente reativo. O ponto de ebulição do enxofre é 444,64 °C e seu ponto crítico é 1040 °C e 200 atm. S_2 é a mais estável das pequenas moléculas de enxofre.²⁸

Por muitos anos a fotólise de pequenas moléculas, como H_2S e COS serviram como técnica conveniente para a geração de átomos de enxofre, que então participariam em reações com uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos. Mais recentemente foram publicados vários trabalhos sobre a geração de S_2 a partir de diferentes precursores^{30,31} e sua aplicação na síntese de dissulfetos cíclicos.³² S_2 é um poderoso nucleófilo, que se adiciona facilmente a duplas ligações (olefinas)³⁰, dando como produtos unicamente dissulfetos ou trissulfetos.

A ligação S-S adota uma orientação 90° torsional para minimizar as interações do par de elétrons não ligante dos átomos de enxofre,³⁰ e qualquer desvio de 90° pode exercer um profundo efeito de enfraquecimento na ligação dissulfeto.

3.4. Carbono

3.4.1. O elemento carbono

O diamante e o grafite são duas variedades alotrópicas do carbono. O diamante se cristaliza na forma cúbica ou octaédrica, incolor quando puro, e geralmente apresenta faces e extremidades curvas devido a defeitos no retículo. É a substância natural mais dura e sua dureza provém de sua estrutura compacta e

tridimensional. Nessa estrutura a ligação química entre os átomos de carbono é covalente com hibridização sp^3 (tetraédrico). É termodinamicamente estável a pressões acima de seis gigaPascal à temperatura ambiente. É inatacável pelos ácidos, porém sofre fratura com facilidade. A baixas pressões converte-se rapidamente em grafite a temperaturas acima de 1900 K em uma atmosfera inerte.
33,34

A segunda variedade alotrópica do carbono é o grafite, cujas propriedades são muito diferentes das do diamante. A grafita é um sólido hexagonal, preto, mole, com um brilho semi-metálico que sugere a existência de elétrons pouco ligados, esses elétrons também contribuem para a condutividade elétrica da grafita, que é cerca de 10^5 vezes maior nas direções dos planos paralelos do que na direção perpendicular. As camadas são empilhadas paralelamente em uma ordem cristalina tridimensional. Existem duas formas alotrópicas com diferentes empilhamentos: hexagonal e romboédrico. As ligações químicas dentro das camadas são covalentes com hibridização sp^2 (trigonal plana). A disposição dos átomos de carbono grafitico em camadas favorece o deslizamento de uns sobre os outros. Por isso o grafite é usado como lubrificante sólido, como moderador em reatores nucleares e principalmente como um material reforçador e compostos de fibra de carbono.^{33,34}

Existem várias formas de carbono amorfo; incluem o carvão, fuligem e negro de fumo e, na verdade são variedades microcristalinas do grafite. Os pequenos fragmentos de grafite são, nesses casos, tão minúsculos que a superfície total por grama de carbono é enorme. Como os elétrons nas superfícies dessas partículas não são todos necessários para a ligação entre elas, os átomos na superfície tendem a ligar com os outros átomos que podem estar perto. Quando essas formas de carbono são tratadas para minimizar a área total da superfície, são chamados carvões ativados, e podem absorver grandes quantidades de gases e de componentes de soluções líquidas. São empregadas para muitos propósitos, tais como controle de emissões gasosas, extração de ouro e na purificação de água.³⁴

3.5. Carbono amorfo

O carbono pode possuir além das formas cristalinas como visto anteriormente, a forma amorfa onde o sólido que não apresenta organização interna cristalina.

A classificação dos carbonos amorfos (α - C) geralmente está baseada no exame de suas propriedades macroscópicas, tal como densidade, dureza e transparência ótica. Eles podem ser divididos basicamente em:³³

a) Carbono amorfo evaporado (e - C): produzido pela evaporação num feixe de elétrons ou arco de carbono, e tem características macroscópicas semelhantes ao grafite, uma vez que é preto e mole com densidade de aproximadamente 2 g/cm³. A natureza essencialmente grafítica do e-C é microscopicamente estabelecida pelo domínio de ligações locais sp². Estudos da estrutura fina por absorção de raios-X desses materiais indicam a proporção de 60% de ligações sp² a 30 °C e 90% a 1050 °C.

b) Filmes de carbono amorfo hidrogenado (α -C:H): geralmente são produzidos pela deposição de plasma ou deposição num feixe iônico de hidrocarbonetos gasosos. A concentração de hidrogênio nesses filmes varia de 20 a 60%, e esta afeta profundamente suas propriedades. O material mostra algumas propriedades semelhantes ao diamante, consequência do aumento de sítios sp³ na amostra, que foi provado diretamente por métodos de ressonância magnética nuclear;

c) Carbono amorfo tipo-diamante (i-C): Consiste de filmes de carbono depositado em feixe iônico sem ou com uma mínima concentração de hidrogênio. Esses filmes são realmente semelhantes ao diamante, pois exibem transparência ótica e baixa condutividade.

Carbono exclusivamente amorfo, portanto é um material muito difícil de se obter, podendo ser encontrado com predominância em alguns tipos de matérias como, por exemplo, no carvão vegetal.³³

d) carbono principalmente amorfo: carvão vegetal, resíduo da destilação seca da madeira. A madeira ao ser aquecida fornece produtos voláteis, ácido pirolenhoso, alcatrão e carvão vegetal.

e) carvão animal: obtido através da calcinação de ossos e sangue.

f) carvão fóssil ou mineral: resulta da fossilização da madeira soterrada. Conforme a porcentagem de carbono é classificada em turfa, linhito, hulha e antracita. Seu poder calorífico e suas qualidades industriais assim como a cristalinidade, chegando perto da forma gráfica, aumentam a ordem citada.

g) coque: é uma mistura da estrutura cristalina, amorfa e sais. Derivado da destilação seca da hulha. Possui uma estrutura bastante complexa.³³

3.6. Carvão

O carvão é um material heterogêneo composto de carbono, hidrogênio, oxigênio e menores proporções de enxofre, silício, nitrogênio, alumínio, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio e titânio além de traços de todos os elementos presentes na crosta terrestre. Entretanto o carbono é o material mais abundante. Os elementos são combinados, formando compostos químicos de natureza orgânica e inorgânica e desta forma, o carvão compreende a matéria mineral (compostos inorgânicos cristalinos) e a matriz orgânica.³⁴

A matéria mineral e a matriz orgânica do carvão são intimamente misturadas. O silício é freqüentemente o principal componente elementar da matéria mineral do carvão, constituindo 1 a 4% do peso do carvão livre de umidade. Alumínio e ferro são em seguida os mais abundantes, com concentração

no intervalo de 0,3-2,5% e o cálcio ao redor de 0,1-2,5%. Titânio, magnésio, sódio e potássio ocorrem em menores quantidades, enquanto enxofre inorgânico (mineral) está na faixa de 0 a 2% ou mais no carvão livre de umidade.³⁴

Em Santa Catarina o carvão predominante é o carvão mineral, com características betuminosas. Possui impurezas possui impurezas, com rejeitos de pirita que é uma fonte de enxofre e ferro, possui em torno de 65% de cinzas e de 5-8 % de enxofre.

Neste trabalho foi usado carvão de origem vegetal, resíduo da destilação seca da madeira. A madeira ao ser aquecida fornece produtos voláteis, ácido pirolenhoso, alcatrão e carvão vegetal.

O tratamento térmico de carvões promove alterações na sua estrutura e na sua composição. A decomposição se torna aparente à 350-400 °C e os produtos consistem de um resíduo rico em carbono e uma fração volátil rica em hidrogênio que são perdidos como CO₂, CO, e outras pequenas moléculas, sendo que a temperatura de aproximadamente 700 °C, todos os carvões desvolatilizados tem uma composição C-H-O semelhante. A decomposição continua até uma temperatura ao redor de 950 °C, que se mantida por um tempo longo resulta num resíduo de carbono aproximadamente puro, ocorre reorganização dos arranjos aromáticos, a estrutura se torna mais grafitica e a reatividade intrínseca do carvão diminui devido a perda de sítios ativos. Os voláteis acumulados são compreendidos de vários gases e líquidos, em proporções que dependem do tipo de carvão e da forma de aquecimento.

Os sítios ativos de carvões são fornecidos por irregularidades superficiais, onde as forças de valência resultantes induzem transferência de elétrons causando ligações sólido-gás ou quimissorção.

O teor de cinzas e sua composição variam com a matéria prima usada na produção do carvão ativado. Os componentes da cinza podem ser silicatos, aluminosilicatos, já em quantidade o cálcio, magnésio, ferro, potássio, sódio, em pequenos traços o zinco, chumbo, estanho, cobre, boro, vanádio. Estes componentes da cinza possuem um importante papel nos processos de adsorção,

eles modificam a interação entre a superfície do carbono e a molécula que está sendo adsorvida.

3.7. carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado.³⁵

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos.

A maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g.³⁵

As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, podendo-se citar a purificação de águas residuais, industriais,³⁶ a redução direta de gases poluentes como o monóxido de carbono e o suporte de catalisadores para reações gás-sólido.³⁷

3.7.1 Produção de Carvão Ativado

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita.

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor.³⁸

A *carbonização* consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima.

Dadas condições do material de origem e a sua composição atual, existe uma forte analogia entre a pirólise da turfa e da madeira, desde as condições de temperatura até a natureza dos produtos obtidos. Na pirólise de turfa a baixas temperaturas, especialmente a 473K–523K, há o rompimento de grupos carboxílicos, hemicelulose e ácidos húmicos e, no geral, em torno de 573K–585K, ocorrem quebra na estrutura de carboidratos, com produção de gases contendo principalmente água e dióxido de carbono, pequena quantidade de ácido acético, amônia e monóxido de carbono.³⁹

A *ativação*, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida

para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física.³⁸

Ativação química – A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673K. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado.⁴⁰

Ativação física – A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos). Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor d'água é oito vezes maior que a do CO_2 .³⁸ Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073K a 1273K.

Para o processo de ativação física, são utilizados, geralmente, como oxidantes, vapor d'água e CO_2 . As reações gás-sólido envolvidas no processo são descritas através das seguintes etapas:

1. Difusão do reagente para a superfície externa do sólido;
2. Difusão do reagente pelos poros internos do sólido;
3. Adsorção do reagente pela superfície interna do sólido;
4. Reação na superfície do sólido;
5. Dessorção dos produtos da superfície interna do sólido;
6. Difusão dos produtos pelos poros internos do sólido;
7. Difusão dos produtos da superfície externa do sólido.

3.7.2 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados

3.7.2.1 Porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção

estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa assim resumida:

Quanto à forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

Quanto à dimensão dos poros: Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC, propõe a seguinte classificação de poros:⁴¹

a) Microporos (diâmetro médio < 2 nm) - Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

b) Mesoporos (2 nm $<$ diâmetro médio < 50 nm) - São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

c) Macroporos (diâmetro médio > 50 nm) - São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

3.7.2.2 Caracterização Textural

A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida.⁴² Devido à importância da distribuição de poros é

necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas.⁴³ Esta é o fenômeno da retenção de moléculas gasosas ou líquidas junto à superfície de um sólido. Como a adsorção se dá na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica.

A velocidade de adsorção representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o constituinte, difusão interfacial e adsorção no interior dos poros da superfície.³⁸

Para melhor explicar o fenômeno de adsorção é necessário abordar o termo tensão superficial (ou energia por unidade de área) do sólido. Moléculas no interior de um sólido são submetidas a forças de mesma intensidade em todas as direções enquanto as moléculas superficiais são submetidas a forças de intensidades diferentes. A resultante das forças internas é nula somente se outras moléculas, usualmente gasosas ou líquidas, começarem a se fixar na superfície. As forças de atração são as mesmas responsáveis pela tensão superficial e condensação em líquidos. Estas são relativamente fracas e são chamadas de forças de Van Der Waals. Quando na adsorção ocorrem estas forças a adsorção é denominada física e a molécula adsorvida é facilmente liberada da superfície, processo denominado dessorção. Em contraste a este fenômeno está a quimissorção, que é resultado da interação química com moléculas existentes na superfície do sólido. Fortes forças estão envolvidas e o processo é irreversível, ou seja, as moléculas originalmente adsorvidas são liberadas da superfície na forma de compostos contendo átomos do adsorvente.⁴⁴ Não existem métodos para se medir a tensão superficial do sólido diretamente. Esta pode ser determinada indiretamente pela área superficial. Por esta razão, grande área superficial é uma das principais considerações em adsorção.

3.7.2.3 Química de Superfície

Como visto anteriormente, o desempenho de um carvão ativado está relacionado com a sua estrutura de poros que gera uma enorme área superficial. Outro fator, muito importante, que deve ser considerado na avaliação de um carvão ativado é a sua superfície química.

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). Os grupos de oxigênio são o mais importante fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons e exercem um papel significativo na quimissorção do oxigênio. Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimissorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície.⁴⁵

Na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão.⁴⁶

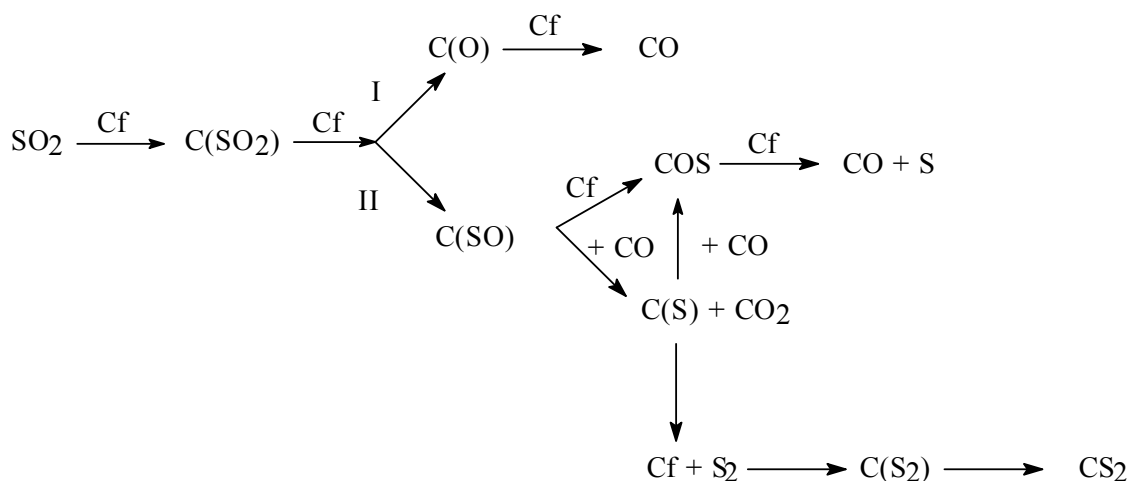
As características químicas superficiais dos materiais carbonosos determinadas pela acidez ou basicidade podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa em tratamento existir agentes oxidantes. Estes tratamentos fixam certa quantidade de complexos com oxigênio na superfície do adsorvente, como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização e aumentando sua densidade de carga superficial.⁴⁷

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão enquanto a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos.⁴⁸

3.8. Complexos CxS. Mecanismos da redução de SO₂ com carvão.

Uma otimização adequada dos processos de redução de SO₂ por carbono somente pode ser atingida quando o mecanismo de redução seja esclarecido juntamente com a formação dos subprodutos. Diferentes propostas mecanísticas são encontradas na literatura para redução de SO₂ por carbono. A maior parte delas é discutida com base na distribuição de produtos encontrada sob diferentes condições de reação, mas nem sempre quando a reação não depende da difusão e atingiu o estado estacionário, nem tampouco sob condições de reator diferencial.^{9,12}

O Esquema 2 resume propostas que consideram que CO e COS são intermediários na formação dos demais produtos.^{9,12}

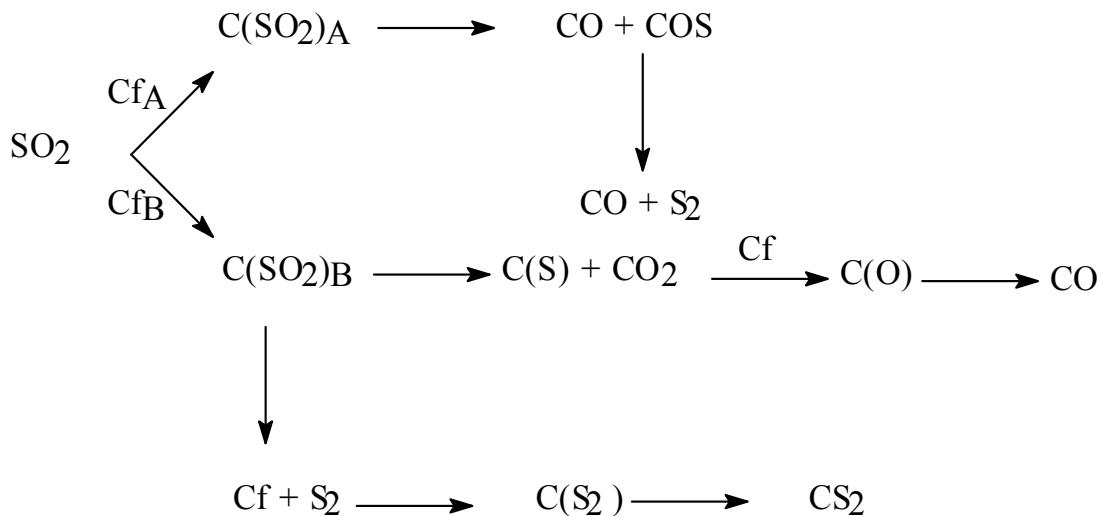


Esquema 2. Mecanismo considerando que CO e COS são intermediários na formação dos demais produtos.

CO₂ apareceria depois de CO, por um caminho diferente ao da reação de Boudouard. O SO₂ se fixa a um sítio ativo livre do carbono (C_f) formando um complexo C(SO₂) que se fragmenta em duas espécies. Na rota I forma um complexo C(O) que se desdobra produzindo CO. A rota II forma o complexo C(SO) que pode formar COS ou reagir com CO para produzir um complexo C(S) e CO₂. Este complexo C(S) reage com CO gerando também COS que se decompõe em CO e S. O CS₂ se formaria da reação consecutiva de carbono e enxofre.

Entretanto, trabalhos posteriores mostraram que em condições de reação controlada pela cinética química, a concentração de CO e COS nos produtos eram muito baixa.²⁰ Portanto o CO deveria ser rapidamente consumido pelos complexos C(SO) e C(S) formando os demais produtos. Isto implicaria que as reações da rota II deveriam ocorrer mais rapidamente que a reação da rota I, que seria então a etapa limitante da velocidade de consumo de carbono. CO deveria se acumular, o que não foi observado.¹⁸

Outra alternativa proposta assume que SO₂ é adsorvido sobre o carbono de duas formas diferentes,³³ produzindo dois tipos de adsorbatos que se decomporiam, um produzindo CO₂ e enxofre por uma reação principal, e paralelamente, um outro produzindo CO e COS (Esquema 3).



Esquema 3. Alternativa proposta para adsorção de SO_2 sobre o carbono pode acontecer de duas formas diferentes, produzindo dois tipos de adsorbatos que se decompõem, um produzindo CO_2 e enxofre por uma reação principal, e paralelamente, um outro produzindo CO e COS

COS poderia se decompor para dar mais CO e enxofre. O enxofre produzido na reação principal poderia formar CS_2 e o CO_2 poderia também formar CO pela reação de Boudouard (reação 3). Tanto o CO quanto o COS seriam intermediários da reação e a proporção $\text{CO}_2 : \text{S}_2$ dependeria das velocidades relativas de decomposição dos adsorbatos $\text{C(SO}_2\text{)}_A$ e $\text{C(SO}_2\text{)}_B$. A desproporção do COS para dar CO_2 e CS_2 não ocorre e CS_2 deve ser formado somente através de seus elementos.

Os produtos da reação $\text{C} + \text{SO}_2$ envolvem o sistema C-O-S e existem 21 combinações de reações que são termodinamicamente possíveis.^{5a, 17a,b,c} Entre estas, somente uma reação apresenta uma estequiometria onde a razão $\text{CO}_2 : \text{S}_2 = 2:1$ (eq 1).



A redução do SO_2 por diferentes fontes de carbono (grafite, carvão vegetal, carvão ativado e coque) foi estudada em condições de estado estacionário (composição constante de produtos), a uma temperatura e a um fluxo total de gás de forma que a cinética fosse quimicamente controlada e independente da difusão. O reator tubular operava em condição diferencial, à baixa conversão de carbono.¹⁸ Nestas condições pode-se medir a distribuição de produtos e as velocidades iniciais de forma reprodutível. Para todas as fontes de carbono a reação era de primeira ordem com respeito ao carbono e com respeito à pressão parcial de SO_2 . A reatividade das diferentes fontes de carbono, medida pelas constantes de velocidade de segunda ordem, seguia a seqüência de diminuição de cristalinidade: grafite < coque (7,34% cinza) < coque (11,73% cinza) < carvão vegetal.

3.8.1. Produtos primários e secundários

Os produtos da reação principal para todas as fontes de carbono foram CO_2 e enxofre; CO , COS , e CS_2 foram também detectados e a distribuição de produtos dependia de produtos da fonte de carbono e se a reação era controlada pela difusão ou quimicamente controlada.

A análise da razão dos produtos sugere fortemente que CO , COS e CS_2 eram produzidos por reações consecutivas dos produtos primários. Quando essencialmente são produzidos CO_2 e S_x (expresso com S_2) A razão $\text{CO}_2:\text{S}_2 = 2:1$. Quando outros subprodutos são formados, a razão continua sendo 2:1, se esta for expressa como razão total, (produtos que contem C): (produtos que contem S_2), para todas as fontes de carbono estudadas. Como por exemplo, podemos considerar o carvão vegetal, que produz maior quantidade de subprodutos. A reação foi estudada a 650 e 900° C (Tabela I).

Tabela I. Redução de SO₂ com carvão vegetal³¹

Fluxo Total mL.min ⁻¹	^a P _{SO₂} atm	10 ⁸ R ₀ mol.m ⁻² .s ⁻¹	^b Fração Molar %					CO ₂ /S ₂ RT ^c	
			CO ₂	S ₂	CO	COS	CS ₂		
			a 650°C						
30	1,00	2,09	65,1	30,8	1,1	2,0	0,7	2,1	2,1
60	1,00	2,06	63,3	31,7	2,0	2,0	1,0	2,0	2,0
			a 900°C						
18	0,5	1,08	4,3	2,9	69,8	11,6	11,3	1,5	4,9
40	0,5	2,05	7,5	1,2	57,7	18,2	15,4	6,3	3,8
60	0,5	4,37	9,9	11,1	37,8	24,6	16,7	0,9	2,2
70	0,5	5,08	12,7	15,0	31,0	27,1	14,1	0,8	2,0
110	0,5	16,01	56,8	19,7	0	21,0	2,5	2,9	2,5
190	0,5	15,42	51,0	20,4	0	21,8	6,8	2,5	2,1

^a Pressão total: 1 atm^b Fração molar sem considerar nitrogênio e SO₂^c RT = $\frac{CO_2 + CO + CS_2}{S_2 + \frac{1}{2} COS + CS_2}$

A 650°C e vazão volumétrica acima de 30 mL.min⁻¹, a velocidade R₀ era independente do fluxo total, ou seja controlada pela cinética química. Os principais produtos eram CO₂ e enxofre e os subprodutos (CO, COS e CS₂) não ultrapassavam 5% da fração molar. A razão CO₂:S₂ era 2.0-2.1, assim como a razão total (RT).

Importantes diferenças na razão CO₂:S₂ apareceram simultaneamente com o aumento de subprodutos, quando a reação era controlada pela difusão. A 900°C a velocidade de conversão de carbono aumentou quando a vazão aumentou de 18 a 110 mL.min⁻¹, onde a reação chegou a ser controlada quimicamente. Somente nestas condições os produtos principais eram CO₂ e enxofre. Quando o fluxo total era na faixa de 18-40 mL.min⁻¹, a fração molar de CO₂ + enxofre era menor que 10%. Tanto a razão CO₂:S₂ quanto a RT eram muito diferentes de 2. A medida que o fluxo total se aproximava das condições de controle químico, a RT e a razão

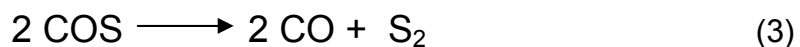
CO₂:S₂ aproximaram-se do valor teórico 2. Portanto, similar às outras fontes de carbono, os principais produtos da reação são CO₂ e enxofre, sendo CO, COS, CS₂ produzidos por reações consecutivas dos produtos primários. Assim, apesar do grande número de reações termodinamicamente possíveis no sistema C-O-S, a estequiometria da redução de SO₂ por carbono é bem simples porque é a única reação onde a razão CO₂:S₂ é igual a dois.

A possibilidade de que CO seja um intermediário, ou seja, formado antes do CO₂ tampouco é consistente com os resultados experimentais, porque para todas as fontes de carbono, em condições de controle químico, a fração molar de CO foi menor que CO₂.

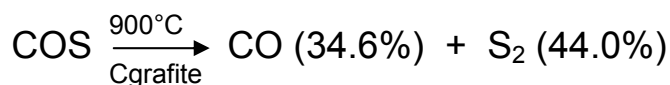


Considerando o equilíbrio de Boudouard (eq 2), a constante de equilíbrio K é maior que um. A 900°C, o valor de K é cerca de 40,⁴⁹ e portanto, independentemente se o CO₂ foi um. O CO não é um intermediário, mas um produto formado do CO₂ pela reação de Boudouard que ocorre parcialmente.

COS formou-se em quantidades desprezíveis na reação com grafite, em pequenas quantidades com coque, exceto na presença de carvão vegetal a 900°C, onde grandes quantidades foram observadas ainda em condições quimicamente controladas. COS poderia ser um intermediário que se decompõe segundo as equações 3 e/ou 4.



Na ausência de carbono, a reação 3 é rápida e atinge um máximo a 900°C, enquanto a reação 4 é lenta.⁵⁰ Na presença de carbono, COS se decompôs em S_x e CO que produziu CO₂ pela reação de Boudouard inversa, mas a uma velocidade menor que a redução de SO₂ (eq 5).



(5)

Assim, se COS fosse um intermediário formado antes do CO, teria que haver sido encontrado em todas as reações do carbono com SO₂, em quantidade maior que CO. Outra alternativa seria a formação por reação secundária paralela, eq 6, seguida pela reação 3.

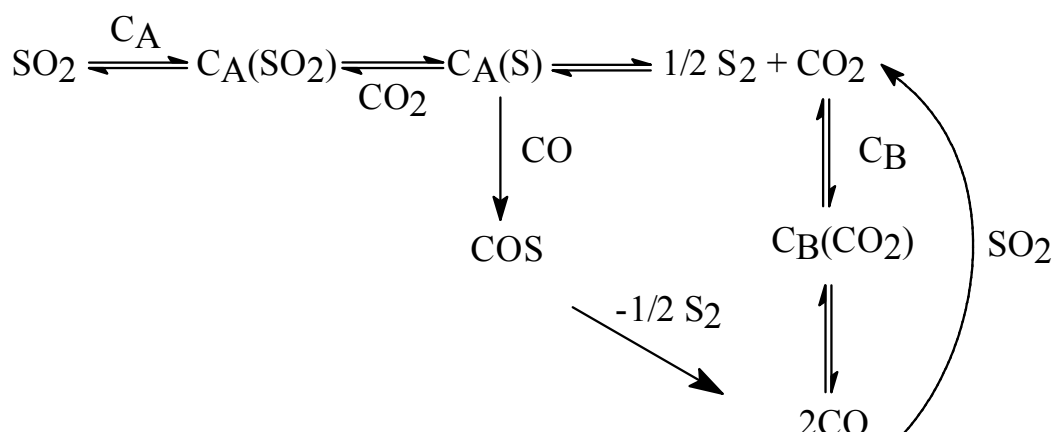


Entretanto, nestas reações a razão total CO:S₂ é 4:1, e razões maiores que 1:1 foram somente observadas para a redução com carvão vegetal em condições controladas por difusão. As medidas cinéticas e distribuição de produtos indicam que a reatividade do carbono depende da cristalinidade, mas que os produtos são formados pelas mesmas rotas. A redução de SO₂ em carvão ativado¹⁹ mostrou que ele é cerca de 10⁵ vezes mais reativo que grafite. A superfície oxidada do carvão ativado pode ser determinante da sua reatividade.²⁰

3.8.2. Intermediários termicamente estáveis¹⁹

Na redução com carvão ativado, durante o estado pré-estacionário, a concentração de enxofre no carbono aumentou até atingir um platô quando a reação atingiu a condição de estado estacionário. Este enxofre estava ligado quimicamente à matriz de carbono e representa os intermediários estáveis da

redução de SO₂. À velocidade do carbono ativado puro e a reação do carbono residual com CO₂ produziu somente SO₂ pela reação inversa, mostrando que a reação procede através de intermediários de enxofre e que é reversível. Segundo estes resultados, o mecanismo da redução ocorre de acordo com o Esquema 4.



Esquema 4. Mecanismo da redução de SO₂ por carvão ativado. Reação primária e reações secundárias

Onde a adsorção do SO₂ sobre o sítio ativo C_A conduz a formação de intermediários C_A(S), de onde são formados os produtos principais CO₂ e S_x (representado como S₂). Consecutivamente, CO₂ pode sofrer uma redução a CO sobre o sítio C_B (CO₂) através da reação de Boudouard. A reação do C_A(S) com o CO₂ mostrou a formação do SO₂ indicando a reversibilidade da reação primária entre C_A e SO₂. O enxofre inserido no sítio C_A(S) pode reagir com CO para formar COS que se decompõe liberando enxofre e regenerando CO. Na fase gasosa (sem a presença de carbono) o CO reage com SO₂ formando CO₂ e enxofre por óxido-redução.

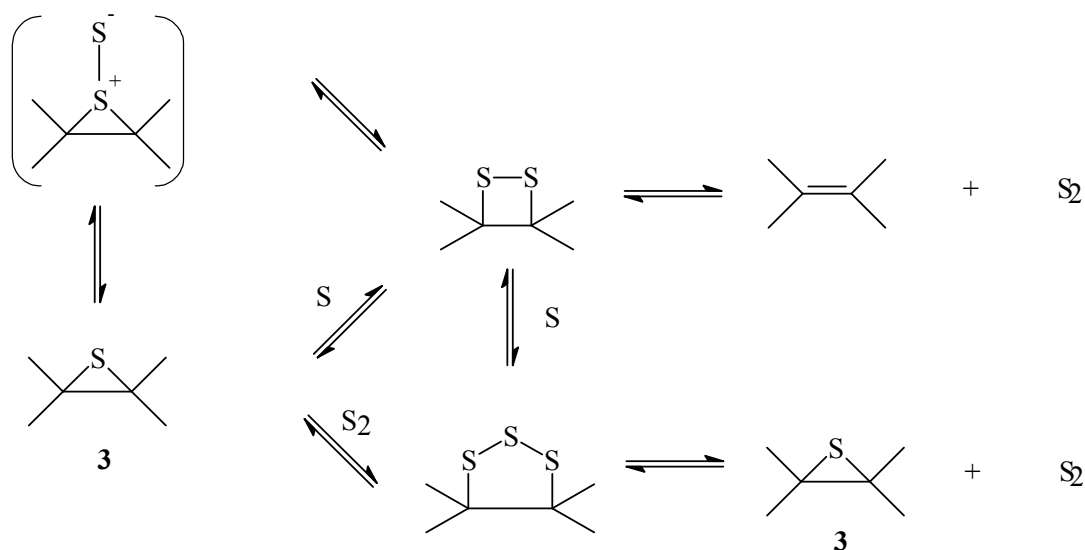
O espectro XPS na região S_{2p} do carbono residual, após a reação de redução com carvão ativado, mostrou que existe uma banda a 162,5 eV atribuída a enxofre não-oxidado C(S) correspondendo a 55,2% do enxofre total e outra a 166,8 eV correspondendo a 44,8% do total incorporado, que está relacionada a

forma de enxofre oxidado C(SO). Estes resultados permitem uma interpretação mais detalhada da reação primária como aparece no Esquema 1.⁵¹

A reação de SO₂ com uma ligação dupla formaria um dioxatiolano 1 e/ou um óxido de tietenno 2. Esta é a reação inversa à extrusão de SO₂ de 1 ou 2 que ocorreria por um caminho concertado para formar uma ligação dupla.^{52,53}

Os intermediários oxidados 1 e/ou 2 decompõem-se para produzir CO₂ e enxofre atômico. O intermediário de enxofre não-oxidado seria um epissulfeto 3 que se forma da reação de enxofre atômico com a dupla ligação mais próxima. É sabido que enxofre atômico reage com olefinas produzindo epissulfetos e marcaptanos por inserção em uma ligação C-H.^{54,55} A formação do epissulfeto 3 é provavelmente concertada com a formação de CO₂. O fato de a reação ser reversível¹⁹ impõe a condição de o enxofre estar no lugar apropriado para reagir com CO₂ e reformar SO₂. Adicionalmente, a reversibilidade da reação impõe a condição de que o enxofre atômico formado do intermediário oxidado C(SO) não seja liberado para a fase gasosa, mas permaneça na matriz de carbono como o intermediário capaz de regenerar SO₂ de C(S) + CO₂.

Como o enxofre no carbono não se acumula¹⁹ e os epissulfetos inseridos na matriz de carbono são muito pouco reativos e termicamente estáveis,¹³ esta reação que ocorreria durante o período pré-estacionário, deve ser seguida por reações consecutivas de inserção de enxofre até que o estado estacionário seja atingido Esquema 5.⁵¹



Esquema 5. Mecanismo do transporte de enxofre

A inserção de um segundo enxofre no epissulfeto forma um dissulfeto que pode decompor-se para produzir enxofre diatômico S_2 e a dupla ligação original, ou aceitar um terceiro átomo e formar um trissulfeto. A formação de dissulfetos a partir de epissulfetos pode ocorrer através de um intermediário tiosulfóxido.³¹ Porém, o transporte de enxofre através do dissulfeto para liberar S_2 transformaria a reação em irreversível e poderia ocorrer somente quando a concentração do epissulfeto tenha atingido o estado estacionário.

A formação de um trissulfeto do dissulfeto ou do epissulfeto permite a extrusão de uma forma mais estável de enxofre, tal como S_2 ^{30,32,56,57}, regenerando o epissulfeto e estabelecendo um equilíbrio sulfeto-dissulfeto-trissulfeto que operaria como um ciclo de captura-liberação de enxofre.

A hipótese da liberação de enxofre do trissulfeto como S_2 é aceitável pois à temperatura da reação a principal espécie é S_2 . No ponto de ebulição o enxofre gasoso consiste principalmente de S_8 e S_6 , que se dissociam em S_2 a temperatura elevada. A 730 °C e 1 torr a espécie S_2 está quase 99% pura,²⁸ enquanto que a dissociação para o enxofre monoatômico requer a temperatura acima de 1500 °C.⁵⁸

Para que o intermediário dioxatiolano 1 se acumule, segundo o Esquema 1, a etapa determinante deve ser a decomposição do epissulfeto 3. A razão enxofre não-oxidado C(S): enxofre oxidado C(SO) deveria ser um. O espectro XPS mostrou uma razão 1.2, que indica que o intermediário mais estável é o epissulfeto e que a formação de S₂ a partir do dissulfeto não é importante. (Esquema 5).

3.9. Propriedades dos complexos C-S

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}

Esses complexos são altamente estáveis e responsáveis pelo envenenamento da superfície durante a reação bloqueando sítios reativos de carbono.

Humeres 1994,¹³ observou que a reação de coque de carvão betuminoso com enxofre produz essencialmente sulfeto de carbono e quantidades desprezíveis de sulfeto de hidrogênio. Os resultados obtidos da reação de diversos coques de santa Catarina, com enxofre mostraram que a velocidade da reação é constante até cerca de doze horas de reação. No período de tempo subsequente a velocidade de formação do sulfeto de carbono diminui lentamente até tornar-se nula, mesmo quando existe carbono no leito, apresentando uma clara inibição da reação. Algumas informações diretas sobre o caráter da interação entre SO₂ adsorvido e a superfície do carvão ativado foram obtidas de investigações espectroscópicas de absorção no infravermelho. As mudanças espectrais que acompanham a adsorção de SO₂ sobre filmes de carvão ativado mostram o aparecimento de bandas a 1330 cm⁻¹ e 1140 cm⁻¹. Medidas de dessorção quantitativa revelaram que SO₂ é adsorvido na sua maior parte numa forma que é removida pela evacuação à temperatura ambiente. Entretanto a falta

de diferenças nos espectros IR entre a interação física e química de SO_2 não exclui completamente a quimissorção do SO_2 , mas é uma evidência que a quantidade de SO_2 adsorvido desta forma é pequena.^{59, 17}

A velocidade global de conversão do carbono na reação com SO_2 é determinada pelos seguintes fatores, aumento da área superficial pelo consumo de carbono e formação de complexos superficiais C-S.¹⁷

De acordo com Puri e colaboradores o complexo C-S não pode ser extraído por solvente.⁶⁰ Entretanto esses complexos podem ser parcialmente decompostos pela reação com vapor de água ou hidrogênio que é formado na gaseificação de carbono com água.¹⁵

Os óxidos superficiais sobre carvões, coques ou grafites têm considerável influência nas propriedades superficiais do substrato e também são importantes intermediários na oxidação desses materiais.⁶¹

3.10. Aplicações de carvões funcionalizados.

Carvões ativados têm sido usados como um eficiente adsorvente para purificação de água, ar, muitos fluidos sintéticos e produtos naturais.⁶² Também têm sido usados em reações com os nanotubos e nanofibras de carbono. Estes por sua vez, desde a sua descoberta têm mostrado uma ampla aplicação físico-química.⁶³

Recentemente tem sido sugerida a aplicação de nanotubos e nanofibras de carbono como adsorventes, como suportes de catalisadores e como armazenadores de hidrogênio. Os nanotubos de carbono são constituídos por folhas de grafite enroladas e paralelas ao eixo dos tubos, apresentando na superfície os planos basais pouco reativos. As nanofibras de carbono são constituídas por placas de grafite empilhadas ao longo do eixo da fibra na forma de cone, apresentando os planos prismáticos expostos e bastante reativos.

Uma das principais características destas estruturas é a presença de um grande número de extremidades que favorecem as interações físicas ou químicas, particularmente a adsorção. O mais surpreendente é que tais sólidos, compostos

de cristais ordenados, podem apresentar altas áreas superficiais (100 – 500 m²/g), onde a totalidade de sua superfície é quimicamente ativa. Estes materiais apresentam também boa resistência mecânica e alta condutividade térmica. Do ponto de vista físico, estes materiais podem variar de 5 a 100 nm de diâmetro e de 5 a 100 µm de comprimento.⁶⁴

A inserção de fragmentos orgânicos em carvões ativados tem sido usada para o desenvolvimento de nanotubos e nanofibras de carbono. E esses podem ser usados na fabricação de semicondutores, transistores elétricos e circuitos lógicos,⁶⁵ Estes semicondutores são ideais para materiais de interconectividade devido a sua excelente capacidade de conduzir corrente elétrica.⁶⁶

O estudo da imobilização de nanofibras de carbono em carvão ativado com diferentes tempos de reação mostrou uma significativa influência na morfologia das nanofibras de carbono como também na porosidade e na área superficial do carvão ativado. Essa reação mostrou que com a diminuição do tempo de reação ocorre um aumento no volume do microporo e um aumento de área superficial, o que induz a um aumento do poder de adsorção. Isto se deve ao fato de que as nanofibras de carbono podem ser imobilizadas não somente na superfície como também nos poros do carvão ativado.⁶⁷

Apesar da maioria da adsorção acontecer nos microporos do carvão ativado, os meso e macroporos são importantes no processo de adsorção, porque eles servem como passagem para as moléculas de adsorbato chegarem aos microporos.^{20a}

Grafite oxidado é um material carbônico no qual é obtido de uma forte oxidação do grafite cristalino e contém uma grande concentração de oxigênio em torno de 30-40 w/w. O sólido exibe uma estrutura lamelar distribuída aleatoriamente em regiões alifáticas, aromáticas e altas quantidades de grupos carboxila e hidroxila. Dessa maneira, fornecendo uns notáveis comportamentos térmicos, sendo facilmente decomposto em baixas temperaturas (< 200 °C) liberando CO₂ e H₂O para formação de fuligem. Derivados de óxido de grafite possuem um grande potencial como em baterias de lítio e adsorventes.⁶⁸

Com a finalidade de melhorar a condutividade elétrica em compostos polímeros foram feitos estudos da reação de grafite com haleto de alquila. Foi observado que a condutividade elétrica na superfície do material aumenta nas três primeiras horas de reação, isso se deve ao aumento de ligações iônicas entre o haleto de alquila e o carbono.⁶⁹

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Carvão ativado (C_{at}) e grafite (C_{graf}) foram às fontes de carbono utilizadas.

O dióxido de enxofre (nitrogênio 80% e dióxido de enxofre 20%), da White & Martins, possuía qualidade SS (pureza mínima 99,9%).

O grafite de alta pureza, foi fornecido pela Nacional do Grafite Ltda, na granulometria - 28 + 35 mesh Tyler (0,505 mm).

O carvão ativado era de origem vegetal, apresentado na forma de partículas de diâmetro médio de 1,68 mm e foi fornecido pela Carbomafra S/A. Este carvão sofreu ativação física por vapor d'água a temperaturas superiores a 1300 °C.

Os sólidos foram caracterizados através de uma análise elementar (C,H,N,S) e os resultados aparece na Tabela II.

Tabela II. Características das amostras de carbono

	% C	% H	% N	% O ^b	% S	Área superficial m ² .g ⁻¹	Massa específica g.m ⁻³
C_{at} (0,29% cinzas)	84,14	1,22	0,57	14,07	0,0	383,56	1,34
C_{at} (0,29% cinzas) Após reação ^a	83,84	1,21	0,53	14,42	11,2	501,7	-
Grafite (0 % de cinzas)	99,98	0,0	0,0	0,02	0,0	21,94	2,24
Grafite (0 % de cinzas) Após reação ^a	91,11	0,0	0,0	8,89	0,0	-	-

^a A 630 °C; fluxo volumétrico total, 95NmL.min⁻¹; P_{SO_2} , 0,20 atm; 5 g de amostra

^b Teor de oxigênio foi calculado por diferença.

4.2. Sistema de reação (carbono + enxofre)

Para o estudo da reação de dióxido de enxofre com diferentes fontes de carbono à pressão atmosférica foi utilizado o sistema experimental mostrado na FIGURA 1.

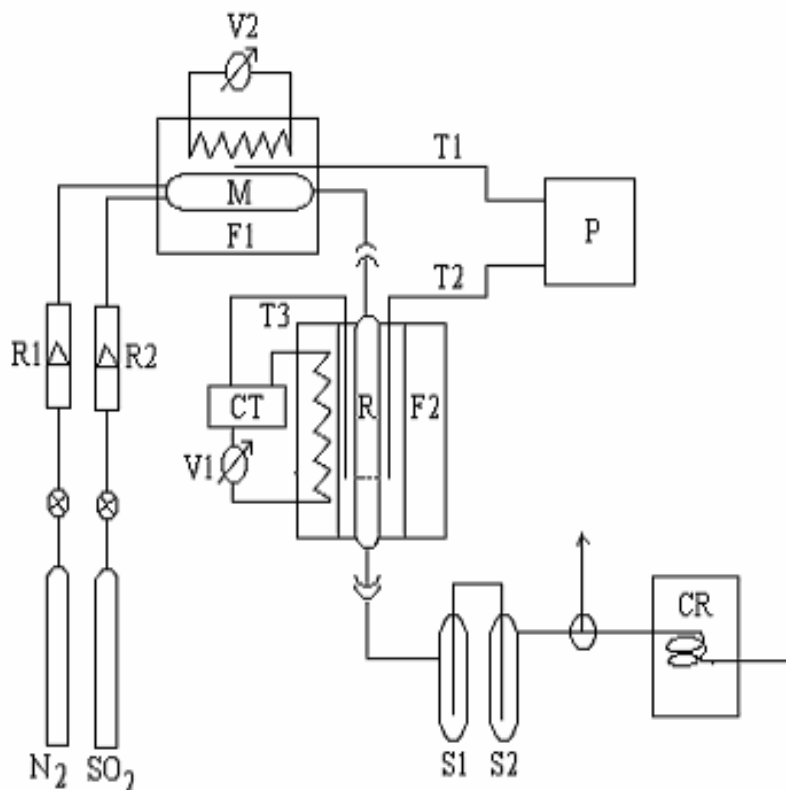


Figura 1: Sistema de reação (C + SO₂); R1 e R2, rotâmetros; M, misturador, V, varivolts; T, termopar; R, reator; F, forno; CT, controlador de temperatura; S1 e S2, condensadores de enxofre; CR, cromatógrafo.

O dióxido de enxofre, fornecido pela White & Martins, possuía um fluxo constante e controlado que fluía pelo reator. O reator era um cilindro de aço inox (210 mm de comprimento e 150 mm de diâmetro).

O forno de aquecimento consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de 100mm de comprimento e 25mm de diâmetro interno. Internamente

havia ranhuras para alojar os elementos de resistência espiral. O isolamento térmico do forno foi feito com Kawool 1400, produzido pela Babcock & Wilcox Fibras Cerâmicas Ltda. Este sistema foi suportado pelo cilindro de aço inox.

A temperatura do reator foi controlada por um controlador fabricado por Instrumentos Elétricos Engro, medida por um termopar tipo K (cromel-alumel), instalado entre a camisa de aquecimento e a parede do reator, e lida num pirômetro digital multicanal, fabricado pela Alfa Instrumentos.

4.3. Método de acompanhamento da reação

A metodologia da preparação da amostra de carvão (0,29% de cinzas) ou grafite (0,0% de cinzas,), consistia em secar na estufa pôr 12 horas a 110°C, uma determinada quantidade da amostra (geralmente de cinco a dez gramas), resfriar no dessecador e em seguida pesar (balança digital Gehaka BG 1000). A amostra sólida era colocada no centro do reator a fim de se obter uma temperatura uniforme e constante.

Após completa montagem do sistema, a amostra passava por um período de pré-tratamento onde o fluxo de nitrogênio foi ajustado em 80 mL/min e controlado pôr um controlador de fluxo mássico (Matheson), por 3 horas a 700 °C. Este pré-tratamento tinha por 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 passavam por dois condensadores em série mantidos a uma temperatura baixa o suficiente para condensar o enxofre presente na corrente gasosa dos produtos.

Os demais produtos gasosos não foram analisados por cromatografia gasosa, pois estes já foram estudados anteriormente.⁷⁰

4.4. Metodologia

4.4.1. Carvão ativado

Duas amostras de carvão ativado foram utilizadas neste trabalho que chamaremos de carvão ativado 1 ou C_{at1} , carvão ativado 2 ou C_{at2} .

O carvão ativado, produto da reação com SO_2 , que chamaremos de *carbono modificado* ou C_{atS} , foi obtido segundo método já descrito no item 4.3.^{18,71}

O carvão ativado 1 havia sido preparado previamente sendo primeiramente desmineralizado e o carbono modificado 1, C_{atS1} , era o produto da reação com SO_2 a 700 °C (p_{SO_2} 20 atm, vazão total 95 mL/min), e possuía 2,39% de cinzas e 21,6% de enxofre total. Uma segunda amostra foi necessária pois a quantidade disponível era pequena para as reações que pretendíamos estudar.

O carvão ativado 2 foi desmineralizado e o carbono modificado 2, C_{atS2} , era o produto da reação com SO_2 a 630 °C (p_{SO_2} 0,20 atm, vazão total 95 mL/min), e possuía 0,29 % de cinzas e 12,6% de enxofre total.

4.4.2. Hidrólise alcalina do carbono modificado 1

A amostra de carvão foi seca na estufa por 1 hora a 110 °C, resfriada no dessecador e em seguida pesada (0,5g). A amostra foi refluxada com uma solução de 200 mL de NaOH 1M pôr 24 horas.

Após a reação o sólido foi filtrado e lavado 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.

4.4.3. Preparação do dodecano 1-tiolato de sódio, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2SNa$

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 e 9,9 g (49 mmoles) de dodecano-1-tiol (PM 202,3 g/mol). 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 rotavapor deixando uma mistura de dodecano 1-tiolato de sódio e resíduos de sódio metálico. 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 foi armazenado no dessecador.

4.4.4. Reação do carbono modificado 1 com dodecano 1-tiolato de sódio

Primeiramente secou-se dimetilsufóxido (DMSO), por destilação com banho de glicerina, e coletou-se 50 mL de dimetilsufóxido seco. A amostra de carvão foi seca na pistola a 56 °C, usando acetona como solvente por 24 horas, deixando resfriar no dessecador.

Num balão de fundo redondo contendo 24 mL de DMSO seco foram adicionados 324 mg do tiolato e 254 mg de carbono modificado. A mistura foi deixada sob refluxo por 24 horas. Mantendo o ambiente seco com óxido de cálcio. O carvão foi lavado com etanol afim de eliminar o excesso de tiolato de sódio. No entanto como o carvão ainda apresentava cristais de tiolato aderidos à superfície, após alguns testes da solubilidade do tiolato com alguns solventes, foi disperso com etanol e agitado durante 24 horas à temperatura ambiente. O produto foi filtrado, lavado com água destilada e seco na pistola de secagem sob vácuo (100 mmHg) à 56°C durante 24 h.

4.4.5. Desmineralização do carvão ativado 2

As amostras de carvão ativado vegetal foram desmineralizadas segundo método descrito na literatura.^{33,72,73} 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.⁷⁴

A 40 g de carvão foram adicionados 127 mL de HCl 6 N, a 60 °C, sob agitação que foi mantida por 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, por 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.

4.4.6. 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 (peso 2). A diferença dos pesos 1 e 2 em porcentagem resultou no valor do teor de cinzas do carvão utilizado de 0,29%.

4.4.7. Reação do carbono modificado 2 com dodecano-1-tiolato de sódio.

Primeiramente coletou-se 50 mL de dimetilsufóxido (DMSO) seco por destilação usando banho de glicerina. A amostra de carvão foi seca na pistola Abdenhalden por 24 horas a 56 °C, usando acetona como solvente, deixando esfriar no dessecador.

Num balão de fundo redondo contendo 33 mL de DMSO seco foram adicionados 0,888 g de tiolato e 1,032 g de carbono modificado. A mistura foi deixada sob refluxo por 48 horas mantendo o ambiente seco com um cachimbo de cloreto de cálcio. O carvão foi lavado com etanol para eliminar o excesso de tiolato de sódio e o produto foi filtrado, lavado com água destilada, e seco na pistola Abdenhalden de secagem sob vácuo (100 mmHg, 56 °C, 42 h).

Após esta secagem a amostra foi colocada para refluxar com CS₂ por 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).

4.4.8. Pirólise (aquecimento a 900 °C) do carbono modificado 2

A amostra de C_{atS} 2 foi colocada no centro do mesmo reator utilizado para fazer a modificação do carvão e do grafite. Antes de qualquer reação a amostra foi seca na estufa pôr 48 horas a 110°C, resfriada no dessecador e em seguida pesada (aproximadamente 2 gramas) numa balança digital Gehaka BG 1000. A amostra submeteu-se a um tratamento onde o fluxo de nitrogênio foi ajustado em 80 mL/min e controlado por um controlador de fluxo mássico (Matheson) por 3 horas até que atingisse a temperatura de 900 °C (temperatura na qual o carvão apresenta maior reatividade), após alcançar a temperatura de 900 °C a amostra permaneceu sob aquecimento por mais duas horas.

De forma geral o aumento da temperatura favorece a formação dos produtos que são formados através das etapas com maior energia de ativação. Portanto a distribuição de produtos é modificada com a da temperatura.³³ A uma temperatura de 900 °C ocorre uma diminuição de formação de CO₂ devido ao

consumo de carbono do carvão e diminuição de massa de carbono e um aumento da quantidade de CO e COS, como observado em vários trabalhos.³³

4.4.9. Reação do carbono modificado-2 com dodecilamina

Primeiramente coletou-se 50 mL de dimetilsufóxido (DMSO) seco por destilação usando banho de glicerina. A amostra de carvão foi seca na pistola Abdenhalden por 24 horas a 56 °C, usando acetona como solvente, deixando esfriar no dessecador.

Num balão de fundo redondo contendo 15 mL de DMSO seco foram adicionados 2 mL da amina e 0,494 g de carbono modificado. A mistura foi deixada sob refluxo por 48 horas mantendo o ambiente seco com um cachimbo de cloreto de cálcio. O carvão foi lavado com etanol seco para eliminar o excesso de dodecilamina e o produto foi filtrado e seco na pistola Abdenhalden de secagem sob vácuo (100 mmHg, 56 °C, 4 h).

4.4.10. Reação do carbono modificado-2 com 1-bromohexadecano.

A amostra de carvão foi seca na pistola a 56 °C, usando acetona como solvente por 24 horas, deixando esfriar no dessecador. Num balão de fundo redondo contendo 31 mL de DMSO seco foram adicionados 0,650 mL de haleto e 0,373 g de carbono modificado. A mistura foi deixada sob refluxo por 48 horas. O carvão foi filtrado e lavado com etanol seco a fim de eliminar o excesso de tiolato. O produto foi seco na pistola de secagem sob vácuo (100 mmHg) à 56°C durante 2 h.

4.5. Caracterização das amostras

Os carbonos utilizados neste trabalho foram caracterizados através de análise Elementar (CHN), teor total de enxofre (LECO), espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR).

4.5.1 Análise elementar (C,H,N,S)

Os teores de C,H,N,S foram obtidos por micro-análise a partir de uma quantidade de amostra previamente seca, utilizando-se o Analisador Elementar CHN Perkin Elmer-240. Esta análise foi realizada na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.5.2 Análise do teor total 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.

4.5.3. 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} mmHg. 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.

4.5.3.1. Modelo de cálculo do espectro XPS após reação.

Com a finalidade de postular o mecanismo envolvido em cada reação desenvolveu-se um modelo de cálculo baseado nas informações obtidas dos espectros XPS.

A mudança da composição atômica depois da reação foi calculada considerando a reação hipotética do mecanismo. Onde $+n_i$ é o número de átomos do elemento i inserido (ou excluído, $-n_i$) da matriz, o balanço total dos átomos dos elementos envolvidos na reação é Σn_i . A mudança da concentração depois da reação, Δ , do elemento i nos fornece a eq. (7) tendo C_i^i e C_i^f como a concentração final e inicial do elemento i em porcentagem atômica (at%).

$$\Delta = \frac{C_i^i - C_i^f}{C_i^f \frac{\Sigma n}{100} - n_i} \quad (7)$$

A correção do divisor f para transformar a nova composição da superfície em at%, depois da reação se dá através da eq. (8) e a concentração final de cada elemento é obtida através da eq. (9).

$$f = \frac{100 + (\sum n)\Delta}{100} \quad (8)$$

$$C_i^f = \frac{C_i^i + n_i\Delta}{f} \quad (9)$$

O desvio padrão dos elementos no cálculo do espectro é em torno de ± 0.7 at%.

4.5.4. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)⁷⁵

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é composta de um vetor campo elétrico e um vetor campo magnético, mutuamente ortogonais, que se propagam em uma dada direção. A radiação eletromagnética apresenta a dualidade onda-partícula. A natureza ondulatória manifesta-se por meio da interferência, dispersão, polarização e coerência da radiação eletromagnética. A natureza corpuscular manifesta-se por meio do efeito Compton e do efeito fotoelétrico.

A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação.

A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman.

As moléculas apresentam vibrações normais. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. A vibração normal de estiramento pode ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e rotação. A vibração normal de estiramento pode ser do tipo: simétrico, anti-simétrico, degenerado, em fase, fora de fase e pulsação ou respiração de anel. Já a vibração normal de deformação angular pode ser do tipo simétrico, “wagging”,

“twisting”, “rocking”, degenerado, no plano, fora do plano, deformação de anel e torção.

Ao movimento vibracional definido denomina-se vibração normal. A vibração normal calculada matematicamente, considerando-se as coordenadas normais, previamente definidas em termos das coordenadas internas, denomina-se modo normal.

As moléculas simples ou as macromoléculas são constituídas de átomos e formam uma estrutura tridimensional, com distâncias de ligação química e ângulos de ligações definidas, apresentando uma determinada simetria molecular. A estrutura molecular é responsável pelas diferentes propriedades moleculares, e por esta razão seu conhecimento é da maior importância em química.

Uma molécula contendo N átomos apresentará $3N-6$ vibrações normais (o número 6 representa a soma de três translações e três rotações ao longo dos eixos x , y , e z ortogonais), caso sua estrutura seja não linear; e $3N-5$ vibrações normais, se ela for linear (neste caso, a rotação ao longo do eixo da molécula é excluída). Por exemplo, a molécula de água, com três átomos e estrutura não linear, apresentará $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrações normais. A molécula de dióxido de carbono (CO_2), com três átomos e estrutura linear, apresentará $3 \times 3 - 5 = 4$ vibrações normais.

Claro, isto não significa que o espectro infravermelho apresentará exatamente $3n-6$ bandas vibracionais para a molécula de água ou $3n-5$ bandas vibracionais para o dióxido de carbono. O número de bandas vibracionais a serem observadas no espectro infravermelho dependerá da atividade destas vibrações normais nas respectivas técnicas, que dependerá da estrutura molecular, e da simetria (grupo pontual) à qual a molécula pertence. Para um determinado grupo pontual, a vibração normal que apresentar uma variação no momento dipolar, durante a vibração, será ativa no infravermelho e uma banda vibracional será observada no espectro IR.

Utilizando-se os conceitos de simetria e teoria de grupo, é possível determinar o conjunto de vibrações normais ativas no IR. As $3N-6$ ou $3N-5$ vibrações normais podem dar origem às bandas vibracionais fundamentais, cujo

número de ondas costumam aparecer na região espectral abaixo de 4000 cm^{-1} . Dependendo da simetria, o conjunto poderá apresentar vibrações normais distintas da mesma energia, conhecidas como vibrações normais degeneradas e, neste caso, apenas uma banda será observada no espectro IR. Em molécula pequena de simetria alta, poderá ocorrer degenerescência de ordem dois (espécie E) ou três (espécie T). No caso do CO_2 , a vibração normal de deformação angular no plano horizontal e no plano vertical são duas vibrações normais degeneradas. A ocorrência de vibrações normais degeneradas reduz o número de bandas observadas no espectro IR.

Num espectro vibracional, além das bandas fundamentais, podem aparecer outras bandas, tais como as do tipo combinações por soma ou por diferença e as bandas harmônicas (múltiplos de uma banda fundamental). Na região de frequências baixas ($< 500\text{ cm}^{-1}$), podem aparecer bandas de torção, bandas de modo de rede (devido aos movimentos de uma cadeia em relação a outras) e bandas devido ao modo acústico (vibração de cristais). Além disso, algumas bandas poderão apresentar-se desdobradas, devido à existência de vibrações normais, fundamental em fase e fora de fase de grupos adjacentes, numa cadeia ou entre duas vibrações normais de cadeias próximas, no interior de uma célula unitária.

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas:

10 a 400 cm^{-1}	IR longínquo ou afastado	(FIR)
400 a 4000 cm^{-1}	IR médio	(MIR)
4000 a 12820 cm^{-1}	IR próximo	(NIR)

A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ($v = 0$) e o primeiro nível vibracional excitado ($v = 1$). A região de 400 a 1800 cm^{-1} é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências vibracionais fundamentais ($\Delta v = 1$).

A região do IR próximo (NIR) está se desenvolvendo intensamente por causa da sua utilização em controle de qualidade e controle de processo em aplicações industriais. Absorções vibracionais no NIR correspondem às transições entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior ($v = 2,3,4,\dots$), e/ou combinação de uma fundamental com outras harmônicas. Em geral, vibrações normais envolvendo átomos leves (CH_n , $n = 1,2$ e 3 e XH , $X = \text{N}, \text{S}$ ou O), que apresentam bandas fortes na região fundamental, costumam aparecer no espectro NIR. Naturalmente, a intensidade relativa da banda harmônica de ordem superior torna-se mais fraca na medida em que se aumenta a ordem da harmônica. Neste caso, costuma-se aumentar a espessura da amostra para aumentar a intensidade relativa das bandas.

A espectroscopia no NIR associada com a técnica quimiométrica está sendo implementada para o uso na determinação quantitativa em controle de qualidade e controle de processo industrial.

As frequências vibracionais de uma molécula dependem de uma molécula dependem da natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações química e ambiente químico/físico.

4.5.4.1. Espectrômetro infravermelho

Os aparelhos usados para se obter o espectro IR, são de dois tipos:

1. Espectrofotômetro dispersivo
2. Espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR)

O espectrofotômetro dispersivo usa monocromador com rede de difração (ou prisma de NaCl , KBr ou CsI) para decompor a radiação no infravermelho. É um tipo de aparelho já em desuso, por ser lento, caro e depender de mecânica de alta precisão para a varredura do espectro.

O espectrômetro FTIR utiliza o interferômetro de Michelson, como princípio de funcionamento, sendo mais rápido, preciso, reproduzível e mais acessível. O espectrômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro,

compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. Os elementos de um espectrômetro FTIR variam de acordo com as regiões do infravermelho em estudo. Os aparelhos comerciais de rotina operam, normalmente, em uma única região (MIR), e seus elementos são apropriados e fixos, mas alguns espectrômetros aplicados à pesquisa são versáteis, possibilitando a substituição dos elementos de acordo com a região de interesse. Há espectrômetros que podem operar nas três regiões do infravermelho (FIR, MIR e NIR).

A fonte de radiação infravermelha mais utilizada na região FIR é a de vapor de mercúrio; na região MIR, é o Globalar (Csi) (refrigerado a água), espiral de níquel-cromo ou bastão de cerâmica, ambos refrigerado a ar; e na região NIR é a lâmpada de tungstênio (refrigerado a água ou ar).

O interferômetro de Michelson é constituído por um divisor de feixe (beam splitter), um espelho fixo e um espelho móvel (o deslocamento deste aparelho pode ser mecânico ou por meio de colchão de ar). A configuração do interferômetro varia bastante de espectrômetro para espectrômetro, de acordo com o fabricante, com o divisor de feixe variando de acordo com a região espectral. Assim, usa-se no FIR o filme de Myler (poli(tereftalato de etileno) – PET – de diferentes espessuras), no MIR o de KBr e no NIR o de CaF_2 ou o de quartzo. O divisor de feixe de KBr é formado por um par de janelas de KBr separadas por uma camada de revestimento de germânio, que oferece a propriedade específica de dividir o feixe infravermelho em duas partes iguais, refletindo metade e transmitindo a outra metade. Todos os divisores de feixe contêm um pequeno disco central semi-espelhado, reservado para a radiação 632,8 nm do laser de He-Ne, usado para alinhamento e controle de aquisição de dados.

O detector do espectrômetro também varia de acordo com as regiões do IR. Assim no FIR usa-se o bolômetro ou DTGS-polietileno (deuterated triglycine sulfato com janela de polietileno), no MIR o DTGS (menos sensível e mais lento, com janela de KBr), MCT (mercury cadmium telluride – HgCdTe, resfriado à temperatura de nitrogênio líquido, mais sensível e mais rápido) ou o fotoacústico, e no NIR usa-se o de Si, InSb ou PbSe.

Normalmente, a configuração do espectrômetro opera em varredura contínua. Na década de 90, foi desenvolvida a configuração de espectrômetro FTIR denominada de varredura por passos (step-stan) onde, no primeiro passo, um espelho é fixo e o outro sofre pequena oscilação (dithers) pontual; no passo seguinte, desloca-se o espelho fixo até uma distância múltipla do comprimento de onda da radiação laser de He-Ne (632,8 nm) e repete-se a operação, e assim sucessivamente até o espelho fixo atingir um deslocamento compatível com as condições experimentais escolhidas.

Esta configuração de espectrômetro é utilizada para estudos dependentes do tempo e compõe as técnicas mais avançadas na área de espectroscopia infravermelho.

Esta análise foi realizada na Central de Análises no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.5.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN)⁷⁶

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma ferramenta muito potente no estudo de caracterização de materiais, principalmente no estado sólido. Desde a descoberta do estudo por RMN de materiais neste estado, houve um avanço das técnicas para obtenção de espectros no estado sólido com alta resolução, em comparação aos obtidos em solução. Assim, o estudo de polímeros e matérias poliméricas pode-se desenvolver rapidamente, e por consequência muitas informações acerca da relação estrutura-propriedade podem ser investigadas com maior precisão. Tendo em vista que a RMN no estado sólido é constituída de várias técnicas, que se diferenciam por diferentes seqüências de pulsos e geram respostas distintas, ela permite obter dados em diferentes escalas de tempo. Isso faz com que o desenvolvimento de novos métodos analíticos seja crescente e gere um grande impulso para a área da ciência dos materiais poliméricos.

No estudo de materiais por RMN no estado sólido, faz-se necessário compreender alguns pontos importantes para a interpretação dos espectros. Um ponto primordial está na diferença entre os espectros obtidos pelas análises no estado sólido e em solução. A diferença decorre de dois fatores principais. O primeiro diz respeito à largura do sinal. No estado sólido, os sinais são mais alargados que em solução e, quando se trata de materiais poliméricos, devido ao alto peso molecular e ao encadeamento dos meros, dentre outros fatores, os sinais tornam-se ainda mais largos. O segundo ponto diz respeito ao tipo de resposta que se deseja obter. No estado sólido, o número de informações a serem obtidas é maior que em solução. Esses dois fatores ajudam o pesquisador a discernir qual tipo de estudo será necessário para diferentes amostras.

É evidente que quando o material a ser analisado é solúvel e se busca informações sobre a estrutura, e a estrutura fina e a microestrutura, a análise em solução é necessária. Entretanto, quando o material é insolúvel, ou apresenta ligações cruzadas, ou é um compósito ou uma blenda, o estudo da relação estrutura-propriedade é de grande interesse, pois a busca por respostas com relação à compatibilidade, homogeneidade, dispersão de fases e interação entre os componentes é de grande importância. Logo, o estudo por RMN desses e outros tipos de materiais deve ser procedido no estado sólido.

I) Largura do sinal

Geralmente, os espectros obtidos em solução geram sinais finos e melhor resolvidos, devido à isotropia do deslocamento indireto, dependem da orientação do ambiente nuclear local no campo magnético B_0 . Quando as amostras estão em solução, estes efeitos são compensados. Entretanto, são dependentes da natureza da amostra e da força do campo magnético externo aplicado.

Em sólidos existe, usualmente, pouco movimento em relação ao líquido. No entanto, a maioria das amostras (exceto cristais únicos) tem uma faixa de orientação molecular substancial da largura de linha. Este fato decorre da anisotropia do deslocamento químico, assim como da forte interação dipolar entre os núcleos de hidrogênio e carbono-13. A natureza da amostra e o tipo de núcleo

a ser observado são, também, dois pontos de fundamental importância para a resolução espectral no estado sólido.

II) Tipo de resposta

O tipo de resposta que se deseja obter sobre um específico material ou sistema polimérico é um outro motivo pelo qual a análise destes, por RMN, pode ser realizada no estado sólido. Informações sobre a dinâmica molecular são de grande interesse para se obter respostas sobre a correlação estrutura-dinâmica molecular-propriedade.

O problema da largura de linha dos sinais no espectro de RMN estado sólido propiciou o desenvolvimento de técnicas que permitem obter sinais no estado sólido os mais estreitos possíveis, similares aos de líquidos. Juntamente com as informações que se deseja obter sobre o material, diferentes técnicas são realizadas para analisar os mais diversos sistemas poliméricos.

4.5.5.1. Técnicas de alta resolução no estado sólido

O Hamiltoniano que as análises no estado sólido envolve uma soma de diferentes Hamiltonianos, de acordo com a expressão 1.

$$H_{\text{RMN}} = H_Z + H_{\text{RF}} + H_{\text{CSA}} + H_D + H_J + H_Q \quad (1)$$

Onde H_Z = efeito Zeeman; H_{RF} = efeito da radiofrequência; H_{CSA} = anisotropia do deslocamento químico; H_D = interação dipolar entre o núcleo de hidrogênio e o núcleo de carbono-13; H_J = constante de acoplamento e H_Q = momento quadripolar

Quando se observa núcleos de spin $\frac{1}{2}$, como o núcleo de ^{13}C , por exemplo, os Hamiltonianos que mais interferem no alargamento do sinal são H_{CSA} e H_D . A melhoria da resolução dos sinais dos espectros de RMN, obtidos no estado sólido, necessita de técnicas que permitam eliminar os fatores que causam este alargamento.

I) Rotação da amostra segundo o ângulo mágico (MAS)

As fortes interações dipolares entre os núcleos de hidrogênio e carbono-13, facilitadas pela distância internuclear entre ambos e pela restrita mobilidade das cadeias e a anisotropia do deslocamento químico, geram sinais no estado sólido muito largo, com largura de linha da ordem de 20 kHz.

A eliminação da interação dipolo-dipolo gera uma diminuição na largura de linha do sinal para 5 kHz e, pela eliminação da anisotropia do deslocamento químico, a largura dos sinais decresce para 100 kHz, tornando possível a detecção dos sinais. Tanto a interação dipolar quanto a anisotropia do deslocamento químico tem dependência como o termo $3 \cos^2\theta - 1$. A eliminação destes dois efeitos ocorre quando as análises realizadas no estado sólido são efetuadas girando-se a amostra a altas velocidades de rotação (adequadas para cada núcleo num determinado campo magnético), em um ângulo de introdução da amostra na sonda referente ao valor de $54,74^\circ$, capaz de eliminar o termo $3 \cos^2\theta - 1$. Alinhado a um forte desacoplamento do núcleo de hidrogênio, este processo gera um estreitamento significativo da largura de linha no espectro.

A seqüência de pulso empregada é simples:

Hidrogênio desacoplamento

Observado $[90^\circ_x \rightarrow \text{FID} - t]_n$

onde: t = intervalo de tempo entre os pulsos de 90° (tempo de espera)

n = número de acúmulos

O intervalo de tempo t é variável e lê está diretamente associado ao tempo de relaxação dos diferentes tipos de núcleos que são analisados. Assim, variações neste parâmetro permitem a realização de estudos que fornecem informações sobre a mobilidade molecular da amostra, assim como o tempo de relaxação spin-rede (longitudinal).

Todos os núcleos que sofrem o fenômeno da ressonância podem ser analisados por esta técnica. Entretanto, para a observação de núcleos que

possuam momentos quadrupolares as larguras de linhas são tão grandes que os sinais não apresentam resolução. Deve ser evidenciado que, para matérias de alto peso molecular como os poliméricos, por exemplo, a estrutura pode ser definida por esta técnica, mas uma estrutura mais fina ou detalhada, como a microestrutura, não será observada como as análises em solução, devidas principalmente à largura dos sinais dada pelas interações dipolares e à anisotropia do deslocamento químico.

É importante ressaltar que usando a técnica MAS podem-se obter espectros quantitativos no estado sólido. Entretanto, o longo tempo de análise, em virtude dos altos valores dos tempos de relaxação spin-rede dos diferentes núcleos, principalmente os de spin raro, faz com que esse tipo de espectro seja substituído por espectros que expressem ou representem apenas uma parte da amostra. Para tanto, variações nos parâmetros espectrais desta seqüência de pulso, permitem obter informações acerca da região de maior mobilidade de uma amostra, como, por exemplo, numa mistura de polímeros, copolímeros, materiais compósitos e materiais amorfos. Com isso, um maior número de aplicações desta técnica pode ser obtido, quando se procura informações sobre homogeneidade, compatibilidade e pureza das amostras polímeros ou quaisquer materiais.

Já com a análise de materiais pela técnica MAS utilizando-se um intervalo pequeno entre os pulsos (milissegundos), pode-se detectar apenas uma região, ou seja, a região de maior mobilidade. Esta variação na técnica MAS permite no caso de polímeros, copolímeros, terpolímeros, misturas poliméricas ou compósitos e materiais amorfos identificar a região de maior mobilidade, ou ainda distinguir domínios de mobilidade diferentes, que causam mudanças nas propriedades de materiais.⁶⁻¹⁰ Muitos estudos foram desenvolvidos em homo polímeros para detecção de regiões de mobilidade diferentes, capazes de gerar informações sobre a relação estrutura/propriedade final do material.

II) Polarização Cruzada e Rotação da Amostra Segundo o Ângulo Mágico (CPMAS)

A técnica de polarização cruzada foi desenvolvida com vistas à detecção dos núcleos de spins raros. Este método se baseia na transferência de polarização de um núcleo de spin abundante (exemplo ^1H) para um núcleo de spin raro (exemplo ^{13}C). Os núcleos de ^{13}C e ^1H ficam em contato térmico por um período de tempo estipulado, denominado de tempo de contato durante a polarização cruzada. Neste tempo, os núcleos são mantidos em contato devido às frequências de precessão de ambos os núcleos serem mantidas idênticas. Neste caso, os núcleos se encontram numa condição chamada de condição de Hartman-Hahn (expressão 2)

$$\omega_{\text{H}}B_{\text{H}} = \omega_{\text{C}}B_{\text{C}} \quad (2)$$

A técnica de polarização cruzada combinada com a rotação da amostra, segundo o ângulo mágico e forte desacoplamento de hidrogênio (CPMAS), gera espectros RMN de sólidos com alta resolução de núcleos de spin raros, com aumento da intensidade dos sinais num tempo de análise menor do que MAS, tendo em vista que o núcleo de hidrogênio comanda o processo de relaxação.

A seqüência de pulso empregada para se obter os espectros via CPMAS é a mesma para o MAS, mas com a inserção da condição de Hartman-Hahn, onde é inserido um tempo de contato entre os dois núcleos para que ocorra a transferência de polarização entre eles.

A combinação das técnicas de polarização cruzada, de rotação segundo o ângulo mágico e forte desacoplamento de hidrogênio para o carbono-13, informa a respeito da compatibilidade de misturas poliméricas a nível molecular. As mudanças nas larguras das linhas de RMN e nos valores dos deslocamentos químicos fornecem informação sobre as mudanças na mobilidade em nível molecular.

Nos espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido, e obtidos com o emprego das técnicas descritas para a eliminação da largura do sinal, tem-se que a largura e forma dos sinais passam a retratar o comportamento da amostra, gerando informações sobre as primeiras respostas com respeito à dinâmica molecular do material.

As duas técnicas básicas, MAS e CPMAS, são base de todas as técnicas empregadas no estado sólido, quer seja por variação nos parâmetros espectrais, quer seja pela introdução de pulsos de radiofrequências, ou ainda pela introdução de novos parâmetros espectrais, como, por exemplo, na técnica de desfasamento dipolar, onde é introduzido um tempo de desfasamento dipolar após a aplicação do tempo de contato entre os núcleos de carbono-13 e hidrogênio. Do mesmo modo, tem-se a medida do tempo de relaxação spin-rede via CPMAS, dentre uma variedade de técnicas. Cabe ressaltar que as informações colhidas são complementares importantes para o atendimento do comportamento dinâmico-molecular de materiais poliméricos, além de outros de compostos de baixo peso molecular.

Esta análise foi realizada no Departamento de Química na University College London.

5. RESULTADOS

5.1. 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 SO_2 em condições similares é mostrado na Figura 2. 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 uma porcentagem de 44,8%.

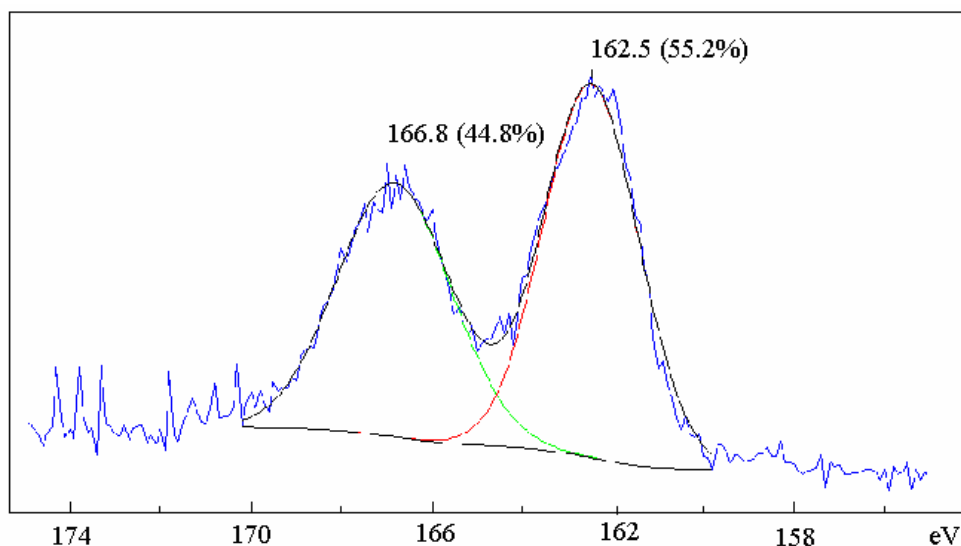


Figura 2. Espectro XPS na região S_{2p} da amostra de carbono modificado 1 após a reação com SO_2 . Amostra 2 g; temperatura da reação 630 °C; fluxo volumétrico total, 95.0 mL min; P_{SO_2} 0.20 atm.

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

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

Amostra	Antes hidrólise		Depois hidrólise ^b	
Elemento	eV (%)	at%	eV (%)	at%
S2p não-oxi	163.9 (55.2)	3.97	163.8 (60.4)	2.559
	oxi 168.2 (44.8)	3.22	167.8 (39.6)	1.678
	total	7.19		4.237
C1s	283.1(100)		284.57 (75.5)	59.278
			285.98 (13.0)	10.207
			287.02 (7.0)	5.496
			288.55 (4.5)	3.533
total		82.57		78.514
O1s	530.8 (100)		531.80 (36.1)	5.560
			533.45 (63.9)	9.843
total		10.25		15.403
Na1s			1072	1.846
Razão S oxi: não oxi	0.81		0.66	

^a Espectro calibrado tendo com referencia o C_{1s} (284.5 eV). Entre parêntese peso do componente^b Refluxo em 1 M NaOH por 24 h.

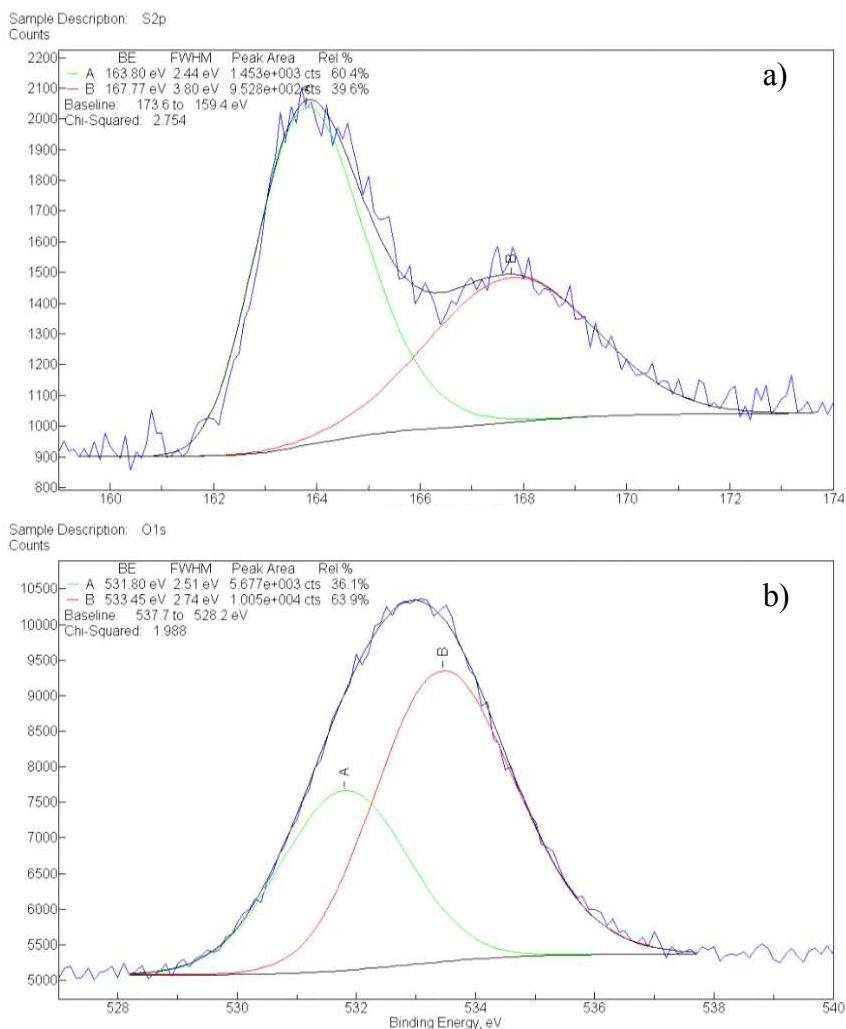


Figura 3. Espectros XPS do carbono modificado 1 após reação com hidróxido de sódio; a) região S_{2p}; b) região O_{1s}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; P_{SO_2} 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95 mL/min.

Os espectros do carbono modificado após a reação com hidróxido de sódio apresentaram dois picos na região S_{2p}. Um de menor energia, a 163,80 eV, associada ao enxofre não oxidado com porcentagem de 60,4% e outro de maior energia, a 167,77 eV correspondente ao enxofre oxidado com porcentagem 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.

5.2 Tiólise do carbono modificado 1

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com o tiolato de sódio foi de $23,03 \pm 0,32$ % ($7,18 \times 10^{-3}$ mol/g).

Os resultados da XPS das amostras de C_{atS} 1 que foram submetidas à reação com tiolato de sódio, são apresentados na Tabela IV e Figura 4.

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

Amostra	Antes tiólise		Depois tiólise ^b		
Elemento	eV (%)	at%	eV (%)	at%	
S2p	não-oxi	163.9 (55.2)	3.97	163.82 (66.0)	3.30
	oxi	168.2 (44.8)	3.22	167.00 (34.0)	1.70
	total		7.19		5.00
C1s		283.1(100.0)		284.56 (64.1)	51.85
				285.94 (22.4)	18.12
				287.29 (7.3)	5.90
				289.14 (6.2%)	5.01
total		82.57		80.89	
O1s		530.8 (100.0)		532.13 (33.3)	4.28
	total		10.25	533.71 (66.7)	8.58
Na1s			1072	1.23	
Razão S oxi: não oxi	0.81		0.52		

^a Espectro calibrado tendo como referência o C_{1s} (284.5 eV). ^a Entre parêntese peso do componente^b Refluxo por 24 h em DMSO seco.

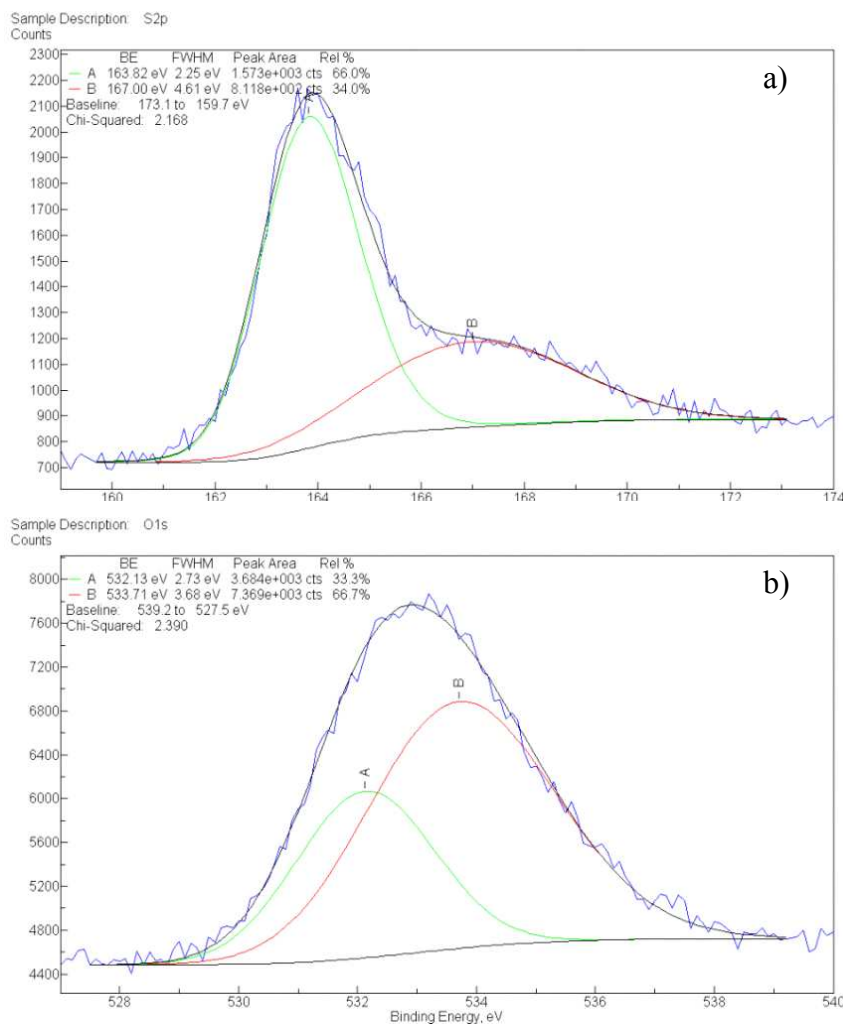


Figura 4. Espectros XPS do carbono modificado 1 após reação com tiolato de sódio. a) região S_{2p}; b) região O_{1s}; c) região C_{1s}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; P_{SO_2} 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95 mL/min.

Os espectros da amostra da reação de C_{atS} 1 com tiolato de sódio apresentaram dois picos na região do S_{2p}. O de menor energia, a 163,82 eV, segundo estudos anteriores⁷⁰, está associado ao enxofre não oxidado. O pico 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 um pico a 532,13 eV e outro 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.

5.3 Preparação do Carbono modificado 2 (carvão + SO₂)

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com SO₂ foi de $12,6 \pm 2,6$ % (3,9 mmol/g).

Os resultados da análise de XPS das amostras de C_{atS} 2 são mostrados na Tabela V e Figura 5.

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

Amostra	C(S) ₂		
Elemento	eV (%) ^b	at%	
S2p	non-oxi	163.90 (58.12)	4.128
	oxi	167.74 (41.88)	2.974
	Total		7.102
C1s		284.54 (76.04)	81.941
		285.95 (23.96)	
	Total		
O1s		532.11 (72.302)	7.922
		534.65 (27.698)	3.035
	Total		10.957

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284.5 eV). Entre parêntese peso do componente.^b

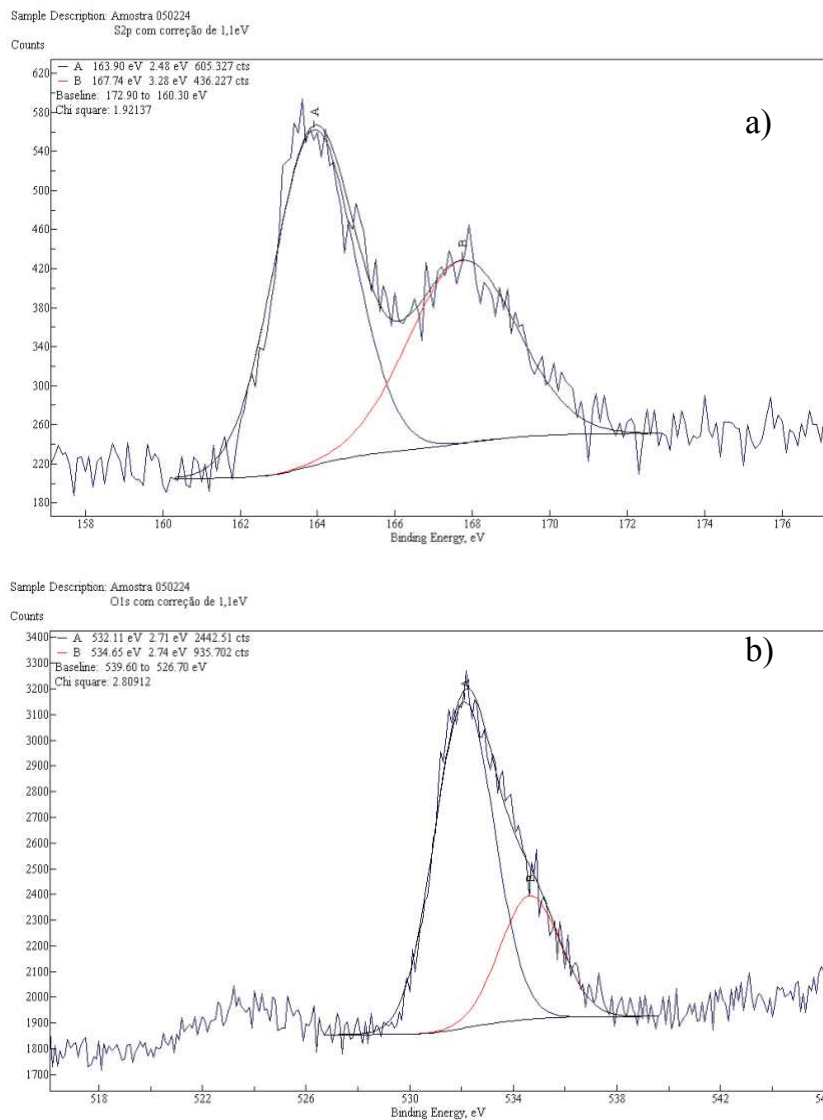


Figura 5. Espectros XPS do carbono modificado 2 após reação com SO₂. a) região O_{1s}; b) região S_{2p}. Condições de reação: Amostra 2 g; temperatura 630 °C; fluxo volumétrico total, 95.0 mL/min⁻¹; P_{SO_2} 0.20 atm

O espectro de absorção de FTIR do c_{ats} 2 antes de qualquer reação é mostrado na Figura 6 que apresenta 6 bandas de absorção.

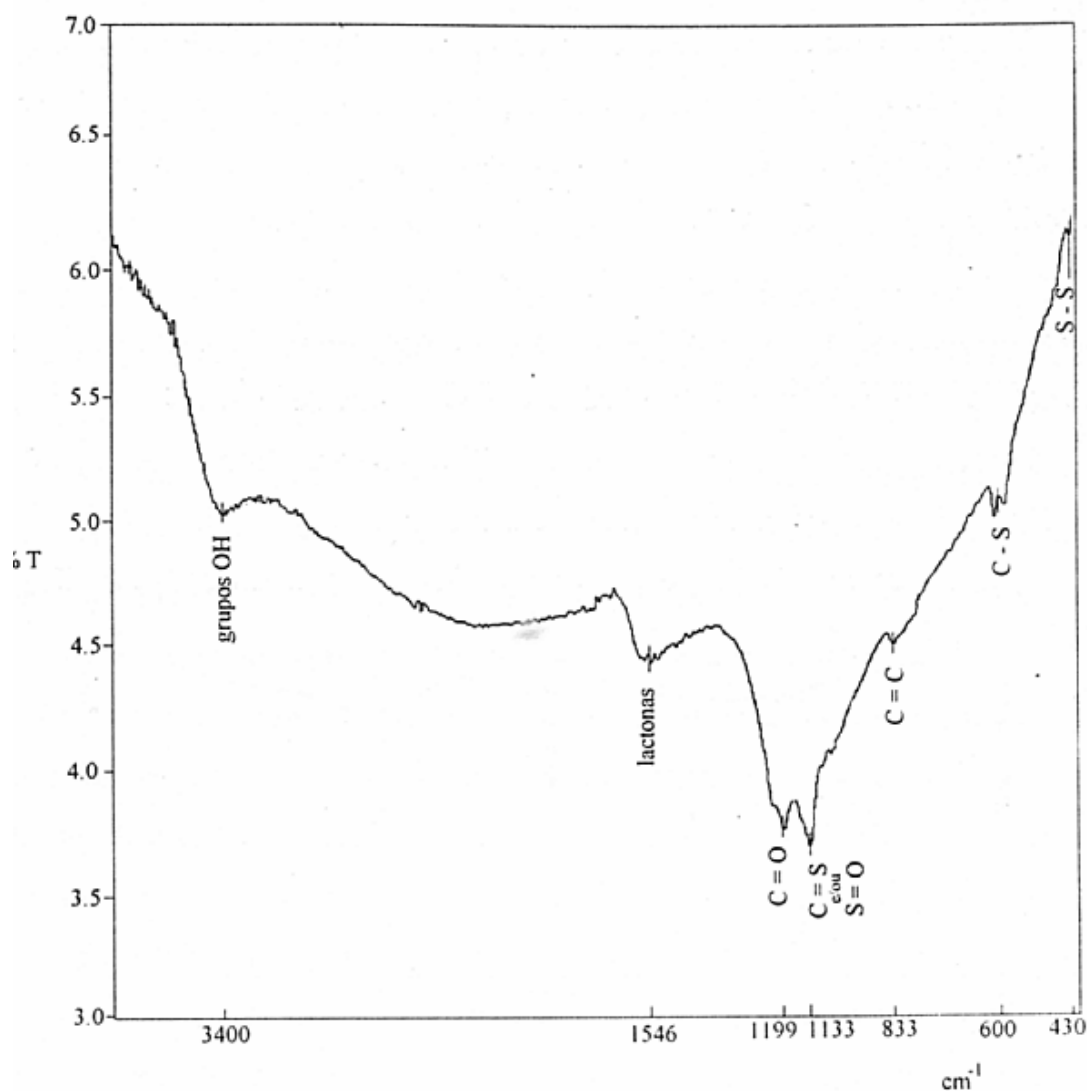


Figura 6. Espectro de absorção FTIR do carbono modificado 2. Temperatura da reação 630 °C; fluxo volumétrico total, 95 mL/min; pressão parcial de SO₂, 0,20 atm; quantidade de enxofre na amostra, 12,55 %.

A banda a 1546 cm⁻¹ pode ser atribuída a grupos lactonas, que não foram totalmente decompostos pelo tratamento térmico ou formados durante a reação. Duas bandas de baixa intensidade, uma a 1199 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C=O e outra a 1133 cm⁻¹, que pode ser atribuída aos estiramentos C=S (tiocarbonilas) e/ou S=O.

Uma outra banda de absorção apareceu a aproximadamente 830 cm⁻¹, atribuída ao estiramento aromático C=C. E as outras duas com intensidades muito

baixas, a 600 cm^{-1} e a 430 cm^{-1} . A banda a 600 cm^{-1} , normalmente é atribuída ao estiramento C-S, que ocorre no intervalo de $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Essa banda a 430 cm^{-1} corresponde a enxofre como dissulfeto, pois bandas na região próxima a 450 cm^{-1} são características do estiramento S-S.^{78a,b}

5.4 Tiólise do carbono modificado 2

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

Os resultados da análise de XPS das amostras de carbono modificado que foram submetidas à reação com tiolato de sódio, aparecem na Tabela VI e Figura 7.

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

Amostra	Antes da tiólise		Depois tiólise ^b		Calc ^c	
Elemento	eV (%) ^b	at%	eV (%)	at%	at%	
S2p	non-oxi	163.90 (58.12)	4.13	163.95 (93.36)	5.68	5.65
	Oxi	167.74 (41.88)	2.97	167.72 (6.64)	0.40	0.40
	Total		7.102		6.09	6.05
C1s		284.54 (76.04)		284.46 (71.8)		
		285.95 (23.96)		285.65 (28.20)		
	Total		81.94		87.81	87.61
O1s		532.11 (72.302)	7.92	532.05 (64.58)	3.94	
		534.65 (27.698)	3.03	534.38 (35.42)	2.16	
	Total		10.95		6.10	6.35

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284.5 eV). Entre parêntese peso do componente. ^b dodecano-1-tiolato de sódio em DMSO seco, refluxo de 48 h. ^c

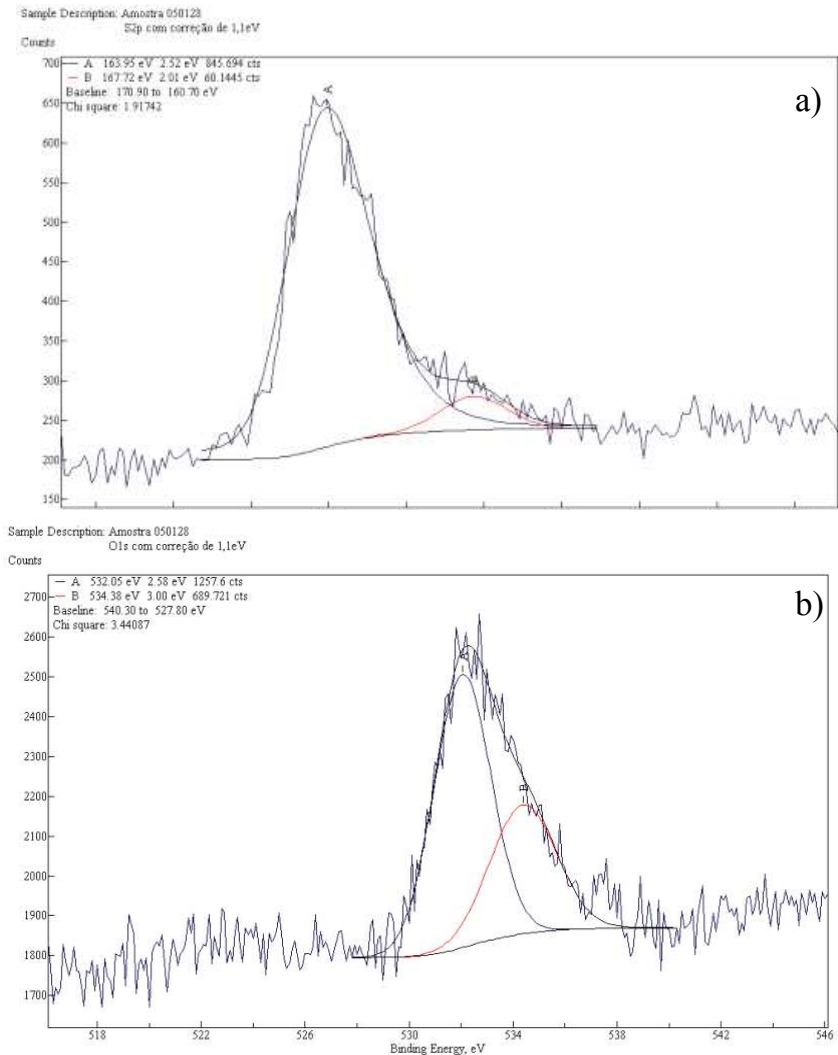


Figura 7. Espectros XPS do carbono modificado 2 após reação com tiolato de sódio. a) região O_{1s}; c) região S_{2p}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; 0,20 atm; fluxo volumétrico total, 95mL/min.

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 5.4).

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 8 aparecem os espectros de ressonância magnética nuclear ^{13}C CPMAS em estado sólido do C_{atS} 2 antes e depois da reação com o dodecatriolato. A matriz de carbono aparece à cerca. 120,5 ppm com bandas laterais a ± 65 ppm e o pico do dodecatriolato a 24,7 ppm.

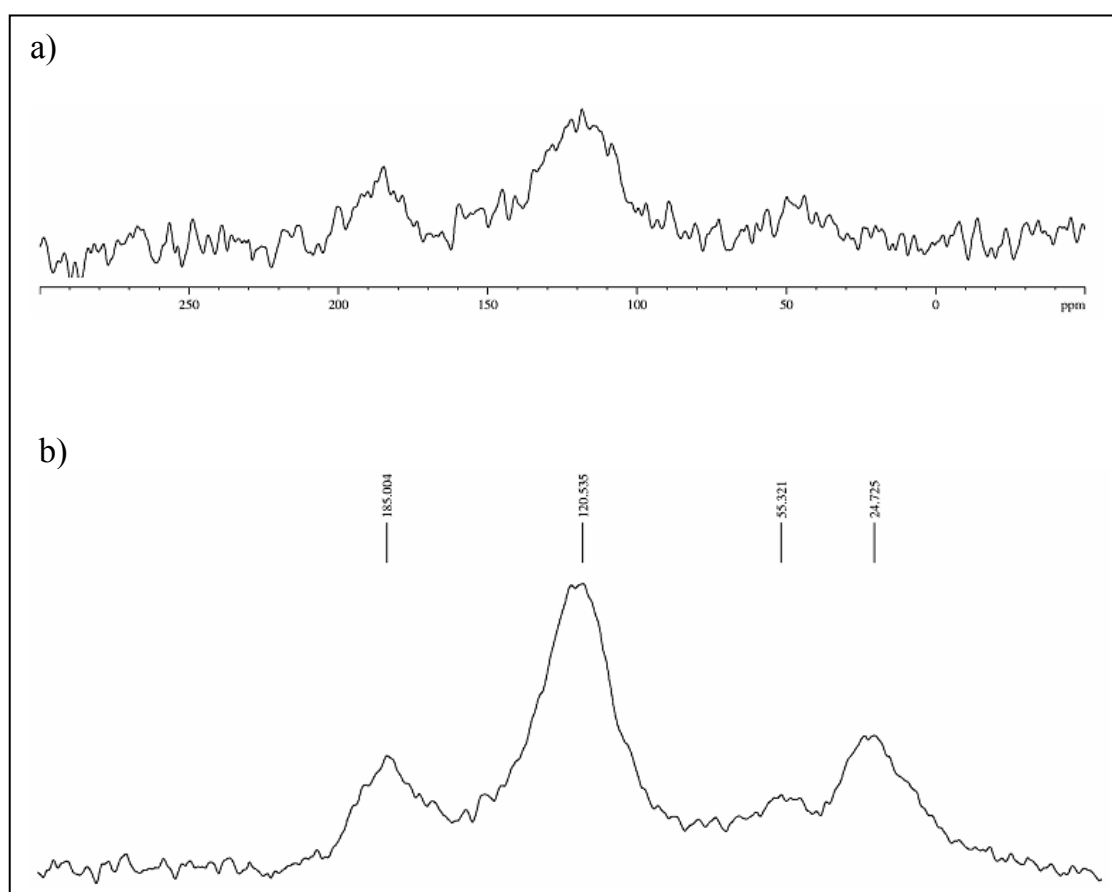


Figura 8. ^{13}C CPMAS espectro do carbono ativado 2; (a) após reação com SO_2 a $630\text{ }^\circ\text{C}$ e extração com CS_2 . (b) após refluxo com dodecatriolato de sódio.

5.5 Pirólise do carbono modificado 2.

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após o aquecimento a 900 °C foi de $11,78 \pm 0,91 \%$ ($3,66 \times 10^{-3}$ mol/g).

Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) das amostras após pirólise do carbono modificado 2, são mostrados na Tabela X e Figura 9.

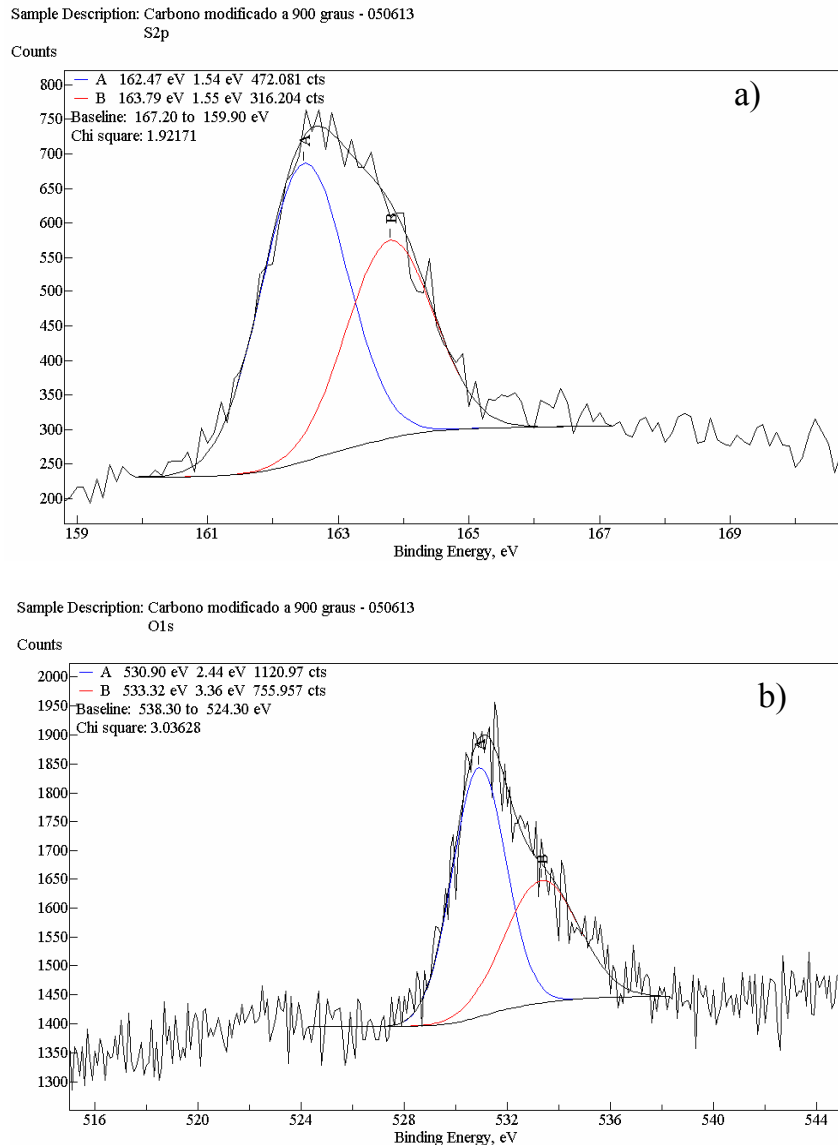


Figura 9. Espectros XPS do carbono modificado 2 após aquecimento a 900 °C; a) região S_{2p}; b) região O_{1s}. Condições de reação: temperatura da reação, 900 °C; fluxo total 95 mL/min.

Os espectros do c_{atS} 2 após a reação de pirólise, apresentaram dois picos S_{2p}. Um de maior energia, a 163,79 eV, com um peso de 59,9% e outro de menor energia, a 162,47 eV com peso de 40,1%, ambos associados ao enxofre não oxidado.

O pico característico das ligações de oxigênio pode ser considerado resultante de dois picos; o primeiro 530,90 eV e o segundo, de maior energia, a

533,30 eV, que pode ser relacionado com ligações de grupos hidróxidos e sulfóxidos respectivamente.

5.6 Aminólise do carbono modificado 2.

Após a reação de aminólise a amostra apresentou $17,63 \pm 0,94$ % de enxofre ($5,49 \times 10^{-3}$ mol/g).

Os resultados da análise por XPS das amostras de carbono modificado 2 que foram submetidas à reação com dodecilamina aparecem na Tabela VII e Figura 10.

Tabela VII. Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado 2 após aminólise.^a

Elemento	Antes aminólise		Depois aminólise	
	eV (%)	at%	eV (%)	at%
S2p não-oxi	163.90 (58.12)	4.13	162.87 (100.00)	6.60
	167.74 (41.88)	2.97	ND	ND
	total	7.10	total	6.60
C1s	284.54 (76.04)	81.94	283.52 (59.39)	50.40
	285.95 (23.96)		284.59 (40.61)	34.40
	total		total	84.80
O1s	532.11 (72.30)	7.922	531.31 (77.07)	4.90
	534.65 (27.70)	3.035	534.19 (22.93)	1.50
	Total	10.957	Total	6.40
N1s			399 (100.00)	2.20

^a Entre parêntese peso do componente.

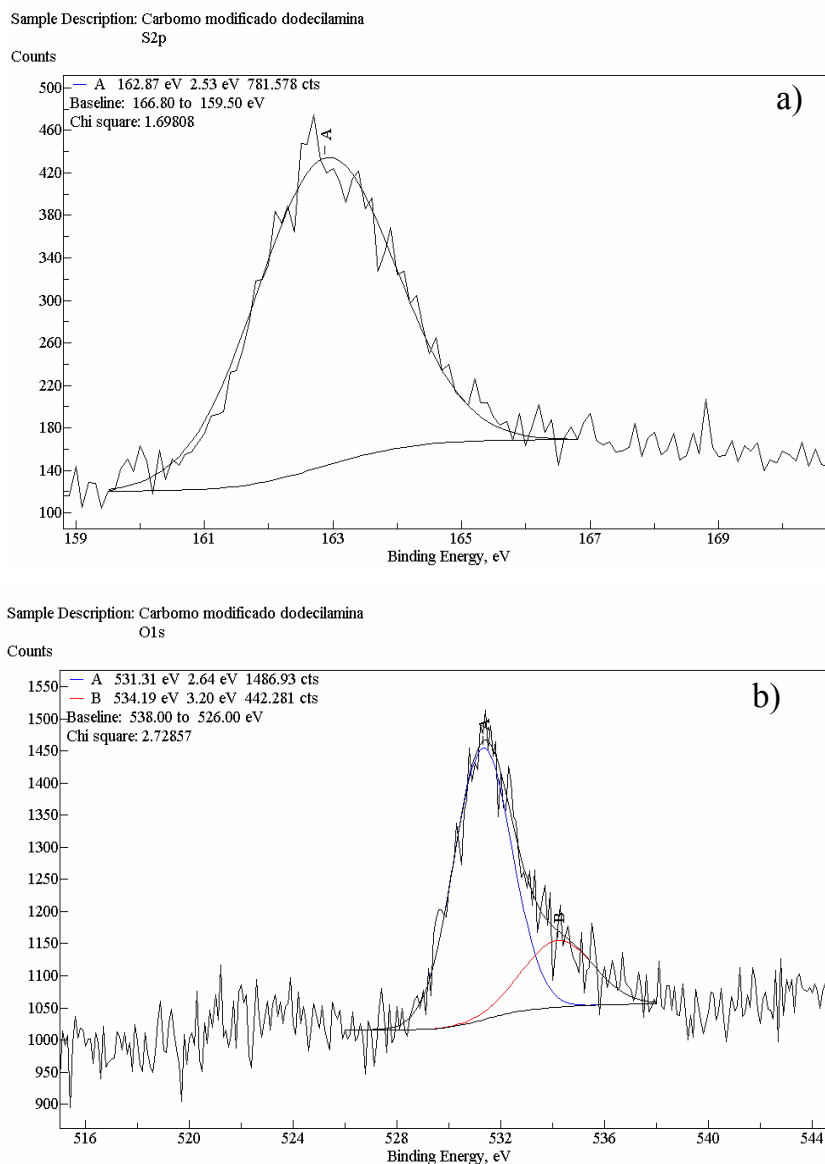


Figura 10. Espectros XPS do C_{atS} 2 após reação com dodecilamina; a) região S_{2p}; b) região O_{1s}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; p_{SO2} 0,20 atm; fluxo total 95 mL/min.

Para a amostra tratada com dodecilamina, a energia correspondente ao oxigênio apresentou um pico a 531,31 eV e outro de maior energia a 534,19 eV.

Na região de S_{2p} os espectros mostraram que a porcentagem de enxofre (at%) manteve-se constante, mas o enxofre oxidado desaparece (tabela VII). Os espectros do S_{2p} antes da reação de aminólise mostram pico resultante de duas

bandas, 163,90 eV e 167.74 eV que estão associadas ao S não oxidado e ao S oxidado sucessivamente.

Os espectros de ressonância magnética nuclear ^{13}C CPMAS em estado sólido do c_{atS} 2 antes e depois da reação com dodecilamina aparecem na Figura 11. A matriz de carbono aparece à cerca. 120,5 ppm com e o pico da dodecilamina a ca 30,1ppm

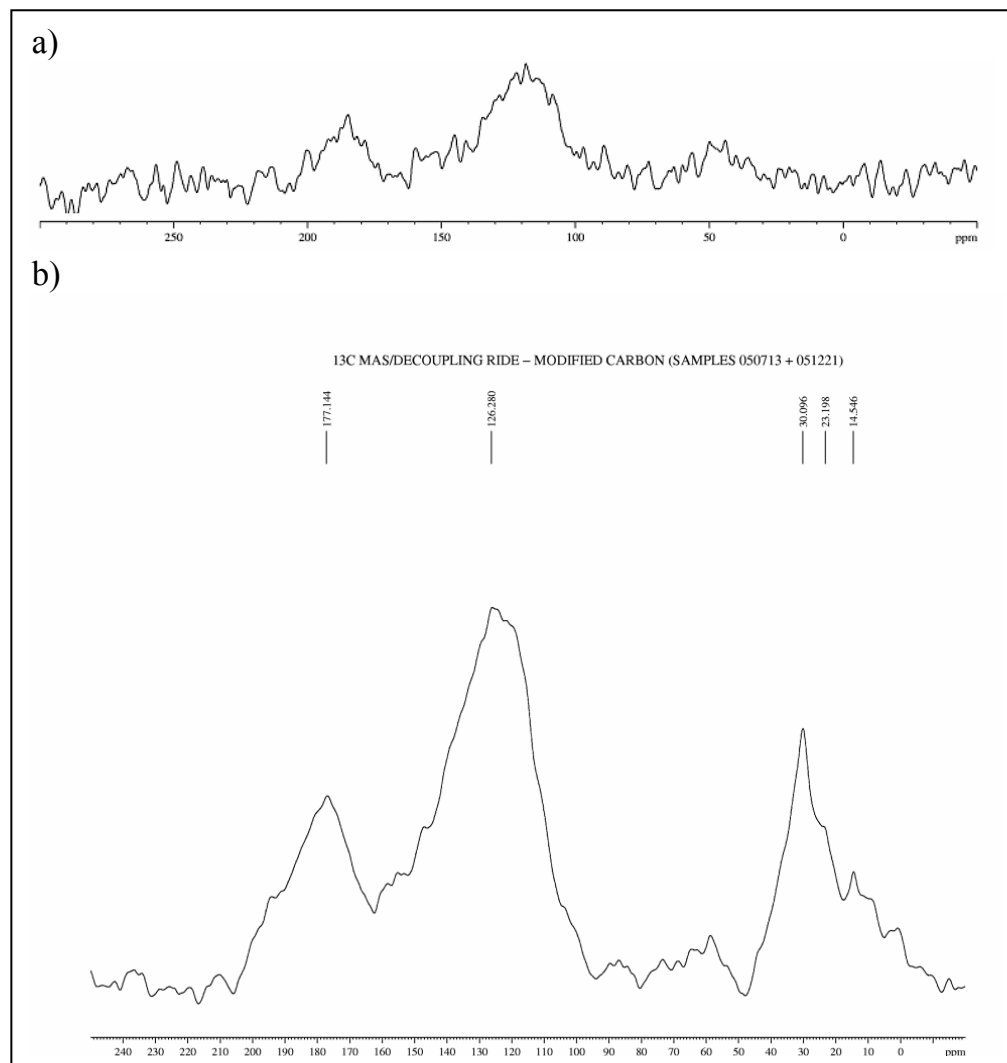


Figura 11. ^{13}C CPMAS espectro do carbono ativado 2; (a) após reação com SO_2 a $630\text{ }^\circ\text{C}$; (b) após refluxo com dodecilamina.

O espectro FTIR do carbono modificado 2 após reação com dodecilamina é mostrado na Figura 12 que apresenta 4 bandas.

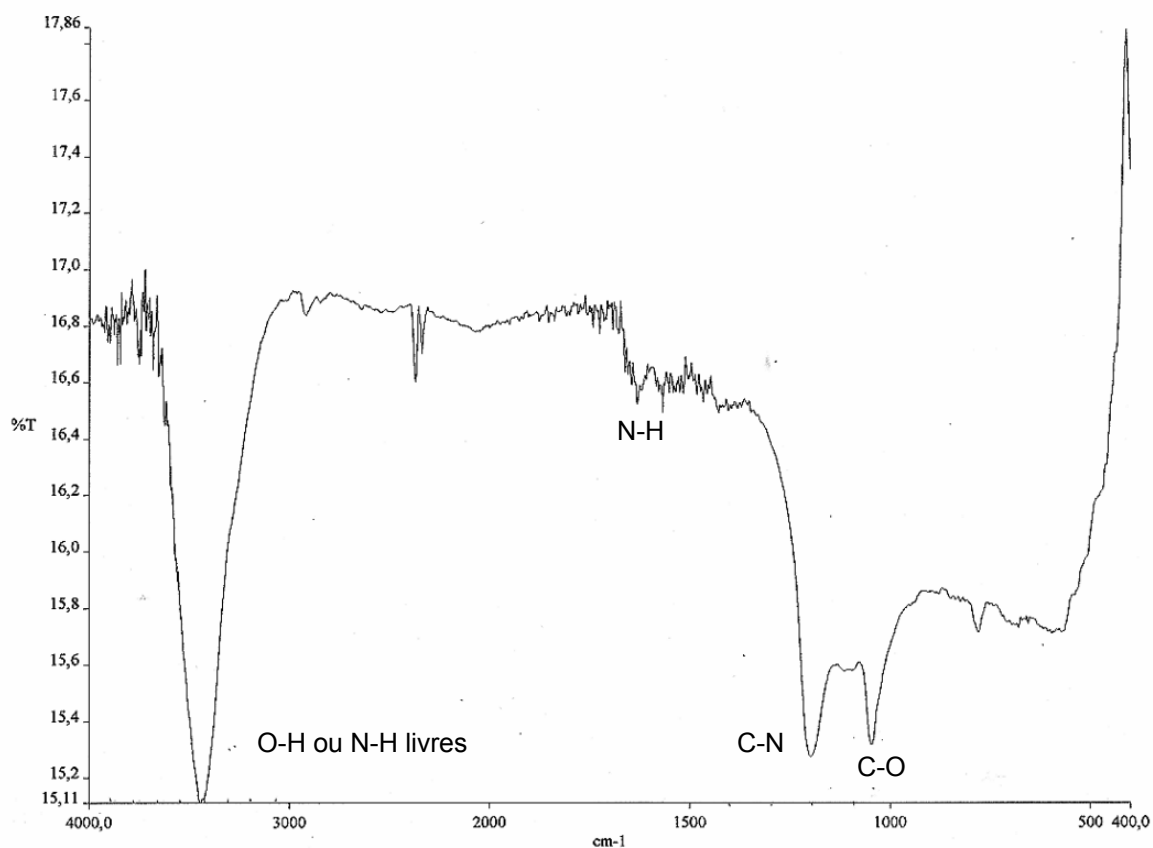


Figura 12. Espectro de absorção FTIR do carbono modificado após reação com dodecilamina

.A presença de grupos C-O de ésteres é responsável pelo aparecimento da banda a 1070 cm^{-1} . A segunda banda de absorção apareceu a 1200 cm^{-1} , que pode ser atribuída a ligação C-N que apresenta números de onda entre 1180 e 1280 cm^{-1} , a terceira banda aparece próximo a 1500 cm^{-1} correspondendo a ligação N-H pois apresenta uma banda fraca de deformação angular, também usada para caracterizar aminas e amidas secundárias e a quarta banda a 3410 cm^{-1} pode estar associada a grupos OH ou N-H livres.

5.7 Reação do carbono modificado 2 com haleto de alquila.

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com o haleto foi de $14,65 \pm 1,85 \%$ ($4,57 \times 10^{-3}$ mol/g).

As amostras de carbono modificado 2 que foram submetidas à reação com 1-bromohexadecano, foram analisadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e os resultados são apresentados na Tabela VIII e Figura 13.

Tabela VIII. Energias de ligação observadas no espectro XPS do carbono modificado 2 após reação com 1-bromohexadecano.^a

Elemento	Antes da reação		Depois da reação		
	eV (%)	at%	eV (%)	at%	
S2p	não-oxi	163.90 (58.13)	4.128	162.70 (70.79)	5.0
	oxi	167.74 (41.87)	2.974	165.83 (29.21)	2.1
	total		7.102		7.1
C1s		284.46 (71.80)		283.32 (72.21)	59.6
		285.65 (28.20)		284.59 (27.79)	23.0
	total		81.941		82.6
O1s		532.11 (72.30)	7.922	530.71 (69.49)	5.8
		534.65 (27.70)	3.035	532.90 (30.51)	2.6
	total		10.957		8.4

^a Em parênteses peso dos componentes. ^b 1-Bromohexadecano em DMSO, refluxado por 48 h.

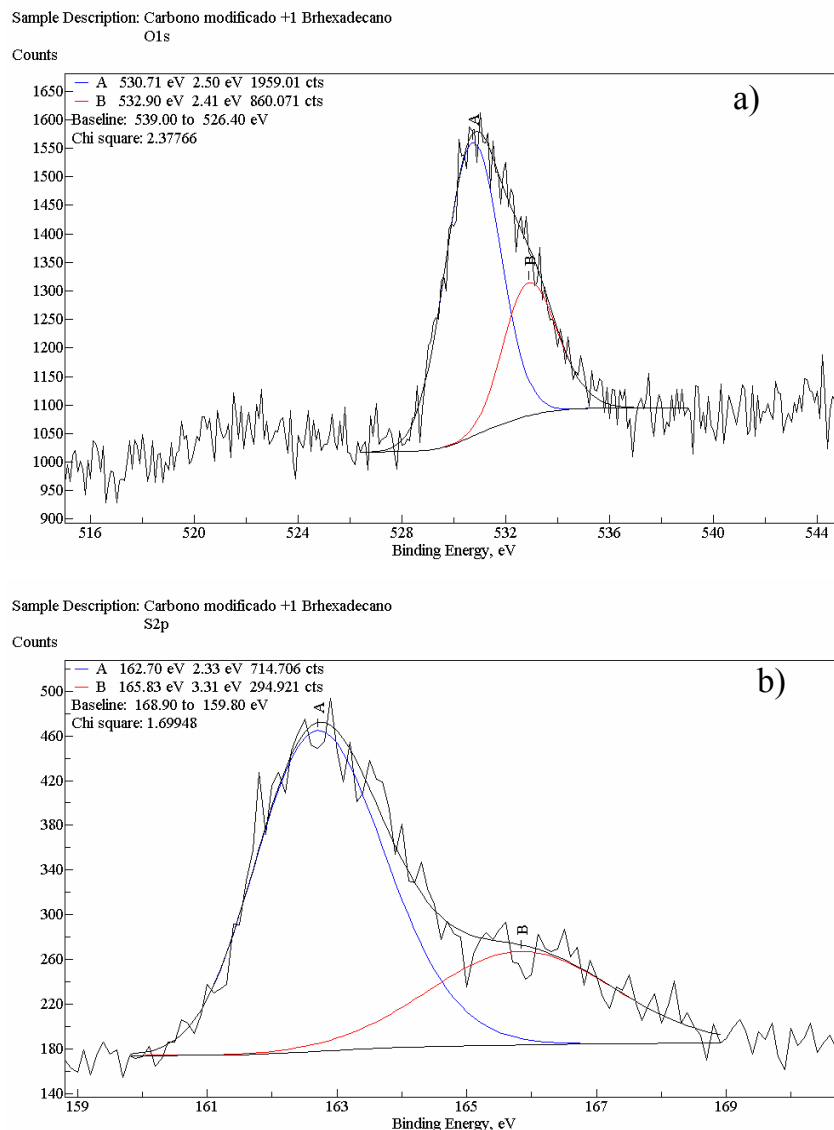


Figura 13. Espectros XPS do C_{atS} 2 após reação com 1-bromohexadecano. a) região O_{1s}; c) região S_{2p}. Condições de reação com SO₂ do carvão original: temperatura da reação, 630 °C; p_{SO2} 0,20 atm; fluxo total 95 mL/min.

Na região do S_{2p} nota-se um pico em 162,7 eV, devido à presença de enxofre não-oxidado e um pico a 165,8 eV referente ao enxofre oxidado

Os espectros de ressonância magnética nuclear ¹³C CPMAS do carvão ativado modificado 2 antes e depois da reação com 1-bromohexadecano mostram a inserção do haleto de alquila na matriz a cerca de 27,9 ppm. (Figura 14).

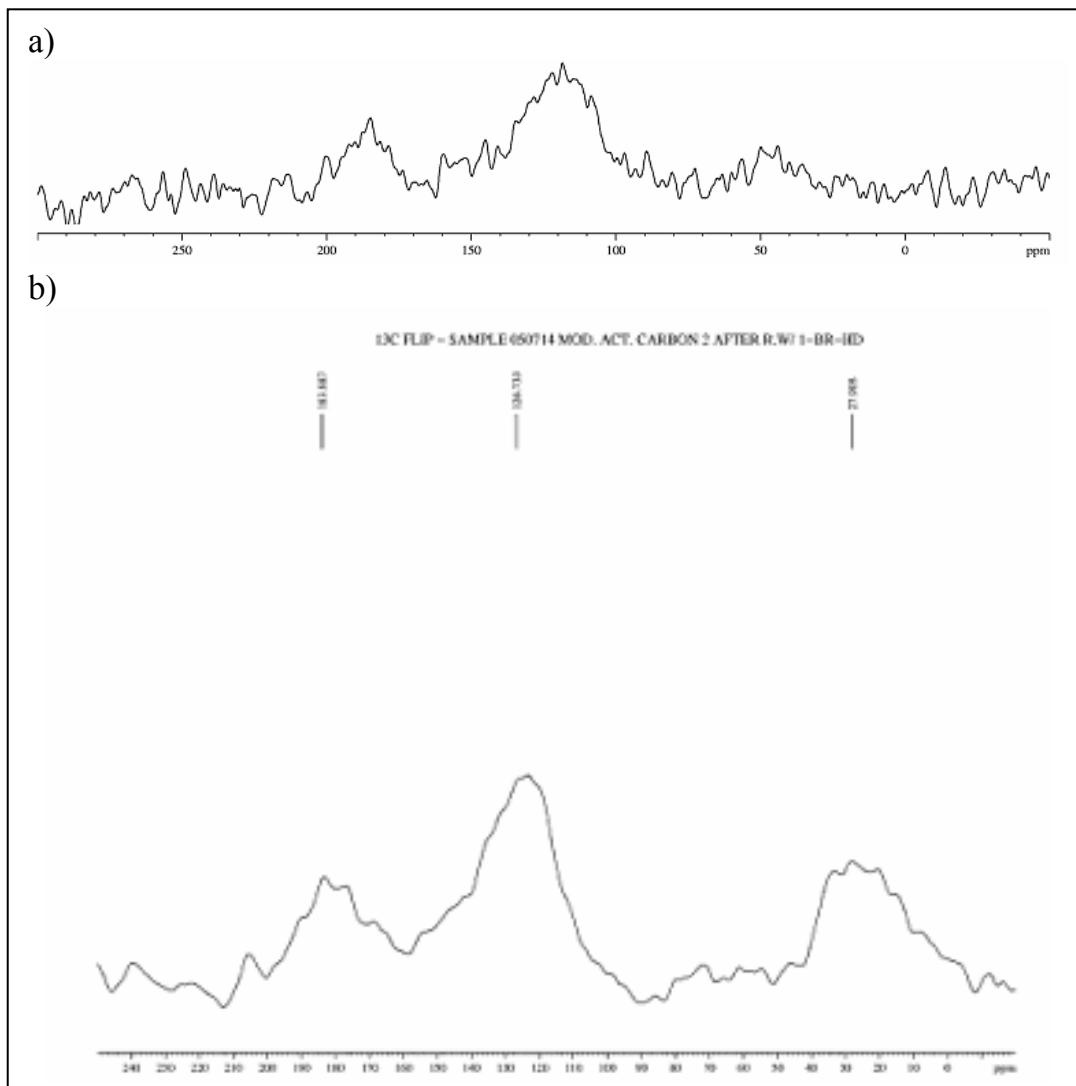


Figura 14. ^{13}C CPMAS espectro do carbono ativado 2; (a) após reação com SO_2 a $630\text{ }^\circ\text{C}$; (b) após refluxo com haleto de alquila.

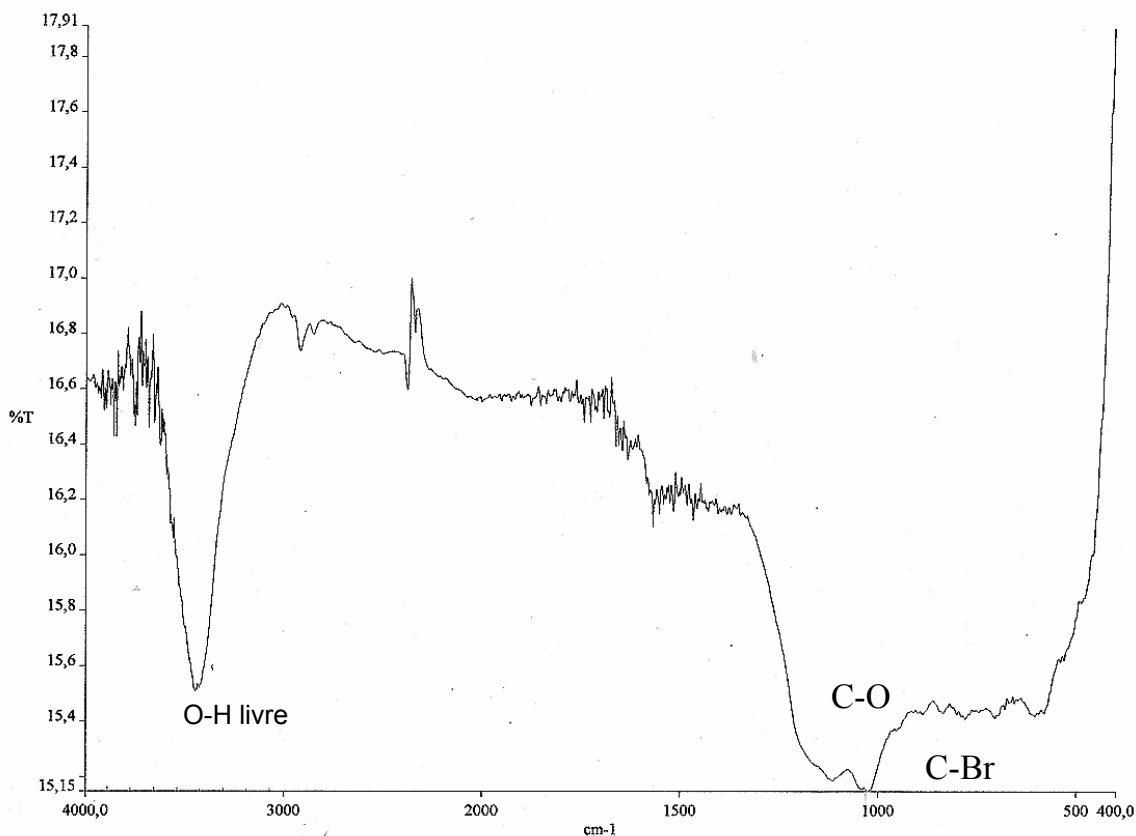


Figura 15. Espectro de absorção FTIR do carbono modificado após reação com 1-bromohexadecano.

A Figura 15 mostra o espectro FTIR do $C_{atS} 2$ após reação com o haleto de alquila, que apresenta 3 bandas significativas, uma a 3410 cm^{-1} , correspondendo a estiramentos do grupo OH livre, outra em 1100 cm^{-1} que pode estar relacionada a ligações C-O e a última em 750 cm^{-1} características dos grupos funcionais C-Br que ocorre no intervalo de $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

5.8 Reação grafite com SO_2 a $630^\circ C$.

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação com SO_2 foi praticamente nula.

Os resultados da análise de XPS das amostras de grafite modificado são mostrados na Tabela IX e Figura 16.

Tabela IX. Energias de ligação observadas no espectro XPS do grafite modificado obtido a 630 °C. ^a

Amostra	inicial		Depois reação ^b		Calc ^c
Elemento	eV (%)	at%	eV (%)	at%	at%
S2p non-oxi	---	0	164.14 (78.9)	0.583	
	---	0	168.82 (21.1)	0.156	
	---	0		0.739	0.739
C1s	284.42 (83.80)	78.137	284.56 (85.8)	83.345	
	285.82 (16.20)	15.105	285.84 (14.2)	13.794	
		93.242		97.139	97.186
O1s	531.90 (100)	6.758	532.33 (78.3)	1.662	
			534.66 (21.7)	0.461	
		6.758		2.123	2.123

^a Espectro calibrado tendo com referência o C1s (284.5 eV). Em parênteses peso dos componentes. ^b À 630 °C; Fluxo total de SO₂ 80 ml/min (20% He). ^c

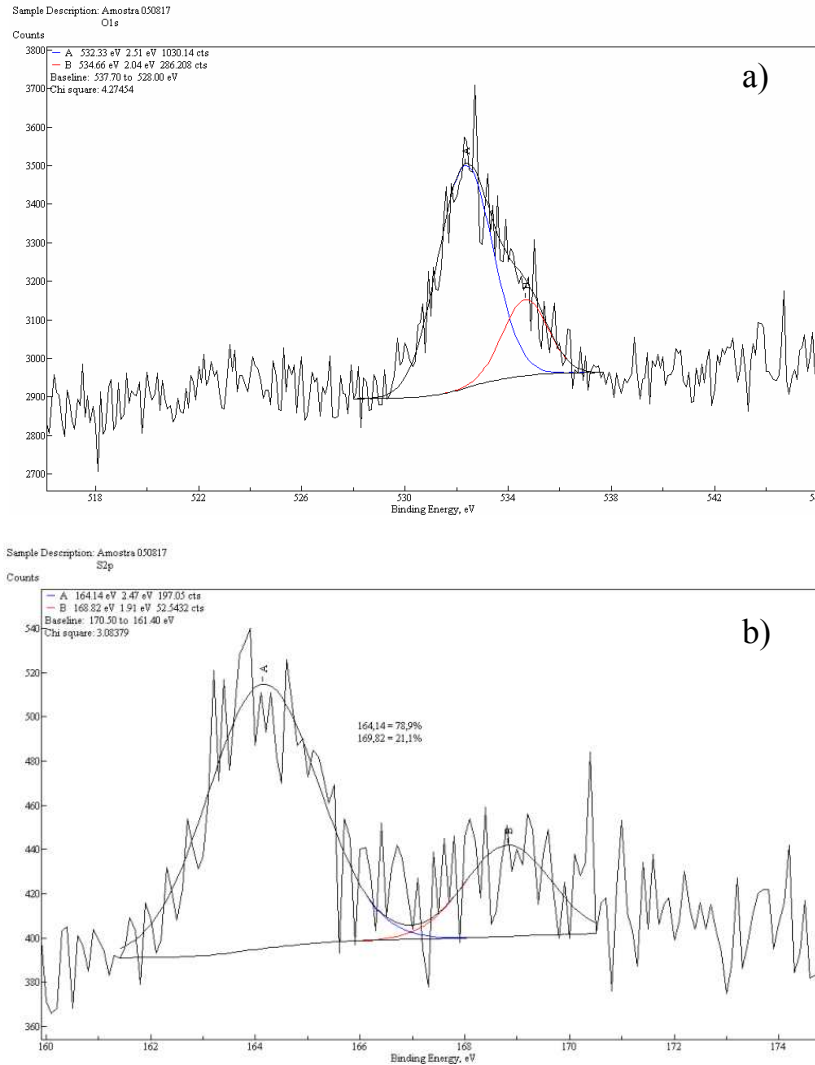


Figura 16. Espectros XPS do grafite após reação com SO₂. a) região O_{1s}; c) região S_{2p}. Condições de reação; temperatura 630 °C; fluxo total 95 mL/min; P_{SO_2} 0.2 atm.

O espectro XPS após a reação de funcionalização mostrou a inserção do enxofre com picos a 164.14 eV e 168.82 eV que corresponde ao enxofre não-oxidado e oxidado respectivamente a formação de ligações

A energia correspondente à região do O_{1s} mostrou que está dividido em dois, o primeiro a 532.33 eV e o outro, de maior energia a 534.66 eV. Portanto na amostra de grafite que reagiu com enxofre, às espécies intermediárias estáveis de enxofre são enxofre não-oxidado, enxofre oxidado e enxofre sulfático.

6. DISCUSSÃO

A formação de complexos de enxofre (C-S) pode ser comprovada 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). Este método foi empregado no estudo do C_{at} , com objetivo de determinar a forma química do enxofre incorporado sobre essa superfície sólida e espécies intermediárias formadas da reação $C_{at} + SO_2$ que sejam estáveis na superfície do sólido.⁷⁹

A decomposição via pirólise do anel da episulfona de três membros foi racionalizado com base na expansão para um quarto membro no anel da β -sultina seguindo por outra expansão para um quinto membro no anel do dioxatiolano com liberação de compressão. O dioxatiolano pode perder SO_2 concertadamente para produzir olefina. Um mecanismo similar para β -sultina é possível, embora neste caso a perda de dióxido de enxofre parece ser um difícil processo energético.⁵²

A decomposição do dioxatiolano (ou β -sultina) eliminando SO_2 ocorre na reação reversa da redução de SO_2 em carvão e o mecanismo sugere que os dois intermediários estão em equilíbrio sob condições de estado estacionário e que o epissulfeto formado é mais estável que os intermediários em cerca de 1-3 kcal mol⁻¹ (Figura 17)

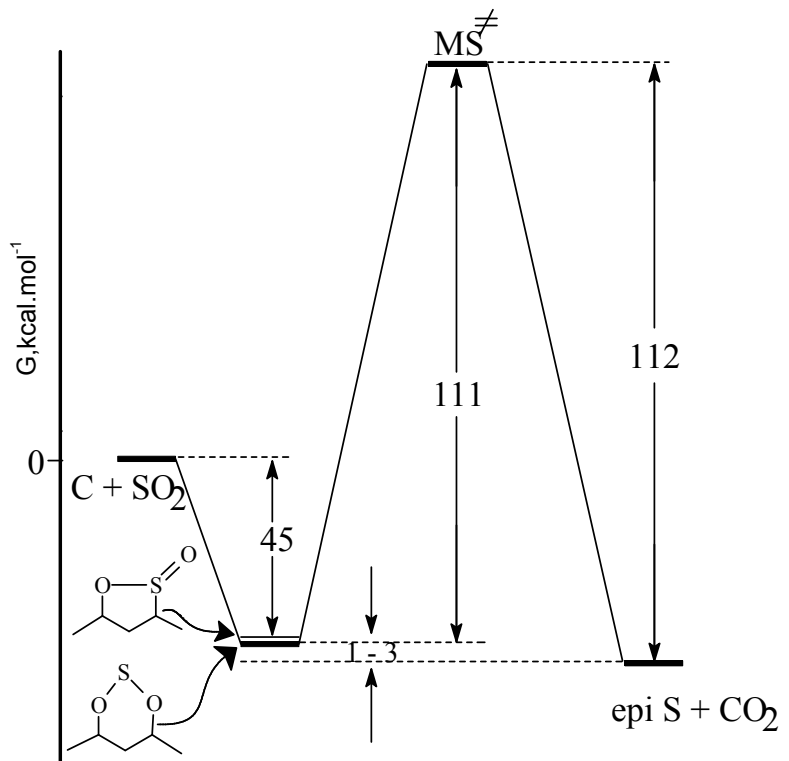


Figura 17. Decomposição da β -sultina ou dioxatiolano

6.1 Efeitos da temperatura no grafite modificado

A cinética da redução de SO_2 em grafite tem sido observada a $900\text{ }^\circ\text{C}$, por causa da baixa reatividade devido a sua alta cristalinidade. Neste trabalho, quando o grafite foi modificado a $630\text{ }^\circ\text{C}$, o espectro XPS na região S_{2p} mostrou dois picos, a 164.1 e 168.8 eV, do enxofre não-oxidado e enxofre oxidado, respectivamente, como tem sido observado nos intermediários do carvão ativado.¹. Conseqüentemente, a redução de SO_2 em grafite ocorreu através dos mesmos intermediários e mesmo mecanismo.

A quantificação dos componentes do espectro XPS do grafite modificado foi obtido assumindo que a reação química do SO_2 com grafite produziu intermediários oxidados e não oxidados juntamente com a dessorção de O_2 .

Quando o carvão ativado modificado foi aquecido a $900\text{ }^\circ\text{C}$, o espectro XPS mostrou que o enxofre oxidado (168 eV) foi eliminado e o enxofre não oxidado

(164 eV) foi parcialmente decomposto para formar outra espécie a 165 eV, (espectro calibrado tendo como referência o C 1s que foi corrigido com 1 eV para cima).

De acordo com o método sugerido na parte experimental, o espectro XPS resultou em duas reações: A reação de decomposição do intermediário oxidado com transferência de enxofre, produzindo o epissulfeto e CO₂, e a reação reversa com eliminação de SO₂ (Tabela X).

Tabela X. Energias de ligação e composição do espectro XPS do carvão ativado modificado obtido a 630 °C e aquecido a 900 °C.

Amostra	Antes da reação		Depois da reação	Calc	
Elemento	eV (%) ^a	at%	eV (%) ^b	at%	
S2p	não-oxi	163.90 (58.12)	4.128	163.47 (40.11)	2.208
	oxi	167.74 (41.88)	2.974	164.79 (59.89)	3.298
	total		7.102	ND	5.506
C1s		284.5 (76.0)		284.37 (77.29)	68.887
		285.9 (24.0)		285.81 (22.71)	20.241
	total		81.941		89.128
O1s		532.11 (72.302)	7.922	531.90 (59.72)	3.204
		534.65 (27.698)	3.035	534.32 (40.28)	2.161
	total		10.957		5.365

^a Entre parêntese peso do componente.

$$1) \text{C}(\text{SO}_2) \longrightarrow \text{C}(\text{S}) + \text{CO}_2 \quad \Delta S_{\text{n\~{a}o-oxi}} = 1.183; \quad f_{\text{Sn\~{a}o-oxi}} = 0.965$$

$$2) \text{C}(\text{SO}_2) \longrightarrow \text{C}(\text{O}) + \text{SO}_2 \quad \Delta = \frac{\Delta_{\text{Soxi}} + \Delta_{\text{C}} + \Delta_{\text{O}}}{3} = 1.934;$$

$$f = \frac{f_{\text{Soxi}} + f_{\text{C}} + f_{\text{O}}}{3} = 0.942$$

Estes resultados s\~{a}o consistentes e confirmam o mecanismo prim\~{a}rio proposto no Esquema 1.

O pico extra observado a 165 eV sugere que a 900 °C algumas das esp\~{e}cies envolvidas no mecanismo de transporte (dissulfeto-trissulfeto-S₂) foram formadas.^{51,80,81}

6.2. Hidr\~{o}lise B\~{a}sica

O espectro XPS do C_{ats} 1 foi comparado com o obtido ap\~{o}s a rea\~{c}\~{a}o com hidr\~{o}xido de s\~{o}dio a 100 °C (Tabela XI).

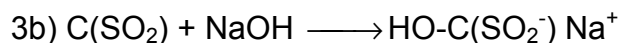
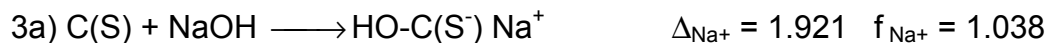
Tabela XI. Energias de ligação e decomposição para o espectro XPS do carvão ativado modificado depois da hidrólise básica a 100 °C.^a

Amostra	inicial		Depois hidrólise básica ^b		Calc ^c
S total mmoles/g	6,74		6,41		
Elemento	eV (peso%)	at%	eV (peso%)	at%	at%
S2p não-oxi	163.9 (55.2)	4.0	163.7 (60.4)	2.5	2.5
oxi	168.2 (44.8)	3.2	167.7 (39.6)	1.7	1.6
total		7.2		4.2	4.1
C1s	284.5 (100.00)		284.5 (75.5)	59.3	
			285.9 (13.0)	10.2	
			286.9 (7.0)	5.5	
			288.5 (4.5)	3.5	
total		82.6		78.5	79.6
O1s	531.8 (100.00)		531.7 (36.1)	5.6	
			533.4 (63.9)	9.8	
total		10.3		15.4	14.6
Na1s			1072	1.9	1.9
Razão S oxi: não oxi	0,81		0,66		
				at% SD ^d	±0.40

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284.5 eV). ^b Refluxo em 1 M NaOH por 24 horas. ^c Calculado para as reações. ^d Desvio padrão por elemento.



$$f_{\text{Soxi}} = 0.984$$



Na Tabela XI mostram-se as concentrações dos diferentes elementos calculadas dos espectros XPS após a reação de hidrólise, calculados em átomos %. Aparecem também as concentrações totais em mmoles/g calculadas do análise elementar da massa total pelo LECO.

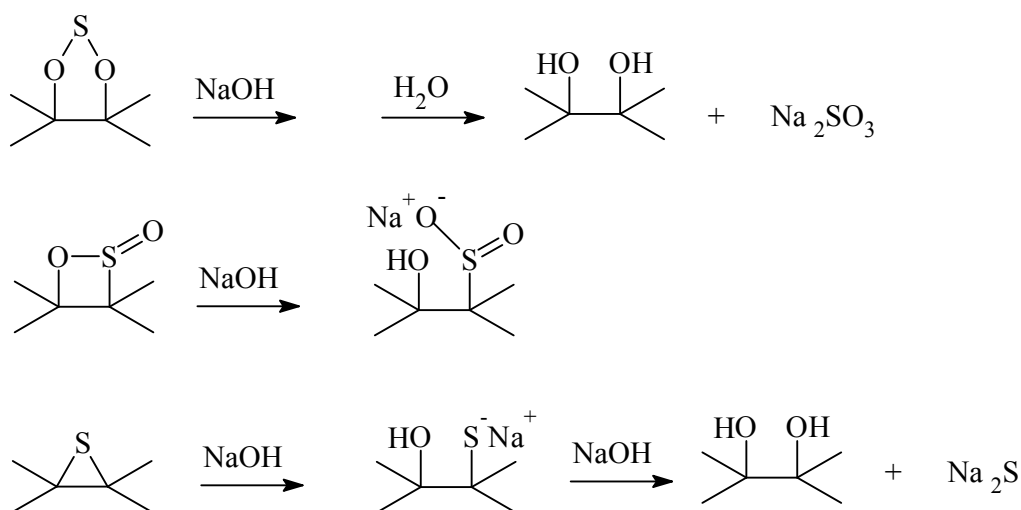
Como pode observar-se na Tabela acima, a hidrólise básica ocorreu com pequena perda de S (0,33 mmoles/g, LECO) reação que principalmente eliminou S oxidado com formação de centros negativos que foram neutralizados com íons Na^+ (Na at 1,35%). A razão S oxidado: não-oxidado diminuiu de 0,81 para 0,66.

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 se pode observar na Tabela XI o espectro XPS do produto da reação do $\text{C}_{\text{atS}} 1$ com o hidróxido de sódio na região Na_{1s} , apresentou um pico a 1072 eV (Na 1,35 mmoles/g) que sugere a formação de ânions. Também pode ser observadas na tabela, a descrição do espectro e a seqüência das reações que podem ser consideradas para obter o espectro final com o desvio padrão por elemento de ± 0.40 . O mecanismo possível é mostrado no esquema 6. De acordo com o espectro XPS, a hidrólise básica produziu a diminuição do S oxidado como conseqüência da hidrólise do intermediário dioxatiolano.^{82,83} É sabido que a

hidrólise básica de sultinas pode facilmente ocorrer com ataques nucleofílicos no enxofre sulfínico formando um sal de sódio.⁸⁴

O ataque nucleofílico da hidroxila no átomo de carbono do epissulfeto formou um ânion sulfeto cujo contra-íon seria o íon sódio,⁸⁵ eliminando S^{2-} no passo consecutivo. Porém, com a presente informação nós não poderemos determinar se o sulfinilato é formado. 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 é formado 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 6.



Esquema 6. Hidrólise básica a 100 °C do C_{atS} 1

O espectro XPS do carbono modificado 2 foi comparado com aquele obtido após a reação com tiolato de sódio, dodecilamina e 1-bromohexadecano. (Tabela XII).

Tabela XII. Energias de ligação e composição do espectro XPS do C_{atS} 2 depois das reações.

Amostra	Inicial ^a		Tiólise, ^b at%		Aminólise, ^c at%		Haleto de alquila, ^d at%	
	eV (%)	at%	exp	Calc ^f	exp	Calc ^g	exp	Calc ^h
S2p não-oxi	163.90 (58.12)	4.1	5.7	5.7	6.6	5.2	5.0	3.9
	167.74 (41.88)	3.0	0.4	0.4	ND	0.0	2.1	2.0
	total	7.1	6.1	6.0	6.6	5.2	7.1	6.0
C1s	284.54 (76.04)	62.2	63.0	62.9	50.4	51.2	59.6	60.1
	285.95 (23.96)	19.7	24.8	24.7	34.4	35.0	23.0	23.1
	total	81.9	87.8	87.6	84.8	86.2	82.6	83.2
O1s	532.11 (72.30)	8.0	3.9	4.1	4.9	4.9	5.8	6.2
	534.65 (27.70)	3.0	2.2	2.3	1.5	1.5	2.6	2.7
	total	11.0	6.1	6.4	6.4	6.4	8.4	8.9
N1s					2.2	2.2		
Br3d							1.9	1.9
%at SD ^h				±0.20		±0.70		±0.46

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284.5 eV). ^b Dodecano-1-tiolato de sódio em DMSO seco, refluxo de 48 h. ^c Dodecilamina em DMSO, refluxo de 48 h. ^d 1-Bromohexadecano em DMSO, refluxo de 48 h. ^e Valores calculados para o esquema tiolato. ^f Valores calculados para o esquema haleto. ^g Valores calculados para o esquema dodecilamina. ^h Desvio padrão por elemento.

Um procedimento semelhante foi usado para investigar, a partir do espectro XPS, o mecanismo das sucessivas reações dos intermediários. Os resultados foram mostrados anteriormente na Tabela XII e os mecanismos são descritos nas correspondentes figuras.

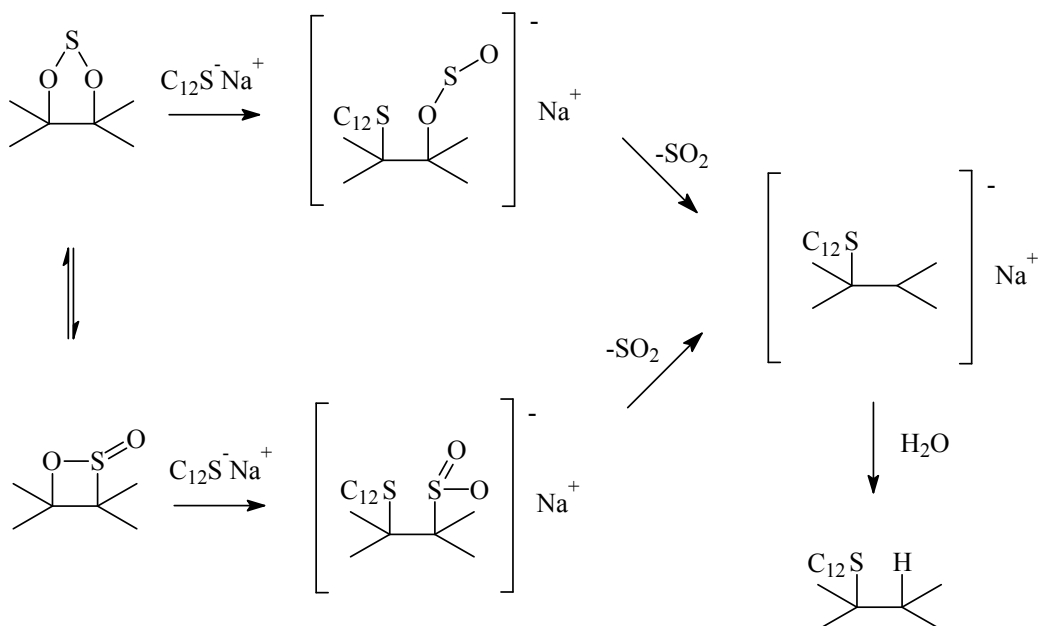
6.3. Tiólise

A tiólise do com dodecano-1-tiolato de sódio manteve o conteúdo de enxofre total praticamente constante com grande diminuição de S oxidado e

expressivo aumento de S não oxidado. (% peso, Tabela XII), mas a razão entre o enxofre oxidado e o não oxidado baixou indicando que o tiol foi inserido na matriz de carbono com eliminação de enxofre oxidado.

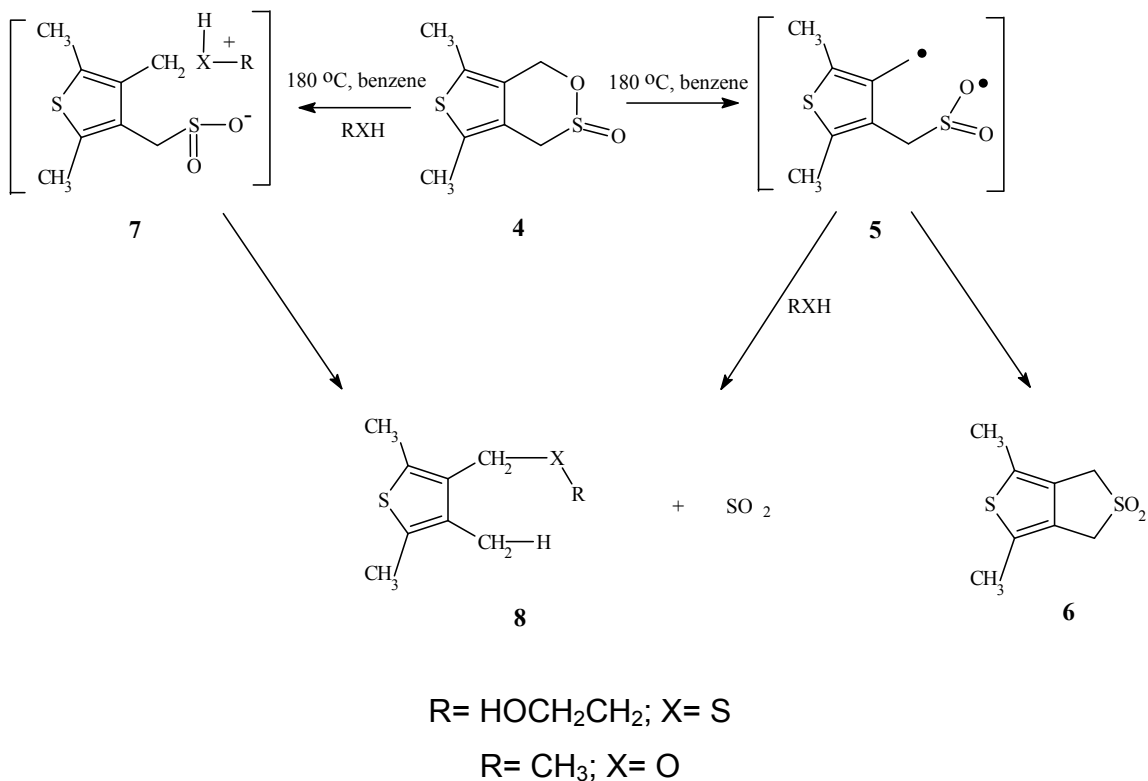
. O espectro NMR do ^{13}C do C_{atS} 2 depois da reação de tiólise, mostrou além do pico referente a matriz do carbono próximo a 121 ppm, o pico do dodecano-1-tiolato claramente em 25 ppm, indicando que o tiolato foi inserido na matriz de carbono. O aparecimento das bandas laterais está atribuído a grupos oxidados que estariam presentes no grupo sulfóxido, uma vez que estas bandas laterais são características de grafite oxidado.⁸⁶ As reações que foram consideradas para o cálculo de distribuição das porcentagens atômicas mostradas na tabela XI são detalhadas no esquema 7.

A reação principal é a eliminação do enxofre oxidado sobre o ataque do tiolato como sugerido no Esquema 7. 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 C-O.



Esquema 7. Reações dos intermediários oxidados com 1-dodecitolato de sódio ($C_{12}SNa$).

Reações térmicas de tienosultinas 2,5-disubstituídas com nucleófilos suportam o mecanismo.⁸⁷ Reação com tubo fechado a 180 °C em benzeno da 2,5 dimetil tienosultina **4** produz o correspondente sulfolano **6** (Esquema 8). A sultina permite a quebra da ligação C-O para formar um biradical sulfinil de alquila **5** produzindo o sulfolano **6** por rearranjo intramolecular. Em outro caso esta reação é improvável porque requer a formação forçada de um quarto membro no anel do sulfolano. Na presença de reagentes capturadores de radicais como os haletos de alquila (RXH), a sultina **4** sofre extrusão de SO_2 e forma o produto **8** bem como o sulfolano **6**. Entretanto a formação do produto **8** pode ser explicada por um mecanismo de captura do radical, ele pode também ser formado através de intermediários iônicos.⁸⁸



Esquema 8. Mecanismo de reação da 2,5-dimetiltienosultina em benzeno a 180 °C com reagentes capturadores de r radicais (RXH).

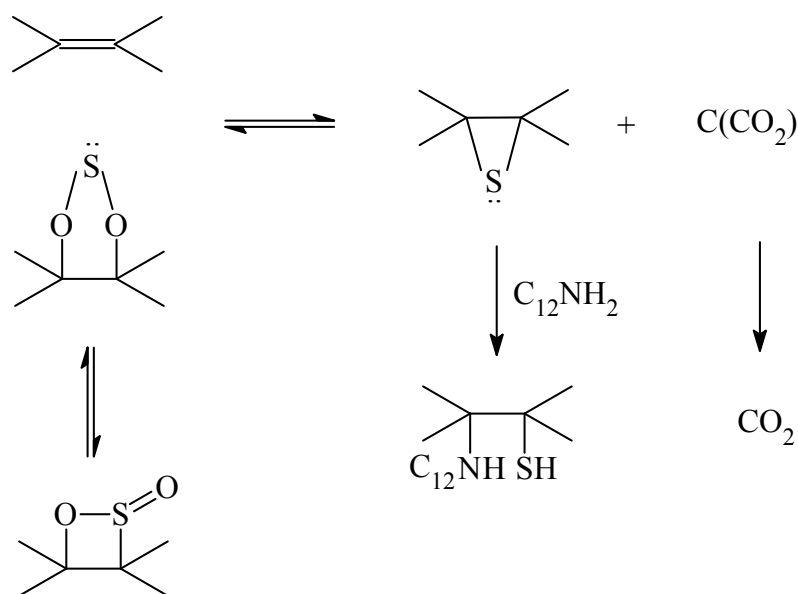
Contudo a captura do 1,4-ciclohexadieno foi insuficiente embora ele tenha sido freqüentemente usado para capturar biradicais.^{88a,b} Estes resultados favorecem o mecanismo alternativo da substituição nucleofílica do haleto de alquila (RXH) no carbono para produzir um ácido sulfínico que perde SO₂ **8**. Algumas das reações descritas da quebra do anel nucleofílico das sultinas com reagentes de Grignard e também com reagentes organocupratos de lítio são principalmente com sultinas alifáticas.⁸⁹ O ataque nucleofílico da 2,5-dicloro tienosultina em n-butil lítio (nBuLi) produziu a abertura nucleofílica do anel formando um álcool sulfínico após adição de água semelhante ao produzido por sultinas alifáticas.⁸⁷

Portanto, eles parecem razoáveis no nosso caso, para considerar que a reação ocorra com substituição nucleofílica do ânion tiolato no átomo de carbono-O para produzir ácido sulfínico, que após perder SO_2 , resulta o produto observado.

6.4 Aminólise

A aminólise do C_{atS} 2 foi feita refluxando a dispersão numa solução de DMSO e dodecilamina (198 °C). O espectro XPS depois da reação mostrou que o conteúdo de enxofre total (CET) manteve-se praticamente constante, porém, o enxofre oxidado não foi detectado (Tabela VII). A presença de N_2 a 399 eV no espectro XPS e o pico de amina a 27 ppm no espectro RMN indicam que a dodecilamina foi inserida na matriz de carbono. O cálculo do espectro XPS do C_{atS} 2 depois da aminólise (Tabela XII) foi obtido considerando as reações mostradas no Esquema 9. O intermediário não oxidado reage com a amina formando o produto inserido. Reações de sulfetos de etileno com aminas através de reações $\text{S}_{\text{N}}2$ são muito sensíveis a efeitos estéreos.⁹⁰ Existe uma transferência do enxofre para o intermediário oxidado formando o episulfeto e o CO_2 é absorvido na matriz de carbono, sendo eliminado adiante como CO_2 livre. Este é o passo determinante da reação de redução de SO_2 ocorrendo inesperadamente próximo a 200 °C que indica um efeito catalítico da amina.

Nós observamos que o ataque nucleofílico da amina na sultina com eliminação de SO_2 de acordo com o mecanismo observado da 2,5- dimetilsultina no Esquema 8 não acontece neste caso Talvez seja uma consequência da rápida decomposição do intermediário oxidado, pois a eliminação de SO_2 não é consistente com o espectro XPS depois da reação com a amina.



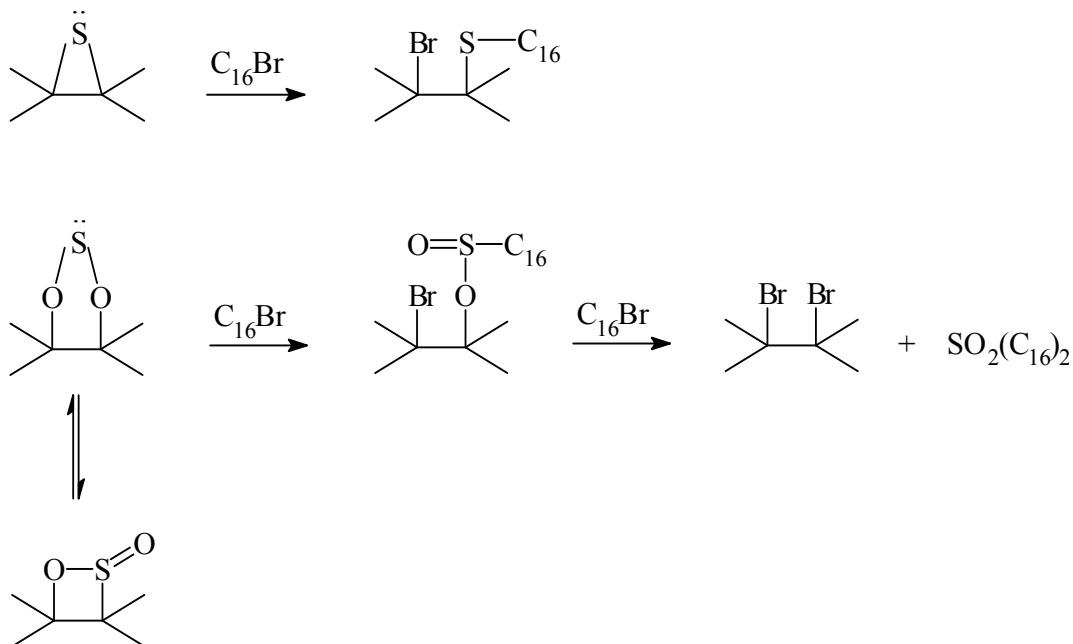
Esquema 9. Reação do intermediário não oxidado com dodecilamina

6.5 Reação com haleto de alquila.

Depois do refluxo de 1-bromohexadecano em DMSO o espectro XPS do carvão ativado modificado não mostrou mudança no conteúdo de enxofre (Tabela XII), mas mostrou a incorporação do bromo a 69.1 eV, sendo confirmado com o espectro RMN onde o fragmento alquila aparece próximo a 28 ppm.

A diminuição do desvio padrão no cálculo do espectro XPS foi obtida com o mecanismo do esquema 10. O ataque nucleofílico do enxofre do 1,3,2-dioxatiolano e do intermediário epissulfeto no haleto de alquila produz um éster sulfinílico de alquila e um sulfeto de alquila respectivamente, liberando o íon Br que foi inserido na matriz. O éster sulfinil formado reage com o haleto de alquila num segundo passo formando um dibrometo e liberando um substituinte éster sulfinílico de alquila. O enxofre do intermediário dioxatiolano pode agir como efetivo nucleófilo na substituição de um haleto de alquila. Um fator importante de complexos tiolato é sua habilidade de sofrer reações de substituição por mecanismo S_N2 .⁹¹ Esta

reatividade é também estabelecida em epissulfetos que agem como agentes nucleofílicos.^{85a}



Esquema 10. Reações dos intermediários com 1-bromohexadecano

Não há relatos da reatividade do éster sulfinílico como nucleófilo nas reações de substituição S_N2, mas a ponte de oxigênio pode agir como um nucleófilo.

Tem sido proposto que a hidrólise de anisoles substituídos, a 300 °C, sob condições críticas, ocorre predominantemente sob ataque nucleofílico S_N2 em água.⁹²

7. CONCLUSÕES

As reações de grafite com SO_2 a $630\text{ }^\circ\text{C}$ e carvão ativado modificado aquecido a $900\text{ }^\circ\text{C}$, mostraram a formação dos intermediários e produtos propostos pelo mecanismo primário (Figura 1).

A alteração na composição atômica da superfície depois da reação, observada no espectro XPS, pode ser usada para postular os mecanismos envolvidos.

A hidrólise básica do carbono ativado modificado produz a hidrólise da sultina intermediária, e o ataque do íon hidróxido no epissulfeto. A tiólise, a aminólise e a reação do haleto de alquila com o C_{atS} ocorre com inserção do fragmento orgânico.

As reações e os mecanismos propostos neste trabalho são consistentes com a presença simultânea do dioxatiolano, da sultina e do epissulfeto na superfície do carvão ativado modificado.

8. REFERÊNCIAS

- 1 a) Wiltowski, T.; O'brien, W.S. **The reduction of sulfur dioxide with methane in presence of a molybdenum catalyst.** In: International Conference on Environment, Energy and Society, Schaumburg, Illinois, 1994. b) Graedel, T.E.; Allembly, B.R. **Industrial Ecology.** New Jersey, 1995.
- 2 Akhmedov, M.M.; Ibragimov, A.A.; Kasumova, N.M. Kinetics of catalytic reduction of sulfur dioxide by nitrogen. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.9, n.7, p. 999-1001, 1996.
- 3 Kohl, A.L.; Nielsen, R. **Sulfur Dioxide Removal. In: Gas Purification.** Houston, Texas, 5ed., Gulf Publishing Company, Book Division, cap.7, 1997
4. Paik, S.C.; Kim, H., Chung, J.S. The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ or CO. **Catalysis Today**, v. 38, p. 193-198, 1997.
5. a) Lepsoe, R. Chemistry of Sulphur Dioxide Reduction. Kinetics. **Ind. Eng. Chem.**, v. 32, p. 910-918, 1940. b) Liu, W.; Sarofim, A.F.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Reduction of Sulfur-Dioxide by Carbon-Monoxide to Elemental Sulfur over Composite Oxide Catalysts. **Applied Catalysis B: Env.**, V.4, No.2-3, p. 167-186, 1994. c) Ma, J.; Fang, M.; Lau, N.T. On the Synergism between La₂O₂S and CoS₂ in the Reduction of SO₂ to Elemental Sulfur by CO. **J. Catal.** v. 158 (1), p. 251-259, 1996.
6. Wiltowski, T. S.; Sangster, K.; O'brien, W. S. Catalytic reduction of SO₂ with methane over molybdenum catalys. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 67, p. 204-212, 1996.
7. Macák, J.; Pick, P. Untersuchung des reaktionssystems C + SO₂. **Erdol und kohle Erdgas-Petrochemie**, v. 26, p. 345-350, 1973.

8. Blackwood, J.D.; McCarthy, D.J. Production of sulfur compounds by reaction of carbon and sulfur dioxide. **Proc Aust Inst Mining Metall.** v. 249, p.25-31, 1974.
9. Abramowitz, H.; Insinga, R.; Rao, Y.K. Kinetics of carbon-SO₂ reaction. **Carbon**, v. 14, p. 84-86, 1976.
10. Blomster, K.; Taskinnem, P.; Myyri, Reactions between solid carbon and gaseous sulfur dioxide at elevated temperatures. **Trans. Inst. Mining & Metall. C.** v. 86, p. C142-C152, 1977.
11. Ratcliffe, C.T.; Pap, G. Chemical reduction of sulphur dioxide to free sulphur with lignite and coal. 1. Steady-state reaction chemistry of volatile components. **Fuel**, v. 59, p. 237-243, 1980.
12. Panagiotidis, T. Kinetics of the Reduction of Sulfur Dioxide Using Anthracite Char. **Coal Sci & Tech.**, v. 41, n. 6, p. 239-246, 1988.
13. Humeres, E.; Moreira, R.F.P.M.; Castro, S.C. Catalysis and Inhibition of the Carbon-Sulphur Reaction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, p. 69-76, 1994.
14. Chang, C.H. Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds. **Carbon**, v. 19, p. 175-186, 1981
15. Panagiotidis, T.; Richter, E.; Juntgen, H. Structural changes of an anthracite char during reaction with SO₂. **Carbon**, v. 26, p. 89-95, 1988.
16. Blayden, H.E.; Patrick, J.W. Solid complexes of carbon and sulfur. I. Sulfurized polymer carbon. **Carbon**, v. 5, p. 533-544, 1971.

17. a) Siller, C.W. Carbon Disulphide from Sulphur Dioxide and Anthracite. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, p. 1227-1233, 1948. b) Kellog, H.H. Equilibria in the Systems C-O-S and C-O-S-H as Related to Sulphur Recovery from Sulphur Dioxide. **Mettal. Transactions**, v. 2, p. 2161-2169, 1970. c) Owen, A.J. Sykes, K.W. Thomas, D.J.D. Thermodynamics of Carbon Disulphide Synthesis. **Trans. Faraday Soc.** V. 47, p. 419-428, 1951.
18. Humeres, E.; Moreira, R. F. P. M.; Peruch, M.G.B. Reduction of SO₂ on Different Carbons. **Carbon**, v. 40, p. 751-760, 2002.
19. Humeres, E.; Moreira, R.F.P.M.; Peruch M.G.B.; Schreiner, W. Reactive Intermediates of the Reduction of SO₂ on Activated Carbon. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 16, p.824-830, 2003.
20. 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, chapter 2, 1997. b) Boehm, H. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and other Carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.
21. Ashkenasy, G.; Cahen, R.; Shanzer, A.; Vilan, A. Molecular engineering of semiconductor surfaces. **Acc. Chem. Res.** , V. 35, p. 121-128, 2002.
22. Lee, Y.Y. Local Air Pollution Problems in Korea, **Pure & Applied Chemistry**. v. 67, n.8-9, p. 1453-1456, 1995.
23. Brandt, C.; Eldik, R V. Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms. **Chem. Rev.**, v. 95, p 119-190,1995.

24. Wiltowski, T. S.; Sangster, K.; O'brien, W. S. Catalytic reduction of SO₂ with methane over molybdenum catalys. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 67, p. 204-212, 1996.
25. Martins, C.R.; Andrade, j.B. Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em Fase Aquosa e Impacto Ambiental. **Química Nova** vol.25 n.2, 2002 acesso em: março 2007.
26. Steiner, P.; Jüntgen, H.; Knoublauch, K., 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**, p.180-191, 1975.
27. Baird, C. **Química Ambiental**. 2 ed., Porto Alegre: Bookman, p. 123-127, 2002.
28. Meyer, B., Elemental Sulfur. **Chem. Rev.**,v. 76, p. 367-388, 1976.
29. Meyer, B., Stroyer-Hansen, T; Oommen, T. V. The visible spectrum of S₃ and S₄. **J. Mol. Spect.**, v. 42 (2), p. 335-343, 1972.
30. Steliou, K., Diatomic Sulfur. **Acc. Chem. Res.**, v. 24, p. 341-350, 1991.
31. Ando, W. ; Sonobe, H. ; Akasaka, T. ; Generation of Singlet Diatomic Sulphur from 9,10-Epidithio-9,10-Dihydroanthracene. **Tetrahedron Lett.**, V. 28, p. 6653-6656, 1987.
32. Steilou, K. ; Gareau, Y. ; Harpp, D.N. S₂ Generation and Synthetic Application. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 106, p. 799-801, 1984.

33. Moreira, R.F.M. **Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre em matrizes carbonáceas**. Florianópolis, 1994. Tese de Doutorado em Química –Departamento de Química – UFSC,
34. Russel, J.B. **Química Geral**, 2 ed., São Paulo, Makrons Books, v. 2, p.1028-1037, 1994.
35. Claudino, A.; Minozzo, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Toledo, 2000.Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná -
36. Hager, D. G.; **Waste Water Treatment via Activated Carbon**. Calgon Corporation Pittsburgh, 1976.
37. Jüntgen, H.; Activated Carbon as Catalyst Support: A review of New Research Results. **Fuel**, V. 65, p. 1436, 1986.
38. Soares, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**, Campinas, 2001.Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UEC.
39. Silva, D. A.; Brito, J. O.; Pirólise de Turfa e Análise do seu Carvão. **Acta Amazônica**, v. 20, p. 284-303, 1990.
40. Narsrin, R. K.; Campbell, M.; Sandi, G.; Golaz, J.; Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
41. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London, Academic Press, v.2, 1982, p. 40-48.

42. Campos, P. R. F.; **Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado**. Maringá, 1996. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá – UEM.
43. Díaz, L.; Huesca, R. H.; Armenta, A. G.; Characterization of the Micro porous Structure of Activated Carbons through Different Approaches. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 38, p. 1396, 1999.
44. Basic Concepts of Adsorption on Activated Carbon. **Chemviron Carbon**, p.2-11, Belgium.
45. Reinoso, F. R.; Sábio, M. M.; Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 76, p. 271–294, 1998.
46. Ramón, M. V. L.; Stoeckli, F.; Castilla, C. M.; Marín, F. C.; On the Characterization of Acid and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. **Carbon**, v. 37, p.1215–1221, 1999.
47. Castilla, C. M.; Ramón, M. V. L.; Marín, F. C.; Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p.1995–2001, 2000.
48. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfão, J. J. M.; Modification of the Surface Chemistry on the Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379–1389, 1999.
49. Wu, C.; Lower, W.e.; Hottel, H.C. Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Electrode Carbon Particles. **Fuel**, v. 67 p. 205-214, 1988.
50. Ferm, R.J. The Chemistry of Carbonyl Sulfide. **Chem. Rev.**, v.57, p. 621-632, 1957.

51. Humeres E, Peruch MGB, Moreira RFPM, Schreiner W. Reduction of sulfur dioxide on carbons catalyzed by salts. **Int. J. Mol. Sc.**; v. 6 (1-2): p. 130-142, 2005.
52. Dittmer, D.C.; Levy, g.c.; Kuhlmann, G.E. A New Mode of Decomposition of an Episulfone. Pyrolysis of the Episulfone of *cis*-Dibenzoylstilbene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 91, p. 2097-2101, 1969.
53. Durst, T.; Gimbarzevsky, B.P. Isolation an Characterization of a Stable 1,2-Oxathietan 2-Oxide(β -Sultine). **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** p. 724 – 725, 1975.
54. Verkoczy, B.; Sherwood, A.G.; Safarik, I.; Strausz, O. Thiirene Formation inthe Reaction of Sulphur Atoms with Alkynes. **Can. J. Chem.**, v. 61, p. 2268-2281, 1983.
55. Moore, C.G.; Porter, M. The Reaction of Sulphur and Sulphur Compounds with Olefinic Substances – XIII The Mechanism of Interation of Sulphur with (+)-Limonene. **Tetrahedron.**, v. 6, p. 10-15, 1959.
56. Orahovatz, A. ; Levinson, M.I. ; Carrol, J. ; Lkshmikantham, M. Cava, M. Acenaphtenedithione. **J. Org. Chem.**, v. 50, p. 1550-1552, 1985.
57. Steliou, K. ; Salama Brodeur, D. ; Gareau, Y., Diatomic Sulfur (S₂). **J. Amer. Chem. Soc.**, v.109, p. 926-927, 1987.
58. Stull, D.R. Thermodynamics of Carbon Disulfide Production, **Ind. Eng. Chem.**, v. 41, p. 1968-1973, 1949.

59. Zawadzki, J. Infrared studies of SO₂ on carbons. I. Interaction of SO₂ with carbon films. **Carbon**, v. 25, n.3, p. 431-436, 1987.
60. Puri, R.B.; Hazra, R.S. Carbon-sulphur surface complexes on charcoal, **Carbon**, v.9, p. 123-134, 1971.
61. Marchon, B.; Carrazza, J.; Heinemann, H.; Somorjai, G.A. TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite., **Carbon**, v.26 (4), p. 507-514, 1988.
62. Pelekani C.; Snoeyink V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423–1436, 2000.
63. a) Terrones, M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 33, p. 419–501, 2003. b) Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Appl. Catal. A.**; v. 253, p. 337–358, 2003.
64. Vieira, R.; Pham-Huu, C.; Keller, N.; Ledoux, M.J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Química Nova**. V. 26(5), p.665-669, 2003.

65. a) Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H.J. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. **Nature**, v. 424, p. 654-657, 2003. b) Bachotold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C. Logic circuits with carbon nanotube transistors. **Science**, v. 294, p. 131 –120, 2001.
66. a) Yao, Z.; Kane, C.L.; Dekker, C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.** v. 84, p. 2941–2944, 2000. b) Postma, H.W.C.; Teepen, T.; Yao, Z.; Griofoni, M.; Dekker, C. Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature. **Science**; v. 293, p. 76-79, 2001.
67. Chen, X.; Su, D.S.; Hamid, S.B.A.; Schlögl, R. The morphology porosity and productivity control of carbon nanofibers or nanotubes on modified activated carbon. **Carbon**, v. 45, p. 892-902, 2007.
68. a) Matsuo, Y.; Sugie, Y. Preparation, structure and electrochemical property of pyrolytic carbon from graphite oxide. **Carbon**, v. 36, p. 301-3, 1998. b) Xiao, M.; Du, X.S.; Meng, Y.Z.; Gong, K.C. The influence of thermal treatment conditions on the structures and electrical conductivities of graphite oxide. **New Carbon Mater**, v. 19, p. 92-6, 2004.
69. Li, J.; Vaisman, L.; Marom, G.; Kim, J.K. Br trated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites. **Carbon**, v. 45, p.744-750, 2007.

70. Peruch, M.G.B. **Mecanismo da redução de SO₂ utilizando carvão vegetal ativado e grafite**. Florianópolis, 2002. Tese de Doutorado em Química – Departamento de Química – UFSC.
71. Humeres, E.; Moreira, R.F.P.M.; Peruch M.G.B. **Química Verde en Latinoamérica**; Green Chemistry Series n° 11, Editores Pietro Tundo y Rita Hoyos de Rossi, p.317 – 334, 2004.
72. a) José, H.J.; Hammer, H. In: **Encuentro Latino Americano de Ingeniería Química**, 356, 1994, Antofagasta/Chile. Anais. B) Alvarez-Merino, M.A. Adsorption of SO₂ from flowing air by alkaline-oxide-containing activated carbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 13, p. 229-240, 1997.
73. Bimer J. Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: sulfur removal capabilities. **Fuel**; v. 77 (6), p. 519-25, 1998
74. a) José, H.J.; Kuhnen, N. **Influência do tratamento ácido sobre a estrutura de carvões**. In: 10° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v. 2, 1994. Anais, ABEQ – Associação Brasileira de Engenharia Química. O novo modelo da indústria química, tecnologias limpas, qualidade e competitividade. b) Mendes, K.G.X. **Estudos da reatividade de coques de carvões catarinenses através da gaseificação com CO₂**. Florianópolis, 1995. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química –Departamento de Engenharia Química – UFSC.

75. Canevarolo S. V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo, Artliber Editora, p. 17-21, 2003.
76. Canevarolo S. V. Jr. **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo, Artliber Editora, p. 76-81, 2003.
77. Belton P.S.; Cox I.J. Harris RK. Experimental sulphur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **JCS Faraday Trans. 2**; v. 81, p. 63-75, 1985.
- 78 a) Kharash, N. **Organic Sulfur Compounds**. London: Pergamon Press, 1961.
b) Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th ed, Wiley: New York, 1991.
79. a). Chang, C.H. Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds. **Carbon**, v. 19, p. 175-186, 1981. b) Suoninem, E.J.; Thomas, T.D.; Anderson, S.E.; Runyan, M.T.; Ungier, L. An XPS-AES Study of gaseous xanthates and related sulfur-containing compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 35, p. 259-272, 1985. c) Kelemen, S.R.; Gorbaty, M.L.; George, G.N.; Kwiatek, P.J. Reactivity of oxidized sulfur forms in coal. **Am. Chem. Soc. Division of Fuel Chemistry**, v. 36, p. 1213-1216, 1992. d) Wilson, K.; Hardacre, C.; Baddeley, C.J.; Lüdecke, J.; Woodruff, D.P.; Lambert, R.M. A spectroscopic study of the chemistry and reactivity of SO₂ on Pt {111}: reactions with O₂, CO and C₃H₆. **Surface Science**, v. 372, p. 279-288, 1997.

80. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Physical Electronics: Minnesota, 1993.
81. Lindberg BJ, Hamrin K, Johansson G, Gelius U, Fahlman A, Nordling C, Siegbahn K. **Molecular spectroscopy by means of ESCA. II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure**. *Physica Scripta*; v 1 (5-6 May- June), p. 286-298., 1970.
82. **Propanolamine derivatives**. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1983), Japan Pat. N° JP 58103343 A, CAN 99:122022.
83. Knunyants IL, Shokina VV, Mysov EI. Perfluoropropylene oxide in reactions with electrophilic reagents. *Izvest. Akademii Nauk, SSSR, Seriya Khim.*; v. 12, p. 2725-2730, 1973.
84. a) Bunton CA, Hendy BN. Hydrolysis of methyl p-toluenesulfinate. **Chem. Ind.** (London); 466; 1960. b) King JF, Rathore R. Organic Sulfur Mechanisms .33. Hydroxyalkanesulfonyl chlorides from chlorination of hydroxyalkanesulfinate salts in a nonpolar medium - 3-hydroxy-1-propanesulfonyl and 4-hydroxy-1-butanessulfonyl chlorides. **Phosph. Sulfur & Rel. Elem.**; v. 33, p. 165-171, 1987.
85. a) Roberts JD, Caserio MC. **Basic Principles of Organic Chemistry**. Benjamin: New York, 1965; b) Wardell JL. In **The Chemistry of the Thiol Group**. Patai S, Ed. Wiley: Bristol,; Chapter 4, 1974.
86. Hontoria, C.L., Peinado, A.J.L., Gonzales, J.D.L., Cervates, M.L.R. Cervantes, R.M.M. Aranda. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33 (11), p. 1585-1592, 1995.

87. Liu W-D, Chi C-C, Pai I-F, Wu A-T, Chung W-S. Synthesis of 2,5-Disubstituted Thienosultines and Their Thermal Reactions with Dienophiles and Nucleophiles., **J. Org. Chem.**; v. 67(26), p 9267-9275, 2002
88. a) Myers AG, Kuo EY, Finney NS. Thermal generation of alpha-3-dehydrotoluene from (Z)-1,2,4-heptatrien-6-yne. **J. Am. Chem. Soc.**; v. 111(20), p 8057-8059, 1989; b) Myers AG, Dragovich PS, Kuo EY. Studies on the thermal generation and reactivity of a class of (σ , π)-1,4-biradicals. **J. Am. Chem. Soc.**; v. 114(24), p 9369-9386, 1992. c) Tome AC, Cavaleiro JAS, Storr RC. Generation and trapping of 5,6-dimethylenepyrimidin-4-ones in Diels-Alder and Michael additions, **Tetrahedron**; v. 52(5), p 1723-1734, 1996.
89. Harpp DN, Vines SM, Montillier JP, Chan TH. Organic sulfur chemistry. Part XXII. The reaction of sulfinates with Grignard and organocopper lithium reagents. A useful route to chiral sulfoxides, **J. Org. Chem.**; v. 41(25), p. 3987-3992, 1976.
90. a) Turk SD, Louthan RP, Cobb RL, Bresson CR., Direction of Ring Opening in the Reaction of Episulfides with Amines., **J. Org. Chem.**; v. 29: p. 974-975, 1964. b) Kakiuchi H, Iijima T, Horie H., The ring-opening reactions of propylene oxide and propylene sulfide with dibutylamine, **Tetrahedron**; v. 35(3), p. 303-308, 1979. c) Taguchi Y. Kag. Gij. Kenk. Hok.; v. 86, p. 341-361, 1991. d) Rayner CM., Lewis Acid Induced Rearrangement of 1-hetero-2,3-epoxides. Synthesis, Reactivity and Synthetic Applications of Homochiral Thiiranium and Aziridinium I on Intermediates, **Synlett**; v. 1, p. 11-21, 1997. e) Banks HD, White WE., A Computational Study of the Reactions of Thiiranes with Ammonia and Amines.; **J. Org. Chem.**; v. 66, p. 5981-5986, 2001.
91. Shin RYC, Goh LY. Pentamethylcyclopentadienyl Ruthenium(III) vs Hexamethylbenzene Ruthenium(II) in Sulfur-Centered Reactivity of Their

Thioether-Thiolate and Allied Complexes, **Acc. Chem. Res.**; v. 39, p. 301-313, 2006.

92. Patrick HR, Griffith K, Liotta CL, Eckert CA, Glaeser R., Near-Critical Water: A Benign Medium for Catalytic Reactions. **Ind. & Eng. Chem. Res.**; v. 40: p. 6063-6067, 2001.