

Karen Mendes de Castro Prazeres

**REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E OXIDADA,
MODIFICADA POR SO₂. MECANISMO
DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Juan Jacob Eduardo Humeres Allende

Co-orientador: Prof. Dr. Nito A. Debacher

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Prazeres, Karen Mendes de Castro
Reatividade da grafite pristina e oxidada, modificada
por SO₂. Mecanismo de ozonização da grafite. / Karen Mendes
de Castro Prazeres ; orientador, Juan Jacob Eduardo
Humeres Allende ; coorientador, Nito Angelo Debacher. -
Florianópolis, SC, 2015.
330 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Grafite . 3. Modificação com SO₂. 4.
Funcionalização. 5. Mecanismo de ozonização. I. Humeres
Allende, Juan Jacob Eduardo. II. Debacher, Nito Angelo.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Karen Mendes de Castro Prazeres

**REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E OXIDADA,
MODIFICADA POR SO₂. MECANISMO
DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química

Florianópolis, 11 de Dezembro de 2015.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Humeres,
Orientador
UFSC

Prof.^a Dr.^a Maria da Glória B. Peruch
Relatora
CUESC

Prof.^a Dr.^a Regina F. P. M. Moreira
UFSC

Prof.^a Dr.^a Cristiane N. Lopes
UFSC

Prof. Dr. Ricardo José Nunes
UFSC

Prof. Dr. Josiel B. Domingos
UFSC

Prof. Dr. Eduardo P. de Souza
UDESC-CERES

Este trabalho é dedicado à minha
amada filha Mirela.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria e Osório pelo amor e principalmente pela dedicação na minha formação e educação.

Ao meu marido André Luiz Prazeres pelo amor, carinho, compreensão, companheirismo, paciência, incentivo e apoio durante todos esses anos. Te amo!!!

A minha filha Mirela, por ser o meu maior incentivo. Te amo!!!

Em especial ao Professor Eduardo Humeres, por ser um orientador acima de todas as expectativas, sempre pronto a ensinar, muito dedicado e um amor inesgotável pela ciência. Um verdadeiro exemplo! Muito obrigada por tanta confiança depositada em mim, pelos ensinamentos nestes 12 anos de orientação e amizade. Minha eterna admiração!

Ao Professor Nito A. Debacher, pela co-orientação e principalmente pelos conselhos ao longo da minha jornada acadêmica.

A Professora Regina de F. P. M. Moreira, agradeço pelos ensinamentos, tanto profissionais como pessoais ao longo desses anos de formação e pelas contribuições relacionadas às análises dos espectros XPS.

Ao Seu Toninho, que foi o anjo dos equipamentos quebrados, que de bom coração nos ajudou nos consertos dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Aos Professores membros da banca, por terem aceitado fazer parte da banca examinadora, disponibilizando uma parte do seu precioso tempo e também por todas as valiosas sugestões. Um agradecimento especial à relatora Professora Maria da Glória B. Peruch, por aceitar o convite com tanta prontidão e entusiasmo.

Aos amigos do laboratório 214 e 216, em especial a Alessandra, Anna, Morgana e Taís pela amizade e por todos os momentos que passamos ao longo dos nossos trabalhos.

Aos amigos do Departamento de Química e do Departamento de Engenharia Química pela eterna amizade.

Agradeço ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, aos seus professores e funcionários pela colaboração ao longo desse trabalho.

Agradeço ao CNPq e ao FUMDES pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigada!

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”

(Chico Xavier)

“A descoberta consiste em ver o que todos viram e em pensar no que ninguém pensou.”

(Albert Szent-Gyorgyi)

RESUMO

Capítulo 1. Partículas de grafite (0,505 mm) foram oxidadas a óxido de grafite com KClO_3 numa mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. As modificações da grafite e das partículas de óxido de grafite foram feitas por meio da reação com SO_2 a 630°C . A tiólise com dodecano-1-tiolato de sódio e a aminólise com a dodecilamina destas partículas ocorreram com a inserção do fragmento orgânico na matriz do carbono. As micropartículas de grafite (0,0062 mm) foram oxidadas com uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ e foram exfoliadas para folhas de óxido de grafeno (MPGO). A MPGO foi modificada por reação com SO_2 a 630°C . Posteriormente foi refluxada em DMSO com o dodecano-1-tiol, dodecilamina e hexadecano-1-brometo. As reações ocorreram com a inserção de moléculas orgânicas na matriz de carbono, de acordo com os espectros de XPS e RMN ^{13}C . Os mecanismos para as reações foram confirmados por meio da técnica do inventário de átomos. Apesar das diferenças estruturais, a grafite, o óxido de grafite e o óxido de grafeno apresentaram a mesma seletividade que foi encontrada pelo carvão ativado para as reações de aminólise e tiólise, com respeito aos intermediários oxidados e não-oxidados gerados na redução de SO_2 .

Capítulo 2. A cinética e o mecanismo de ozonização da grafite foram estudados com grafites de granulometrias diferentes (grafite $106\mu\text{m}$, $\text{G}_{106\mu\text{m}}$; micropartículas de grafite $6,20\mu\text{m}$, MPG) e técnicas analíticas como XPS, FTIR, CHN, DRX, TGA e MEV. A reação a 100°C ocorre com inserção de O_3 que forma um ozonídeo primário ou 1,2,3-trioxolano na matriz da grafite seguida pela decomposição produzindo um peróxido e um epóxido que elimina oxigênio numa reação consecutiva. A reação foi de primeira ordem em relação ao ozônio e de primeira ordem em relação ao carbono. Os parâmetros de ativação foram calculados. Foi determinado $\Delta G^\ddagger = 27,55 \pm 0,04 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $28,0 \pm 2,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 100°C para o $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ e MPG respectivamente. O conteúdo final de oxigênio após a ozonização corresponde ao total de CO_2 eliminado a temperatura mais alta. A reação de descarboxilação foi estudada a 600°C , sendo a velocidade inicial de eliminação de CO_2 da $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ $1,95 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e $1,21 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ do MPG. O $\Delta G^\ddagger$ a 700°C foi calculado em $93,10 \pm 0,08 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ e $95,67 \pm 0,01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o MPG. Foi também estudada a desoxigenação e decarboxilação total dos grafites por pirólise na faixa de $600\text{--}900^\circ\text{C}$. Choque térmico 1000°C das amostras descarboxiladas em atmosfera de Ar resultou na eliminação completa de oxigênio. Os resultados são consistentes com um mecanismo da ozonização em grafite similar ao

mecanismo da redução de SO_2 sobre carbonos. A adição-1,3 do ozônio a um centro diradicalar da grafite formaria o 1,2,3-trioxolano que se fragmenta formando dois intermediários: um peróxido e um epóxido. O epóxido elimina oxigênio e, a alta temperatura, o peróxido elimina CO_2 .

Palavras-chave: Grafite. Modificação com SO_2 . Funcionalização. Mecanismo de ozonização.

ABSTRACT

Chapter 1. Graphite particles (0.505 mm) were oxidized to graphite oxide with KClO_3 in a $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ mixture. Graphite and graphite oxide particles were modified by reaction with SO_2 at 630 °C. Thiolytic reaction with sodium dodecane-1-thiolate and aminolysis with dodecane-1-amine of these particles occurred with the insertion of the organic moiety in the carbon matrix. Graphite microparticles (0.0062 mm) were oxidized by $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ mixture and were exfoliated to graphene oxide sheets (MPGO). MPGO was modified by reaction with SO_2 at 630 °C. The modified MPGO was refluxed in DMSO with dodecane-1-thiol, dodecane-1-amine, and hexadecane-1-bromide. The reactions occurred with the insertion of the organic moiety in the carbon matrix, according to the X-ray photoelectron and nuclear magnetic resonance spectra. Mechanisms for the reactions were postulated using the atom inventory technique. Despite the structural differences, graphite, graphite oxide, and graphene oxide present the same selectivity for aminolysis and thiolytic reactions, with respect to the oxidized and non-oxidized intermediates of the reduction of SO_2 , as was found for the activated carbon.

Chapter 2. The kinetics and mechanism of ozonization of graphite were studied with graphite with different graining (graphite 106 μm , $\text{G}_{106\mu\text{m}}$, graphite microparticles 6.20 μm , MPG) and with analytical techniques such as XPS, FTIR, CHN, XRD, SEM and TGA. The reaction occurs at 100 °C with insertion of O_3 forming a primary ozonide or 1,2,3-trioxolane on the graphite matrix, followed by the decomposition that produces a peroxide and an epoxide that eliminates oxygen in a consecutive reaction. The reaction was first-order with respect to ozone and first-order with respect to carbon. The free energy of activation at 100 °C was calculated for $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ as $\Delta G^\ddagger = 27,55 \pm 0,04 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $28,0 \pm 2,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for MPG. The final oxygen content after ozonization matched the total CO_2 removed at higher temperature. The decarboxylation reaction was studied at 600 °C and the initial rate of CO_2 elimination for $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ was $1,95 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and $1,21 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ for MPG. For the decarboxylation reaction $\Delta G^\ddagger$ at 700 °C was calculated as $93,10 \pm 0,08 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ and $95,67 \pm 0,01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ for MPG. The full deoxygenation and decarboxylation of graphite was also studied by pyrolysis in the range of 600-900 °C. Thermal shock at 1000 °C of decarboxylated samples, under Ar atmosphere, resulted in the complete elimination of oxygen. The results are consistent with a mechanism of ozonization of graphite similar to the mechanism of reduction of SO_2 on carbons. The 1,3-addition of ozone to

a diradicalar graphite center forms the 1,2,3-trioxolane that breaks forming two intermediates: a peroxide and an epoxide. The oxygen of epoxide is eliminated at 100 °C while the peroxide eliminates CO₂ at temperature higher than 600 °C.

Keywords: Graphite. Modification whit SO₂. Functionalization. Mechanism ozonization.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E ÓXIDADA, MODIFICADA POR SO₂.

Figura 1.1 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.	4
Figura 1.2 - Estrutura cristalina da grafite.	5
Figura 1.3 - Imagem de MEV da partícula da grafite expandido (EG).	8
Figura 1.4 - O grafeno como a unidade elementar de todos os carbonos grafíticos.	11
Figura 1.5 - Etapas de produção de grafeno por exfoliação mecânica da grafite: (a) floco da grafite sob a fita adesiva; (b) fita adesiva após vários movimentos de “cola e descola”; (c) fita adesiva posicionada sobre o suporte de SiO ₂ ; (d) retirada da fita adesiva, deixando a camada inferior sobre o substrato.	13
Figura 1.6 - Método de produção de grafeno por crescimento epitaxial.	14
Figura 1.7 - Etapas da fabricação de grafeno por CVD: (a) e (b) cristais são cultivados por CVD sobre uma superfície de um metal. (c) um suporte é depositado no topo do cristal. (d) o metal é gravado, deixando o cristal preso no suporte. (e) O suporte, em conjunto com o cristal é transferido para o substrato de escolha. (f) O suporte é removido é removido.	15
Figura 1.8 - Modelos de estruturas de GO propostas por Hofmann e Holst, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima –Matsuo e Lerf-Klinowski.	20
Figura 1.9 - Estrutura de óxido de grafite proposta pelo Modelo de Lerf-Klinowski.	21
Figura 1.10 - Etapas para obtenção de grafeno por tratamento térmico.	25
Figura 1.11 - Modelo esquemático das principais características dos materiais obtidos por exfoliação de GO em diferentes temperaturas.	26
Figura 1.12 - Espectro XPS na região S2p da amostra de carbono modificado. Condições: amostra, 2,00 g; temperatura, 630 °C; fluxo total He, 95,0 mL min ⁻¹ ; pressão, 0,2 atm.	31
Figura 1.13 - Pireno e dois derivados desidrogenados como modelos da superfície da grafite e possíveis sítios ativos: (a) instauração dos anéis aromáticos fundidos e estruturas das bordas do tipo (b) armchair (benzino) e (c) zigzag (triplete birradicalar).	31
Figura 1.14 - Estruturas para o SO ₂ adsorvido na borda zigzag do modelo da superfície da grafite segundo cálculos teóricos	32

Figura 4.1 - Esquema do sistema de reação para modificação das MPC com SO ₂ . (VS, válvula seletora; CFM, controlador de fluxo mássico; CT, Pir, controle de temperatura; V, varivolt; R, reator; F, forno).	52
Figura 5.1 - Espectros XPS da GO _{0,5} deconvoluídos nas regiões a) C1s e b) O1s. Espectro não corrigido em relação ao C1s.	61
Figura 5.2 - Espectro FTIR na região de 4000 a 400 cm ⁻¹ da grafite G _{0,5} (laranja) e óxido de grafite GO _{0,5} (cinza).	63
Figura 5.3 - Espectro FTIR obtido para MPG sem tratamento.	64
Figura 5.4 - Difratograma de raios-X da micropartícula de grafite pristina (MPG), do óxido de grafite (GO) e do óxido de grafeno (MPGO).	65
Figura 5.5 - Imagens MEV de a) MPG, micropartículas de grafite pristina (8000x); b) GO, micropartículas de grafite após oxidação (4000x).	67
Figura 5.6 - Imagens MEV da MPGO, micropartículas de grafite após a oxidação e exfoliação: a) 4000x; b) 8000x	69
Figura 5.7 - Espectros XPS obtidos para a MPG: (a) na região O1s; (b) na região C1s.	72
Figura 5.8 - Espectros XPS obtidos para a MPGO. a) na região C1s; b) na região O1s.	74
Figura 5.9 - Espectro FTIR da MPG após oxidação/exfoliação (MPGO).	75
Figura 5.10 - Espectro FTIR do G _{0,5} modificado com SO ₂	79
Figura 5.11 - Espectros XPS da MPGO após modificação térmica a 630 °C.	80
Figura 5.12 - Espectro FTIR do MPGO(S).	81
Figura 5.13 - Espectro FTIR obtido para a amostra de G _{0,5} (S) após reação de aminólise.	83
Figura 5.14 - Espectros XPS do G _{0,5} (S) após reação com dodecilamina. a) na região S2p; b) na região O1s. Condições de reação com SO ₂ da grafite pristina: temperatura de reação, 630 °C; SO ₂ (20% He); fluxo total, 80 mL min ⁻¹	85
Figura 5.15 - Espectro FTIR para o G _{0,5} (S) após reação do dodecanotiolato de sódio.	87
Figura 5.16 - Espectro ¹³ C RMN do MPGO(S) após refluxo com dodecanotiol.	92
Figura 5.17 - Espectro ¹³ C RMN do MPGO(S) após refluxo com dodecilamina.	93
Figura 5.18 - Espectro FTIR da amostra MPGO(S) após tratamento com dodecilamina.	94

Figura 5.19 - Espectro ^{13}C de RMN do MPGO(S) após refluxo com bromohexadecano.....	94
Figura 5.20 - Espectro FTIR para a amostra MPGO(S) após tratamento com bromohexadecano.....	95

CAPÍTULO 2. MECANISMO DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE.

Figura 1.1 - Formas de ressonância da molécula do O_3	99
Figura 3.1 - Sistema de produção de ozônio por plasma frio (A); seção transversal do reator (B).	115
Figura 3.2 - Sistema reacional para ozonização das partículas de grafite. (V: regulador de tensão; F: fonte 17 kV; RP: reator plasma frio; FA: forno de aquecimento; RO: reator ozonização; UV: espectrofotometro UV, CR: cromatógrafo).	117
Figura 3.3 - Esquema do sistema de eliminação de CO_2 e O_2 . CFM, controlador de fluxo mássico; CT, controle de temperatura; V, variador de tensão; R, reator de quartzo; F, forno; S, septo; CR, cromatógrafo a gás.	121
Figura 4.1 - Determinação espectrofotométrica do O_3 na região UV. Condições: λ entre 200-400 nm; temperatura ambiente; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo, 10 minutos; usando O_2 como referência.	128
Figura 4.2 - Produção de ozônio por plasma frio. Condições: fluxode O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos; temperatura ambiente; ensaio em branco (sem amostra).	129
Figura 4.3 - Relação entre tensão e temperatura no aquecimento do forno. Condições: fonte, 17 kV; tempo de aquecimento, 90 minutos, ensaio em branco (sem amostra).	131
Figura 4.4 - Produção de O_3 a diferentes tensões aplicadas na fonte. Condições: fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos; temperatura ambiente.	132
Figura 4.5 - Produção de O_3 em diferentes fluxos de O_2 . Condições: tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo, 10 minutos; temperatura ambiente; ensaio em branco (sem amostra).	134
Figura 4.6 - Efeito da temperatura na produção de ozônio. Condições: fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos.	135
Figura 4.7 - Incorporação de oxigênio a 50°C para o $\text{G}_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[\text{O}_3]$, $3,67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; massa do sólido, 3,00 g.	136

Figura 4.8 - Espectro FTIR da grafite $G_{106\mu m}$ sem tratamento (vermelho); após ozonização a 50 °C por 10 minutos (verde) e 120 minutos (preto).

137

Figura 4.9 - Incorporação de oxigênio a 100 °C na ozonização da $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $1,41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tempo de reação, 60 min; tensão, 200 V; Fonte, 17 kV; massa do sólido, 0,70 g.

139

Figura 4.10 - Espectro FTIR da grafite $G_{106\mu m}$ sem tratamento (preto); após ozonização a 100 °C por 120 minutos (vermelho).

140

Figura 4.11 - Difratogramas do $G_{106\mu m}$ ozonizado a 100 °C em vários tempos.

141

Figura 4.12 - Incorporação de oxigênio a 100 °C para a MPG. Condições: $[O_3]$, $4,89 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tempo de reação total, 300 min; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; massa do sólido, 0,70 g.

143

Figura 4.13 - Difratogramas da MPG ozonizada a 100 °C em vários tempos.

144

Figura 4.14 - Espectro FTIR da MPG após ozonização a 100 °C por 120 min (azul), 180 min (vermelho) e 210 min (preto).

145

Figura 4.15 - Mudança da concentração de O_2 pelo tempo. Condições: $[O_2]$, $3,49 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100 °C; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tempo de reação, 118 minutos.

146

Figura 4.16 - Influência do fluxo total na velocidade da reação de ozonização em grafite. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100 °C; massa do sólido, 3,00g.

148

Figura 4.17 - Consumo de O_3 na fase gasosa a 90 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

150

Figura 4.18 - Consumo de O_3 na fase gasosa a 100 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

150

Figura 4.19 - Consumo de O_3 na fase gasosa a 110 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $4,85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

151

Figura 4.20 - Moles de O_3 acumulados no sólido a 90 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

151

Figura 4.21 - Moles de O_3 acumulados no sólido a 100 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

152

Figura 4.22 - Moles de O_3 acumulados no sólido a 110 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $4,85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	152
Figura 4.23 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a 90 °C para a $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	153
Figura 4.24 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a 100 °C para a $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	154
Figura 4.25 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a 110 °C para a $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $4,85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	154
Figura 4.26 - Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros termodinâmicos $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$.	156
Figura 4.27 - Espectro FTIR do $G_{106\mu m}$ ozonizado a 100 °C por 90 minutos.	157
Figura 4.28 - Determinação da ordem da reação com respeito ao carbono na ozonização do $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$: $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100 °C; fluxo de O_2 : $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	158
Figura 4.29 - Mudança de concentração de oxigênio durante a ozonização da $G_{106\mu m}$ a 100 °C. Laranja, aumento da concentração de oxigênio na saída do reator. Azul, número de moles de oxigênio eliminados. Condições: $[O_3]$, $5,92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	159
Figura 4.30 - Velocidade inicial de eliminação de O_2 a 100 °C durante a ozonização da $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	160
Figura 4.31 - Espectros XPS obtidos para a $G_{106\mu m}$ após a eliminação de oxigênio: a) na região C1s; b) na região O1s.	161
Figura 4.32 - Influência do fluxo total na velocidade da reação de ozonização na MPG. Condições: $[O_3]$, $4,42 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100 °C; massa do sólido, 1,40 g.	162
Figura 4.33 - Espectro FTIR da MPG após ozonização a 100 °C.	164
Figura 4.34 - Consumo de O_3 na fase gasosa a 100 °C para a MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g, fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	165
Figura 4.35 - Moles de O_3 acumulados no sólido a 100 °C para a MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	165

Figura 4.36 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a 100 °C para a MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	166
Figura 4.37 - Determinação da ordem da reação com respeito ao O_3 na ozonização da MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100 °C; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	167
Figura 4.38 - Mudança de concentração de oxigênio durante a ozonização da MPG a 100 °C. Verde, aumento da concentração de oxigênio na saída do reator. Vermelho, número de moles de oxigênio eliminados. Condições: $[O_3]$, $5,17 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.	168
Figura 4.39 - Descarboxilação parcial a 550 °C da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada. Condições: massa do sólido, 2,43 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	169
Figura 4.40 - Descarboxilação parcial a 600 °C da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada. Condições: massa do sólido, 2,46 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	169
Figura 4.41 - Descarboxilação parcial a 650 °C da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada. Condições: massa do sólido, 2,30 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	170
Figura 4.42 - Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros de ativação $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ na descarboxilação parcial da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada.	171
Figura 4.43 - Espectro FTIR do $G_{106\mu\text{m}}$ submetido a descarboxilação parcial a 600 °C.	172
Figura 4.44 - Curva de TGA/DTA para a $G_{106\mu\text{m}}$ descarboxilada parcialmente a 600 °C.	173
Figura 4.45 - Espectro FTIR do produtos voláteis obtidos a 780 °C da amostra descarboxilada a 600 °C.	174
Figura 4.46 - Imagem MEV da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada após a descarboxilação parcial a 600 °C.	175
Figura 4.47 - Perfil para a descarboxilação total da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada a 100 °C. Condições: fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; temperatura, 600 °C; massa do sólido, 2,72 g; tempo total de reação, 10 horas.	176
Figura 4.48 - Acompanhamento da concentração de O_2 durante a descarboxilação total do $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizado a 100 °C.	177
Figura 4.49 - Espectro FTIR do $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizado após reação de descarboxilação total.	178
Figura 4.50 - Descarboxilação parcial a 600 °C da MPG ozonizada. Condições: massa do sólido, 1,00 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	179
Figura 4.51 - Descarboxilação parcial a 650 °C da MPG ozonizada. Condições: massa do sólido, 1,00 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	180
Figura 4.52 - Descarboxilação parcial a 700 °C da MPG ozonizada. Condições: massa do sólido, 1,00 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.	180

Figura 4.53 - Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros termodinâmicos ($\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) na descarboxilação parcial da MPG ozonizada.....	181
Figura 4.54 - Perfil para a descarboxilação total da MPG ozonizada a 100 °C. Condições: fluxo de He, 40 mL·min ⁻¹ ; temperatura, 600 °C; massa da amostra, 1,07 g; tempo de reação total, 14 horas.....	183
Figura 4.55 - Espectro de absorção infravermelha da MPG ozonizada a 100 °C após a descarboxilação total.....	183
Figura 4.56 - Perfil de desoxigenação total da G _{106μm} anteriormente ozonizada e descarboxilada.....	185
Figura 4.57 - Espectro FTIR da G _{106μm} após a reação de desoxigenação total.....	186
Figura 4.58 - Difratoograma da G _{106μm} após a reação de desoxigenação total.....	187
Figura 4.59 - Imagens MEV de a) G _{106μm} pristina; b) G _{106μm} ozonizada, descarboxilada e submetida ao processo de desoxigenação total.....	188
Figura 4.60 - Perfil de desoxigenação total da MPG anteriormente ozonizada e descarboxilada.....	189
Figura 4.61 - Espectro FTIR da MPG após a reação de desoxigenação total.....	190
Figura 4.62 - Imagens MEV de a) MPG pristina; e b) MPG ozonizada, descarboxilada e submetida ao processo de desoxigenação total.....	191
Figura 4.63 - Imagens MEV de a) G _{106μm} pristina; b) G _{106μm} após ozonização; c) G _{106μm} ozonizada e após tratamento térmico a 1000 °C por 5 minutos.....	198
Figura 4.64 - Imagens MEV de a) MPG pristina; b) MPG após ozonização; c) MPG ozonizada e após tratamento térmico a 1000 °C por 5 minutos.....	200
Figura 4.65 - Difratoograma após tratamento térmico a 820 °C da MPG ozonizada e descarboxilada.....	202
Figura 4.66 - Espectro FTIR após tratamento térmico a 820 °C para a MPG ozonizada e descarboxilada.....	203

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1. REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E ÓXIDADA, MODIFICADA POR SO₂.

Tabela 1.1 - Propriedades físicas do cristal da grafite relativas à estrutura cristalina.	6
Tabela 5.1 - Teores dos elementos e área específica das amostras da grafite prístina (G _{0,5}) e oxidado (GO _{0,5}). ^a	59
Tabela 5.2 - Energias de ligação e composição do espectro XPS da grafite G _{0,5} e do óxido de grafite GO _{0,5} . ^a	60
Tabela 5.3 - Principais bandas de absorção observadas por espectros FTIR para o GO.....	63
Tabela 5.4 - Análise de CHN ^a e BET para o MPG, GO e MPGO.....	70
Tabela 5.5 - Energias de ligação e composição do espectro XPS da amostra da MPG após a oxidação (GO) e após a exfoliação (MPGO). ^a	73
Tabela 5.6 - Energias de ligação e composição do espectro XPS das grafites modificadas G _{0,5} (S) e GO _{0,5} (S) obtidas a 630 °C. ^a	77
Tabela 5.7 - Energias de ligação e composição do XPS do óxido de grafeno modificado MPGO(S) obtido a 630 °C. ^a	80
Tabela 5.8 - Energias de ligação e composição do espectro XPS da grafite modificada G _{0,5} (S) obtida a 630 °C, após reação com dodecilamina. ^a	84
Tabela 5.9 - Energias de ligação e composição do espectro XPS para o G _{0,5} (S) e GO _{0,5} (S) antes e após a reação com dodecanotiolato de sódio. ^a	88
Tabela 5.10 - Energias de ligação e composição do espectro XPS do MPGO(S) após tiólise, aminólise e reação com haleto de alquila. ^a	91

CAPÍTULO 2. MECANISMO DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE.

Tabela 3.1 - Caracterização das partículas de grafite.	113
Tabela 4.1 - Teste da produção de O ₃	129
Tabela 4.2 - Relação entre tensão e temperatura no aquecimento do forno.	130
Tabela 4.3 - Produção de O ₃ em diferentes tensões.	132
Tabela 4.4 - Produção de O ₃ em diferentes fluxos de O ₂	133
Tabela 4.5 - Efeito da temperatura na concentração de ozônio. ^a	135
Tabela 4.6 - Análise CHN ^a da incorporação de O ₂ a 50 °C na G _{106μm} com respeito ao tempo.	136

Tabela 4.7 - Análise CHN ^a da G _{106μm} após a incorporação de O ₂ a 100 °C.	138
Tabela 4.8 - Análise CHN ^a da incorporação de O ₂ na MPG a 100 °C.	142
Tabela 4.9 - Influência do fluxo volumétrico total na velocidade da reação de ozonização do G _{106μm}	147
Tabela 4.10 - Constantes de velocidade de primeira ordem da reação de ozonização em diferentes temperaturas para a G _{106μm}	155
Tabela 4.11 - Parâmetros de ativação para a reação de ozonização da G _{106μm}	156
Tabela 4.12 - Determinação da ordem da reação com respeito ao carbono na ozonização do G _{106μm} . ^a	158
Tabela 4.13 - Influência do fluxo volumétrico total na velocidade da reação de ozonização na MPG.	163
Tabela 4.14 - Ordem da reação com respeito ao carbono na ozonização da MPG. ^a	167
Tabela 4.15 - Velocidade inicial de eliminação de CO ₂ na descarboxilação parcial da G _{106μm} ozonizada em função da variação da temperatura.....	170
Tabela 4.16 - Parâmetros de ativação da descarboxilação parcial da G _{106μm} ozonizada.....	171
Tabela 4.17 - Conteúdo de oxigênio da G _{106μm} após ozonização e descarboxilação.....	178
Tabela 4.18 - Velocidade inicial de eliminação de CO ₂ na descarboxilação parcial da MPG ozonizada.....	181
Tabela 4.19 - Parâmetros de ativação para a descarboxilação parcial da MPG ozonizada.....	182
Tabela 4.20 - Análise de CHN e BET da G _{106μm} ozonizada e após a desoxigenação total	185
Tabela 4.21 - Valores de área específica da G _{106μm} ozonizada a 100 °C após o tratamento térmico.	196
Tabela 4.22 - Valores de área específica da MPG ozonizada a 100 °C após o tratamento térmico.	199
Tabela 4.23 - Valores de área específica encontrados para a MPG ozonizada/d Descarboxilada e após o tratamento térmico.	201

LISTA DE ESQUEMAS

CAPÍTULO 1. REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E ÓXIDADA, MODIFICADA POR SO₂.

Esquema 1.1 - Mecanismo proposto para a redução de SO ₂ na superfície da grafite.	33
Esquema 1.2 - Mecanismo proposto para modificação via plasma frio.	35
Esquema 1.3 - Hidrólise básica de carvão ativado modificado a 100 °C	39
Esquema 1.4 - Reações dos intermediários oxidados com 1-dodecanotiolato de sódio (C ₁₂ SNa).	40
Esquema 1.5 - Reações dos intermediários com dodecilamina (C ₁₂ NH ₂).	41
Esquema 1.6 - Reações dos intermediários com hexadecilbrometo (C ₁₆ Br).	42
Esquema 1.7 - Reação dos intermediários com amino-tiólise.	44
Esquema 1.8 - Reações subsequentes de descarboxilação (reações 3 e 6) e reinserção de enxofre.	45
Esquema 1.9 - Mecanismo de foto-transformação dos intermediários oxidados sob irradiação a 266 nm em t-butanol.	47
Esquema 1.10 - Mecanismo de foto-inserção de fenilalanina em nanotubo oxidado modificado com SO ₂ a 800 °C.	48
Esquema 5.1 - Mecanismo da aminólise do G _{0,5} (S) com dodecilamina (C ₁₂ NH ₂).	86
Esquema 5.2 - Reações dos intermediários oxidados em G _{0,5} (S) e GO _{0,5} (S) com dodecanotiolato de sódio (C ₁₂ SX, X = Na, H).	90
Esquema 5.3 - Mecanismo da reação de modificação do óxido de grafeno com bromohexadecano (C ₁₆ Br).	95

CAPÍTULO 2. MECANISMO DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE.

Esquema 1.1 - Mecanismo de ozonólise proposto por Criegee.	108
Esquema 1.2 - Possíveis reações de ciclo-adição de O ₃ ou SO ₂ com etileno.	111
Esquema 4.1 - Mecanismo da reação do ozônio com a grafite.	149
Esquema 4.2 - Mecanismo hipotético da redução de O=X=O (X = S, O) sobre carbonos.	193
Esquema 4.3 - Mecanismo de ozonização da grafite a 100 °C.	194

Esquema 4.4 - Mecanismo descarboxilação da grafite ozonizada a 600 °C.....	195
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer-Emmett-Teller

CHN - Análise elementar

C(S) - Carbono modificado (amostra de carbono após reação com SO₂, possui teor de enxofre diferente de zero)

CVD - Deposição química de vapor (*chemical vapor deposition*)

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX - Difractometria de raios-X (*x-ray diffraction*)

DTA - Análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*)

EG - Grafite exfoliada ou expandida (*exfoliated grafite*)

FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

GICs - Compostos de intercalação de grafite (*grafite intercalation compounds*)

GO - Óxido de grafite

LECO - Análise do teor de enxofre

MEV - Microscopia eletrônica de varredura (*canning electron microscopy*)

MPG - Micropartículas de grafite

MPGO - Micropartículas de grafite oxidadas e exfoliadas (óxido de grafeno)

QM/MM - Mecânica quântica, Mecânica molecular (*quantum mechanics / molecular mechanics*)

r-GO - Óxido de grafeno reduzido

RMN¹³C - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear em estado sólido (*carbon-13 nuclear magnetic resonance*)

TGA - Análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

XPS –Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (*x-ray photoelectron spectroscopy*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1. REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E ÓXIDADA, MODIFICADA POR SO₂.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. GRAFITE	4
2.1.1. Expansão da grafite intercalada.....	7
2.2. GRAFENO	10
2.2.1. Métodos de obtenção de Grafeno	12
2.2.1.1. Exfoliação Mecânica	12
2.2.1.2. Sublimação de carbetos	13
2.2.1.3. Crescimento epitaxial de filmes	14
2.2.1.4. Deposição química de vapor (CVD)	15
2.2.1.5. Síntese química.....	16
2.2.2. Propriedades e Aplicações do Grafeno.....	17
2.3. ÓXIDO DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO	19
2.3.1. Redução do óxido de grafite	24
2.3.1.1. Redução Química	24
2.3.1.2. Redução Térmica.....	24
2.4. REDUÇÃO DE SO ₂ POR CARBONO.....	29
2.4.1. Via tratamento térmico.....	29
2.4.2. Via plasma frio	33
2.5. UTILIZAÇÃO DO ESPECTRO XPS PARA O ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÕES	35
2.5.1. Espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS)	35
2.5.1.1. Método de inventário de átomos	36
2.6. REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DA REAÇÃO C + SO ₂	37
2.6.1. Hidrólise básica.....	38
2.6.2. Tiólise.....	39
2.6.3. Aminólise.....	40
2.6.4. Reação com haletos de alquila.....	41
2.6.5. Funcionalização Seletiva.....	42
2.6.6. Inserção fotolítica	45
3. OBJETIVOS.....	49
3.1. OBJETIVO GERAL	49
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1. REAGENTES	50
4.2. METODOLOGIA	50
4.2.1. Oxidação ácida da G_{0,5}.....	50
4.2.2. Oxidação ácida das MPG.	50
4.2.3. Modificação das partículas de grafite G_{0,5} com SO₂.....	52
4.2.3.1. Sistema de reação.....	52
4.2.3.2. Método de acompanhamento da reação	53
4.2.3.3. Modificação da grafite G _{0,5} e do óxido de grafite GO _{0,5} com SO ₂	53
4.2.3.4. Modificação do óxido de grafeno (MPGO) com SO ₂	54
4.2.4. Preparação do dodecanotiolato de sódio.....	54
4.2.5. Funcionalização das partículas de grafite modificadas	54
4.2.5.1. Tiólise da G _{0,5} e GO _{0,5} modificadas.....	54
4.2.5.2. Aminólise de G _{0,5} modificado	55
4.2.5.3. Tiólise do MPGO modificado	55
4.2.5.4. Aminólise do MPGO modificado	55
4.2.5.5. Reação do MPGO modificado com bromohexadecano	55
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. OXIDAÇÃO DA G _{0,5}	59
5.2. OXIDAÇÃO E EXFOLIAÇÃO DA MPG	63
5.3. MODIFICAÇÃO DA G _{0,5} E GO _{0,5} COM SO ₂	76
5.4. MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM SO ₂	79
5.5. ESTUDO DA REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO ₂	81
5.5.1. Funcionalização do G_{0,5}(S) e GO_{0,5}(S)	82
5.5.1.1. Aminólise do G _{0,5} (S).....	82
5.5.1.2. Tiólise do G _{0,5} (S) e GO _{0,5} (S).....	86
5.5.2. Funcionalização do óxido de grafeno modificado	90
6. CONCLUSÕES	97
7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	98
CAPÍTULO 2. MECANISMO DA OZONIZAÇÃO DA GRAFITE	99
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	99
1.1. OZÔNIO	99
1.2. PLASMA.....	101

1.2.1. Classificação do plasma	102
1.2.1.1. Plasma Frio.....	103
1.2.2. Produção de O₃ por plasma frio.....	104
1.3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE O ₃	106
1.4. MECANISMO DA REAÇÃO DE OZONÓLISE.....	107
1.5. OZONIZAÇÃO DE ALÓTROPOS DO CARBONO.....	109
2. OBJETIVOS.....	112
2.1. OBJETIVO GERAL.....	112
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	112
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	113
3.1. REAGENTES.....	113
3.2. METODOLOGIA.....	113
3.2.1. Determinação de ozônio	113
3.2.2. Produção de O₃ por plasma frio.....	114
3.2.2.1. Otimização das condições de geração de ozônio por plasma frio	115
3.2.3. Sistema para ozonização.	116
3.2.4. Cinética de ozonização de carbonos.....	118
3.2.4.1. Método de acompanhamento da ozonização da grafite e extrusão de oxigênio.....	119
3.2.4.2. Método preliminar de acompanhamento da incorporação de O ₂ na grafite.....	120
3.2.4.3. Método de acompanhamento da eliminação de CO ₂ e O ₂	120
3.2.5. Análise dimensional das cinéticas em fluxo.....	121
3.2.5.1. Cálculo da concentração acumulada.....	121
3.2.5.2. Cinética de 1ª ordem. Medida de absorbância. Inserção de O ₃	123
3.2.5.3. Medidas de concentração no cromatógrafo. Velocidade de eliminação de O ₂	124
3.2.5.4. Medidas de eliminação de O ₂ e CO ₂ do sólido em fluxo de gás puro (He, Ar).....	125
3.2.5.5. Determinação dos Parâmetros de ativação.....	126
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
4.1. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE O ₃	127
4.2. PRODUÇÃO DE OZÔNIO POR PLASMA FRIO.....	128
4.3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE GERAÇÃO DE O ₃ POR PLASMA FRIO	129
4.3.1. Relação tensão vs. temperatura no aquecimento do forno ..	130

4.3.2. Relação da tensão aplicada na fonte de alta tensão e a produção de O ₃	131
4.3.3. Relação de produção de O ₃ em diferentes fluxos de O ₂	132
4.3.4. Decomposição térmica do ozônio	134
4.4. MEDIDAS PRELIMINARES DE INCORPORAÇÃO DE OXIGÊNIO NA OZONIZAÇÃO	135
4.4.1. Incorporação de oxigênio na ozonização da grafite G _{106μm} a 50 e 100 °C.....	136
4.4.2. Incorporação de oxigênio a 100 °C na ozonização de MPG	142
4.5. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE G _{106μm}	146
4.5.1. Mudança da concentração de oxigênio.....	146
4.5.2. Efeito do fluxo volumétrico total.....	147
4.5.3. Efeito da temperatura de reação. Parâmetros de ativação..	148
4.5.4. Ordem da reação em relação ao carbono.....	157
4.6. CINÉTICA DE ELIMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DURANTE A OZONIZAÇÃO DA G _{106μm}	158
4.7. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO NA MPG	162
4.7.1. Efeito do fluxo volumétrico total.....	162
4.7.2. Efeito da temperatura de reação. Parâmetros de ativação..	164
4.7.3. Ordem da reação em relação ao carbono.....	166
4.8. CINÉTICA DE ELIMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DURANTE A OZONIZAÇÃO DA MPG	167
4.9. CINÉTICA DA ELIMINAÇÃO DE CO ₂ NA G _{106μm} OZONIZADA	168
4.9.1. Cinética de descarboxilação parcial	168
4.9.2. Descarboxilação total da G _{106μm} ozonizada	175
4.10. CINÉTICA DA ELIMINAÇÃO DE CO ₂ NA MPG OZONIZADA	179
4.10.1. Descarboxilação parcial.....	179
4.10.2. Descarboxilação total.....	182
4.11. DESOXIGENAÇÃO TOTAL	184
4.11.1. G _{106μm} descarboxilada	184
4.11.2. MPG descarboxilada.....	189
4.12. MECANISMO DE OZONIZAÇÃO EM GRAFITE	192
4.13. TRATAMENTO TÉRMICO DA GRAFITE OZONIZADA	195
4.13.1. G _{106μm}	195
4.13.2. MPG.....	199
5. CONCLUSÕES	204

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	205
7. ANEXO -1	247

1. INTRODUÇÃO

A funcionalização de superfícies é de interesse fundamental no desenvolvimento de novos materiais. A variedade de formas físicas, a estabilidade química relativamente alta, a adequação para a modificação química e as propriedades eletroquímicas dos materiais de carbono os tornam atraente tanto para a indústria química como para aplicações bioquímicas (EVRARD et al., 2008; JEYKUMARI; RAMAPRABHU; NARAYANAN, 2007).

Entre os materiais de carbono, a grafite apresenta alta estabilidade térmica, elevada condutibilidade térmica e elétrica, além de ser ambientalmente amigável. A funcionalização da grafite prístina exfoliada com grupos tais como amina, dopamina e quinonas tem sido estudada com aplicações em condutores de nanocompósitos poliméricos (GENG, 2008), biosensores (PRABAKAR; NARAYANAN, 2006; RAMESH; SIVAKUMAR; SAMPATH, 2002) e eletrocatalise (RAMESH; SAMPATH, 2001).

Grafenos funcionalizados podem ser obtidos a partir da grafite e apresentam excelentes propriedades comparáveis ou mesmo superiores aos nanotubos de carbono. As propriedades eletroquímicas especiais de grafeno estão sendo exploradas (YU; DAI, 2010; EL-KADY; KANER, 2013; YAN et al., 2009; ALWARAPPAN et al., 2009; LI; YAN, 2010; BERGER et al., 2004; NG et al., 2010; ABOUIMRANE et al., 2010). Como a grafite prístina é abundante, ela é preferível em relação aos nanotubos de carbono sintéticos (STEURER et al., 2009).

Compósitos supercondutores de grafite e enxofre podem ser obtidos por incorporação de enxofre nas bordas da grafite (KURMAEV et al., 2002; SILVA; TORRES; KOPELEVICH, 2001) e a inserção de grupos estáveis (como SO_3H) sobre a matriz de carbono formam superfícies condutoras que poderiam aumentar a eficiência de células de combustíveis (COLLAUD COEN et al., 2002).

A incorporação de funcionalidades de enxofre pode ser conseguida pela redução de SO_2 à enxofre elementar. A redução até enxofre elementar é uma alternativa atraente, pois este é um produto facilmente manipulado, estocado e tem um alto valor comercial (KOHL; NIELSEN, 1997; PAIK; KIM; CHUNG, 1997; LEPSOE, 1940; LIU; SAROFIM; FLYTZANI-STEPHANOPOULUS, 1994; MA; FANG; LAU, 1996; WILTOWSKI; SANGSTER; O' BRIEN, 1996; MACÁK; PICK, 1973; BLACKWOOD; MCCARTHY, 1974; ABRAMOWITZ; INSINGA; RAO, 1976; BLOMSTER; TASKINNEM; MYYRI, 1977; RATCLIFFE; PAP, 1980; PANAGIOTIDIS, 1988). Além de ser uma

reação importante para evitar a poluição atmosférica (KOHL; NIELSEN, 1997). Um material barato e disponível para reduzir SO_2 é o carbono, na forma de coque, antracito ou carvão desvolatilizado. A funcionalização desses materiais com enxofre pode ativar as partículas de carbono para posterior funcionalização (LOVE, 2005; DERDA; WHERRITT; KIESSLING, 2007).

O Professor Dr. Eduardo Humeres coordena o grupo de pesquisa de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais, alocado no Departamento de Química da UFSC, apresentando vasta experiência no estudo da redução de SO_2 sobre diferentes tipos de carbonos, reação que resulta na inserção de intermediários sulfurados oxidados e não oxidados nas matrizes. Desta maneira, neste projeto se incorporam resultados anteriores do Grupo (HUMERES; PERUCH; MOREIRA, 2002; HUMERES et al., 2003; HUMERES; MOREIRA ; PERUCH, 2004; HUMERES et al., 2005; PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005) e da minha Dissertação de Mestrado realizada no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da UFSC e intitulada “Reatividade de Intermediários Inseridos na Matriz de Carbono. Reação de Nucleófilos” (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

Nosso grupo de pesquisa é o único que trabalha no mecanismo da redução de SO_2 em carbonos, sem catalisador, utilizando os métodos de físico-química orgânica em reações sólido-gás. Resultados anteriores do grupo indicaram que a incorporação dos intermediários de redução de SO_2 ocorre preferencialmente nas bordas da matriz, além disso, verificaram que a redução de SO_2 é favorecida sobre matrizes de carbono oxidadas, despertando o interesse em avaliar essa reação sobre materiais do tipo grafeno e micropartículas de grafite. O resultado anterior mais importante foi a observação das diferentes reatividades dos intermediários oxidados (dioxatolano e sultina) e o produto primário não oxidado epissulfeto, frente a grupamentos orgânicos com funcionalidades distintas. Tióis e alcoóis reagem com o enxofre oxidado enquanto as aminas reagem com o enxofre não oxidado (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

Recentemente o potencial do óxido de grafite tem sido demonstrado em varias publicações (CHAKRABORTY et al., 2007; LEROUX et al., 2010; WORSLEY et al., 2007; PREZHDO; KAMAT; SCHATZ, 2011; DU et al., 2007; STANKOVICH et al., 2006). Os métodos de oxidação de partículas de carbono mais comuns usam ácidos fortes (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), mas causam grandes danos estruturais na matriz de carbono, além de ser extremamente lenta pela dificuldade de decantar, lavar e filtrar as partículas para eliminação total

de ácido sulfúrico. Este problema é mais sério com as partículas planas de óxido de grafite, que toma meses de centrifugação e lavagem até atingir a pureza adequada, portanto é importante procurar condições mais controladas.

A oxidação a seco com ozônio a temperatura ambiente é um método mais eficiente e rápido. Alótropos do carbono, como grafite, grafeno (CRIEGEE; WENNER, 1949; CRIEGEE, 1953; CRIEGEE, 1957), nanotubos (STORY; MURRAY; YOUSSEFYEH, 1966; MURRAY; YOUSSEFYEH; STORY, 1967; BAULD et al., 1968; FLISZÁR; CARLES, 1969a) e fulerenos (BAILEY, 1958) se oxidam por ozonização por meio do correspondente ozonido primário. Porém, o produto final não está bem definido. No caso do fulereno C_{70} cálculos teóricos assumem a formação de um epóxido e O_2 (BIL; LATAJKA; MORRISON, 2009). A análise por FTIR dos gases liberados na ozonização de nanotubos mostraram que o produto volátil é CO_2 (CRIEGEE; SCHRODER, 1960). A formação de CO_2 pode ser consequência de uma oxidação consecutiva durante a ozonização (GREENWOOD, 1964) ou uma etapa simultânea com a formação do epóxido (CRIEGEE; SCHRODER, 1960). A estrutura rígida poliaromática dos alótropos de carbono impõe restrições às etapas posteriores à formação do molozonido e, portanto, um estudo cinético e mecanístico de ozonização são indispensáveis para visualizar a reação, observando quantitativamente o aparecimento dos produtos gasosos e determinando a composição da matriz de carbono.

Esses fatores, em conjunto com as perspectivas associadas a materiais do tipo grafeno e óxido de grafeno, incentivaram o grupo de pesquisa a estudar tanto a redução de SO_2 sobre óxido de grafeno seguida pela funcionalização da matriz com diferentes fragmentos orgânicos, quanto à cinética e o mecanismo da ozonização das partículas de grafite. Portanto, para uma melhor compreensão, esta Tese foi dividida em dois capítulos.

O primeiro capítulo apresenta o estudo da reatividade da grafite, óxido de grafite e partículas de óxido de grafeno, modificados após a reação com SO_2 a $630^\circ C$ e funcionalizados pela inserção de moléculas orgânicas como tióis, aminas e haletos, a fim de caracterizar os intermediários e comparar os resultados e os mecanismos envolvidos com os obtidos com carvão ativado.

O segundo capítulo aborda o estudo da cinética de ozonização da grafite com o intuito de postular o mecanismo envolvido na reação grafite- O_3 .

CAPÍTULO 1. REATIVIDADE DA GRAFITE PRÍSTINA E ÓXIDADA, MODIFICADA POR SO₂.

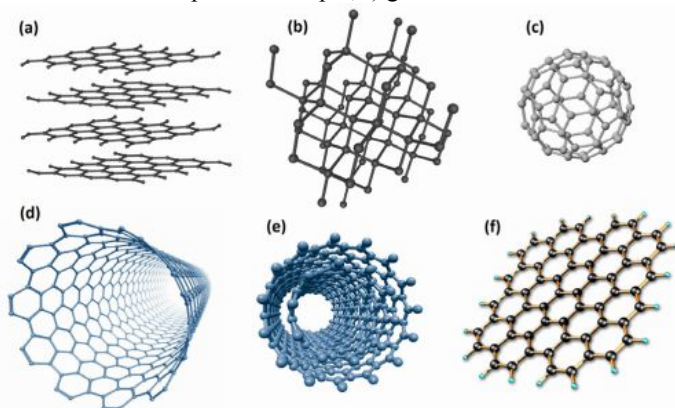
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. GRAFITE

O carbono é o elemento químico mais versátil da natureza e está presente em uma infinidade de moléculas e compostos com estruturas e propriedades variáveis, em função da sua capacidade de assumir ligações químicas de naturezas distintas e com diferentes hibridizações (sp , sp^2 e sp^3) que possibilitam a formação de até quatro ligações covalentes (FELTRE, 1999; ROBERTSON, 1992; ROBERTSON, 2002).

O carbono é um dos elementos que tem a propriedade da alotropia, ou seja, a capacidade de formar substâncias simples que apresentam diferenças na sua estrutura química e estabilidade. Entre as formas alotrópicas do carbono atualmente conhecidas destacam-se: grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e o mais recente alótropo: grafeno (**Figura 1.1**). Cada uma dessas formas alotrópicas apresenta características bastante distintas e, portanto o seu uso comercial e valor agregado também é bastante variável (DRESSELHAUS, 1988; PRADEEP, 2007; PIERSON, 1993).

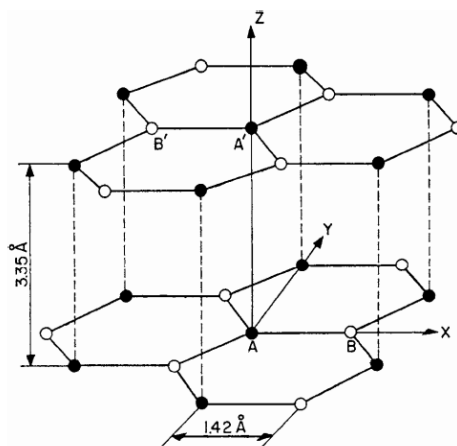
Figura 1.1 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.



Fonte: ZARBIN; OLIVEIRA, 2013.

A grafite é encontrada naturalmente em bastante abundância. Apresenta uma estrutura significativamente estável, resistente, tipo lamelar, sendo formada por infinitas camadas de átomos de carbono hibridizados em sp^2 (**Figura 1.2**), cada átomo ligando-se a três outros para formar uma rede hexagonal planar, como uma molécula bidimensional infinita. A ligação entre os átomos é covalente (σ) curta (0,141 nm) e forte ($524 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). O orbital $2p_z$ não hibridizado, que acomoda o quarto elétron do carbono, forma um orbital π deslocalizado que estabiliza as ligações dentro do plano. As camadas de carbono na grafite, denominadas folhas ou camadas de grafeno, são mantidas unidas por uma fraca interação de van der Waals, $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PIERSON, 2004), permitindo deste modo a intercalação de grandes quantidades de espécies químicas (moléculas e íons) no espaçamento entre os planos, uma vez que a distribuição eletrônica dos planos é facilmente rearranjada. As camadas de grafeno são afastadas por uma distância de $3,35 \text{ \AA}$ e comprimento de ligação no plano é $1,42 \text{ \AA}$ (PIERSON, 1993; CHUNG, 2002; FALCAO; WUDL, 2007; GOPAKUMAR; PAGÉ, 2004).

Figura 1.2 - Estrutura cristalina da grafite.



Fonte: CHUNG, 2002

A grafite apresenta uma condução elétrica anisotrópica, ou seja, a condutividade elétrica e térmica ocorre de maneira diferenciada na direção dos planos basais e na direção perpendicular aos planos, sendo

um bom condutor elétrico e térmico nas direções do plano (devido à banda π deslocalizada e às ligações σ , respectivamente), e um condutor elétrico e térmico ruim na direção perpendicular às camadas (devido à fraca interação de van der Waals entre as camadas). Como resultado da anisotropia, as camadas de carbono podem facilmente deslizar umas em relação às outras, tornando a grafite um bom lubrificante (CHUNG, 2002; FALCAO; WUDL, 2007).

A estrutura cristalina da grafite pristina torna possível a este material uma combinação única de propriedades (**Tabela 1.1**).

Tabela 1.1 - Propriedades físicas do cristal da grafite relativas à estrutura cristalina.

Condutividade elétrica	
no plano xy	$5.10^{+6} \Omega\text{m}^{-1}$ a 25 °C
na direção z	$5.10^{+3} \Omega\text{m}^{-1}$ a 25 °C
Condutividade térmica	
no plano xy	400 W/m.K a 25 °C
na direção z	2,2 W/m.K a 25 °C
Coefficiente de expansão térmica	
no plano xy	$1.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 400 °C
na direção z	$28.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 400 °C
Resistência a choques térmicos	3000 °C em atmosfera inerte
Resistência a altas temperaturas	400 °C em atmosfera oxidante
Sistema cristalino	Hexagonal
Cor	Preto metálico
Ponto de sublimação	4000 K
(1° ponto triplo – 1 atm)	
Ponto de fusão	4200 K
(2° ponto triplo – 100 atm)	
Massa específica	$2,26 \text{ g/cm}^3$ (300K, 1 atm)

Fonte: PIERSON, 2004.

Esse material é oriundo do metamorfismo do carbono orgânico ou de rochas carbonatadas, e encontram-se disseminada em quartzitos ricos de sílica metamorfoseada, gnaisses e mármore. Os minérios da grafite são extraídos em minas a céu aberto e em depósitos subterrâneos (CORCUERA et al., 2010). A grafite é naturalmente flutuante e partículas grosseiras de 1 mm podem ser flutuadas em um pH

ligeiramente alcalino (CORCUERA et al., 2010). Grafite de alta pureza com teores de carbono acima de 95% são obtidos por meio de operações adicionais de purificação, em geral, processos químicos de lixiviação concentrado com fortes ácidos ou álcalis. A lixiviação pode ser feita utilizando o ácido hidrofúorídrico para remover as impurezas silicatadas e ácido hidrocloreto na remoção dos carbonatos (TAYLOR, 2006).

Grafite pode ser intercalado por tratamento químico (GEORGE; BHOWMICK, 2008; CHEN et al., 2003; DEBELAK; LAFDI, 2007) ou eletroquímico (YAKOVLEV et al., 2006) nos flocos da grafite com ácido nítrico e sulfúrico concentrados, ou outros compostos oxidantes, como ácido perclórico e dicromato de potássio (LI; LIU; DA, 2007). A intercalação consiste na exposição da grafite a átomos ou moléculas adequadas, conhecidas como o agente intercalante/oxidante, que entram entre as camadas de carbono da grafite, provocando alterações estruturais reversíveis, como o aumento da distância interplanar (GUICKERT et al. 2007; HARBEN, 2002).

O material resultante, conhecido como um composto de intercalação da grafite (GIC) é formado por camadas pristinas e camadas intercaladas empilhadas umas sobre as outras de maneira periódica. As moléculas intercaladas são, na maioria dos casos, constituídas de compostos de enxofre ou nitrogênio. O número de camadas de carbono entre cada par de camadas intercaladas é denominado estágio e pode variar de I a V (CHUNG, 1987; CHEN et al., 2003).

O número de estágio é importante no momento da exfoliação porque quanto mais estágios o GIC tiver, mais lâminas de grafeno empilhada sem o agente intercalante há no composto, o que está diretamente relacionado com o grau de exfoliação.

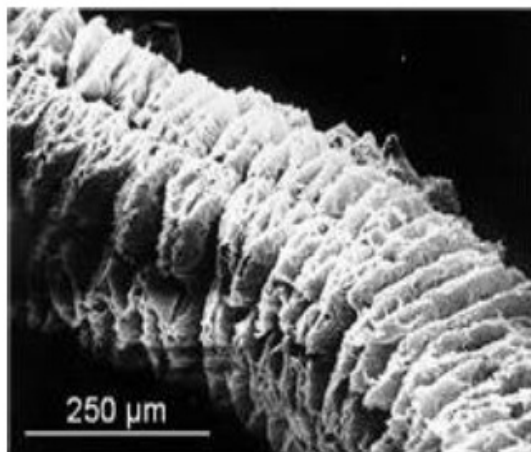
A intercalação da grafite facilita sua exfoliação que pode ocorrer por meio de métodos mecânicos ou térmicos.

2.1.1. Expansão da grafite intercalada

O aquecimento de alguns GICs a uma temperatura suficientemente alta ou exposta à radiação de microondas por um pequeno intervalo de tempo faz com que ocorra a vaporização do composto intercalado na grafite, causando a separação das camadas devido a uma rápida expansão na direção perpendicular às camadas de carbono do GIC (CHUNG, 1987). Esta expansão seria provocada pela pressão exercida por gases sendo liberados entre os planos de grafeno. Esse aumento da

dimensão perpendicular das camadas da grafite produz a grafite exfoliada (EG), vermicular ou expandida (**Figura 1.3**).

Figura 1.3 - Imagem de MEV da partícula da grafite expandido (EG).



Fonte: BAUER et al., 2006.

Devido à formação de bolhas de gás durante a vaporização do material intercalado, a EG apresenta uma microestrutura do tipo colméia. A distribuição geométrica das espécies intercaladas determina a sua espessura e grau de porosidade. A espessura das nano folhas da grafite podem variar entre 100 e 400 nm (SENGUPTA et al., 2011).

A estrutura da grafite expandida é basicamente formada por lâminas paralelas que colapsaram e se deformaram anteriormente, resultando em poros com diferentes tamanhos (CHEN et al., 2003). O aumento, tanto em comprimento quanto em espessura, depende do floco da grafite prístina e da eficiência do mecanismo de formação da GIC e de sua expansão. Quanto menor o número de estágios da GIC, mais afastadas as lâminas de grafeno estarão umas das outras. O tamanho de partícula da grafite empregada também tem impacto considerável na porosidade, área específica e densidade, o que influencia diretamente as propriedades e aplicações do material (KHOVOSTIKOVA et al., 2011).

Dependendo do tipo de GIC, a expansão pode se iniciar em temperaturas tão baixas quanto 150 °C. Em condições de expansão livre, o volume final do GE pode atingir várias centenas de vezes o volume inicial do GIC. As características do GIC, isto é, a temperatura de início e a capacidade de expansão, são determinadas basicamente pela

qualidade de intercalação, ou seja, o número de camadas dos planos basais que são intercaladas, e pelo agente de intercalação (GUCKERT et al. 2007).

O tratamento térmico para expansão do GIC é realizado normalmente na faixa de 600 °C a 1200 °C para a produção de EG. O aquecimento por aplicação direta de calor geralmente requer uma quantidade significativa de energia, especialmente no caso da produção em larga escala, e a expansão do GIC, resulta no EG com volume equivalente a 100 – 700 % do volume original do GIC (DRZAL; FUKUSHIMA, 2009).

Além disso, o uso de métodos de expansão baseados em radiofrequência ou microondas são capazes de realizar aquecimento de um volume maior de material em menor tempo a um custo mais baixo (KWON et al., 2001).

O EG é utilizado como agente isolante na fundição de aço, material de cobertura quente ou pó para cobrir lingotes, retardante de chama em espuma de alta resistência em móveis e colchões (HARBEN, 2002). O EG possui propriedades físico-químicas que se assemelham as da grafite pristina, devido à similaridade de microestrutura e é a matéria-prima básica para obtenção de produtos moldados por compactação.

Vários métodos já foram reportados para a exfoliação de GICs, o método mais utilizado é o aquecimento externo, porém os métodos de aquecimento por indução, resistência, infravermelho, laser e microondas também são utilizados. (CHUNG, 1987; CHEN et al., 2003; SENGUPTA et al., 2011). O tamanho e a forma do material são drasticamente modificados por esse processo (AFANASOV et al., 2010).

Enquanto a grafita natural tem área superficial que varia de 0,6 a 5 m²·g⁻¹, e o GICs têm áreas, aproximadamente cinco vezes maiores, e são materiais praticamente sem poros, a grafite termicamente expandida EG chega a ter áreas superficiais de até 100 m²·g⁻¹ (YAKOVLEV et al., 2006), e poros que variam bastante em tamanho, em torno de 20 Å de raio.

As propriedades gerais da grafite são intensificadas na grafite expandida, como a estabilidade química, a resistência altas temperaturas, condutividade, lubrificação. Além de suas propriedades exclusivas como, baixa densidade, elevada porosidade, alta área superficial específica. Suas condutividades elétricas e térmicas são determinadas pela estrutura porosa e podem variar amplamente, pois dependem do conjunto de propriedades da grafite expandida. Contudo, nem toda EG apresenta condutividade elétrica adequada. Essas

propriedades combinadas criam os pré-requisitos para o desenvolvimento de materiais multifuncionais (YAKOVLEV et al., 2006). Ainda, a EG apresenta afinidade por compostos orgânicos e polímeros (SENGUPTA et al., 2011), e sua macro-porosidade é atrativa para aplicações biomédicas (GHUNG, 2002). Além disso, a compressão da grafite exfoliada resultada em um material de elevada lubricidade e flexibilidade (CHUNG, 1987).

A EG é um material facilmente moldável e compressível em diferentes formas, como por exemplo, folhas. Diversas são as aplicações industriais principalmente na indústria de sorção de óleos combustíveis, suporte para outros materiais dispersos, isolantes térmicos, aplicações eletroquímicas como por exemplo, em pilhas alcalinas, compósitos condutores, materiais para vedação, agentes extintores de fogo, eletrodos, lubrificantes. (CHUNG, 1987).

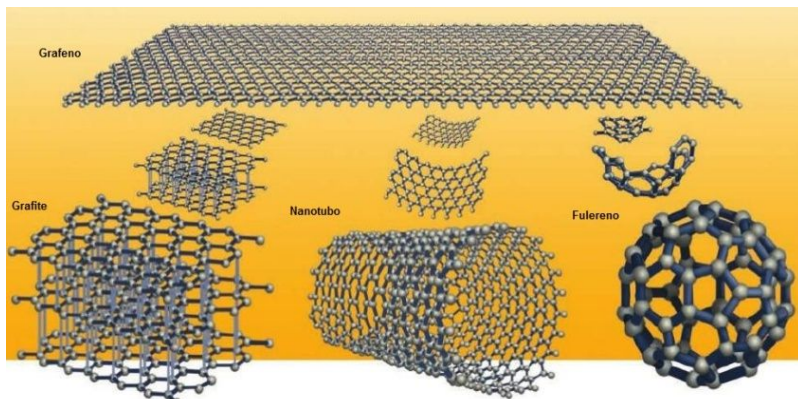
Uma expansão de volume de 500 a 1000 vezes, o desaparecimento de todos os picos de difração de raios-X e áreas específicas na faixa de 700-1500 $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ são os indicadores de uma exfoliação bem sucedida (SCHNIEPP et al., 2006).

2.2. GRAFENO

O nome “grafeno” surgiu da junção dos termos “grafite” e “alqueno”, uma vez que o grafeno é definido como um alotrópo do carbono com a forma de uma folha plana com a espessura de um átomo. Os átomos estão ligados entre si com hibridização do tipo sp^2 unidos por ligações σ formando uma estrutura cristalina hexagonal. Cada átomo de carbono do retículo tem um orbital p_z não hibridizado que contribui para a formação de uma rede deslocalizada de elétrons π , responsável pelas suas extraordinárias propriedades térmica, elétrica e mecânica. (ZHU et al., 2010; ALLEN; TUNG; KANNER, 2010; COMPTON; NGUYEN, 2010; SINGH et al., 2011).

No grafeno a ligação carbono-carbono tem um comprimento de 1,42 Å e um ângulo de 120°, considerado como a estrutura base de uma boa parte das formas alotrópicas do carbono. Pode ser manipulado como uma folha de papel. Pode ser fechada sobre si mesma, formando uma esfera (fulereno) ou enrolada formando um tubo (nanotubo). Se muitas dessas folhas forem empilhadas, teremos a grafite tridimensional (**Figura 1.4**) (GEIM; NOVOSELOV, 2007; BALUCH et al., 2010).

Figura 1.4 - O grafeno como a unidade elementar de todos os carbonos grafíticos.



Fonte: adaptado de NOVOSELOV; GEIM, 2007.

O grafeno é considerado o “material do futuro” devido as suas inúmeras e extraordinárias propriedades, gerando um enorme interesse pelos mais diversos grupos científicos em todo o mundo.

Estudos mostram que a partir de 2007 a evolução na pesquisa e desenvolvimento em grafenos teve um crescimento relevante no número de publicações científicas. A China é o país que mais se destaca em número de publicações, sendo o setor de nanoeletrônica (eletrodos, transistores, semicondutores, supercapacitores) o que mais utiliza o grafeno. Os Estados Unidos é o país responsável por cerca de 90% dos registros de patentes envolvendo grafenos (FREIRE; GUIMARÃES; JESUS, 2011).

Os primeiros relatos sobre o grafeno datam do início da década de sessenta, quando folhas de carbono extremamente finas foram obtidas a partir de óxido de grafite por Hans- Peter Boehm (BOEHM et al., 1962, mas o conceito “grafeno” existia apenas como teoria. Apenas em 1987, o termo grafeno foi usado pela primeira vez (BOEHM; SETTON; STUMPP, 1986), mas somente em 1994, a IUPAC fez a definição oficial, considerando o grafeno como sendo uma camada única da estrutura grafítica. Era tido como impossível de ser obtido em sua forma livre, pois acreditava-se que uma estrutura bidimensional não poderia existir fisicamente sem uma base 3D, por serem termodinamicamente instáveis. Esta suposição era baseada e fundamentada em cálculos teóricos e observações experimentais (SINGH et al., 2011).

O grafeno foi finalmente isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, por sucessivas etapas de peeling de um pedaço da grafite, com o auxílio de uma fita adesiva, trabalho que rendeu o prêmio Nobel de Física de 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester (NOVOSELEV et al., 2004).

Posteriormente, esses pesquisadores estudando o grafeno com outros grupos científicos conseguiram suspendê-lo. Essas publicações foram de grande importância pelo fato de que as obtenções de cristais de grafeno de alta qualidade, mesmo com baixos rendimentos, permitiram diversas pesquisas nas quais foram descobertas inúmeras propriedades deste material.

O termo grafeno hoje corresponde a uma família de compostos, desde a folha monoatômica, até materiais formados por duas, três, quatro até dez folhas de grafeno empilhadas de forma organizada. Estes materiais, conhecidos como mono-camada de grafeno, bi-camada de grafeno, entre outros, têm propriedades eletrônicas distintas, devido aos diferentes acoplamentos eletrônicos entre as várias folhas em cada uma das estruturas. Embora seja o mais novo membro da família dos alótropos do carbono, com menos de doze anos de existência, o grafeno já vem sendo considerado, um material altamente estratégico, com inúmeras possibilidades reais de aplicações.

O principal desafio ainda está no desenvolvimento de métodos massivos de produção de amostras com qualidade estrutural, e com controle do número de camadas. Para que a exfoliação de uma única folha de grafeno seja bem sucedida, a atração de van der Waals entre duas camadas deve ser superada sem perturbar nenhuma das folhas adjacentes. Portanto, o método proposto por Geim e Novoselov em 2004, apesar de produzir grafeno de altíssima qualidade, pode ser extremamente difícil (ALLEN; TUNG; KANNER, 2010).

2.2.1. Métodos de obtenção de Grafeno

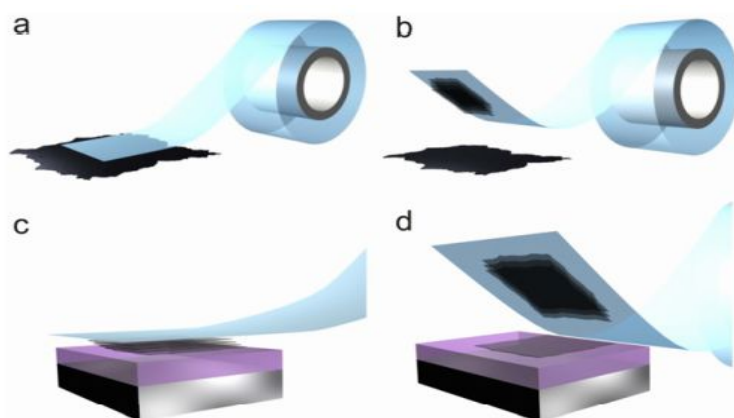
Alguns métodos comuns de síntese de grafeno são a exfoliação mecânica, sublimação de carbetos, crescimento epitaxial de filmes, deposição química de vapor (CVD) e síntese química. Cada tipo de síntese tem suas vantagens, desvantagens e peculiaridades.

2.2.1.1. Exfoliação Mecânica

Na exfoliação mecânica a grafite de alta pureza é exfoliada com uma fita adesiva (NOVOSELOV et al., 2004). Esse método baseia-se

em repetições de cola e descola. Em que a fita adesiva é mergulhada em acetona. Nesse banho é colocado um substrato de silício dopado com uma camada de sílica em cima. As lâminas de grafeno ficam retidas na superfície da sílica, sendo utilizado ultrassom com solução de propanol para retirar os flocos mais grossos de grafeno. Para selecionar os filmes com apenas algumas camadas de grafeno ($d < 50$ nm), é utilizada uma combinação de sensores ópticos, feixes de elétrons e microscopia de força atômica (**Figura 1.5**).

Figura 1.5 - Etapas de produção de grafeno por exfoliação mecânica da grafite: (a) floco da grafite sob a fita adesiva; (b) fita adesiva após vários movimentos de “cola e descola”; (c) fita adesiva posicionada sobre o suporte de SiO_2 ; (d) retirada da fita adesiva, deixando a camada inferior sobre o substrato.



Fonte: NOVOSELOV; NETO, 2012.

2.2.1.2. Sublimação de carbetos

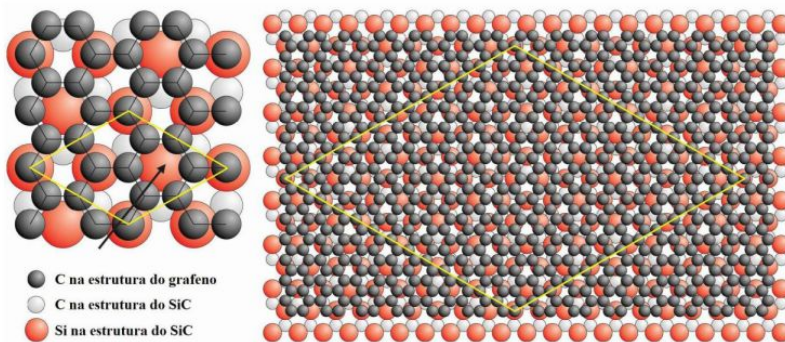
No método de síntese do grafeno por sublimação de carbetos ocorre sublimação do elemento químico constituinte do carbetos de maneira que o elemento sublimado não seja o carbono. Dessa forma o carbono restante religa-se e forma o grafeno. O carbetos mais utilizado é o carbetos de silício (SiC) e o grafeno é produzido em atmosfera inerte ou em vácuo (SPRINKLE et al., 2010). O grafeno é formado tanto na fase do silício quanto na fase do carbetos de silício, com características peculiares em cada uma das fases (TEDESCO et al., 2010). A obtenção de grafeno a partir de um substrato possibilita a aplicação desse material

em nanoeletrônica e uma grande vantagem desse método é que o carbeto de silício serve como substrato (BARCELOS, 2011).

2.2.1.3. Crescimento epitaxial de filmes

O método por crescimento epitaxial consiste na obtenção de uma fina camada monocristalina sobre um substrato também monocristalino, a formação do filme será de acordo com a estrutura e orientação cristalina do substrato utilizado (**Figura 1.6**). Esse método é considerado promissor para a síntese de grafeno para aplicações tecnológicas principalmente na indústria eletrônica devido ao fato do grafeno produzido possuir elevada mobilidade de carregadores de carga (NOVOSELOV; GEIM, 2007).

Figura 1.6 - Método de produção de grafeno por crescimento epitaxial.



Fonte: EMTSEV et al., 2008.

O crescimento epitaxial acontece sobre um substrato de SiC, no qual os átomos de silício presentes na superfície do substrato sublimam a temperaturas elevadas, formando uma camada superficial rica em carbono, que se rearranjam formando grafeno (EMTSEV et al., 2008).

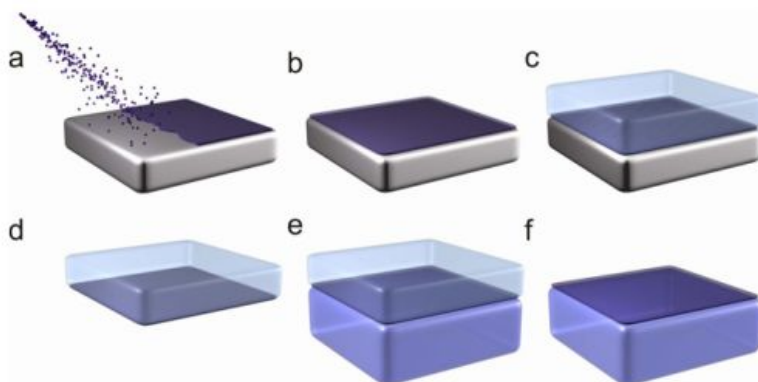
As desvantagens desse método são a dificuldade de transferência do filme formado para outros substratos, alto custo e pequeno tamanho das amostras (O'BRIAN; NICHOLS, 2010).

2.2.1.4. Deposição química de vapor (CVD)

O método de deposição química de vapor (CVD), é uma técnica bastante difundida e utilizada para produção de filmes finos de grafeno para diversas áreas industriais, nesse segmento se destacam os setores de semicondutores, componentes eletrônicos, fotossensíveis, revestimento e recentemente adaptada para produção de grafeno (KIM et al., 2009; REINA et al., 2009).

O método baseia-se na saturação de um metal transição com carbono após a exposição a um gás de hidrocarbonetos a alta temperatura (**Figura 1.7**) (ALLEN; TUNG; KANER, 2010).

Figura 1.7 - Etapas da fabricação de grafeno por CVD: (a) e (b) cristais são cultivados por CVD sobre uma superfície de um metal. (c) um suporte é depositado no topo do cristal. (d) o metal é gravado, deixando o cristal preso no suporte. (e) O suporte, em conjunto com o cristal é transferido para o substrato de escolha. (f) O suporte é removido é removido.



Fonte: NOVOSELOV; NETO, 2012.

Após a formação do filme metálico sobre o suporte, este é aquecido e colocado em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (fonte de carbono). O carbono se dissolve no filme metálico formando uma solução sólida em altas temperaturas. Com o resfriamento lento, o carbono precipita formando um filme (grafeno), o qual pode ser removido do suporte após resfriamento até temperatura ambiente (ZHANG; FENG, 2010).

Anteriormente ao processo de crescimento, é preciso que os grãos do metal catalisador aumentem de tamanho por meio do tratamento térmico. Grãos com maior tamanho permitem uma deposição mais uniforme. A fase de crescimento do grafeno pode ser realizada em atmosfera de argônio ou hidrogênio, podendo ainda ser realizado em vácuo (LI et al., 2011) ou sob pressão atmosférica (GAO et al., 2010).

Dentre os métodos de produção atuais, o peeling da grafite com fita adesiva proporciona amostras com qualidade estrutural, de forma simples e com baixo rendimento, o que o inviabiliza para quaisquer possibilidades de aplicação. O método CVD, sob condições parecidas às utilizadas para o crescimento de nanotubos, mas utilizando-se substratos metálicos, possibilita o crescimento de monocamadas com baixo número de defeitos, mas também não corresponde, neste caso, a uma técnica de produção massiva. Embora adequada, por exemplo, a aplicações em microeletrônica (LI et al., 2009). Dentre as alternativas apresentadas até o momento, grandes quantidades de amostra podem ser preparadas pela exfoliação da grafite (VALLÉS et al., 2008; SALVATIERRA et al., 2013) e neste caso o método mais abundante é totalmente dependente de rotas químicas (PARK; RUOFF, 2009).

2.2.1.5. Síntese química

Em fase líquida, a exfoliação da grafite está baseada na exposição do material a um solvente cuja tensão superficial favoreça um aumento na área total pela expansão das camadas de grafeno. Com a sonicação, a grafite se parte em plaquetas que, após tratamento prolongado, rendem uma fração significativa de monocamadas em suspensão. Um novo método promissor envolve a obtenção de dispersões de nanofolhas de grafeno de alta qualidade com elevado rendimento a partir do cisalhamento da grafite na presença de líquidos estabilizadores adequados (PATON et al., 2014).

A conversão química da grafite ao grafeno tem surgido como uma rota viável para síntese de grafeno em grandes quantidades (STANKOVICH, et al., 2006). Esta rota consiste em três etapas distintas, iniciando pela oxidação química do grafite a óxido de grafite, na qual vários átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , com a adição de grupamentos funcionais oxigenados; a seguir realiza-se a exfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno, pela separação das folhas bidimensionais contendo os grupamentos oxigenados; e finalmente o óxido de grafeno é quimicamente reduzido a grafeno, por meio de

agentes redutores como hidrazina (PARK; RUOFF, 2009) ou borohidreto de sódio (ATHANASIOS et al., 2003).

Uma variação industrialmente importante faz uso de choque térmico para esfoliar e reduzir o óxido de grafite simultaneamente. Apesar de o material resultante poder conter plaquetas com várias camadas, além de defeitos estruturais causados pelo tratamento químico invasivo, ainda preserva várias das propriedades do grafeno.

A intercalação da grafite facilita sua exfoliação, que pode ocorrer por meio de métodos mecânicos ou térmicos. O uso de radiação de microondas para promover a exfoliação da grafite também tem sido utilizada (DU; XIAO; MENG, 2004).

O grafeno pode ser produzido por diferentes métodos, produzindo material livre de defeitos e com propriedades excepcionais. Contudo, não é possível produzir quantidades significativas para viabilizar sua utilização como reforço em nanocompósitos (POTTS et al., 2011). Portanto, o desenvolvimento de métodos eficientes que consigam promover sua produção em larga escala para a sua utilização em aplicações industriais se tornou necessário. Atualmente, o método mais utilizado para a produção de grafeno em quantidades maiores se dá pela redução do óxido de grafite (KRISHNAMOORTHY et al., 2013).

2.2.2. Propriedades e Aplicações do Grafeno

As propriedades ideais do grafeno apenas estão disponíveis quando ele se encontra isolado, mas quando se encontra agregado a outro material essas propriedades diminuem. Para obter o rendimento máximo do grafeno é necessário entender como as suas propriedades se alteram quando ele entra em contato com outros materiais. Devido a sua baixa produção é indispensável a presença de um substrato capaz de agregar propriedades que o torne capaz de passar por um processo industrial.

O grafeno tem mostrado propriedades intrigantes, como a alta mobilidade dos elétrons (NOVOSELOV et al., 2005; NOVOSELOV et al., 2004), excepcional condutividade térmica (BALANDIN et al., 2008) e propriedades mecânicas superiores (LEE et al., 2008) se comparado a outros compostos. Suas potenciais aplicações incluem a detecção de gases, eletrodos condutores transparentes, compósitos e aparelhos para estocagem de energia como supercapacitores e baterias de íons de lítio (LI et al., 2008a). Não há dúvidas de que o grafeno surgiu como uma excelente alternativa, no caminho dos cientistas, que buscam por novos materiais a serem utilizados na indústria eletrônica, química entre outras áreas.

A mais fascinante das propriedades do grafeno é sua alta condutividade elétrica. Quando usado associado a uma matriz polimérica ou algum outro modificador, o grafeno pode aumentar substancialmente a condutividade do modificador no compósito formado. Vários fatores que influenciam a condutividade dos compósitos de grafeno têm sido comprovados experimentalmente. Dentre esses fatores inclui-se, a presença de grupos funcionais nas folhas de grafeno (SINGH et al., 2011).

A condutividade térmica de um material é governada pela vibração da rede estrutural do composto. Na estrutura bidimensional do grafeno tem-se observado alta condutividade térmica (BALANDIN et al., 2008), fazendo desse material um excelente candidato a aumentar o transporte de calor, quando associado a matrizes poliméricas. Os compósitos de grafeno associado a matrizes poliméricas têm potenciais aplicações em circuitos eletrônicos e sistemas de controle de temperatura de alto desempenho (SINGH et al., 2011).

As propriedades mecânicas das folhas de grafeno também têm atraído a atenção dos pesquisadores. Compósitos de grafeno e matrizes poliméricas demonstram grande força intrínseca. Semelhante a outros compósitos, as propriedades mecânicas do grafeno associado a polímeros são dependentes de fatores como distribuição do polímero na matriz de grafeno, natureza da ligação entre o material polimérico e o grafeno entre outros (FANG, 2009). Neste sentido, inúmeros pesquisadores interessados no desenvolvimento de materiais compósitos têm se esforçado para melhorar as propriedades mecânicas dos sistemas contendo grafeno (LIANG, 2009).

Outro avanço relacionado ao grafeno foi a descoberta que esse material absorve apenas 2,3% da luz que nele incide, num intervalo de frequências que vai do infravermelho ao ultravioleta (NAIR et al., 2008). Isso permite sua utilização como eletrodos metálicos transparentes na indústria de cristais líquidos e células solares. Além de suas propriedades eletrônicas, esse material mais forte (resistente a tensão) já medido, cerca de duzentas vezes mais forte que o aço (LEE et al., 2008).

Devido às excelentes propriedades do grafeno, este aparece como substituto em potencial do silício na indústria de microeletrônica. A tendência de mercado dos fabricantes de chips de silício é dobrar o número de transistores em um chip a cada dezoito meses, o que não pode ser mantido com o uso do silício, haja vista que este elemento perde estabilidade em escala nanométrica. A alternativa para substituição do silício até poucos anos atrás eram os nanotubos de

carbono, que além de ser uma tecnologia sofisticada e cara, apresenta dificuldades de se produzir nanotubos homogêneos, condição necessária para a produção de circuito integrado (FOLHA DE SÃO PAULO, 2010).

2.3. ÓXIDO DE GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO

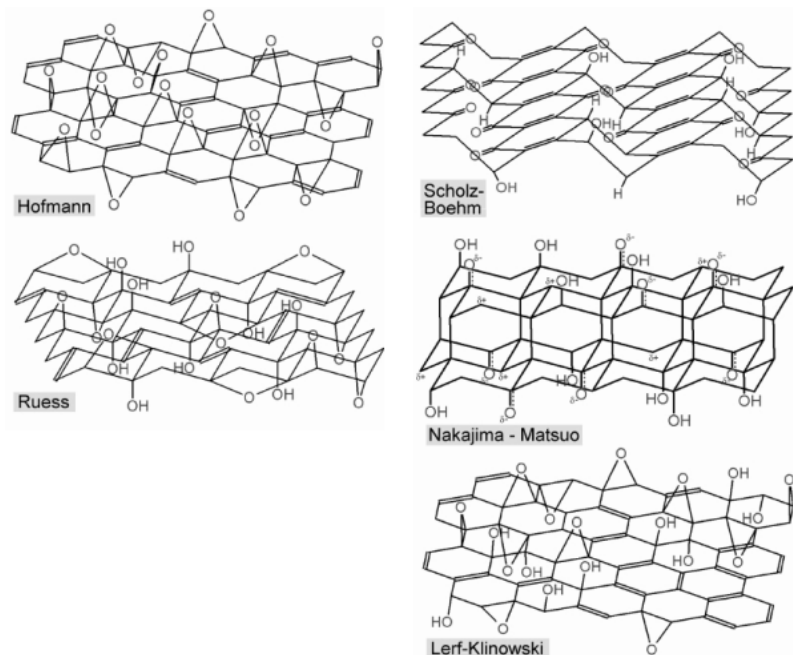
O óxido de grafite (GO), também conhecido como óxido grafítico ou ácido grafítico foi sintetizado pela primeira vez em 1859 por Brodie, na qual adicionou certa quantidade de cloreto de potássio a uma suspensão da grafite em meio de ácido nítrico fumegante (MAHMOOD; SOLDANO; DUJARDIN, 2010; POHL et al., 2012). Em 1898, Staudenmaier aperfeiçoou esse método ao usar uma mistura de ácido sulfúrico, sobre a qual, foram adicionadas várias alíquotas de clorato de potássio durante o percurso da reação. Apesar dos refinamentos feitos por Staudenmaier, a oxidação da grafite usando o clorato de potássio era propensa a explosão, devido a produção do gás ClO_2 , além de gases tóxicos, tais como NO_2 e N_2O_4 . Hummers em 1958 (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), relatou o método mais comumente utilizado atualmente. Neste procedimento, a grafite é oxidada pelo tratamento com KMnO_4 e NaNO_3 na presença de H_2SO_4 concentrado. O procedimento de Hummers foi o que levou a redução dos perigos associados com a síntese do óxido de grafite ao usar o clorato de potássio. Apesar de sua difícil e demorosa realização, tornou-se um procedimento eficiente.

No processo de oxidação da grafite, a estrutura eletrônica deslocalizada da grafite é rompida e os átomos de oxigênio são inseridos por meio de diversos grupos funcionais, grupos estes que são ligados às extremidades do plano basal da estrutura da grafite (POTTS et al., 2011). O menor teor de carbono, e, consequentemente, o maior teor de oxigênio normalmente é encontrado nas amostras preparadas pelo método de Staudenmaier. Os menores teores são obtidos pelo método de Brodie. No entanto, há também uma grande dispersão de procedimentos dentro de um método de preparação devido a diferenças no tamanho das partículas da grafite, variação nos tempos de reação e detalhes de procedimento (BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006).

O GO costuma ser representado por uma fórmula média proposta por Hofmann (LEE et al., 2010), $\text{C}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$ ou pela fórmula reduzida, $\text{C}_4\text{O}_2\text{H}$ (LEE et al., 2010). Apesar de extensa pesquisa para representar a estrutura do óxido de grafite, vários modelos estão sendo ainda

debatidos na literatura, sem que um deles seja plenamente aceito (**Figura 1.8**).

Figura 1.8 - Modelos de estruturas de GO propostas por Hofmann e Holst, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima –Matsuo e Lerf-Klinowski.

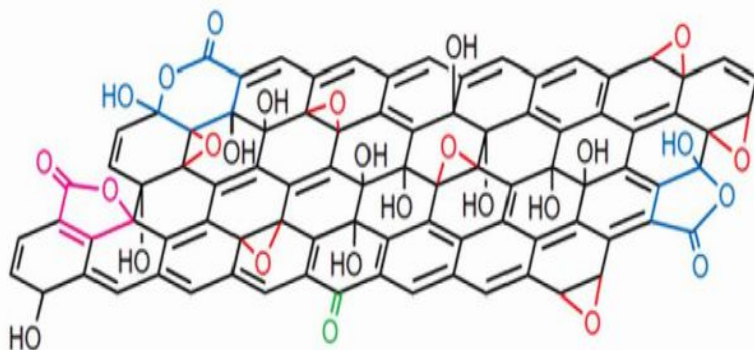


Fonte: SZABÓ et al., 2006.

Quase todos os modelos levam em consideração a existência de grupos hidroxila e/ou epóxido em maior concentração no plano basal. O modelo de Lerf-Klinowski (**Figura 1.9**) é o mais citado nas publicações sobre a estrutura de óxido de grafite e coloca grupos de ácido carboxílico e/ou carbonila em torno da periferia das lâminas de grafeno. De acordo com esse modelo, o carbono sp^3 da rede da grafite é fortemente perturbado e uma significativa fração desta rede de carbono é ligada a grupos hidroxila e epóxidos. Menores quantidades de grupos carboxílico e/ou carbonila estão presentes para preencher as bordas das lâminas de GO (PARK; RUOFF, 2009).

As razões pelas quais os tipos de grupos funcionais inseridos variam com o método de oxidação empregado dependem dos mecanismos envolvidos na oxidação. Supõe-se que defeitos localizados na estrutura π da grafite atuem como pontos de partida para a oxidação. Brodie em 1859 observou que as plaquetas carregadas negativamente, formadas pela hidrólise do óxido de grafite, eram extremamente finas, mas foi Boehm em 1962 que constatou que essas plaquetas tinham espessura atômica.

Figura 1.9 - Estrutura de óxido de grafite proposta pelo Modelo de Lerf-Klinowski.



Fonte: LERF et al., 1998.

O óxido de grafite é um material precursor importante utilizado para a síntese de grandes quantidades de folhas de grafeno composto por um empilhamento de lâminas de óxido de grafeno ou plaquetas de óxido de grafeno. O termo “plaquetas” é normalmente utilizado para descrever multicamadas de óxido de grafeno, enquanto que o termo “folhas ou lamelas” usualmente indica monocamadas ou poucas camadas (EDA; CHHOWALLA, 2010).

A estrutura em camadas da grafite é preservada no óxido, com algumas distorções, o que faz dele um material heterogêneo, com menor cristalinidade que a grafita (LEE et al., 2010).

Isto ocorre devido à presença de grupos funcionais ao longo das camadas do óxido. Nas bordas estão presentes carboxilas (-COOH), que se dissociam em água, além de outros grupos polares, como a hidroxila (-OH), que possui afinidade por água, fazendo com que o óxido

intercale moléculas de água entre as camadas. Esta propriedade do óxido de intercalar moléculas além de aumentar a distância planar entre os planos da grafite, faz com que ocorram interações interplanares diferentes das que ocorrem na grafite, do tipo de van der Waals. Nos óxidos, as interações predominantes são do tipo ligações de hidrogênio. O óxido de grafite pode interagir com outros solventes polares e também intercalar outros íons como Li^+ ou moléculas. No caso do GO obtido pelo método de Hummers, este pode conter ânions em sua estrutura, como HSO_4^- , resultante da síntese. Por essas razões o GO é considerado um GIC (MAIRE; TOUZAIN; YAZAMI, 1984). Porém, alguns autores preferem classificá-lo separadamente devido às suas propriedades únicas.

O GO além de possuir grupos polares nas bordas, também apresenta grupos hidrofóbicos (éteres e epóxidos) nas camadas do óxido, por isso, ele é classificado quanto ao caráter hidrófilo como anfífilico por alguns autores. Essa característica explicaria por que o tamanho do grão pode afetar a dispersão do óxido e também, possibilita que o óxido de grafite atue como um surfactante, adsorvendo em interfaces e diminuindo sua tensão superficial. A presença de grupos $-\text{COOH}$ é influenciada pelo pH, tal caráter anfífilico poderia ser ajustado por pH e/ou pelo tamanho do grão. Com características ao mesmo tempo de molécula e surfactante coloidal, o GO pode servir como dispersante em água de materiais insolúveis como a grafite e os nanotubos de carbono (KIM et al., 2010).

A oxidação é uma das principais causas para a degradação de materiais como o grafeno, onde a formação da ligação C-O-C (epoxidação) é muito comum, sendo o grupo epoxi é um dos principais grupos funcionais encontrados no óxido de grafeno. A princípio, a oxidação seguida pela epoxidação, pode modificar as propriedades mecânicas do grafeno, produzindo óxidos de grafeno que apresentam anisotropia não linear e deformação elástica. Há uma redução da rigidez do grafeno com o grau de oxidação (PENG et al., 2015). Essa rigidez está associada à tensão de escoamento, a tensão de ruptura e a variação de temperatura crítica para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico, entre outras propriedades mecânicas (CALLISTER, 2007).

Por ser obtido da grafite, algumas das vantagens do GO são o baixo custo, a simplicidades e a larga escala de produção. Além da grafite, outros materiais carbonáceos, como o coque, também podem ser usados para síntese do óxido de grafite (EHRBURGUER; DONNET, 1972).

Estudos de difração de raios-X identificaram no óxido a presença de duas camadas distintas intercaladas de maior e menor densidade, o

que foi detectado em um pico de 12 Å na difração de raios-X. Isso se explica por um processo de intercalação de duas etapas, na formação do óxido, pois as etapas de intercalação e oxidação são sucessivas (YAKOVLEV et al., 2006). Os espaços interplanares no óxido aumentam de 3,35 Å na grafita, para 6-9 Å (LEE et al., 2010).

Do ponto de vista químico, estas folhas de óxido de grafeno têm sido consideradas muito interessantes, pois fornecem excelentes sítios reativos que podem ser utilizados para modificação química da superfície do grafeno (LU et al., 2009).

O óxido de grafite pode ser exfoliado usando uma variedade de métodos. A exfoliação à base de solventes e técnicas de exfoliação térmica tem surgido como duas rotas preferidas para esta etapa. Na primeira rota, a natureza hidrofílica e o maior espaçamento interlamelar do óxido de grafite facilitam a exfoliação por métodos mecânicos, como o ultrassom e/ou agitação mecânica. Na segunda rota, o método utilizado é o tratamento térmico em temperaturas extremamente altas. Acredita-se que o rápido aquecimento provoca a liberação e moléculas como CO, CO₂ e H₂O forçando as lâminas a se separarem, produzindo um material com alta área superficial e com baixa densidade (POTTS et al., 2011).

Após a exfoliação, obtêm-se as lâminas de grafeno funcionalizadas ou quimicamente modificadas. O termo “quimicamente modificadas” é escolhido por que a exfoliação completa ainda não foi observada (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010). Quimicamente, o óxido de grafeno é muito similar, senão idêntico, ao GO, porém estruturalmente é muito diferente (EDA; CHHOWALLA, 2010; PARK; RUOFF, 2009). As lâminas de óxido de grafeno são fortemente hidrofílicas, devido à intercalação de moléculas de água entre elas. O espaçamento entre as camadas de óxido de grafeno pode variar de 6,4 a 11,3 Å dependendo da quantidade de água acumulada em sua estrutura (KIM; ABDALA; MACOSKO, 2010; LEE et al., 2010; BUCHSTEINER; LERF; PIEPER, 2006).

A alta porcentagem de oxigênio é muito importante para a expansão e exfoliação das lâminas de grafeno, visto que representam o número de moléculas que se decompõe em gases pelo tratamento térmico.

A exfoliação completa do GO pode ser obtida por agitação em meio aquoso por longo período ou ainda, por simples sonicação na presença solventes orgânicos ou água. (PARK; RUOFF, 2009). Porém, a exfoliação por sonicação, poder causar danos estruturais significativos devido à quebra em menores fragmentos. (DIKIN et al., 2007;

STANKOVICH et al., 2007). As folhas de óxido de grafeno após a dispersão podem ser funcionalizadas, dispersas em matrizes poliméricas ou reduzidas. Para alcançar o sucesso nestes procedimentos, é importante que a dispersão seja máxima, o que depende do solvente, do método de dispersão e do grau de oxidação do GO.

2.3.1. Redução do óxido de grafite

Óxido de grafeno e óxido de grafite são materiais isolantes elétricos devido à descontinuidade da estrutura π e podem ser facilmente reduzidos, por exemplo, por métodos químicos, térmicos ou eletroquímicos (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2006; JOENG et al., 2009).

2.3.1.1. Redução Química

As porções oxigenadas presentes no óxido de grafite tornam-no mais fácil de ser disperso em água (KRISHNMOOETHY et al., 2013). Quando este óxido é misturado à água utilizando banho de ultrassom, a estrutura tridimensional da grafite oxidado se desfaz, e obtêm-se dispersões estáveis de coloração marrom, constituída de folhas individuais do chamado óxido de grafeno (YANG et al., 2012). Estas dispersões posteriormente são reduzidas, utilizando-se diversos agentes redutores citados na literatura, como hidrato de hidrazina (PENG et al., 2011), borohidreto de sódio (SHIN et al., 2009), hidroquinona, entre outros (STANKOVICH et al., 2007; WANG et al., 2008; SI; SAMULSKI, 2008; SHIN et al., 2009).

Após a redução o produto formado é denominado grafeno, ou mais especificamente, óxido de grafeno reduzido (rGO).

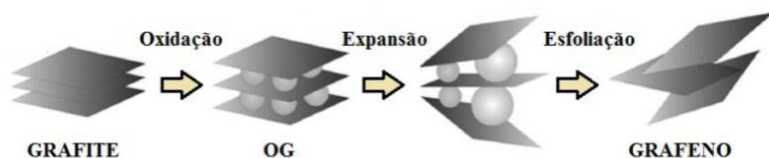
Devido a alta toxicidade desses agentes redutores, Fan et al. (2010) estudou a utilização do pó de alumínio em meio ácido para reduzir o GO e obteve resultados satisfatórios, tornando essa rota mais “verde” para a produção de grafeno. Quando a redução é realizada em meio aquoso, as camadas se reempacotam irreversivelmente, tornando impossível uma posterior exfoliação e dispersão em água ou outros meios, como resina poliméricas (STANKOVICH et al., 2007).

2.3.1.2. Redução Térmica

Na redução térmica, a redução ocorre juntamente com a exfoliação, sendo o principal objetivo deste procedimento a produção de óxido de

grafeno reduzido (r-GO). Para isso, é necessário aquecer o GO em temperaturas de até 1050 °C utilizando taxas de aquecimento de até 2000 °C·min⁻¹. Esse rápido aquecimento promove a decomposição de grupos funcionais oxigenados que foram introduzidos na estrutura da GO durante a oxidação, causando liberação de CO e CO₂ como subprodutos gasosos. A decomposição, leva ao colapso da camada cristalina, causando sua expansão e exfoliação (**Figura 1.10**) (WU et al., 2009; MCALLISTER et al., 2007; SCHNIEPP et al., 2006).

Figura 1.10 - Etapas para obtenção de grafeno por tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de ALLEN; TUNG; KANER, 2010.

Embora esta eliminação dos grupos não seja completa, ou seja, nem todos os grupos podem ser eliminados com o rápido aquecimento, a remoção de grande parte desses grupos funcionais irá reduzir termicamente o GO e transformá-lo em um material com propriedades totalmente diferentes (CAO et al., 2012).

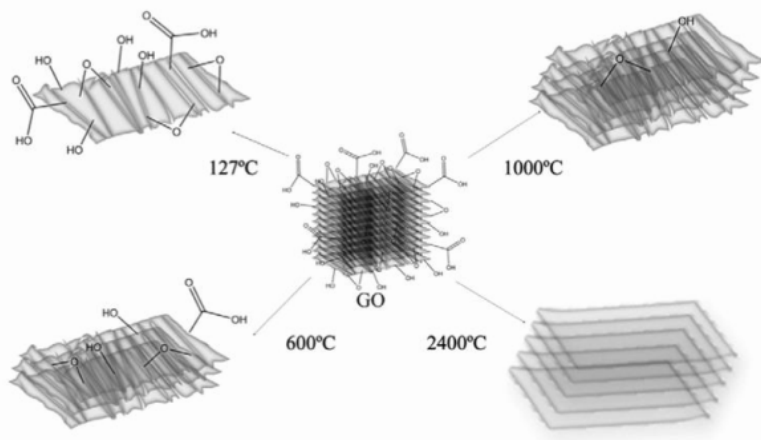
A redução térmica produz um material com concentração de oxigênio muito similar ao reduzido com a hidrazina (razão de C/O = 10,3 obtido por análise elementar) e com condutividade elétrica variando de 1,0 a 2,3 x 10³ S·m⁻¹ (PARK; RUOFF, 2009).

Existem várias denominações na literatura para o material obtido após a redução, geralmente é chamado de óxido de grafeno reduzido (r-GO), grafeno reduzido (BONANNI; AMBROSI; PUMERA, 2012), folhas de grafeno funcionalizadas (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007; DU et al., 2010; JIN et al., 2010), grafeno termicamente reduzido (POH et al., 2012; JU et al., 2010), folhas de grafeno (ZHANG et al., 2011), nanofolhas de óxido de grafeno (AKHAVAN, 2010), óxido de grafeno termicamente reduzido (BARROSO-BUJANS et al., 2011; CHEE et al., 2012; BONANNI; AMBROSI; PUMERA, 2012), materiais do tipo grafeno (BOTAS et al., 2013), folhas de GO termicamente reduzido (CAO et al., 2012), e óxido de grafeno (HUMERES et al., 2014a; HUMERES et al., 2014b).

A exfoliação ocorre quando a taxa de decomposição dos grupos funcionais oxigenados do GO excede a taxa de difusão dos gases formados (CO_2 , CO , H_2O), dessa forma produzem pressões suficientes que excedem as forças de Van der Waals, que prendem as folhas de grafeno juntas (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007).

O empilhamento das lâminas é favorecido pelo aquecimento do óxido de grafite a temperaturas acima de 1000°C , embora o estado da grafite cristalino dificilmente seja atingido (BOTAS et al., 2013). Os grupos funcionais oxigenados praticamente desaparecem a temperaturas de 2000 e 2400°C e a tendência crescente de associação com o aumento da temperatura é resultante da diminuição da quantidade de grupos funcionais oxigenados, conforme ilustra o modelo esquemático para a exfoliação em diferentes temperaturas (**Figura 1.11**).

Figura 1.11 - Modelo esquemático das principais características dos materiais obtidos por exfoliação de GO em diferentes temperaturas.



Fonte: BOTAS et al., 2013.

A tendência de associação é referente à facilidade de remoção dos grupos funcionalizados oxigenados encontrados no interior do plano basal em comparação aos grupos ligados às bordas. Como resultado, após a exfoliação térmica, os grupamentos restantes estão posicionados basicamente nas bordas das lâminas (CAO et al., 2012). O grafeno só pode existir se estiver estabilizado sobre uma superfície. Logo, é

esperado que conforme as funcionalidades oxigenadas sejam eliminadas ocorra o empilhamento das lamelas. No mínimo, deverá ocorrer um empilhamento parcial das camadas na ausência de funcionalização química ou suporte superficial (EIGLER, HIRSCH, 2014).

As folhas de grafeno reduzidas termicamente são influenciadas estruturalmente e quimicamente pelo tempo de aquecimento, isto é, a elevação da temperatura aumenta a velocidade de decomposição dos grupos funcionais contendo oxigênio e melhora a eficiência da exfoliação e da desoxigenação (JIN et al., 2010). Uma redução satisfatória pode ser obtida com uma razão atômica C/O bastante elevada, relação de 499 com aquecimento rápido a 1000 °C durante 120 minutos (CAO et al., 2012).

A exfoliação térmica/redução (GO) por aquecimento rápido a altas temperaturas tem provado ser um caminho promissor para a produção de grafeno devido:

- à sua simplicidade, visto que a exfoliação de GO para o óxido de grafeno e sua redução térmica para grafeno ocorre ao mesmo tempo (BOTAS et al., 2013);
- à sua sustentabilidade, uma vez que evita o uso de produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente e;
- à sua confiabilidade (PENG-GANG et al., 2011; ZHANG et al., 2011).

No entanto, em algumas situações, onde o tempo de aquecimento foi muito rápido, resultou na exfoliação parcial do material, embora feito com temperaturas baixas e atmosfera inerte. O material obtido nessas condições apresenta menor área específica, pois a perda rápida de gás restringe que a pressão interna aumente até o ponto de provocar a exfoliação completa das camadas (QIU et al., 2014).

A eficiência com a qual as folhas de grafeno podem ser preparadas pela expansão térmica do GO e a qualidade das folhas de grafeno são dependentes do grau de oxidação da grafite e das condições do tratamento térmico (BOTAS et al., 2013). Em termos gerais, quanto maior for o grau de oxidação da grafite, menor será a temperatura necessária para a exfoliação. Uma vez que a mesma é influenciada pelo número e tipo de funções oxigenadas inseridas nas camadas do GO e esses grupos variam de acordo com o método usado para a oxidação.

O método de Hummers, geralmente produz uma maior quantidade de grupos C=O e os óxidos de grafite formados, apresentam maior grau de oxidação e, assim sendo, necessitam de temperaturas mais baixa para esfoliar. Já o método de Brodie produz GO do qual durante a exfoliação apresenta uma expansão de volume muito mais acentuada, resultando

em um material com área específica muito maior (POH et al., 2012; YOU et al., 2013). Contudo, isso não significa que após a exfoliação, o material obtido apresente um menor número de lamelas ou uma área específica maior.

Em relação à morfologia superficial e as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, os óxidos de grafeno reduzidos são muito semelhantes ao grafeno. Porém, a existência de uma quantidade considerável de oxigênio deu-se pela razão de C/O (≈ 10) (PARK; RUOFF, 2009; DREYER et al., 2010). A elevação da razão C/O para valores acima de dezesseis pode ser difícil segundo cálculos teóricos (BOUKHVALOV; KATSNELSON, 2008), contudo as propriedades mecânicas são mais afetadas por defeitos estruturais do que pela presença de funcionalidades oxigenadas remanescentes (PACI; BELYTSCHKO; SCHATZ, 2007).

O efeito da redução pode ser determinado por alguns critérios básicos como características visuais, principalmente a mudança de cor, condutividade elétrica e a razão C/O. Esta por sua vez, frequentemente determinada a partir de análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Outras técnicas também empregadas para mostrar as mudanças na estrutura e propriedades do material após a redução são espectroscopia raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e TEM) e microscopia de força atômica (AFM) (PEI; CHENG, 2012).

O elevado rendimento, juntamente com o baixo custo em relação aos outros métodos, torna a exfoliação da grafite um método vantajoso de obtenção de rGO. Entretanto, vários grupamentos oxigenados permanecem na estrutura do grafeno, além de defeitos na rede, o que significa amostras com baixa qualidade estrutural. Apesar de se tratar de um método de preparação que vem sendo bastante utilizado nos últimos 6 anos (incluindo na produção de amostras comerciais), o número de variáveis envolvidas no processo é extremamente elevado, e um controle fino em todas as variáveis durante as etapas de oxidação, dispersão e de redução, leva a materiais com propriedades e características bastante diferenciadas. Esta complexidade torna difícil a comparação entre amostras produzidas por diferentes procedimentos, e tem comprometido fatores como reprodutibilidade de resultados envolvendo amostras de diferentes bateladas (HAE et al., 2010).

2.4. REDUÇÃO DE SO₂ POR CARBONO

Os óxidos de enxofre são considerados os piores poluentes atmosféricos e precursores da chuva ácida (WILTOWSKI; O'BRIEN, 1995; GRAEDEL; ALLEMBY, 1995). Várias reações são usadas para eliminar SO₂ de emissões gasosas, tal como oxidação a SO₃ seguida pela formação de ácido sulfúrico, ou a redução a enxofre elementar (AKHMEDOV; IBRAGIMOV; KASUMOVA, 1996). A redução a enxofre elementar é uma alternativa importante porque o produto é fácil de manipular e estocar, e tem um alto valor comercial (LEPSOE, 1940; PANAGIOTIDIS, 1988; KOHL; NIELSEN, 1997; PAIK; KIM; CHUNG, 1997; LIU; SAROFIM; FLYTZANI-STEPHANOPOULUS, 1994). Um material barato e disponível para reduzir SO₂ é o carbono, na forma de coque, antracito ou carvão desvolatilizado.

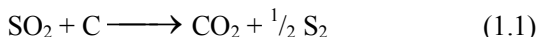
2.4.1. Via tratamento térmico

O aquecimento de diferentes tipos de carbonos na presença de enxofre, ácido sulfídrico, sulfeto de carbono ou dióxido de enxofre, forma complexos superficiais C-S (HUMERES; MOREIRA; CASTRO, 1994; CHANG, 1981; PANAGIOTIDIS; RICHTER; JUNTGEN, 1988; BLAYDEN; PATRICK, 1971) que mudam a reatividade do carbono (PANAGIOTIDIS, 1988). Estudos mecanísticos da redução de SO₂ por carbonos têm sido dificultados por falta de técnicas experimentais eficientes que permitam medidas quantitativas da reatividade e da distribuição dos produtos. Os produtos da reação C + SO₂ envolvem o sistema C-O-S e existem vinte e uma combinações de reações que são termodinamicamente possíveis (HUMERES; DEBACHER, 2002).

Várias propostas mecanísticas têm postulado a formação de complexos superficiais no carbono que poderiam atuar como intermediário, mas sem qualquer evidência experimental (HUMERES; GARCIA, 2002; MOREIRA et al., 2002; MOREIRA; SCHRANK; JOSÉ, 2002; MOREIRA; RODRIGUES, 2001).

Estudos realizados pelo Grupo de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais (Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina), da reação C + SO₂ com diferentes carbonos (grafite, carvão vegetal, coques) em condições cinéticas estritas (cinética controlada quimicamente, estado estacionário, reator diferencial) mostraram que a reação é de primeira ordem com respeito ao carbono e de primeira ordem com respeito ao SO₂ (MOREIRA; SOARES; JOSÉ, 2003), também permitiram medir a distribuição de produtos e as

velocidades iniciais de forma reprodutível (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002). Pôde-se assim demonstrar que a estequiometria da reação é representada pela **equação 1.1**.



Foi observado que durante o pré-estado estacionário, o conteúdo de enxofre no carbono aumentou até atingir um platô quando a reação atingiu a condição de estado estacionário. Este enxofre estava unido quimicamente à matriz de carbono e representa intermediários reativos estáveis da redução de SO_2 (HUMERES; MOREIRA, PERUCH, 2003).

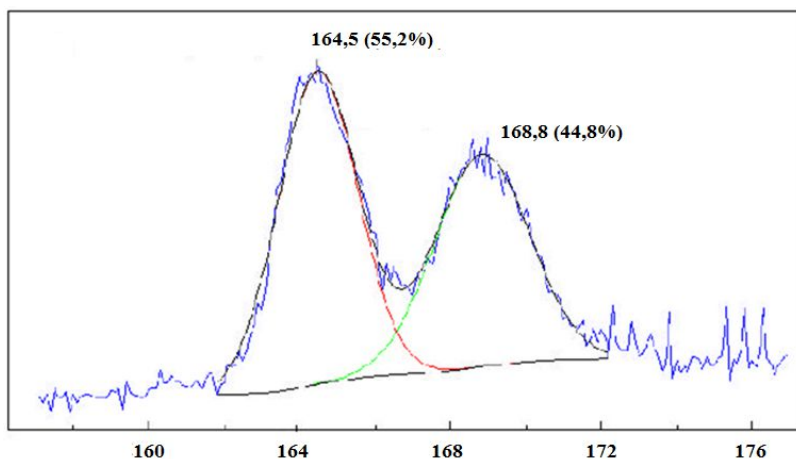
Os produtos primários são CO_2 e enxofre (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002), enquanto que CO , COS e CS_2 são produtos secundários formados por reações consecutivas da reação primária. A reação do carbono residual com CO_2 produziu apenas SO_2 pela reação inversa.

A reatividade dos carbonos aumenta com a diminuição da cristalinidade: grafite < coque < carvão vegetal. O aumento da reatividade do carvão ativado deve-se ao aumento da superfície específica junto com a diminuição de cristalinidade e aumento da oxidação da matriz. Por estes motivos micropartículas de grafite e grafeno oxidadas e nanopartículas de alótropos do carbono como nanotubos e fulerenos, devem ser mais reativas que suas formas pristinas (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002).

O espectro XPS do carbono residual C(S) na região S_{2p} , mostrou duas formas de enxofre unido ao carbono: enxofre oxidado 1,3,2-dioxatolano (1) em 166,8 eV (44,8%) em equilíbrio com 2-óxido de 1,2-oxatieno ou sultina (2) em 162,5 eV (55,2%). O carbono residual, definido como carbono modificado, contém também a forma de enxofre não-oxidado, epissulfeto (3) que é o produto da reação primária (**Figura 1.12**) (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2003). Estes intermediários reagem com aminas, tiois e haletos de alquila produzindo a inserção de fragmentos alquílicos na matriz de carbono (HUMERES et al., 2008a).

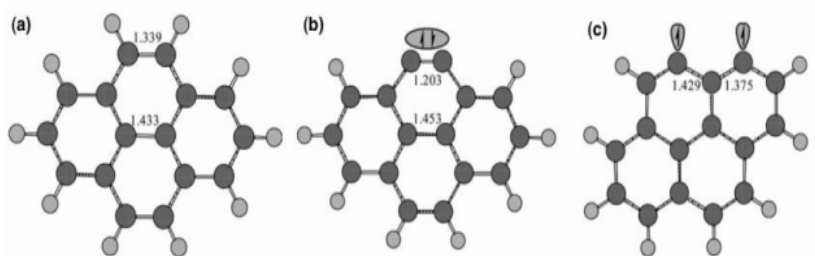
O estudo teórico do processo de quimissorção do SO_2 na superfície da grafite (PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005), partindo do pireno e de dois derivados desidrogenados como modelos da superfície da grafite (**Figura 1.13**), mostrou que a adsorção na borda zigzag era a mais favorável, com energias de -61 a -100 kcal·mol⁻¹ (**Figura 1.14**).

Figura 1.12 - Espectro XPS na região S2p da amostra de carbono modificado. Condições: amostra, 2,00 g; temperatura, 630 °C; fluxo total He, 95,0 mL min⁻¹; pressão, 0,2 atm.



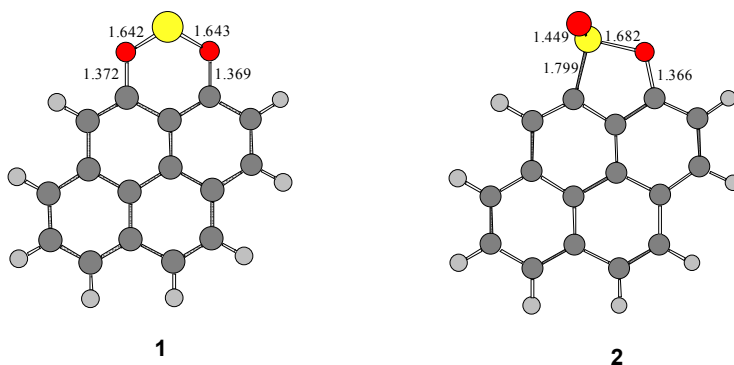
Fonte: HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2003.

Figura 1.13 - Pireno e dois derivados desidrogenados como modelos da superfície da grafite e possíveis sítios ativos: (a) instauração dos anéis aromáticos fundidos e estruturas das bordas do tipo (b) armchair (benzino) e (c) zigzag (tripleto birradicalar).



Fonte: adaptado de PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005.

Figura 1.14 - Estruturas para o SO₂ adsorvido na borda zigzag do modelo da superfície da grafite segundo cálculos teóricos

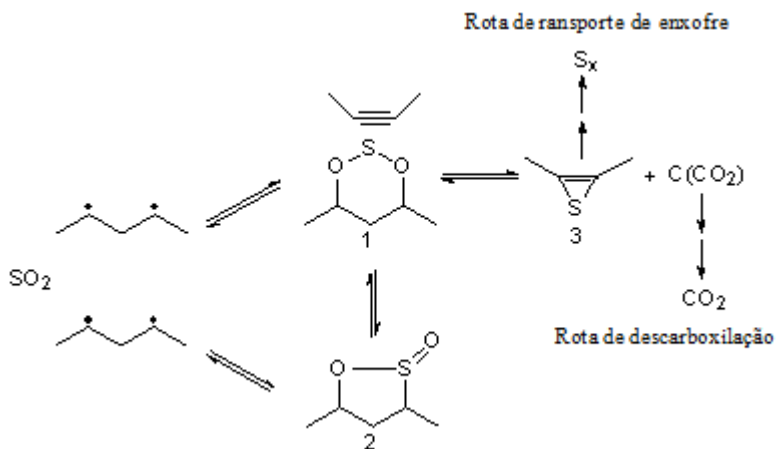


Fonte: adaptado de PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005.

A 900 °C, temperatura correspondente às condições experimentais da reação com a grafite (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002), a borda zigzag estaria completamente coberta com moléculas de SO₂ ligadas à superfície por meio de ligações C-O formando um anel de seis membros 1,3,2-dioxatolano **1**, ou uma ligação C-O e uma S-O em um anel de cinco membros 1,2-oxatieno-2-óxido ou γ -sultina **2** com ambas as espécies em equilíbrio. β -sultinas apresentam uma estabilidade térmica limitada e rapidamente perdem SO₂ produzindo olefinas, enquanto que a termólise de γ -sultinas ocorre em temperaturas muito mais altas (JUNG; SHARMA; DURST, 1973; JUNG et al., 1974; DURST; FINLAY; SMITH, 1979; GRAY et al., 1981; DITTMER; HOEY, 1990).

Esses resultados possibilitaram uma descrição detalhada da reação primária (**Esquema 1.1**) (HUMERES et al., 2005), em que o fragmento dirradicalar em zigzag representa a matriz de carbono. O intermediário oxidado (1) decompõe-se para produzir um epissulfeto (3) que inicia um mecanismo de transporte de enxofre para fora da matriz. A transferência de enxofre a partir do dioxatolano deve gerar um peróxido C(CO₂), que produzirá CO₂ em uma etapa subsequente, cujo mecanismo ainda não foi estudado. Por esse motivo o fragmento da matriz de carbono residual não é considerado no Esquema (HUMERES et al., 2003; HUMERES et al., 2005; PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005; HUMERES et al., 2014b).

Esquema 1.1 - Mecanismo proposto para a redução de SO_2 na superfície da grafite.



Fonte: HUMERES et al., 2014b.

Foi mostrado que a reação é reversível ($\text{carbono residual C(S)} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SO}_2$), portanto, o intermediário não oxidado epissulfeto (3) permanece na matriz de carbono capaz de regenerar SO_2 pela reação inversa (HUMERES et al., 2003). O transporte de enxofre fora da matriz acontece por reações consecutivas de inserção de enxofre formando intermediários capazes de liberar enxofre como S_2 (HUMERES et al., 2005).

2.4.2. Via plasma frio

Avanços para modificar as propriedades químicas e físicas das partículas de carbono sem afetar a sua estrutura, têm sido obtidos alterando sua composição superficial usando plasma frio (WANG et al., 2011; FRIDMAN, 2008; XU et al., 2007; YOOK; JUN; KWAK, 2010; KUSANO et al., 2007). Essa técnica vem sendo descrita na literatura por vários autores como não poluente, livre de solvente, curtos tempos de reação, de baixa temperatura e considerada como uma técnica de tratamento eficiente (JONES et al., 2008; YOOK; JUN; KWAK, 2010).

O tratamento de superfícies com SO_2 por plasma permite a incorporação de espécies sulfuradas com diferentes graus de oxidação. A quantidade e o estado químico das espécies inseridas, entretanto,

dependem intrinsecamente das condições de tratamento. Os parâmetros internos do plasma, como a densidade eletrônica, a temperatura do elétron, a atividade química dos íons e o potencial elétrico definem a energia cinética dos íons que colidem com a superfície e, conseqüentemente, a natureza das modificações produzidas. Essas características internas são definidas por variáveis externas, como a natureza do gás, a pressão, a posição da amostra na zona de descarga de plasma e a tensão aplicada. O controle das condições de tratamento proporciona modificações superficiais seletivas, resultando na incorporação de grupos funcionais determinados (COEN et al., 2002).

O tratamento superficial por plasma frio de argila laponita (FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011), da grafite pirolítica (COLLAUDCOEN, 2002) altamente orientada (COEN et al., 2002) e polímeros (HOLLÄNDER; KRÖPKE, 2010) na presença de SO₂ puro ou misturado com outros gases, tem sido utilizado para incorporar várias espécies de enxofre no interior da matriz sólida.

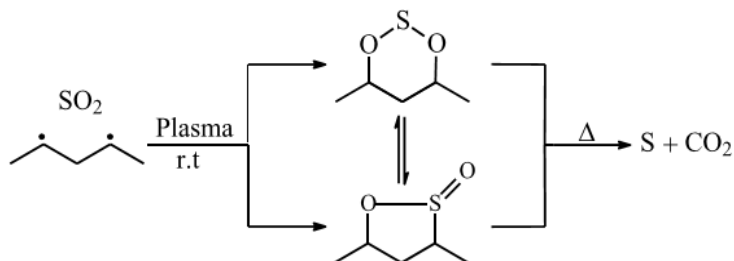
A análise do espectro XPS do estudo da modificação de óxido de grafeno (MPGO) usando plasma frio em atmosfera de SO₂ mostrou somente um pico na região S_{2p} em 168,7 eV, confirmando a inserção exclusiva do SO₂ como intermediário oxidado (HUMERES et al., 2014b). A inserção de espécies oxidadas, de acordo com a análise energética do mecanismo (PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005), demanda uma menor quantidade de energia que a conversão no produto primário não-oxidado. A incorporação exclusiva dos intermediários oxidados pode ser devida à menor quantidade de energias fornecida pelo plasma, nas condições empregadas, em comparação à reação térmica. Tratamentos térmicos posteriores das amostras modificadas por plasma resultou na eliminação de enxofre e dióxido de carbono.

A técnica de inventário de átomos (HUMERES et al., 2008b) sugeriu que após a inserção de SO₂ como intermediário oxidado, enxofre e CO₂ foram produzidos como produtos finais por meio do intermediário não-oxidado que, nesse caso, sem um fluxo de SO₂ constante para atingir o estado estacionário, não foi detectado. De acordo com esses resultados e considerando o mecanismo primário apresentado no **Esquema 1.2** (HUMERES et al., 2005) foi proposto o mecanismo de reação primária para óxido de grafeno modificadovia plasma frio, seguido por choque térmico. (Esquema 1.2).

A sequência de reação térmica (630 °C) seguida de tratamento por plasma ou reação térmica em temperatura mais baixa (200 °C) tem sido denominada por modificação seletiva e resultou na inserção de ambos os intermediários oxidados e não-oxidados. Como esses

intermediários apresentam diferentes reatividades, com isso, foi possível estudar amostras de MPOG contendo intermediários oxidados e não oxidados em diferentes proporções com respeito à tiólise, aminólise e aminotiólise.

Esquema 1.2 - Mecanismo proposto para modificação via plasma frio.



Fonte: HUMERES et al., 2014b.

2.5. UTILIZAÇÃO DO ESPECTRO XPS PARA O ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÕES

Técnicas analíticas de análise superficial permitem a análise da composição atômica superficial de um sólido e podem ser empregadas para estudos mecanísticos de reações sólido-gás e sólido-líquido.

A Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma técnica importante para a determinação da composição superficial. A mudança na composição superficial após uma transformação química, inferida por meio da análise de espectros XPS, pode ser utilizada para postular o mecanismo envolvido na reação (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

2.5.1. Espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS)

Os elétrons das camadas mais internas dos átomos são presos aos seus orbitais por energias de ligação características, que dependem do tipo de orbital, tipo de átomo (devido ao tamanho e carga do núcleo) e da natureza dos átomos vizinhos. A análise química superficial por XPS é baseada na medida das energias de ligação dos elétrons ejetados da superfície da amostra, provocada pela irradiação com um feixe de fótons de baixa energia, que penetra na superfície em uma profundidade de

aproximadamente 1 pm. Os elétrons ejetados da camada mais superficial (5 nm) apresentam uma maior possibilidade de escapar da amostra sem interações adicionais (SHAKESHEFF; DAVIES; LANGER, 1999).

A energia cinética de um elétron ejetado de uma camada interna de um átomo, medida por um analisador de energia eletrônica, é a diferença entre a energia do fóton ($h\nu$) e a energia de ligação do elétron, que por sua vez é definida como a diferença de energia entre os estados final e inicial do átomo. Analisando os elétrons emitidos é possível determinar as energias de ligação dos elétrons em diferentes camadas (SVANBERG, 2003).

O cálculo da energia de ligação permite a derivação de informações detalhadas a respeito da química superficial. Varreduras ao longo de uma faixa de energia de ligação de 0 a 1000 eV revelam informações sobre o tipo de elementos presentes na região superficial, e as percentagens atômicas desses elementos podem ser calculadas. Varreduras de alta resolução (deconvoluções) de picos de elementos individuais podem revelar informações sobre o tipo de grupos e ligações químicas presentes nas moléculas na superfície da amostra, já que pequenos deslocamentos químicos são observados com mudanças no estado de oxidação e ambiente eletrônico dos elementos presentes na superfície do sólido (SHAKESHEFF; DAVIES; LANGER, 1999; HUMERES et al., 2008b).

2.5.1.1. Método de inventário de átomos

O inventário de átomos dos elementos envolvidos na reação pode ser utilizado para quantificar os componentes do espectro XPS após a reação e, consequentemente, a mudança esperada na concentração em at%. A mudança na composição superficial de uma amostra sólida após uma transformação química, inferida por meio da análise de espectros XPS, pode ser utilizada para postular o mecanismo envolvido na reação (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

Para uma reação de uma etapa, se $+ni$ é o número de átomos do elemento i inseridos (ou excluídos, $-ni$) da matriz após a reação, $\sum ni$ é o balanço total de átomos dos elementos envolvidos na reação, Δ é a extensão da reação do elemento i dada pela **equação 1.2**:

$$\Delta = \frac{C_i^i - C_i^f}{C_i^f \left(\frac{\sum n}{100} \right) - n_i} \quad (1.2)$$

Onde C_i^i e C_i^f são as concentrações inicial e final do elemento i em at%.
 f é o divisor de correção para transformar a nova composição superficial após a reação em at% (**equação 1.3**):

$$f = \frac{100 + (\Sigma n)\Delta}{100} \quad (1.3)$$

A concentração final C_i^f para cada elemento é obtida a partir da **equação 1.4**:

$$C_i^f = \frac{C_i^i + n_i\Delta}{f} \quad (1.4)$$

Onde Δ e f devem ser os mesmos para todos os elementos do espectro para a reação.

Então, o cálculo de Δ e f para um elemento, permitem calcular a concentração final dos elementos restantes se a reação proposta estiver correta. Se o mecanismo consistir de várias etapas, as concentrações finais calculadas para uma etapa são usadas como concentrações iniciais para a próxima etapa. Contudo, o método não permite distinguir entre reações com a mesma estequiometria (HUMERES et al., 2008b).

Nesse trabalho, todos os espectros XPS foram calibrados empregando como referência para a deconvolução o pico C1s em 284,5 eV, referente à carbonos arílicos.

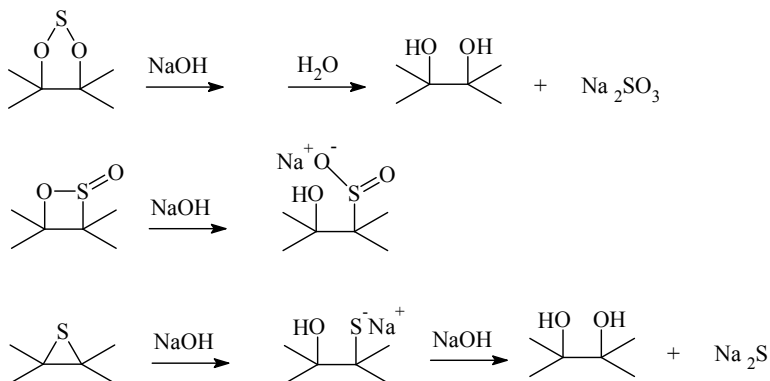
2.6. REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DA REAÇÃO C + SO₂

A caracterização dos intermediários da redução do SO₂ em carbonos também pode ser realizada por meio do estudo da sua reatividade com fragmentos orgânicos a serem inseridos na matriz do carbono, modificando as propriedades químicas e físicas da superfície. As reações com intermediários são utilizadas para observar os produtos formados e racionalizar os resultados em termos do mecanismo primário. O estudo da reatividade dos intermediários produziu resultados consistentes com as estruturas postuladas (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

A reatividade foi estudada com respeito à hidrólise básica, tiólise, aminólise, reação com haletos de alquila, fotólise em t-butanol (HUMERES et al., 2008a) e funcionalização seletiva (HUMERES et al., 2014b). Em todos os casos (exceto com a hidrólise básica), o fragmento orgânico foi inserido na matriz de carbono e os mecanismos foram analisados considerando a mudança de composição segundo o espectro XPS pelo método de inventário de átomos desenvolvido pelo grupo assumindo reações descritas na literatura envolvendo dioxatolanos, sultinas e episulfetos. As inserções foram confirmadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN¹³C) em estado sólido (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

2.6.1. Hidrólise básica

Uma sequência de reações foi considerada de modo a obter um espectro final com um desvio padrão por elemento de $\pm 0,40$ e o mecanismo foi mostrado no **Esquema 1.3**. De acordo com a deconvolução do espectro XPS, a hidrólise básica provocou a diminuição do enxofre oxidado, como uma consequência da hidrólise do intermediário dioxatolano (LIU et al., 2002; MYERS; KUO; FINNEY, 1989). O esquema de reação proposto se baseia no conhecimento de que a hidrólise básica de sultinas poderia ocorrer facilmente com ataque nucleofílico no enxofre sulfinil, formando um sal de sódio. O ataque nucleofílico do íon hidróxido no átomo de carbono do anel epissulfeto formaria um ânion sulfito com Na⁺ como contra-íon na primeira etapa, eliminando S₂⁻ e nanotubos de carbono oxidados do intermediário dioxatolano na etapa consecutiva (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

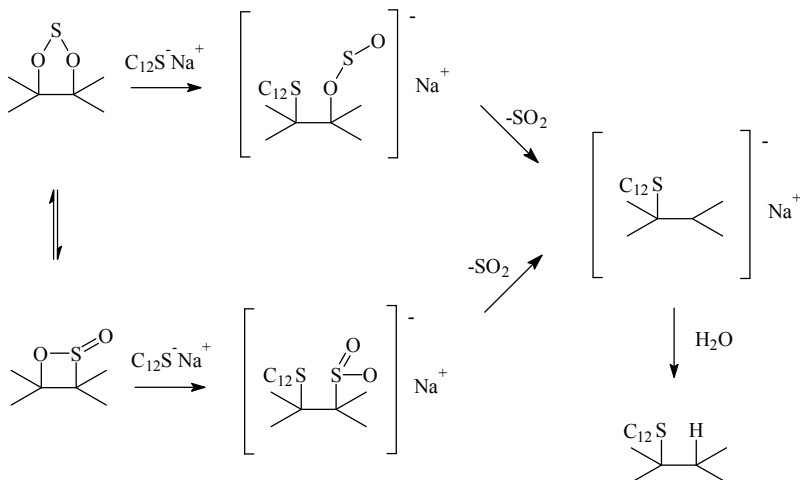
Esquema 1.3 - Hidrólise básica de carvão ativado modificado a 100 °C

Fonte: HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b.

2.6.2. Tiólise

A tiólise de carvão ativado modificado com 1-dodecanotiolato de sódio manteve o conteúdo de enxofre praticamente constante, como observado no espectro XPS, mas a razão enxofre oxidado:não-oxidado diminuiu dez vezes, sugerindo que a reação ocorreu com eliminação do enxofre oxidado. O espectro de RMN de ¹³C depois da tiólise mostrou, além do sinal de carbono em 121 ppm, o pico do dodecanotiolato em 25 ppm, indicando que o fragmento foi inserido na matriz. De acordo com o esquema reacional proposto (**Esquema 1.4**), a reação ocorreria com deslocamento nucleofílico do átomo de oxigênio do carbono pelo ânion tiolato para formar um sulfinato, que após a perda de SO₂, fornece o produto observado (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

Esquema 1.4 - Reações dos intermediários oxidados com 1-dodecanotiolato de sódio ($C_{12}SNa$).

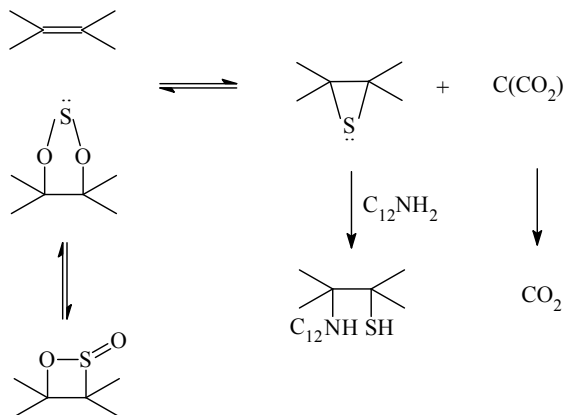


Fonte: HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b.

2.6.3. Aminólise

O espectro XPS depois da reação do carvão ativado modificado com dodecilamina mostrou que o conteúdo total de enxofre permaneceu praticamente constante, enquanto que o enxofre oxidado não foi detectado. A presença de nitrogênio em 399 eV no espectro XPS e o pico de alquila em 27 ppm observado no espectro RMN mostraram que a dodecilamina foi inserida na matriz. A composição at% do espectro XPS após a aminólise foi obtido considerando as reações do **Esquema 1.5**. O intermediário não-oxidado reagiu com a amina, formando o produto de inserção. Há também uma transferência de enxofre a partir do intermediário oxidado, formando o epissulfeto e um peróxido $C(CO_2)$ que permanece adsorvido na matriz do carbono e é posteriormente liberado como CO_2 livre. Essa etapa é similar à etapa determinante da velocidade da reação de redução do SO_2 , apesar de que nesse caso ocorre inesperadamente a cerca de 200 °C, como uma consequência de um possível efeito catalítico da amina. O ataque nucleofílico da amina na sultina com eliminação de SO_2 não ocorre nesse caso, segundo o espectro XPS (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

Esquema 1.5 - Reações dos intermediários com dodecilamina ($C_{12}NH_2$).

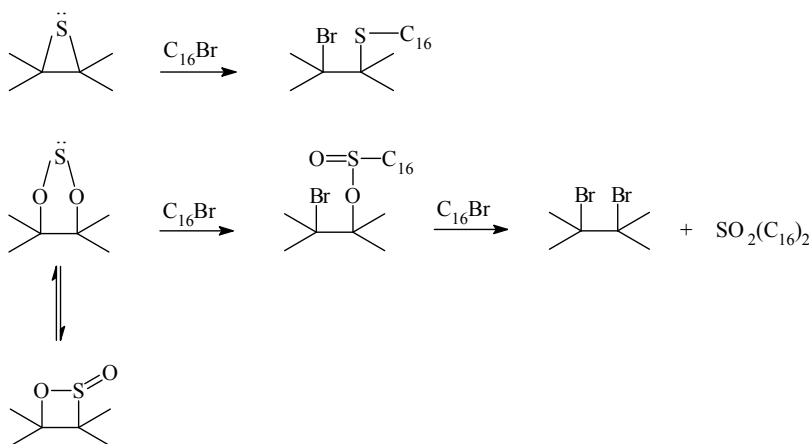


Fonte: HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b

2.6.4. Reação com haletos de alquila

O espectro XPS do carvão ativado modificado após a reação com 1-bromohexadecano não mostrou nenhuma alteração no conteúdo de enxofre, mas incorporação do brometo em 69,1 eV e inserção da unidade alquila de acordo com o pico do espectro RMN em 28 ppm.

O desvio padrão mais baixo para a quantificação dos componentes do espectro XPS foi obtido com o mecanismo do **Esquema 1.6**. O esquema de reação proposto envolve o ataque nucleofílico do enxofre do 1,3,2-dioxatolano e intermediários episulfetos no haleto de alquila, produzindo um éster sulfinil alquil e um sulfeto de alquila, respectivamente, e liberando um íon Br^- que foi inserido na matriz. O éster sulfinil reagiria com o haleto de alquila em uma segunda etapa formando um dibrometo e liberando um éster sulfinil alquil substituído (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

Esquema 1.6 - Reações dos intermediários com hexadecilbrometo ($C_{16}Br$).

Fonte: HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b.

2.6.5. Funcionalização Seletiva

Resultados obtidos do estudo da reatividade dos intermediários de redução do SO_2 incorporados em matrizes como grafite e carvão ativado (HUMERES et al., 2008a), junto com os resultados obtidos nesta tese com óxido de grafite e óxido de grafeno com diferentes fragmentos orgânicos (HUMERES et al., 2014a) foram a base fundamental para o estudo da funcionalização seletiva múltipla do óxido de grafeno (HUMERES et al., 2014b).

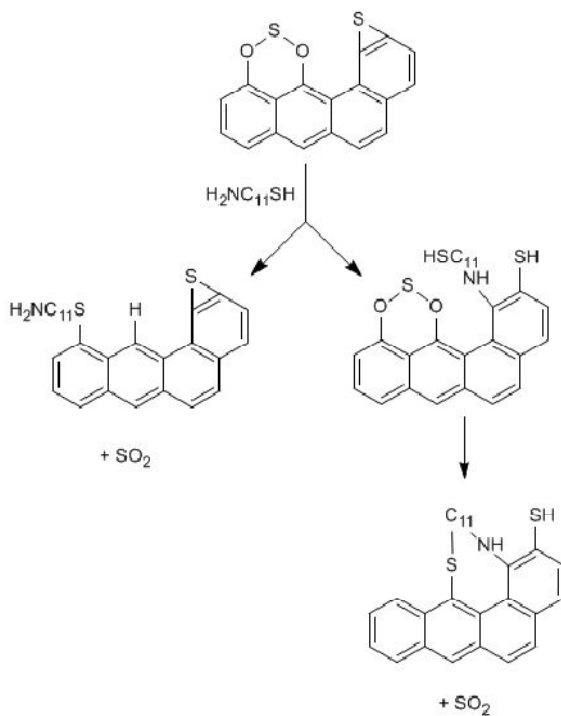
A modificação na composição superficial das amostras após as reações de modificação e funcionalização foi determinada a partir dos espectros XPS, sendo avaliada por meio do método do inventário de átomos assumindo reações já descritas na literatura envolvendo grupos dioxatolano, sultina e epissulfeto (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b; HUMERES et al., 2014a). Com isso foi possível determinar o mecanismo envolvido para a reação de funcionalização seletiva múltipla usando o 11-amino-1-undecanotiol (**reações de 1 a 6**) (HUMERES et al., 2015b). O cálculo dos espectros antes e após a reação de funcionalização mostrou a inserção do reagente por meio do grupo amina no epissulfeto (**reação 1**), seguida de uma tiólise intramolecular com eliminação de SO_2 (**reação 2**) e descarboxilação (**reação 3**). Uma segunda molécula do aminotiol se

insere por tiólise do intermediário oxidado, com nova eliminação de SO₂ (**reação 4**). O SO₂ formado nestas reações se reinsere com interconversão a epissulfeto e peróxido (**reação 5**), seguida de uma nova descarboxilação (**reação 6**) (HUMERES et al., 2014b).

- 1) $C(SO_2)(S) + HSC_{11}NH_2 \rightarrow C(SO_2)SHNHC_{11}SH$
- 2) $C(SO_2)SHNHC_{11}SH \rightarrow CSHNHC_{11}SH + SO_2$
- 3) $(CO_2)CSHNHC_{11}SH \rightarrow CSHNHC_{11}SH + CO_2$
- 4) $C(SO_2)(S) + HSC_{11}NH_2 \rightarrow C(S)(SH)C_{11}NH_2 + SO_2$
- 5) $C(S)(SH)C_{11}NH_2 + SO_2 \rightarrow (S)(CO_2)C(S)(SH)C_{11}NH_2$
- 6) $(S)(CO_2)C(S)(SH)C_{11}NH_2 \rightarrow (S)C(S)(SH)C_{11}NH_2 + CO_2$

Os **Esquemas 1.7** e **1.8** apresentam os mecanismos que representam as reações 1 a 6 usando o benzo[*a*]antraceno como modelo de sítio reativo. No **Esquema 1.7** são apresentadas as reações propostas para a aminotiólise considerando a inserção do aminotiol por tiólise do intermediário oxidado (**reação 4**) ou aminólise do epissulfeto (**reação 1**) seguida de tiólise intramolecular (**reação 2**). O **Esquema 1.8** apresenta as reações subsequentes de descarboxilação (**reações 3 e 6**) e reinserção de enxofre (**reação 5**) envolvendo o conjunto de espécies que compõem a matriz.

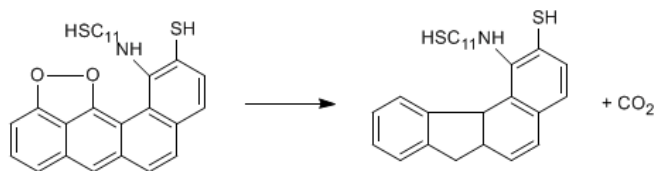
Esquema 1.7 - Reação dos intermediários com amino-tiólise.



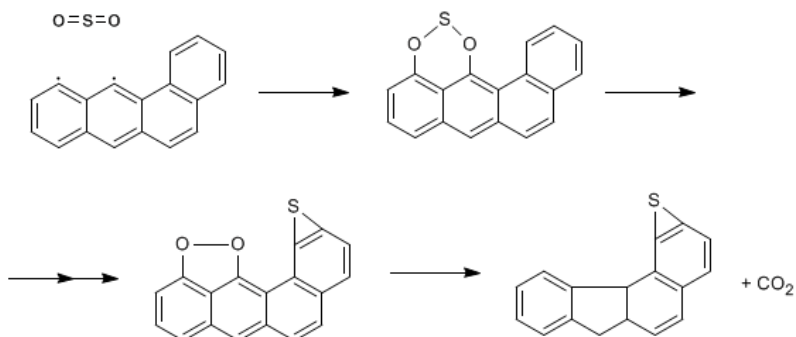
Reações 1, 2 e 4

Fonte: SMANIOTTO, 2015.

Esquema 1.8 - Reações subsequentes de descarboxilação (reações 3 e 6) e reinserção de enxofre.



Reação 3



Reações 5 e 6

Fonte: SMANIOTTO, 2015.

2.6.6. Inserção fotolítica

A fotólise de carbono modificado em diferentes solventes hidroxílicos (H_2O , EtOH e t-buOH) mostrou a formação de ânions sulfato. A formação de SO_4^{2-} foi maior, por um fator de dois, quando a dispersão estava saturada com oxigênio ao invés de argônio. O O_2 não teve efeito no decaimento das espécies transientes, o que permite descartar uma natureza de estado tripleto para o estado excitado gerado pela excitação inicial e sugere que a oxidação a sulfato ocorre após a etapa determinante da velocidade do decaimento (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

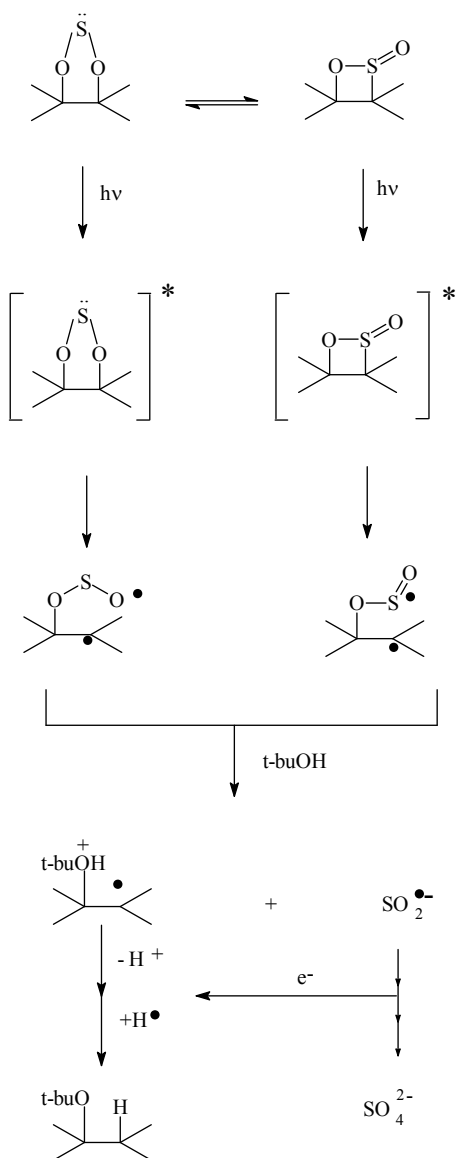
O efeito observado do oxigênio no estado fundamental na formação de sulfato indica uma natureza radicalar das espécies de enxofre que no final produzem o ânion sulfato (AUBIN-TAM; SCHIFFERLI, 2008).

A fotólise em t-BuOH saturado com Ar levou à inserção do grupo t-buO na matriz do carbono, como mostrado pelo pico em 23 ppm do t-butóxido no espectro de RMN. Os componentes do espectro XPS após a irradiação puderam ser quantificados assumindo a inserção do t-BuOH com extrusão de SO₂ (**Esquema 1.9**).

Os resultados sugerem que o estado excitado da sultina gerado pela absorção de luz, pode decair em energia por homólise da ligação C-S, produzindo um diradical unido à superfície do carbono. Esta espécie se solvolisaria com expulsão do ânion radical SO₂•⁻, deixando o carbono com uma molécula do t-butóxido inserida. Como a sultina está em equilíbrio com o dioxatolano, um mecanismo similar pode ocorrer com este intermediário, ainda que menos favorável, porque homólise inicial do C-O seria energeticamente mais alta que a ruptura homolítica do C-S da sultina (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

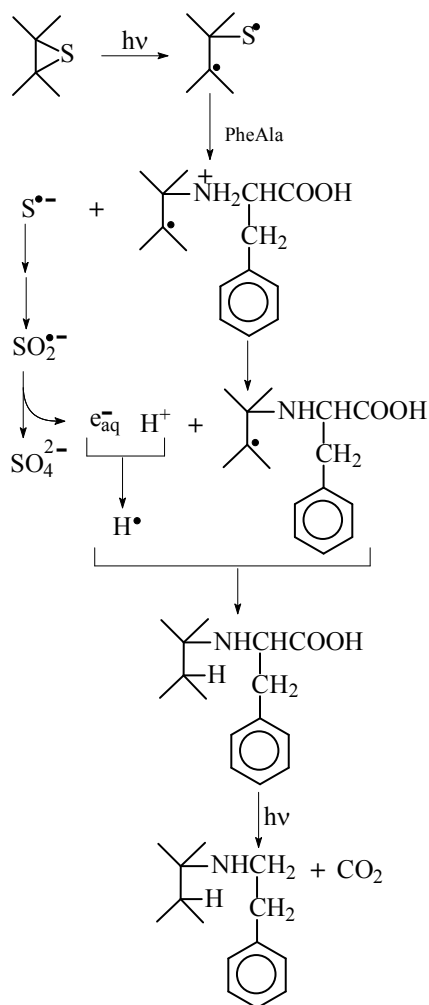
Nanotubos de carbono oxidados e modificados com SO₂ foram foto-funcionalizados pela inserção de fenilalanina por meio do intermediário não-oxidado epissulfeto (**Esquema 1.10**). O mecanismo postula que a inserção de fenilalanina ocorre paralelamente à extrusão de um ânion radical sulfeto (S⁻) que sofre oxidação subsequente a SO₄²⁻ (HUMERES et al., 2015).

Esquema 1.9 - Mecanismo de foto-transformação dos intermediários oxidados sob irradiação a 266 nm em t-butanol.



Fonte: HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b.

Esquema 1.10 - Mecanismo de foto-inserção de fenilalanina em nanotubo oxidado modificado com SO_2 a 800°C .



Fonte: HUMERES et al., 2015.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a reatividade dos intermediários sulfurados gerados na redução do SO_2 na matriz de diferentes formas de carbono, incluindo micropartículas de grafite prístina (MPG) e oxidada (óxido de grafeno - MPGO), previamente preparados e caracterizados, e posterior funcionalização da matriz de carbono modificada com SO_2 com fragmentos orgânicos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Incorporar os intermediários de redução de SO_2 na matriz da grafite prístina (MPG) e óxido de grafeno (MPGO).
- b) Funcionalizar as matrizes de carbono modificadas com SO_2 por tiólise, aminólise e reação com haletos de alquila dos intermediários sulfurados inseridos.
- c) Comparar os resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos por CASTRO, 2005, com o carvão ativado e a grafite 0,505 mm.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

As amostras de grafite estudadas neste trabalho apresentavam alta pureza e todas foram fornecidas pela Cia. Nacional de Grafite Ltda. Micropartícula de grafite (MPG), com partículas de d_{50} igual a 0,0062 mm e Grafite ($G_{0,5}$), com granulometrias de 0,505 mm.

Todos os gases foram fornecidos pela White & Martins Ltda e apresentavam alta pureza. Dióxido de enxofre (nitrogênio 80% e dióxido de enxofre 20%) possuía qualidade SS (pureza mínima 99,9%) e dióxido de enxofre balanceado com N_2 (95% e 15% mol/mol SO_2/N_2).

As partículas de carbono modificadas foram submetidas a reações com dodecilamina; dodecanotiolato de sódio, dodecanotiol e bromohexadecano.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Oxidação ácida da $G_{0,5}$

Para a oxidação da amostra da $G_{0,5}$ foi usado o método de Hontoria-Lucas et al., 1995. A um frasco de 500 mL foi adicionado 175 mL de H_2SO_4 97 % e 90 mL de ácido nítrico, a temperatura foi controlada até 0 °C num banho de gelo, foram adicionados lentamente à solução 10 g de $G_{0,5}$ e 110 g de $KClO_3$, sob agitação magnética. A mistura foi mantida sob agitação durante 6 dias. A solução de ácido contendo o $GO_{0,5}$ foi transferida para 10 litros de água destilada e filtrada imediatamente. O óxido de grafite foi lavado com solução de HCl 5 % até teste negativo para sulfatos e depois com água destilada até teste negativo para íons cloreto.

4.2.2. Oxidação ácida das MPG.

O método usado para oxidar as micropartículas de grafite foi adaptado de Bissessur et al., 2007. Foi utilizado um reator de vidro cilíndrico, encamisado para refrigeração, com capacidade para 500 mL e com uma abertura superior, permitindo assim agitação mecânica, que foi feita utilizando um bastão de vidro.

Ácido sulfúrico concentrado (230 mL) foi transferido para o reator, que foi resfriado até 0 °C, utilizando-se um banho termocriostático contendo uma mistura de água e álcool. As

micropartículas (10 g) foram então adicionadas mantendo a agitação. Na continuação, KMnO_4 (30 g) foi lentamente adicionado à mistura, com cuidado para que a temperatura se mantivesse abaixo dos 20 °C.

A mistura reacional foi então esfriada até 2 °C, quando a refrigeração foi desligada e o material foi agitado por 30 min, até atingir temperatura ambiente. Água deionizada (230 mL) foi lentamente adicionada ao reator, quando um rápido aumento da temperatura foi observado. Foi necessária certa prudência para evitar um aumento excessivo da temperatura.

A mistura então foi transferida para um bquer de 5 L, agitando por 15 min com um bastão de vidro e mais 1,4 L de água deionizada foi rapidamente adicionada, seguidos por 100 mL de H_2O_2 (30%).

Nas micropartículas de grafite oxidadas o método de eliminação do excesso de íons sulfato não pode ser o mesmo, tendo em vista que a forma da partícula deste material é plana, dificultando a filtração a vácuo. Foi tentado, portanto, a decantação sucessiva utilizando bqueres de plástico, de 2 litros cada, com água destilada. Porém este processo foi muito lento, e foi substituído pela centrifugação das micropartículas de grafite oxidadas. O material foi centrifugado exaustivamente durante períodos de uma hora cada, decantando o sobrenadante e agregando água destilada, até teste negativo de sulfato com cloreto de bário. O processo demorou várias semanas.

Por fim, foi retirado das partículas de grafite oxidadas o excesso de água por centrifugação. As partículas oxidadas (óxido de grafite) foram então secas em estufa durante quatro dias, em uma temperatura próxima de 100°C. Logo após, o óxido de grafite foi exfoliado num reator tubular de quartzo, o aquecimento foi feito por meio de um forno elétrico com controlador de temperatura. O forno utilizado para esse procedimento foi o mesmo utilizado para o sistema de modificação das partículas de grafite com SO_2 , mostrado na Figura 3.2.

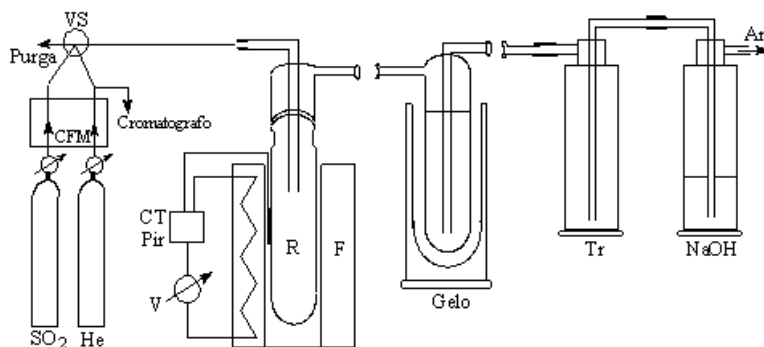
Para o procedimento de exfoliação, a amostra foi colocada no reator, o aquecimento ajustado em 300 °C e o fluxo de He ou Ar controlado por um controlador de fluxo mássico em $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Após alcançar a temperatura de 300 °C, a amostra era expandida por cerca de 15 minutos (TALYZIN et al., 2009). Posteriormente o sistema era resfriado até a temperatura ambiente sob fluxo de gás inerte. O material obtido após a exfoliação foi caracterizado como óxido de grafeno (MPGO).

4.2.3. Modificação das partículas de grafite $G_{0.5}$ com SO_2 .

4.2.3.1. Sistema de reação

A reação foi estudada num sistema adaptado para nanopartículas (BISSESSUR; SCULLY, 2007) aumentando-se a capacidade do reator que permitiu corridas com amostras maiores e purificação dos gases efluentes (**Figura 4.1**).

Figura 4.1 - Esquema do sistema de reação para modificação das MPC com SO_2 . (VS, válvula seletora; CFM, controlador de fluxo mássico; CT, Pir, controle de temperatura; V, varivolt; R, reator; F, forno).



O dióxido de enxofre, fornecido pela White & Martins, fluía pelo reator num fluxo constante e controlado. O reator era um cilindro de quartzo com 240 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro.

O forno de aquecimento consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de 100 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro interno. Internamente havia ranhuras para alojar os elementos de resistência em espiral. O isolamento térmico do forno foi feito com Kawool 1400, produzido pela Babcock & Wilcox Fibras Cerâmicas Ltda. Este sistema foi suportado por um 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.

As reações foram feitas mantendo constante o fluxo total e pressão parcial dos gases, medidos por um controlador de fluxo mássico (Matheson Multiple Dyna-Blender 8219).

4.2.3.2. Método de acompanhamento da reação

A metodologia da preparação da amostra da grafite consistia em secar na estufa a 110°C, uma determinada quantidade da amostra, 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 do gás foi ajustado e controlado por um controlador de fluxo mássico, 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 e o fluxo total de SO₂ controlado durante o tempo desejado de reação.

O gás reagente passava por 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 um condensador mantido a uma temperatura baixa o suficiente para condensar o enxofre presente na corrente gasosa. Os demais produtos gasosos não foram analisados por cromatografia gasosa, pois estes já foram estudados anteriormente.

4.2.3.3. Modificação da grafite G_{0,5} e do óxido de grafite GO_{0,5} com SO₂

A amostra foi seca a 110 °C durante 48 h, e após o resfriamento, foi colocada em um reator de aço inoxidável tubular, equipado com um controlador de temperatura e aquecido por um forno elétrico com um sistema que tem sido descrito em detalhes anteriormente (HUMERES et al., 2003).

A amostra foi pré-tratada a 700 °C durante 3 horas sob um fluxo de gás de He controlado a 80 mL·min⁻¹. A temperatura ajustada então a 630 °C, com fluxo de SO₂ (20 % em He) de 80 mL min⁻¹, a amostra foi deixada a reagir durante 3 horas. O fluxo de SO₂ foi fechado e o de He aberto para que o carbono residual resfriasse sob atmosfera inerte. Posteriormente a amostra foi refluxada com CS₂ para eliminar possíveis enxofres elementares ligados fisicamente a matriz do material.

Em seguida, o solvente foi eliminado por aquecimento sob vácuo. Não houve diferença no teor de enxofre observado antes ou após a extração.

4.2.3.4. Modificação do óxido de grafeno (MPGO) com SO₂

A amostra foi colocada no centro de um reator de quartzo e passava por um pré-tratamento com fluxo de Ar (40 mL·min⁻¹) durante 3 horas a 700°C. A temperatura foi então ajustada para 630 °C e a amostra foi deixada reagir durante 1 hora com um fluxo de SO₂ (95% e 15% mol/mol SO₂/N₂) a 100 mL·min⁻¹.

Todas as grafites modificadas com SO₂ via tratamento térmico, foram denominadas como grafites modificados C(S), sendo que cada um apresenta a sigla de acordo com a grafite em questão. Desse modo, teremos três siglas para os carbonos modificados no presente trabalho:

- Grafite (G_{0,5}) modificado = G_{0,5}(S);
- Óxido de grafite (GO) modificado = GO_{0,5}(S) e;
- Óxido de grafeno (MPGO) modificado = MPGO(S).

4.2.4. Preparação do dodecanotiolato de sódio

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⁻¹). 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 e o tiolato restante foi seco na pistola de Abderhalden (secagem sob vácuo (100mmHg), usando acetona como solvente à 56 °C por 3 horas e foi armazenado no dessecador.

4.2.5. Funcionalização das partículas de grafite modificadas

4.2.5.1. Tiólise da G_{0,5} e GO_{0,5} modificadas

Cerca de 500 mg da amostra do sólido foi adicionada a 25 mL de DMSO seco por destilação com banho de glicerina e tratada com aproximadamente 400 mg de dodecanotiolato de sódio, sob refluxo, durante 48 horas sob atmosfera seca com cachimbo de cálcio. O sólido

foi filtrado, lavado com etanol seco, e seco durante 6 horas sob vácuo a 56 °C em pistola Abderhalden, usando acetona como solvente.

4.2.5.2. Aminólise de G_{0,5} modificado

Uma dispersão de 530 mg da grafite modificado em 25 mL de DMSO seco foi tratada com 510 mg de dodecilamina e submetida a refluxo durante 48 horas em atmosfera seca eo sólido foi purificado e seco como descrito anteriormente.

4.2.5.3. Tiólise do MPGO modificado

80 mg de amostra foi seca a 110 °C durante 24 horas, após o resfriamento, foi colocada num balão de fundo redondo, adicionando 100 mL de DMSO seco e 1,5 mL de dodecanotiol. A dispersão foi aquecida por refluxo durante 48 horas (~ 200 °C) em atmosfera seca e o sólido foi purificado e seco como descrito anteriormente.

4.2.5.4. Aminólise do MPGO modificado

O procedimento foi semelhante ao da tiólise descrito no texto anterior. A dispersão da amostra, 100 mL de DMSO e 550 mg de dodecilamina foi submetida a refluxo durante 48 horas e o sólido foi purificado e seco como descrito anteriormente.

4.2.5.5. Reação do MPGO modificado com bromohexadecano

Da mesma forma como descrito no item 4.2.5.4, uma dispersão de 80 mg de amostra, 100 mL de DMSO seco foi tratada com 1,0 mL de bromohexadecano e submetida a refluxo durante 48 horas em atmosfera seca e o sólido foi purificado e seco como descrito anteriormente.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As caracterizações de materiais sólidos carbonosos normalmente envolvem o uso de diferentes técnicas analíticas. Estas análises serviram para definir as principais características das grafites utilizadas, assim como obter dados que poderiam ajudar a esclarecer os possíveis mecanismos envolvidos nas reações.

Análise Elementar (CHN) foi realizada na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina

em um analisador Perkin Elmer-2400 e na Central Analítica do Instituto de Química da USP utilizando um equipamento de mesma marca.

Teor Total de Enxofre (LECO) foi realizado num analisador de enxofre LECO–SC132 no Laboratório de Físico-Química Orgânica, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os espectros obtidos por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) foram realizados na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, usando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, da marca ABB Bomem FTLA 2000 e no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC, usando um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR-100. Ambos utilizando a técnica da pastilha de KBr, usando ar como referência.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) permite a medida da distância entre as camadas da grafite pela incidência de um feixe de raios-X sobre a amostra do material a ser analisado, e do fenômeno de difração, descrita pela Lei de Bragg, dada pela **equação 3.1**:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Müller) da estrutura cristalina, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo de Bragg do plano referente ao pico, em graus.

As análises por difração de raios-X foram feitas utilizando um difratômetro Philips, modelo Xpert, funcionando a 40 kV e 30 mA, com velocidade de varredura de 2θ , de 0° a 90° , passo de 0.05° e tempo de passo de 1 segundo. A radiação empregada foi de cobre $K\alpha$ ($1,542 \text{ \AA}$). As distâncias interplanares foram calculadas a partir das reflexões 002 (MPG e MPGO) e 001 (GO) dos difratogramas.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina. Cabe ressaltar, que o uso da técnica de difração de raios X em materiais carbonáceos permite determinar o tamanho de cristalitos e, conseqüentemente o grau de ordem ou grafitização.

A análise de Espectrometria Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foi realizada em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 com uma fonte de raios-X Mg(K). Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente. Esta técnica permite determinar o conteúdo de enxofre e seu estado eletrônico na superfície de sólidos em geral (HUMERES; MOREIRA; CASTRO, 1994).

A pressão utilizada durante as análises era mantida em 10^{-10} mbar e a pressão operacional, em menos de 10^{-8} mbar. A calibração foi feita com respeito ao pico principal do C1s em 284,5 eV. As concentrações dos elementos foram calculadas a partir do banco de dados do sistema e a deconvolução dos picos foi realizada utilizando o Software Spectral Data Processor (SDP) v 4.5 (XPS International). Por meio da deconvolução foi feita a distinção entre os diferentes átomos presentes na superfície, já que a energia de ligação de um determinado elemento depende da natureza dos átomos vizinhos. Neste trabalho, os espectros iniciais e os espectros calculados por meio de uma série de reações, utilizando o método de inventário de átomos, foram utilizados para postular os mecanismos envolvidos nas reações. Essa análise foi realizada no Departamento de Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Os espectros de RMN de estado sólido foram medidos num espectrômetro Bruker MSL300 (7,05 T), utilizando uma sonda MAS padrão de 7 mm (Bruker). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente na frequência MAS de 4,2 kHz com estabilidade melhor do que ± 3 Hz. Espectros ^{13}C de alta resolução foram registrados, em polarização cruzada, MAS e 1H de alta tensão de dissociação. As condições de aquisição típicas para experiências ^{13}C CPMAS em 7,05 T foram: 1H 90° de duração do pulso = 5 μs ; tempo de contato = 1 ms; atraso de reciclagem = 1 s, e número de varreduras = 90,000. As condições de aquisição típicos para ^{13}C espectros MAS com a observação direta de ^{13}C foram: ^{13}C 90° pulso duração = 4,5 μs ; atraso reciclagem = 5 s, e número de varreduras = 50,000. Os desvios químicos de ^{13}C são dados em relação ao tetrametilsilano. Esta análise foi realizada no Departamento de Química na University College London.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura LEO 1525, Carl Zeiss SMT AG, no Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

A determinação da Área Específica (BET) foi realizada por adsorção de gás utilizando nitrogênio como adsorbato. A amostra foi degaseificada sob vácuo, a 200°C , durante 6 horas antes da análise, para eliminação de umidade da amostra. As medidas foram realizadas a 77 K (temperatura do N_2 líquido). A pressão do N_2 foi aumentada gradativamente para promover a adsorção do gás na amostra, sendo o volume adsorvido medido após cada equilíbrio alcançado. Após a adsorção foi realizada a dessorção. Esta análise foi realizada com um equipamento Autosorb-1, Quantachrome Nova- 2200E no Laboratório

de Catálise e Fenômenos Interfaciais no Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OXIDAÇÃO DA $G_{0,5}$

Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio das amostras, sendo que o teor de oxigênio foi calculado pela diferença da soma das porcentagens dos outros elementos. Os teores de CHN, bem como os resultados obtidos da área específica (BET) para a grafite prístina ($G_{0,5}$) e oxidada ($GO_{0,5}$) são apresentados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1 - Teores dos elementos e área específica das amostras da grafite prístina ($G_{0,5}$) e oxidado ($GO_{0,5}$).^a

Amostra	%C	%H	%N	%O	Área Específica, ^b $m^2 \cdot g^{-1}$
$G_{0,5}$	99,98	0,00	0,00	0,02	1,70
$GO_{0,5}$	69,16	2,22	0,52	28,10	172,80

^aAnálise de CHN realizada com temperatura de combustão em 1000 °C. ^b N_2 usado como gás adsorvente.

Os valores obtidos pela análise elementar e BET revelam que a oxidação provocou a inserção de funcionalidades oxigenadas na superfície da grafite, resultando no aumento considerável de área específica de 1,70 para 172,80 $m^2 \cdot g^{-1}$, bem como no aumento do teor de oxigênio, cerca de 1400 vezes se comparado à grafite prístina, esse aumento corresponde a uma razão C/O = 2,46. O aumento do conteúdo de hidrogênio após a oxidação também sugere a introdução de possíveis grupos funcionais hidroxilados nas camadas do GO (Tabela 5.1). De acordo com o método de oxidação empregado, o GO pode apresentar diferentes características estruturais. Isso se deve a diferentes proporções dos tipos de grupos oxigenados presentes em sua estrutura como grupos cetônicos, epóxidos, peróxidos (LERF et al., 2010), além de hidroxilas, carbonilas e carboxilas (LEE et al., 2010). O método de preparação também influencia a composição química do óxido de grafite, podendo variar de $C_8H_3O_2$ até $C_8H_4O_4$ que correspondem a razões de C:O de 4:1 até 2:1 (EDA; CHHOWALLA, 2010).

A análise de XPS fornece informações a respeito das quantidades relativas de grupos presentes na superfície da amostra, permitindo a identificação de uma variedade de funcionalidades oxigenadas relacionadas com o carbono. Os espectros e as energias de ligação observadas pela análise de XPS das amostras da $G_{0,5}$ antes e

após a oxidação ($\text{GO}_{0,5}$) são apresentados na **Tabela 5.2** e **Figura 5.1**, respectivamente.

Tabela 5.2 - Energias de ligação e composição do espectro XPS da grafite $\text{G}_{0,5}$ e do óxido de grafite $\text{GO}_{0,5}$.^a

Amostra	$\text{G}_{0,5}$		$\text{GO}_{0,5}$	
Elemento	eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%
S2p não oxi	----	----	----	----
oxi	----	----	168,5 (100,0)	2,56
Total		----		2,56
C1s	284,5 (83,8)	78,14	284,5 (58,2)	44,31
	285,9(16,2)	15,10	286,4 (38,5)	29,34
		----	288,3 (3,3)	2,54
Total		93,24		76,19
O1s	532,0 (100,0)	6,76	532,7 (100,0)	21,30
	----	----		----
Total		6,76		21,30

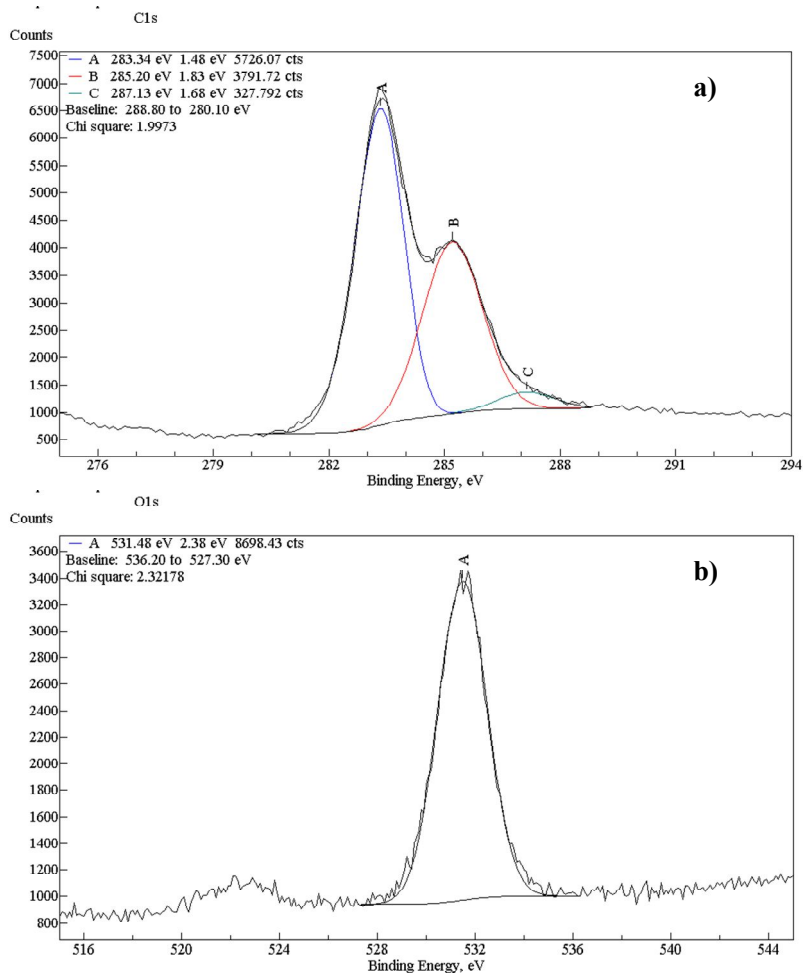
^a Valores calculados tendo como referência C1s (284,5eV). ^b Em parênteses peso porcentual dos componentes.

Os espectros XPS deconvoluídos da amostra da $\text{GO}_{0,5}$ foram corrigidos em relação ao carbono. Segundo o handbook (MOULDER et al., 1992), a ligação C-C e C-H fica em 284,5 eV o que daria um deslocamento de + 1,2 eV em todos os picos (Figura 5.1 a e b). Com relação a deconvolução do espectro de XPS na região C1s (**Figura 5.1 a**), é possível observar a presença de picos com energias de ligação de 284,5 eV (A) que corresponde à ligação C=C típica de anel aromático. Além disso, pode-se verificar também a presença de um pico de menor intensidade a 286,4 eV (B), cuja energia pode ser atribuída à ligação C-O, devido a presença de grupos superficiais oxigenados (HONTORIA-LUCAS et al., 1995), gerados na oxidação da amostra. O pico a 288,3 eV (C) de menor energia corresponde a ligação C-O de carboxilas (MOULDER et al., 1992).

Na **Tabela 5.2** são apresentadas as concentrações dos diferentes elementos, calculadas em porcentagem atômica (at%), dos espectros XPS antes e após a reação de oxidação. O espectro XPS do produto da reação de oxidação, na região S2p apresentou um pico a 168,5 eV possivelmente relacionado a átomos de enxofre oxidados, especialmente sulfatos (MOULDER; JILL, 1992). Dimiev et al., 2012 e Eigler et al., 2013, descrevem a presença de grupos sulfurados em óxidos de grafite. Essas espécies sulfuradas são provenientes do H_2SO_4 no processo de

oxidação e se encontram como organossulfatos cíclicos podendo ser eliminados por tratamentos posteriores, como hidrólise ou aquecimento (DIMIEV et al., 2012; EIGLER et al., 2013). No presente trabalho, esse enxofre foi eliminado posteriormente por meio de sucessivas lavagens com solução de HCl 5 %.

Figura 5.1 - Espectros XPS da $GO_{0.5}$ deconvoluídos nas regiões a) C1s e b) O1s. Espectro não corrigido em relação ao C1s.



De acordo com o espectro XPS, a energia correspondente ao oxigênio manteve-se constante após a oxidação em 532,7 eV (**Figura 5.1 b**), correspondente a ligação C-O na estrutura alifática (HONTORIA-LUCAS et al., 1995). A reação resultou no aumento do conteúdo de oxigênio em aproximadamente 14,54 % que mostra a inserção de grupamentos oxigenados nas lamelas do $G_{0,5}$ após a oxidação.

Estudos experimentais realizados por Choma et al.(1999), utilizando carvões ativados e negros de fumo submetidos a tratamentos oxidativos com peróxido de hidrogênio, ácido perclórico e nítrico, mostraram que o grau de oxidação de um carvão ativado e o tipo de grupo superficial criado durante o processo depende das condições de oxidação assim como, do tipo do agente oxidante utilizado, assim, a natureza e a concentração dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície da grafitedepende do tratamento químico ou térmico (MORENO-CASTILLA et al., 1999; CLAUDINO, 2003). Contudo, é importante salientar, que o processo de oxidação quando realizado sob condições severas, pode causar mudanças significativas na estrutura e propriedades do material (BANSAL et al.,1999).

As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas nas amostras antes e após a reação de oxidação. Essa análise permitiu analisar o grau de oxidação do óxido de grafite, verificando-se a presença de grupos oxigenados (hidroxilas, epóxi, carboxila e carbonila) introduzidos durante o processo de oxidação. A **Figura 5.2** apresenta o espectro de FTIR da grafite e do óxido de grafite.

Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}), porém a faixa entre 2000 e 800 cm^{-1} contém as informações mais importantes para o estudo desses materiais. Na região dos comprimentos de onda maiores que 2000 cm^{-1} , é possível observar apenas uma banda larga entre 3600 e 3400 cm^{-1} atribuída a deformação axial da ligação O-H que está relacionada tanto com a presença de umidade da amostra, quanto com a presença de hidroxila ligada covalentemente à estrutura do GO. Vários autores encontraram espectros similares para o óxido de grafite (ACIK et al., 2010; AN et al., 2010; CHEN; YAN; BANGAL, 2010; SI; SAMULSKI, 2008).

A **Tabela 5.3** apresenta as principais bandas e absorção observadas nos espectros FTIR do GO (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Analisando a atribuição das bandas (**Figura 5.2**), fica evidente que o processo de oxidação modificou a estrutura da grafite, introduzindo vários grupos oxigenados e hidroxilados.

Figura 5.2 - Espectro FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} da grafite $\text{G}_{0,5}$ (laranja) e óxido de grafite $\text{GO}_{0,5}$ (cinza).

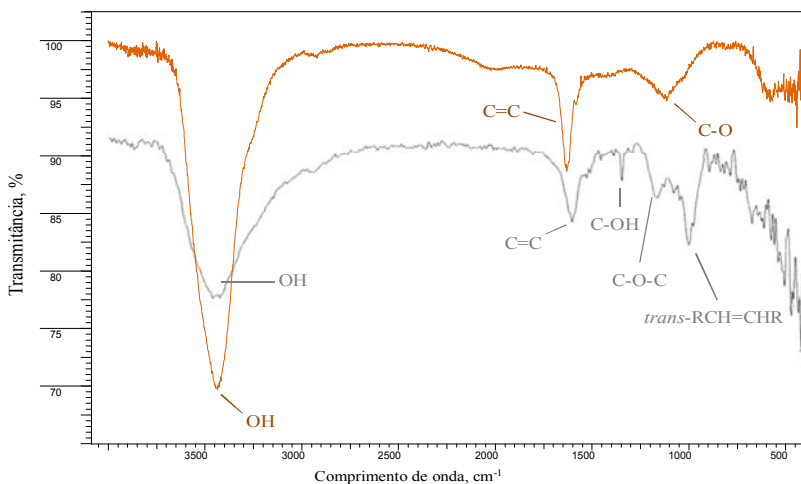


Tabela 5.3 - Principais bandas de absorção observadas por espectros FTIR para o GO.

Bandas, cm^{-1}	Atribuições
1044 ^a	Deformação axial simétrica da ligação C-O
1272 ^a e 1224	Deformação axial assimétrica da ligação C-O-C
1395 ^a	Deformação angular da ligação C-OH
1620 ^a	Deformação axial da ligação C=C de anel aromático

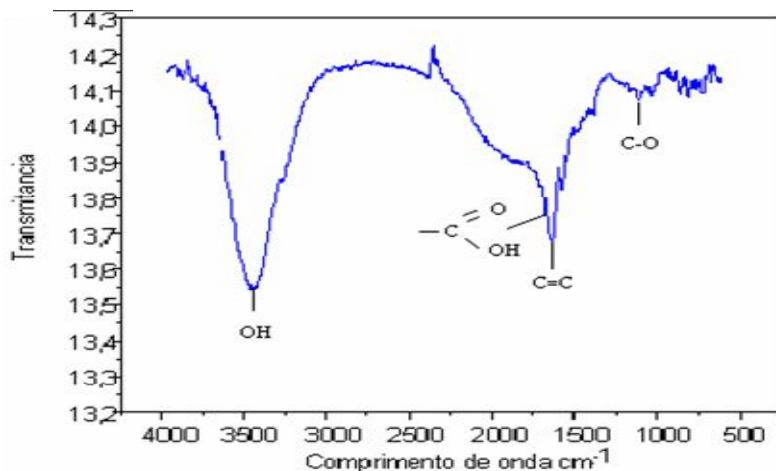
^a Bandas de absorção observadas no presente trabalho. Fonte: SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000.

De acordo com alguns autores, absorções na região de 965-975 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações trans-RCH=CHR em alcenos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; SOLOMON; FRYHLE, 2010).

5.2. OXIDAÇÃO E EXFOLIAÇÃO DA MPG

Para, verificar a composição química das micropartículas de grafite utilizadas antes da reação de oxidação/exfoliação, o espectro de absorção infravermelho deste foi observado na região entre 4000-400 cm^{-1} , sendo este apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Espectro FTIR obtido para MPG sem tratamento.



Fonte: LOPES, 2007.

Segundo MONTES-MORÁN et al., 2004, os átomos de oxigênio podem combinar com átomos de carbono formando um amplo espectro de funcionalidades dentre as quais se pode citar: as cetonas, os ésteres, os ácidos carboxílicos, etc. Todavia, é importante salientar, que a presença destes óxidos superficiais sobre carvões ou grafite tem considerável influência nas propriedades superficiais do material (MOREIRA, 1994).

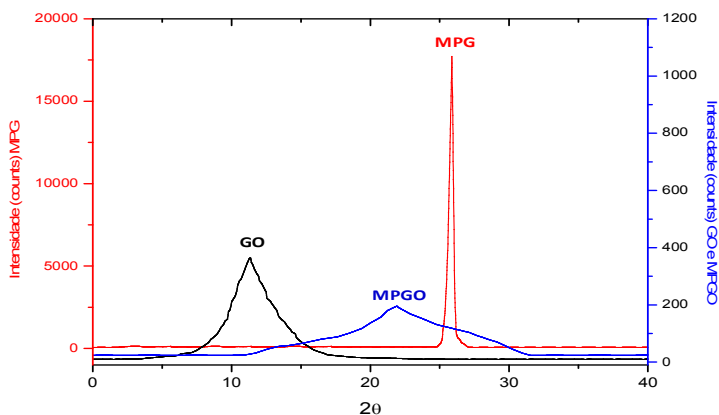
Portanto, pela análise de FTIR apresentada na Figura 5.3, pode-se observar a presença de uma banda em 3400 cm^{-1} , referente à grupos hidroxilas (OH). Verifica-se também no Espectro de absorção infravermelho uma banda localizada a 1680 cm^{-1} que corresponde à existência de grupos carboxilas nas arestas das camadas da grafite, os quais podem ainda apresentar-se conjugados agrupados carbonila. Ainda com relação à **Figura 5.3**, observa-se a presença de duas bandas aproximadamente em 1640 e 1576 cm^{-1} , que é característica do estiramento C=C (HONTORIA-LUCAS et al., 1995), enquanto que, as bandas observadas em 1110 e 1038 cm^{-1} indicam a existência de grupos C-O devido a existência de grupos funcionais ou complexos superficiais oxigenados na superfície do material.

A análise por DRX permitiu avaliar as modificações na estrutura da grafite após o processo de oxidação e exfoliação. A **Figura 5.4** apresenta os difratogramas da micropartícula de grafite prístina

(MPG), do óxido de grafite (GO) e do óxido de grafeno (MPGO), na faixa de 2θ de 0 a 40° .

Segundo a literatura, a grafite apresenta um pico de difração característico em $2\theta = 26,5^\circ$ que corresponde ao espaçamento basal de $3,35 \text{ \AA}$ ($d_{002} = 3,35 \text{ \AA}$) (LÓPEZ-GONZÁLEZ; MARTÍN-RODRIGUEZ; DOMINGUEZ-VEJA, 1969a; LÓPEZ-GONZÁLEZ; MARTÍN-RODRIGUEZ; DOMINGUEZ-VEJA, 1969b; EVANS et al., 1975). Para tempos prolongados de oxidação é possível constatar um decréscimo na intensidade do pico em $26,5^\circ$ e o aparecimento de um novo pico referente ao óxido de grafite em $2\theta < 15^\circ$. A presença deste pico indica que ocorreu a modificação na estrutura cristalina do material, que após o tratamento apresenta-se mais aberta que a grafite prístina, facilitando assim a intercalação das moléculas em suas camadas. (DU et al., 2010; ZHAO et al., 2014; HONTORIA-LUCAS et al., 1995).

Figura 5.4 - Difratoograma de raios-X da micropartícula de grafite prístina (MPG), do óxido de grafite (GO) e do óxido de grafeno (MPGO).



Fonte: SMANIOTTO, 2015.

Analisando os difratogramas expostos na **Figura 5.4**, é possível confirmar a estrutura cristalina da grafite MPG pelo aparecimento do pico bem definido em $26,5^\circ$ no eixo de 2θ . Além disso, com relação à distância interplanar (d) os resultados obtidos para a MPG mostraram que esta é da ordem $3,38 \text{ \AA}$, calculado da **equação 3.1**, similar as

variações encontradas na literatura (HONTORIA-LUCAS et al., 1995; LI et al., 2007; MCALLISTER et al., 2007).

Após a oxidação, houve um deslocamento do pico de maior intensidade ($26,5^\circ$) para região de $2\theta = 11,3^\circ$ correspondente ao plano 001. O novo pico mostra as mudanças ocorridas na estrutura cristalina em decorrência do processo de oxidação e indicam um aumento da distância interplanar (d) neste óxido para $7,84 \text{ \AA}$ (**equação 3.1**), causada pela incorporação de grupos funcionais de oxigênio nos planos basais C-C e pela intercalação de moléculas de água entre as camadas (SCHNIEPP et al., 2006; CAO et al., 2012; GENG et al., 2009; ZHAO et al., 2014; HONTORIA-LUCAS, 1995; SCHNIEPP et al., 2006; SZABO et al., 2006; CAO et al., 2012; BOTAS et al., 2013).

Por sua vez, o óxido de grafeno (MPGO) apresenta o pico característico de baixa intensidade com 2θ a $21,9^\circ$, porém verifica-se um alargamento no mesmo, o que indica que houve mudanças no ordenamento em relação ao material original. Esse alargamento é decorrente da difração em valores inferiores de 2θ e superiores ao ângulo de Bragg, normalmente encontrados para cristalitos de pequeno tamanho.

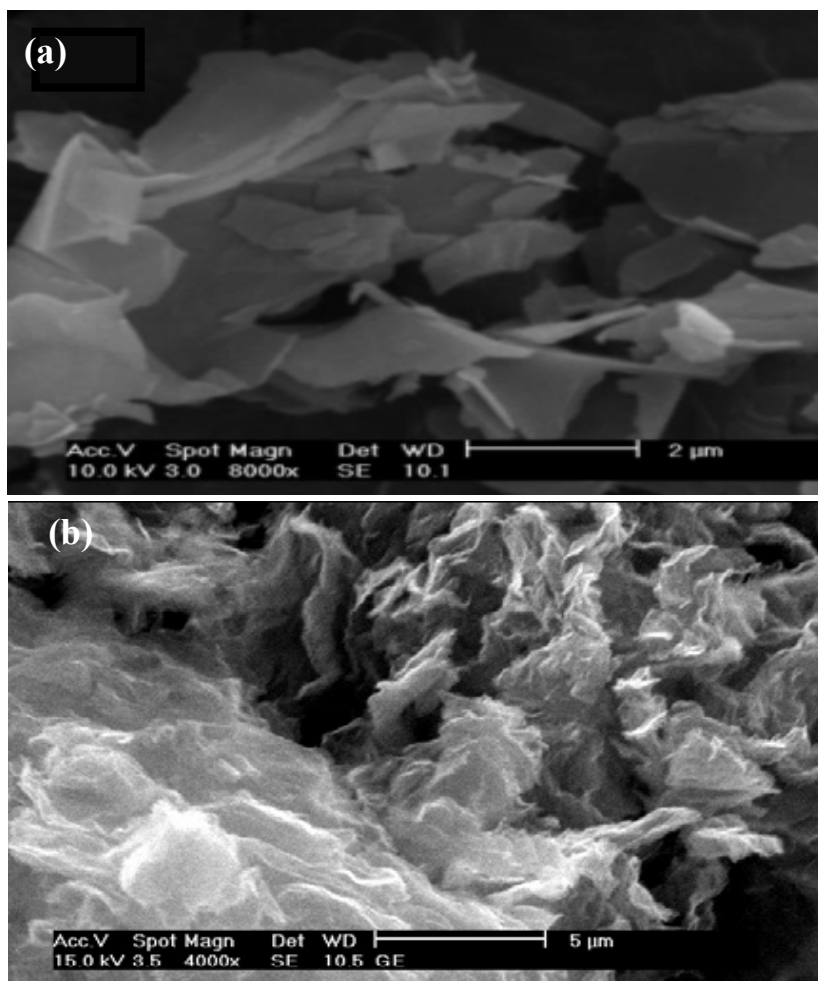
Esses resultados indicam que uma grande parte das folhas foram exfoliadas aleatoriamente enquanto as camadas restantes retomaram a forma estrutural lamelar (BARROSO-BUJANS et al., 2011; CAO et al., 2012). Contudo, com expansão da distância interlamelar ($d_{002}=4,2 \text{ \AA}$) comparada à grafite prístina (JIN et al., 2010).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito versátil e usada rotineiramente para análise microestrutural de materiais sólidos. Portanto, neste trabalho esta técnica foi utilizada para obtenção de informações a respeito da morfologia das micropartículas de grafite prístina, oxidada e exfoliada.

A **Figura 5.5 (a)** mostra a imagem das folhas compactadas da micropartícula de grafite prístina (MPG), em (b) é mostrado a imagem da MPG após a oxidação (GO) e em (c) após a exfoliação(MPGO).

A **Figura 5.5 (a)** mostra a micrografia da amostra da MPG, onde se pode verificar a presença de lâminas muito finas, aglomeradas e similares às observadas por MIURA et al. 2003, as quais apresentam arestas irregulares, onde os átomos de carbono geralmente se encontrariam ligados a átomos de oxigênio, formando grupos funcionais oxigenados superficiais.

Figura 5.5 - Imagens MEV de a) MPG, micropartículas de grafite pristina (8000x); b) GO, micropartículas de grafite após oxidação (4000x).



Fonte: LOPES, 2007.

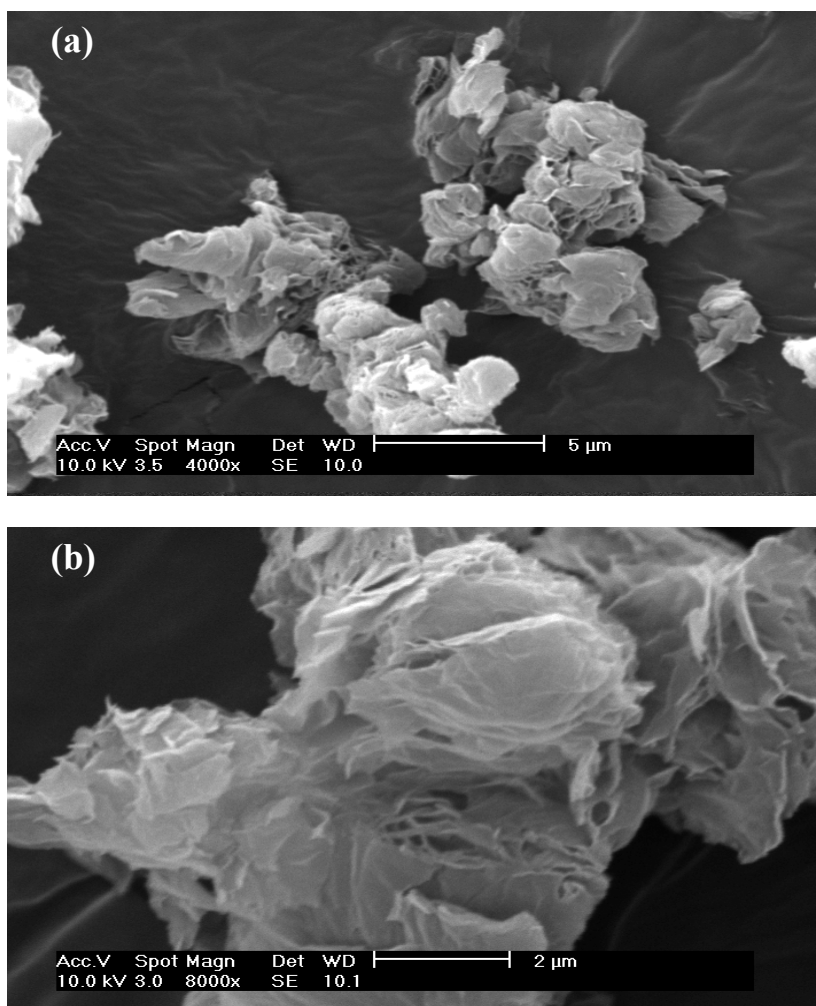
Nota-se na **Figura 5.5 (b)** que a oxidação da grafite provocou alterações na sua morfologia, ou seja, apresentando um aspecto enrugado com vários dobramentos. Este aspecto enrugado pode ser explicado pelo processo de oxidação promover a admissão de grupos hidroxila e epóxi, que por sua vez, alteram a hibridação dos carbonos de

sp^2 (estrutura planar) para sp^3 (estrutura tetraédrica). Pode-se também observar que o óxido de grafite é formado por uma estrutura em camadas. Isso se deve ao grau de oxidação ocorrido no material, pois quanto maior o grau de oxidação, mais separadas estarão as camadas funcionalizadas (DIKIN et al., 2007).

A **Figura 5.6 (a) e (b)** mostram imagens de MEV do óxido de grafeno (MPGO). Observa-se que o MPGO sofreu expansão que alterou a morfologia do material, apresentando uma estrutura, porosa, com diferentes espaçamentos e na forma de flocos homogêneos. Durante a expansão, os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do material sofrem decomposição, formando uma estrutura porosa composta por camadas desordenadas do tipo grafeno (CHEN et al., 2003; DU et al., 2010; BOTAS et al, 2013).

O método BET tem o objetivo de medir a adsorção física de um gás (nitrogênio, dióxido de carbono) numa superfície sólida, e serve para a medida da área superficial específica de um material. A área superficial específica é uma propriedade de sólidos e é dada pela relação da área de superfície total e a massa do sólido ou do volume bruto. O método de adsorção de nitrogênio, empregando a técnica BET, é largamente utilizado para a caracterização da porosidade e superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos como cerâmicas, carvões, argilas, solos, óxidos não ferrosos, entre outros.

Figura 5.6 - Imagens MEV da MPGO, micropartículas de grafite após a oxidação e exfoliação: a) 4000x; b) 8000x



A **Tabela 5.4** mostra os dados da área específica e a análise elementar (CHN) para as amostras de MPG pristina, oxidada (GO) e exfoliada (MPGO).

Tabela 5.4 - Análise de CHN^a e BET para o MPG, GO e MPGO.

Amostra	%C	%H	%N	%O ^b	Área Específica, ^c m ² ·g ⁻¹
MPG	99,30	0,12	0,19	0,39	11,0
GO	54,50	1,68	0,31	43,51	311,5
MPGO	78,42	0,64	0,14	20,80	378,2

^a Análise de CHN realizada com temperatura de combustão a 1000 °C. ^b Teor de oxigênio calculado por diferença. ^c N₂ usado como adsorbato.

De acordo com a **Tabela 5.4**, a análise de CHN mostra que a MPG (6,20 mm) após a oxidação (GO) apresentou um aumento no conteúdo de oxigênio para 43,51 %, resultando em uma proporção entre carbono e oxigênio de aproximadamente 1:1. Botas et al. 2013, partindo de uma grafite com tamanho de partícula menor que 20 µm, também obtiveram um valor elevado de 46,8% no teor de oxigênio no GO, determinado por análise elementar. Segundo a literatura, a oxidação é favorecida em grafite com pequeno tamanho de partícula e como consequência, a rota de difusão entre as camadas se torna mais curta. O uso da grafite com baixa cristalinidade, que apresenta interação interlamelar mais baixa entre as camadas, possibilita uma melhor difusão dos reagentes oxidantes (JIN et al., 2010; WU et al., 2009; MCALLISTER et al., 2007).

Os resultados da análise elementar (**Tabela 5.4**), também indicam que houve uma redução das camadas de óxido de grafite (GO) após a exfoliação (MPGO), com uma diminuição do teor de oxigênio de 43,51 para 20,80 % que corresponde a uma razão C/O de 3,77. Nota-se que a exfoliação da GO resultou em um aumento da área específica em torno de 34 vezes o valor da grafite pristina. O MPGO apresentou um valor de 378,2 m²·g⁻¹, bastante significativo se comparada à área específica da grafite pristina (11 m²·g⁻¹) (**Tabela 5.4**).

De acordo com a literatura, o sucesso da exfoliação depende do grau de oxidação do GO, do tipo de grupos funcionais oxigenados inseridos na matriz do material e da temperatura de reação. A consideração de alguns fatores é necessária para uma exfoliação bem sucedida (SCHNIEPP et al., 2006; MCALLISTER et al., 2007):

- ✓ Expansão de volume de 500 a 1000 vezes;

- ✓ Desaparecimento de todas as reflexões no difratograma de raios-X e;
- ✓ Áreas específicas na faixa de 700 a 1500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Desse modo, com base nos resultados obtidos para o MPGO, percebe-se que o mesmo não está totalmente exfoliado, pois ainda apresenta locais onde as camadas estão empilhadas, devido a junção das camadas reduzidas ou da expansão parcial da grafite oxidada (DU et al., 2010; BOTAS et al., 2013).

Com a utilização da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é possível obter informações a respeito da composição química e do estado de ligação dos elementos presentes em uma superfície sólida. No caso das micropartículas de grafite (sem e após tratamento), esta análise foi utilizada com a finalidade de determinar a presença de grupos funcionais na superfície do sólido. Os resultados obtidos para a amostra antes e após o processo de oxidação/exfoliação são apresentados a seguir, nas **Figuras 5.7, 5.8 e Tabela 5.5**.

Com relação ao espectro de XPS obtido para o O1s (**Figura 5.7 (a)**), verifica-se a presença de três picos com energia de ligação de 530,5, 532,5 e 534,2 eV. O primeiro pico localizado a 530,5 eV corresponde a presença de grupos quinona, enquanto que, o pico assimétrico em aproximadamente 532,5 eV similar ao observado em negro de fumo (PAPIRER et al., 1996), pode apresentar a contribuição de três tipos de oxigênio:

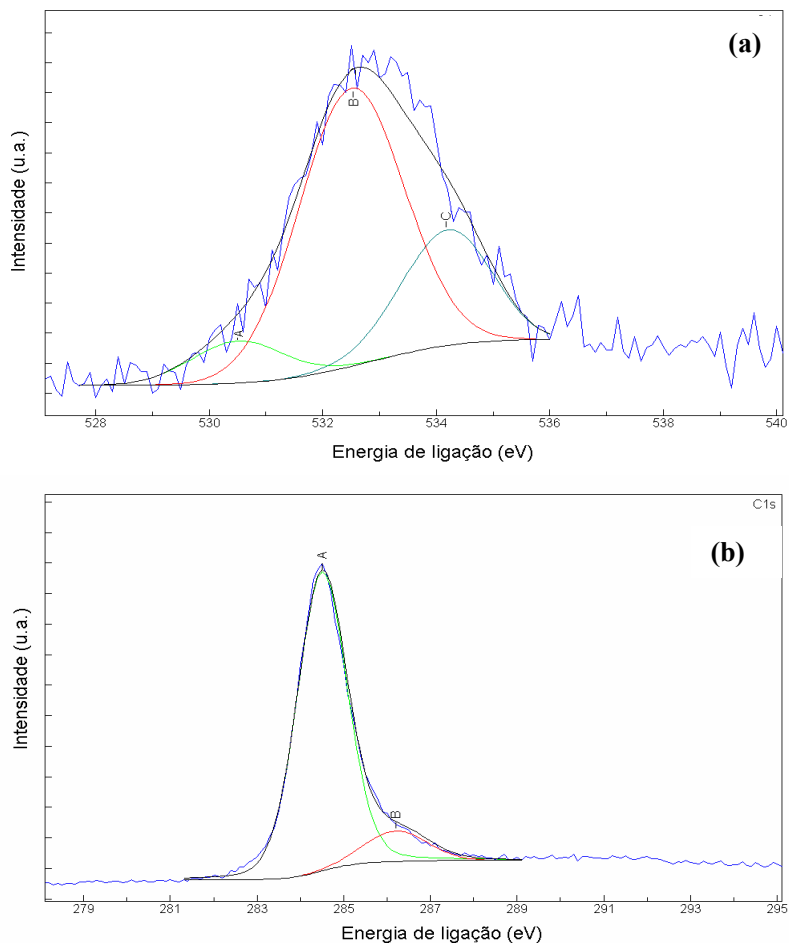
I. Oxigênio ligado pela dupla ligação a carbono, próximo 532,2 eV, indicando a presença de grupos ésteres ou anidridos;

II. Oxigênio ligado a carbono por ligação simples, em aproximadamente 532,6 eV, que podem ser relacionados a presença de éteres e fenóis;

III. Oxigênio ligado a carbono por meio de ligação simples em estrutura aromática com energia de ligação de 533,1 eV (HONTORIA-LUCAS et al., 1995).

E finalmente, o pico em 534,2 eV cuja energia de ligação pode ser atribuída a carbono associado a grupos carboxílicos (FIGUEIREDO et al., 1999). Deve-se ressaltar que o fato da grafite apresentar em sua superfície grupos funcionais oxigenados é indesejável, pois estes poderão reagir com os radicais livres presentes no meio reacional retardando ou inibindo a reação de polimerização, o que influenciaria nas propriedades do produto final.

Figura 5.7 - Espectros XPS obtidos para a MPG: (a) na região O1s; (b) na região C1s.



Fonte: LOPES, 2007.

Analisando-se a **Figura 5.7 (b)**, é possível observar que o espectro de XPS para a MPG correspondente ao orbital 1s do carbono apresenta um pico de maior intensidade a 284,5 eV que corresponde a energia de ligação C=C típica de anel aromático. Além disso, pode-se verificar também a presença de um pico de menor intensidade a 286,5 eV, cuja energia pode ser atribuída à ligação C-O, devido a presença de grupos superficiais oxigenados (HONTORIA-LUCAS et al., 1995).

Os espectros XPS de MPGO deconvoluídos nas regiões C1s e O1s e as energias de ligação e a composição superficial determinadas a partir dos espectros de GO e MPGO são apresentados na **Tabela 5.5** e **Figura 5.8**, respectivamente.

Tabela 5.5 - Energias de ligação e composição do espectro XPS da amostra da MPG após a oxidação (GO) e após a exfoliação (MPGO).^a

Amostra		GO		MPGO ^c	
Elemento		eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%
S2p	não-oxi	----	----	----	----
	oxi	168,60 (100,0)	0,99	----	----
	Total		0,99		----
C1s		284,5 (53,9)	39,72	284,5 (47,9)	28,98
		287,0 (33,0)	24,32	285,8 (22,1)	13,37
		288,6 (10,9)	8,03	287,9 (24,8)	15,00
		291,3 (2,2)	1,62	291,6 (5,2)	3,15
	Total		73,69		60,50
O1s			25,42	531,3 (20,6)	8,14
			----	533,6 (79,4)	31,36
	Total		25,42		39,50
C/O ^d		2,90		1,53	
C/O ^e		1,25		3,73	

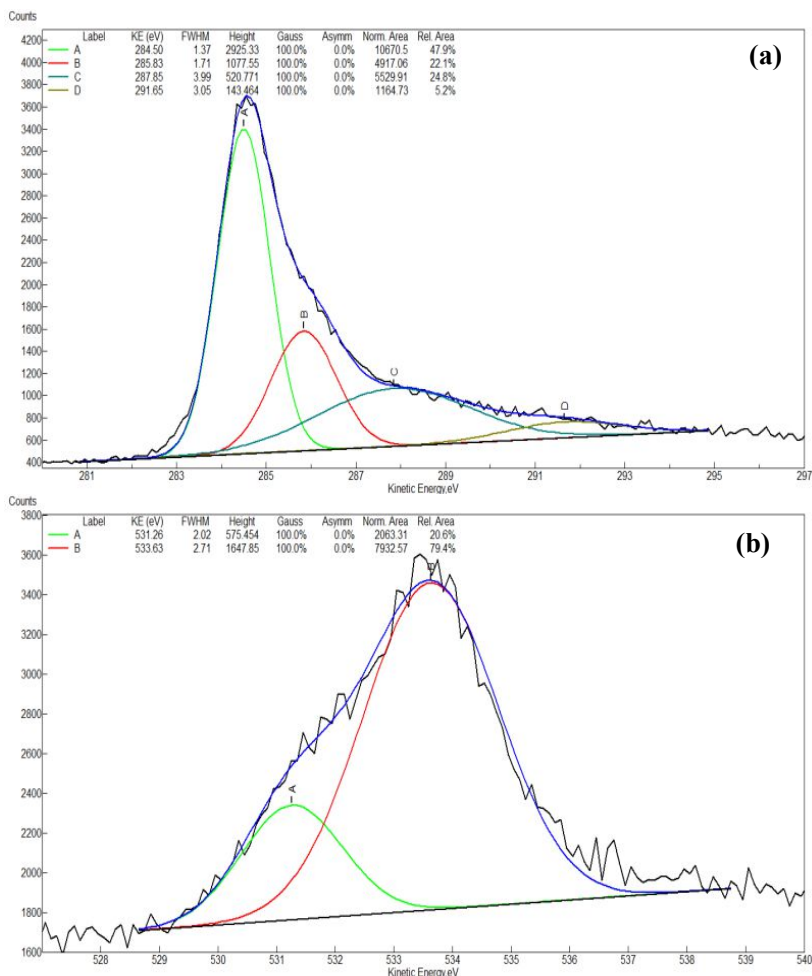
^a Espectro calibrado tendo com referência o C1s (284,5 eV). ^b Em parênteses peso dos componentes. ^c Aquecimento a 300 °C por 15 min, fluxo He 100 mL·min⁻¹. ^d Razão C/O determinada por XPS. ^e Razão C/O determinada por CHN.

As razões C/O determinadas pelas análises XPS e CHN são apresentadas na **Tabela 5.5**. Para a amostra do GO, a análise XPS mostrou uma razão C/O de 2,90, mais de duas vezes maior da razão determinada pela análise elemental (1,25). Resultados semelhantes foram observados por Botas et al. (2013) e You et al. (2013). Esses resultados indicam a existência de uma grande quantidade de grupamentos oxigenados na superfície do material, podendo ser considerado como óxido de grafeno.

Com a análise elemental verifica-se a composição mássica da amostra, enquanto que a análise XPS fornece informações a respeito das quantidades relativas de grupos presentes na superfície da amostra. O fato de razão C/O determinada por análise elemental para a MPGO (**Tabela 5.5**) apresentar um valor maior pode estar relacionado com a presença de lamelas reduzidas empilhadas, já que as superfícies internas podem estar inacessíveis à análise XPS devido ao empilhamento. A redução das lamelas de óxido de grafeno restaura a estrutura Csp²,

ocasionando a associação das lamelas, com tendência a reconstruir a estrutura da grafite cristalina. Contudo, esse processo é favorecido em altas temperaturas de exfoliação (BOTAS et al., 2013).

Figura 5.8 - Espectros XPS obtidos para a MPGO. a) na região C1s; b) na região O1s.

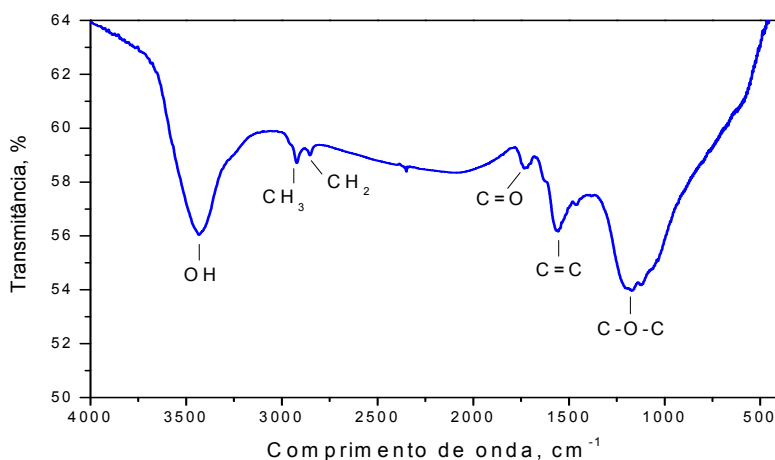


Com relação ao espectro de XPS na região C1s da MPGO (Figura 5.8), é possível observar no espectro a presença de quatro picos com energias de ligação de 284,5, 285,8, 287,9 e 291,6 eV. Os picos

foram caracterizados como carbonos arílicos, com importantes contribuições de uma variedade de diferentes configurações de ligação de carbono relacionadas com funcionalidades oxigenadas (C-O-C e C-OH, 285,8 e 287,0; C=O, 287,8 e 288,6) (STANKOVICH et al., 2007; JIN et al., 2010; CAO et al., 2012; BARROSO-BUJANS et al., 2012; POH et al., 2012).

A análise de infravermelho (FTIR) foi realizada na amostra de micropraticula de grafite após a oxidação/exfoliação (MPGO) e apresentada na **Figura 5.9**.

Figura 5.9 - Espectro FTIR da MPG após oxidação/exfoliação (MPGO).



A **Figura 5.9** do espectro infravermelho da amostra oxidada/exfoliada indica a presença de grupos oxigenados na superfície da grafite, isso é comprovado com o aparecimento das 6 bandas presentes no espectro. A primeira em 3440 cm^{-1} , larga e grande é característica de grupamento OH. As absorções em 2922 e 2852 cm^{-1} são originadas de grupos CH_3 e CH_2 respectivamente. A terceira banda em 1728 cm^{-1} indica a existência de estiramento C=O. A banda encontrada em 1558 cm^{-1} atribui-se ao estiramento aromático C=C e por último as bandas encontradas em 1111 e 1183 cm^{-1} são atribuídas a deformação C-O-C (PAIVA et al., 2010; HONTORIA-LUCAS et al., 1995; FUENTE et al., 2003; JIN et al., 2010; YOU et al., 2013).

A presença de COOH, OH, e grupos C=O nas bordas das folhas de óxido de grafeno já foram descritas por RMN e espectroscopia de

infravermelho, enquanto que grupos epóxido (1,2-éter) e outras funcionalidades de OH foram encontradas nos planos basais (HE et al., 1998; SZABÓ et al., 2006; PACI et al., 2007).

5.3. MODIFICAÇÃO DA $G_{0,5}$ E $GO_{0,5}$ COM SO_2

As modificações das superfícies pelo tratamento térmico com SO_2 tiveram como objetivos avaliar e comparar a reatividade da grafite na sua forma pristina, oxidada e exfoliada com os demais materiais de carbono (coque, carvão vegetal, carvão ativado) estudados anteriormente pelo grupo de pesquisa de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2003; PLIEGO; HUMERES; RESENDE, 2005; HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

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 raios -X (XPS). Para este estudo, a técnica XPS torna-se de fundamental importância, pois dentre as várias técnicas usadas para o estudo da morfologia de materiais sólidos, a espectroscopia fotoeletrônica é a mais adequada para determinar a forma química do enxofre incorporado sobre a superfície sólida e espécies intermediárias formadas da reação $C + SO_2$ que sejam estáveis na superfície do sólido. Bem como, avaliar a modificação da composição superficial do material após os tratamentos (CHANG, 1981; SUONINEM et al., 1985; KELEMEN, et al., 1992; WILSON, et al., 1997). Além de ser base para os cálculos dos mecanismos envolvidos nas reações deste trabalho.

Os resultados das análises XPS antes e após a modificação para o $G_{0,5}$ e $GO_{0,5}$ são apresentados nas **Tabelas 5.6**. A quantidade de enxofre, determinada pela análise LECO, encontrada nas amostras após reação com SO_2 foi nula para a amostra de $G_{0,5}(S)$ e 0,46 % para o $GO_{0,5}(S)$ (**Tabela 5.6**).

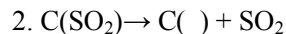
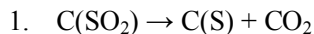
A diferença de valores da concentração de S medida no LECO e por XPS é devido ao XPS quantificar a porcentagem atômica (at%) na superfície, enquanto que o LECO quantifica a composição atômica em

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.

Tabela 5.6 - Energias de ligação e composição do espectro XPS das grafites modificadas $G_{0,5}(S)$ e $GO_{0,5}(S)$ obtidas a 630 °C.^a

Amostra	$G_{0,5}$		$G_{0,5}(S)^c$		Calc ^d	$GO_{0,5}$		$GO_{0,5}(S)^c$	
Elemento	eV(%) ^b	at %	eV(%)	at %	at%	eV(%)	at %	eV(%)	at %
S2p não oxi	----	0,00	164,1(78,9)	0,58		----	----	161,8 (73,6)	1,46
oxi	----	0,00	168,8(21,1)	0,16		168,5 (100,0)	2,56	166,3 (26,4)	0,53
Total	----	0,00		0,74	0,74		5,56		1,99
C1s	284,5 (83,8)	78,14	284,5(85,8)	83,35		284,5 (58,2)	44,31	284,5 (89,2)	85,23
	285,9 (16,2)	15,10	285,8(14,2)	13,79		286,4 (38,5)	29,34	286,0 (10,8)	10,35
Total		----	----	----		288,3 (3,3)	2,54	----	----
		93,24		97,14	97,19		76,19		95,58
O1s	532,0 (100,0)	6,76	532,3(78,3)	1,66		532,7 (100,0)	21,3	532,7 (84,8)	2,07
	----	----	534,7(21,7)	0,46		----	----	535,3 (15,2)	0,37
Total		6,76		2,12	2,12		21,3		2,44
C/O	13,79		45,82			3,58		39,17	
LECO ^e			0,00					0,46	

^a Espectro calibrado tendo com referência o C1s (284.5 eV). ^b Em parênteses peso dos componentes. ^c Reação a 630 °C; Fluxo total de SO_2 80 mL·min⁻¹ (20% He). ^d Da reação 1 e 2. ^e Análise do teor total de enxofre.



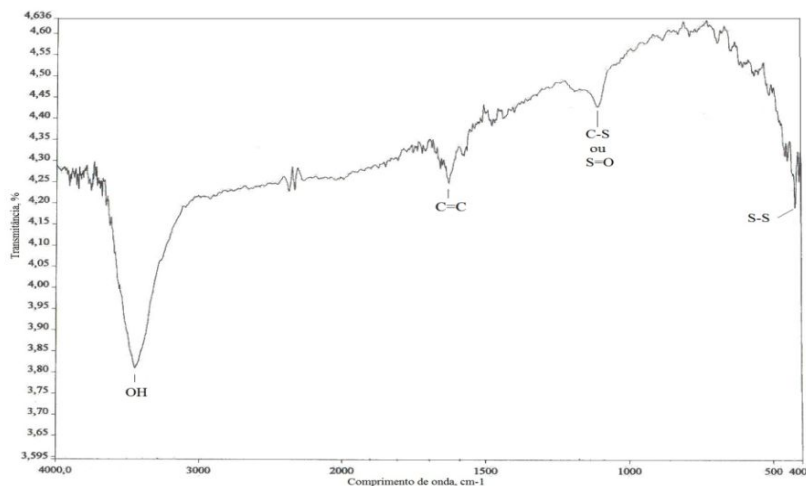
O espectro XPS na região S2p para o $G_{0,5}(S)$ mostrou a inserção do enxofre com picos localizados nas energias de ligações de 164,1 e 168,8 eV que corresponde ao enxofre não-oxidado e oxidado respectivamente, como tem sido observado nos intermediários do carvão ativado (WILTOWSKI; O'BRIEN, 1995). Conseqüentemente, a redução de SO_2 em grafite ocorreu por meio dos mesmos intermediários e mesmo mecanismo. A energia correspondente à região do O1s para o $G_{0,5}(S)$ mostrou que está dividido em dois picos, o primeiro a 532,3 eV e o outro, de maior energia a 534,7eV (CHASTAIN; JILL, 1992).

De acordo com a **Tabela 5.6** o enxofre presente na amostra do $GO_{0,5}$ após a reação de modificação foi deconvoluidoem dois picos, o primeiro de maior energia em 161,8 eV referente à enxofre atômico ou gerado pela ligação C-S (ISHIDA et al., 1998; ISHIDA et al., 1999; SAMBA; CHASSÉ; STELZLE, 2013) e o segundo em 166,3 eV atribuído a energia de ligação para o enxofre oxidado (SCHOENFISH; PEMBERTON, 1998).

Desse modo, os resultados dos espectros XPS revelaram que o tratamento térmico das amostras de grafite resultou na inserção das espécies intermediárias estáveis de enxofre: enxofre não-oxidado e enxofre oxidado. 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 CO_2 ; e a reação reversa com eliminação de SO_2 (**Tabela 5.4**).

A técnica de infravermelho é um método de análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura da amostra, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química. Após a reação com SO_2 , o espectro FTIR (**Figura 5.10**) do sólido mostrou as seguintes bandas de absorção: 3440 cm^{-1} banda ampla característica de estiramento O-H e/ou H_2O absorvida; banda em 1630 cm^{-1} corresponde ao estiramento $C=C$; estiramento C-S de tiocarbonila e/ou $S=O$ aparecem próximo a 1130 cm^{-1} ; banda na região próxima de 450 cm^{-1} refere-se ao estiramento S-S, podendo ser atribuída a enxofre como dissulfeto (KHARASH, 1961; SILVERSTEIN, 1991).

Figura 5.10 - Espectro FTIR do $G_{0,5}$ modificado com SO_2 .



5.4. MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM SO_2

A quantidade de enxofre encontrada na amostra após reação de modificação foi de 5,77% segundo a análise elemental.

Os resultados da análise XPS da MPGO modificada com SO_2 a $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ são apresentados na **Figura 5.11** e **Tabela 5.7**.

De acordo com os resultados apresentados na **Figura 5.11**, a modificação do MPGO, ocorreu com a inserção apenas do intermediário não-oxidado epissulfeto ($164,0\text{ eV}$, região $S2p$) (CHASTAIN; JILL, 1992).

O cálculo do espectro XPS utilizando o método do inventário de átomos (HUMERES 2008b), apresentou resultados muito semelhantes aos resultados experimentais (**Tabela 5.7, reações 1 a 4**), sugerindo que a inserção do SO_2 ocorreu com redução do óxido de grafeno, seguida pela formação do intermediário não-oxidado com posterior eliminação de CO_2 e enxofre. As **reações 2, 3a e 3b** de eliminação de CO_2 são indistinguíveis, do mesmo modo que as **reações 4a e 4b**, no entanto esclarecem a inserção de enxofre como intermediário não oxidado e a redução do óxido de grafeno é comprovada pelo aumento da razão C/O para 10,02.

Os grupos funcionais presentes na amostra do MPGO após a modificação foram identificados através do espectro FTIR (**Figura 5.12**).

Figura 5.11 - Espectros XPS da MPGO após modificação térmica a 630 °C.

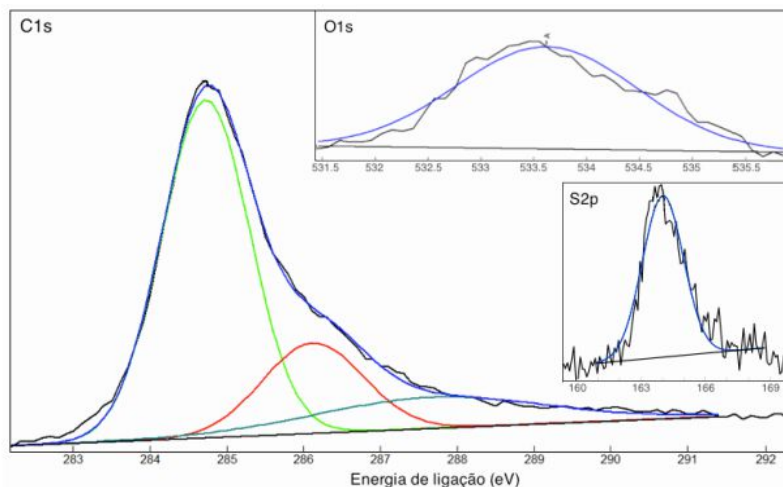
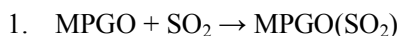
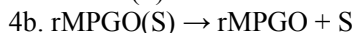
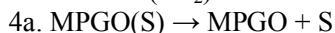
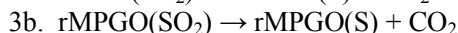
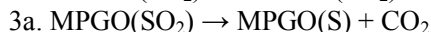
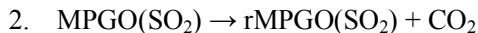


Tabela 5.7 - Energias de ligação e composição do XPS do óxido de grafeno modificado MPGO(S) obtido a 630 °C.^a

Amostra	MPGO		MPGO(S) ^c		Calc ^d
Elemento	eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%	at%
S2p não-oxi	----	----	164,0 (100,0)	2,03	2,03
C1s	284,5 (47,9)	28,98	284,5 (64,3)	57,28	
	285,8 (22,1)	13,37	286,1 (19,7)	17,58	
	287,8 (24,8)	15,00	287,8 (16,0)	14,23	
	291,6 (5,2)	3,15	----	----	
	Total	60,50		89,08	
O1s	531,3 (20,6)	8,14	533,6 (100,0)	8,89	
Total	533,6 (79,4)	31,36	----	----	
		39,50		8,89	
C/O	1,53		10,02		

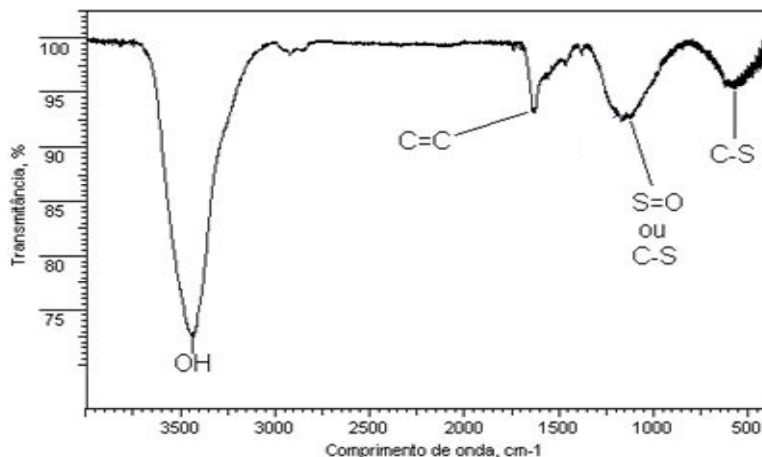
^a Espectro calibrado tendo com referência o C1s (284.5 eV). ^b Em parênteses peso dos componentes. ^c Reação a 630 °C; Fluxo total de SO₂ 100 mL min⁻¹ (95%). ^d Das reações 1-4.





r representa a redução do óxido de grafeno

Figura 5.12 - Espectro FTIR do MPGO(S).



As funcionalidades encontradas na amostra após a reação de modificação com SO_2 , são semelhantes às encontradas para a amostra $\text{G}_{0,5}(\text{S})$ referida na seção anterior (**Figura 5.10**). Funcionalidades como $\text{S}=\text{O}$ ($1,167\text{-}1,050\text{ cm}^{-1}$), já foram identificadas em outros trabalhos, do qual as amostras sofreram tratamento com SO_2 (FATYEYEVA; PONCIN, 2011;). Frequências de alongamento S-S foram encontradas em uma região mais baixa de absorção ($510\text{-}450\text{ cm}^{-1}$), em estudos vibracionais incluindo moléculas R-S-S-R ($\text{R}=\text{CH}_3$ e C_2H_5) e derivados sulfano ($\text{R}(\text{S})_n\text{-H}$; $n=2\text{-}4$) (LIN-VIEN et al., 1991).

5.5. ESTUDO DA REATIVIDADE DOS INTERMEDIÁRIOS DE REDUÇÃO DE SO_2

O estudo da redução de SO_2 em diferentes carbonos, bem como, o estudo da reatividade dos intermediários desta reação com diferentes fragmentos orgânicos tem sido bastante explorado pelo grupo de pesquisa de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais do

Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (HUMERES; PERUCH; MOREIRA, 2002; HUMERES et al., 2003; HUMERES; MOREIRA ; PERUCH, 2004; HUMERES et al., 2005; PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005; HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

A reatividade dos carbonos com SO_2 aumenta com a oxidação da matriz (HUMERES; MOREIRA; PERUCH, 2002) e a funcionalização de folhas de grafeno com grupos contendo enxofre ocorre principalmente nas bordas da matriz (DENIS, 2009). Portanto, um aumento da área superficial específica e a oxidação, deverão produzir um aumento significativo na reatividade das espécies de carbono, tal como grafite e óxido de grafeno, que poderia afetar a sua seletividade no que diz respeito a diferentes reagentes.

As reações de funcionalização através da tiólise e aminólise dos intermediários inseridos nas matrizes de carbono após a modificação da superfície com SO_2 apresentaram pequenas diferenças nos mecanismos propostos (HUMERES et al., 2008a). No entanto, em todos os casos a reação de tiólise ocorreu por meio do intermediário oxidado, enquanto que a reação de aminólise seguiu via o produto primário epissulfeto.

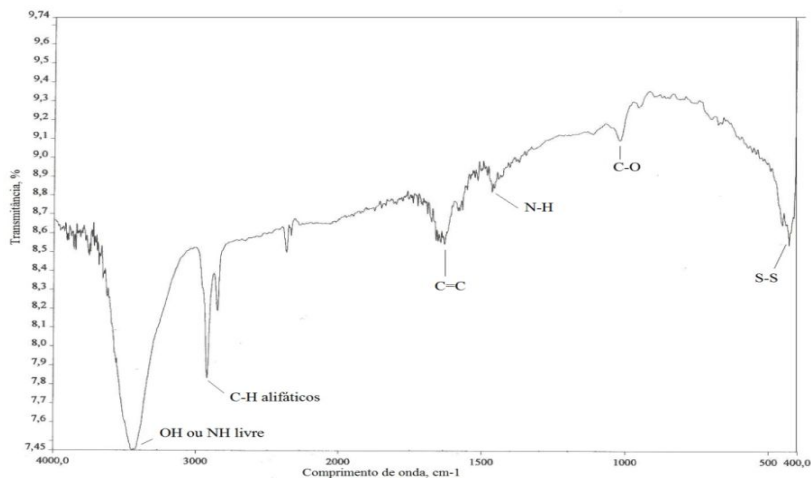
As amostras de $\text{G}_{0,5}$, $\text{GO}_{0,5}$ e MPGO modificados, contendo intermediários oxidados e não oxidados em diferentes proporções tiveram sua reatividade avaliada com respeito à tiólise, aminólise e reação com haletos de alquila. A modificação na composição superficial das amostras após as reações foi determinada a partir dos espectros XPS e avaliada por meio do método do inventário de átomos (seção 2.5.1.1) assumindo reações já descritas na literatura envolvendo grupos dioxatolano, sultina e epissulfeto (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b).

5.5.1. Funcionalização do $\text{G}_{0,5}(\text{S})$ e $\text{GO}_{0,5}(\text{S})$

5.5.1.1. Aminólise do $\text{G}_{0,5}(\text{S})$

A caracterização da estrutura química da amostra de $\text{G}_{0,5}(\text{S})$ após a reação com dodecilamina foi realizada por FTIR e o espectro obtido é apresentado na **Figura 5.13**.

Figura 5.13 - Espectro FTIR obtido para a amostra de $G_{0,5}(S)$ após reação de aminólise.



A **Figura 5.13** mostra a presença de grupamentos OH livres (a partir de produtos de hidrólise, os resíduos de álcool e de água absorvida) (IVANOVA; GERGANOVA; DIMITRIEV, 2006; OLIVER; BLOHOWIAK; DAUSKARDT, 2010) e/ou grupos N-H de aminas primárias e secundárias que também absorvem neste intervalo de 3700-3100 cm^{-1} (GIRESH; JENA; ALLAUDDIN, 2010; PAUSSA et al., 2010). As bandas localizadas a 2931 e 2870 cm^{-1} são associadas a vibrações de estiramento C-H alifáticos (BREZINSKI, 1991; OLIVER; BLOHOWIAK; DAUSKARDT, 2010) e também para vibrações N-H (VREUGDENHIL; BALBYSHEV, 2001). Uma terceira banda, observada em aproximadamente 1620 cm^{-1} corresponde a vibração do modo de deformação de grupos N-H (VREUGDENHIL; BALBYSHEV, 2001; PAUSSA et al., 2010). A banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} refere-se a ligação $(\text{CH}_2)_n$ (SILVERSTEIN, 1991). Bandas na região de absorção de 1050-1200 cm^{-1} são atribuídas a grupamentos C-O (SILVERSTEIN, 1991; NAKAMOTO, 1963) e a presença de uma banda próxima a 430 cm^{-1} é associada ao alongamento S-S (KHARASH, 1961; SILVERSTEIN, 1991).

Os resultados da análise XPS da amostra da grafite modificada após reação de aminólise são mostrados nas **Figuras 5.14** e na **Tabela 5.8**. No qual a **Tabela 5.8** mostra as concentrações dos diferentes elementos calculadas dos espectros XPS após a reação de aminólise, calculados em átomos %.

Tabela 5.8 - Energias de ligação e composição do espectro XPS da grafite modificada G_{0,5}(S) obtida a 630 °C, após reação com dodecilamina.^a

Amostra	G _{0,5} (S)		Após reação ^c		Calc ^d
Elemento	eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%	at%
S2p não-oxi	164,1 (78,9)	0,58	163,2 (67,5)	0,50	0,44
oxi	168,8 (21,1)	0,16	168,2 (32,5)	0,20	0,17
Total		0,74		0,70	0,61
C1s	284,5 (85,8)	83,35	284,5 (100,0)	87,26	
	285,8 (14,2)	13,79	----	----	
Total		97,14		87,26	87,67
O1s	532,3 (78,3)	1,66	532,3 (100,0)	8,86	
	534,6 (21,7)	0,46	----	----	
Total		2,12		8,86	8,86
N1s			399,0 (100,0)	3,29	2,86

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284,5 eV). ^b Em parênteses peso dos componentes. ^c Submetida a refluxo de 48 horas em DMSO seco com dodecilamina. ^d A partir da sequência de reações seguintes.

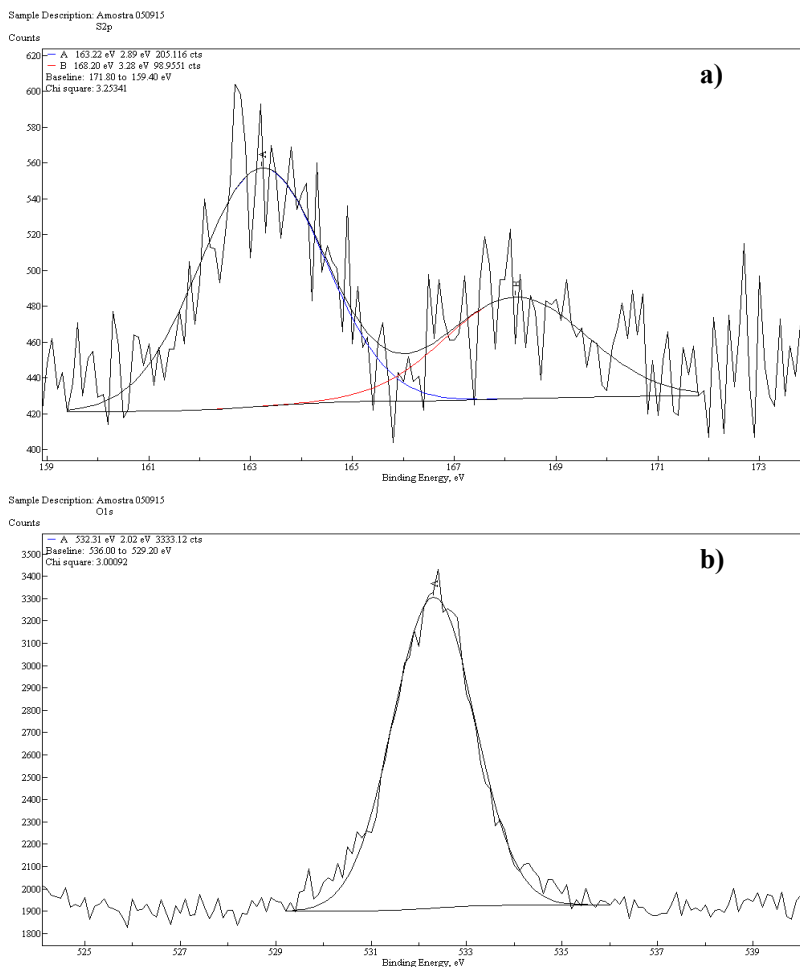
1. $C(S_{\text{non-oxi}}) + C_{12}NH_2 \rightarrow C_{12}NH-C(S)-H$
2. $C(S_{\text{non-oxi}}) \rightarrow S + C(CO_2)$
3. $C(S_{\text{oxi}}) \xrightarrow{2} SO_2$
4. $C(CO_2) \rightarrow C + CO_2$

Na região S2p (**Figura 5.14a**) nota-se um pico em 163,2 eV, devido à presença de enxofre não-oxidado e um pico a 168,2 eV referente ao enxofre oxidado (CHASTAIN; JILL, 1992).

O espectro XPS na região O1s (**Figura 5.14b**), mostrou que após a reação com a amina o pico em 534,6 eV desapareceu, apenas um pico na região de 532,3 eV (100%) foi detectado. Portanto na amostra da grafite modificada que reagiu com dodecilamina, apenas encontramos energias de ligação correspondente a ligações de grupos sulfóxidos (CHASTAIN; JILL, 1992).

A reação de aminólise da grafite modificado com SO₂ mostrou incorporação de nitrogênio na matriz (**Tabela 5.8**) com uma diminuição da razão de enxofre não-oxidado:enxofre oxidado de 3,74 para 2,08.

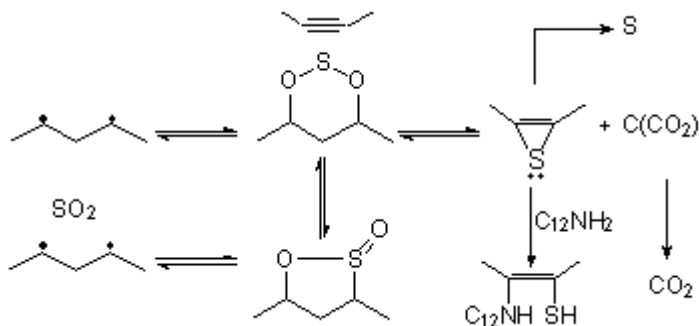
Figura 5.14 - Espectros XPS do G_{0,5}(S) após reação com dodecilamina. a) na região S2p; b) na região O1s. Condições de reação com SO₂ da grafite prístina: temperatura de reação, 630 °C; SO₂ (20% He); fluxo total, 80 mL min⁻¹.



Os valores calculados do espectro XPS usando a técnica de inventário átomos foram obtidos a partir da sequência de reações apresentadas na **Tabela 5.8 (reações de 1 a 4)**. O mecanismo de reação sugerido (**Esquema 5.1**) envolve um ataque nucleofílico da amina no anel do epissulfeto. A quebra do anel de tiiranos por aminas é bem fundamentada na literatura (TURK et al., 1964). Também sugere que

ocorre juntamente com a eliminação de enxofre, que é a primeira etapa do mecanismo de transporte externo de enxofre (HUMERES et al., 2003; HUMERES et al., 2005).

Esquema 5.1 - Mecanismo da aminólise do $G_{0,5}(S)$ com dodecilamina ($C_{12}NH_2$).



A transferência de enxofre do dioxatiolano formando o epissulfeto deve gerar um intermediário oxidado (uma espécie peróxido ou dicarbonila) que irá formar CO_2 em uma etapa subsequente. Na **Tabela 5.8, reação 4** e **Esquema 5.1**, este intermediário foi denominado como $C(CO_2)$. A **reação 3** na **Tabela 5.8** representa uma reação reversa, onde o SO_2 é liberado a partir dos intermediários oxidados. Este mecanismo é o mesmo que o postulado para a aminólise de carbono ativado, exceto para a etapa de transporte de enxofre e a reação reversa, (HUMERES et al., 2008a).

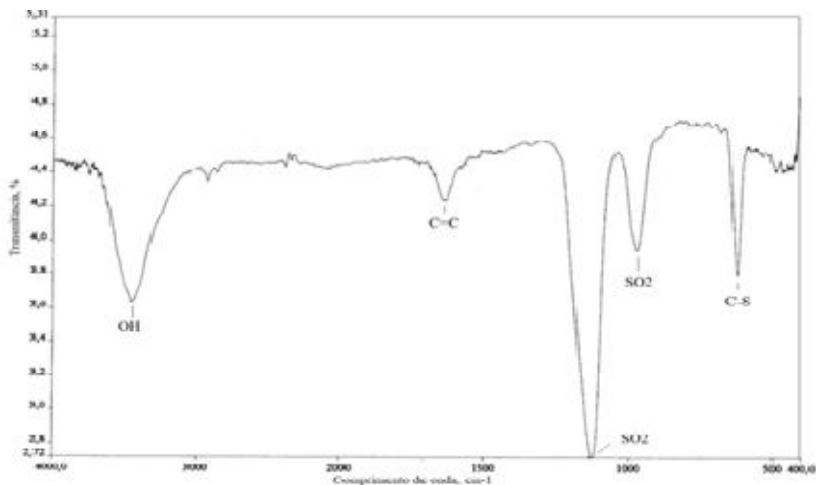
5.5.1.2. Tiólise do $G_{0,5}(S)$ e $GO_{0,5}(S)$

A **Figura 5.15** apresenta o espectro de absorção FTIR do $G_{0,5}(S)$ após tratamento com dodecanotiolato de sódio.

As funcionalidades presentes na amostra após a funcionalização são visualizadas no espectro FTIR (**Figura 5.15**). A presença de grupos hidroxilas (OH) é responsável pelo aparecimento da banda a 3400 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 1991). A absorção em 1640 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $C=C$ de alcenos conjugados (HONTORIA et al., 1995). O pico múltiplo próximo a 1025 cm^{-1} refere-se ao grupamento SO_2 . Já o grupo sulfona $S=O$, tem o número de onda próximo de 1150 cm^{-1} , mas o pico aparece em 980 cm^{-1} devido a posição orto ou meta no

anel benzeno (AHMED et al., 2011). As atribuições para o estiramento C-S de epissulfeto e/ou sultina, ocorrem no intervalo de 600-700 cm^{-1} (KHARASH, 1961).

Figura 5.15 - Espectro FTIR para o $G_{0,5}(S)$ após reação do dodecanotiolato de sódio.



Os espectros XPS dos $G_{0,5}(S)$ e $GO_{0,5}(S)$ antes e após a reação com dodecanotiolato de sódio são comparados na **Tabela 5.9**. As reações que foram consideradas para o cálculo da composição do elemento (HUMERES et al., 2008a; HUMERES et al., 2008b) pelo método do inventário de átomos são apresentadas na parte inferior da Tabela (**reações 1 a 5**) e estão detalhadas no **Esquema 5.2**.

Tabela 5.9 - Energias de ligação e composição do espectro XPS para o G_{0,5}(S) e GO_{0,5}(S) antes e após a reação com dodecanotiolato de sódio.^a

Amostra	G _{0,5} (S)		Após Tiólise ^c		Calc. ^d	GO _{0,5} (S)		Após Tiólise ^c		Calc. ^e
Elemento	eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%	at%	eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%	at%
S2p não-oxi	164,1 (78,9)	0,58	164,6 (29,8)	1,66	1,66	161,8 (73,6)	1,46	163,9 (47,3)	1,76	1,76
oxi	168,8 (21,1)	0,16	171,7 (70,2)	3,91	3,83	166,3 (26,4)	0,53	168,2 (52,8)	1,96	2,94
Total		0,74		5,57	5,49		1,99		3,72	4,70
C1s	284,5 (85,8)	83,35	284,5 (53,0)	45,31	45,31	284,5 (89,2)	85,23	284,5 (77,8)	67,48	
	285,8 (14,2)	13,79	286,6 (47,0)	40,22	40,22	286,0 (10,8)	10,35	285,8 (22,2)	19,21	
Total		97,14		85,53	85,53		95,58		86,69	87,43
O1s	532,3 (78,3)	1,66	535,6 (65,4)	5,99	5,88	532,7 (84,8)	2,06	532,6 (100,0)	9,59	
	534,6 (21,7)	0,46	533,7 (34,6)	2,91	3,10	535,3 (15,2)	0,37	----	----	
Total		2,12		8,89	8,98		2,43		9,59	7,87
Total		100,00		100,00	100,00		100,00		100,00	100

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284,5 eV). ^b Em parênteses, componente em peso. ^c Submetida a refluxo de 48 horas em DMSO seco com dodecanotiolato de sódio. ^d A partir da sequência de reações seguintes (reação 1-5). ^e A partir da sequência de reações seguintes (reação 1-4).

Reações:

- $C(SO_2) + C_{12}SNa \rightarrow (C_{12}S)C(SO_2)$ ref S_{non-oxi}
- $(C_{12}S)C(SO_2) \rightarrow (C_{12}S)C + SO_2$ ref C
- $C() + SO_2 \rightarrow C(SO_2)$ ref S_{oxi}
- $C(SO_2) + C_{12}SNa \rightarrow (C_{12}S)C(SO_2)$ ref S_{non-oxi}
- $(C_{12}S)C(SO_2) \rightarrow (C_{12}S)C + SO_2$ ref C

O resultado obtido pela análise LECO para a amostra de $G_{0,5}(S)$ após a reação com dodecanotiolato de sódio foi de 2,21% S. A diferença de valores da concentração de S medida no LECO e por XPS (5,57 %, **Tabela 5.9**) para a amostra do $G_{0,5}(S)$ após tratamento com dodecanotiolato é devido ao fato do XPS quantificar a porcentagem atômica (at%) na superfície, fornecendo informações a respeito das quantidades relativas de grupos presentes na superfície. As razões para essa diferença são variadas, como por exemplo, a 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.

Quando a grafite foi modificada após a reação com SO_2 a 630 °C, o espectro XPS na região de S2p mostrou um teor total de enxofre de 0,74% (**Tabela 5.10**). Possivelmente, o tempo de reação com o SO_2 não foi suficiente para atingir o estado de equilíbrio de inserção dos intermediários. Após a tiólise, o espectro mostrou o esperado aumento de teor de enxofre, como observado com o carvão ativado (HUMERES et al., 2008a).

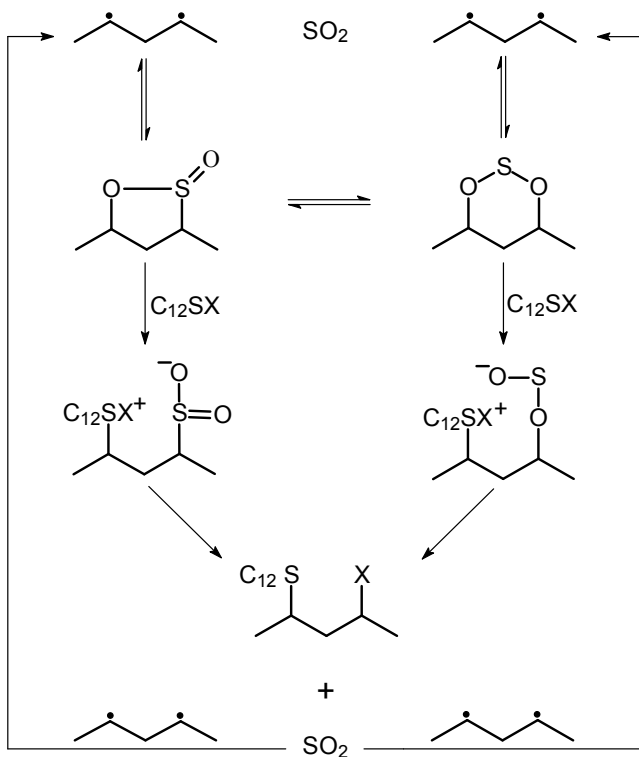
De acordo com estes resultados, somente os intermediários oxidados estão envolvidos na reação de tiólise (**Esquema 5.2**). O ataque nucleófilo do tiolato sobre o O-carbono resulta em um sulfinato, que perde SO_2 . Há uma re-inserção de SO_2 sobre a matriz, repetindo o ciclo de reação. Reações térmicas de tieno sultina 2,5-disubstituídas suportam esse mecanismo. As sultinas permitem a quebra da ligação C-O para formar um biradical sulfinil de alquila seguido por extrusão SO_2 (LIU et al., 2002).

Exceto para a reação de re-inserção de SO_2 , o mecanismo da tiólise também é semelhante ao postulado para carbono ativado (HUMERES et al., 2008a).

O espectro XPS da $GO_{0,5}(S)$ mostrou um total do teor de enxofre igual a 1,99% (intermediários oxidados e epissulfeto), mais do que duas vezes o valor observado para $G_{0,5}$, devido ao aumento de reatividade com o SO_2 após oxidação (**Tabela 5.9**). A única diferença com a sequência de reações utilizadas para $G_{0,5}$ para calcular o espectro é que uma nova extrusão de SO_2 não é necessária para $GO_{0,5}$, a reação procede de 1 a 4 na **Tabela 5.9**. Portanto, ambos os substratos reagiram pelo mesmo mecanismo de tiólise (**Esquema 5.2**). Os espectros calculados estão em excelente concordância com os valores experimentais.

Notamos na **Tabela 5.10** que a reação de tiólise aumentou o conteúdo de enxofre oxidado tanto no $\text{GO}_{0,5}(\text{S})$, como no $\text{G}_{0,5}(\text{S})$. Uma vez que a inserção dos intermediários ocorre na fronteira das plaquetas à elevada reatividade das nanopartículas pode ser devido ao aumento da superfície específica.

Esquema 5.2 - Reações dos intermediários oxidados em $\text{G}_{0,5}(\text{S})$ e $\text{GO}_{0,5}(\text{S})$ com dodecanotiolato de sódio (C_{12}SX , $\text{X} = \text{Na}, \text{H}$).



5.5.2. Funcionalização do óxido de grafeno modificado

Quando o óxido de grafeno foi submetido a reação térmica com SO_2 a $630\text{ }^\circ\text{C}$, apenas o intermediário não-oxidado (epissulfeto) permaneceu inserido (**Tabela 5.10**).

A **Tabela 5.10** mostra os resultados obtidos para as diferentes funcionalizações no óxido de grafeno modificado.

Tabela 5.10 - Energias de ligação e composição do espectro XPS do MPGO(S) após tiólise, aminólise e reação com haleto de alquila.^a

Amostra	MPGO(S) ^c		Após Tiólise ^d		Calc ^e	Após Aminólise ^f		Calc ^h	Após Haleto de alquila ⁱ		Calc ^j
Elemento	eV (%) ^b	at%	eV (%) ^b	at%	at%	eV (%) ^b	at%	at%	eV (%) ^b	at%	at%
S2p não-oxi	164,0 (100,0)	2,03	163,5 (58,3)	3,74	3,40	163,9(100,0)	3,49	3,24	164,4 (100,0)	4,13	3,57
oxi			165,0 (41,7)	2,68	3,03						
Total		2,03		6,42	6,43						
C1s	284,5 (64,3)	57,28	284,5 (47,2)	38,66		284,5 (70,8)	61,11		284,5(59,3)	48,52	
	285,5 (19,7)	17,58	285,1 (36,8)	36,83		285,6 (29,2)	25,22		285,3(29,8)	24,36	
	286,2 (16,0)	14,23	286,0 (19,0)	15,95					287,6(10,9)	8,91	
Total		89,08		81,87	81,87		86,32	86,58		81,79	80,81
O1s	534,0 (100,0)	8,89	532,3 (57,5)	6,73		532,7 (62,9)	6,41		533,2(100,0)	14,08	15,63
			535,3 (42,5)	4,98		536,8 (37,1)	3,78				
Total		8,89		11,71	11,70		10,19	10,19			
N1s							ND ^g				

^a Espectro calibrado tendo como referência o C1s (284,5 eV). ^b Em parênteses peso do componente. ^c Modificada com SO₂ a 630 °C por 1 hora. ^d Submetida a refluxo de 48 horas em DMSO seco com dodecanotiol. ^e Para as reações de 1 a 3. ^f Submetida a refluxo de 48 horas em DMSO seco com dodecilamina. ^g Não foi quantificada. ^h Para as reações 4 e 5, considerando o nitrogênio nos cálculos. ⁱ Submetida a refluxo de 48 horas em DMSO seco com bromohexadecano. ^j Para a reação 6.

Reação

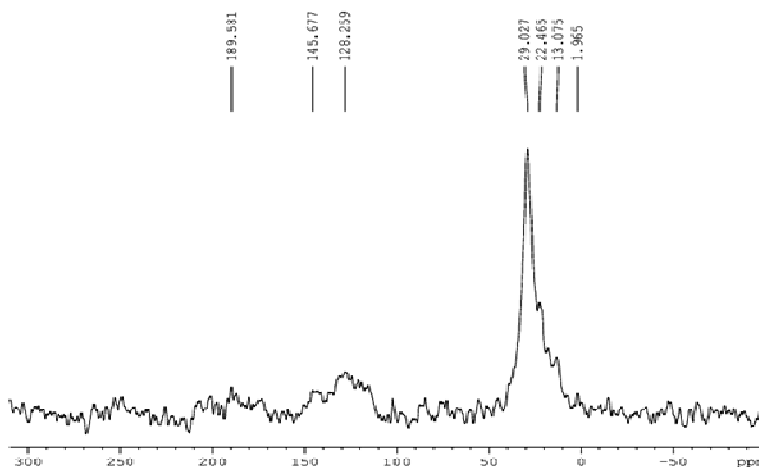
1. $\text{O}_2\text{C}(\text{S}) \rightarrow \text{C}(\text{SO}_2)$ isomerização interna
2. $\text{C}(\text{SO}_2) + \text{C}_{12}\text{SH} \rightarrow (\text{C}_{12}\text{SH}^+)\text{C}(\text{SO}_2)$
3. $(\text{C}_{12}\text{SH}^+)\text{C}(\text{SO}_2) \rightarrow (\text{C}_{12}\text{S})\text{CH} + \text{SO}_2$

Reação

4. $\text{O}_2\text{CC}(\text{S}) + \text{C}_{12}\text{NH}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{CCSHNHC}_{12}$
5. $\text{O}_2\text{CCSHNHC}_{12} \rightarrow \text{CSHNHC}_{12} + \text{CO}_2$
6. $\text{C}(\text{S}) + \text{C}_{16}\text{Br} \rightarrow \text{CS} + \text{C}_{16} + \text{Br}^-$

Depois da reação de tiólise, foram observados intermediários oxidados na superfície do material (**Tabela 5.10**). A existência do epissulfeto está associada à formação do intermediário peróxido $C(CO_2)$ e fornece o caminho para a interconversão do epissulfeto ao intermediário oxidado dioxatolano. A reversibilidade da reação suporta esta hipótese: o carbono sulfurado produziu SO_2 quando tratado com o CO_2 (HUMERES et al., 2003). O cálculo do espectro mostrado na **Tabela 5.10** foi obtido considerando esta isomerização interna (**reação 1**), e as **reações 2 e 3**, descrevem a inserção do tiol nos intermediários oxidados, seguida pela extrusão de SO_2 . O mecanismo é semelhante ao postulado no **Esquema 5.2**, sem a re-inserção do SO_2 . A inserção do dodecanotiol também foi baseada por resultados de espectroscopia RMN de ^{13}C : multipletto com pico principal em 29,0 ppm (**Figura 5.16**).

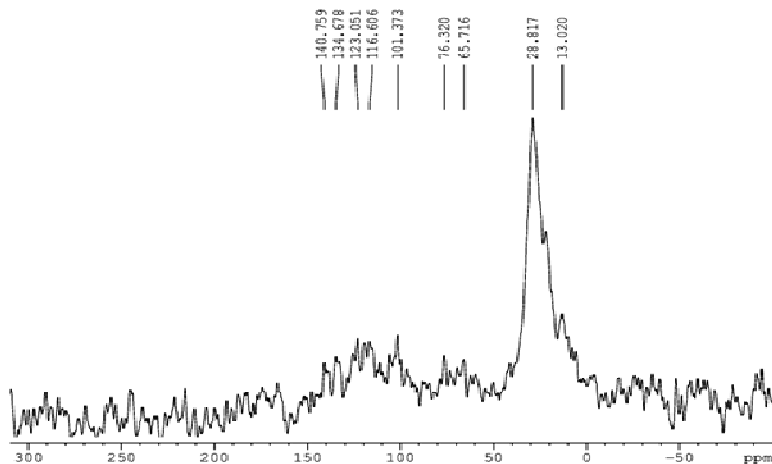
Figura 5.16 - Espectro ^{13}C RMN do MPO(S) após refluxo com dodecanotiol.



A reação de MPO modificado com SO_2 com dodecilamina resultou na inserção do fragmento orgânico por meio do intermediário não oxidado e as reações envolvidas nos cálculos (**Tabela 5.11**, **reações 4 e 5**) são também semelhantes às descritas no **Esquema 5.1**, com exceção da perda de enxofre. Apesar da análise de XPS não ter quantificado o nitrogênio, provavelmente devido a uma quantidade muito pequena inserida, o pico alquila em 28,8 ppm observado no espectro RMN de ^{13}C (**Figura 5.17**) confirmou que a dodecilamina foi inserida na matriz. O intermediário não oxidado reagiu com a amina,

formando o produto de inserção. Há também a formação de CO_2 a partir do $\text{C}(\text{CO}_2)$. O mecanismo é muito similar ao descrito para a aminólise da grafite $\text{G}_{0.5}(\text{S})$.

Figura 5.17 - Espectro ^{13}C RMN do MPGO(S) após refluxo com dodecilamina.



A **Figura 5.18** apresenta o espectro FTIR no qual as principais funcionalidades presentes na amostra após o tratamento com a dodecilamina são reveladas.

A presença de grupamentos OH livres e/ou estiramento N-H de amins primárias é confirmada com aparecimento de uma banda intensa em 3400 cm^{-1} . O dobramento N-H da amina apresenta número de onda entre 1640 e 1550 cm^{-1} . A ligação C-N da amina é associada a banda em aproximadamente 1200 cm^{-1} e a absorção próxima a 600 cm^{-1} é associada ao estiramento C-S do epissulfeto e/ou sultina, que ocorre no intervalo de $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (KHARASH, 1961; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991; HONTORIA et al., 1995; PAIVA, 2010).

Após a reação com bromohexadecano, o espectro XPS do óxido de grafeno modificado (**Tabela 5.10**) não mostrou incorporação de bromo a $69,1\text{ eV}$. Contudo, o pico alquila em $38,5\text{ ppm}$ presente no espectro de RMN de ^{13}C depois da reação mostrou a inserção do fragmento alquila (**Figura 5.19**).

Figura 5.18 - Espectro FTIR da amostra MPGO(S) após tratamento com dodecilamina.

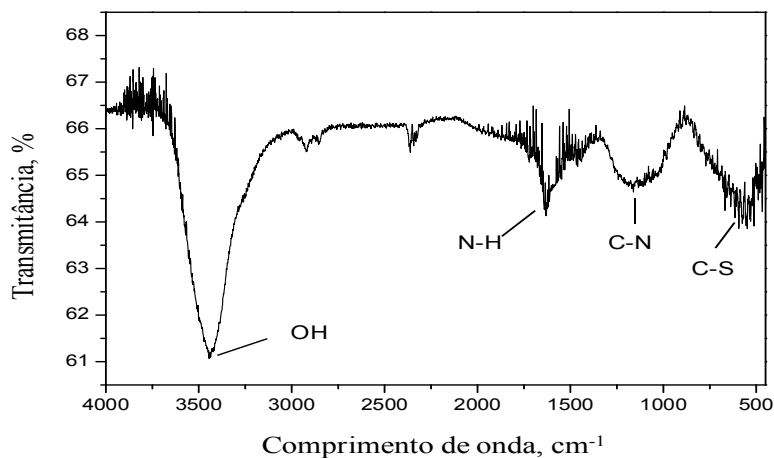
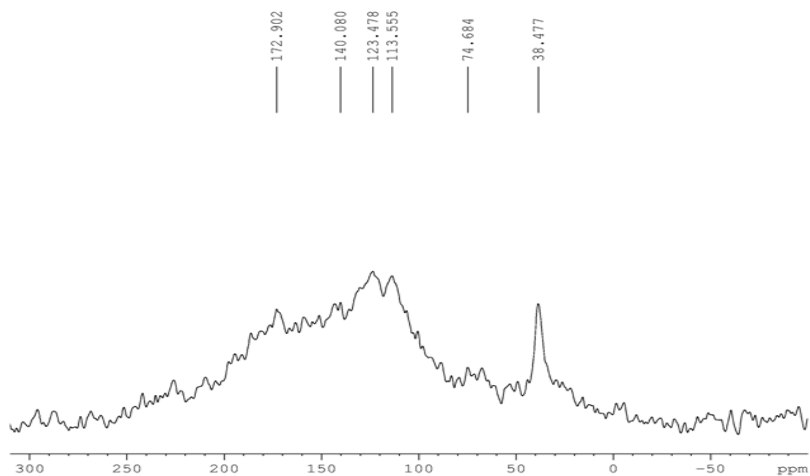


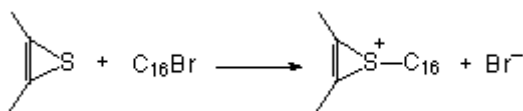
Figura 5.19 - Espectro ^{13}C de RMN do MPGO(S) após refluxo com bromohexadecano



O melhor ajuste para a quantificação dos componentes do espectro XPS foi obtido considerando a **reação 6** **Tabela 5.10**, mostrada abaixo da **Tabela 5.11**. De acordo com o mecanismo proposto, um

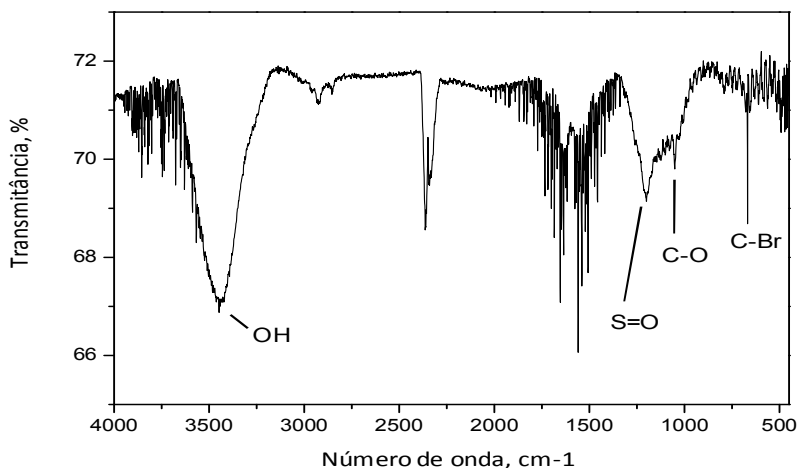
ataque nucleofílico SN_2 do enxofre do intermediário epissulfeto no haleto de alquila produziu um sulfeto de alquila, liberando o íon brometo (**Esquema 5.3**). Epissulfetos podem atuar como eficazes nucleófilos para o deslocamento do haleto no haleto de alquila (BANKS; WHITE, 2001).

Esquema 5.3 - Mecanismo da reação de modificação do óxido de grafeno com bromohexadecano ($C_{16}Br$).



Somente as funcionalidades de interesse foram destacadas no espectro FTIR da amostra MPGO(S) após funcionalização com o haleto de alquila (**Figura 5.20**).

Figura 5.20 - Espectro FTIR para a amostra MPGO(S) após tratamento com bromohexadecano.



A **Figura 5.20** indica a presença de uma banda próxima a 3400 cm^{-1} , referente à ligação O-H. Observa-se também uma banda localizada a 1240 cm^{-1} que corresponde à existência de ligação S=O que pode ser do éster sulfinílico formado na reação. A presença de uma banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} é característica da ligação C-O de ésteres.

Bandas de absorção em 650 cm^{-1} , normalmente são atribuídas ao estiramento C-Br (do sulfeto de alquila e/ou éster sulfinílico ou dibrometo), que ocorre no intervalo de $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (KHARASH, 1961; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991; HONTORIA et al., 1995; PAIVA, 2010).

A diferente reatividade dos intermediários da redução de SO_2 em carbonos é consistente com a presença do dioxatolano, sultina e epissulfeto na superfície de um número das matrizes de carbono modificados com diferentes níveis de cristalinidade e de oxidação.

Como foi apresentado anteriormente, quando o óxido de grafeno foi submetido a uma reação térmica com SO_2 a 630°C , somente o intermediário não-oxidado (epissulfeto) permaneceu inserido. Conseguimos recentemente inserir seletivamente apenas os intermediários oxidados em óxido de grafeno usando plasma frio sob atmosfera de SO_2 (HUMERES et al., 2014b). Além disso, a sequência de reação térmica seguida por tratamento com plasma resultou na inserção de ambos os intermediários. Uma vez que os intermediários oxidados e não-oxidados têm diferentes reatividades em relação a tiólise e aminólise, reações sequenciais podem ser realizadas sobre a superfície do grafeno e vários tipos de porções orgânicas podem ser adicionadas à superfície.

6. CONCLUSÕES

Os objetivos propostos para este capítulo foram obtidos com êxito, fornecendo contribuições significativas para a área de físico-química interfacial, desde a modificação da matriz com espécies sulfuradas até a funcionalização com fragmentos orgânicos.

A modificação de óxido de grafeno com SO_2 ocorreu com a redução de SO_2 , resultando na inserção de um teor de enxofre na matriz, na forma de intermediário não-oxidado revelado pelo espectro XPS com pico em 164,0 eV na região S2p.

Matrizes de grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno modificadas com SO_2 , puderam ser funcionalizadas com grupos orgânicos por tiólise, aminólise e reação com haletos de alquila.

Os intermediários oxidados e não oxidados apresentaram a mesma seletividade para aminólise e tiólise, apesar de suas diferenças estruturais.

A tiólise e aminólise da grafite e óxido de grafeno ocorreram essencialmente pelos mesmos mecanismos, que são também semelhantes aos postulados para carvão ativado modificado.

O óxido de grafeno modificado com SO_2 a 630 °C neste trabalho foi posteriormente utilizado em outra pesquisa, modificado por plasma frio e submetido a funcionalização seletiva com diferentes espécies sulfuradas.

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos:

Reactivity of the Thermally Stable Intermediates of the Reduction of SO_2 on Carbons and Mechanisms of Insertion of Organic Moieties in the Carbon Matrix. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 581-589, 2008.

The use of XPS spectra for the study of reaction mechanisms: the atom inventory method. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 21, p. 1035-1042, 2008.

Reactivity of the intermediates of the reduction of SO_2 . Functionalization of graphite, graphite oxide and graphene oxide. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 27, p. 344–351, 2014.

Selective insertion of sulfur dioxide reduction intermediates on graphene oxide. *Langmuir*, v. 30, p. 4301–4309, 2014.

CAPÍTULO 2. MECANISMO DA OZONIZAÇÃO DA GRAFITE

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. OZÔNIO

O ozônio (O_3), descoberto por Schöbein em 1840, é uma forma alotrópica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor irritante bem característico (RIDEAL, 1920; SHÖNBEIN, 1840; HUNT, 1848). A origem do nome deriva da palavra grega ozein, que significava cheiro.

A reatividade do O_3 é devida à estrutura da molécula que consiste em três átomos de oxigênio, formando um triângulo equilátero com um ângulo de $116^\circ 49''$ (TRAMBARULO, 1953). A molécula de ozônio representa um híbrido de ressonância formado por quatro possíveis estruturas mostradas na **Figura 1.1**.

Figura 1.1 - Formas de ressonância da molécula do O_3



O comprimento da ligação entre os átomos de oxigênio na molécula de ozônio foi determinado experimentalmente sendo da ordem de $1,278 \text{ \AA}$, que é um valor intermediário entre o comprimento de uma ligação dupla de oxigênio ($1,21 \text{ \AA}$) e de uma ligação simples O-H na molécula de H_2O_2 ($1,47 \text{ \AA}$). De acordo com a literatura (TRAMBARULO, 1953), os comprimentos calculados mostram uma probabilidade de 50% da ligação entre os átomos de oxigênio ser uma ligação dupla. Portanto, as estruturas de ressonância I e II na **Figura 1.1** representam basicamente a estrutura eletrônica de ozônio. No entanto, as formas de ressonância III e IV também contribuem até certo ponto, pois o ângulo é inferior a 120° devido à atração dos átomos de oxigênio adjacentes carregados positiva e negativamente (BELTRÁN, 1955).

As formas de ressonância do ozônio conferem algum tipo de polaridade que são responsáveis parcialmente pelas propriedades

diferentes da molécula como solubilidade, tipo de reatividade, entre outras. O ozônio apresenta uma polaridade fraca (0,53 D), provavelmente devido à eletronegatividade dos átomos de oxigênio e pares de elétrons não compartilhados de alguns dos orbitais que contribuem para o momento dipolar total ser em direções opostas. A alta reatividade do ozônio, pode ser atribuída à configuração eletrônica da molécula. Assim, a ausência de elétrons de um dos átomos do oxigênio terminal, de algumas das estruturas de ressonância, confirma o caráter eletrofílico do ozônio. Por outro lado, o excesso de carga negativa presente em qualquer outro átomo de oxigênio confere um caráter nucleofílico. Estas propriedades fazem do ozônio um composto extremamente reativo (BELTRÁN, 1995).

Sua decomposição não resulta em espécies nocivas já que o mesmo é espontaneamente convertido em oxigênio. Em condições ambientais o ozônio é um gás instável possuidor de um grande poder de oxidação, sendo gerado na estratosfera durante a absorção de radiação ultravioleta pelo oxigênio pressente. A sua instabilidade requer que ele seja produzido no seu local de aplicação reduzindo assim gastos e perigos relacionados com seu transporte e estocagem. Apresenta o segundo potencial de oxidação mais alto dentre os elementos químicos, somente superado pela molécula do Flúor (F_2). É parcialmente solúvel na água e facilmente detectável em concentrações muito baixas, na faixa de 0,01 a $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (STICKSEL; ENGDAHL, 1978). Encontra aplicações em diferentes processos como é o caso do tratamento da água, da combustão de compostos orgânicos resistentes, na limpeza de efluentes e branqueamento da polpa da madeira (ARMOR, 1999; TRASATTI, 1995; TATAPUDI; FENTON, 1994).

Dos oxidantes seletivos, o O_3 é talvez, o mais amplamente utilizado para a clivagem oxidativa de ligações duplas carbono-carbono (ODINOKOV; TOLSTIKOV, 1981), também chamada de ozonólise.

A ozonólise é utilizada com frequência para a determinação da estrutura de moléculas orgânicas que contenham várias ligações duplas carbono-carbono, mas relativamente pouco se sabe sobre os sítios preferenciais de ataque do ozônio em moléculas orgânicas. Acredita-se que ambos os fatores eletrônicos e estéricos relacionados com os substituintes nos átomos de carbono que formam a dupla ligação são susceptíveis de influenciar o curso da reação.

Nas últimas décadas observou-se um aumento notável no número de publicações relacionadas ao estudo das relações entre ozônio e numerosos compostos orgânicos e inorgânicos (IKEHATA; NAGHASHKAR; EL-DIN, 2006; LEI et al., 2007; LI et al., 2010;

MOUSSAVI; KHAVANIN; ALIZADEH, 2009; QU; ZHENG; ZHANG, 2007; TABRIZI; GLASSER; HILDEBRANDT, 2011; WANG et al., 2009; ZHANG; MA, 2008).

Como é altamente reativo, o ozônio pode interagir muito rapidamente com compostos orgânicos solúveis e oxidá-los a moléculas menores ou menos tóxicas. Assim, os processos de ozonólise podem ser melhores controlados para gerar subprodutos menos tóxicos pelo consumo de ozônio (MATHESWARAN; MOON, 2009).

Um exemplo do mecanismo geral para as várias moléculas triatômicas importantes do tipo $Y = X = Y$ em que $Y = S, O$ e $X = S, O, N$, pode ser a redução de SO_2 em carbonos. Sendo este mecanismo estendido para o CO_2 e CS_2 .

A série de valência isoeletrônica O_3, S_3, SO_2, OS_2 mostra uma diminuição do caráter birradical com o aumento da força da ligação π formada, devido a doação de elétron do átomo central para os átomos da extremidade (GLEZAKOU et al., 2011):

O termo de valência isoeletrônica é utilizado quando estas entidades moleculares têm o mesmo número de elétrons de valência ou um mesma configuração eletrônica, mas pode ter um número diferente de átomos ou uma ligação diferente (ABDALLA et al., 2015).

A reação da molécula de ozônio com as formas alotrópicas de carbono é chamada de ozonização. A ozonização da grafite e nanotubos é descrita na literatura, mas o mecanismo ainda não foi estudado detalhadamente. A redução de óxidos de nitrogênio (ZELIKMAN et al., 1983; PIETRZAK; BANDOSZ, 2008) é uma reação importante a ser considerada para esse tipo de estudo, além de apresentar resultados semelhantes aos encontrados para a redução de SO_2 (HUMERES; MOREIRA; CASTRO, 1994).

1.2. PLASMA

O plasma é conhecido como o quarto estado da matéria e é descrito como um gás ionizado constituído por elétrons, íons, radicais e moléculas excitadas em neutralidade elétrica (BOULOS, 1991). Estima-se que 99 % da matéria que constitui o universo encontra-se em estado de plasma (TENDERO, 2006).

A principal diferença entre um gás e o plasma é o fato do plasma ser condutor de eletricidade devido à presença de cargas elétricas livres entre seus constituintes. As cargas elétricas livres (elétrons e íons) fazem o plasma ser eletricamente condutor (às vezes ainda mais que

cobre e ouro) e responder fortemente a campos eletromagnéticos (FRIDMAN, 2008).

O gás ionizado é geralmente chamado de plasma quando se encontra eletricamente neutro (i.e., a densidade eletrônica é balanceada por íons positivos) e contém um número significativo de partículas eletricamente carregadas, suficiente para afetar suas propriedades elétricas e comportamento (BOULOS, 1991).

1.2.1. Classificação do plasma

O plasma é classificado conforme suas características físico-químicas em plasma de baixa temperatura (entre 3.000 e 70.000 K) e plasma de alta temperatura (acima de 70.000 K).

O plasma de baixa temperatura é subdividido em plasma térmico (em equilíbrio termodinâmico local) e plasma frio (em não equilíbrio termodinâmico local) sendo que a distinção entre esses dois tipos de plasma é feita por meio do entendimento do conceito de equilíbrio termodinâmico local (ETL).

Para o plasma onde a ionização do gás é feita através de descargas elétricas, a energia proveniente do campo elétrico é acumulada primeiramente pelos elétrons, devido a sua maior mobilidade e posteriormente é transferida às espécies mais pesadas por meio de colisões. Entretanto, as colisões dos elétrons com as espécies mais pesadas, transferem apenas uma pequena parte da energia (pois os elétrons são bem mais leves), sendo, portanto a temperatura inicial do elétron superior a das espécies mais pesadas. As colisões subseqüentes podem equilibrar a temperatura dos elétrons e das outras espécies, a menos que o tempo ou a energia não forem suficientes para que o equilíbrio seja atingido ou há um mecanismo intensivo de refrigeração que previne o aquecimento do gás (STAACK, 2008).

Quando a temperatura dos elétrons e das espécies mais pesadas aproxima-se, verifica-se a ocorrência do equilíbrio termodinâmico local no plasma, que requer que as transições e as reações químicas sejam governadas por colisões e não por processos radioativos (STAACK, 2008). Plasmas que apresentam a condição de ETL são denominados plasma térmico (BOULOS, 1991). Para plasmas no qual se verifica a condição de ETL, a temperatura das espécies mais pesadas é próxima a temperatura dos elétrons, uma vez que as colisões elásticas transferem calor para as espécies de maior massa (parte da energia dos elétrons é consumida), enquanto as colisões inelásticas criam espécies reativas no plasma (TENDERO, 2006).

O plasma que não apresenta a condição de ETL é chamado plasma frio e nesse caso a temperatura do elétron é bem mais elevada que a temperatura das outras espécies constituintes (STAACK, 2008).

Geralmente o plasma frio é obtido em condições de baixa pressão (abaixo de 1 atm) e o térmico em condições de alta pressão (acima de 1 atm). Devido as colisões, a pressão aumenta e conseqüentemente aumenta a temperatura das espécies pesadas, sendo que isso ocorre para baixos campos elétricos. Para altos campos elétricos, o plasma pode estar fora do equilíbrio mesmo em pressões mais altas e nesse caso o plasma é considerado plasma frio.

Como exemplos de plasma de alta temperatura, citam-se reações de fusão que ocorrem no sol, estrelas, etc. Para o plasma térmico, arco elétrico e raios. Para o plasma frio, lâmpada fluorescente, descarga luminescente, aurora boreal (fenômeno natural) e descarga pulsada e descarga corona (produzidas em laboratório) (BOULOS, 1991).

Neste trabalho o plasma frio foi utilizado somente para a geração de ozônio.

1.2.1.1. Plasma Frio

O plasma frio pode ser definido como um gás consistindo de elétrons, átomos e moléculas altamente excitadas, íons, radicais, fótons e partículas neutras, no qual os elétrons têm muito mais energia do que as partículas gasosas neutras (FRIDMAN, 2008).

Apresentando características atrativas para sua utilização na área da química e a fins como, por exemplo, é uma técnica de tratamento eficiente, livre de solvente, de baixa temperatura (YAN et al., 2005; YOOK; KWAK, 2010; JONES et al., 2008), fácil controle, maior rendimento e os tempos de reação são muito mais baixos quando comparados com outros métodos (XU et al., 2007; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011; FELTEN, et al., 2005).

Por meio dessa técnica, é possível adicionar uma variedade de radicais atômicos e moleculares às estruturas (KHARE et al., 2004), já que o emprego de diferentes tipos de gases permite a fixação de diferentes grupos químicos na superfície, além da agressividade do tratamento ser considerada reduzida e, conseqüentemente, a degradação ocorre em menor extensão (XU et al., 2007; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011; FELTEN, et al., 2005; VALENTINI et al., 2008; KHARE et al., 2004; CHETTY et al., 2009).

A descarga corona com reator do tipo descarga de barreira dielétrica (DBD) é uma descarga que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos quando este é preenchido com gás, em pressão atmosférica, e pelo menos uma barreira dielétrica é inserida entre os eletrodos. A presença do dielétrico entre os eletrodos impede a formação de arcos e permite operar em altas tensões alternadas ou pulsadas. Essa descarga constitui um método seguro e econômico de gerar plasma frio à pressão atmosférica, pois combina o grande volume de plasma da descarga luminescente com a alta pressão de operação da descarga corona.

A principal característica da DBD é a transferência de energia na forma de micro-descargas entre seus eletrodos, distribuídas ao longo do volume inteiro do sistema (FRIDMAN, 2008; FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005; FRANK; RUDOLPH; MIESSNER, 2003). O DBD tem numerosas aplicações porque opera em pressão atmosférica, com a possibilidade de emprego de diferentes gases, em tensão razoavelmente alta e sem a necessidade do emprego de fontes sofisticadas. Foi primeiramente introduzido por Siemens em 1857 para gerar ozônio, sendo amplamente empregado para esse fim e também em fontes de luz UV, no tratamento de polímeros, controle de poluição com decomposição de CO, NO_x, SO₂ e compostos orgânicos voláteis, em aplicações medicinais e biológicas, entre outros (FRIDMAN, 2008).

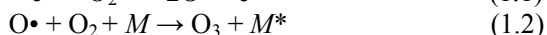
O tratamento com plasma frio é amplamente utilizado para a ativação superficial de vários materiais, como polímeros, cerâmicas e metais (XU et al., 2007; FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011; FELTEN, et al., 2005; VALENTINI et al., 2008; KHARE et al., 2004; CHETTY et al., 2009; FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSO, 2005; FRANCK; RUDOLPH; MIESSNER, 2003; CHEN et al., 2001). O escopo das possíveis aplicações do tratamento com plasma está em constante expansão e abrange diversas áreas, incluindo a limpeza de superfícies, esterilização e funcionalização, melhora da adesão e polimerização. Exemplos dessas aplicações podem ser encontrados em vários domínios tecnológicos, como microeletrônica e bio-materiais (FATYEYEVA; PONCIN-EPAILLARD, 2011).

1.2.2. Produção de O₃ por plasma frio

Existem diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, sendo o método de descarga por efeito corona o mais difundido e utilizado em praticamente todos os geradores de ozônio disponíveis comercialmente. Neste processo a descarga elétrica entre os eletrodos

resulta na dissociação da molécula de O_2 em radicais livres ($O^\bullet$), os quais combinam com uma molécula vizinha de O_2 resultando na formação do O_3 .

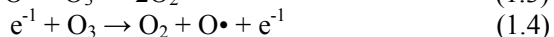
A geração de ozônio no processo corona pode ser representada pelas **equações 1.1 e 1.2**:



Onde M representa uma molécula de um gás inerte (p.e. N_2) que serve para remover o excesso de energia adquirida pelo O_3 imediatamente após o encontro bimolecular.

De acordo com o mecanismo apresentado acima a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e^{-1}) colidem com a molécula de O_2 dissociando-a. Na etapa seguinte o O_3 é formado a partir de uma colisão de terceira ordem, onde a espécie inerte M absorve o excesso de energia adquirido no choque estabilizando assim a molécula de O_3 recém formada. Nos primeiros estudos investigando a importância da espécie inerte M na formação do O_3 foi constatado um aumento de 2 a 7% na produção de O_3 após a adição de 5 a 8% vol de N_2 na fase gasosa (POPOVICH et al., 1971; CROMWELL; MANLEYM, 1959).

Simultaneamente ao processo de produção de ozônio, ocorre no interior da corona uma reação de decomposição do O_3 , a qual é representada pelas **equações 1.3 e 1.4** (LEI et al., 2007).



Portanto, de acordo com os mecanismos apresentados acima a eficiência do processo corona para a reação de formação de O_3 é resultante da competição entre os processos de produção e de decomposição ocorrendo dentro da corona. Dados da literatura (BENSEN, 1959), mostram que os parâmetros controladores da eficiência para a formação de ozônio são: temperatura do gás de entrada, conteúdo de oxigênio, presença de contaminantes na fase gasosa, tensão elétrica da corona e o fluxo do gás de alimentação.

1.3. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE O₃

Vários métodos analíticos foram propostos para quantificar o gás ozônio (KIM, 1998). Esses métodos podem ser classificados como físicos, físico-químicos e químicos. Os métodos físicos são baseados em medidas de propriedades particulares do ozônio, como a intensidade de absorção na região do espectro ultravioleta, do visível ou do infravermelho. Os métodos físico-químicos medem os efeitos físicos da reação do ozônio com diferentes tipos de reagentes, como os efeitos de luminescência química ou o calor da reação. Os métodos químicos medem a quantidade dos produtos decorrentes da reação do ozônio com uma determinada substância ou a redução na massa molecular de um polímero.

Os reagentes utilizados para a determinação do ozônio são oxidados pelo próprio ozônio, mas podem também ser oxidados por muitos produtos de decomposição da oxidação do ozônio. Devido à presença desses oxidantes secundários, os métodos analíticos para a quantificação de ozônio medem a totalidade de oxidantes presentes. Atualmente, os métodos utilizados para a medida de ozônio dissolvido são o colorimétrico ou índigo azul, o iodométrico e os eletroquímicos, entre outros (CARLINS; CLARK, 1982).

Para o análise do ozônio gasoso, a espectrofotometria na região do ultravioleta tem sido mundialmente utilizada pela comunidade de monitoramento do ar ambiente há quase 20 anos, por ser uma técnica simples, com tempo de resposta rápida, geralmente de 10 a 20 segundos podendo chegar a 1 segundo dependendo do equipamento (U.S. Environmental Protection Agency, 2013). A técnica é baseada em absorção da radiação ultravioleta, onde a concentração de O₃ é calculada em um determinado comprimento de onda (λ).

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a energia correspondente a essa região é ao redor de 150 a 72 kcal·mol⁻¹. Energia dessa magnitude corresponde, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela lei de Beer-Lambert, que relaciona a proporcionalidade direta entre a concentração “*c*” e a absorbância de uma espécie absorvente “*Abs*” por

um caminho óptico “*b*” do meio absorvente (VINADÉ; VINADÉ, 2005; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994; SILVERSTEIN, 1994).

A absortividade molar “*ε*” é uma característica que depende da natureza de cada composto, indica a quantidade de luz que é absorvida em um determinado comprimento de onda (HARRIS, 2008). A **equação 1.5** apresenta a lei de Beer:

$$Abs = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (1.5)$$

Onde:

Abs: absorbância;

ε: coeficiente de absortividade molar ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);

b: caminho óptico;

c: concentração absorvente

O valor da absortividade molar (*ε*) pode ser obtido graficamente (coeficiente angular da reta) por meio de uma curva de calibração.

A **equação 1.5** possui algumas limitações conhecidas como desvios da lei de Beer, esses desvios podem ser reais, químicos e ou instrumentais. (SKOOG, 2002; SILVERSTEIN, 1994).

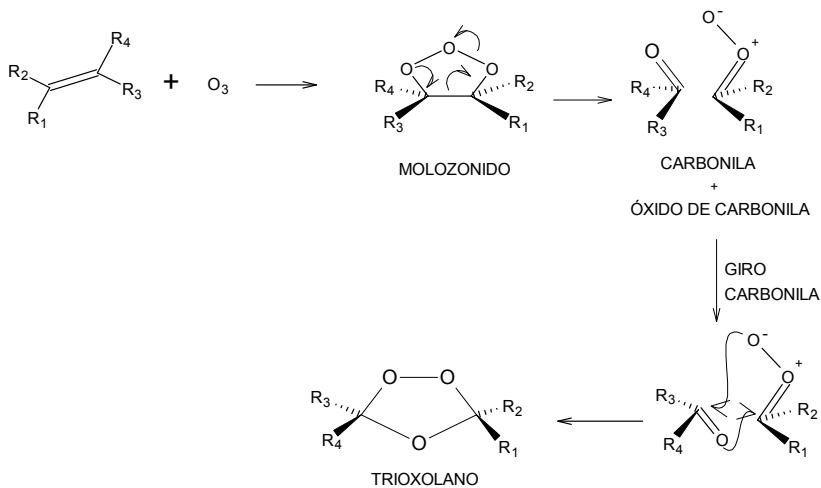
1.4. MECANISMO DA REAÇÃO DE OZONÓLISE

A reação de ozonólise tem sido muito utilizada em diversas áreas devido à facilidade com que o ozônio oxida ligações duplas, formando uma variedade de compostos carbonílicos que podem ser transformados ou utilizados posteriormente. Como exemplo, a identificação da posição de uma ligação dupla em um hidrocarboneto pode ser rapidamente determinada utilizando-se a reação de ozonólise seguida pela análise dos fragmentos formados. Schönbein em 1840 iniciou os trabalhos de investigação das propriedades de um novo gás, o ozônio, e apenas em 1975 foi possível propor o mecanismo aceito atualmente. Durante este período, vários pesquisadores se envolveram com o tema, alguns com propostas que hoje seriam consideradas absurdas, mas que fizeram parte do desenvolvimento das idéias que finalmente culminaram com a proposta feita por Criegee, em 1975.

O mecanismo da ozonólise proposto por Criegee (Criegee; Wenner, 1949; Criegee, 1953; Criegee, 1957) ocorre com formação de um molozonido ou ozonido primário ou ainda 1,2,3-trioxolano (1) que se fragmenta formando um zwitterion (2) e uma carbonila (3) que

reagem posteriormente para gerar o ozonido secundário 1,3,4-trioxalona (4). Este último composto pode-se hidrolizar formando dois aldeídos (Esquema 1.1).

Esquema 1.1 - Mecanismo de ozonólise proposto por Criegee.



Fonte: CRIEGEE; WENNER, 1949; CRIEGEE, 1953; CRIEGEE, 1957.

O mecanismo de Criegee tem sido extensamente discutido (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) recebendo considerável apoio (BAILEY, 1958) com respeito a:

i) a reação do zwitterion (íon dipolar) com os solventes que participam na ozonólise formando hidroperóxidos, ou a reação de um aldeído adicionado para formar um ozonido diferente da olefina original, e;

ii) a formação de ozonidos cruzados de olefinas assimétricas (BAULD et al., 1968).

Os ozonidos primários ou 1,2,3-trioxolanos (1) são instáveis a baixas temperaturas, o que impede sua caracterização. Porém a evidência de sua existência foi obtida por Criegee e Schroder para o ozonido primário do *trans*-di-*t*-butiletileno (CRIEGEE; SCHRODER, 1960), e por Greenwood para os ozonidos primários de alguns *trans* alquenos (GREENWOOD, 1966). A estrutura do 1,2,3-trioxolano (1) para o ozonido primário do *trans*-di-*t*-butiletileno foi confirmada por Bailey usando espectrometria NMR que mostrou que ambos os prótons metina eram equivalentes (BAILEY; THOMPSON; SHOULDERS,

1966). Na ozonólise do *trans*-di-*t*-butiletileno em pentano, forma-se um produto cristalino que por aquecimento a 60 °C, decompõe-se explosivamente para dar os produtos normais da ozonólise (CRIEGEE; SCHRODER, 1960). A detecção de ozonidos primários de *cis*-olefinas tem sido mais difícil devido à maior instabilidade. A 130 °C, Greenwood reportou alguma evidência da existência de ozonidos primários *cis* (DURHAM; GREENWOOD, 1968a; DURHAM; GREENWOOD, 1968b).

O mecanismo de Criegee prediz que todos os produtos da ozonólise de olefinas *cis* e *trans* se formarão na mesma proporção, mas isto nem sempre ocorre, indicando que o mecanismo requer alguns refinamentos. Foi observado que os zwitterions podem formar produtos transitórios em reações de pentano com olefinas 1,2-disubstituídas e estes produtos participam na distribuição da razão *cis-trans* do ozonido (FLISZÁR; CARLES, 1969b).

1.5. OZONIZAÇÃO DE ALÓTROPOS DO CARBONO

O mecanismo de Criegee não se aplica completamente no caso da grafite devido à rigidez da estrutura. Para reações com matrizes de carbono a reação é chamada de ozonização e procede pela etapa de formação do molozonido (SABIROV; BULGAKOV; KHURSAN, 2010).

Alótropos do carbono, como a grafite, grafeno (LEE et al., 2009), nanotubos (NAEIMI et al., 2009; HEMRAJ-BENNY; BANDOSZ; WONG, 2008; TEAGUE et al., 2007) e fulerenos (BIL; LATAJKA; MORRISON, 2009) se oxidam por ozonização por meio do correspondente ozonido primário. Porém, o produto final não está bem definido. No caso do fulereno C₇₀, cálculos teóricos indicam a formação de um epóxido e O₂ (BIL; LATAJKA; MORRISON, 2009). Análises por FTIR dos gases liberados na ozonização de nanotubos mostraram que o produto volátil é CO₂ (CHEN et al., 2006). A formação de CO₂ pode ser consequência de uma oxidação consecutiva durante a reação (LI et al., 2008b) ou uma etapa simultânea com a formação de epóxido (CHEN et al., 2006).

O estudo da cinética de absorção de O₃ pela grafite a 20 °C (RAZUMOVSWKII, et al., 2003), mostrou que a grafite é capaz de adicionar cerca de uma molécula de O₃ em cada seis hexágonos de sua superfície. A reação ocorreu com a formação de zonas de destruição que provocam uma diminuição da reatividade nas superfícies adjacentes, protegendo-as assim da ação destrutiva de ozônio. Comparações dos

dados obtidos sobre os produtos da reação e da dinâmica de absorção do ozônio por grafite com os resultados da ação do ozônio em seu mais próximo parente fulereno- C_{60} mostraram que o coeficiente estequiométrico da reação do ozônio com grafite é cinco vezes maior do que em fulereno. Os principais produtos da reação C_{60} - O_3 são óxidos do fulereno. No caso da grafite, foram observados principalmente ozonídeos e produtos das suas decomposições (RAZUMOVSKII; BULGAKOV; NEVJADOVSKII, 2003; ANACHKOV; CATALDO; RAKOVSKY, 2003; EVANS et al., 1975).

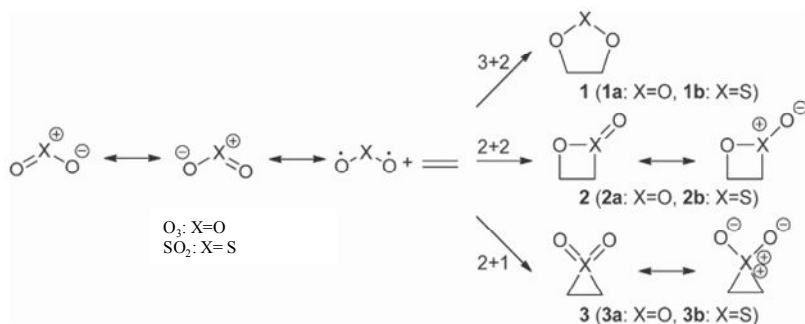
As unidades de seis membros das superfícies da grafite e fulerenos são muito semelhantes, mas suas configurações espaciais são diferentes. Esta diferença não é provável que seja importante para a velocidade de adição do ozônio, mas pode desempenhar um papel crucial na formação de produtos secundários (RAZUMOVSKII et al., 2007).

No caso do carvão ativado tratado com O_3 e reagido com BSA, a reação ocorreu com a inserção do BSA (BERGER, 2015).

Estudos cinéticos da reação de ozônio e fuligem a temperatura ambiente ($\approx 22^\circ C$) em baixas concentrações mostraram que a reação ocorre em função do tempo e da massa de fuligem reagida, também foram observadas concentrações iguais dos produtos CO e CO_2 . Já em altas concentrações foi observado que na primeira fase da reação, a velocidade inicial é da ordem 1,5 em relação ao O_3 , o produto principal é CO_2 e os grupos carboxílicos são subprodutos da reação. Acredita-se que a formação de CO ocorre pelo rearranjo do molozonido de compostos alílicos e da decomposição deles em CO, CO_2 e em mais grupos carboxílicos sob a influência da oxidação ou da oxidação excessiva (SMITH et al., 1988).

A investigação teórica da reatividade de SO_2 e O_3 em relação ao etileno, mostrou que os mecanismos das duas reações são similares, embora apresentem reatividades diferentes (**Esquema 1.2**) (HOUK; LAN; WHEELER, 2011).

Esquema 1.2 - Possíveis reações de ciclo-adição de O₃ ou SO₂ com etileno.



Fonte: HOUK; LAN; WHEELER, 2011.

Os produtos destas reações são similares aos intermediários oxidados encontrados no mecanismo de reação primária para C + SO₂ (**Capítulo 1 Seção 2.4.1 Esquema 1.1**), (1) 1,3,2 dioxatolano e (2) 1,2 oxatieno – 2 oxido ou sultina (HUMERES et al., 2003).

A formação inicial do ozonido primário ou 1,2,3-trioxolano reportado em alótropos de carbono e a possível formação de um epóxido como produto primário (BIL; LATAJKA; MORRISON, 2009), juntamente com a formação de CO₂ (CHEN et al., 2006), sugerem que o mecanismo da ozonização pode ser similar à redução de SO₂ sobre carbonos (**Esquema 1.1, Capítulo 1**), ou seja, uma adição 1,3 seguida da redução a CO₂. O intermediário 1,2,3-trioxolano formado pela reação com o ozônio é análogo ao intermediário 1,3,2-dioxatolano gerado durante a reação com o dióxido de enxofre.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a cinética e o mecanismo de ozonização da grafite, com diferentes granulometrias

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar os produtos primários e intermediários gerados e finais na reação da grafite com O_3 e a energética envolvida. Propor um mecanismo para a reação de ozonização em grafite.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Duas amostras da grafite de alta pureza foram estudadas neste trabalho, todas fornecidas pela Cia. Nacional do Grafite Ltda:

- Grafite de granulometrias de 106 μm ($G_{106\mu\text{m}}$).
- Micropartícula de grafite (MPG), apresentando as seguintes características: 99,92% de carbono, 0,08% de cinzas, e 0,018% de umidade, com partículas d_{50} igual a 6,20 μm .

A **Tabela 3.1** apresenta a caracterização destes materiais.

Tabela 3.1 - Caracterização das partículas de grafite.

	CHN ^a				Área Específica ^c , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
	%C	%H	%N	%O	
MPG	99,30	0,12	0,19	0,39	11,00
G₁₀₆	99,31	0,32	0,37	0,00	1,30

^a Análise de CHN realizada com temperatura de combustão em 1000 °C; ^b Teor de O calculado por diferença; ^c N₂ usado como adsorbato.

Todos os gases, Oxigênio 4.0 analítico e Hélio 5.0 analítico, foram fornecidos pela White & Martins Ltda e apresentavam pureza mínima de 99,999%

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Determinação de ozônio

A determinação em fluxo da concentração do ozônio produzido foi efetuada através de medidas de absorção na região ultravioleta (UV), em comprimento de onda (λ) de 254 nm e considerando-se um valor de absortividade molar (ϵ) de 3024 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ (LEITZKE, 1977).

A leitura da absorbância foi feita em linha com auxílio de um espectrofotômetro da Varian Series 634, que possuía no seu interior dois gabinetes para introdução das cubetas de quartzo de fluxo especialmente projetadas para este fim ($L = 1 \text{ cm}$), possibilitando assim a leitura do branco com respeitada amostra.

O O₂ ultra puro foi utilizado como gás de arraste para a produção de O₃ e esse mesmo gás também serviu como branco para definir a linha base nas medidas espectrofotométricas, durante os testes da otimização da produção de O₃.

Antes de cada cinética, o O_3 proveniente da mistura O_3/O_2 produzida pelo plasma frio, na temperatura da reação, foi medido e esse valor de absorbância encontrado foi usado nos cálculos como a absorbância no tempo zero. Posteriormente foi feito o branco, para as posteriores leituras referente a cada cinética, através da análise simultânea do O_3 que saía do reator de plasma frio e do O_3 que passava pelo reator de ozonização vazio, ambos na temperatura a ser estudada e por meio do controle de fluxo, pois ambos deveriam ter fluxos iguais.

A concentração de ozônio foi calculada através da Lei de Lambert-Beer que segue a **equação 1.5 seção 1.3 Capítulo 2** (SILVERSTEIN, 1994). No qual, os valores considerados durante os experimentos foram:

$Abs = A$ = absorbância em 254 nm;

$\epsilon = 3024 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, absorvidade molar do ozônio diluído em O_2 em 254 nm na fase gasosa (LEITZKE, 1977; HOIGNÉ; BADER, 1981; GORDON; GRUNWELL, 1983);

Um teste de varredura foi feito com objetivo de confirmar o comprimento de onda entre 200 a 400 nm em que o O_3 apresenta o máximo de absorção.

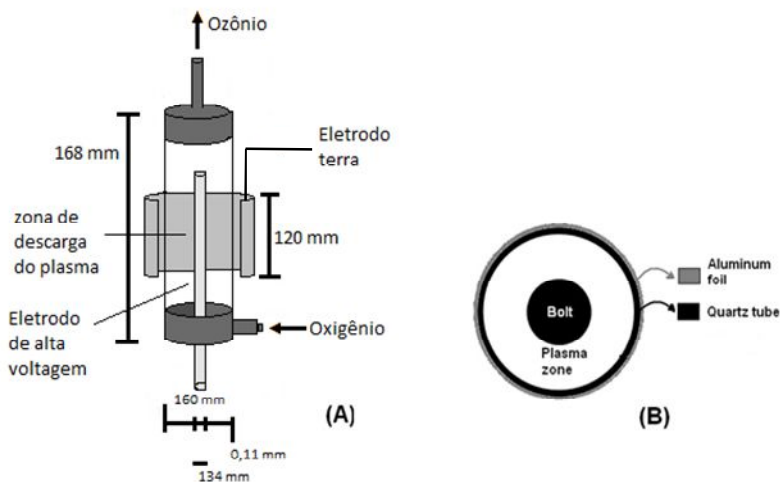
3.2.2. Produção de O_3 por plasma frio

O sistema de produção de ozônio utilizado neste trabalho é mostrado na **Figura 3.1 (a)** e foi montado no Laboratório de Físico-Química Orgânica no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Um transformador AC (220 V de entrada/17 kV de saída) de alta tensão (60 Hz; Neonena, São Paulo) foi usado para gerar os canais de plasma entre os eletrodos. O reator DBD com eletrodo do tipo parafuso foi construído utilizando um tubo cilíndrico de quartzo com tampas de teflon. Este tipo de reator foi equipado com uma barreira de isolamento (quartzo) entre os eletrodos para evitar as faíscas. O eletrodo de alta tensão de aço inoxidável foi posicionado concêntricamente no reator. Uma folha de alumínio foi utilizada como eletrodo terra e foi posicionada na região externa do tubo de quartzo. O O_2 (99,999 % White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de alimentação em todos os experimentos (BORGES et al., 2013; BENETOLI, 2011).

O ozônio é formado na região de descarga de plasma entre a superfície interna do tubo de quartzo e o eletrodo interno do reator de

alta voltagem (**Figura 3.1 b**). Na entrada do reator de plasma frio foi acoplado o fluxo de O_2 controlado por meio de um rotâmetro e na saída do reator de plasma frio foi conectado o reator de quartzo para a ozonização. As condições operacionais do reator de plasma frio (fluxo de O_2 e voltagem aplicada ao eletrodo) foram variadas para maximizar a produção de ozônio.

Figura 3.1 - Sistema de produção de ozônio por plasma frio (A); seção transversal do reator (B).



Fonte: BORGES et al., 2013; BENETOLI, 2011.

O sistema foi montado em série com um regulador de tensão para controlar a tensão de entrada no transformador e uma fonte de 17 kV para a produção de alta tensão que gerava a descarga elétrica no reator de plasma frio produzindo o O_3 .

3.2.2.1. Otimização das condições de geração de ozônio por plasma frio

Para verificação da máxima produção de O_3 por plasma frio foram estudados os efeitos do fluxo de oxigênio e a tensão aplicada no reator de plasma frio. Também foi avaliado o efeito da temperatura do reator de ozonização, já que o aumento da temperatura acarreta a decomposição do ozônio (GÓMEZ-SERRANO, et al., 2002a; GÓMEZ-SERRANO, et al., 2002b).

Os ensaios de fluxo, de tensão e de temperatura foram feitos em triplicata. Todos os testes, incluindo o da produção de O_3 , o do regulador de tensão e reator foram feitos sem adição de amostra, em tempos de 10 minutos. Antes de iniciar o teste, optou-se por deixar o ozônio fluindo pelo sistema por cerca de 5 minutos, para que as leituras fossem feitas com o sistema estabilizado. A produção da concentração de ozônio foi avaliada online por espectrofotometria a 254nm. O ajuste do fluxo de oxigênio foi obtido com um rotâmetro e usou-se um multímetro para controle das tensões. Desta forma, as únicas variáveis foram a tensão, o fluxo e a temperatura de acordo com o teste de otimização realizado.

O sistema usado para a otimização da geração de ozônio foi um pouco diferente do sistema para o estudo da cinética de ozonização das partículas de grafite, pois para os testes de otimização usamos o oxigênio como branco nas medidas espectrofotométricas.

3.2.3. Sistema para ozonização.

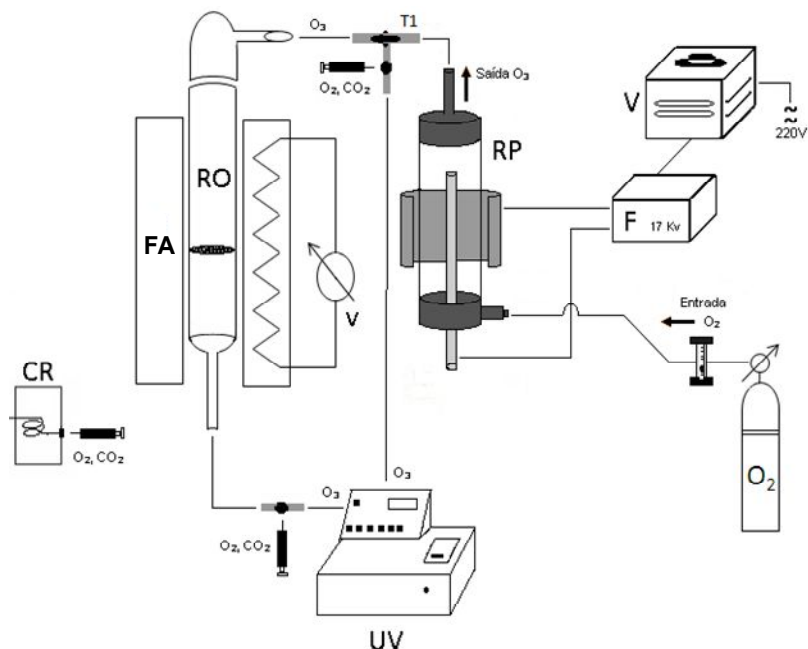
A **Figura 3.2** apresenta o esquema reacional que foi empregado para a cinética de ozonização.

O sistema de reação consistia de um reator de vidro com 30 cm de comprimento e 25 mm de diâmetro. Esse reator continha na sua parte central uma placa de vidro sinterizado que servia como suporte para manter a amostra no centro do reator, e ao mesmo tempo permitir a passagem do gás.

O forno de aquecimento foi produzido no próprio laboratório e consistia de uma base cilíndrica de cerâmica refratária de 30 mm de diâmetro interno e 23 cm de comprimento. Internamente havia uma resistência em espiral Ni/Cr que era controlada por um regulador de tensão. Para o isolamento térmico foram usadas fibra cerâmica.

As reações foram iniciadas somente após a estabilização da temperatura no forno, a qual era controlada através de um regulador com indicador de temperatura, digital, compacto com sensor de platina, que possuía uma faixa de controle de temperatura ambiente de 5 a 400 °C, tipo PID com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ (Omega Engineering Brasil).

Figura 3.2 - Sistema reacional para ozonização das partículas de grafite. (V: regulador de tensão; F: fonte 17 kV; RP: reator plasma frio; FA: forno de aquecimento; RO: reator ozonização; UV: espectrofotometro UV, CR: cromatógrafo).



O reator de ozonização era colocado dentro do forno e a sua parte superior conectada à saída do reator de plasma frio que produzia ozônio para a reação, entre o reator de plasma frio e o reator de ozonização foi colocado um "T" que servia para enviar o fluxo de O_3 tanto para o reator de ozonização como para o espectrofotômetro onde servia de branco durante as análises do O_3 . O "T" possuía um septo na sua parte inferior, para análise de O_2 , na entrada do reator de ozonização, por cromatografia gasosa. Isso era necessário pois na saída do reator de plasma frio tínhamos uma mistura de O_3/O_2 . A parte inferior do reator de ozonização era conectada através de um septo ao espectrofotômetro para as medidas em linha do ozônio consumido durante a reação. O septo servia para amostragem dos gases efuentes do reator de ozonização (O_2 e CO_2) que eram analisados também por cromatografia gasosa.

O cromatógrafo a gás, da marca Instrumentos Científicos C. G. Ltda, Modelo 35, continha uma coluna Porapak-Q (diâmetro 1/8 in (0,3175 cm) e 6 ft (182,88 cm) de comprimento, de aço inox) para analisar CO₂ e uma coluna Peneira Molecular 5Å (diâmetro 3/16 in (0,4763 cm) e 6 ft (182,88 cm) de comprimento, de aço inox) para analisar O₂, operadas a temperatura de 120 °C, vaporizador a 110 °C e detector de condutividade térmica aquecido a 130 °C, com corrente de 230 mA. O Hélio foi usado como gás de arraste numa vazão de 40 mL min⁻¹ para a coluna Porapak-Q e de 25 mL min⁻¹ para a coluna Peneira Molecular 5Å. Nessas condições foram também injetados isoladamente, padrões dos gases a serem analisados para efeito de calibração.

Este cromatógrafo estava ligado num computador que possuía um programa que calculava as áreas percentuais dos picos. Com base na composição do gás analisado pela cromatografia, foram calculadas as concentrações de CO₂ e O₂, bem como a distribuição dos produtos.

Como O₂ e CO₂ foram os produtos gasosos detectados nas cinéticas estudadas, foram injetados, isoladamente, diferentes volumes de CO₂ e O₂ puros para a calibração pelo método do padrão externo, nas mesmas condições cromatográficas descritas (MOREIRA, 1994). As curvas de calibração foram determinadas por meio da verificação das áreas dos picos cromatográficos obtidos pela injeção de diferentes volumes de O₂ e CO₂ puros.

Com base nas áreas dos picos referentes ao O₂ e CO₂ nos cromatogramas obtidos para os diferentes volumes injetados, determinou-se por $PV = nRT$, o número de moles de O₂ e CO₂. Para esse cálculo, foram considerados os valores de $p = 1 \text{ atm}$, $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e temperatura de 25 °C (273,15 K). A partir desses dados calculou-se a curva de calibração de área do pico versus número de moles de O₂ e/ou CO₂. Assim foi possível determinar o número de moles de O₂ e/ou CO₂ contidos nas áreas dos picos de amostras injetadas.

3.2.4. Cinética de ozonização de carbonos

A maioria das reações de ozonização de alótropos de carbono é medida na fase gasosa, embora alguns estudos relatem tratamentos na fase líquida. Em todos os casos a ozonização do carbono aumenta seu grau de oxidação devido à inserção de grupos funcionais contendo O₂. A reação ocorre com a inserção de O₃ na superfície do material, seguida pelo aparecimento de ligações oxidadas. (MAWHINNEY; YATES, 2001; BIL; LATAJKA; MORRISON, 2009; LI et al., 2008; GÓMEZ-

SERRANO et al., 2002a; GÓMEZ-SERRANO, 2002b; CATALDO; URSINI; ANGELINI, 2008; CATALDO; URSINI, 2007; CATALDO, 2007; ÁLVAREZ et al., 2005; VALDÉZ et al., 2002; BAILEY; LANE, 1967; VALDÉS; ZAROR, 2006).

Os tipos de grupos funcionais formados e suas concentrações são fortemente influenciados pelo tipo de carbono usado e pelas condições de tratamento, como a temperatura de reação e a concentração de O_3 . O tratamento em temperaturas elevadas é conhecido por alterar a estrutura cristalina e porosa do material, seguida pela formação de CO_2 e CO (VALDÉS; ZAROR, 2006; VALDÉS et al., 2002; CATALDO, 2007; CATALDO; URSINI, 2007; CATALDO; URSINI; ANGELINI 2008).

Para caracterizar os grupos formados na grafite após a ozonização foram usados dados de análises de FTIR obtidos da literatura. No caso da análise de infravermelho, esses espectros nos forneceram as bandas de absorções e suas atribuições para materiais carbonáceos oxidados, o qual alguns exemplos dessas funcionalidades são mostrados no **Anexo-1 Tabela A.1**.

Já a análise de XPS, permitiu a obtenção de informações sobre os tipos de elementos presentes na superfície e as suas percentagens atômicas puderam ser calculadas (SHAKESHEFF; DAVIES; LANGER, 1999).

3.2.4.1. Método de acompanhamento da ozonização da grafite e extrusão de oxigênio

Para as cinéticas de ozonização foram definidos previamente a temperatura, o tempo de reação, o fluxo de oxigênio e a tensão para geração de ozônio no plasma frio.

A amostra da grafite foi seca em estufa por 24 horas à temperatura de 105 °C e resfriada em um dessecador a vácuo, posteriormente pesada e colocada no centro do reator de ozonização. Após a completa montagem do sistema, iniciava-se a reação nas condições desejadas.

O fluxo de oxigênio foi controlado através de um rotâmetro. Era passada pela amostra a mistura O_3/O_2 produzida pelo plasma frio. Com auxílio de um “T”, essa mistura também serviu de branco durante as análises de absorção. O septo após o reator de ozonização servia para a coleta de amostras gasosas (O_2 e CO_2) para as análises cromatográficas, para verificar o aumento de O_2 e/ou o aparecimento de CO_2 . Essas medidas podiam ser realizadas em linha e simultaneamente com a

determinação do O_3 consumido feita por espectrofotometria a 254 nm. O espectrofotômetro possuía duas cubetas de fluxo, uma para referência, onde foi conectado o fluxo de gás oriundo do reator de plasma frio (mistura O_3/O_2) e outra para a amostra submetida ao fluxo de gás da saída do reator de plasma frio.

Esse procedimento foi mantido para as reações de ozonização. Os volumes das alíquotas retiradas e os tempos para essas medições foram ajustados conforme o tempo de reação.

A cinética da oxidação das partículas de grafite seguiu-se pelo consumo de ozônio com o tempo, além das análises dos sólidos por diversas técnicas analíticas como, CHN, XPS, FTIR, RMN e MEV.

No caso da cinética de extrusão de oxigênio, o método de acompanhamento da reação é o mesmo que para a cinética de ozonização da grafite, porém antes da reação foi feito um pré-tratamento com fluxo de O_2 por 30 minutos. O O_2 foi aquecido, numa serpentina antes do reator de ozonização, na temperatura da reação. Nessa reação apenas foi analisado o O_2 resultante da reação de ozônio com a grafite.

3.2.4.2. Método preliminar de acompanhamento da incorporação de O_2 na grafite

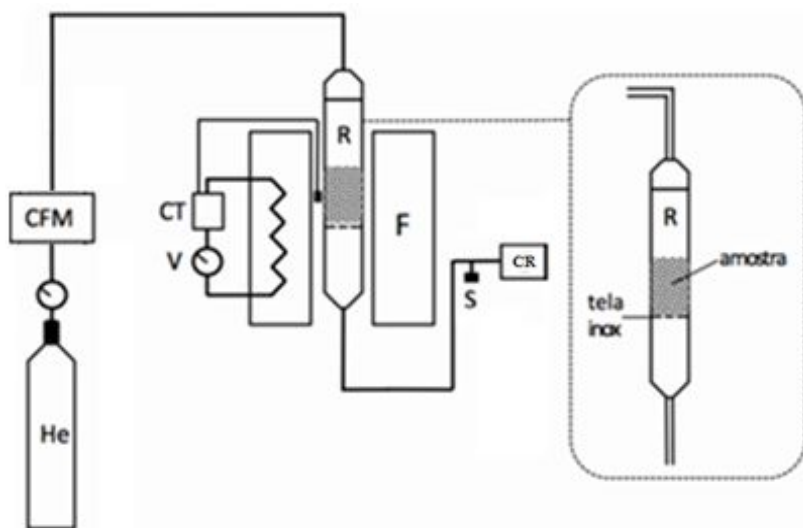
Essa experiência foi realizada usando o sistema de reação apresentado na **Figura 3.2**. Após a amostra ser colocada no reator de vidro, o fluxo de oxigênio foi justado em $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. A fonte de 17 kV e uma tensão de 200 V foram utilizados para a geração do O_3 . A temperatura e o tempo de reação foram controlados. A amostragem foi realizada de tempos em tempos desligando o sistema de plasma frio, do reator de ozonização. Era então coletada uma quantidade de amostra, o reator era fechado novamente e o plasma religado. Esse procedimento foi realizado para todos os tempos pré determinados de ozonização. As amostras ozonizadas nesses vários tempos foram analisadas por infravermelho (FTIR), análise elementar (CHN) e difração de raios-X (DRX).

3.2.4.3. Método de acompanhamento da eliminação de CO_2 e O_2

Para essa cinética foi utilizado o sistema de reação térmica apresentado na **Figura 3.3**. A amostra era confinada em um reator de quartzo de fluxo (diâmetro 20 mm; comprimento 250 mm), ilustrado no detalhe da **Figura 3.3**. Na região central havia um estrangulamento que dividia o reator em duas partes, sobre o qual era apoiada uma tela de aço

inox (80 μm) como suporte para que a amostra ficasse posicionada no centro do reator. O fluxo de Hélio era ajustado em $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por um controlador de fluxo mássico. Em seguida o forno era ligado até que atingisse a temperatura desejada. Só após atingir a temperatura de reação que o reator de quartzo com a amostra era colocado no centro do forno. Em seguida conectava-se o septo para coleta das amostras que foram analisadas por cromatografia gasosa usando uma coluna Porapak Q, para análise do CO_2 e Peneira Molecular para análise de O_2 . A temperatura da coluna para a descarboxilação parcial e total foi ajustada em 56°C para obter a separação do pico de CO_2 e O_2 . Já para a desoxigenação total a temperatura da coluna foi de 120°C .

Figura 3.3 - Esquema do sistema de eliminação de CO_2 e O_2 . CFM, controlador de fluxo mássico; CT, controle de temperatura; V, variador de tensão; R, reator de quartzo; F, forno; S, septo; CR, cromatógrafo a gás.



Fonte: Modificado a partir de SMANIOTTO, 2015.

3.2.5. Análise dimensional das cinéticas em fluxo

3.2.5.1. Cálculo da concentração acumulada

Para o cálculo da concentração de O_3 acumulada durante as cinéticas foram consideradas algumas definições, como:

Concentrações em moles por litro, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Tempos 1, 2, 3, 4,, t_i ,, t_j

Inicial i

Final j

Tempo inicial = t_i tempo final = t_j

As concentrações acumuladas eram calculadas continuamente desde tempo zero:

Concentração inicial no tempo $t_i = n_i$

Concentração final no tempo $t_j = n_j$

Concentração média no intervalo i,j (**equação 3.1 e 3.2**):

$$t_{i,j} = \frac{t_j - t_i}{2} \text{ (min)} \quad (3.1)$$

$$n_{i,j} = \frac{n_i + n_j}{2} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3.2)$$

A concentração n_j acumulada no tempo t_j foi igual à que existia no tempo t_i mais a acumulada no intervalo $t_{i,j}$ (**equação 3.3**):

$$\Sigma n_j = \Sigma n_i + (t_j - t_i) n_{i,j} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min)} \quad (3.3)$$

Se o intervalo $t_{i,j}$ foi pequeno e constante, pôde-se considerar o tempo t_j para a concentração média $n_{i,j}$. Para intervalos grandes e variáveis utilizou-se o tempo médio.

Sendo o fluxo total $V \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1})$, o número total de moles N_j acumulados no tempo $t \text{ (s}^{-1})$ será (**equação 3.4**):

$$\begin{aligned} & V \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1}) \Sigma n_j \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min)} = \\ & V \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1}) \sum_0^i n_i \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min)} + \\ & V \text{ (L} \cdot \text{min}^{-1}) (t_j - t_i) n_{i,j} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min)} = \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ou seja, o numero total de moles acumulados no tempo $t_{0,j}$ (**equação 3.5**):

$$N_j \text{ (mol)} = N_i \text{ (mol)} + V (t_j - t_i) n_{i,j} \text{ (mol)}, \quad (3.5)$$

3.2.5.2. Cinética de 1ª ordem. Medida de absorbância. Inserção de O₃.

As medidas na fase gasosa em fluxo da absorbância “A” deram a concentração do substrato de interesse em mol L⁻¹ (**equação 1.5 seção 1.3 Capítulo 2**). O valor de “A” era dependente do gás de referencia (O₂, Ar, He) e, portanto a constante de absorvidade $\mathcal{E}$ dependia destas condições.

Se a medida de absorbância “A”, resultava da diferença entre o gás que entra no reator a uma célula de fluxo e o gás que sai do reator medido em outra célula de fluxo paralela, a diferença de “A” dependia da diferença de concentração de O₃ e da diferença de “A” das células (que era constante). Esta diferença era descontada da leitura para ter a diferença de concentração de O₃ produzida no reator. Ela era igual a leitura de “A” a tempo infinito.

O fluxo do gás de concentração c (mol·L⁻¹) tinha uma velocidade V (L·min⁻¹) num tempo (**equação 3.6**):

$$\Delta t \text{ (min)} = (t_j - t_i) \text{ (min)} \quad (3.6)$$

O volume acumulado v_{ac} foi (**equação 3.7**):

$$[V \text{ (L·min}^{-1})][\Delta t \text{ (min)}] = v_{ac} \text{ (L)} \quad (3.7)$$

Com concentração c (mol·L⁻¹). O número de moles de substrato (gerado, inserido, etc.) no tempo Δt (min) foi (**equação 3.8**):

$$[V \text{ (L·min}^{-1})][\Delta t \text{ (min)}][c \text{ (mol·L}^{-1})] = N_j \text{ (mol)} \quad (3.8)$$

Assim, o cálculo de Σn_j considerou estas relações. A concentração média no intervalo $(t_j - t_i)$ (min) foi igual a (**equação 3.9**):

$$n_{i,j} = \frac{n_i + n_j}{2} \text{ (mol·L}^{-1}) \quad (3.9)$$

E o número de moles de substrato acumulados no tempo Δt (min) = $(t_j - t_i)$ (min) foi (**equação 3.10**):

$$[V \text{ (L·min}^{-1})][\Delta t \text{ (min)}][n_{i,j} \text{ (mol·L}^{-1})] = N_j \text{ (mol)} \quad (3.10)$$

Para uma amostra de massa massa (g) e área específica S (m²·g⁻¹), N_j (mol) foi corrigido para N_j (mol·m⁻²) dividindo por $[M \text{ (g)}][S$

($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]. Assim, para calcular Σn_j multiplicou-se por V ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) para se obter o número de moles (gerados, inseridos, etc.) e dividiu-se por $[M(\text{g})][S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})]$ (**equação 3.11**):

$$\begin{aligned} & [M(\text{g})][S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})]^{-1}[V(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})]\Sigma n_j = \\ & [M(\text{g})][S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})]^{-1}[V(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})]\Sigma n_i + \\ & [M(\text{g})][S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})]^{-1}[V(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})][n_{i,j}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})][(t_j - t_i)(\text{min})] = \\ & [M(\text{g})][S(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})]^{-1}N_j(\text{mol}) = \\ & N_j(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

A temperatura constante, a velocidade de ozonização (R_{O_3}) é função da concentração de ozônio e dos sítios ativos do carbono medidos por m^2 , segundo a **equação 3.12**, onde n e m são a ordem de reação com respeito ao ozônio e carbono respectivamente (LAURENDEAU, 1978).

$$R_{O_3} = k_{inO_3} C_C^m [O_3]^n \quad (3.12)$$

A constante k_{inO_3} é a constante de velocidade de ozonização.

A constante de 1ª ordem dependia somente do tempo e, portanto, independia de V e S (**equação 3.13**):

A unidade da constante $k_{pseudo1a ordem}$ é s^{-1} . A análise dimensional foi a seguinte:

$$\begin{aligned} R_{O_3}[\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}] &= k_{inO_3} C_C^1 [O_3]^1 [\text{m}^2] [\text{mol L}^{-1}] \\ k_{pseudo1a ordem}[\text{s}^{-1}] &= k_{inO_3} C_C^1 [\text{m}^2] \\ k_{inO_3}[\text{m}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}] &= \frac{k_{pseudo1a ordem}[\text{s}^{-1}]}{C_C^1 [\text{m}^2]} \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.2.5.3. Medidas de concentração no cromatógrafo. Velocidade de eliminação de O_2 .

A amostragem se realizou injetando um volume v (mL) no cromatógrafo. Na cinética de eliminação de O_2 a calibração relaciona à área “A” com o volume “v” (mL) de O_2 puro injetado e o número de moles “n” nesse volume. Durante a cinética o volume (mL) do gás injetado não é puro, mas uma solução de O_2 em O_3 . A área medida serve para calcular o número de moles “n” no volume injetado e posteriormente a concentração em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Se o volume injetado foi 1

mL, multiplicando n por 1000 se obterá a concentração em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Mas se durante a cinética se muda o volume da amostra injetada, o cálculo deve ser corrigido considerando este novo volume.

A curva de calibração calcula a reta que relaciona a área “A” e o número de moles. O termo constante a, da equação da reta $y = a + bx$ provavelmente se origina numa quantidade de O_2 contida na seringa (na agulha, adsorvida no interior, etc.). Desse modo, optou-se para a curva de calibração de O_2 que a reta passasse pela origem, porque quando $A = 0$ obviamente $n = 0$.

No caso do O_2 a relação obtida foi (**equação 3.14**):

$$n = 4,769 \times 10^{-7} A \quad (R^2 = 0,998) \quad (3.14)$$

Já para o CO_2 a relação obtida foi (**equação 3.15**):

$$n = 9,905 \times 10^{-8} + 5,663 \times 10^{-7} A \quad (3.15)$$

Portanto os valores n obtidos devem corrigir-se para (**equação 3.16**):

$$n - 9,905 \times 10^{-8} = 5,663 \times 10^{-7} A \quad (R^2 = 0,997) \quad (3.16)$$

Seguindo o mesmo procedimento do item 3.2.5.2 para o O_3 , uma vez calculada a concentração de O_2 em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, calcula-se Σn_j e N_j ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$).

Como a relação de N_j com o tempo é linear (**equação 3.17**):

$$N_j (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}) = \alpha + R_0 (\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1})t(\text{min}) \quad (3.17)$$

α = inclinação da reta que será R_0 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)

3.2.5.4. Medidas de eliminação de O_2 e CO_2 do sólido em fluxo de gás puro (He, Ar).

Estas medidas foram realizadas em forma similar ao O_2 , inserindo uma amostra do gás no cromatógrafo. A reação acontece no sólido e o gás gerado dissolvido no gás de arraste (He, Ar) sai do reator. O cálculo da concentração do substrato em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e as correções de Σn_j com respeito ao fluxo “V” e superfície específica “S” são iguais as consideradas no item 3.2.5.3 para a medida de O_2 uma solução de O_2/O_3 .

Do plote N_j ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) vs. tempo calcula-se k_{elO_2} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) da pendente. Alternativamente pode-se calcular N_j (mol) sem considerar a

massa e superfície da amostra e dividir R_0 (mol seg^{-1}) pela superfície da amostra obtendo-se R_0 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

No caso da eliminação de CO_2 ocorre uma perda de massa que deve considerar-se no calculo da constante de velocidade.

O número total de moles de CO_2 liberados no tempo t_j é N_j que corresponde ao número de moles de carbono consumidos da amostra de N_0 moles iniciais (**equação 3.18**):

$$N(\text{CO}_2)_j = N(\text{C})_0 - N(\text{C})_j \quad (3.18)$$

Portanto a conversão (X_C) será (**equação 3.19**):

$$X_C = \frac{N(\text{C})_0 - N(\text{C})_j}{N(\text{C})_0} = \frac{N_j}{N(\text{C})_0} \quad (3.19)$$

O plote de X_C *versus* tempo fornecerá a velocidade inicial R_0 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), **equação 3.20**:

$$R_0 = \left(\frac{dX_C}{dt} \right)_{X_C \rightarrow 0} = k_{\text{CO}_2} [C]^1 \quad (3.20)$$

Assumindo que a ordem do carbono é 1. A concentração de sítios ativos do carbono se expressa em unidades de superfície (m^2), **equação 3.21**:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{R_0}{S} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3.21)$$

3.2.5.5. Determinação dos Parâmetros de ativação

Os parâmetros de ativação foram determinados pela equação de Eyring, cuja forma linearizada é dada pela **equação 3.22**:

$$\ln \frac{k_i}{T_i} = \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \frac{1}{T_i} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (3.22)$$

A partir dos parâmetros termodinâmicos $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ determinados pelo plote de $\ln R_0/T$ *versus* $1/T$ foi possível calcular $\Delta G^\ddagger$ em qualquer temperatura empregando a equação fundamental da termodinâmica (**equação 3.23**):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (3.23)$$

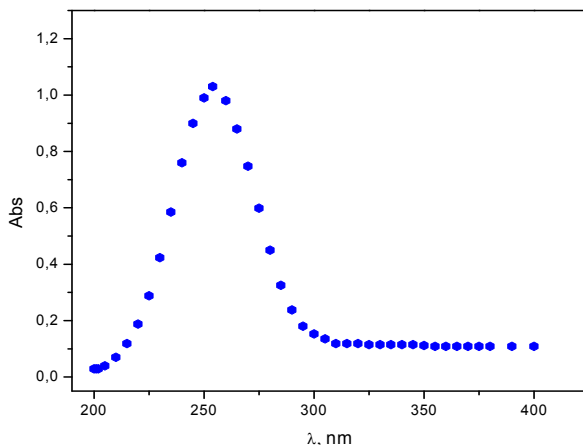
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE O₃.

As substâncias diferem enormemente em sua tendência de absorver luz em um dado comprimento de onda devido às diferenças nos níveis de energia de seus elétrons. O oxigênio diatômico molecular, O₂, não absorve luz visível de modo significativo, mas absorve alguns tipos de luz ultravioleta (UV), que é a luz que compreende os comprimentos de onda entre cerca de 50 e 400 nm e possui o seu máximo de absorção em 140 nm (BAIRD, 2011). A constituição molecular do O₃ é diferente do oxigênio diatômico e, portanto, seu conjunto de níveis de energia e suas características de absorção de luz também são bastante distintas. As moléculas de O₃ filtram a porção ultravioleta na faixa de 220 a 320 nm (BAIRD, 2011; MCEWAN; PHILLIPS, 1975; KERR; MCELROY, 1993).

A determinação espectrofotométrica do O₃ foi feita entre os comprimentos de onda de 200 a 400 nm, usando fluxo de O₂ em 0,60 L·min⁻¹ em temperatura ambiente com a tensão selecionada em 200 V, fonte de 17 kV e tempo de teste de 10 minutos. O objetivo era confirmar o comprimento de onda de trabalho em que o O₃ apresenta o máximo de absorção. O espectro de absorção do ozônio para a região de comprimentos de onda entre 200 e 400 nm com respeito ao O₂ é apresentado na **Figura 4.1** e **Anexo-1 Tabela A.2**.

Figura 4.1 - Determinação espectrofotométrica do O_3 na região UV. Condições: λ entre 200-400 nm; temperatura ambiente; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo, 10 minutos; usando O_2 como referência.



Os resultados observados na **Figura 4.1** e **Anexo-1 Tabela A.2** mostram que a absorção máxima do O_3 ocorre no comprimento de onda de 254 nm. Desse modo, adotou-se esse comprimento de onda para as medidas espectrofotométricas neste trabalho.

4.2. PRODUÇÃO DE OZÔNIO POR PLASMA FRIO

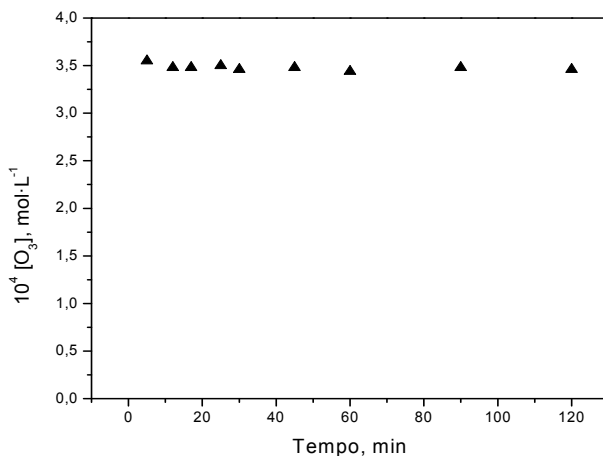
A avaliação da produção de ozônio por plasma frio foi feita a temperatura ambiente, com o intuito de verificar oscilações na geração do ozônio ao longo do tempo, por flutuações na corrente de energia ao longo do dia. Para evitar este efeito durante as corridas, foi utilizado um estabilizador. O fluxo de oxigênio foi mantido em $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, a tensão selecionada foi de 200 V. A **Tabela 4.1** e **Figura 4.2** mostram os resultados obtidos para o teste da produção de ozônio em função do tempo. Como pode ser observado, ao longo do tempo a produção do ozônio se manteve constante com o uso do estabilizador de corrente elétrica.

Tabela 4.1 - Teste da produção de O_3

Tempo, min	Abs	$10^4 O_3$, $mol \cdot L^{-1}$
0	0,000	0,000
5	1,075	3,555
12	1,054	3,485
17	1,051	3,476
25	1,060	3,505
30	1,048	3,466
45	1,051	3,476
60	1,040	3,439
90	1,051	3,476
120	1,048	3,466

^a fluxo de O_2 , $0,60 L \cdot min^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos; temperatura ambiente; ensaio em branco (sem amostra).

Figura 4.2 - Produção de ozônio por plasma frio. Condições: fluxode O_2 , $0,60 L \cdot min^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos; temperatura ambiente; ensaio em branco (sem amostra).



4.3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE GERAÇÃO DE O_3 POR PLASMA FRIO

Os testes de fluxo, de tensão e de temperatura foram feitos para verificar a máxima produção de O_3 pelo plasma frio. Esses testes foram feitos em triplicata e todos, incluindo o teste da produção de O_3 , o teste

do regulador de tensão e reator foram feitos sem adição de amostra, com leituras de absorbância em $\lambda = 254$ nm. O ajuste do fluxo de oxigênio foi feito através de um rotâmetro e usou-se um multímetro para controle das tensões. Desta forma, de acordo com o teste de otimização requerido, as únicas variáveis foram: a tensão, o fluxo e a temperatura.

4.3.1. Relação tensão vs. temperatura no aquecimento do forno

A construção de um novo forno de aquecimento para o sistema de ozonização foi necessária, assim como o teste de aquecimento do mesmo utilizando um regulador de tensão. O objetivo desse teste era verificar se a instalação da resistência foi feita corretamente entre a camisa de aquecimento e a parede do reator e analisar a relação entre a tensão e a temperatura. Foram realizados testes entre 30-260 °C, o fluxo de oxigênio foi mantido em $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, com tempos de estabilização de 90 minutos para cada temperatura a ser testada (**Tabela 4.2** e **Figura 4.3**).

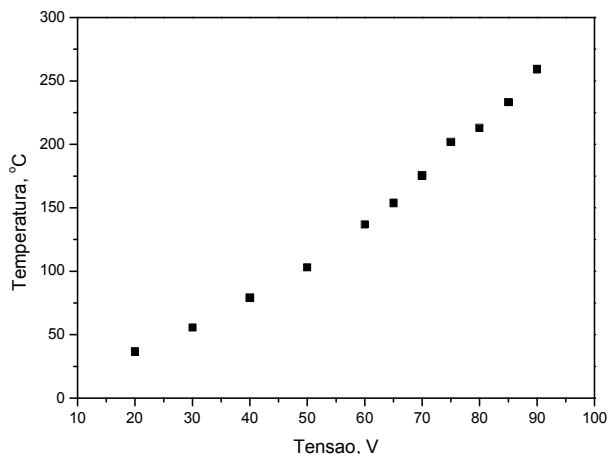
Tabela 4.2 - Relação entre tensão e temperatura no aquecimento do forno.

Tensão, V	Temperatura, °C
20	36,7
30	55,7
40	79,1
50	103,1
60	137,0
65	153,9
70	175,7
75	202,0
80	213,2
85	233,3
90	259,3

^a fluxo de O_2 $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; fonte, 17 kV; tempo de aquecimento, 90 minutos, ensaio em branco (sem amostra).

Observamos que a temperatura do forno aumentou com o aumento da tensão no regulador de tensão, mas foi necessário um tempo considerável para sua estabilização. Porém, como neste sistema utilizamos um controlador regulador de temperatura, não foi necessário o uso do regulador de tensão para controlar o aquecimento do forno.

Figura 4.3 - Relação entre tensão e temperatura no aquecimento do forno. Condições: fonte, 17 kV; tempo de aquecimento, 90 minutos, ensaio em branco (sem amostra).



4.3.2. Relação da tensão aplicada na fonte de alta tensão e a produção de O_3

Foi avaliado o efeito da aplicação de diferentes tensões (entre 50-250 V) ao reator de plasma frio para determinar qual tensão promove uma maior produção de ozônio.

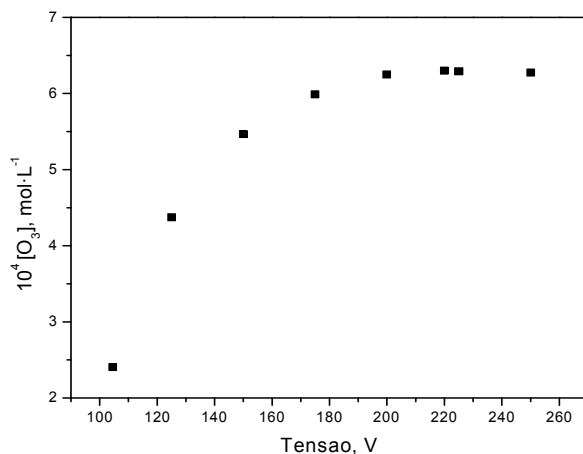
Para que as leituras fossem feitas com o sistema estabilizado optou-se por deixar o ozônio fluindo por um tempo de 10 minutos antes do início das leituras. Para esse teste a temperatura ambiente, foram usadas diferentes tensões aplicadas à fonte de 17 kV com um fluxo de oxigênio mantido em $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

A **Tabela 4.3** e **Figura 4.4** mostram os resultados obtidos para a produção de O_3 com diferentes tensões. O disparo do reator de plasma frio só aconteceu a partir de 104 V e foi possível observar que a partir de 200 V a concentração de O_3 era constante. Durante os testes observou-se que a 250 V ocorreu falha no isolamento do reator de plasma frio. Desta forma, por medida de segurança decidiu-se trabalhar com a tensão de 200 V.

Tabela 4.3 - Produção de O_3 em diferentes tensões.

Tensão, V	Abs	$10^4 O_3$, $mol \cdot L^{-1}$
104,5	0,727	2,404
125	1,323	4,375
150	1,653	5,466
175	1,815	5,990
200	1,889	6,247
220	1,856	6,303
225	1,881	6,290
250	1,898	6,276

^a fluxo de O_2 , $0,60 L \cdot min^{-1}$; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos; temperatura ambiente.

Figura 4.4 - Produção de O_3 a diferentes tensões aplicadas na fonte. Condições: fluxo de O_2 , $0,60 L \cdot min^{-1}$; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos; temperatura ambiente.

4.3.3. Relação de produção de O_3 em diferentes fluxos de O_2

Com o mesmo objetivo, foram avaliados diferentes fluxos de oxigênio ($0,10$ - $2,50 L \cdot min^{-1}$). As condições para esse teste foram às mesmas utilizadas anteriormente, com exceção da tensão que foi mantida em 200 V.

Os resultados obtidos para a determinação da concentração de O_3 em função do fluxo de oxigênio são mostrados na **Tabela 4.4** e **Figura 4.5**.

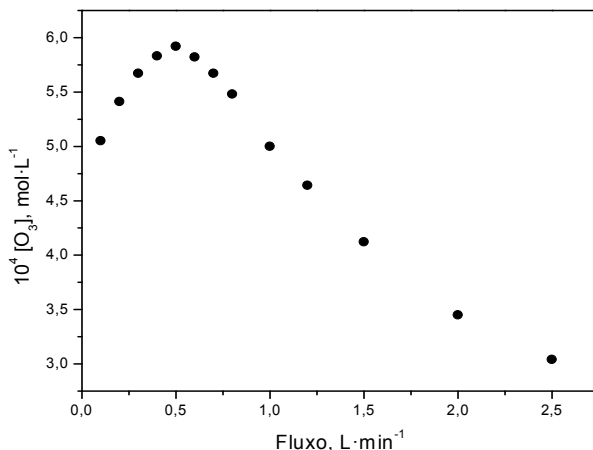
Tabela 4.4 - Produção de O_3 em diferentes fluxos de O_2 .

Fluxo, $L \cdot min^{-1}$	Abs	$10^4 O_3$, $mol \cdot L^{-1}$
0,1	1,528	5,053
0,2	1,636	5,410
0,3	1,715	5,671
0,4	1,763	5,830
0,5	1,790	5,919
0,6	1,759	5,817
0,7	1,715	5,671
0,8	1,658	5,483
1,0	1,514	5,007
1,2	1,405	4,646
1,5	1,246	4,120
2,0	1,044	3,452
2,5	0,918	3,036

^a tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo, 10 minutos, temperatura ambiente; ensaio em branco (sem amostra).

Observamos na **Figura 4.5**, que ao se aumentar o fluxo a produção de O_3 aumenta até um máximo quando diminui pelo decréscimo do tempo de retenção dentro do reator de plasma frio. O fluxo de O_2 em $0,60 L \cdot min^{-1}$ foi escolhido como ótimo para as cinéticas de ozonização.

Figura 4.5 - Produção de O_3 em diferentes fluxos de O_2 . Condições: tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo, 10 minutos; temperatura ambiente; ensaio em branco (sem amostra).



4.3.4. Decomposição térmica do ozônio

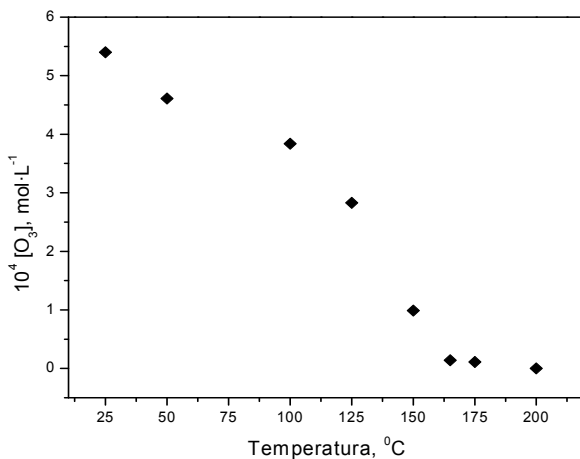
Devido à decomposição térmica do ozônio, o seu conteúdo na corrente de gás é muito sensível ao aumento de temperatura. A experiência de ozonização na ausência de amostra da grafite foi realizada para medir a decomposição térmica do ozônio na faixa de temperaturas 25-200 °C. Para essa medida o fluxo de oxigênio foi mantido em 0,60 L.min⁻¹, com tempo de teste de 10 minutos, tensão de 200 V na fonte de 17 kV. A **Tabela 4.5** e **Figura 4.6** mostram a mudança da concentração de ozônio com a temperatura.

Os resultados mostram que o ozônio se degradou quase completamente acima de 160°C. Com base nestes resultados, a temperatura máxima apropriada para estudar a ozonização seria 150 °C.

Tabela 4.5 - Efeito da temperatura na concentração de ozônio.^a

Temperatura, °C	Abs	$10^4 \text{ O}_3,$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
25	1,632	5,397
50	1,396	4,616
100	1,161	3,839
125	0,805	2,831
150	0,300	0,992
165	0,043	0,142
175	0,033	0,109
200	0,000	0,000

^a fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo de estabilização 10 minutos.

Figura 4.6 - Efeito da temperatura na produção de ozônio. Condições: fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; tempo de estabilização, 10 minutos.

4.4. MEDIDAS PRELIMINARES DE INCORPORAÇÃO DE OXIGÊNIO NA OZONIZAÇÃO

As medidas preliminares de incorporação de O_2 para as diferentes amostras foram feitas com o intuito de determinar a temperatura de reação apropriada para os demais experimentos, em decorrência da maior incorporação de oxigênio nas amostras.

4.4.1. Incorporação de oxigênio na ozonização da grafite $G_{106\mu m}$ a 50 °C e 100 °C

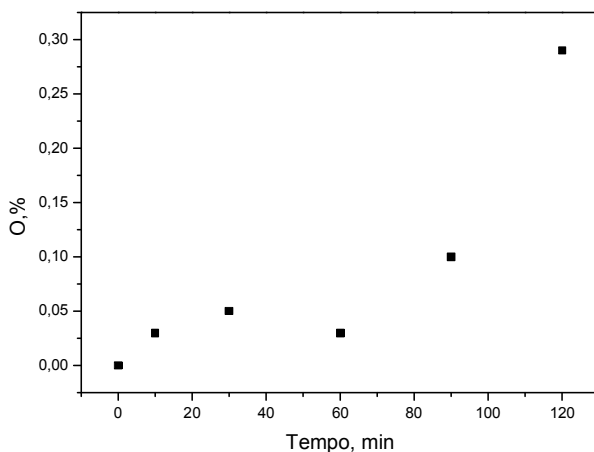
A **Tabela 4.6** e **Figura 4.7** mostram os resultados obtidos a partir da análise elementar da incorporação de oxigênio a 50 °C com o tempo de ozonização. As medidas do aumento da percentagem de oxigênio foram obtidas de corridas independentes a diferentes tempos. A esta temperatura observa-se um período de indução seguido de um aumento exponencial de incorporação.

Tabela 4.6 - Análise CHN^a da incorporação de O_2 a 50 °C na $G_{106\mu m}$ com respeito ao tempo.

Tempo, min	%C	%H	%N	%O
0	----	----	----	----
10	99,82	0,05	0,01	0,03
30	99,71	0,01	0,23	0,05
60	99,82	0,08	0,07	0,03
90	99,66	0,02	0,22	0,10
120	99,15	0,34	0,22	0,29

^a Temperatura de combustão 1000°C.

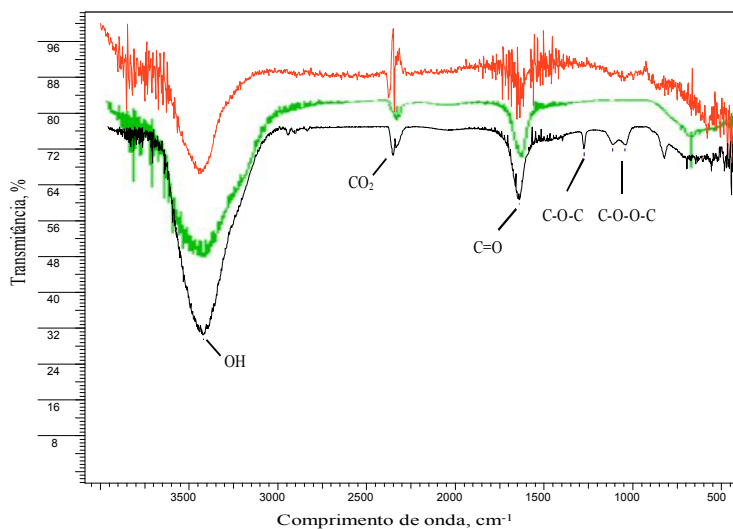
Figura 4.7 - Incorporação de oxigênio a 50 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $3,67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; tensão, 200 V; fonte ,17 kV; massa do sólido, 3,00 g.



Os espectros de FTIR da amostra de $G_{106\mu m}$ sem tratamento e após a ozonização a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes tempos aparecem na **Figura 4.8**.

Nos instrumentos de feixe único, o feixe de energia da fonte de infravermelho não passa apenas através da amostra sendo medida, mas também percorre um caminho no ar. O ar contém duas moléculas principais ativas no infravermelho: dióxido de carbono e vapor-d'água (PAIVA et al., 2010). Absorções dessas duas moléculas estão em praticamente todos os espectros das amostras ozonizadas, pois o instrumento não consegue remover essas absorções enquanto determina o espectro da amostra.

Figura 4.8 - Espectro FTIR da grafite $G_{106\mu m}$ sem tratamento (vermelho); após ozonização a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos (verde) e 120 minutos (preto).



Observa-se (**Figura 4.8**) que a amostra da grafite sem tratamento apresenta uma banda em torno de 3433 cm^{-1} , que pode ser atribuída a grupos OH devido à adsorção física da água (CHANG, 1981); duplete em 2380 cm^{-1} do modo de estiramento do CO_2 (PAIVA et al., 2010) e a presença de uma banda aproximadamente em 1675 cm^{-1} , é característica do estiramento cetona $\text{C}=\text{O}$ (PAIVA et al., 2010). O espectro da amostra ozonizada durante 10 minutos mostrou também a banda larga próxima de 3452 cm^{-1} referente ao OH da água; a banda em

2360 cm^{-1} do modo de estiramento do CO_2 (PAIVA et al., 2010), junto com outra em 1636 cm^{-1} que possui a forma e a intensidade características do estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ cetônico. O espectro da grafite $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ ozonizado a 50 °C por 120 minutos (**Figura 4.8**) indica novamente a presença da banda em 3451 cm^{-1} , referente a grupos hidroxilas (OH), uma segunda banda a 2360 cm^{-1} referente ao CO_2 , e uma terceira banda em 1634 cm^{-1} que corresponde à existência de estiramento $\text{C}=\text{O}$ (PAIVA et al., 2010). A presença do pico aproximadamente em 1261 cm^{-1} , é característica de estiramento epóxidos (C-O-C) (WANG; HU, 2011; EIGLER et al., 2012; SI; SAMULSKI, 2008) enquanto que as bandas em 1095 e 1027 cm^{-1} indicam a existência de grupos C-O-O-C que sugerem a existência de grupos ozonídeos (HONTORIA-LUCAS et al., 1995), junto coma banda em 798 cm^{-1} , característica de ozonídeo secundário (SAMUNI et al., 1996).

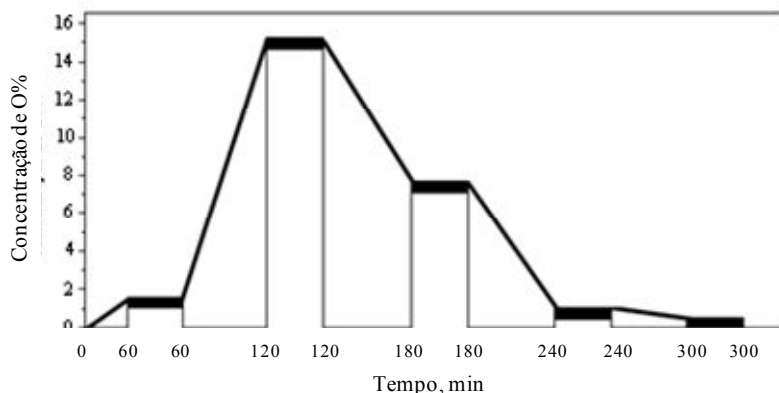
A **Tabela 4.7** e **Figura 4.9** mostram os resultados obtidos a partir da análise de CHN da incorporação de oxigênio a 100 °C para a ozonização do $\text{G}_{106\mu\text{m}}$. Neste caso a mostragem foi realizada em forma consecutiva a cada 60 minutos, detendo a reação a diferentes tempos, tirando uma amostra do reator e aquecendo novamente por 60 min.

Tabela 4.7 - Análise CHN^a da $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ após a incorporação de O_2 a 100 °C.

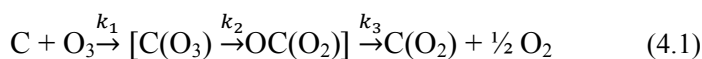
Tempo, min	%C	%H	%N	%O
0	99,44	0,34	0,22	0,00
60	97,76	0,04	0,62	1,58
120	84,54	0,01	0,16	15,29
180	92,01	0,06	0,23	7,70
240	98,82	0,01	0,12	1,05
300	99,22	0,01	0,28	0,49

^a Temperatura de combustão 1000°C

Figura 4.9 - Incorporação de oxigênio a 100 °C na ozonização da G_{106μm}. Condições: [O₃], 1,41 x 10⁻⁴ mol·L⁻¹; fluxo de O₂, 0,60 L·min⁻¹; tempo de reação, 60 min; tensão, 200 V; Fonte, 17 kV; massa do sólido, 0,70 g.



A incorporação de O₂ aumenta na matriz da grafite seguida por uma liberação de oxigênio. O gráfico apresentado pela **Figura 4.9** sugere uma reação consecutiva, como mostrada pela **equação 4.1**:



Na qual o mecanismo de ozonização da grafite sugere a inserção do ozônio na matriz da grafite seguida pela formação de intermediários oxigenados (visto como o aumento da concentração de O pela análise de CHN), com posterior eliminação de oxigênio (visto como a diminuição do teor de O pela análise de CHN).

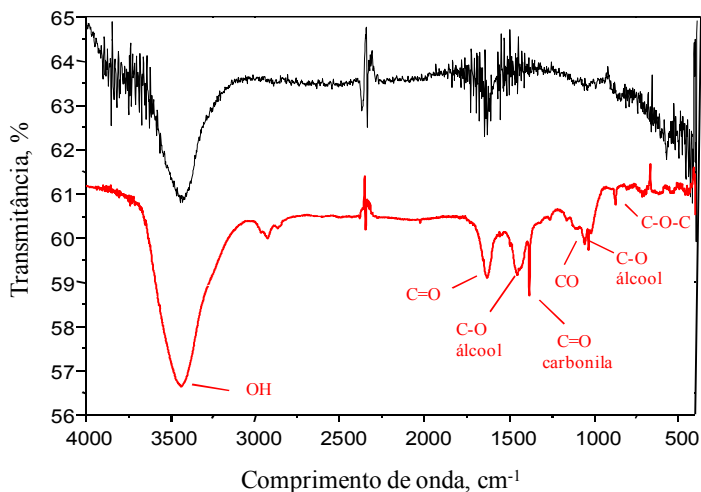
Pelos resultados das incorporações de oxigênio a 50 e 100 °C é possível observar que a 50 °C vemos o início do aumento da concentração de oxigênio. A incorporação a 100 °C pode ser representado na **Figura 4.9**. A primeira reação que ocorre é a inserção de O₃ na matriz da grafite. O trióxolano posteriormente decompõe-se para formar um epóxido/peróxido, esse peróxido permanece na matriz e o epóxido é liberado como O₂ (ver seção 4.12).

Segundo a literatura, o grupamento epóxido formado pela decomposição do O₃ inserido na matriz de carbono, não se decompõe a 50 °C (BOTAS et al., 2013; HONTORIA-LUCAS et al., 1995; MAWHINNEY; YATES, 2000). Ainda assim, a 100 °C observamos segundo a análise de CHN (**Tabela 4.7**) uma incorporação maior de O₂

na amostra do que a 50 °C. Em razão desses fatores, adotou-se a temperatura de 100 °C como ideal para as demais cinéticas de ozonização tanto para o estudo do consumo de O_3 como para as cinéticas de extrusão de O_2 .

Os espectros de absorção do $G_{106\mu m}$ antes e após a ozonização a 100 °C durante 120 minutos de reação são apresentados na **Figura 4.10**.

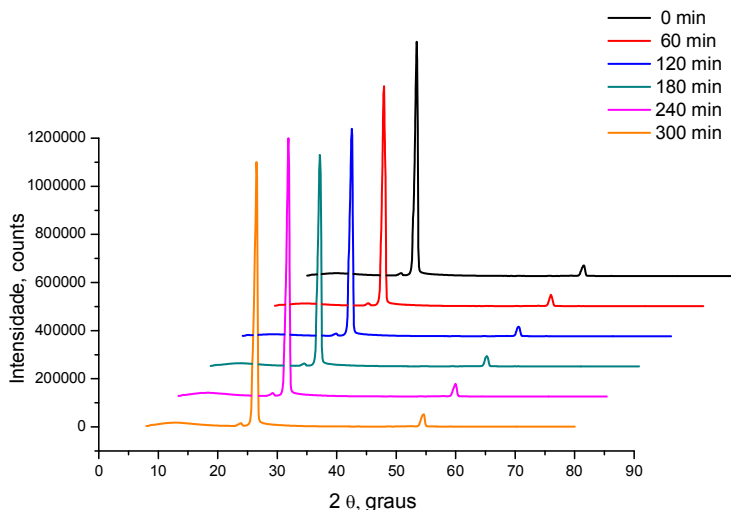
Figura 4.10 - Espectro FTIR da grafite $G_{106\mu m}$ sem tratamento (preto); após ozonização a 100 °C por 120 minutos (vermelho).



A ozonização da amostra $G_{106\mu m}$ a 100 °C por 120 minutos (**Figura 4.10**), resultou na inserção de funcionalidades oxigenadas na superfície da grafite com um aumento do conteúdo de oxigênio em cerca de 10%. Esses resultados podem ser confirmados pela análise elementar (**Tabela 4.7**) e espectro FTIR (**Figura 4.10**). Os grupamentos oxigenados observados pelo espectro FTIR são característicos de OH (3431 cm^{-1}), estiramento C=O (1636 cm^{-1}), grupo C-O de álcool (1452 e 1031 cm^{-1}), grupamento C=O de carbonila (1378 cm^{-1}), grupo C-O de epóxido ou ozonídeo (1049 cm^{-1}) e ligação C-O-C, deformação de epóxido ou ozonídeo (875 cm^{-1}). Em 2927 e 2863 cm^{-1} são absorções atribuídas a alongamento de ligações C-H (PAIVA et al., 2010; SAMUNI et al., 1996; CHANG, 1981; HONTORIA-LUCAS et al., 1995; WANG; HU, 2011; EIGLER et al., 2012).

Os difratogramas da amostra de $G_{106\mu m}$ ozonizado após a incorporação de O_2 em vários tempos são apresentados na **Figura 4.11**.

Figura 4.11 - Difratogramas do $G_{106\mu m}$ ozonizado a $100^\circ C$ em vários tempos.



A análise de DRX permite a caracterização da estrutura de um composto através fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios-X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados. Se a modificação não alterou o retículo cristalino do material, não é possível observar diferenças nas amostras conforme o tempo de oxidação através dessa análise. Isso se deve a estrutura organizada da grafite. Portanto, como não foram observadas alterações nos difratogramas ao longo das oxidações, a oxidação da amostra não provocou mudanças na rede cristalina da grafite. A oxidação provavelmente ocorreu na superfície e principalmente nas bordas do material. Por este motivo não foram observados deslocamentos do pico em $26,5^\circ$ (2θ) característico da estrutura da grafite para ângulos menores ao longo da faixa de 2θ . Assim como, não foram detectadas diferenças nas distâncias interplanares das amostras oxidadas, em todos os tempos a distância manteve-se em $3,4 \text{ \AA}$.

4.4.2. Incorporação de oxigênio a 100 °C na ozonização de MPG

A incorporação de O₂ para a amostra da MPG foi realizada com maior tempo total de ozonização, usando o mesmo método de amostragem que para o G_{106μm} a 100 °C. A amostragem foi realizada em forma consecutiva a cada 30 minutos, detendo a reação a diferentes tempos, tirando uma amostra do reator e aquecendo novamente por 30 min. Os resultados da análise elementar para a incorporação de O₂ na amostra da MPG aparecem na **Tabela 4.8** e **Figura 4.12**.

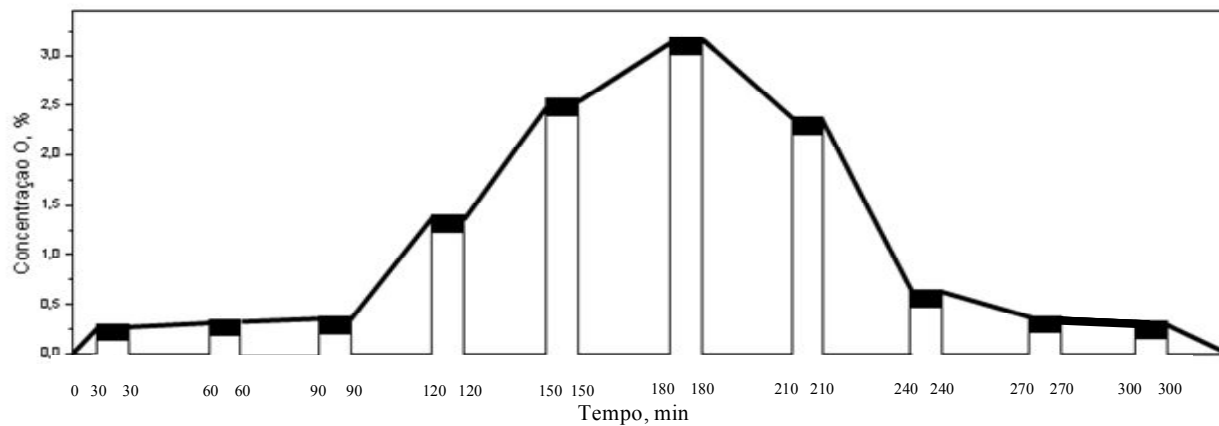
Tabela 4.8 - Análise CHN^a da incorporação de O₂ na MPG a 100 °C.

Tempo, min	%C	%H	%N	%O
0	100,00	----	----	0,00
30	99,71	----	0,10	0,29
60	99,45	0,01	0,04	0,34
90	99,63	----	----	0,37
120	98,36	----	0,08	1,40
150	97,44	----	----	2,56
180	96,79	0,02	----	3,19
210	97,34	0,03	0,25	2,38
240	99,05	0,02	0,13	0,64
270	99,45	0,04	0,12	0,39
300	99,60	0,04	0,03	0,33

^a Temperatura de combustão 1000°C

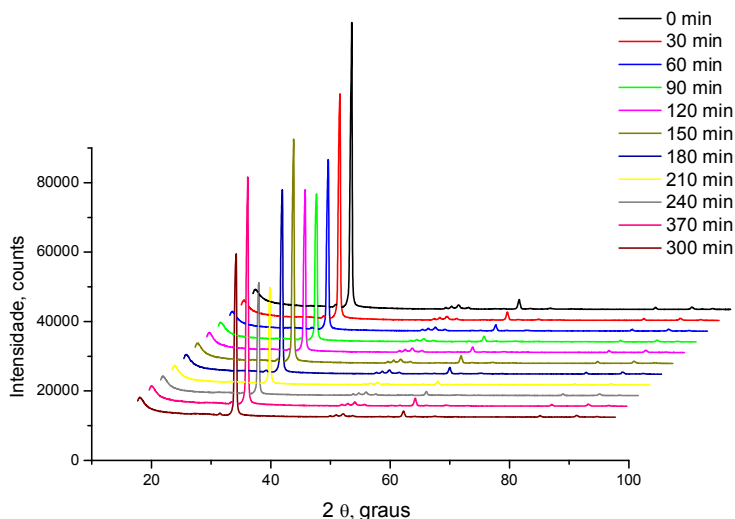
O perfil da curva de incorporação de O₂ para a MPG é similar ao encontrado para a amostra do G_{106μm}, embora o máximo de incorporação de oxigênio tenha acontecido em 180 minutos (**Tabela 4.8**). Esse resultado pode ser explicado também pela **equação 4.1** que sugere uma reação consecutiva.

Figura 4.12 - Incorporação de oxigênio a 100 °C para a MPG. Condições: $[O_3]$, $4,89 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L min}^{-1}$; tempo de reação total, 300 min; tensão, 200 V; fonte, 17 kV; massa do sólido, 0,70 g.



Os difratogramas obtidos pela análise de DRX (**Figura 4.13**) para a amostra da MPG após a ozonização foram similares aos obtidos para a amostra do $G_{106\mu m}$ (**Figura 4.11**).

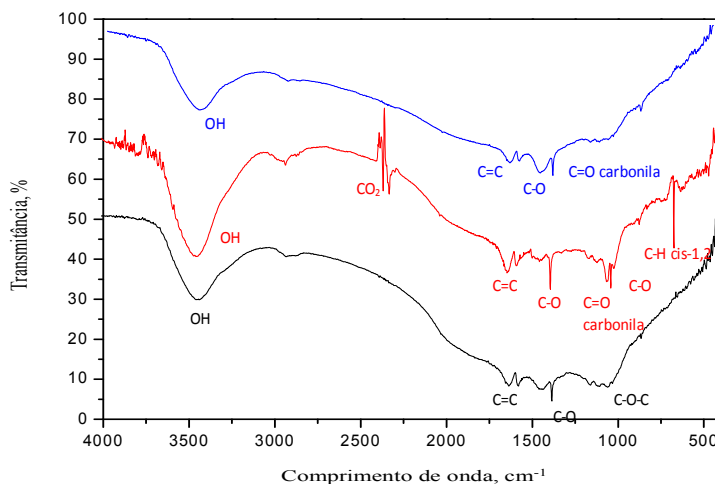
Figura 4.13 - Difratogramas da MPG ozonizada a 100 °C em vários tempos.



A oxidação com o ozônio acontece de forma branda, com isso não se observa o deslocamento do pico principal em $26,5^\circ$ para ângulos menores de 2θ , em alguns casos ocorreu a diminuição da intensidade do pico $26,5^\circ$ mas as distâncias interplanares de $3,4 \text{ \AA}$ não se alteraram, para todas as amostras. Como no caso do $G_{106\mu m}$ a ozonização não alterou a estrutura da grafite, mas inseriu funcionalidades oxigenadas na superfície do material (**Figura 4.14**).

O espectro FTIR para a amostra da MPG reagida com O_3 na por 120 minutos (**Figura 4.14**), obteve uma inserção pequena de oxigênio, 1,40 % de acordo com a análise de CHN (**Tabela 4.8**) e apresentou cinco bandas de absorções: OH da água em 3441 cm^{-1} (PAIVA et al., 2010); C=C estiramento, presença das duas bandas em 1636 e 1579 cm^{-1} (HONTORIA-LUCAS et al., 1995); C=O de carbonila em 1382 cm^{-1} e C-O de álcool em 1452 cm^{-1} .

Figura 4.14 - Espectro FTIR da MPG após ozonização a 100 °C por 120 min (azul), 180 min (vermelho) e 210 min (preto).



Já para a amostra reagida por 180 minutos, obtivemos uma inserção maior no teor de oxigênio, 3,19 % (**Tabela 4.7**) e maiores quantidades de grupamentos oxigenados são observados pelo espectro FTIR da **Figura 4.14**, entre eles tempos: hidroxila (3441 cm^{-1}) (PAIVA et al., 2010), a presença de duas absorções na região de 2377 cm^{-1} do modo de estiramento assimétrico do dióxido de carbono (PAIVA et al., 2010), novamente observamos as duas bandas características do estiramento C=C (1579 e 1636 cm^{-1}), 1452 cm^{-1} característica do C-O de álcool, 1382 cm^{-1} referente a C=O de carbonila, 1058 cm^{-1} associada a C-O de epóxido, 1031 cm^{-1} banda de absorção de C-O de álcool e a banda em 664 cm^{-1} relacionada como vibrações do dobramento C-H cis-1,2 fora do plano (PAIVA et al., 2010). A amostra tratada por 210 minutos, de acordo com a análise elementar CHN (**Tabela 4.8**) apresentou 2,38 % de oxigênio e funcionalidades bastantes interessantes além daquelas já encontradas para as amostras anteriormente analisadas (OH - 3441 cm^{-1} , C=C - 1579 e 1636 cm^{-1} , C-O de álcool - 1452 cm^{-1}), esta amostra apresentou uma banda em 1062 cm^{-1} que segundo a literatura está associada a grupamento epóxido (WANG; HU, 2011; EIGLER et al., 2012; SI; SAMULSKI, 2008). Outras três bandas a 1161 , 1117 e 1108 cm^{-1} encontram-se na região característica de

peróxidos, epóxidos e ozonídeos (O-O) (SHREVE et al., 1951; OXLEY et al., 2008).

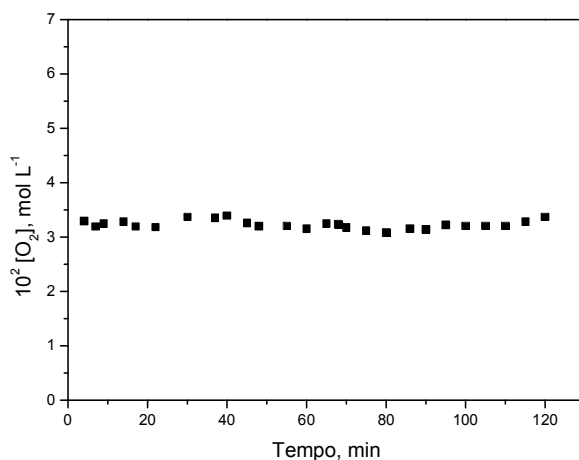
4.5. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO DA GRAFITE G₁₀₆μm

4.5.1. Mudança da concentração de oxigênio

Como tínhamos uma mistura de O₃/O₂ produzida pelo plasma frio. O estudo da mudança da concentração de oxigênio foi feito com o objetivo de analisar o efeito do fluxo de O₂ durante as reações de ozonização. Esse teste foi feito nas mesmas condições experimentais que posteriormente seriam usadas nas cinéticas (temperatura, 100 °C; fluxo de O₂, 0,60 L min⁻¹ e massa de amostra, 3 gramas).

Observa-se na **Figura 4.15** que a concentração de O₂ manteve-se constante ao longo de todo o tempo reacional. Mostrando que o O₂ não reage com a grafite nas cinéticas de ozonização, no qual teríamos um fluxo de gás com a mistura de O₃/O₂.

Figura 4.15 - Mudança da concentração de O₂ pelo tempo. Condições: [O₂], 3,49 x 10⁻² mol·L⁻¹; temperatura, 100 °C; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O₂, 0,60 L·min⁻¹; tempo de reação, 118 minutos.



4.5.2. Efeito do fluxo volumétrico total

O efeito do fluxo total na velocidade do consumo de O_3 foi avaliado para verificar se a reação era controlada por difusão, mantendo constantes a massa do sólido, temperatura de reação e concentração de O_3 .

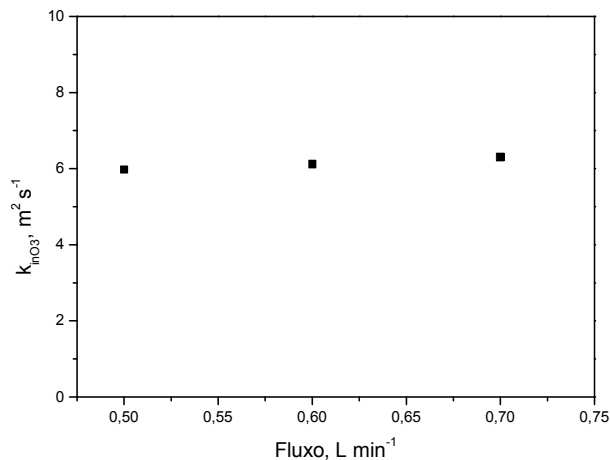
A constante da velocidade de ozonização (k_{inO_3}) foi calculada a partir da constante de pseudo 1ª ordem determinada no intervalo de tempo entre 5,5 e 24 minutos, considerando a área específica da amostra, como mostra a **equação 3.13, Seção 3.2.5.2**.

Os resultados mostram que o aumento do fluxo volumétrico total de O_2 , na faixa de 0,50 a 0,70 $L \cdot min^{-1}$ não provocou aumento na velocidade global, indicando que nessas condições a difusão gasosa era rápida e não controlava a velocidade da reação (**Tabela 4.9 e Figura 4.16**).

Tabela 4.9 - Influência do fluxo volumétrico total na velocidade da reação de ozonização do $G_{106\mu m}$

Tempo, min	Fluxo, $L \cdot min^{-1}$	$10^4 k_{pseudo1^a ordem},$ s^{-1}	$10^4 [O_3],$ $mol \cdot L^{-1}$	Massa x A. Esp $g \times m^2/g = m^2$	$10^4 k_{inO_3},$ $m^2 \cdot s^{-1}$
5,5-24	0,5	$23,35 \pm 0,38$	5,12	$(3 \times 1,30)=3,90$	$5,98 \pm 0,10$
5,5-24	0,6	$23,93 \pm 0,48$	5,12	$(3 \times 1,30)=3,90$	$6,13 \pm 0,12$
5,5-24	0,7	$24,62 \pm 0,60$	5,12	$(3 \times 1,30)=3,90$	$6,30 \pm 0,15$

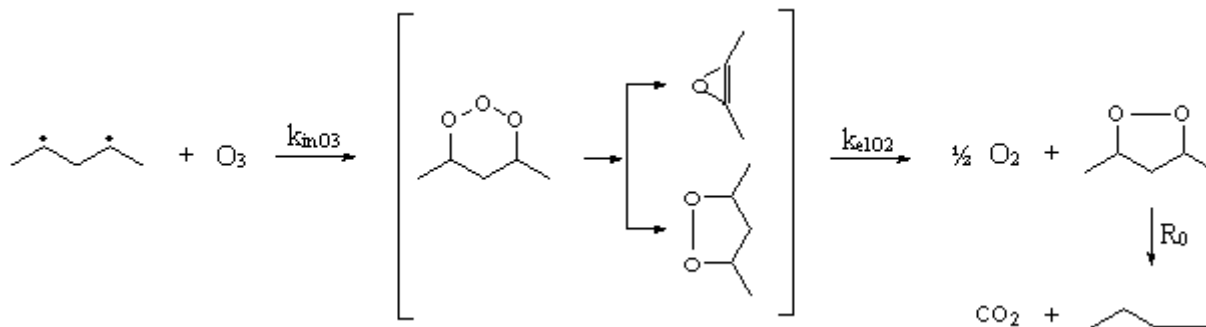
Figura 4.16 - Influência do fluxo total na velocidade da reação de ozonização em grafite. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura, 100°C ; massa do sólido, 3,00g.



4.5.3. Efeito da temperatura de reação. Parâmetros de ativação

A molécula do O_3 é isoeletrônica com a molécula do SO_2 . Esta série de valência isoeletrônica apresenta um caráter dirradical que aumenta na ordem $SO_2 < S_3 < O_3$. Portanto, o ozônio reagiria com carbonos através do mesmo mecanismo que o SO_2 (**Esquema 4.1**).

Esquema 4.1 - Mecanismo da reação do ozônio com a grafite.



O efeito da temperatura foi avaliado na faixa de 90-110 °C (ver **Anexo-1 Tabelas A.3, A.4 e A.5**), considerando a velocidade de consumo de O_3 na fase gasosa dada pela variação da absorbância total encontrada pela análise espectrofotométrica na região do ultravioleta ao longo do tempo de reação. A velocidade de inserção de O_3 na fase sólida foi calculada do somatório dos moles de O_3 acumulados no sólido no tempo infinito (t_∞) e tempo t (**equação 3.3, Seção 3.2.5.2**).

As **Figuras 4.17 a 4.22** apresentam os perfis do consumo de O_3 na fase gasosa e os moles de O_3 acumulados na fase sólida ao longo do tempo de reação, respectivamente.

Figura 4.17 - Consumo de O_3 na fase gasosa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para o $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $5,38 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

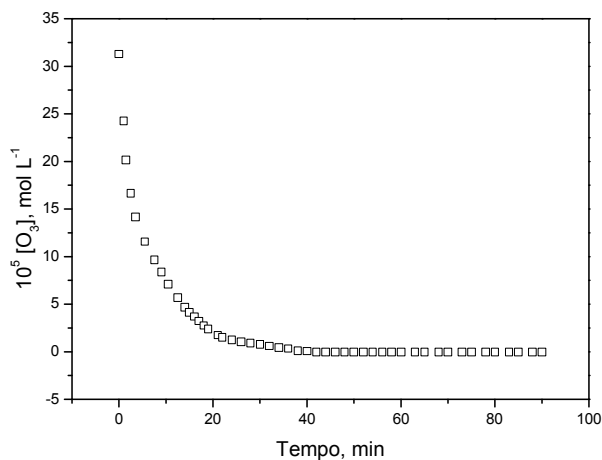


Figura 4.18 - Consumo de O_3 na fase gasosa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ para o $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

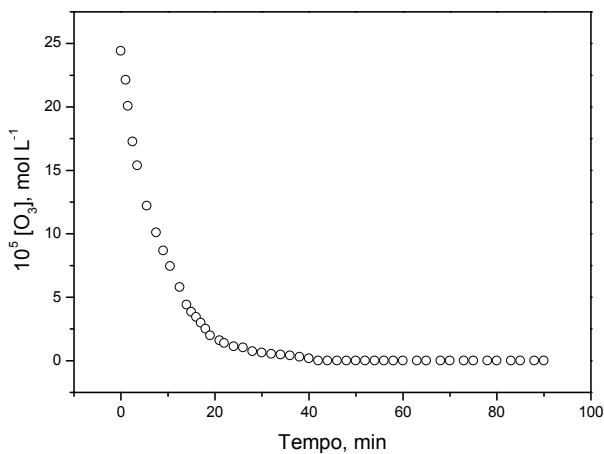


Figura 4.19 - Consumo de O_3 na fase gasosa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $4,85 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

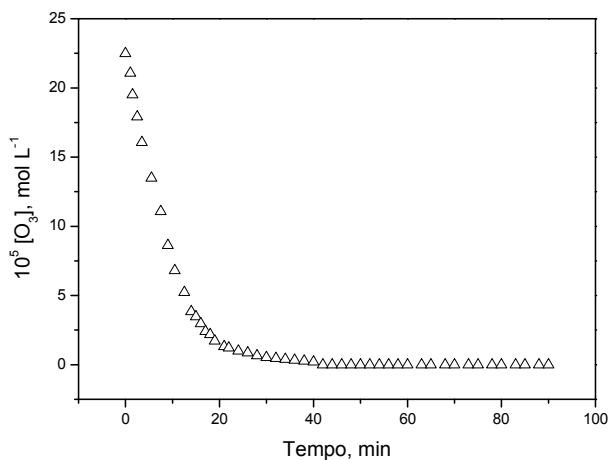


Figura 4.20 - Moles de O_3 acumulados no sólido a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $5,38 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

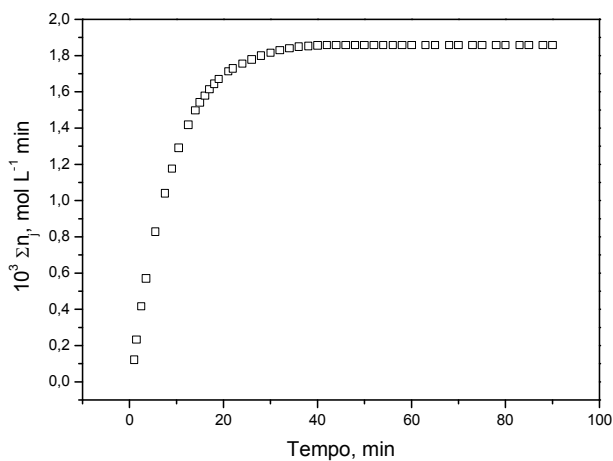


Figura 4.21 - Moles de O_3 acumulados no sólido a 100 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

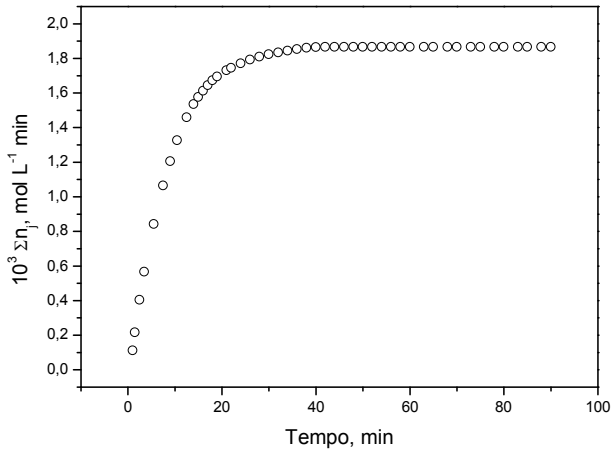
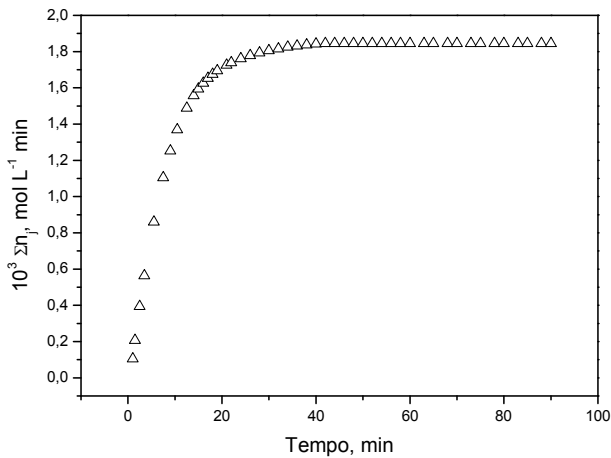


Figura 4.22 - Moles de O_3 acumulados no sólido a 110 °C para o $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $4,85 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.



Observa-se nas **Figuras 4.17 a 4.19**, que o O_3 consumido à medida que a reação avança. A velocidade de consumo diminui no decorrer da reação. Já nas **Figuras 4.20 a 4.22**, a concentração de O_3 no sólido aumenta até atingir a saturação.

Dos dados obtidos para o Σn_j nos intervalos de tempo da amostragem, foi possível determinar o número total de moles N_j de O_3 inseridos acumulados (**equação 3.5, Seção 3.2.5.1**) para cada temperatura estudada. Para a temperatura de a 100 °C foi encontrado $N_j = 2,87 \times 10^{-4}$ moles $\cdot m^{-2}$.

A cinética de inserção de ozônio é de primeira ordem e foi acompanhada por 4 vidas médias. A constante medida (**Capítulo 2, , equação 3.13, Seção 3.2.5.2**) é de pseudo-primeira ordem igual a

$$k_{pseudo1a\ ordem} = k_{inO_3} C_C^m$$

A dependência de $k_{pseudo1a\ ordem}$ da massa de carbono é linear, e consequentemente, do número de sítios ativos por m^2 ($m = 1$).

Os valores encontrados para a constante de velocidade $k_{pseudo1a\ ordem}$ na fase sólida (**Figuras 4.23 a 4.25 e Tabela 4.10**) foram usados para calcular os parâmetros de ativação .

Figura 4.23 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a 90 °C para a $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$, $5,38 \times 10^{-4}$ mol $\cdot L^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , 0,60 L $\cdot min^{-1}$.

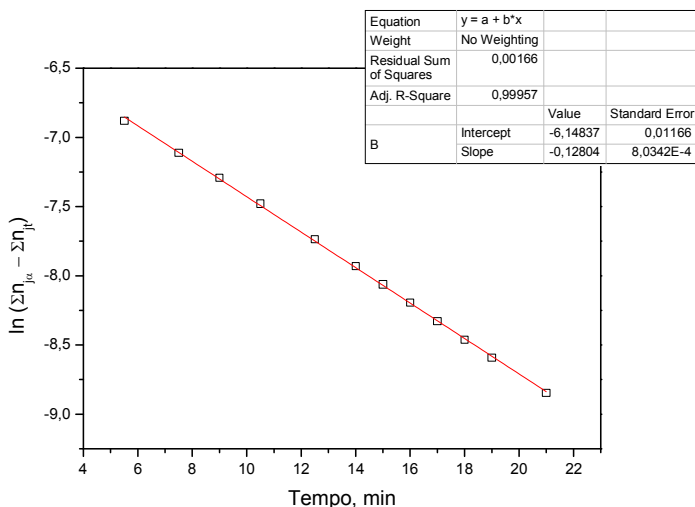


Figura 4.24 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

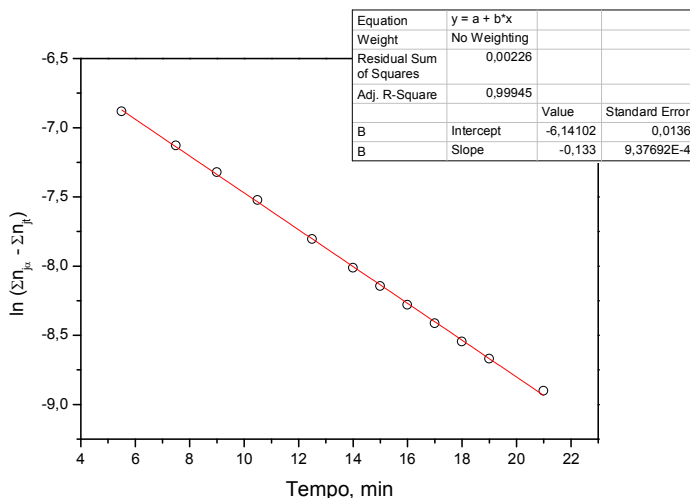


Figura 4.25 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $4,85 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

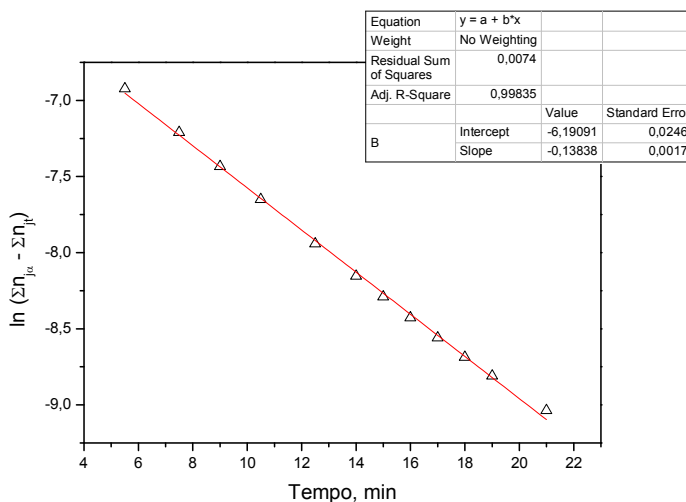


Tabela 4.10 - Constantes de velocidade de primeira ordem da reação de ozonização em diferentes temperaturas para a $G_{106\mu m}$.

Tempo, min	Temp. °C	$10^{-4} N_j$, moles·m ⁻²	$10^4 k_{\text{pseudo 1a ordem}}$, s ⁻¹	[Massa]x[A. esp] g x m ² ·g ⁻¹ = m ²	$10^4 k_{\text{inO}_3}$, m ⁻² ·s ⁻¹
5,5-21	90	2,85	21,34±0,13	(3 x 1,30) = 3,90	5,47 ± 0,03
5,5-21	100	2,87	22,17±0,16	(3 x 1,30) = 3,90	5,68 ± 0,04
5,5-21	110	2,83	23,06±0,28	(3 x 1,30) = 3,90	5,91 ± 0,07

Do gráfico de Eyring (**Figura 4.26**), os valores da entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$), por meio do coeficiente angular da reta, e o valor da variação da entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) através do coeficiente linear da reta foram calculados. Conhecendo esses dois valores foi possível obter o valor da livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\ddagger$) para a temperatura de 100 °C (**Tabela 4.11**), utilizando a **equação 3.23, Seção 3.2.5.5**.

Figura 4.26 - Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros termodinâmicos $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$.

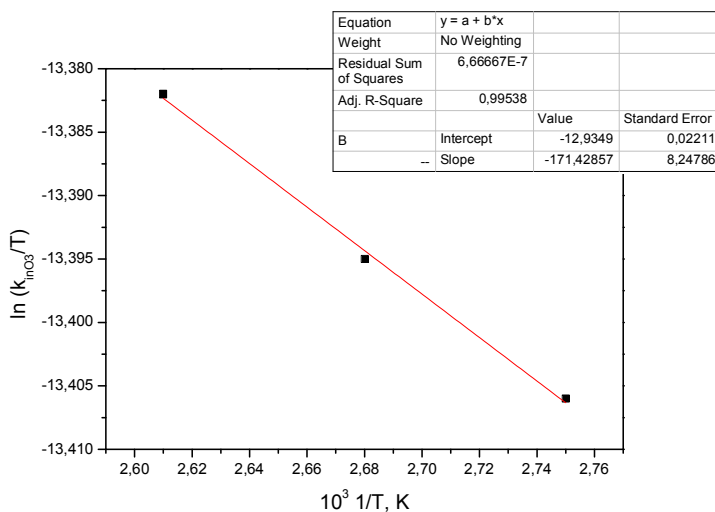


Tabela 4.11 - Parâmetros de ativação para a reação de ozonização da $G_{106\mu m}$

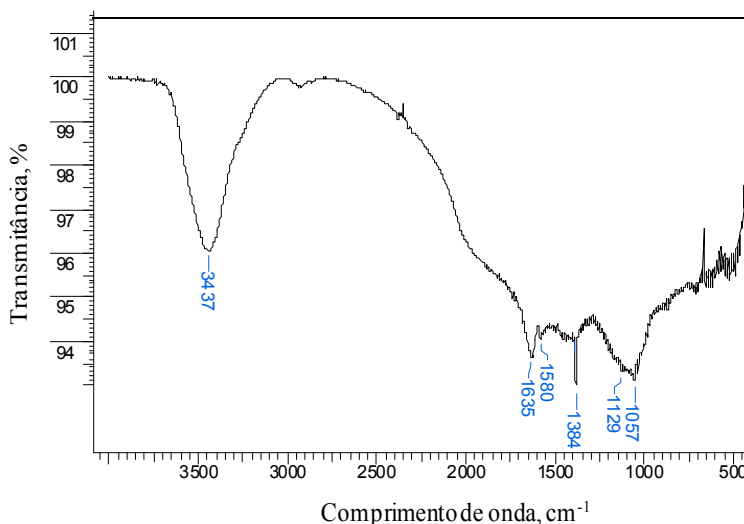
$\Delta H^\ddagger$ cal·mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	Temperatura, K	$\Delta G^\ddagger$ kcal·mol ⁻¹
340,66 ± 21,24	- 72,92 ± 0,04	373,15	27,55 ± 0,03

O valor de $\Delta H^\ddagger$ (Tabela 4.11), corresponde ao processo de redução do molozonido ao epóxido. A reação de ozonização foi estudada em fluxo de O_3 sobre o grafite. E a etapa final da incorporação com o tempo permanece constante por que foi atingido o estado estacionário.

Após a reação de ozonização a 100 °C, a amostra apresentou um aumento do conteúdo de oxigênio de 2,58% (CHN). As funcionalidades oxigenadas inseridas na amostra foram identificadas através do espectro de absorção na região de 400-4000 cm^{-1} (Figura 4.27). A amostra apresentou uma banda em 3437 cm^{-1} , referente à grupos OH (PAIVA, 2010). Não foram observadas absorções em 2369 e 2336 cm^{-1} que são características ao modo de estiramento assimétrico do dióxido de carbono. A absorção em 1635 cm^{-1} é característica da ligação C=O de ácidos carboxílicos (CHANG, 1981; PAIVA; LAMPMAN, 2010; HONTORIA-LUCAS et al., 1995) e em 1580 cm^{-1} são

características do estiramento C=C (SILVERSTEIN et al., 2010). Bandas localizadas em 1384 cm^{-1} são referentes à grupos C-OH (KHAI et al., 2012). Absorções encontradas em 1129 cm^{-1} e 1057 cm^{-1} são atribuídas a grupamento epóxido (WANG; HU, 2011; EIGLER et al., 2012; SI; SAMULSKI, 2008). A presença de COOH, OH, e grupos C=O nas bordas das folhas de óxido de grafeno já foram descritas por RMN e espectroscopia de infravermelho, enquanto que grupos epóxido e outras funcionalidades de OH foram encontradas nos planos basais (HE et al., 1998; SZABÓ et al., 2006; PACI et al., 2007).

Figura 4.27 - Espectro FTIR do $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 minutos.



4.5.4. Ordem da reação em relação ao carbono

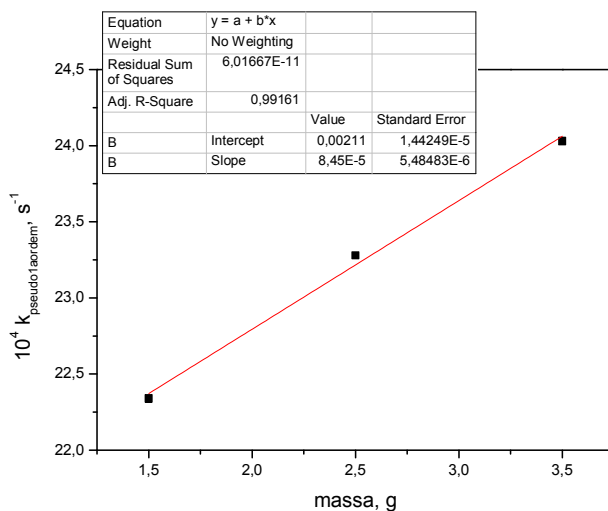
A ordem com respeito ao carbono foi encontrada experimentalmente variando a massa da grafite e mantendo as outras variáveis constantes. A $k_{\text{pseudo1aordem}}$ foi encontrada considerando 4 vidas médias e o *plote* $k_{\text{pseudo1aordem}}$ *versus* massa indica que a reação de ozonização com o $G_{106\mu\text{m}}$ foi de primeira ordem com respeito ao carbono (Tabela 4.12 e Figura 4.28).

Tabela 4.12 - Determinação da ordem da reação com respeito ao carbono na ozonização do $G_{106\mu m}$.^a

Tempo, min	Massa, g	$10^4 k_{\text{pseudo 1a ordem}},$ s^{-1}
5,5-18	1,5	$22,34 \pm 0,93$
5,5-26	2,5	$23,28 \pm 0,74$
5,5-22	3,5	$24,03 \pm 0,53$

^a Condições: $[O_3]$, $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100°C ; fluxo de O_2 : $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 4.28 - Determinação da ordem da reação com respeito ao carbono na ozonização do $G_{106\mu m}$. Condições: $[O_3]$: $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100°C ; fluxo de O_2 : $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.



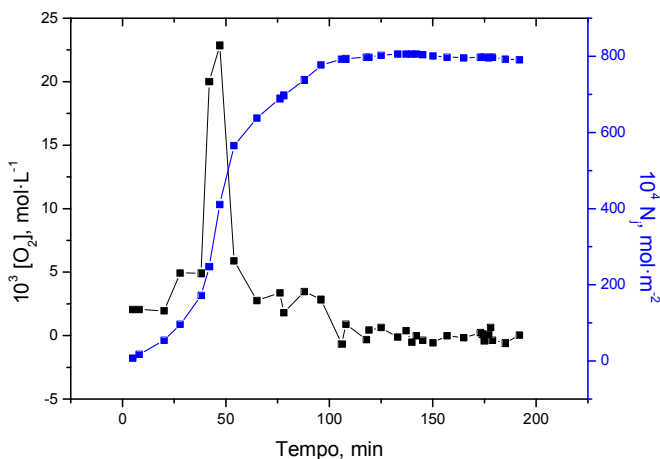
4.6. CINÉTICA DE ELIMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DURANTE A OZONIZAÇÃO DA $G_{106\mu m}$

A 100°C o oxigênio puro não reage com a grafite. Porém, durante a ozonização da grafite (Figura 4.15), entre 42-54 minutos, foi observado um aumento da concentração de oxigênio na saída do reator, passando por um máximo em 47 minutos, seguido pela sua posterior eliminação (**equação 4.2**, **Figura 4.29** e ver **Anexo-1 Tabela A.6**).

A eliminação de oxigênio durante a ozonização da $G_{106\mu m}$ (**Figura 4.29**), apresentou o perfil de uma típica curva do produto de

uma reação consecutiva de primeira ordem (MOORE; PEARSON, 1961).

Figura 4.29 - Mudança de concentração de oxigênio durante a ozonização da $G_{106\mu m}$ a 100 °C. Preto, aumento da concentração de oxigênio na saída do reator. Azul, número de moles de oxigênio eliminados. Condições: $[O_3]$, $5,92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

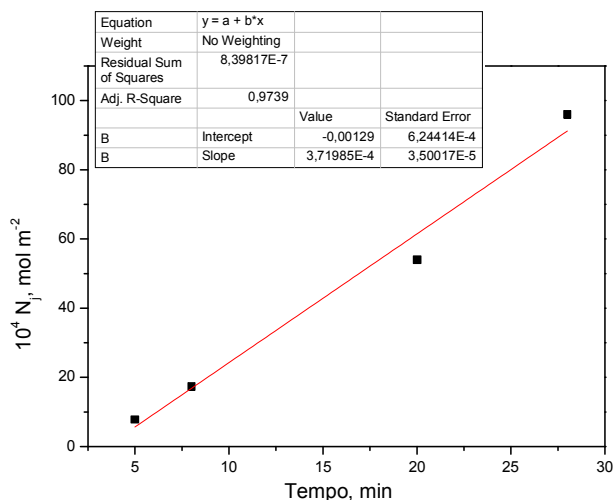


$$[OC(O_2)] = [C(O_3)] \frac{k_2}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \quad (4.2)$$

O desaparecimento do ozonídeo primário 1,2,3-trioxolano, $C(O_3)$, produz um intermediário epóxido-peróxido $OC(O_2)$ (**equação 4.2**), que elimina O_2 deixando o peróxido $C(O_2)$ (**equação 4.1**), segundo o plote da **Figura 4.29**.

A velocidade inicial da eliminação de O_2 (R_0) durante a ozonização da $G_{106\mu m}$ a 100 °C foi igual $(6,20 \pm 0,58) \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R^2 = 0,974$) e obtida pelo plote de N_j versus tempo (**Figura 4.30**), considerando os pontos de 5-28 minutos.

Figura 4.30 - Velocidade inicial de eliminação de O_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante a ozonização da $G_{106\mu\text{m}}$. Condições: $[O_3]$, $5,92 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 3,00 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

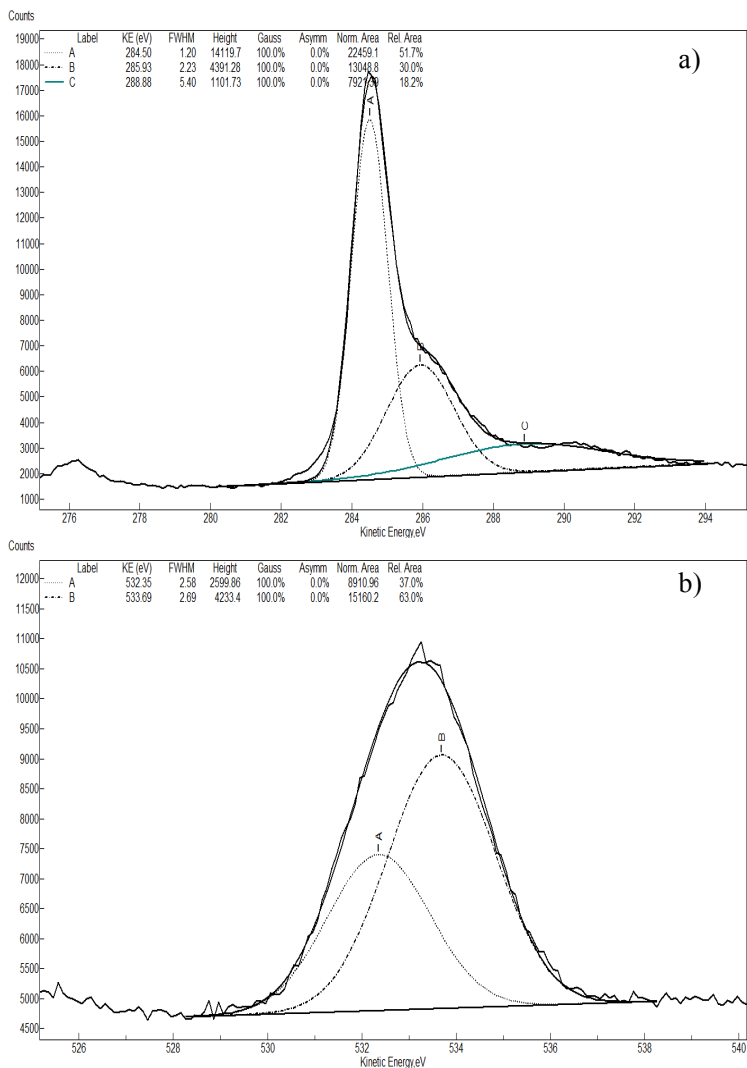


Os espectros XPS obtidos após a eliminação de oxigênio durante a ozonização da $G_{106\mu\text{m}}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados nas **Figuras 4.31 a) e b)**.

Na **Figura 4.31 a)**, é possível observar que o espectro de XPS correspondente ao orbital 1s do carbono apresenta um pico de maior intensidade a 284,5 eV que corresponde a energia de ligação C-C típica de anel aromático (HONTORIA-LUCAS et al., 1995) e outros dois picos de menor intensidade. O pico a 285,9 eV, pode ser atribuído a um éter (ACKERET; RATNER, 1992), e o pico em 288,9 eV esta na região dos ésteres (BEAMSON; BRIGGS, 1992), carbonilas e policarbonilas (GELIUS et al., 1970; PYLANT; HUBBARD; WHITE, 1996; BARBER et al., 1972).

Na região O1s, o espectro XPS apresenta dois picos (**Figura 4.31 b)**). O primeiro a 532,3 eV, pode ser atribuído a um éter (BEAMSON; BRIGGS, 1992) ou a ligação C=O de cetona (XPS SIMPLIFIED; MA et al., 2013; BEAMSON; BRIGGS, 1992) e o segundo pico a 533,7 eV, pode ser atribuído a um éster (ZHOU et al., 2015; SRIBALA et al., 2013; LHOEST et al., 1995), éter (JORDAN et al., 1987) ou ainda a anidrido (BARTH; LINDER; BRYSON, 1988).

Figura 4.31 - Espectros XPS obtidos para a $G_{106\mu m}$ após a eliminação de oxigênio: a) na região C1s; b) na região O1s.



4.7. ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO NA MPG

4.7.1. Efeito do fluxo volumétrico total

Do mesmo modo que para o $G_{106\mu\text{m}}$, o fluxo de O_2 não influenciou na velocidade de reação de ozonização com a MPG, mostrando-se praticamente constante nos diferentes fluxos. (**Figura 4.32** e **Tabela 4.13**).

Figura 4.32 - Influência do fluxo total na velocidade da reação de ozonização na MPG. Condições: $[\text{O}_3]$, $4,42 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura, 100°C ; massa do sólido, 1,40 g.

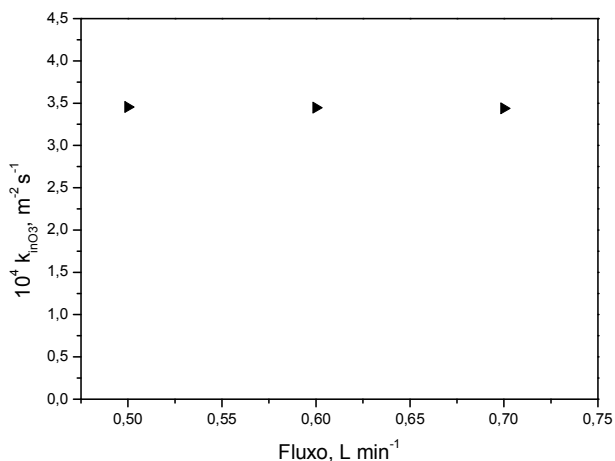


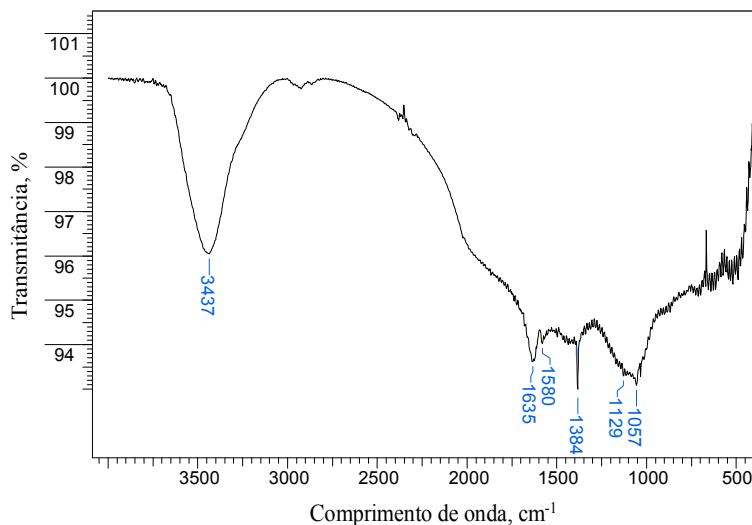
Tabela 4.13 - Influência do fluxo volumétrico total na velocidade da reação de ozonização na MPG.

Tempo, min	Fluxo, L·min ⁻¹	10 ⁴ k _{pseudo 1a ordem} ^a s ⁻¹	[Massa]x[A. esp] g x m ² ·g ⁻¹ = m ²	10 ⁴ nO ₃ , mol·L ⁻¹	10 ⁴ k _{inO₃} , m ⁻² ·s ⁻¹
4,0-12,0	0,5	53,19± 1,99	(1,4 x11) = 15,4	4,42	3,45± 0,13
4,5-10,0	0,6	53,07± 1,04	(1,4 x11) =15,4	4,42	3,45± 0,07
4,5-10,0	0,7	52,96± 1,55	(1,4 x11) =15,4	4,42	3,44± 0,10

Segundo a análise elementar, a amostra da MPG após a ozonização a 100 °C com fluxo de O₂ em 0,70 L·min⁻¹ apresentou um aumento do conteúdo de oxigênio de 0,63% se comparada a amostra sem tratamento (0,39%). Essas funcionalidades inseridas na matriz ozonizada podem ser confirmadas pela análise FTIR (**Figura 4.33**).

A amostra apresenta uma banda em torno de 3437 cm⁻¹, que pode ser atribuída a grupos hidroxila. A banda aproximadamente em 1635 cm⁻¹ é característica da ligação C=O de ácidos carboxílicos (CHANG, 1981; PAIVA; LAMPMAN, 2010; HONTORIA-LUCAS et al., 1995). Absorção em 1580 cm⁻¹ é referente à ligação C=C (SILVERSTEIN et al., 2010). A banda em 1384 cm⁻¹ é associada a grupos C-OH (KHAI et al., 2012). A absorção na região de 1169 cm⁻¹ é característica de estiramento C-C (KHAI et al., 2012; WANG; HU, 2011). E por último a banda em 1092 cm⁻¹ indica a existência de grupos C-O que confirmam, portanto, a existência de grupos funcionais (ou complexos superficiais oxigenados) na superfície do material (HONTORIA-LUCAS et al., 1995).

Figura 4.33 - Espectro FTIR da MPG após ozonização a 100 °C.



4.7.2. Efeito da temperatura de reação. Parâmetros de ativação

O efeito da temperatura para a amostra da MPG foi avaliado a 100 °C (ver **Anexo-1 Tabelas A.7**)

A amostra da MPG apresenta os mesmos perfis de reação que a $G_{106\mu m}$ (**Figuras 4.34 e 4.35**), tanto para o consumo de O_3 na fase gasosa como para os moles de O_3 acumulados no sólido durante a ozonização. Esse por sua vez apresentou um valor de $3,44 \times 10^{-6}$ moles·m⁻² na temperatura de 100 °C.

Figura 4.34 - Consumo de O_3 na fase gasosa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g, fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

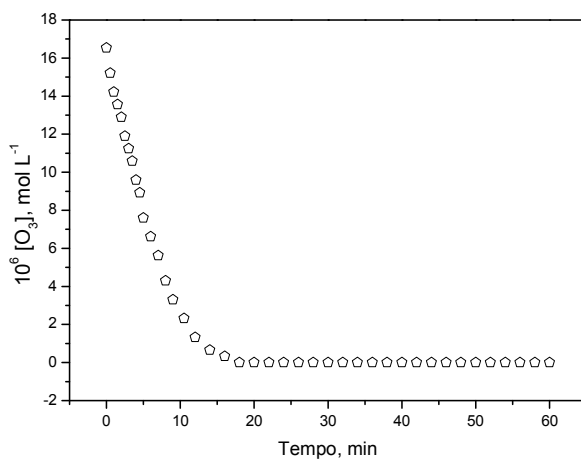
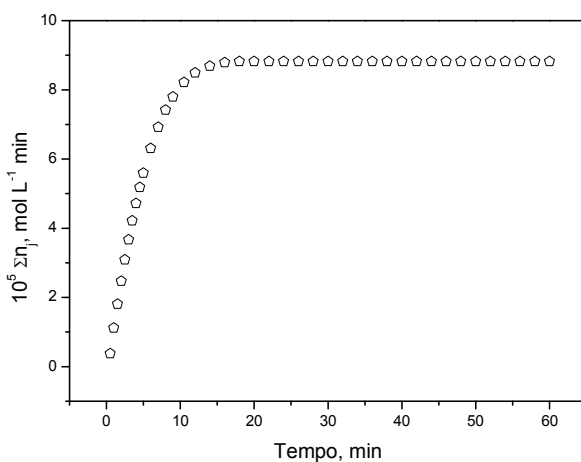


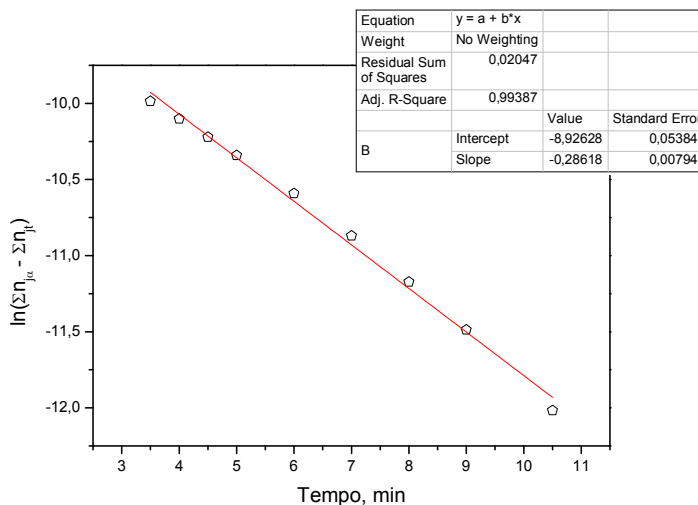
Figura 4.35 - Moles de O_3 acumulados no sólido a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.



Da mesma forma que para a amostra da $G_{106\mu m}$ a cinética de inserção de ozônio para a MPG é de primeira ordem e também foi acompanhada por 4 vidas médias. A constante de pseudo-primeira ordem medida é linear com a mudança de massa e portanto, $m = 1$.

A **Figura 4.36** mostra o valor encontrado para a constante de velocidade k_{inO_3} na fase sólida a 100 °C.

Figura 4.36 - Velocidade de inserção de O_3 na fase sólida a 100 °C para a MPG. Condições: $[O_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.



Considerando a velocidade a 100 °C (k_{inO_3}), calculou-se o valor de $\Delta G^\ddagger$ sendo igual a $28,00 \pm 0,02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esse resultado mostra que ambas as grafites apresentaram o mesmo valor de $\Delta G^\ddagger$.

4.7.3. Ordem da reação em relação ao carbono

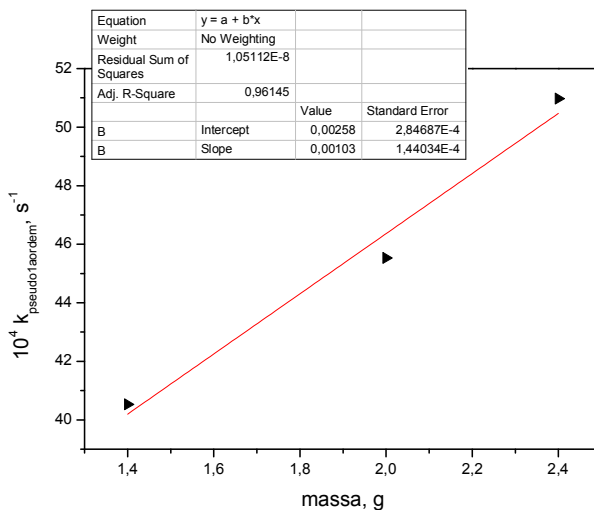
A determinação da ordem da reação com respeito ao carbono para a amostra da MPG foi encontrada empregando condições semelhantes as usadas para a amostra da $G_{106\mu m}$, com exceção da quantidade de massa utilizada, que nesse caso foi menor devido a massa de amostra disponibilizada no laboratório. De acordo com os resultados (**Tabela 4.14** e **Figura 4.37**), o *plote k_{inO_3} versus massa* mostra um aumento linear da velocidade com a massa indicando uma dependência de primeira ordem com respeito ao carbono.

Tabela 4.14 - Ordem da reação com respeito ao carbono na ozonização da MPG.^a

Tempo, min	Massa, g	$10^4 k_{\text{pseudo 1}^{\text{a}} \text{ ordem}},$ s^{-1}
3,5-12,0	1,4	40,53
3,5-10,5	2,0	45,53
3,5-12,0	2,4	50,97

^a Condições: $[\text{O}_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100°C ; fluxo de O_2 : $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

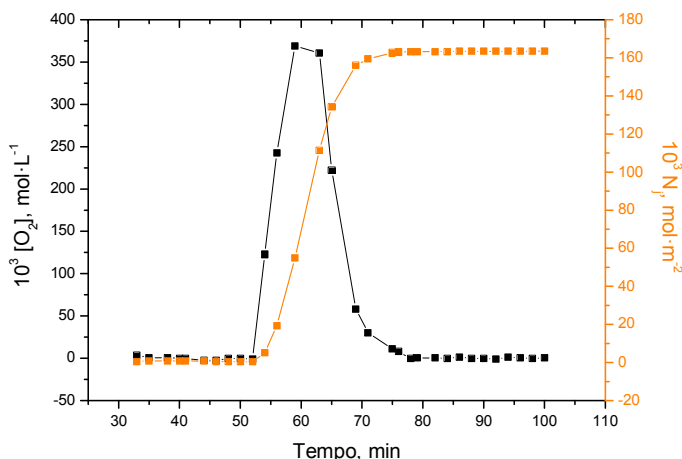
Figura 4.37 - Determinação da ordem da reação com respeito ao O_3 na ozonização da MPG. Condições: $[\text{O}_3]$, $5,12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; temperatura, 100°C ; fluxo de O_2 : $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.



4.8. CINÉTICA DE ELIMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DURANTE A OZONIZAÇÃO DA MPG

Assim como para a $G_{106\mu\text{m}}$, também observou-se aumento da concentração de oxigênio durante a ozonização da MPG entre 54-76 minutos, passando por um máximo com posterior eliminação (**Figura 4.38 e ver Anexo-1 Tabela A.8**).

Figura 4.38 - Mudança de concentração de oxigênio durante a ozonização da MPG a 100 °C. Preto, aumento da concentração de oxigênio na saída do reator. Laranja, número de moles de oxigênio eliminados. Condições: $[O_3]$, $5,17 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; massa do sólido, 1,40 g; fluxo de O_2 , $0,60 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.



No **Anexo-1 Tabela A.8**, o primeiro pico, entre 13-30 minutos, apresentado é decorrente do acúmulo de oxigênio na amostra devido ao pré-tratamento com fluxo de O_2 na temperatura da reação, antes de iniciar a ozonização. Desse modo, para o cálculo de N_j (mol m^{-2}) não foi considerado o intervalo de tempo de 5-30 minutos de reação. A curva obtida durante a eliminação de oxigênio para a MPG tem a forma de uma reação em série de primeira ordem, ou seja, o mesmo perfil encontrado para a amostra da $G_{106\mu\text{m}}$ (**Figura 4.38**).

4.9. CINÉTICA DA ELIMINAÇÃO DE CO_2 NA $G_{106\mu\text{m}}$ OZONIZADA

4.9.1. Cinética de descarboxilação parcial

A descarboxilação da amostra ozonizada foi avaliada na faixa de 550 a 650 °C, utilizando o sistema térmico e condições experimentais em que o fluxo de Hélio foi mantido constante e a velocidade de eliminação de CO_2 foi determinada. Os resultados são apresentados no **Anexo-1 Tabelas A.9 a A.11 e Figuras 4.39 a 4.41**.

Figura 4.39 - Descarboxilação parcial a 550 °C da $G_{106\mu m}$ ozonizada.
Condições: massa do sólido, 2,43 g; fluxo de He, 40 mL·min⁻¹.

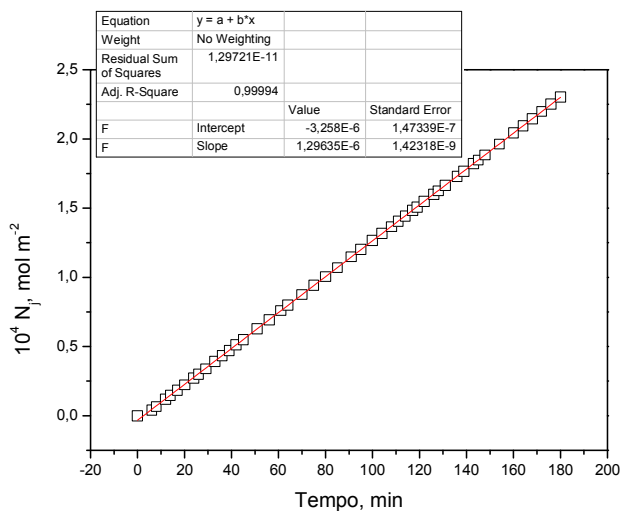


Figura 4.40 - Descarboxilação parcial a 600 °C da $G_{106\mu m}$ ozonizada.
Condições: massa do sólido, 2,46 g; fluxo de He, 40 mL·min⁻¹.

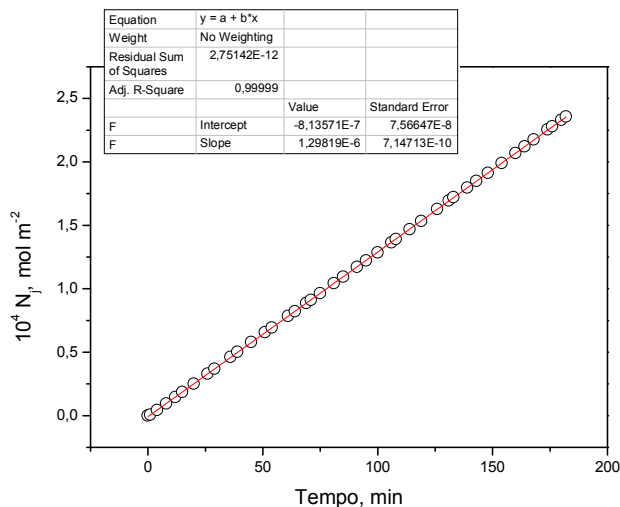
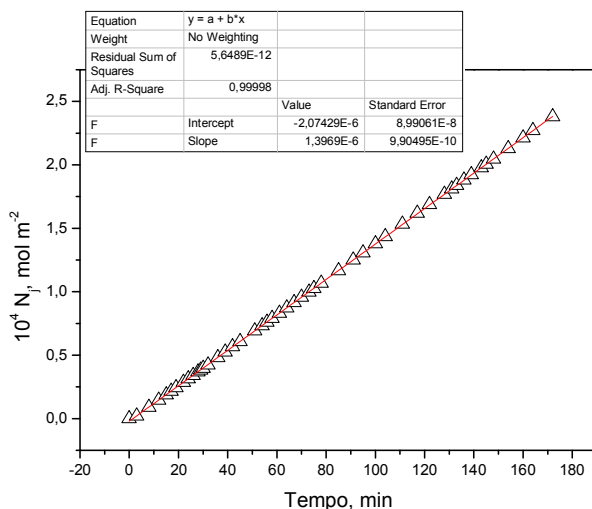


Figura 4.41 - Descarboxilação parcial a 650 °C da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada. Condições: massa do sólido, 2,30 g; fluxo de He, 40 mL·min⁻¹.



A dependência da velocidade inicial de eliminação de CO_2 com o incremento da temperatura é apresentado na **Tabela 4.15**.

Tabela 4.15 - Velocidade inicial de eliminação de CO_2 na descarboxilação parcial da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada em função da variação da temperatura.

Temperatura, °C	$10^8 R_0$, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
550	1,99
600	2,16
650	2,33

A partir dos dados obtidos e usando o plote de Eyring (**Figura 4.42**), foram calculados os parâmetros de ativação, $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$. Calculou-se o $\Delta G^\ddagger$ por meio da equação fundamental da termodinâmica para as temperaturas de 600 e 700 °C (**Tabela 4.16**).

Figura 4.42 - Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros de ativação $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ na descarboxilação parcial da $G_{106\mu m}$ ozonizada.

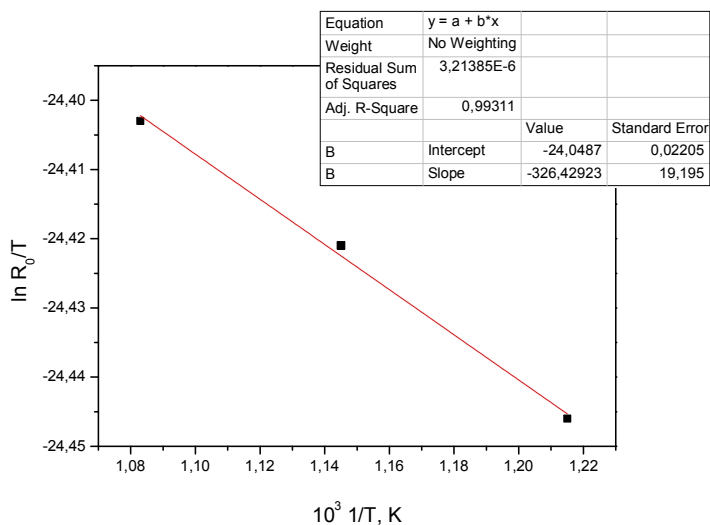


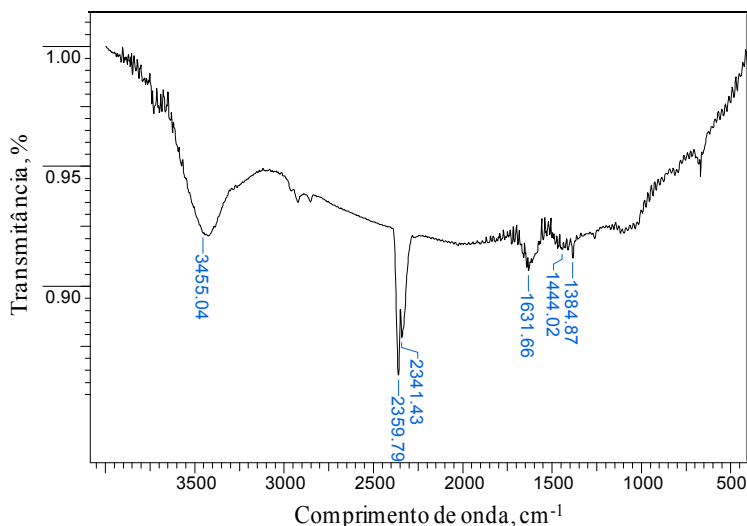
Tabela 4.16 - Parâmetros de ativação da descarboxilação parcial da $G_{106\mu m}$ ozonizada.

Temperatura, K	$\Delta H^\ddagger$ cal·mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta G^\ddagger$ kcal·mol ⁻¹
873,15	649+38	-95,01 ± 0,04	83,60±0,08
973,15	649± 38	-95,01 ± 0,04	93,10± 0,08

Segundo Botas et al. (2013) após a oxidação da grafite, os principais grupos funcionais encontrados na superfície do material são OH, COOH e C-O-C. O tratamento térmico da grafite oxidada em temperaturas acima de 100 °C provoca a eliminação de grupos funcionais oxigenados da superfície da amostra, principalmente funcionalidades como OH, epóxi (BOTAS et al., 2013) e carboxilas (GAO et al., 2010), uma vez que são menos estáveis. Em reações a 600 - 900°C a destruição é ainda maior principalmente devido a remoção de grupos OH, epóxidos (BOTAS et al., 2013) e carboxila (TRYKOWSKIA et al., 2010). A 800 °C, o tratamento conduz ao desaparecimento completo de grupos COOH (TRYKOWSKIA et al., 2010) e a 1000 °C ocorre uma perda acentuada de oxigênio restando pequenas quantidades de grupamnetos OH e epóxido (BOTAS et al., 2013). Essas observações são confirmadas através dos espectros de

FTIR da amostra descarboxilada a 600 °C (**Figura 4.43**), que apresentaram bandas com menor intensidade referentes à grupos OH ($3455,04\text{ cm}^{-1}$). Estiramento C=C ($1631,66\text{ cm}^{-1}$) (CHANG, 1981; HONTORIA-LUCAS et al., 1995; PAIVA, 2010). As bandas no intervalo de $1750\text{ - }1400\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à grupos C=O (ácido carboxílico, cetona/quinona) e a C=O em anéis aromáticos (TRYKOWSKIA et al., 2010). O aumento da intensidade do duplete referente ao CO_2 ($2359,79$ e $2341,43\text{ cm}^{-1}$), pode estar relacionado com a decomposição dos grupos -COOH , OH e C=O em altas temperaturas (TRYKOWSKIA et al., 2010). As bandas entre $1400\text{ - }950\text{ cm}^{-1}$ demonstram a presença de C-O (TRYKOWSKIA et al., 2010). A maior intensidade apresentada pelo duplete do CO_2 pode estar relacionada com o CO_2 adsorvido, que não foi totalmente eliminado do sólido, ou pode ser decorrente da decomposição do peróxido.

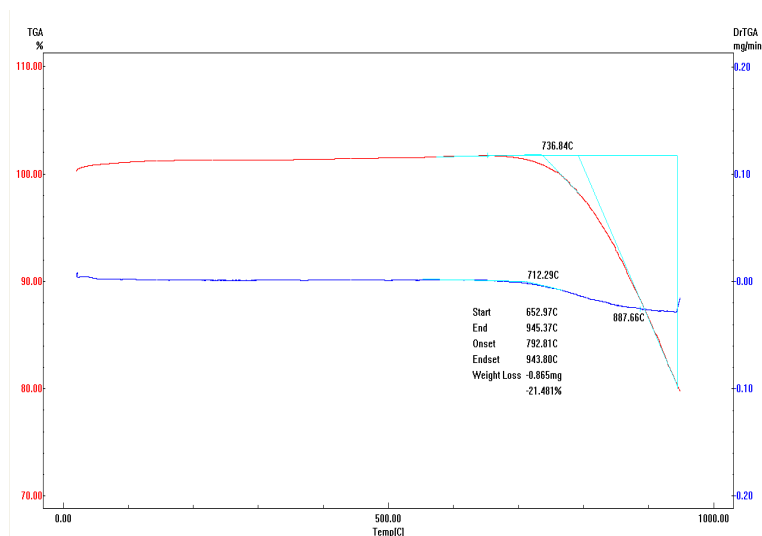
Figura 4.43 - Espectro FTIR do $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ submetido a descarboxilação parcial a 600 °C



Através da análise termogravimétrica (TGA) foi possível monitorar a variação da massa da $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ descarboxilada parcialmente a 600 °C em função da temperatura (**Figura 4.44**). Observa-se um processo de perda de massa a temperatura maior de 600 °C, devido à perda de CO_2 do material como foi comprovado por FTIR dos produtos voláteis (**Figura 4.45**). Humeres et al. (2014b) observaram a perda

acentuada de CO_2 entre 400 e 800 °C durante a pirólise da grafite modificado com SO_2 .

Figura 4.44 - Curva de TGA/DTA para a $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ descarboxilada parcialmente a 600 °C.

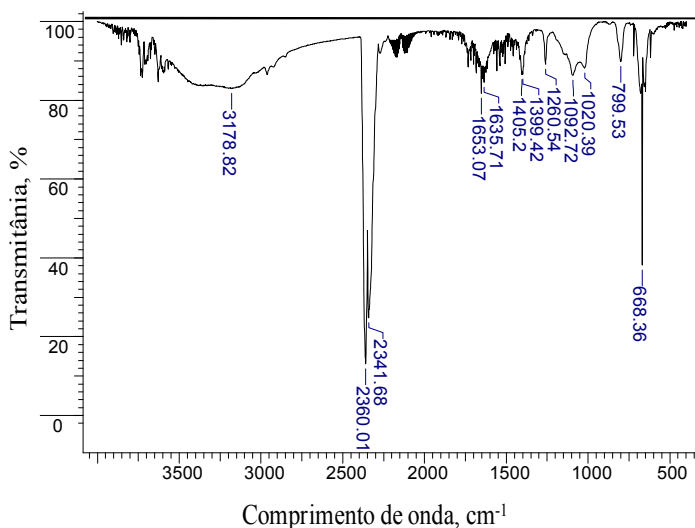


A amostra descarboxilada a 600 °C foi colocada no centro de um forno tubular, sob fluxo de nitrogênio e sofreu aquecimento até 780 °C. Esse sistema permite identificar por meio da análise de infravermelho os produtos voláteis durante a reação (SOLDI et al., 2003). Após chegar na temperatura desejada o gás de saída foi coletado em uma célula de infravermelho e analisado imediatamente. Os infravermelhos dos produtos voláteis obtidos são mostrados na **Figura 4.45**.

O espectro mostra absorções intensas em 2341 e 2360 cm^{-1} , referentes à deformação axial assimétrica do CO_2 e 668 cm^{-1} à deformação angular do CO_2 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2011). Grupos O-H que participam de ligações de hidrogênio absorvem na região de 3200 cm^{-1} (SILVERSTEINS et al., 2007). Observa-se no espectro uma redução da absorção na região em torno de 3200 cm^{-1} , que se deve tanto à perda de água adsorvida na estrutura da amostra, assim como a termodecomposição de grupos carboxílicos e de grupos C-H ligados à estruturas aromáticas (FIGUEIREDO et al., 1999). C=C de

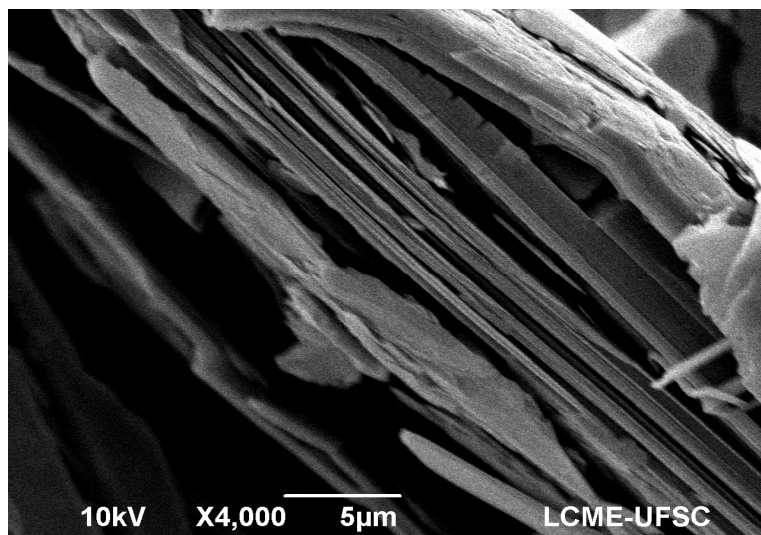
alcenos aparecem em $1600-1680\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN et al., 2010). O grupo C=C de compostos aromáticos ($1600-1475\text{ cm}^{-1}$) é um dos poucos que persiste ao aquecimento acima de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, junto com a banda em 1260 cm^{-1} (C-O). Segundo Pastor-Villegas et al. (2007), algumas bandas entre $900-1300\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao grupo C-O-C presentes nas lâminas da grafite, ou entre duas lâminas, onde o oxigênio pode agir como uma ponte entre as lâminas aromáticas. Banda de absorção de O-H em $1300-1400\text{ cm}^{-1}$, correspondente à presença de fenol (LIU et al., 2013). A liberação de CO ($1990-2260\text{ cm}^{-1}$) em alta temperatura pode ter sido causada pela quebra secundária de voláteis (GREENWOOD et al., 2002; LIU et al., 2008). A banda de absorção a 799 cm^{-1} é atribuída ao anel aromático dissubstituído e vibrações de deformação C-H fora do plano para anel aromático 1,4 dissubstituído (REES et al., 2007).

Figura 4.45 - Espectro FTIR do produtos voláteis obtidos a $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra descarboxilada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



A descarboxilação provoca defeitos na estrutura do material, facilitando o deslocamento das lamelas umas sobre as outras devido a fraca interação das ligações π - π , resultando na exfoliação parcial do material, como observado nos resultados de MEV (**Figura 4.46**), aumento de área específica de 2,28 para $3,10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Figura 4.46 - Imagem MEV da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada após a descarboxilação parcial a 600 °C.

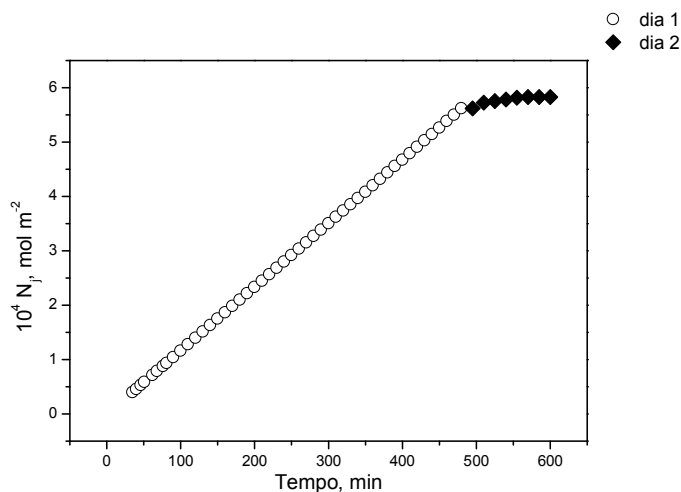


4.9.2. Descarboxilação total da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada

Esse estudo foi feito com o objetivo de eliminar totalmente o oxigênio da amostra. Para tal, utilizou-se duas corridas experimentais na temperatura de 600 °C com amostra ozonizada a 100 °C (ver **Anexo-1 Tabela A.12**). Usando-se condições experimentais similares a descarboxilação parcial. O objetivo foi observar o comportamento da descarboxilação total, possíveis produtos gasosos e a determinação da velocidade de eliminação de CO_2 . Para isso, foram injetados em tempos diferentes volumes dos efluentes gasosos nas duas colunas do cromatógrafo a gás, coluna Peneira Molecular para análise de O_2 e na coluna Porapak Q para análise do CO_2 ou outros gases como o CO .

A **Figura 4.47** mostra o perfil da curva de descarboxilação total da $G_{106\mu\text{m}}$ ozonizada, na qual a cinética durou 10 horas e não identificou outros produtos gasosos além do CO_2 e O_2 .

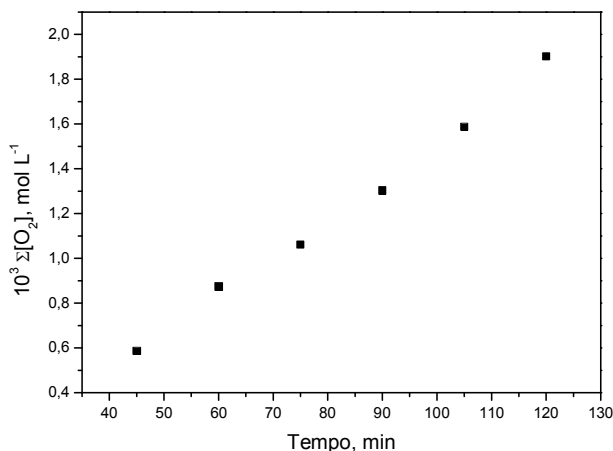
Figura 4.47 - Perfil para a descarboxilação total da $G_{106\mu m}$ ozonizada a 100 °C. Condições: fluxo de He, 40 mL·min⁻¹; temperatura, 600 °C; massa do sólido, 2,72 g; tempo total de reação, 10 horas.



A velocidade inicial de eliminação de CO_2 foi calculada na faixa de 35-495 minutos e foi igual a $1,95 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R^2 = 0,999$).

De acordo com os resultados observados pela **Figura 4.48**, a concentração de oxigênio que sai durante a descarboxilação total foi muito pequena em termos de número de moles. Sendo assim, o O_2 que saiu durante a descarboxilação pode ser de reações consecutivas secundárias a ozonização.

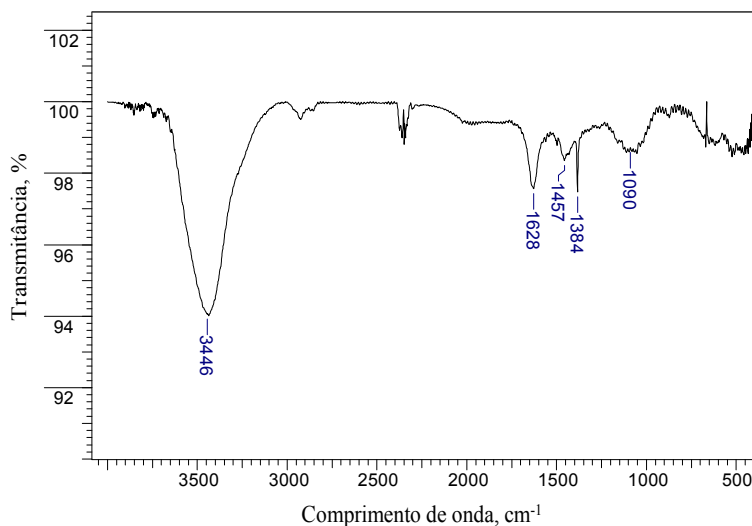
Figura 4.48 - Acompanhamento da concentração de O_2 durante a descarboxilação total do $G_{106\mu m}$ ozonizado a $100\text{ }^\circ\text{C}$.



A descarboxilação total resultou no aumento de área específica para $6,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e a análise de CHN apresentou 0,21 % de oxigênio, sendo os grupamentos oxigenados presentes no material identificados por meio do espectro de absorção no infravermelho (**Figura 4.49**).

Com a ampliação do espectro de absorção foi possível observar a presença da banda em torno de 3446 cm^{-1} , que pode ser atribuída a grupos OH e duas absorções em 2369 e 2336 cm^{-1} que deve-se ao modo de estiramento assimétrico do dióxido de carbono. Essas absorções podem ser decorrente da análise, pois todos os espectros foram feitos tendo o ar como referência. Uma banda em 1628 cm^{-1} característica da ligação C=O de ácidos carboxílicos (CHANG, 1981; PAIVA, 2010; HONTORIA-LUCAS et al., 1995). Também apresentou as bandas em 1457 e 1384 cm^{-1} referentes à grupos OH (KHAI et al., 2012) e a banda em 1090 cm^{-1} indica a existência de grupos C-O (HONTORIA-LUCAS et al., 1995).

Figura 4.49 - Espectro FTIR do $G_{106\mu m}$ ozonizado após reação de descarboxilação total.



Em virtude desse aumento da concentração de O_2 durante os ensaios foi necessário a realização de uma cinética de desoxigenação total da amostra após a descarboxilação total, com o propósito de eliminar completamente qualquer oxigênio presente no material.

A **Tabela 4.17** apresenta o conteúdo de oxigênio obtido pela análise CHN das amostras ozonizada e descarboxilada.

Tabela 4.17 - Conteúdo de oxigênio da $G_{106\mu m}$ após ozonização e descarboxilação.

Discriminação	% C	% H	%N	%O
Ozonização a 100 °C	97.40	0.02	0.21	2.58
Descarboxilação Total a 600 °C	99.71	0.08	0.05	0.21

Após a ozonização da $G_{106\mu m}$ a 100 °C, a análise elementar indicou 2,58 % de oxigênio (**Tabela 4.19**). Se considerarmos este valor em 100 gramas de amostra, teremos 0,161 moles de oxigênio que produziram 0,08 moles de CO_2 ou $8,06 \times 10^{-4}$ moles·g⁻¹ de CO_2 . Comparando este resultado com o obtido após a descarboxilação total da amostra, na qual o valor de N_f foi igual a $5,83 \times 10^{-4}$ mol·m⁻² e levando em consideração a área específica da amostra (1,30 m²·g⁻¹), temos que

foram eliminados $7,59 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ do $G_{106\mu\text{m}}$. Este resultado é consistente com a hipótese de que uma vez inserido o O_3 no sólido, se elimina O_2 e o O_2 remanescente do peróxido produziria CO_2 .

4.10. CINÉTICA DA ELIMINAÇÃO DE CO_2 NA MPG OZONIZADA

4.10.1. Descarboxilação parcial

A descarboxilação parcial também foi avaliada para a MPG ozonizada na faixa de 600 a 700 °C. Os resultados estão apresentados no **Anexo-1 Tabelas A.13 a A.15 e Figuras 4.50 a 4.52**.

Figura 4.50 - Descarboxilação parcial a 600 °C da MPG ozonizada. Condições: massa do sólido, 1,00 g; fluxo de He, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

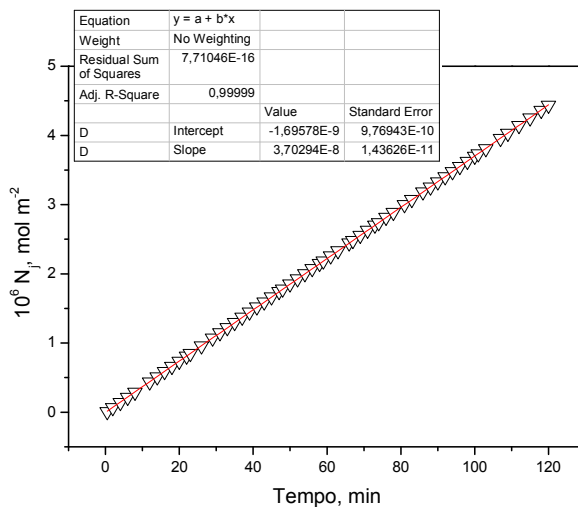


Figura 4.51 - Descarboxilação parcial a 650 °C da MPG ozonizada. Condições: massa do sólido, 1,00 g; fluxo de He, 40 mL·min⁻¹.

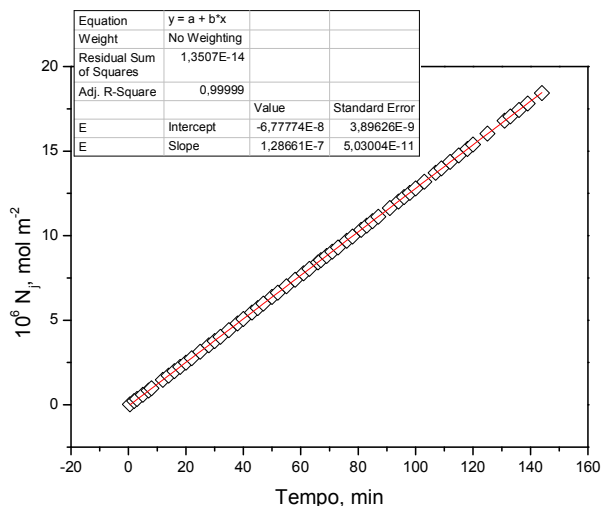
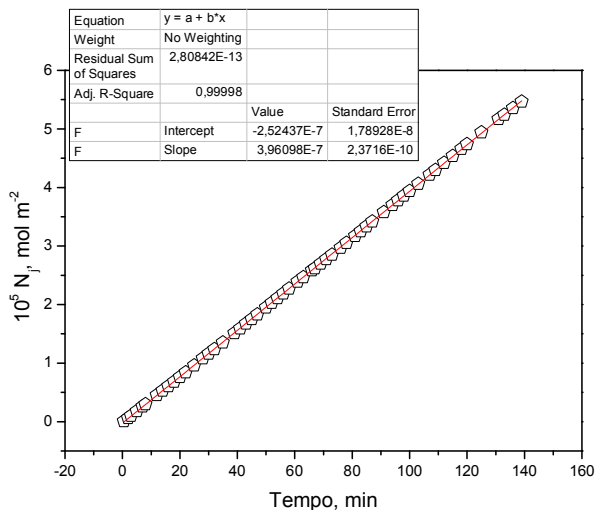


Figura 4.52 - Descarboxilação parcial a 700 °C da MPG ozonizada. Condições: massa do sólido, 1,00 g; fluxo de He, 40 mL·min⁻¹.



Da mesma forma que para o $G_{106\mu\text{m}}$ a velocidade inicial de eliminação de CO_2 aumentava com a temperatura (**Tabela 4.18**).

Tabela 4.18 - Velocidade inicial de eliminação de CO_2 na descarboxilação parcial da MPG ozonizada

Temperatura, °C	$10^9 R_0$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
600	0,62
650	2,14
700	6,60

A partir da velocidade inicial de eliminação de CO_2 , os parâmetros de ativação foram calculados e o $\Delta G^\ddagger$ encontrado para as temperaturas de 600 e 700 °C. A **Figura 4.53** e **Tabela 4.19** mostram os resultados.

Figura 4.53 - Gráfico de Eyring para determinação dos parâmetros termodinâmicos ($\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) na descarboxilação parcial da MPG ozonizada.

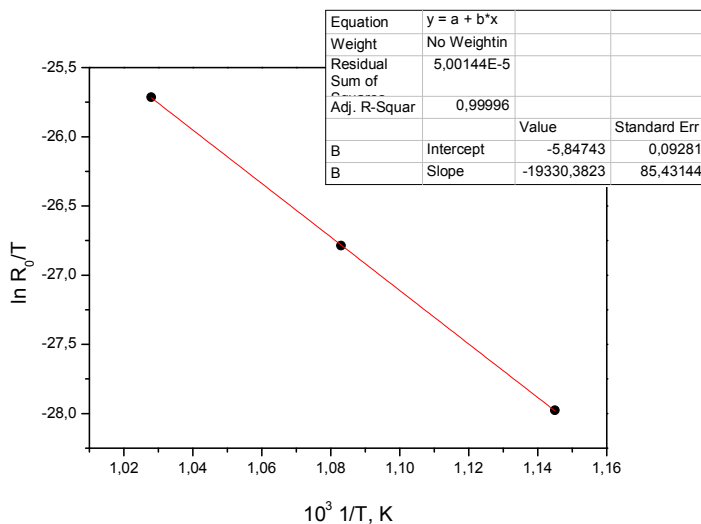


Tabela 4.19 - Parâmetros de ativação para a descarboxilação parcial da MPG ozonizada.

Temperatura, K	$\Delta H^\ddagger$ cal·mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta G^\ddagger$ kcal·mol ⁻¹
873,15	38413,36 ± 169,769	-58,84 ± 0,19	89,79± 0,01
973,15	38413,36 ± 169,769	-58,84 ± 0,19	95,67± 0,01

A descarboxilação da MPG ozonizada apresentou a velocidade de eliminação de CO₂ mais lenta (**Tabela 4.18**) do que para a G_{106μm}, mas o $\Delta G^\ddagger$ foram praticamente iguais (**Tabela 4.19**). O processo de descarboxilação provoca aumento da área específica da grafite. Para a G_{106μm} o aumento de área foi de 2,28 para 3,10 m²·g⁻¹ e para a MPG a descarboxilação resultou num aumento de área específica de 13,04 para 18,01 m²·g⁻¹. Estas mudanças podem afetar o valor de o $\Delta G^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$.

4.10.2. Descarboxilação total

A cinética de descarboxilação total para a MPG ozonizada a 100 °C seguiu da mesma maneira que para a G_{106μm}. Similarmente foram necessárias duas corridas totalizando 14 horas e a cinética apresentou o mesmo perfil, **Figura 4.54 (Anexo-1 Tabela A.16)**.

A velocidade inicial de eliminação de CO₂ foi igual 1,21x 10⁻⁹ mol·m⁻²·s⁻¹ (R² = 0,999), sendo calculada no intervalo de 10-740 minutos apresentando-se mais lenta que para o G_{106μm} e cerca de 16 vezes menos reativa.

Durante os ensaios, a eliminação de O₂ também foi acompanhada e apresentou aumento gradual com o tempo. Da mesma forma que para a G_{106μm} foi preciso uma cinética de desoxigenação total da amostra após a descarboxilação total.

Segundo a análise de CHN a amostra após a descarboxilação total apresentou 0,17 % de oxigênio. Por meio do espectro de FTIR foram determinados os grupamentos presentes na superfície do material (**Figura 4.55**).

Figura 4.54 - Perfil para a descarboxilação total da MPG ozonizada a 100 °C. Condições: fluxo de He, 40 mL·min⁻¹; temperatura, 600 °C; massa da amostra, 1,07 g; tempo de reação total, 14 horas.

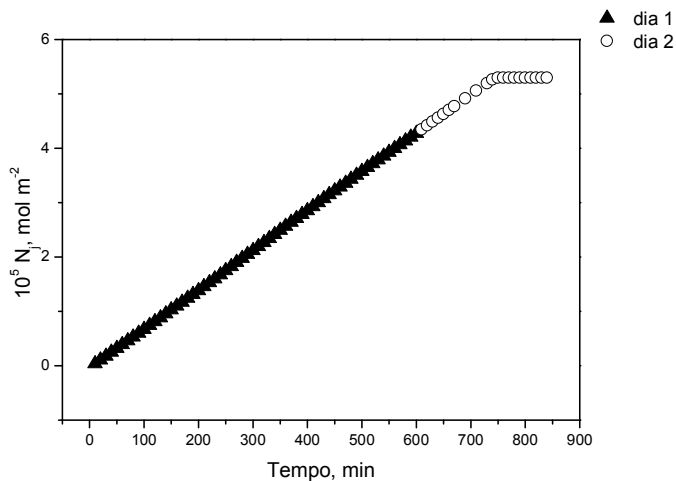
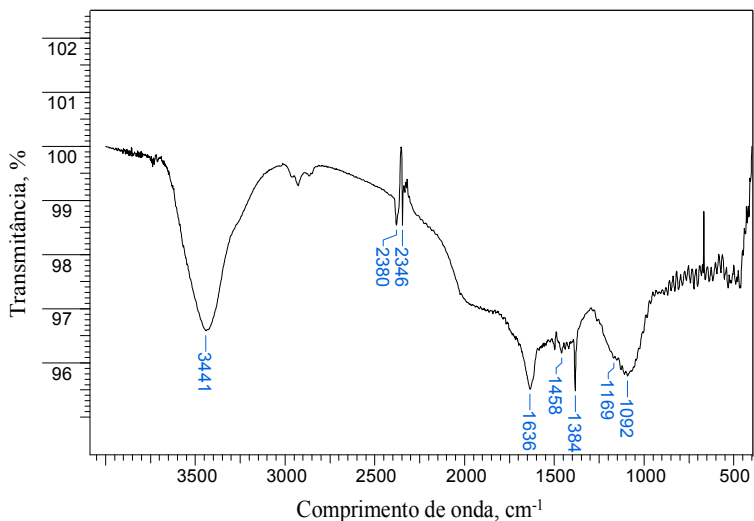


Figura 4.55 - Espectro de absorção infravermelha MPG ozonizada a 100 °C após a descarboxilação total.



Após a descarboxilação total a amostra também apresentou absorções de OH e CO₂ (3441, 2380 e 2346 cm⁻¹) similarmente ao G_{106μm} descarboxilado. Uma banda em 1636 cm⁻¹ característica da ligação C=O de ácidos carboxílicos (CHANG, 1981; PAIVA, 2010; HONTORIA-LUCAS et al., 1995). Também apresentou as bandas em 1458 e 1384 cm⁻¹ referentes à grupos C-OH, a absorção na região de 1169 cm⁻¹ é referente ao estiramento C-C (KHAI et al., 2012; WANG; HU, 2011). E por último a banda em 1092 cm⁻¹ indicando a presença de grupamento C-O (HONTORIA-LUCAS et al., 1995):

4.11. DESOXIGENAÇÃO TOTAL

4.11.1. G_{106μm} descarboxilada

A desoxigenação total da amostra durou 56 horas, nos quais foram necessários 7 experiências consecutivas à temperaturas de 600, 800 e 900 °C devido a morosidade da reação (ver **Anexo-1 Tabela A.17**). A cada 1 hora de reação era retirada uma alíquota para análise de O₂. Eventuais injeções para detecção de CO₂ foram feitas ao longo de todo o tempo de experimento, porém não foram detectadas concentrações do mesmo durante a reação de desoxigenação total, o que indica que todo o CO₂ presente na amostra foi eliminado durante o processo de descarboxilação e o O₂ que foi analisado era proveniente de reações posteriores a ozonização.

A **Figura 4.56** mostra o perfil da reação de desoxigenação total do G_{106μm} anteriormente ozonizada e descarboxilada.

A velocidade inicial de desoxigenação (R₀) foi determinada no intervalo de tempo de 15-240 minutos, sendo igual a $(6,68 \pm 0,70) \times 10^{-8}$ mol·m⁻²·s⁻¹ (R² = 0,985). Esse oxigênio é proveniente de grupos diferentes que foram desoxigenados durante a ozonização.

Com a finalidade de observar mudanças estruturais e superficiais na amostra após o tratamento de desoxigenação total, foram realizadas análises de CHN, FTIR, DRX e MEV. Os resultados são apresentados na **Tabela 4.20** e **Figuras 4.57, 4.58 e 4.59**.

Figura 4.56 - Perfil de desoxigenação total da G_{106µm} anteriormente ozonizada e descarboxilada.

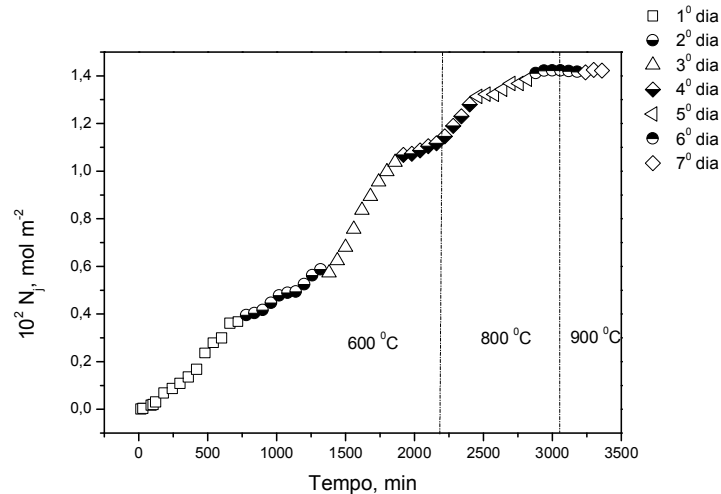


Tabela 4.20 - Análise de CHN e BET da G_{106µm} ozonizada e após a desoxigenação total

Ozonização ^a					Desoxigenação Total ^c				
%C	%H	%N	%O	BET, m ² ·g ⁻¹	%C	%H	%N	%O	BET, m ² ·g ⁻¹
97,40	0,02	----	2,58	3,80	99,34	0,03	----	0,63	2,55

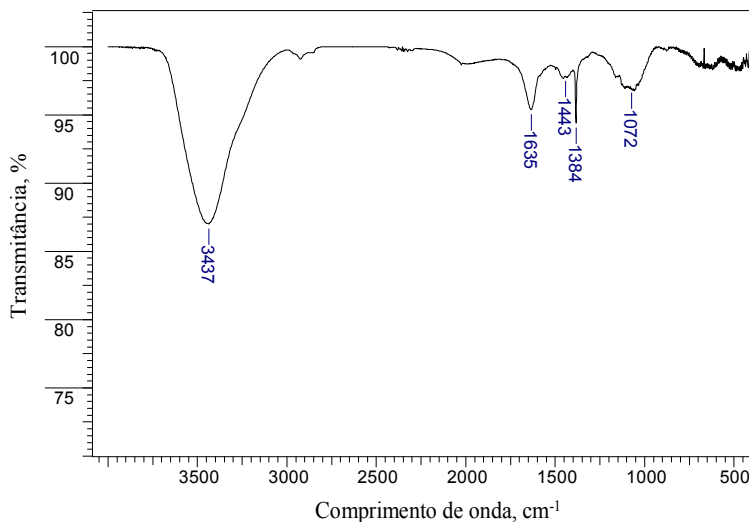
^a Amostra após ozonização a 100 °C; ^b N₂ usado como adsorbato; ^c Amostra após desoxigenação total a 600, 800 e 900 °C.

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 4.22**, a perda de oxigênio provocada pelo tratamento pode ser caracterizada por meio da razão C/O (CAO et al., 2012; DREYER et al., 2010; BOTAS et al., 2013). A razão C/O determinada por análise elementar aumentou de 37,75 para 157,68 após a desoxigenação total.

A análise BET mostrou uma diminuição de $2,55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área específica que está relacionada com a eliminação de grupos funcionais oxigenados da matriz da grafite.

Análise de FTIR foi feita usando-se ar como referência e de acordo com a **Figura 4.57**, a amostra apresenta uma banda de absorção em 3446 cm^{-1} , referente à absorção de água. Absorção na região de 1635 cm^{-1} é característica da existência de estiramento C=C. Deformações CH aparecem próximo a 1384 cm^{-1} e a deformação angular de $-(\text{CH}_2)_n$ aparece entre 1430 a 1470 cm^{-1} , para $n < 3$. Os estiramentos da ligação C-O de éteres aparecem em 1072 cm^{-1} (CHANG, 1981; PAIVA, 2010; HONTORIA-LUCAS, 1995; WANG; HU, 2011).

Figura 4.57 - Espectro FTIR da $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ após a reação de desoxigenação total

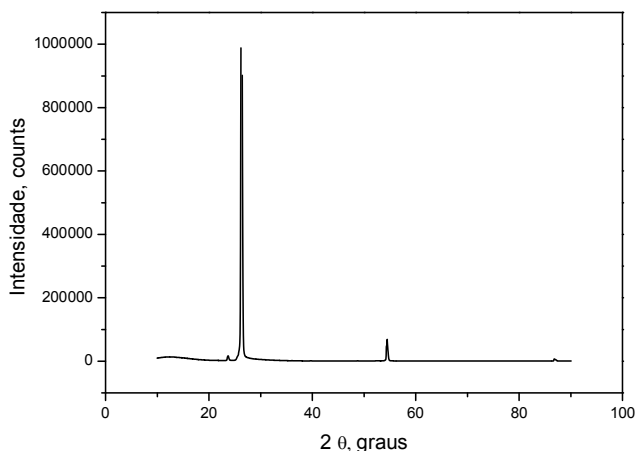


De acordo com os resultados a desoxigenação total da amostra eliminou oxigênio a temperaturas entre 600 - $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ que sugere grupos oxigenados diferentes dos envolvidos na eliminação simultânea de oxigênio com a ozonização. Este oxigênio apresenta reatividade

diferente daquele que saiu a 100 °C, podendo ser de outras formas oxidadas no plano basal da grafite, como grupos epóxidos (LJUBISA, 2009; CHAN et al., 2003; ORREGO et al., 2009) que não podem produzir diretamente CO ou CO₂ (MARSH, 1978; YANG; WONG, 1981, CHEN et al., 1993) e que precisam de maior energia para ser eliminados.

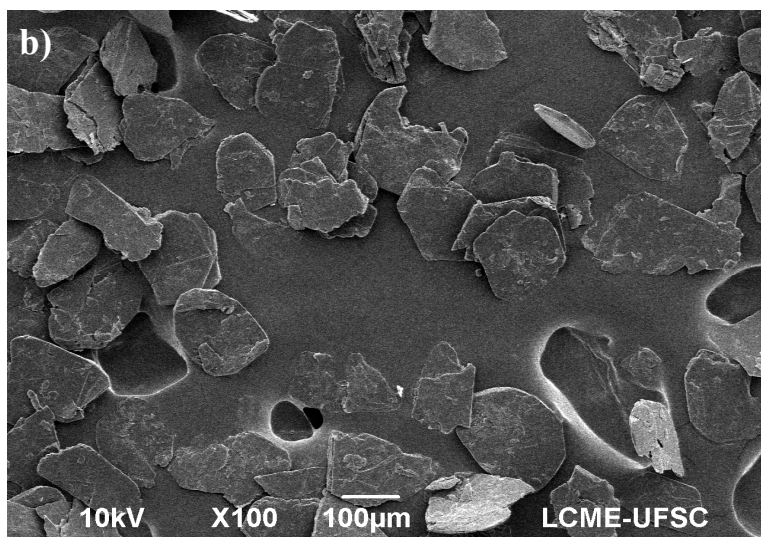
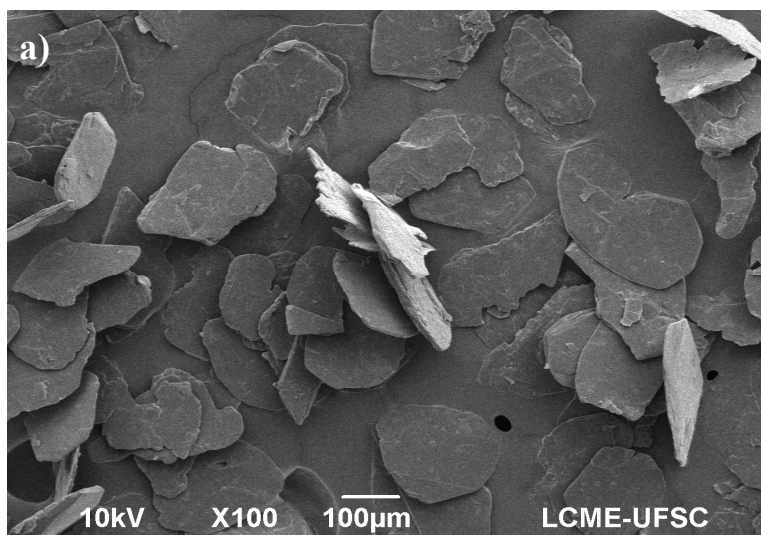
O difratograma (**Figura 4.58**) da amostra após o tratamento de desoxigenação total não apresentou alterações, indicando que a amostra não sofreu mudanças estruturais depois do tratamento. O pico em 26,5° é característico da estrutura organizada da grafite.

Figura 4.58 - Difratograma da G_{106μm} após areação de desoxigenação total



A análise de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 4.59**) mostra a estrutura da G_{106μm} original e após o tratamento de desoxigenação total. As imagens apresentadas são muito parecidas, indicando que a eliminação de grupamentos oxigenados não produziu nenhuma reestruturação morfológica da G_{106μm}, o que é consistente com a suposição que a oxidação ocorreu nas bordas do material, como foi também observado pelo resultado de difração de raios-X (**Figura 4.58**).

Figura 4.59 - Imagens MEV de a) $G_{106\mu m}$ prístina; b) $G_{106\mu m}$ ozonizada, descarboxilada e submetida ao processo de desoxigenação total.

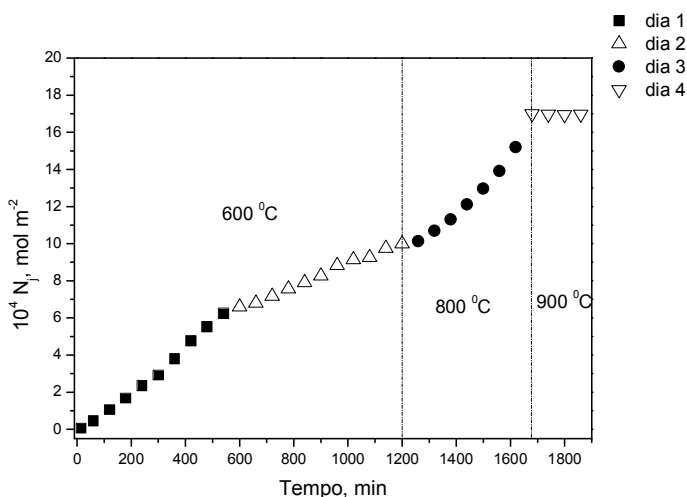


4.11.2. MPG descarboxilada

A desoxigenação total da amostra da MPG ozonizada e descarboxilada seguiu o mesmo procedimento da amostra da $G_{106\mu\text{m}}$ e foram necessários 4 ensaios totalizando 31 horas e temperaturas de 600, 800 e 900 °C (ver **Anexo-1 Tabela A.18**).

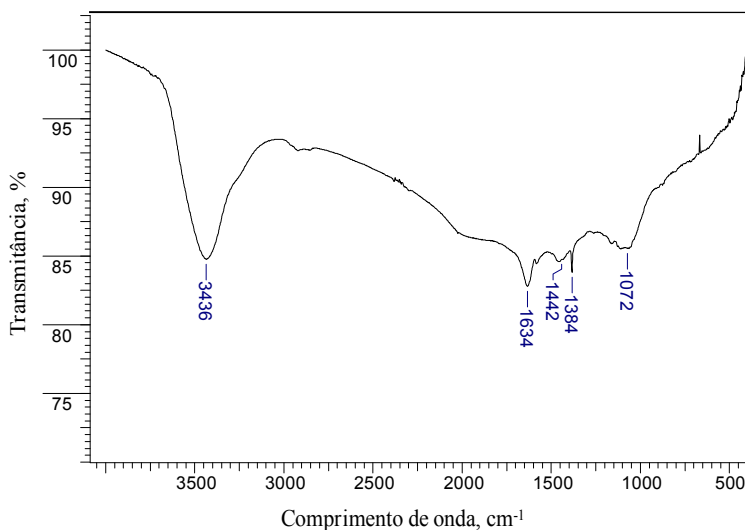
O perfil da desoxigenação total da MPG é mostrado na **Figura 4.60** e a velocidade inicial de eliminação de O_2 (R_0) encontrada foi igual a $(1,69 \pm 0,04) \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R^2 = 0,990$), determinada no intervalo de tempo de 15-240 minutos, mostrando que a velocidade inicial de eliminação de O_2 é mais favorecida para a amostra do $G_{106\mu\text{m}}$.

Figura 4.60 - Perfil de desoxigenação total da MPG anteriormente ozonizada e descarboxilada.



eliminadas. A presença de uma banda em 3436 cm^{-1} , referente à absorção de água pode estar relacionada com a análise pois para o branco foi usado ar como referência e/ou umidade na amostra. Absorção na região de 1634 cm^{-1} , é característica da existência de estiramento C=C, deformações CH_3 aparecem próximo a 1384 cm^{-1} e deformação angular $-(\text{CH}_2)_n$ aparecem entre 1430 a 1470 cm^{-1} , para $n < 3$ (CHANG, 1981; PAIVA, 2010; HONTORIA-LUCAS et al., 1995). Outra banda que merece atenção é a localizada próxima a 1072 cm^{-1} , relativa ao estiramento da ligação C-O (WANG; HU, 2011).

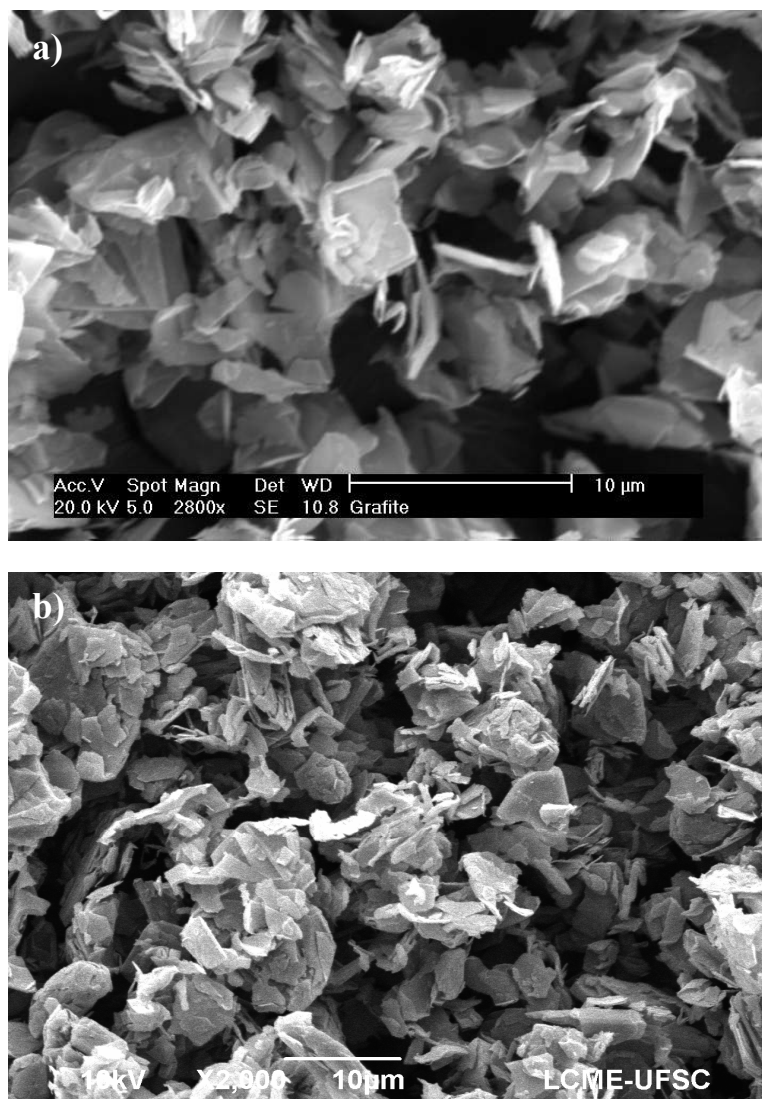
Figura 4.61 - Espectro FTIR da MPG após a reação de desoxigenação total



A análise de Difração de raios-X não mostrou modificação na estrutura da micropartícula de grafite após a desoxigenação total, apresentando o pico de maior intensidade em $26,5^\circ$ (2θ). Também não foram detectadas leituras de CO_2 durante as cinéticas.

A análise de MEV (**Figura 4.62**) da amostra original e após a desoxigenação total apresentaram a mesma morfologia, lâminas finas, aglomeradas e arestas irregulares (MIURA et al., 2003), indicando a eliminação de grupamentos oxigenados ligados ao carbono, pois esses grupos provocariam mudanças na estrutura causando arestas arredondadas e aspecto enrugado (DIKIN et al., 2007).

Figura 4.62 - Imagens MEV de a) MPG prístina; e b) MPG ozonizada, descarboxilada e submetida ao processo de desoxigenação total.



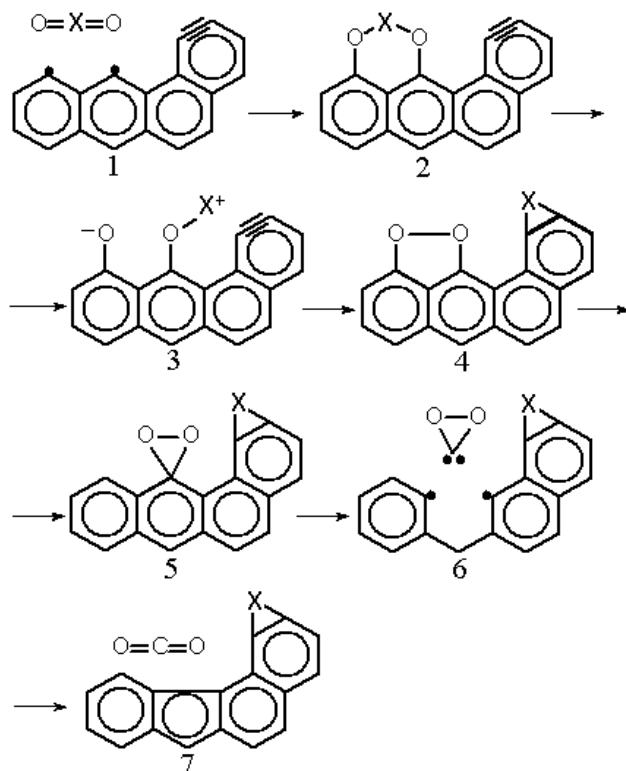
4.12. MECANISMO DE OZONIZAÇÃO EM GRAFITE

Como já mencionado no **Capítulo 2 (seção 1.4)**, o mecanismo de Criege (**Esquema 1.1**) não se aplica completamente para a matriz rígida da grafite devido a impossibilidade de giro da carbonila com respeito ao óxido de carbonila .

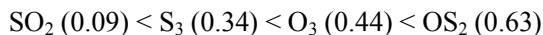
Para propor o mecanismo de ozonização em grafite temos que considerar os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa de Físico Química Orgânica e Fenômenos Superficiais, o qual vem realizando cálculos teóricos que estão sendo feitos aplicando um modelo QM/MM híbrido (Mecânica Quântica/Mecânica Molecular) partindo de um benzo[α]antraceno com sítios dirradicalares e benzino como modelo de sítio reativo (**Figura 1.13 Capítulo 1 Seção 2.4**) e incluindo-se anéis aromáticos adicionais. Os átomos diretamente envolvidos nos sítios ativos são tratados por mecânica quântica, enquanto que os carbonos não envolvidos na reação são tratados por dinâmica molecular (HUMERES et al., 2012).

Os cálculos teóricos consideraram um mecanismo hipotético de reação com moléculas como SO₂ (**Esquema 4.2**), que envolve desde a inserção dos intermediários sulfurados até a transferência de enxofre a partir do dioxatiolano e as reações subsequentes para produzir CO₂ e epissulfeto. De acordo com o perfil de energia livre calculado, a etapa determinante da velocidade é a reação de descarboxilação, que envolve a isomerização do peróxido **4** para formar um dioxirano **5**, seguida pela eliminação de CO₂ da matriz como dioxicarbeno **6**.

Esquema 4.2 - Mecanismo hipotético da redução de $O=X=O$ ($X = S, O$) sobre carbonos. Fonte: HUMERES et al., 2012.



A série isoeletrônica de valência O_3 , S_3 , SO_2 , OS_2 mostra um decréscimo do caráter diradical com o aumento da força da ligação π . O caráter diradical aumenta na ordem:

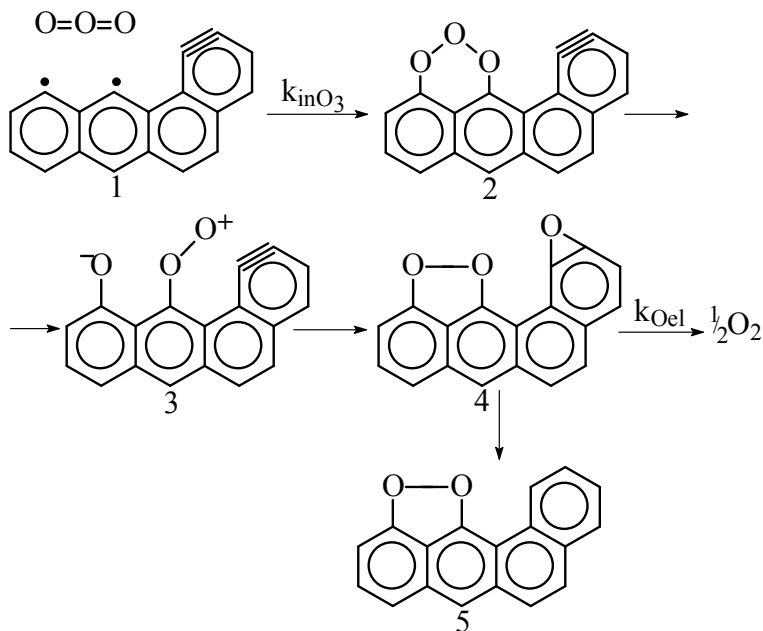


Segundo a diferença de eletronegatividade entre o átomo central e os átomos terminais (GLEZAKOU et al., 2011). O ozônio apresenta o caráter diradical em alto grau, enquanto que o SO_2 não, e tem as características de um dritterion (íon de três cargas) (LAN; WHEELER; HOUK, 2011).

O ozônio e o SO_2 mostram grande diferença em reatividade. O ozônio é um dipolo-1,3 altamente reativo comparado com o SO_2 . Assim, a ciclo adição dipolar do ozônio é altamente exotérmica enquanto que a do dióxido de enxofre é endotérmica (LAN; WHEELER; HOUK, 2011).

O estudo teórico, partindo do pireno como modelo da superfície da grafite com centros desoxigenados, no processo de quimissorção de SO_2 (PLIEGO; RESENDE; HUMERES, 2005), mostrou que a inserção de SO_2 na borda zig-zag é altamente favorável com respeito à inserção na parte basal. Os resultados deste trabalho mostram que a reação de ozonização da grafite segue o mesmo mecanismo que o do SO_2 em matrizes de carbono, ou seja, que a ozonização da grafite a 100°C ocorre com a inserção de O_3 na borda zig-zag seguida pela transferência de oxigênio para produzir um peróxido e um epóxido que se decompõe liberando oxigênio (**Esquema 4.3**).

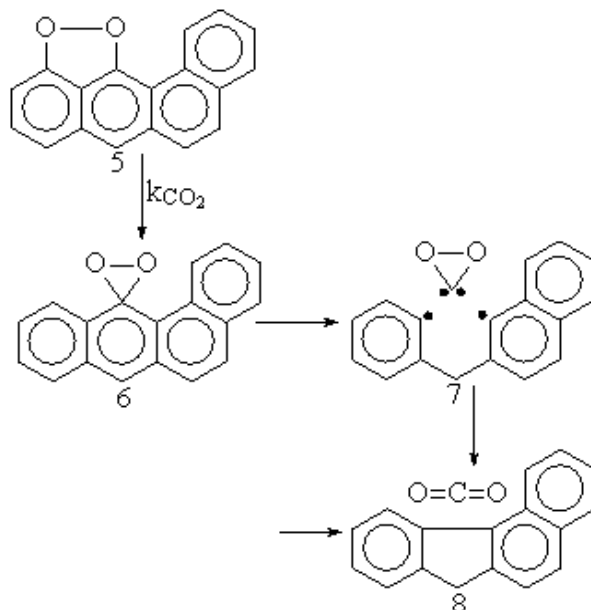
Esquema 4.3 - Mecanismo de ozonização da grafite a 100°C .



O peróxido remanescente **5** presente na superfície da grafite se decompõe formando CO_2 através de um dioxirano. A descarboxilação da amostra ozonizada ocorre a 600°C . A temperatura inferior o

peróxido é formado mas não ocorre a eliminação de CO_2 , bloqueando a inserção de O_3 e a formação de epóxido (**Esquema 4.4**).

Esquema 4.4 - Mecanismo descarboxilação da grafite ozonizada a 600 °C.



4.13. TRATAMENTO TÉRMICO DA GRAFITE OZONIZADA

4.13.1. $\text{G}_{106\mu\text{m}}$

A $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ após a ozonização foi tratada a diferentes temperaturas. A extensão do efeito, bem como o impacto sobre o material resultante, foram estudados através de sua caracterização estrutural e morfológica.

Na **Tabela 4.21** são apresentadas as áreas específicas BET para as amostras antes e após o tratamento.

O tratamento da amostra da $\text{G}_{106\mu\text{m}}$ ozonizada não apresentou resultados muito significativos. A não produção de folhas soltas de grafeno parece ser devido à acumulação de pressão inadequada durante as fases de tratamento térmico ou a oxidação insuficiente da grafite

durante o tratamento de ozonização, resultando no baixo teor de oxigênio incorporado na matriz, 2,58 % segundo a análise elementar.

Tabela 4.21 - Valores de área específica da $G_{106\mu m}$ ozonizada a 100 °C após o tratamento térmico.

Tratamento térmico		Área Específica, ^b $m^2 \cdot g^{-1}$
Temperatura, °C	Tempo, min	
----	----	1,30 ^a
----	----	2,58
300	15	4,67
820	4	2,90
820	20	2,57
820	240	1,95
820	360	0,26
1000	5	3,23

^a Amostra sem tratamento; ^b N_2 usado como adsorbato.

As medidas de áreas específicas (**Tabela 4.23**) para as amostras após o choque térmico resultaram em valores de áreas específicas, bem menores a área específica referente à folhas de grafeno totalmente exfoliadas e isoladas (SCHNIEPP et al., 2006; STANKOVICH et al., 2007). A expansão máxima de 2 vezes da área específica, obtida para a amostra exfoliada a 300 °C por 15 minutos, indica que o processo de exfoliação ocorreu parcialmente. O maior valor de área específica obtido para essa amostra pode ser explicado pois a exfoliação realizada em baixa temperatura, na ausência de pressão reduzida e sem a introdução de outros grupos funcionais, ocorre por causa de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados presentes na grafite oxidada (JIN et al., 2010). A realização da exfoliação em baixa temperatura e a pressão atmosférica foi mencionada por diversos autores (VERDEJO et al., 2008; JIN et al., 2010; CHEN; YAN, 2010; DU et al., 2010; YE et al., 2012; BOTAS et al., 2013).

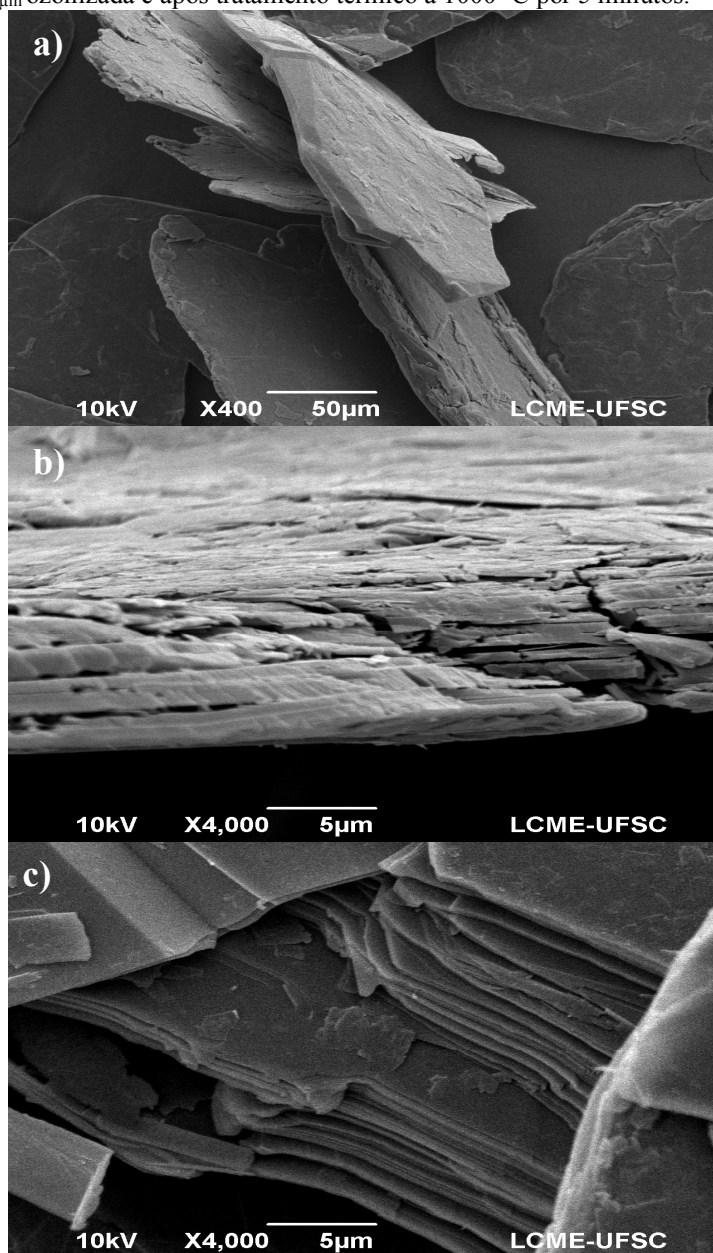
O aumento da temperatura e o uso de tempos prolongados de aquecimento pode ocasionar o empacotamento das lamelas provocando a diminuição de área específica, como observado nas exfoliações realizadas a 820 °C nos tempos de 4 a 360 minutos (**Tabela 4.23**). Já uma rápida taxa de aquecimento em altas temperaturas pode acelerar a decomposição de grupos funcionais, gerando gases adicionais suficientes para elevar a pressão interna e promover a exfoliação. Conforme mencionado, a amostra exfoliada a 1000 °C por 5 minutos

apresentou aumento da área específica de $3,23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e conteúdo de oxigênio igual a 0,29 % (CHN).

Como pode ser observado nas imagens de MEV apresentadas na **Figura 4.63**, não foram observadas alterações distintas na morfologia dos materiais como a formação de uma estrutura porosa com aparência leve e camadas desordenadas como indica a literatura (DU et al., 2010; BOTAS et al, 2013), mas percebe-se uma suave mudança na amostra da $G_{106\mu\text{m}}$ que foi ozonizada e exfoliada a 1000°C por 5 minutos.

O difratograma na faixa de 2θ de 0 a 90 da grafite ozonizada e tratada a 1000°C apresentou uma intensa reflexão característica da estrutura cristalina do carbono grafítico em $26,5^\circ$, que corresponde ao plano (002) e a uma distância interlamelar de $3,4 \text{ \AA}$, indicando que não houveram alterações na estrutura cristalina da grafite ozonizada após a exfoliação.

Figura 4.63 - Imagens MEV de a) $G_{106\mu m}$ pristina; b) $G_{106\mu m}$ após ozonização; c) $G_{106\mu m}$ ozonizada e após tratamento térmico a 1000°C por 5 minutos.



4.13.2. MPG

Os resultados obtidos para as medidas de áreas específicas (BET) usando N₂ como adsorbato, para as amostras da MPG ozonizada e após o tratamento térmico estão apresentados na **Tabela 4.22**.

Tabela 4.22 - Valores de área específica da MPG ozonizada a 100 °C após o tratamento térmico.

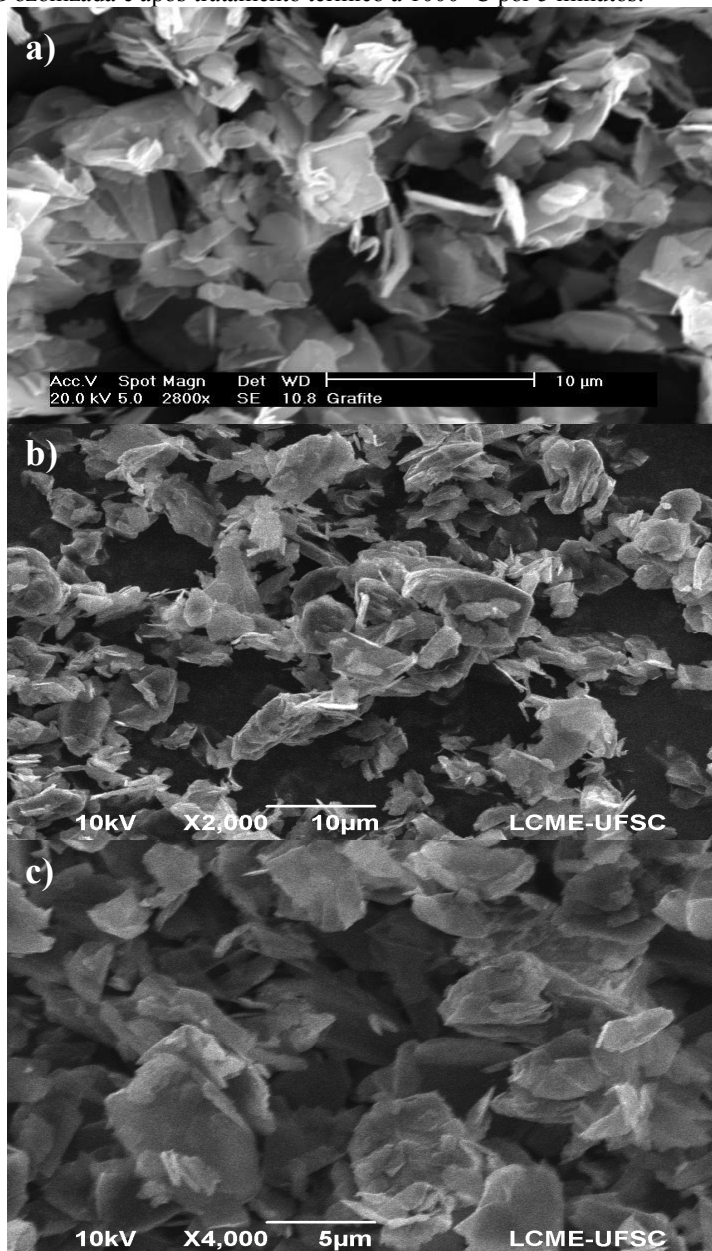
Tratamento térmico		Área Específica, ^b m ² ·g ⁻¹
Temperatura, °C	Tempo, min	
----	----	11,00 ^a
----	----	13,04
820	240	15,38
820	360	11,18
1000	5	15,81

^a Amostra sem tratamento; ^b N₂ usado como adsorbato.

A MPG ozonizada apresentou aumento de área específica de 1,2 vezes após o tratamento a 820 °C durante 240 minutos, mas esse aumento não foi suficiente para esfoliar completamente a amostra como discutido anteriormente. A 820 °C e usando um tempo maior de tratamento térmico a reação resultou numa diminuição da área específica. A tendência crescente de associação das lamelas com o aumento da temperatura de exfoliação é resultante da diminuição da quantidade de grupos funcionais oxigenados (BOTAS et al., 2013).

Da mesma forma que observado para a G_{106μm}, o choque térmico realizado a 1000 °C num curto período de tempo, acelerou a decomposição dos grupos funcionais, gerando gases adicionais para elevar a pressão interna entre as lamelas e provocar a exfoliação, resultando no aumento de área específica de 1,2 vezes e conteúdo de oxigênio igual a zero (CHN). Embora, não tenha provocado alterações substanciais na morfologia da amostra, como apresentado pelos resultados de MEV (**Figura 4.64**).

Figura 4.64 - Imagens MEV de a) MPG prístina; b) MPG após ozonização; c) MPG ozonizada e após tratamento térmico a 1000 °C por 5 minutos.



Os difratogramas das amostras após o tratamento térmico não apresentaram nenhuma alteração, confirmando que a estrutura cristalina da grafite não foi alterada. Esse resultado, demonstra mais uma vez a importância do grau de oxidação do material para uma posterior exfoliação bem sucedida. Neste trabalho, a ozonização ocorreu de forma branda, ou seja, ocorreu a inserção de funcionalidades oxigenadas superficialmente e nas bordas do material e não no interior do domínio aromático. Sendo assim, não observa-se alteração da estrutura da grafite após a ozonização detectada pela análise de DRX. Com a baixa quantidade de grupamentos oxigenados presentes, a pressão formada pela decomposição dos mesmos é baixa e a exfoliação procede de forma parcial.

Para o tratamento térmico da amostra da MPG ozonizada e descarboxilada, os resultados foram diferentes, como apresentados na **Tabela 4.23**.

Tabela 4.23 - Valores de área específica encontrados para a MPG ozonizada/descarboxilada e após o tratamento térmico.

Amostra	Tratamento térmico		Área Específica, ^d m ² ·g ⁻¹
	Temperatura, °C	Tempo, min	
MPG ^a	----	----	11,00
MPG ^b	----	----	13,04
MPG ^c	----	----	18,01
MPG ^c	820	4	40,59

^a Amostra sem tratamento; ^b Amostra ozonizada a 100 °C; ^c Amostra após descarboxilação parcial a 600 °C; ^d N₂ usado como adsorbato.

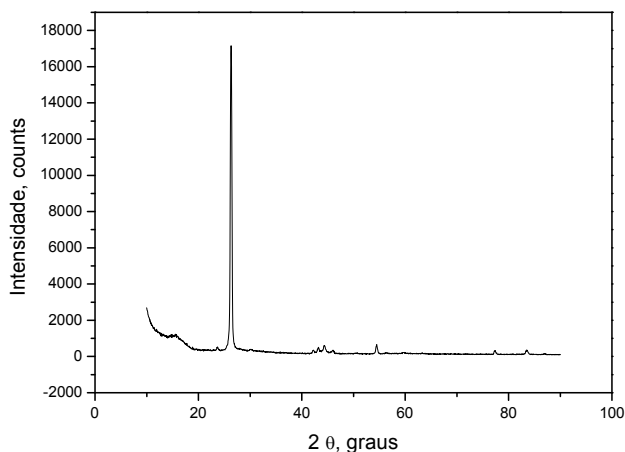
As medidas de área específica com N₂ resultaram em um valor de área específica BET de 40,59 m²·g⁻¹ para a MPG ozonizada, descarboxilada parcialmente após o tratamento térmico. A expansão de 3,7 vezes da área específica indicam que o processo de exfoliação ocorreu. Contudo, é bem menor que a área específica referente a folhas de grafeno completamente exfoliadas e isoladas (SCHNIEPP et al., 2006; STANKOVICH et al., 2007), o que é atribuído à tendência das lamelas de grafeno interagirem umas com as outras formando estruturas agregadas (LV et al., 2009).

A melhor exfoliação da amostra descarboxilada em comparação a amostra ozonizada pode ser explicada pela liberação de CO₂ da matriz, deixando inevitavelmente vacâncias e defeitos sobre as folhas de grafeno. A pressão necessária para neutralizar a energia van der Waals

que mantém as camadas unidas é feita pela evolução de CO_2 por reações (exotérmicas) envolvendo sítios de grupamentos epóxido e hidroxila (SCHNIEPP et al., 2006). Sendo assim, a interação π - π nas lamelas não é mais forte o suficiente, facilitando a vibração das camadas e consequentemente favorecendo a exfoliação.

Apesar dos resultados mostrarem que a exfoliação ocorreu a 820°C , a mesma não foi suficiente para modificar a estrutura da grafite. Em virtude disso, obtivemos um difratograma sem deslocamento do pico principal em $26,5^\circ$ para ângulos menores e a distância interplanar manteve-se em $3,4\text{ \AA}$ (**Figura 4.65**).

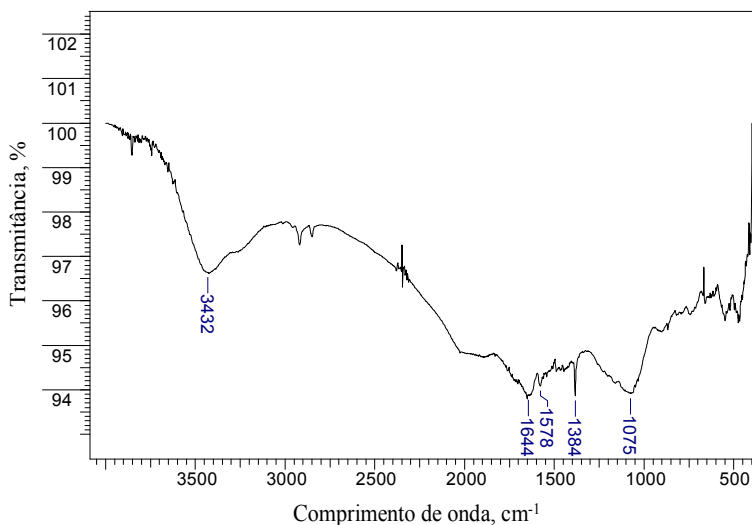
Figura 4.65 - Difratograma após tratamento térmico a 820°C da MPG ozonizada e descarboxilada.



No entanto, o tratamento térmico a 820°C (**Figura 4.66**) resultou na eliminação de funcionalidades oxigenadas como CO_2 (2380 e 2346 cm^{-1}), C=O (1636 cm^{-1}) e apenas uma pequena quantidade de grupos COOH em 1644 cm^{-1} (ASRIAN et al., 1999) permaneceram na amostra. O espectro FTIR apresentou as seguintes bandas: 3432 cm^{-1} (O-H); 2922 e 2852 cm^{-1} (CH_3 e CH_2) (HONTORIA-LUCAS et al., 1995; FUENTE et al., 2003; JIN et al., 2010; YOU et al., 2013).; 1578 cm^{-1} (C=C) (HONTORIA-LUCAS et al., 1995); Vibrações de C-O de diferentes espécies, principalmente, grupos epóxido e hidroxila estão

presentes na gama de 1300 e 800 cm^{-1} (EIGLER; DOTZER; HIRSCH, 2012; KHAI et al., 2012).

Figura 4.66 - Espectro FTIR após tratamento térmico a 820 °C para a MPG ozonizada e descarboxilada.



Essas experiências na faixa de temperatura entre 300-1000 °C não produziram uma mudança importante na estrutura cristalina da grafite. Uma rápida taxa de aquecimento a temperaturas acima de 1000 °C, favorece o empilhamento das lamelas, ainda que o estado da grafite cristalina não muda. Como a 2000-2400 °C, os grupamentos oxigenados praticamente desaparecem, aumenta a tendência de associação das lamelas com o aumento da temperatura (BOTAS et al., 2013). A exfoliação em baixa temperatura em alto vácuo (< 1 Pa) talvez seria capaz de produzir uma extensa exfoliação (LV et al., 2009). Nesse método a exfoliação aumentaria devido a expansão produzida pela decomposição dos grupos oxigenados.

5. CONCLUSÕES

A cinética da ozonização da grafite foi estudada num sistema de reação em fluxo que permitia variar e medir a concentração de ozônio por espectrofotometria. O₂ e CO₂ podiam ser determinados por cromatografia gasosa. Foram usadas grafites com granulometrias de 106 μm (G_{106μm}) e 6,20 μm (MPG).

A ozonização da grafite a 100 °C, ocorre por uma cinética de primeira ordem com respeito ao O₃ e primeira ordem com respeito ao carbono. Ambas grafites apresentaram a mesma energia livre de ativação (a 100 °C, G_{106μm}, $\Delta G^\ddagger = 27,55 \pm 0,04 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; MPG, $\Delta G^\ddagger = 28,02 \pm 2,50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

A 100 °C o ozonídeo primário formado na inserção de O₃ na matriz da grafite decompõe-se rapidamente produzindo um peróxido e um epóxido. A essa temperatura o peróxido permanece inserido na matriz enquanto o epóxido é eliminado como O₂.

O oxigênio residual na grafite, na forma de peróxido, é eliminado como CO₂ a 600 °C. A energia livre de ativação independe da granulometria (a 700 °C, G_{106μm}, $\Delta G^\ddagger = 93,10 \pm 0,08 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; MPG, $\Delta G^\ddagger = 95,67 \pm 0,01 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

O ozônio, sendo isoeletrônico com o dióxido de enxofre, apresenta o mesmo mecanismo de redução sobre a grafite. O ozonídeo primário, 1,2,3-trioxolano, e o epóxido, são os intermediários que se decompõem por uma rota de baixa barreira, a desoxigenação do epóxido, e uma barreira de alta energia, a descarboxilação do peróxido.

A pirólise das grafites ozonizadas e descarboxiladas a temperaturas na faixa de 600-900 °C produziu a desoxigenação total do material ainda que sem mudança na sua estrutura cristalina.

Esses resultados permitiram postular um novo mecanismo de ozonização para a grafite, sendo válido para estruturas cristalinas, amorfas, oxidadas e não oxidadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOWITZ, H.; INSINGA, R.; RAO, Y.K. Kinetics of carbon-SO₂ reaction. **Carbon**, v. 14, p. 84 -86, 1976.
- ABOUMIRANE, A.; COMPTON, O. C.; AMINE, K.; NGUYEN, S. T. Non-Annealed Graphene Paper as a Binder-Free Anode for Lithium-Ion Batteries. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 12800–12804, 2010.
- ACIK, M.; MATTEVI, C.; GONG, C.; Lee, G.; Cho, K.; CHHOWALLA, M.; CHABAL, Y. J. The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 5861-5868, 2010.
- ACIK, M.; LEE, G.; MATTEVI, C.; PRIKLE, A.; WALLACE, R. M.; CHHOWALLA, M.; CHO, K.; CHABAL, Y. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 19761-19781, 2011.
- ACKERET, M.; RATNER, B. Spin cast poly (vinyl isobutyl ether) film on glass substrate by XPS. **Surf. Sci. Spectra**, v. 1, p. 96-99, 1992.
- AFANASOV, I. M.; SHORNIKOVA, O. N.; KIRILENKO, D. A.; VLASOV, I. I.; ZHANG, L.; VERBEECK, J.; AVDEEV, V. V.; VAN TENDELOO, G. Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation. **Carbon**, v. 48, p. 1858-1865, 2010.
- AHMED, I.; IDRIS, A.; NOORDIN, M. Y.; RAJPUT, R. High performance ultrafiltration membranes prepared by the application of modified microwave irradiation technique. **Ind. Eng Chem. Res.**, v. 50, p. 2272-2283, 2011.
- AKHMEDOV, M. M.; IBRAGIMOV, A. A.; KASUMOVA, N. M. Kinetics of catalytic reduction of sulfur dioxide by nitrogen. **Russ. J. of Appl. Chem.**, v. 9, p. 999-1001, 1996.
- AKHAVAN, O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. **Carbon**, v. 48, p. 509–519, 2010.

ÁLVAREZ, P. M.; GARCIA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; MASA, F. J. MEDINA, F.; Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, **J. Colloid Interface Sci.** v. 283, p. 503-512, 2005.

ALWARAPPAN, S.; ERDEM, A; LIU., C; LI, C. Z. Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 8853 –8857, 2009.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 132-145, 2010.

AN, S. J.; ZHU, Y.; LEE, S. H.; STOLLER, M. D.; EMILSSON, T.; PARK, S.; VELAMAKANNI, A.; AN, J.; RUOFF, R. S. Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 1, p. 1259-1263, 2010.

ANACHKOV, M. P.; CATALDO, F.; RAKOVSKY, S. K. Reaction kinetics of C₆₀ fullerenes ozonation. **Full. Nanotubes Carbon Nanostruct.**, v. 11, p. 95–103, 2003.

ARMOR, J. N. Striving for catalytically green processes in the 21st century. **Applied Catalysis A: General**. v. 189, p. 153–162, 1999.

ASRIAN, N. A.; BONDARENKO, G. N.; YEMEFIANOV, D. G.; GORLENKO, L. Y.; MARASSI, R.; NALIMOVA, V. A.; SKLOVSK, D. E. Ozone oxidation of graphite powder for electrochemical applications: infrared spectroscopy characterization. In: **Book of the abstracts of the biennial conference on carbon**. Carbon '99 by American Carbon Society, 1999.

ASRIAN, N. A.; BONDARENKO, G. N.; YEMEFIANOV, D. G.; GORLENKO, L. Y.; MARASSI, R.; NALIMOVA, V. A.; SKLOVSK, D. E. IR Study of Ozone Modified Graphite Matrix. **Mol. Cryst. and Liq. Cryst.**, v. 340, p. 331-336, 2000.

ATHANASIOS, B.; BOURLINOS, D. G.; PETRIDIS, D.; SZABO, T.; SZERI, A.; DEKANY, I. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with aliphatic amines and amino acids. **Langmuir**, v. 19, p. 6050-6055, 2003.

AUBIN-TAM, M-E.; SCHIFFERLI, K. Structure and function of nanoparticle-protein conjugates. **Biomed Mater.** v. 3, p. 034001, 2008.

BAILEY, P. S. The reactions of ozone with organic compounds. **Chem. Rev.**, v. 58, p. 925-1010, 1958.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAILEY, P. S. The Reactions of ozone with organic compounds. **Chem. Rev.**, v. 58, p. 926, 1958.

BAILEY, P. S.; THOMPSON, J. A.; SHOULDERS, B. A. Structure of the Initial Ozone-Olefin Adduct. **J. Amer. Chem. Soc.** v. 88, p. 4098-4099, 1966.

BAILEY, P. S.; LANE, A. G.; Competition between Complete and Partial Cleavage during Ozonation of Olefins. **J. Am. Chem. Soc.** v. 89, p. 4473, 1967.

BAILEY, P. S. **Ozonation in organic chemistry**. New York: Academic Press., 1978.

BALANDIN, A. A.; GOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 3, p. 902-907, 2008.

BALUCH, A. S.; WILSON, B.; MILLER, J. C. Patenting graphene: Opportunities and challenges. **Nanotechnol. Law & Business**, v. 5, p. 101-105, 2008.

BANKS, H. D.; WHITE, W. E. A. Computational Study of the Reactions of Thiiranes with Ammonia and Amines. **J. Org. Chem.**, v. 66, p. 5981-5986, 2001.

BANSAL, R. C.; AGGARWAL, D.; GOYAL, M. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. **Carbon**, v. 37, p. 1989-1997, 1999.

BARBER, M.; CONNOR, J. A.; GUEST, M. F.; HALL, M. B.; HILLIER, I. N.; MEREDITH, W. N. E. High energy photoelectron spectroscopy of transition metal complexes. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 54, p. 219-216, 1972.

BARCELOS, I, D. 2011 **Crescimento de grafeno por CVD em folhas de cobre**. Dissertação. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

BARROSO-BUJANS, F.; FIERRO, J. L. G.; ALEGRÍA, A.; COLMENERO, J. Revisiting the effects of organic solvents on the thermal reduction of graphite oxide. **Thermochimica Acta**, v. 526, p. 65- 71, 2011.

BARTH G., LINDER R., BRYSON, C. Advances in Charge Neutralization for XPS Measurements of Nonconducting Materials. **Surf. Interface Anal.** v. 11, p. 307-311, 1988.

BAUER, T.; TAMME, R. PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storage. In: **Book of Abstracts of the International conference on thermal energy storage**, 10, Pomona. Proceedings. New Jersey: Richard Stockton College of New Jersey. 2006.

BAULD, N. L.; THOMPSON, J. A.; HUDSON, C. E.; BAILEY, P. S. Stereospecificity in ozonide and cross-ozonide formation. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 90, p. 1822-1830, 1968.

BEAMSON, G.; BRIGGS, D. **High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA 300 Database**, 1992.

BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. New York, Lewis publishers, 1955.

BENETOLI, L. O. B.; BORGES, A. M. G.; SOLDI, V.; DEBACHER, N. A. Caracterização Elétrica de Reator de Plasma Frio de Barreira Dielétrica Aplicado na Modificação de Superfícies Poliméricas. **Anais do XVIII Encontro de Química da Região Sul**, Curitiba, 2010.

BENSEN, S.W. Ozone Chemistry and Technology, Advances in Chemistry Series, **American Chemical Society**, v. 21, p.405, 1959.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X.; OGBAZGHI, A. Y.; FENG, R.; DAI, Z.; MARCHENKOV, A. N.; CONRAD, E. H.; FIRST, P. N.; HEER, W. A. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 19912 – 19916, 2004.

BERGER, C. 2015. **Modificação Superficial de Carvão Ativado com Ozônio e Fotoinserção de Moléculas Orgânicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

BIL, A.; LATAJKA, Z.; MORRISON, C. A. C₇₀ Oxides and ozonides and the mechanism of ozonolysis on the fullerene surface. A theoretical study. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, p. 9891-9898, 2009.

BOEHM, H. P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G. O.; HOFMANN, U. Dünnte kohlenstoff-folien. **Naturforschung**, v. 17b, p. 150-153, 1962.

BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of grafite intercalation compounds. **Carbon**, v. 24, p. 241-245, 1986.

BONANNI, A.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. On Oxygen-Containing Groups in Chemically Modified Graphenes. **Chem. Eur. J.**, v. 18, p. 4541 – 4548, 2012.

BORGES, A. M. G.; BENETOLI, L. O.; LICINIO, M. A.; ZOLDAN, V. C.; SANTOS-SILVA, M. C.; ASSREUY, A. A., PASA, A. A., DEBACHER, N. A.; SOLDI, V. Polymer films with surfaces unmodified and modified by non-thermal plasma as new substrates for cell adhesion. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 33, p. 1315-1324, 2013.

BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; GUTIÉRREZ, M. D.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. **Carbon**, v. 52, p. 476-485, 2013.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I. Modelling of graphite oxide. **ACS Nano**, v. 2, p. 1487-1491, 2008.

BOULOS, M. I. Thermal Plasma Processing. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, p. 1078-1089, 1991.

BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. **J. Phys. Chem B**, v. 110, p. 22328-22338, 2006.

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.

BLAYDEN, H. E.; PATRICK, J.W. Solid complexes of carbon and sulphur-I. Sulphurised polymer carbons, **Carbon**, v. 5, p. 533-544, 1967.

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.

BREZINSKI, D. R.; **An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry.** 4 ed. Philadelphia: Federation of Societies for Coatings Technology, 1991.

BYSTROVA, O. B.; ZELIKMAN, A. N.; LEONOVA, L. M. Kinetics of niobium and tantalum pentachlorides reactions with nitrogen dioxide. **Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall;** n. 4 p. 65-69, 1983.

CALLISTER, Jr., W. D. **Materials Science and Engineering.** 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CAO, J.; QI, G-Q.; KE, K.; LUO, Y.; YANG, W.; XIE, B-H.; YANG, M-B. Effect of temperature and time on the exfoliation and de-oxygenation of graphite oxide by thermal reduction. **J. Mater. Sci.**, v. 47, p. 5097-5105, 2012.

CAO, H.; WU, X.; YIN, G.; WARNER, J.H. Synthesis of Adenine-Modified Reduced Graphene Oxide Nanosheets. **Inorg. Chem.** v. 51, p. 2954-2960, 2012b.

CARLINS, J. J.; CLARK, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications; Rice, R. G.; Netzer, A., eds.; **Ann Arbor Science**, v. 1, p. 41, 1982.

CASTRO, K. M. 2008. **Reatividade de intermediários inseridos em matriz de carbono. Reação com nucleófilos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

CATALDO, F. Ozone reaction with carbon nanostructures 2: the reaction of ozone with milled graphite and different carbon black grades, **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 7, p. 1446–1454, 2007.

CATALDO, F.; URSINI, O. The role of carbon nanostructures in the ozonation of different carbon black grades, together with graphite and rubber crumb in an IR gas cell, **Fullerenes Nanot. Carbon Nanostruct.** v. 15, p. 1–20, 2007.

CATALDO, F.; URSINI, O.; ANGELINI, G. A study on the action of ozone on multiwall carbon nanotubes, **Fullerenes Nanot. Carbon Nanostruct.** v. 16, p. 1–17, 2008.

CHAKRABORTY, S.; CHATTOPADHYAY, J.; GUO, W.; BILLUPS, W. E. Functionalization of potassium graphite. **Ang. Chem., Int. Ed.**, v. 46, p. 4486–4488, 2007.

CHAN, S. P.; CHEN, G.; GONG, X. G.; LIU, Z.F. Oxidation of carbon nanotubes by singlet O₂. **Phys. Rev. Lett.**, v. 90, p. 086403, 2003.

CHANG, C.H. Preparation and characterization of carbon -sulfur surface compounds. **Carbon**, v. 19, p. 175–186, 1981.

CHEE, S. Y.; POH, H. L.; CHUA, C. K.; ŠANĚK, F.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Influence of parent graphite particle size on the electrochemistry of thermally reduced graphene oxide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 12794–12799, 2012.

CHEN, S. G.; YANG, R. T.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. A new surface oxygen complex on carbon: toward a unified mechanism for carbon gasification reactions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2835–2840, 1993.

CHEN, Q.; DAÍ, L.; GAO, M.; HUANG, S.; MAU, A. Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 618-622, 2001.

CHEN, G.; WU, D.; WENG, W.; WU, C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. **Carbon**, v. 41, p.579-625, 2003.

CHEN, Z.; ZIEGLER, K. J.; SHAVER, J.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E. Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes by Ozonolysis. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 11624-11627, 2006.

CHEN, H.; JACOBS, O.; WU, W.; RÜDIGER, G.; SCHÄDEL, B. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. **Polymer Testing**, v. 26, p. 351-360, 2007.

CHEN, W.; YAN, L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. **Nanoscale**, v. 2, p. 559-563, 2010

CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. **Carbon**, v. 48, p. 1146-1152, 2010.

CHETTY, R.; KUNDU, S.; XIA, W.; BRON, M.; SCHUHMANN, W.; CHIRILA, V.; BRANDL, W.; REINECKE, T.; MUHLER, M. PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4208-4215, 2009.

CHOMA, J.; BURAKIEWICZ-MORTKA, W.; JARONIEC, M.; LI, Z.; KLINIK, J. - Monitoring changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 214, p. 438-446, 1999.

CHUNG, D. D. L. Exfoliation of graphite. **J. Mater. Sci.**, v. 22, p. 4190-4198, 1987.

CHUNG, D. D. L. Review Graphite. **J. Mater Sci.**, v. 37, p. 1475-1489, 2002.

CLAUDINO, A. 2003 - **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

COLLAUD COEN, M.; KELLER, B.; GROENING, P.; SCHLAPBACH, L. Functionalization of graphite, glassy carbon, and polymer surfaces with highly oxidized sulfur species by plasma treatments. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 5077– 5083, 2002.

COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small**, v. 6, p. 711-723, 2010.

CORCUERA, V. C.; PARDINI, L. C.; GARCIA1, E. C.; PRADO, A. C. Caracterização térmica de materiais obtidos por compactação de grafite expandida. **Rev. Bra. Apl. Vácuo**, v. 29, p. 47-60, 2010.

CRIEGEE, R.; WENNER, G. Ozonization of 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalene. **Justus Liebigs Ann. Chem.**, v. 9-15, p. 564, 1949.

CRIEGEE, R. Über den Verlauf der Ozonspaltung. **Just. Lieb. Ann. Chem.** v. 583, p. 1-36, 1953.

CRIEGEE, R. The course of ozonization of unsaturated compounds. **Rec. Chem. Progr.**, v. 18, p. 111-120, 1957.

CRIEGEE, R.; SCHRODER, G. First Isolation of a primary ozonide. **Chem. Ber.**, v. 93, p. 689, 1960.

CROMWELL, W. E.; MANLEYM, T. C. Ozone Chemistry and Technology, Advances in Chemistry Series, **American Chemical Society**, v. 21, p. 304, 1959.

DEBELAK, B.; LAFDI, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. **Carbon**, v. 45, p. 1727-1734, 2007.

DERDA, R.; WHERRITT, D. J.; KIESSLING, L. L. Solid-Phase Synthesis of Alkanethiols for the Preparation of Self-Assembled Monolayers. **Langmuir**, v. 23, p. 11164 – 11167, 2007.

DIKIN, D. A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E. J.; PINER, R. D.; DOMMETT, G. H. B.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, v. 448, p.457-460, 2007.

DITTMER, D. C.; LEVY, G. C.; KUHLMANN, G. E. Mode of decomposition of an episulfone. Pyrolysis of the episulfone of cis-dibenzoylstilbene. **J. Am. Chem. Soc.** v. 91, p. 2097-2101, 1969.

DITTMER, D. C.; HOEY, M. D. **Cyclic Sulphinic Acid Derivatives (Sultines and Sulphinamides)**. In: PATAI, S., The Chemistry of Sulphinic Acids, Esters and their Derivatives. New York: Wiley. 1990.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 228-240, 2010.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SUGIHARA, K.; SPAIN, I. L.; GOLDBERG, H. A. Grafite fibers and filaments. **Springer Series in Materials Science**, Berlim, 1988.

DRZAL, L.T.; FUKUSHIMA, H. **Expanded graphite and products therefrom**. US Pat.7,550,529 B2, 2009.

DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **Eur. Polym. J.**, v. 40, p. 1489-1493, 2004.

DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z.; HAY, A. S. Direct synthesis of poly(arylenedisulfide)/carbon nanosheet composites via the oxidation with graphite oxide. **Carbon**, v. 43, p. 195-197, 2007.

DU, Q.; ZHENG, M.; ZHANG, L.; WANG, Y.; CHEN, J.; XUE, L.; DAI, W.; JI, G.; CAO, J. Preparation of functionalized graphene sheets by a low temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3897-3903, 2010

DURHAM, L. J.; GREENWOOD, F. L. The cis-molozonide. **Chem. Commun.** p. 24, 1968a.

DURHAM, L. J.; GREENWOOD, F. L. Ozonolysis. X. Molozonide as an intermediate in the ozonolysis of cis- and trans-alkenes. **J. Org.Chem.** v. 33, p. 1629-1632, 1968b.

DURST, T.; GIMBARZEVSKY, B. Isolation and characterization of a stable 1,2-oxathietan 2-oxide (β -sultine). **J. Chem. Soc. Chem. Comm.** v. 17, p. 724-725, 1975.

DURST, T.; FINLAY, J. D.; SMITH, D. J. H. The flash thermolysis of γ -sultines. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.**, v. 4, p. 950-952, 1979.

EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electroelectronics and optoelectronics. **Adv. Mater.**, v. 22, p. 2392-2415, 2010.

EHRBURGUER, P.; DONNET, J. B. Etude de l'oxidation des carbones en oxide graphitique. **Carbon**, v. 11, p. 309-316, 1972.

EIGLER, S.; DOTZER, C.; HIRSCH, A.; ENZELBERGER, M.; MÜLLER, P. Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide. **Chem. Mater.** v. 24, p. 1276–1282, 2012.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 53, p. 7720-7738, 2014.

EL-KADY, M. F.; KANER, R. B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. **Nature Comm.** v. 4, p. 1475-1482, 2013.

EMTSEV, K. V.; SPECK, F.; SEYLLER, TH.; LEY, L. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 155303, 2008.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A New Method for Volume II, Ambient Air Specific Methods, Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems.** United States of America, 2013.

EVANS, E. L.; LOPEZ-GONZALEZ, J. DE D.; MARTIN-RODRIGUEZ, J.; RODRIGUEZ- REINOSO, F. Kinetics of the formation of graphite oxide. **Carbon**, v. 13, p. 461–464, 1975.

EVARD, D.; LAMBERT, F.; POLICAR, C.; BALLAND, V.; LIMOGES, B. Electrochemical Functionalization of Carbon Surfaces by Aromatic Azide or Alkyne Molecules: A Versatile Platform for Click Chemistry. **Chem. Eur. J.**, v. 14, p. 9286–9291, 2008.

FALCAO, E. H. L.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 82, p. 524–531, 2007.

FANG, M.; WANG, K.; LU, H.; YANG, Y.; NUTT, S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. **J. Mat. Chem.**, v. 38, p. 7098–7105, 2009.

FAN, Z.; WANG, K.; WEI, T.; YAN, L.; SONG, L.; SHAO, B. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. **Carbon**, v. 48, p. 1686, 2010.

FATYHEYVA, K.; PONCIN-EPAILLARD, F. Sulfur dioxide plasma treatment of the clay (Laponite) particles. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 31, p. 449–464, 2011.

FELTEN, A.; BITTENCOURT, C.;PIREAU, J. J.; LIER, G. V.; CHARLIER, J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃ e CF₄ treatments. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 074308-1-074308-9, 2005.

FELTRE, R.; **Fundamentos da química**. Editora moderna, 1999.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. - Modification of surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379–1389, 1999.

FLISZÁR, S.; CARLES, J. Quantitative investigation of the ozonolysis reaction. VII. Ozonolyses of phenylethylenes in presence of oxygen-18-labeled benzaldehyde. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 91, p. 2637–2643, 1969a.

FLISZÁR, S.; CARLES, J. Quantitative investigation of the ozonolysis reaction. IX. On the mechanism of ozonide formation. **Can. J. Chem.** v. 47, p. 3921-3929, 1969b.

Folha de São Paulo, **Ciência**: disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u1505>. Acessado em 14/06/2015.

FRANCK, K. P.; RUDOLPH, R.; MIESSNER, H. Design and Operating Characteristics of a Simple and Reliable DBD Reactor for Use with Atmospheric Air. **Plasma Chemical and Plasma Processing**, v. 23, p. 47-57, 2003

FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; JESUS, K. A. **Estudo de prospecção tecnológica em grafenos**. Livro de Resumos do VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão. ISSN 1984-9354. Rio de Janeiro, 2011.

FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics**, v. 38, p. 1-24, 2005.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York:Cambridge University Press., 2008.

FUENTE, E.; MENENDEZ, J. A.; DIEZ, M. A.; SUAREZ, D.; MONTES- MORAN, M. A. Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds. **J. Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 6350–6359, 2003.

GAO, L.; REN, W.; ZHAO, J.; MA, L. P.; CHEN, Z.; CHENG, H. M. Efficient growth of high-quality graphene films on CU foils by ambient pressure chemical vapor deposition. **Appl. Phys. Letters**, v. 97, p. 183109-1-183109-3, 2010.

GELIUS, U.; HEDEN, P. F.; HEDMAN, J.; LINDBERG, B. J.; MANNE, R.; NORDBERG, R.; NORDLING, C.; SIEGBAHN, K. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon compounds **Physica Scripta**, v. 2, p. 70-80, 1970.

GENG, Y.; LI, J.; WANG, S. J.; KIM, J. K.. Amino Functionalization of Graphite Nanoplatelet. **J. Nanosci Nano.**, v. 8, p. 6238– 6246, 2008.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials.**,v. 6, p. 183-191, 2007.

GENG, Y.; WANG, S. J.; KIM, J. K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. **J. Colloid. Interf. Sci.**, v. 336, p. 592–598, 2009.

GEORGE, J. J.; BHOWMICK, A. K.; Ethylene vinyl acetate/expanded graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties. **J. Mater. Sci.**, v. 43, p. 702-708, 2008.

GIRESH, K. B.; JENA, K. K.; ALLAUDDIN, S.; K. B. GIREESH, K. K.; JENA, S. A.; RADHIKA, K. R.; RAMANUJ N.; RAJU, K. V. S. N. Structure and thermo-mechanical properties study of polyurethane – urea/glycidoxy propyl trimethoxy silane hybrid coatings. **Prog Org Coat.**, v. 68, p. 165-172, 2010.

GLEZAKOU, V. A.; ELBERT, S. T.; XANTHEAS, S. S.; RUEDENBERG, K. Pi-bond and biradical character in the iso-electronic valence O₃ series, S₃, SO₂ and OS₂. In: **Book of Abstracts of the Workshop on strongly correlated Systems, cooperativeness, and Valence-Bond Theory**, A Coruña, Spain, 2011.

GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; JARAMILLO, J.; BELTRÁN, F. J. Formation of oxygen complexes by ozonation of carbonaceous materials prepared from cherry stones I. Thermal effects, **Carbon**, v. 40, p. 513–522, 2002.

GÓMEZ-SERRANO, V., ÁLVAREZ, P. M., JARAMILLO, J., BELTRÁN, F. J., Formation of oxygen complexes by ozonation of carbonaceous materials prepared from cherry stones I. Kinetic study, **Carbon**, v. 40, p. 523-529, 2002.

GOPAKUMAR, T. G.; PAGÉ, D. J. Y. S. Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing. **Polym. Eng. Sci.**, v. 44, p. 1162-1169, 2004.

GORDON, G.; GRUNWELL, J. **Comparison of analytical methods for residual ozone**. Oroc. 2nd Natl Symp. Municipal Wastewater disinfection, EPA Report, EPA 600/9-83-009.

GRAEDEL, T. E.; ALLEMBY, B. R. **Industrial Ecology**. New Jersey, 1995.

GRAY, M. D. M.; RUSSELL, D. R.; SMITH, D. J. H.; DURST, T. GIMBARZEVSKY, B. Preparation of stable β -sultines. Crystal structure of 2,2-bis-(p-fluorophenyl)-3,3-dimethyl-1,2-oxathietan 2- oxide. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.**, v. 7, p. 1826-1830, 1981.

GREENWOOD, F. L. Studies in Ozonolysis. IV. Steric Effects in Determining the Existence of the Molozonide. **J. Org. Chem.**, v. 29, p. 1321-1324, 1964.

GUCKERT, W.; STEPHAN, D.; BUTZ H. J.; DIETER, E.; WINFRIED, S. **Materiais de construção de gesso tendo maiores condutividade térmica e atenuação de blindagem**. BR n. PI 060305-5, 4 ago. 2006, 20 mar., 2007.

HARBEN, P. W. **The Industrial Minerals HandyBook: A Guide to Markets, Specifications and Prices**. 4 ed. Surrey, U.K., Industrial Minerals Information, 2002.

HARPP, D. N.; VINES, S. M.; MONTILLIER, J. P.; CHAN, T. H. 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, p. 3987-3992, 1976.

HEMRAJ-BENNY, T.; BANDOSZ, T. J.; WONG, S. S. Effect of ozonolysis on the pore structure, surface chemistry, and bundling of single-walled carbon nanotubes. **J. Colloid Int. Sci.**, v. 317, p. 375-382, 2008.

HOIGNÉ J.; BADER H. Determination of ozone in water by indigo method. **Water Research**. v. 15, p. 449-456, 1981.

HONTORIA, L. C.; LÓPEZ, P. A. J.; LÓPEZ, G. J. D.; ROJAS, C. M. L.; MÁRTIN, A. R. M. Study of Oxygen-Containing Groups in Series

of Graphite Oxides: Physical and chemical characterization. **Carbon**, v. 33, p. 1585-1592, 1995.

HOUK, K. N.; LAN, Y.; WHEELER, S.E. Extraordinary Difference in Reactivity of Ozone (OOO) and Sulfur Dioxide (OSO): A Theoretical Study. **J. Chem. Theory and Computation**, v. 7, p. 2104-2111, 2011.

HUMERES, E.; MOREIRA, R.F.P.M.; CASTRO, S.C. Catalysis and Inhibition of the Carbon-Sulfur Reaction. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, p.69-76, 1994.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M.G.B. Reduction of SO₂ on different carbons. **Carbon**, v. 40, p. 751-760, 2002.

HUMERES, E; GARCIA, J. I. Mechanisms of acids decomposition of dithiocarbamates. 4. Theoretical Calculations on the water-catalyzed reaction. **J. Org. Chem.**, v. 67, p. 2755-2761, 2002.

HUMERES, E.; DEBACHER, N. A. Kinetics and mechanism of coal flotation. **Coolid and Polymer Science**, v.280, p.365-371, 2002.

HUMERES, E.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. Reactive intermediates of the reduction of SO₂ on activated carbon. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 16, p. 824-830, 2003.

HUMERES E.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G. B. **Química Verde en Latinoamérica**, Green Chemistry Series n. 11, Eds Pietro Tundo y Rita Hoyos de Rossi, Inca, Venezia, Italia, p. 317–334, 2004.

HUMERES, E.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. Reduction of sulfur dioxide on carbons catalyzed by salts. **Int. J. Mol. Sc.**, v. 6, p. 130-142, 2005.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; MOREIRA, R. F. P. M.; PERUCH, M. G. B.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; FERNÁNDEZ, I. Reactivity of the Thermally Stable Intermediates of the Reduction of SO₂ on Carbons and Mechanisms of Insertion of Organic Moieties in the Carbon Matrix. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 581-589, 2008a.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W.; ALIEV, A. E.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; FERNÁNDEZ, I. The use of XPS spectra for the study of reaction mechanisms: the atom inventory method. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 21, p. 1035-1042, 2008b.

HUMERES, E.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetic and mechanisms in flow systems: reduction of SO₂ on carbons. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 25, p. 1012-1026, 2012.

HUMERES, E.; CASTRO, K. M.; SMANIOTTO, A.; LOPES, C. N.; DEBACHER, N. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E. Reactivity of the intermediates of the reduction of SO₂. Functionalization of graphite, graphite oxide and graphene oxide. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 27, p. 344–351, 2014a.

HUMERES, E.; DEBACHER, N. A.; SMANIOTTO, A.; CASTRO, K. M.; BENETOLI, L. O. B.; SOUZA, E. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; LOPES, C. N.; SCHREINER, W. H.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A. Selective insertion of sulfur dioxide reduction intermediates on graphene oxide. **Langmuir**, v. 30, p. 4301–4309, 2014b.

HUMERES, E.; PINHEIRO, E. S.; DEBACHER, N. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; LOPES, C. N.; FERNÁNDEZ, M. I.; SANTABALLA, J. A.; CANLE, M. L.; SCHREINER, W. H.; ALIEV, A. E. Photolysis of phenylalanine in the presence of oxidized carbon nanotubes. **Langmuir**, v. 31, p. 164–170, 2015.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 6, p. 1339-1339, 1958.

HUNT, T. J. On the anomalies presented in the atomic volume of sulphur and nitrogen, with remarks on chemical classification, and a notice of M. Laurent's theory of binary molecules. **J. of American Science**, v. 6, p. 171-179, 1848.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Ozone: Science and engineering**, v. 28, p. 353-414, 2006.

ISHIDA, T.; HARA, M.; KOJIMA, I.; TSUNEDA, S.; NISHIDA, N.; SASABE, H.; KNOLL, W. High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Measurements of Octadecanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111). **Langmuir**, v. 14, p. 2092-2096, 1998.

ISHIDA, T.; CHOI, N.; MIZUTANI, W.; TOKUMOTO, H.; KOJIMA, I.; AZEHARA, H.; AKIBA, U.; HOKARI, H.; FUJIHARA, M. High-resolution x-ray photoelectron spectra of organosulfur monolayers on Au(111): S(2p) spectral dependence on molecular species. **Langmuir**, v. 15, p. 6799-6806, 1999.

IVANOVA, Y.; GERGANOVA, T. S.; DIMITRIEV, Y.; SALVADO, I. M. M.; FERNANDES, M. H. V. Nanostructured hybrid materials as precursors for synthesis of nanocposites in Si-O-C-N-Zr system. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 271-278, 2006.

JEONG, H. K.; LEE, Y. P.; JIN, M. H.; KIM, E. S.; BAE, J. J.; LEE, Y. H.; Thermal stability of graphite oxide. **Chem Phys Lett.**, v. 470, p. 255-258, 2009.

JEONG, H. K.; YANG, C.; KIM, B. S.; KIM, K. J. Valence band of graphite oxide. **Europhys. Lett.**, v. 92, p. 37005, 2010.

JEYKUMARI, D. R. S.; RAMAPRABHU, S.; NARAYANAN, S. S. A thionine functionalized multiwalled carbon nanotube modified electrode for the determination of hydrogen peroxide. **Carbon**, v. 45, p. 1340-1353, 2007.

JIN, M.; JEONG, H. K.; KIM, T. H.; SO, K. P.; CUI, Y.; YU, W. J.; RA, E. J.; LEE, Y. H. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 43, p. 275402-275409, 2010.

JONES, J. G.; WAITE, A. R.; MURATORE, C.; VOEVODIN, A. A. Nitrogen and hydrogen plasma treatments of multiwalled carbon nanotubes. **J Vac Sci Technol B**, v. 26, p. 995-1000, 2008.

JORDAN, J. L.; KOVAC, C. A.; MORAR, J. F.; POLLAK, R. A. High-resolution photoemission study of the interfacial reaction of Cr with polyimide and model polymers. **Phys. Rev. B**, v. 36, p. 1369, 1987.

JU, H-M.; HUH, S. H.; CHOI, S-H.; LEE, H-L. Structures of thermally and chemically reduced graphene. **Materials Letters**. v. 64. p. 357-360, 2010.

JUNG, F.; SHARMA, N. K.; DURST, T. Beta.-Sultines. Intermediates in a sulfur analog of the Wittig olefin synthesis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 3420-3422, 1973.

JUNG, F.; MOLIN, M.; ELZEN, V. D.; DURST, T. Decomposition of 3,6-dihydro-1,2-oxathiin 2-oxides to sulfur dioxide and 1,3-dienes. A $\pi.4s+\pi.2s$ cycloreversion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 96, p. 935-936, 1974.

KAKIUCHI, H.; IJIMA, T.; HORIE, H. The ring-opening reactions of propylene oxide and propylene sulfide with dibutylamine. **Tetrahedron**, v. 35, p. 303–308, 1979.

KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Exploring the physic electrochemical properties of graphene. **Chem. Commun.**, v. 46, p. 8986-8988, 2010.

KERR, J. B.; MCELROY, C. T. Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion, **Science**, v. 262, p. 1032–1034, 1993.

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.

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.

KHAI, T. V.; NA, H. G.; KWAK, D. S.; KWON, Y. J.; HAM, H.; SHIM, K. B.; KIM, H. W. Influence of N-doping on the structural and photoluminescence properties of graphene oxide films. **Carbon**, v. 50, p. 3799-3806, 2012.

KHARASH, N. **Organic Sulfur Compounds** . London: Pergamon Press, 1961.

KHARE, B. N.; MEYYAPPAN, M.; CASSEL, A. M.; NGUYEN, C. V.; HAN, J. Functionalization of carbon nanotubes using atomic hydrogen from a glow discharge. **Nano Lett.**, v. 2, p. 73-77, 2002.

KHARE, B. N.; WILHITE, P.; QUINN, R. C.; CHEN, B. SCHINGLER, R. H.; TRAN, B.; IMANAKA, H.; SO, C. R.; BAUSCHLICHER, C. W.; MEYYAPPAN, M. Functionalization of carbon nanotubes by ammonia glow-discharge: experiments and modeling. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 8166-8172, 2004.

KHVOSTIKOVA, O.; HERMANN, H.; WENDROCK, H.; GEMMING, T.; THOMAS, J.; EHRENBURG, H. Effect of the microstructure on the intercalation and exfoliation behaviour of graphite. **J. Mater. Sci.**, v. 46, p. 2422-2430, 2011.

KIM, J. G. 1998. **Ozone as an antimicrobial agente im minimally process**. Ph. D.Thesis. Columbus, OH: The Ohio State University, United States of America, 1998.

KIM, J. G.; YOUSELF, A. E. Inactivation Kinetics of foodborne spoilage and pathogenic bacteria by ozone. **Journal of Food Science**, v. 65, p. 521-528, 2000.

KIM, K-S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J-H.; KIM, P.; CHOI, J-Y.; HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, p. 706-710, 2009.

KIM, J.; COTE, L. J.; KIM, F.; YUAN, WA.; SHULL, K. R.; HUANG, J. Graphene oxide sheets at interfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 8180-8186, 2010.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 43, p. 6515-6530, 2010.

KIM, K.; PARK, S. Synthesis of carbon-coated graphene electrodes and their electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 6547-6553, 2011.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. **Sulfur Dioxide Removal. Gas Purification**. 5 ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, Book Division, 1997.

KRAWCZYK, P.; SKOWRONSKI, J.M. Modification of Expanded Graphite Electrodes by Ozone Treatment. **Acta Physica Polonica A**, v. 118, p. 465-470, 2010.

KRISHNAMOORTHY, K.; VEERAPANDIAN, M.; YUN, K.; KIM, S. J.; The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38-49, 2013.

KURMAEV, E. Z.; GALAKHOV, A. V.; MOEWES, A.; MOEHLECKE, S.; KOPELEVICH, Y. Interlayer conduction band states in graphite-sulfur composites. **Phys. Rev. B**, v. 66 , p. 193402–193405, 2002.

KWON, Y. B. **Method for producing expanded graphite**. US Pat. 6,306,264, 29 July 1999, 23 Out., 2001.

LAN, Y.; WHEELER, S. E.; HOUK, K. N. Extraordinary Difference in Reactivity of Ozone (OOO) and Sulfur Dioxide (OSO): A Theoretical Study. **J. Chem. Theory Comput.** v. 7, p. 2104–2111, 2011.

LAURENDEAU, N. M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. **Progr. Energy Comb. Sci.**, v. 4, p. 221-270, 1978.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, p. 385-388, 2008.

LEE, G.; LEE, B.; KIM, J.; CHO, K. Ozone Adsorption on Graphene: Ab Initio Study and Experimental Validation. **J. Phys. Chem. C.**, v. 113, p. 14225–14229, 2009.

LEE, Y. R.; KIM, S. C.; LEE, H.; JEONG, H. M.; RAGHU A. V.; REDDY, K. R.; KIM, B. K. Graphite oxides as effective fire retardants of epoxy resin. **Macromol.**, v. 19, p. 66-71, 2010.

LEE, D. W.; L. SANTOS, V. D. L.; SEO, J. W.; FELIX, L. L.; BUSTAMANTE, A. D.; COLE, J. M.; BARNES, C. H. W. The structure of graphite oxide: investigation of it surfaces chemical groups. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, p. 5723-5728, 2010.

LEI, L.; GU, L.; ZHANG, X. W.; SU, Y. L. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, p. 287-294, 2007.

LEITZKE, O. Intrumentelle ozonalytik in der wasser und in der gas-phase. **International Symposium und Wasser**. Berlin, p. 164, 1977.

LEPSOE, R. Chemistry of Sulphur Dioxide Reduction. Kinetics. **Ind. Eng. Chem.**, v. 32, p. 910-918, 1940.

LERF, A.; HE, H.; RIEDL, T.; FOSTER, M.; KLINOUSKI, J. Structure of graphite oxide revisited. **Phys. Chem. B**, v. 102, p. 4477-4482, 1998.

LERF A.; HE, H.; FOSTER, M., KLINOWSKI, J. Magnetism in graphite oxide: the role of epoxy groups. **Mendley**, jun; 1-6, 2010.

LEROUX, Y. R.; FEI, H.; NOËL, J. M.; ROUX, C.; HAPIOT, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 14039–14041, 2010

LEVENSPIEL O. **Engenharia das reações químicas**.3 ed. v. 2, Edgard Blucher, 1976.

LHOEST, J-B.; BERTRAND, P.; WENG, L. T.; DEWEZ, J-L. Combined Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Surface Segregation of Poly (methyl methacrylate) (PMMA) in Bisphenol A Polycarbonate/PMMA Blends. **Macromolecules**, v. 28, p. 4631-4637, 1995.

LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, p. 1686-1695, 2007.

LI, J. H.; LIU, Q.; DA, H. F. Preparation of sulfur-free exfoliated graphite at a low exfoliation temperature. **Mater. Lett.**, v. 61, p. 1832, 2007.

LI, F.; BERTONCELLO, P.; CIANI, I.; MANTOVANI, G.; UNWIN, P. R. Incorporation of functionalized palladium nanoparticles within ultrathin nafion films: a nanostructured composite for electrolytic and redox-mediated hydrogen evolution. **Adv. Funct. Mater.**, v. 18, p. 1685-1693, 2008a.

LI, M.; BOGGS, M.; BEEBE, T. P.; HUANG, C. P. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound. **Carbon**, v. 46, p. 466-475, 2008b.

LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YONG, D.; PINER, R.; VELDMAKANNI, A.; JUERG, I.; TUTUK, E.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**, v. 324, p. 1312-1314, 2009.

LI, Y.; GAO, W.; CI, L.; WANG, C.; AJAYAN, C. M. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, v. 48, p. 1124-1130, 2010.

LI, L. S.; YAN, X. Colloidal Graphene Quantum Dots. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 1, p. 2572-2576, 2010.

LI, B.; XU, X.; ZHU, L.; DING, W.; MAHMOOD, Q. Catalytic ozonation of industrial wastewater containing chloro and nitro aromatics using modified diatomaceous porous filling. **Desalination**, v. 254, p. 90-98, 2010.

LI, X.; MAGNUSON, C. W.; VENUGOPAL, A.; TROMP, R. M.; HANNON, J. B.; VOGEL, E. M.; COLOMBO, L.; RUO, R. S. Large-area graphene single crystals grown by low- pressure chemical vapor deposition of methane on copper. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 2816-2819, 2011.

LIAO, S.H.; LIU, P.L.; , HSIAO, M.C.; TENG, C.C.; WANG, C.A.; GER, M.D.; CHIANG, C.L. One-Step Reduction and Functionalization of Graphene Oxide with Phosphorus-Based Compound to Produce

Flame-Retardant Epoxy Nanocomposite. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 51, p. 4573–4581, 2012.

LIANG J. J.; HUANG, Y.; ZHANG, L.; WANG, Y.; MA, Y. F.; GUO, T. Y.; CHEN, Y. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. **Adv. Funct. Mater.**, v. 19, p. 2297-2302, 2009.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B. , FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.** Elsevier, 1991.

LIU, W.; SAROFIM, A. F.; STEPHANOPOULUS, F. M. Reduction of Sulfur-Dioxide by Carbon-Monoxide to Elemental Sulfur over composite oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Env.**, v. 4, p. 167-186, 1994.

LIU, W.; 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, p. 9267-9275, 2002.

LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y.; LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.**, v. 82, p. 170-177, 2008.

LIU, B.; YOU-MING, L.; SHU-BIN, W.; YAN-HENG, L.; SHAN-SHAN, D.; ZHENG-LIN, X. Pyrolysis characteristic of tobacco stem Studied by Py-GC/MS, TG-FTIR and TG-MS. **BioResources**, v. 8, p. 220-230, 2013.

LJUBISA R. R. Active Sites in graphene and the mechanism of CO₂ formation in carbon oxidation. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 17166-17175, 2009.

LOPES, C. N. 2007. **Síntese e caracterização do compósito de poliestireno/grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão in situ.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZZO, R. G.; WHITESIDES, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiols on Metals as a Form of Nanotechnology. **Chem. Rev.**, v. 105, p. 1103–1169, 2005.

LU, G.; MAO, S.; PARK, S.; RUOFF, R. S.; CHEN, J. Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals. **Nano Research**, v. 2, p. 192-200, 2009

LUO, R.; ZHOU, X.; FANG, Y.; JI, H. Metal- and solvent-free synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO in the presence of graphite oxide and ionic liquid under mild conditions: A kinetic study. **Carbon**, v. 82, p. 1-11, 2015.

LV, W.; TANG, D-M.; HE, Y-B.; YOU, C-H.; SHI, Z-Q.; CHEN, X-C.; CHEN, C-M.; HOU, P-X.; LIU, C.; YANG, Q-H. Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. **ACS Nano**, v. 3, p. 3730-3736, 2009.

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, p. 251-259, 1996.

MA, G. O.; SALGADO, F. G.; CRUZ, G. J.; GÓMEZ, L. M.; ROSALES, G. G.; TORRES, M. G.; GRACIA, O. G L. Chemical Structure of TiO Organometallic Particles Obtained by Plasma. **Advances in Nano.**, v. 2, p. 229-235, 2013.

MACÁK, J.; PICK, P. Untersuchung des reaktionssystems C + SO₂. **Erdol und kohle Erdgas-Petrochemie**, v. 26, p. 345-350, 1973.

MAHMOOD, A.; SOLDANO, C.; DUJARDIN, E. Production, properties and potencial of graphene **Carbon**, v. 48, p. 2127-2150, 2010.

MAIRE, J.; TOUZAIN, P. H.; YAZAMI, R. Lithium-graphitic oxide cells part II: high specific surface area graphite oxide as cathode material for lithium batteries. **J. Power Sour.**, v. 14: p. 99-104, 1984.

MARSH, H. Oxygen in the metal and gaseous fuel industries; special publication no. 32, First BOC Priestley Conference, Leeds, Sept. 1977; **Chemical Society**, p. 133-174, London, 1978.

MATHESWARAN, M.; MOON, I. L. Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. **Journal of industrial and engineering chemistry**. v. 15, p. 287-292, 2009.

MAWHINNEY, D. B.; YATES, J. T. J. FTIR study of the oxidation of amorphous carbon by ozone at 300 K — Direct COOH formation. **Carbon**. v. 39, p. 1167-1173, 2001.

MCALLISTER, M. J.; LI, J-L.; ADMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD'HOMME, R. K.; AKSAY, I.A. Single Sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chem. Mat.**, v. 19, p. 4396-4404. 2007

MCEWAN, M. J.; PHILLIPS, L. F. **Chemistry of the Atmosphere**. London: Edward Arnold, 1975.

MERMOUX. M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU. A. Ftir and ^{13}C NMR Study of Graphite Oxide. **Carbon**, v. 29, p. 469-474, 1991.

MIURA, K.; YANAZAWA, H. Anomalies in standard gas adsorption isotherms of N_2 and Ar on graphite at 77K. **Carbon**, v. 41, p. 151-156, 2003.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. - On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1224, 2004.

MOREIRA, R. F. P. M. 1994. **Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre em matrizes carbonáceas**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

MOREIRA, R. F. P. M., RODRIGUES, A. E., Polyfurfuryl alcohol – derived carbon molecular sieves. **Latin Am. Appl. Res.** Argentina: v. 31, p. 391-396, 2001.

MOREIRA, R. F. P. M., SCHRANK, S. G., JOSÉ, H. J. Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in TiO₂ slurry reactor. **J. Photochem. and Photobiology A-Chem. Engl.**, v. 147, p. 71-77, 2002.

MOREIRA, R. F. P. M., SAUER, T., CESCONETO NETO, G., JOSÉ, H. J. Photocatalytic degradation of reactive dye on TiO₂ slurry reactor. **J. Photochem. and Photobiology A-Chem. Engl.**, v. 149, p. 147-154, 2002.

MOREIRA, R. F. P. M., SOARES, J. L., JOSÉ, H. J. Preparation of a molecular sieve and application to N₂, O₂ and CO₂ separation in a fixed bed. **Braz. J. Chem. Eng.** v. 20, p. 75-80, 2003.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; STOECKLI, F.; CARRASCO-MARIN, F. - On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

MOULDER, J. F.; JILL, C. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Eden Prairie, Minn.: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.

MOUSSAVI, G.; KHAVANIN, A.; ALIZADEH, R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. **Journal of Hazardous Material.**, v. 171, p. 175-181, 2009.

MURRAY, R. W.; YOUSSEFYEH, R. D.; STORY, P. R. Ozonolysis. Steric and stereochemical effects in the olefin. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 89, p. 2429-2434, 1967.

MYERS, A. G; KUO, E. Y; FINNEY N. S. Thermal generation of .alpha.,3-dehydrotoluene from (Z)-1,2,4-heptatrien-6-yne. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, p. 8057-8059, 1989.

MYERS, A. G; DRAGOVICH, P. S.; KUO, E. Y. Studies on the thermal generation and reactivity of a class of (.sigma.,.pi.)-1,4-biradicals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 9369-9386, 1992.

NAEIMI, H.; MOHAJERI, A.; MORADI, L.; RASHIDI, A. M. Efficient and facile one pot carboxylation of multiwalled carbon nanotubes by using oxidation with ozone under mild conditions. **Applied Surf. Sci.**, v. 256, p. 631–635, 2009.

NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M. R.; GEIM, A. K. Fire structure constant defines visual transparency of grapheme. **Science**, v. 320, p. 1308-1-1308-7, 2008.

NAKAMOTO, K.; **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1963.

NASCIMENTO, R. O. 2008. **Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: preparação de carbono-selênio e tianotubos**. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, Brasil.

NG, Y. H.; LIGHTCAP, I. V.; GOODWIN, K.; MATSUMURA, M.; KAMAT, P. V. To What Extent Do Graphene Scaffolds Improve the Photovoltaic and Photocatalytic Response of TiO₂ Nanostructured Films?. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 1, p. 2222–2227, 2010.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROSOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, p. 197-200, 2005.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.

NOVOSELOV, K. S.; CASTRO NETO, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. **Phys. Scr.**, T146, p.1-6, 2012.

O'BREIN, M.; NICHOLS, B. CVD synthesis and characterization of graphene thin films. **Army Research Laboratory**, MD 20783-1197, ARL-TR-5047, 2010.

ODINOKOV, V. N.; TOLSTIKOV, G. A. Ozonolysis — A Modern Method in the Chemistry of Olefins; **Russ. Chem. Rev.** v. 50, p. 636, 1981.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, p. 186-195, 2000.

OLIVER, M. S.; BLOHOWIAK, K. Y.; DAUSKARDT, R. H. Molecular structure and fracture properties of ZrOX/Epoxysilane hybrid films. **J. Sol-Gel Sci Technol.**, v. 55, p. 360-368, 2010.

ORREGO, J. F.; ZAPATA, F.; TRUONG, T. N.; MONDRAGÓN, F. Heterogeneous CO₂ evolution from oxidation of aromatic carbon-based materials. **J. Phys. Chem. A**, v. 113, p. 8415-8420, 2009.

OWEN, A. J.; SYKES, K. W.; THOMAS, D. J. D. Thermodynamics of Carbon Disulphide Synthesis. **Trans. Faraday Soc.**, v. 47, p. 419-428, 1951.

PACI, J. T.; BELYTSCHKO, T.; SCHATZ, G. C. Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 18099-18111, 2007.

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.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4 ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PANAGIOTIDIS, T. Kinetics of the Reduction of Sulfur Dioxide Using Anthracite Char. **Coal Sci & Tech.**, v. 41, p. 239 -246, 1988.

PANAGIOTIDIS, T.; RICHTER, E.; JUNTGEN, H. Structural changes of an anthracite char during the reaction with sulphur dioxide. **Carbon**, v. 26, p. 89-95, 1988.

PAPIRER, E.; LACROIX, R.; DONNET, J. B. Chemical modifications and surface properties of carbon blacks. **Carbon**, v. 34, p. 1521-1529, 1996.

PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 217-224, 2009.

PASTOR-VILLEGAS, J.; MENESES RODRÍGUEZ, J. M.; PASTOR-VALLE, J. F.; GARCÍA GARCÍA, M. Changes in commercial Wood charcoals by thermal treatments. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 80, p. 507-514, 2007.

PATON, K. R.; ESWARAIH, V.; BACKES, C.; SMITH, R. J.; KHAN, U.; O'NEILL, A.; BOLAND, C.; LOTYA, M.; ISTRATE, O. M.; KING, P.; HIGGINS, T.; BARWICH, S.; MAY, P.; PUCZKARSKI, P.; AHMED, I.; MOEBIUS, M.; PETTERSSON, H.; LONG, E.; COELHO, J.; O'BRIEN, S. E.; MCGUIRE, E. K.; SANCHES, B. M.; DUESBERG, G. S.; MCEVOY, N.; PENNYCOOK, T. J.; DOWNING, C.; CROSSLEY, A.; NICOLASI, V.; COLEMAN, J. N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. **Nature materials**, v. 13, p. 624-630, 2014.

PAUSSA, L.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; ANDREATTA, F.; CASTRO, Y.; DURAN, A.; APARICIO, M.; FEDRIZZI, L. Inhibition effect of cerium in hybrid sol-gel films on aluminium alloy AA2024. **Surf Interface Anal.**, v. 42, p. 299-305, 2010.

PEEBLES, B.C.; DUTTA, P.K.; WALDMAN, W.J.; VILLAMENA, F.A.; NASH, K.; SEVERANCE, M.; NAGY, A. Physicochemical and Toxicological Properties of Commercial Carbon Blacks Modified by Reaction with Ozone. **Environ. Sci. Technol.**, v. 45, p. 10668-10675, 2011.

PEI, S.; CHENG, H-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, 2012.

PENG-GANG, R.; DING-XIANG, Y.; XU, J.; TAO, C.; ZHONG-MING, L. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, v. 22, p. 055705, 2011.

PENG, K.; LIU, L.Q.; LI, H.; MEYER, H.; ZHANG, Z. Room temperature functionalization of carbon nanotubes using an ozone/water vapor mixture. **Carbon**, v. 49, p. 70–76, 2011.

PENG, Q.; HAN, L.; LIAN, J.; WEN, X.; LIU, S.; CHEN, Z.; KORATKAR, N.; DE, S. Mechanical degradation of graphene by epoxidation: insight from first-principles calculations. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 29, p. 19484-19490, 2015.

PHAM, P. A.; KUMAR, N. A.; JEONG, Y. T. Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 2028-2036, 2010.

PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes**. Park Ridge: Noyes Publications, 1993.

PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes -properties, processing and applications**. William Andrew Publishing/Noyes, 2004.

PIETRZAK, R.; BANDOSZ, T. NO₂ interactions with adsorbent composites based on sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 946-953, 2008.

PLIEGO, J. R.; RESENDE, S. M.; HUMERES, E. Chemisorption of SO₂ on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study. **Chem. Phys.**, v. 314, p. 127-133, 2005.

POH, H. L.; ŠANĚK, F.; AMBROSI, A.; ZHAO, G.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. **Nanoscale**, v. 4, p. 3515-3522, 2012.

POPOVICH, M. P.; ZHITNEY, Y. N.; FILIPPOV, Y. V.; Spectroscopic investigation of mixtures of nitrogen with oxygen and with ozone in

silent electric discharge. **Russian J. Phys. Chem.** v. 45, p. 123-124, 1971.

POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer.**, v. 52, p. 5-25, 2011.

PRABAKAR, S. J.; NARAYANAN, S.S. Surface modification of amine-functionalised graphite for preparation of cobalt hexacyanoferrate (CoHCF)-modified electrode: an amperometric sensor for determination of butylated hydroxyanisole (BHA). **Anal Bioanal. Chem.**, v. 386, p. 2107–2115, 2006.

PRADEEP, T. **NANO: The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology**. New Delhi: McGraw Hill, 2007.

PREZHDO, O. V.; KAMAT, P. V.; SCHATZ, G. C. Virtual Issue: Graphene and Functionalized Graphene. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 3195–3197, 2011.

PYLANT, E. D.; HUBBARD, M. J.; WHITE, J. M. Thermal and Low-Energy Electron-Driven Chemistry of Biacetyl on Ag(111). **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 15890-15899, 1996.

QU, X.; ZHENG, J.; ZHANG, Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v., 309, p. 429-434, 2007.

RAMESH, P.; SAMPATH, S. Electrochemical and spectroscopic characterization of quinone functionalized exfoliated graphite. **Analyst.**, v. 126, p. 1872–1877, 2001.

RAMESH, P.; SIVAKUMAR, P.; SAMPATH, S. Renewable surface electrodes based on dopamine functionalized exfoliated graphite: NADH oxidation and ethanol biosensing. **J. Electroanal Chem.**, v. 528, p. 82–92, 2002.

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.

RAYNER, C. M. Lewis Acid Induced Rearrangement of 1-Hetero-2,3-Epoxides. Synthesis, Reactivity and Synthetic Applications of Homochiral Thiiranium and Aziridinium Ion Intermediates. **Synlett**, v. 1, p. 11-21, 1997.

RAZUMOVSWKII, C.D.; BULGAKOV, R.G.; NEVJADOVSKII, E.YU. Kinetics and stoichiometry ozone fullerene C₆₀ reaction in CCl₄ solution. **Kinetics Catal.**, v.44, p.1-4, 2003.

RAZUMOVSKII, S. D.; GORSHENEV, V. N.; KOVARSKII, A. L.; KUZNETSOV, A. M.; SHCHEGOLIKHIN, A. N. Carbon Nanostructure Reactivity: Reactions of Graphite Powders with Ozone. Fullerenes, **Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, v. 15, p. 53-63, 2007.

REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, v. 9, p. 30-35, 2009.

REES, C. A.; PROVIS, J. L.; LUKEYA, G. C.; VANDEVENTER, J. S. J. Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, **Langmuir**, v. 23, p. 8170-8179, 2007.

RIDEAL, E. K. **Ozone Constable and Co.** Londres: Constable & company Ltd., 1920.

RIDDLESTONE, I. M.; ABDALLA, J. A. B.; ALDRIDGE, S. Chapter One – Coordination and Activation of Esingle bondH Bonds (E = B, Al, Ga) at Transition Metal Centers. **Advances in Organometallic Chemistry**, v. 63, p. 1-38, 2015.

ROBERTSON, J. Mechanical properties and structure of diamond-like carbon. **Diamond and related materials**, v. 21, p. 397-406, 1992.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Mater. Sci. Eng.**, R37, p. 129-281, 2002.

SABIROV, D. SH.; BULGAKOV, R. G.; KHURSAN, S. L. Reactivity of carbonyl oxides generated by the ozonolysis of C₆₀ and C₇₀

fullerenes: a chemiluminescence study and quantum-topological analysis. **Mendeleev Commun.**, v. 20, p. 231-233, 2010.

SALVATIERRA, R. V.; DOMINGUES, S. H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. Z.; Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p. 410-415, 2013.

SAMBA, R.; CHASSÉ, T.; STELZLE, M. Is the enhanced adhesion of PEDOT thin films on electrodes due to sulfur - gold interaction? - An XPS study. **The Open Surf. Sci. J.**, v. 5, p. 17-20, 2013.

SAMUNI, U.; FRAENKEL, R.; Y. HAAS.; R. FAJGAR.; POLA, J. Environmental effects on the formation of the primary and secondary ozonides of ethylene at cryogenic temperatures. **J. Am. Chem. Soc.** v. 118, p. 3687-3693, 1996.

SCHNIEPP, H. C.; LI, J.-L.; MCALLISTER, M. J.; SAI, H.; HERRERA-ALONSO, M.; ADMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; CAR, R.; SAVILLE, D. A.; AKSAY, I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 8535-8539, 2006.

SCHOENFISCH, M. H.; PEMBERTON, J. E. Air Stability of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Silver and Gold Surfaces. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 4502-4513, 1998.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progr. Polym. Sci.**, v. 36, p. 638-670, 2011.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J. Effects of Surface Features on Adsorption of SO₂ on Graphite Oxide/Zr(OH)₄ Composites. **J. Phys. Chem. C** v. 114, p. 14552-14560, 2010.

SHAKESHEFF, K. M.; DAVIES M. C.; LANGER, R. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS) of biomedical polymers and surfactants**. In: A J Milling, Surface characterization methods. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1999.

SHIN, R. Y.; GOH, L. Y. 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.

SHIN, H-J.; KIM, K. K.; BENAYAD, A.; YOON, S-M.; PARK, H. K.; JUNG, I-S; JIN, M. H.; JEONG, H-K.; KIM, J. M.; CHOI, J-Y.; LEE, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Adv. Funct. Mater.**, v. 19, p. 1987-1992, 2009.

SHÖNBEIN, C. F. Recherches sur la nature de l'odeur quise manifeste dans certaines actions chimiques. **Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances Acad. Sci.** Londres, v. 10, p. 706-710, 1840.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of water soluble graphene. **Nano Letters**, v. 8, p. 1679-1682, 2008.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1994.

SILLER, C. W. Carbon disulphide from sulphur dioxide and anthracite. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, p. 1227-1233, 1948.

SILVA R. R.; TORRES, J. H. S.; Kopelevich, Y. Indication of Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites. **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, p. 147001–147005, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5 ed. New York: Wiley, 1991.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrofotométrica de composto orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: past, presente and future. **Progr. Mater. Sci.**, v. 56, p. 1178-1271, 2011.

SMANIOTTO, A. 2015. **Obtenção, caracterização e funcionalização seletiva de óxido de grafeno com espécies sulfuradas e fragmentos orgânicos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

SMITH, D. M.; WELCH, W. F.; JASSIM, J. A.; CHUGHTAI, A. R. Soot-ozone reaction kinetics: spectroscopic and gravimetric studies. **Applied Spectroscopy**, v. 42, p. 1473-1482, 1988.

SOLDI, V. ; BERWIG, E. ; V.L.S.SEVERGNINI, ; SOLDI, M. S. ; BIANCO, G. ; PINHEIRO, E. A. ; PIRES, A. T. N. . Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, Inglaterra, v. 79, p. 93-98, 2003.

SPRINKLE, M.; HICKS, J.; TEJEDA, A.; TALEB-IBRAHIMI; FEVRE. P.; BERTRAN, F.; TINKEY, H.; CLARK, M.; SOUKIASSIAN, P.; MARTINOTTI, D.; HASS, J.; CONRAD, E. H. Multilayer epitaxial graphene growth on the SiC (0001) surface: structure and electronic properties. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 43, p. 374006-374006, 2010.

SRIBALA, M. G.; HUNG-HSIA CHEN, PING-HEI CHEN, MEENARATHI B, KANNAMMAL L, SIVA P, ANBARASAN. Synthesis and Characterizations of Poly (ϵ -caprolactone) based hydrophobic Copolymers. **Indian J. Sci.**, v. 5, p. 41-48, 2013.

STAACK, D. et al. DC Normal Glow Discharges in Atmospheric Pressure Atomic and Molecular Gases. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 17, p. 025013, 2008.

STANKOVICH, S.; PINER, R. D.; CHEN, X. Q.; WU, N. Q.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 155-158, 2006.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, p. 1558-1565, 2007.

STEURER, P.; WISSERT, R.; THOMANN, R.; MUELHAUPT, R. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. **Macro Rapid Comm.**, v. 30, p. 316–327, 2009.

STICKSEL, P. R.; ENGDALL, P. B. **Air Pollution in: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 3 ed. New York: John Wiley, 1978.

STORY, P. R.; MURRAY, R. W.; YOUSSEFYEH, R. D. The Ozonolysis Reaction. A Working Hypothesis. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 88, p. 3144-3146, 1966.

STROM, T. A.; DILLON, E. P.; HAMILTON C. E.; BARRON, A. R. Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. **Chem. Comm.**, v. 46, p. 4097-4099, 2010.

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. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 35, p. 259-272, 1985.

SVANBERG, S. **Atomic and molecular spectroscopy**. 4 ed. Nova Iorque: Springer, 2003.

SZABO, T.; BERKESI, O.; FORGO, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DEKANY, I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 2740–2749, 2006.

SZEKELY J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y. **Gas-solid reactions**. New York: Academic Press., 1976.

TAMÁS SZABÓ, O.; FORGO, B. P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DEKÁNY, I. Evolution of surface functional groups

in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 2740-2749, 2006.

TATAPUDI, P. FENTON, J. M. **Environmental Oriented Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1994.

TAYLOR JR., H.A. **Graphite. In: Industrial minerals and rocks**. 7 ed.: Society of Mining and Metallurgy, and Exploration Colorado: Inc. Littleton, 2006.

TEAGUE, L. C.; BANERJEE, S.; WONG, S. S.; RICHTER, C. A.; VARUGHESE, B.; BATTEAS, J. D. Effects of ozonolysis and subsequent growth of quantum dots on the electrical properties of freestanding single-walled carbon nanotube films. **Chem. Phys. Lett.** v. 442, p. 354-359, 2007.

TEDESCO, J.; JERNIGAN, G.; CULBERTSON, J.; HITE, J.; YANG, Y.; DANIELS, K.; MYERS-WARD, R.; EDDY JR, C. ROBINSON J.; TRUMBULL, K.; WETHERINGTON, M. T.; CAMPBELL, P. M.; GASKILL, D. K. Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC. **Appl. Phys. Letters**, v. 96, p. 222103-1-222103- 3, 2010.

TENDERO, C. Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 2-30, 2006.

TOME, A. C.; CAVALEIRO, J. A. S.; STORR, R. C. Generation and trapping of 5,6-dimethylenepyrimidin-4-ones in Diels-Alder and Michael additions. **Tetrahedron**, v. 52, p. 1723-1734, 1996.

TABRIZI, M.T.F.; GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D. Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v.166, p. 662–668, 2011.

TRAMBARULO, R. The molecular structure, dipole moment, and g factor of ozone from its microwave spectrum, **J. Phys. Chem.**, v. 21, p. 851–855, 1953.

TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: The role of electrocatalysis. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 20, p. 835-877, 1995.

TRYKOWSKIA, G.; BINIAKA, S.; STOBINSKI, C. L.; LESIAK, B. Preliminary Investigations into the Purification and Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes. **Acta Physica Polonica A**, v. 118, p. 515-518, 2010.

TURK, S. D.; LOUTHAN, R. P.; COBB, R. L.; BRESSON, C. R. Direction of ring opening in the reaction of episulfides with amines. **J. Org. Chem.**, v. 29, p. 974-975, 1964.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA, J.; ZAROR, C. A.; Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, **Langmuir**, v. 18, p. 2111-2116, 2002.

VALDÉS, H.; ZAROR, C. A.; Ozonation of benzaothiazole saturated-activated carbons: influence of carbon chemical surface properties. **J. Hazard. Mater.** B137, p. 1042-1048, 2006.

VALENTINI, L.; PUGLIA, D.; CARNIATO, F.; BOCCALERI, E.; MARCHESE, L.; KENNY, J. M. Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1008-1014, 2008.

VALLÉS, C.; DRUMMOND, C.; SAADAOU, H.; FURTADO, C. A.; HE, M.; ROUBEAN, D.; ORTOLANI, L.; MONTHIOUX, M.; PENICAUD, A.; Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 15802-15804, 2008.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria: UFSM, 2005.

VREUGDENHIL, A. J.; BALBYSHEV, V. N.; DONLEY, M. S. Nanostructured silicon sol-gel surface treatments for Al 2024-T3 protection. **J. Coat. Technol.** v. 73(915), p. 35-43, 2001.

WANG, X. L.; LI, T. T.; WEI, D. X.; WEI, Y. L.; GU, F. Mechanism and kinetics analysis of NO/SO₂/N₂/O₂ dissociation reactions in non-thermal plasma. **Plasma Sci. Technol.**, v. 10, p. 710-716, 2008.

WANG, J.; ZHOU, Y.; ZHU, W.; HE, X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors

over Ru/AC. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 502-507, 2009.

WANG, H.; HU, Y. H. Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxides. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 50, p. 6132–6137, 2011.

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 Sci.**, v. 372, p. 279-288, 1997.

WILTOWSKI, T.; O'BRIEN, W. S. The reduction of sulfur dioxide with methane in presence of a molybdenum catalyst. In: **Book of Abstracts of the International Conference on Environment, Energy and Society**, Schaumburg, Illinois, 1994.

WILTOWSKI, T. S.; SANGSTER, K.; O'BRIEN, W. S. Catalytic reduction of SO₂ with methane over molybdenum catalysts. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 67, p. 204-212, 1996.

WORSLEY, K. A.; RAMESH, P.; MANDAL, S. K.; NIYOGI, S.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Soluble Graphene Derived from Graphite Fluoride. **Chem. Phys. Lett.**, v. 445, p. 51-56, 2007.

WU, Z-S.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; JIANG, C.; CHENG, H-M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v. 47, p. 493–499, 2009.

XPS INTERNATIONAL, 754 Leona Lane, Mountain View, CA, USA.

XPS THERMO SCIENTIFIC – <http://xpssimplified.com>, acessado em 14/07/2015 às 17:04 hs.

XU, T.; YANG, J.; LIU, J.; FU, Q. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 8945-8951, 2007.

YAKOVLEV, A. V.; FINAENOV, A. I.; ZABUD'KOV, S. L.; YAKOVLEVA, E. V. Thermally expanded graphite: synthesis, properties, and prospects for use. **Russ. J. Appl. Chem.**, v. 79, p. 1741-1751, 2006.

YAN, Y. H.; CHAN-PARK, M. B.; ZHOU, Q.; LI, C. M.; YUE, C. Y. Functionalization of carbon nanotubes by argon plasma-assisted ultravioleta grafting. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 213101-1 a 213101-3, 2005.

YAN, W.; SHI, Z.; HUANG, Y.; MA, Y.; WANG, C.; CHEN, M.; CHEN, Y. Supercapacitor devices based on graphene materials. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 13103–13107, 2009.

YANG, R. T.; WONG, C. Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite. **J. Chem. Phys.**, v. 75, p. 4471–4476, 1981.

YANG, J.; ZHOU, Y.; SUN, L.; ZHAO, N.; ZANG, C.; CHENG, X.; Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, p. 5056, 2012.

YONGCHAO, S.; SAMULSKI, D. T. Synthesis of water soluble graphene. **Nano Letters**, v. 8, p. 1679–1682, 2008.

YOOK, J. Y.; JUN, J.; KWAK, S. Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH_3 plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6941-6944, 2010.

YU, D.; DAI, L. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 1, p. 467-470, 2010.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?. **Química Nova**, v. 36, p. 1533-1539, 2013.

ZHANG, T.; MA, J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite. **J. of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, p. 82-89, 2008.

ZHANG, H., FENG, P. X. Fabrication and characterization of few-layer grafene. **Carbon**, v. 48, p. 359-364, 2010.

ZHANG, H-B.; WANG, J-W.; YAN, Q.; ZHENG, W-G.; CHEN, C.; YU, Z-Z. Zhang et al. Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 5392-5397, 2011.

ZHANG, C.; LV, W.; XIE, X.; TANG, D.; LIU, C.; YANG, Q-H. Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. **Carbon**, v. 62, p. 11-24, 2013.

ZHAO, W.; KIDO, G.; HARA, K.; NOGUCHI, H. Characterization of neutralized graphite oxide and its use in electric double layer capacitors. **J. Electroanal. Chem.**, v 712, p. 185–193, 2014.

ZHOU, L. N.; ZHANG, X. T.; SHEN, W. J.; SUN, S. G.; LI, Y. J. Monolayer of close-packed Pt nanocrystals on reduced graphene oxide (RGO) nanosheet and its enhanced catalytic performance towards methanol electrooxidation. **RSC Adv.**, v. 5, p. 46017-46025, 2015.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Adv. Mater.**, v. 22, p. 3906-3924, 2010.

7. ANEXO -1

Tabela A.1. Bandas de absorção FTIR e atribuições para materiais carbonáceos oxidados:

Grupo	Atribuição	Número de onda, cm ⁻¹	Referência
C-O	álcool	1030-1094	SI; SAMULSKI, 2008 KHAI et al., 2012 MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991
	-C-O-O-C-, epóxido, ozonídeo	1250-1040	KRAWCZYK; SKOWRONSKI, 2010 PEEBLES et al., 2011 LEE et al., 2010 MAWHINNEY; YATES, 2001
	álcoois terciários	1450, 1386	WANG; HU, 2011 KHAI et al., 2012 MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991
	vibrações ozonídeo, éteres, ésteres, lactona	1100-1250	EIGLER et al., 2012 SI; SAMULSKI, 2008 WANG; HU, 2011
C-O-C	deformação (epóxido)	800-900, 980, 992	EIGLER et al., 2012 LIAO et al., 2012 MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991
	estiramento (epóxido)	1200-1300	EIGLER et al., 2012 SI; SAMULSKI, 2008 WANG; HU, 2011 MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991
	deformação (água absorvida)	1625-1640	EIGLER et al., 2012 WANG; HU, 2011 KHAI et al., 2012 MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991

OH	estiramento (livre e água absorvida)	3028, 3400-3600	WANG; HU, 2011 KHAI et al., 2012 SILVERSTEIN;WEBSTER; KIEMLE, 2011 MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991
	estiramento (água absorvida e ácidos carboxílicos)	3100-3700	EIGLER et al., 2012 PHAM et al., 2010 CAO et al., 2012b MERMOUX; CHABRE; ROUSSEAU, 1991
	estiramento ácido carboxílico	1710, 1730	SILVERSTEIN;WEBSTER; KIEMLE, 2011
	C-OH	1340-1384	KHAI et al., 2012
	estiramento aromático	1224	LIAO et al., 2012
C=O	estiramento	1634	PAIVA e al., 2010
	estiramento de ácido carboxílico	1710-1760	CAO et al., 2012b EIGLER et al., 2012 SI; SAMULSKI, 2008 WANG; HU, 2011 PHAM et al., 2010 LIAO et al., 2012 KHAI et al., 2012
	ácido carboxílico	1635	CHANG, 1981 PAIVA; LAMPAN, 2010 HONTORIA-LUCAS et al., 1995
	carbonila	1365-1383	SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2011
	estiramento cetona	1705, 1680	PAIVA et al., 2010
C=C	estiramento	1537-1630	EIGLER et al., 2012 SI; SAMULSKI, 2008 WANG; HU, 2011 PHAM et al., 2010 LIAO et al., 2012

CO₂	estiramento	2336	EIGLER et al., 2012
C-H	aromático	3060	SILVERSTEIN, WEBSTER; KIEMLE, 2011
	alongamento ligações C-H influenciada pelo tratamento com O ₃	2855-2925	WANG; HU, 2011
C-C	estiramento	1550, 1168	KHAI et al., 2012 WANG; HU, 2011
COOH	estiramento	1710	SILVERSTEIN;WEBSTER; KIEMLE, 2011

Tabela A.2. Determinação espectrofotométrica do O₃.

Comprimento de onda,^a nm	Abs	Comprimento de onda,^a nm	Abs
200	0,029	290	0,238
201	0,029	295	0,180
202	0,029	300	0,153
205	0,040	305	0,135
210	0,070	310	0,119
215	0,119	315	0,119
220	0,188	320	0,119
225	0,288	325	0,115
230	0,423	330	0,115
235	0,585	335	0,115
240	0,760	340	0,115
245	0,900	345	0,115
250	0,990	350	0,112
254	1,030	355	0,109
260	0,980	360	0,109
265	0,880	365	0,109
270	0,748	370	0,109
275	0,599	375	0,109
280	0,450	380	0,109
285	0,325	390	0,109
		400	0,109

^a λ entre 200-400 nm; temperatura ambiente; fluxo de O₂ 0,60 L·min⁻¹; tensão, 200 V; Fonte, 17 kV; tempo, 10 minutos.

Tabela A.3. Consumo de O_3 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o $G_{106\mu\text{m}}$.

Tempo, min	ΔA_t^a	ΔA_{tsol}^b	$\ln(\Delta A_{\text{tsol}})$	$10^5 [O_3]^c$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^5 n_{i,j}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^3 \sum n_j^d$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}$	$10^4 \sum n_{j\infty} - \sum n_{jt}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}$	$\ln(\sum n_{j\infty} - \sum n_{jt})$
0,0	1,626	0,946	-0,056	31,283	----	----	----	----
1,0	1,415	0,735	-0,308	24,306	12,153	0,122	17,350	-6,357
1,5	1,290	0,610	-0,494	20,172	22,239	0,233	16,238	-6,423
2,5	1,184	0,504	-0,685	16,667	18,419	0,417	14,396	-6,543
3,5	1,108	0,428	-0,849	14,153	15,410	0,571	12,855	-6,657
5,5	1,030	0,350	-1,050	11,574	12,864	0,828	10,282	-6,880
7,5	0,972	0,292	-1,231	9,656	10,615	1,041	8,159	-7,111
9,0	0,933	0,253	-1,374	8,366	9,011	1,176	6,807	-7,292
10,5	0,894	0,214	-1,542	7,077	7,722	1,292	5,649	-7,479
12,5	0,852	0,172	-1,760	5,688	6,382	1,419	4,373	-7,735
14,0	0,821	0,141	-1,959	4,663	5,175	1,497	3,596	-7,930
15,0	0,805	0,125	-2,079	4,134	4,398	1,541	3,156	-8,061
16,0	0,792	0,112	-2,189	3,704	3,919	1,580	2,765	-8,193
17,0	0,778	0,098	-2,323	3,241	3,472	1,615	2,417	-8,328
18,0	0,764	0,084	-2,477	2,778	3,009	1,645	2,116	-8,461
19,0	0,753	0,073	-2,617	2,414	2,596	1,671	1,857	-8,591

21,0	0,733	0,053	-2,937	1,753	2,083	1,713	1,440	-8,846
22,0	0,726	0,046	-3,079	1,521	1,637	1,729	1,277	-8,966
24,0	0,717	0,037	-3,297	1,224	1,372	1,756	1,002	-9,208
26,0	0,712	0,032	-3,442	1,058	1,141	1,779	0,774	-9,467
28,0	0,708	0,028	-3,576	0,926	0,992	1,799	0,575	-9,763
30,0	0,704	0,024	-3,730	0,794	0,860	1,816	0,403	-10,118
32,0	0,699	0,019	-3,963	0,628	0,711	1,830	0,261	-10,553
34,0	0,694	0,014	-4,269	0,463	0,546	1,841	0,152	-11,093
36,0	0,690	0,010	-4,605	0,331	0,397	1,849	0,073	-11,831
38,0	0,684	0,004	-5,521	0,132	0,232	1,854	0,026	-12,843
40,0	0,682	0,002	-6,215	0,066	0,099	1,856	0,007	-14,229
42,0	0,680	0,000	----	0,000	0,033	1,857	0,000	----
44,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
46,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
48,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
50,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
52,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
54,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----

56,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
58,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
60,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
63,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
65,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
68,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
70,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
73,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
75,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
78,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
80,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
83,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
85,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
88,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----
90,0	0,680	0,000	----	0,000	0,000	1,857	0,000	----

^a $\Delta A_t = A_{\text{entrada}} - A_{\text{saída}}$; ^b $\Delta A_{\text{isol}} = \Delta A_t - 0,680$; ^c $[\Delta O_3] = \Delta A_{\text{iso}} / \epsilon_{O_3}$;

^d O valor de $\sum n_j$ na tabela não está multiplicado pela vazão, mas o valor da k_{ordem} não muda pois depende somente do tempo.

Tabela A.4. Consumo de O_3 a 100 °C para o $G_{106\mu m}$.

Tempo, min	ΔA_t^a	ΔA_{tsol}^b	$\ln(\Delta A_{tsol})$	$10^5 [O_3]^c$ $mol \cdot L^{-1}$	$10^5 n_{i,j}$ $mol \cdot L^{-1}$	$10^3 \sum n_j^d$ $mol \cdot L^{-1} \cdot min$	$10^4 \sum n_{j\infty} - \sum n_{jt}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot min$	$\ln(\sum n_{j\infty} - \sum n_{jt})$
0,0	1,537	0,738	-0,304	24,405	----	----	----	----
1,0	1,478	0,669	-0,402	22,123	11,062	0,111	17,553	-6,345
1,5	1,416	0,607	-0,499	20,073	21,098	0,216	16,498	-6,407
2,5	1,331	0,522	-0,650	17,262	18,667	0,403	14,631	-6,527
3,5	1,274	0,465	-0,766	15,377	16,319	0,566	12,999	-6,645
5,5	1,178	0,369	-0,997	12,202	13,790	0,842	10,241	-6,884
7,5	1,114	0,305	-1,187	10,086	11,144	1,065	8,013	-7,129
9,0	1,071	0,262	-1,339	8,664	9,375	1,205	6,606	-7,322
10,5	1,034	0,225	-1,492	7,440	8,052	1,326	5,398	-7,524
12,5	0,984	0,175	-1,743	5,787	6,614	1,458	4,076	-7,805
14,0	0,942	0,133	-2,017	4,398	5,093	1,535	3,312	-8,013
15,0	0,925	0,116	-2,154	3,836	4,117	1,576	2,900	-8,146
16,0	0,913	0,104	-2,263	3,439	3,638	1,612	2,536	-8,280
17,0	0,899	0,090	-2,408	2,976	3,208	1,644	2,216	-8,415
18,0	0,885	0,076	-2,577	2,513	2,745	1,672	1,941	-8,547
19,0	0,869	0,060	-2,813	1,984	2,249	1,694	1,716	-8,670
21,0	0,857	0,048	-3,037	1,587	1,786	1,730	1,359	-8,903

22,0	0,851	0,042	-3,170	1,389	1,488	1,745	1,210	-9,019
24,0	0,843	0,034	-3,381	1,124	1,257	1,770	0,959	-9,252
26,0	0,840	0,031	-3,474	1,025	1,075	1,792	0,744	-9,506
28,0	0,831	0,022	-3,817	0,728	0,876	1,809	0,569	-9,775
30,0	0,828	0,019	-3,963	0,628	0,678	1,823	0,433	-10,047
32,0	0,825	0,016	-4,135	0,529	0,579	1,834	0,318	-10,358
34,0	0,823	0,014	-4,269	0,463	0,496	1,844	0,218	-10,732
36,0	0,821	0,012	-4,423	0,397	0,430	1,853	0,132	-11,233
38,0	0,818	0,009	-4,711	0,298	0,347	1,860	0,063	-11,978
40,0	0,814	0,005	-5,298	0,165	0,231	1,864	0,017	-13,313
42,0	0,809	0,000	----	0,000	0,083	1,866	0,000	----
44,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
46,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
48,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
50,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
52,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
54,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
56,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
58,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----

60,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
63,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
65,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
68,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
70,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
73,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
75,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
78,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
80,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
83,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
85,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
88,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----
90,0	0,809	0,000	----	0,000	0,000	1,866	0,000	----

^a $\Delta A_t = A_{\text{entrada}} - A_{\text{saída}}$; ^b $\Delta A_{\text{isol}} = \Delta A_t - 0,809$; ^c $[\Delta O_3] = \Delta A_{\text{iso}} / \epsilon_{O_3}$;

^d O valor de $\sum n_j$ na tabela não está multiplicado pela vazão, mas o valor da k_{ordem} não muda pois depende somente do tempo.

Tabela A.5. Consumo de O_3 a 110 °C para o $G_{106\mu m}$.

Tempo, min	ΔA_t^a	ΔA_{tsol}^b	$\ln(\Delta A_{tsol})$	$10^5 [O_3],^c$ $mol \cdot L^{-1}$	$10^5 n_{i,j},$ $mol \cdot L^{-1}$	$10^3 \sum n_j,^d$ $mol \cdot L^{-1} \cdot min$	$10^4 \sum n_{j\infty} - \sum n_{jt}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot min$	$\ln(\sum n_{j\infty} - \sum n_{jt})$
0,0	1,468	0,680	-0,386	22,487	----	----	----	----
1,0	1,425	0,637	-0,451	21,065	10,532	0,105	17,394	-6,354
1,5	1,378	0,590	-0,528	19,511	20,288	0,207	16,380	-6,414
2,5	1,330	0,542	-0,612	17,923	18,717	0,394	14,508	-6,536
3,5	1,274	0,486	-0,722	16,071	16,997	0,564	12,808	-6,660
5,5	1,196	0,408	-0,896	13,492	14,782	0,860	9,852	-6,923
7,5	1,123	0,335	-1,094	11,078	12,285	1,105	7,395	-7,210
9,0	1,049	0,261	-1,343	8,631	9,854	1,253	5,917	-7,433
10,5	0,994	0,206	-1,580	6,812	7,722	1,369	4,759	-7,650
12,5	0,946	0,158	-1,845	5,225	6,018	1,489	3,555	-7,942
14,0	0,904	0,116	-2,154	3,836	4,530	1,557	2,875	-8,154
15,0	0,893	0,105	-2,254	3,472	3,654	1,594	2,510	-8,290
16,0	0,878	0,090	-2,408	2,976	3,224	1,626	2,188	-8,428
17,0	0,861	0,073	-2,617	2,414	2,695	1,653	1,918	-8,559
18,0	0,854	0,066	-2,718	2,182	2,298	1,676	1,688	-8,687
19,0	0,840	0,052	-2,957	1,720	1,951	1,695	1,493	-8,810

21,0	0,828	0,040	-3,219	1,323	1,521	1,726	1,189	-9,037
22,0	0,825	0,037	-3,297	1,224	1,273	1,739	1,062	-9,151
24,0	0,818	0,030	-3,507	0,992	1,108	1,761	0,840	-9,385
26,0	0,814	0,026	-3,650	0,860	0,926	1,779	0,655	-9,634
28,0	0,808	0,020	-3,912	0,661	0,761	1,794	0,503	-9,898
30,0	0,804	0,016	-4,135	0,529	0,595	1,806	0,384	-10,169
32,0	0,802	0,014	-4,269	0,463	0,496	1,816	0,284	-10,468
34,0	0,800	0,012	-4,423	0,397	0,430	1,825	0,198	-10,828
36,0	0,798	0,010	-4,605	0,331	0,364	1,832	0,126	-11,285
38,0	0,796	0,008	-4,828	0,264	0,298	1,838	0,066	-11,926
40,0	0,794	0,006	-5,116	0,198	0,232	1,843	0,020	-13,130
42,0	0,788	0,000	----	0,000	0,099	1,845	0,000	----
44,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
46,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
48,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
50,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
52,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
54,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----

56,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
58,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
60,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
63,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
65,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
68,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
70,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
73,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
75,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
78,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
80,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
83,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
85,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
88,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----
90,0	0,788	0,000	----	0,000	0,000	1,845	0,000	----

^a $\Delta A_t = A_{\text{entrada}} - A_{\text{saída}}$; ^b $\Delta A_{\text{tsol}} = \Delta A_t - 0,788$; ^c $[\Delta O_3] = \Delta A_{\text{tsol}} / \epsilon_{O_3}$;

^d O valor de $\sum n_j$ na tabela não está multiplicado pela vazão, mas o valor da k_{Iordem} não muda pois depende somente do tempo.

Tabela A.6. Mudança da concentração de O₂ a 100 °C durante a ozonização da G_{106µm}.

Tempo, min	Área	Área - Área Média	10³ [O₂], mol·L⁻¹	10³ n_{i,j}, mol·L⁻¹	10² ∑ n_j, mol·L⁻¹·min	10⁴ N_j, mol·m²
5	92,794	4,302	2,052	1,026	0,513	7,846
8	92,826	4,334	2,067	2,059	1,131	17,295
20	92,541	4,049	1,931	1,999	3,529	53,986
28	98,851	10,359	4,940	3,436	6,278	96,028
38	98,802	10,310	4,917	4,929	11,206	171,415
42	130,406	41,914	19,989	12,453	16,188	247,608
47	136,415	47,923	22,854	21,422	26,898	411,443
54	100,845	12,353	5,891	14,373	36,959	565,338
65	94,267	5,775	2,754	4,323	41,714	638,070
76	95,567	7,075	3,374	3,064	45,085	689,625
78	92,304	3,812	1,818	2,596	45,604	697,567
88	95,739	7,247	3,456	2,637	48,241	737,904
96	94,46	5,968	2,846	3,151	50,762	776,464
106	87,076	-1,416	-0,675	1,085	51,847	793,067
108	90,373	1,881	0,897	0,111	51,869	793,406
118	87,844	-0,648	-0,309	0,294	52,163	797,903

119	89,394	0,902	0,430	0,060	52,169	797,996
125	89,787	1,295	0,618	0,524	52,484	802,804
133	88,214	-0,278	-0,133	0,242	52,678	805,771
137	89,265	0,773	0,369	0,118	52,725	806,494
140	87,403	-1,089	-0,519	-0,075	52,702	806,148
142	88,485	-0,007	-0,003	-0,261	52,650	805,348
145	87,777	-0,715	-0,341	-0,172	52,598	804,558
150	87,31	-1,182	-0,564	-0,452	52,372	801,099
157	88,443	-0,049	-0,023	-0,294	52,167	797,956
165	88,118	-0,374	-0,178	-0,101	52,086	796,721
173	88,958	0,466	0,222	0,219	52,104	796,990
174	88,728	0,236	0,112	0,167	52,120	797,246
175	87,562	-0,930	-0,443	-0,166	52,104	796,993
177	88,697	0,205	0,098	-0,173	52,069	796,464
178	89,864	1,372	0,654	0,376	52,107	797,039
179	87,758	-0,734	-0,350	0,152	52,126	797,335
185	87,262	-1,230	-0,587	-0,468	51,838	792,922
192	88,596	0,104	0,050	-0,268	51,672	790,393

Tabela A.7. Consumo de O_3 a 100 °C para MPG.

Tempo, min	ΔA_t^a	ΔA_{tsol}^b	$\ln(\Delta A_{tsol})$	$10^6 [O_3]_t^c$ $mol \cdot L^{-1}$	$10^6 n_{i,j}^d$ $mol \cdot L^{-1}$	$10^5 \sum n_j^d$ $mol \cdot L^{-1} \cdot min$	$10^5 \sum n_{j\infty} - \sum n_{jt}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot min$	$\ln(\sum n_{j\infty} - \sum n_{jt})$
0,0	1,548	0,050	-2,996	16,534	----	----	----	----
0,5	1,544	0,046	-3,079	15,212	7,606	0,380	8,441	-9,380
1,0	1,541	0,043	-3,147	14,220	14,716	1,116	7,705	-9,471
1,5	1,539	0,041	-3,194	13,558	13,889	1,811	7,011	-9,566
2,0	1,537	0,039	-3,244	12,897	13,228	2,472	6,349	-9,665
2,5	1,534	0,036	-3,324	11,905	12,401	3,092	5,729	-9,767
3,0	1,532	0,034	-3,381	11,243	11,574	3,671	5,150	-9,874
3,5	1,530	0,032	-3,442	10,582	10,913	4,216	4,605	-9,986
4,0	1,527	0,029	-3,540	9,590	10,086	4,721	4,101	-10,102
4,5	1,525	0,027	-3,612	8,929	9,259	5,184	3,638	-10,222
5,0	1,521	0,023	-3,772	7,606	8,267	5,597	3,224	-10,342
6,0	1,518	0,020	-3,912	6,614	7,110	6,308	2,513	-10,591
7,0	1,515	0,017	-4,075	5,622	6,118	6,920	1,901	-10,870
8,0	1,511	0,013	-4,343	4,299	4,960	7,416	1,405	-11,173
9,0	1,508	0,010	-4,605	3,307	3,803	7,796	1,025	-11,488
10,5	1,505	0,007	-4,962	2,315	2,811	8,218	0,604	-12,018
12,0	1,502	0,004	-5,521	1,323	1,819	8,490	0,331	-12,619

14,0	1,500	0,002	-6,215	0,661	0,992	8,689	0,132	-13,536
16,0	1,499	0,001	-6,908	0,331	0,496	8,788	0,033	-14,922
18,0	1,498	0,000	----	0,000	0,165	8,821	0,000	----
20,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
22,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
24,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
26,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
28,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
30,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
32,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
34,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
36,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
38,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
40,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
42,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
44,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
46,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
48,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
50,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----

52,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
54,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
56,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
58,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----
60,0	1,498	0,000	----	0,000	0,000	8,821	0,000	----

^a $\Delta A_t = A_{\text{entrada}} - A_{\text{saída}}$; ^b $\Delta A_{\text{isol}} = \Delta A_t - 1,498$; ^c $[\Delta O_3] = \Delta A_{\text{iso}} / \epsilon_{O_3}$;

^d O valor de $\sum n_j$ na tabela não está multiplicado pela vazão, mas o valor da k_{ordem} não muda pois depende somente do tempo.

Tabela A.8. Mudança da concentração de O₂ a 100 °C durante a ozonização da MPG.

Tempo, min	Área	Área - Área Media	10 ³ [O ₂], mol·L ⁻¹	10 ³ n _{i,j} , mol·L ⁻¹	10 ² n _j , mol·L ⁻¹ ·min	10 ³ N _j , mol·m ⁻²
1	85,227	-2,435	-1,161	----	----	----
2	91,302	3,640	1,736	----	----	----
5	84,987	-2,675	-1,276	----	----	----
8	89,939	2,277	1,086	----	----	----
9	88,215	0,553	0,264	----	----	----
10	98,627	10,965	5,229	----	----	----
13	169,939	82,277	39,238	----	----	----
15	534,838	447,176	213,258	----	----	----
20	398,324	310,662	148,155	----	----	----
22	192,750	105,088	50,116	----	----	----
25	120,034	32,372	15,438	----	----	----
27	112,313	24,651	11,756	----	----	----
30	102,013	14,351	6,844	----	----	----
33	95,678	8,016	3,823	5,333	1,600	0,621
35	89,045	1,383	0,660	2,241	2,048	0,795
38	88,734	1,072	0,511	0,585	2,224	0,863

40	87,718	0,056	0,027	0,269	2,278	0,884
41	86,628	-1,034	-0,493	-0,233	2,254	0,875
44	82,761	-4,901	-2,337	-1,415	1,830	0,710
46	82,663	-4,999	-2,384	-2,361	1,358	0,527
48	87,386	-0,276	-0,132	-1,258	1,106	0,429
50	86,384	-1,278	-0,610	-0,371	1,032	0,401
52	86,074	-1,588	-0,757	-0,683	0,895	0,348
54	344,987	257,325	122,718	60,980	13,091	5,083
56	596,880	509,218	242,846	182,782	49,648	19,276
59	861,060	773,398	368,834	305,840	0,014	54,899
63	843,882	756,220	360,641	364,737	0,029	111,543
65	554,362	466,700	222,6569	291,605	0,034	134,196
69	209,884	122,222	58,288	140,428	0,040	155,994
71	150,705	63,043	30,065	44,176	0,041	159,425
75	111,044	23,382	11,151	20,608	0,042	162,635
76	104,395	16,733	7,980	9,565	0,042	163,007
78	86,483	-1,179	-0,562	3,709	0,042	163,285
79	88,042	0,380	0,181	-0,190	0,042	163,287

82	88,108	0,446	0,213	0,197	0,042	163,300
84	87,738	0,076	0,036	0,124	0,042	163,310
86	90,358	2,696	1,286	0,661	0,042	163,361
88	87,650	-0,012	-0,006	0,640	0,042	163,411
90	87,418	-0,244	-0,116	-0,061	0,042	163,416
92	85,722	-1,940	-0,925	-0,521	0,042	163,376
94	89,965	2,303	1,098	0,086	0,042	163,372
96	88,589	0,927	0,442	0,770	0,042	163,432
98	87,426	-0,236	-0,112	0,165	0,042	163,445
100	88,698	1,036	0,494	0,191	0,042	163,460

Tabela A.9. Valores encontrados para a eliminação de CO₂ a 550 °C.

Tempo, min	Area	10⁴ [CO₂], mol·L⁻¹	10⁴ n_{i,j}, mol·L⁻¹	10³ ∑ n_j, mol·L⁻¹·min	10⁴ N_j, mol·m⁻²
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,004	1,013	0,507	0,203	0,024
8	0,012	1,058	1,036	0,617	0,072
12	0,007	1,030	1,044	1,035	0,120
16	0,005	1,019	1,024	1,445	0,168
18	0,008	1,036	1,027	1,650	0,191
22	0,004	1,013	1,024	2,060	0,239
26	0,005	1,019	1,016	2,466	0,286
30	0,008	1,036	1,027	2,877	0,334
34	0,009	1,041	1,039	3,293	0,382
38	0,017	1,087	1,064	3,718	0,431
42	0,015	1,075	1,081	4,151	0,481
46	0,014	1,070	1,073	4,580	0,531
48	0,003	1,007	1,039	4,787	0,555
50	0,008	1,036	1,022	4,992	0,579
54	0,007	1,030	1,033	5,405	0,627
56	0,005	1,019	1,024	5,610	0,650
60	0,008	1,036	1,027	6,021	0,698
64	0,006	1,024	1,030	6,433	0,746
70	0,012	1,058	1,041	7,058	0,818
74	0,007	1,030	1,044	7,475	0,867
78	0,009	1,041	1,036	7,890	0,915
82	0,004	1,013	1,027	8,301	0,962
88	0,005	1,019	1,016	8,910	1,033
92	0,005	1,019	1,019	9,318	1,080
96	0,002	1,002	1,010	9,722	1,127
100	0,010	1,047	1,024	10,132	1,175
104	0,004	1,013	1,030	10,544	1,222

108	0,004	1,013	1,013	10,949	1,269
112	0,006	1,024	1,019	11,356	1,317
116	0,012	1,058	1,041	11,773	1,365
120	0,007	1,030	1,044	12,191	1,413
124	0,008	1,036	1,033	12,604	1,461
128	0,004	1,013	1,024	13,014	1,509
132	0,004	1,013	1,013	13,419	1,556
134	0,007	1,030	1,022	13,623	1,579
136	0,009	1,041	1,036	13,831	1,603
138	0,011	1,053	1,047	14,040	1,628
142	0,005	1,019	1,036	14,454	1,676
146	0,005	1,019	1,019	14,862	1,723
148	0,006	1,024	1,022	15,066	1,747
152	0,004	1,013	1,019	15,474	1,794
156	0,008	1,036	1,024	15,883	1,841
160	0,007	1,030	1,033	16,297	1,889
164	0,010	1,047	1,039	16,712	1,937
168	0,006	1,024	1,036	17,126	1,985
172	0,003	1,007	1,016	17,533	2,033
178	0,012	1,058	1,033	18,153	2,104

Tabela A.10. Valores encontrados para a eliminação de CO₂ a 600 °C.

Tempo, min	Area	10⁴ [CO₂], mol·L⁻¹	10⁴ n_{i,j}, mol·L⁻¹	10² ∑n_j, mol·L⁻¹·min	10⁴ N_j, mol·m⁻²
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,004	1,013	0,507	0,005	0,006
4	0,004	1,013	1,013	0,035	0,044
8	0,005	1,019	1,016	0,076	0,095
12	0,006	1,024	1,022	0,117	0,146
15	0,005	1,019	1,022	0,148	0,185
20	0,014	1,070	1,044	0,200	0,250
26	0,012	1,058	1,064	0,264	0,330
29	0,010	1,047	1,053	0,295	0,369
36	0,013	1,064	1,056	0,369	0,462
39	0,008	1,036	1,050	0,401	0,501
45	0,007	1,030	1,033	0,463	0,579
51	0,005	1,019	1,024	0,524	0,656
54	0,006	1,024	1,022	0,555	0,694
61	0,006	1,024	1,024	0,627	0,784
64	0,007	1,030	1,027	0,657	0,822
69	0,003	1,007	1,019	0,708	0,886
71	0,005	1,019	1,013	0,729	0,911
75	0,012	1,058	1,039	0,770	0,963
81	0,008	1,036	1,047	0,833	1,042
85	0,005	1,019	1,027	0,874	1,093
91	0,009	1,041	1,030	0,936	1,171
95	0,005	1,019	1,030	0,977	1,222
100	0,007	1,030	1,024	1,028	1,286
106	0,010	1,047	1,039	1,091	1,364
108	0,007	1,030	1,039	1,111	1,390
114	0,005	1,019	1,024	1,173	1,467
119	0,016	1,081	1,050	1,225	1,533

126	0,019	1,098	1,090	1,302	1,628
131	0,008	1,036	1,067	1,355	1,695
133	0,006	1,024	1,030	1,375	1,721
139	0,006	1,024	1,024	1,437	1,797
143	0,006	1,024	1,024	1,478	1,849
148	0,005	1,019	1,022	1,529	1,913
154	0,007	1,030	1,024	1,590	1,990
160	0,016	1,081	1,056	1,654	2,069
164	0,011	1,053	1,067	1,696	2,122
168	0,011	1,053	1,053	1,739	2,175
174	0,010	1,047	1,050	1,802	2,254
176	0,010	1,047	1,047	1,823	2,280
180	0,003	1,007	1,027	1,864	2,331
182	0,004	1,013	1,010	1,884	2,356

Tabela A.11. Valores encontrados para a eliminação de CO₂ a 650 °C.

Tempo, min	Area	10⁴ [CO₂], mol·L⁻¹	10⁴ n_{ij}, mol·L⁻¹	10² ∑n_j, mol·L⁻¹·min	10⁴ N_j, mol·m⁻²
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	0,006	1,024	0,512	0,015	0,021
8	0,008	1,036	1,030	0,067	0,089
12	0,013	1,064	1,050	0,109	0,145
15	0,011	1,053	1,058	0,141	0,187
17	0,012	1,058	1,056	0,162	0,216
19	0,009	1,041	1,050	0,183	0,244
22	0,013	1,064	1,053	0,214	0,286
24	0,011	1,053	1,058	0,236	0,314
26	0,003	1,007	1,030	0,256	0,341
28	0,004	1,013	1,010	0,276	0,368
29	0,005	1,019	1,016	0,287	0,382
30	0,008	1,036	1,027	0,297	0,396
32	0,010	1,047	1,041	0,318	0,423
36	0,025	1,132	1,090	0,361	0,481
39	0,013	1,064	1,098	0,394	0,525
42	0,003	1,007	1,036	0,425	0,567
45	0,006	1,024	1,016	0,456	0,607
51	0,012	1,058	1,041	0,518	0,691
54	0,004	1,013	1,036	0,549	0,732
56	0,021	1,109	1,061	0,570	0,760
58	0,006	1,024	1,067	0,592	0,789
61	0,004	1,013	1,019	0,622	0,830
64	0,025	1,132	1,073	0,655	0,872
67	0,004	1,013	1,073	0,687	0,915
70	0,006	1,024	1,019	0,717	0,956
73	0,008	1,036	1,030	0,748	0,997
75	0,010	1,047	1,041	0,769	1,025

78	0,013	1,064	1,056	0,801	1,067
85	0,010	1,047	1,056	0,875	1,166
91	0,014	1,070	1,058	0,938	1,250
95	0,013	1,064	1,067	0,981	1,307
100	0,010	1,047	1,056	1,034	1,378
104	0,016	1,081	1,064	1,076	1,434
111	0,009	1,041	1,061	1,150	1,533
117	0,014	1,070	1,056	1,214	1,618
122	0,006	1,024	1,047	1,266	1,687
128	0,006	1,024	1,024	1,328	1,769
131	0,005	1,019	1,022	1,358	1,810
133	0,009	1,041	1,030	1,379	1,838
136	0,017	1,087	1,064	1,411	1,880
139	0,006	1,024	1,056	1,442	1,922
143	0,007	1,030	1,027	1,483	1,977
145	0,012	1,058	1,044	1,504	2,005
148	0,004	1,013	1,036	1,535	2,046
154	0,006	1,024	1,019	1,597	2,128
160	0,021	1,109	1,067	1,661	2,213
164	0,006	1,024	1,067	1,703	2,270
172	0,007	1,030	1,027	1,785	2,380

Tabela A.12. Valores encontrados para a descarboxilação total a 600 °C.

Dia	Temperatura, °C	Tempo, min	Área	$10^4 [\text{CO}_2]$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^4 n_{i,j}$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^2 \sum n_j$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}$	$10^4 N_j$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
1	600	2,0	0,004	1,013	0,507	0,010	0,011
		7,0	0,013	1,064	1,039	0,062	0,070
		15,0	0,005	1,019	1,041	0,145	0,164
		21,0	0,007	1,030	1,024	0,207	0,234
		26,0	0,005	1,019	1,024	0,258	0,291
		35,0	0,012	1,058	1,039	0,352	0,397
		40,0	0,009	1,041	1,050	0,404	0,456
		46,0	0,009	1,041	1,041	0,466	0,527
		51,0	0,012	1,058	1,050	0,519	0,586
		62,0	0,006	1,024	1,041	0,634	0,715
		68,0	0,008	1,036	1,030	0,695	0,785
		76,0	0,005	1,019	1,027	0,778	0,878
		81,0	0,009	1,041	1,030	0,829	0,936
		90,0	0,013	1,064	1,053	0,924	1,043
		100,0	0,008	1,036	1,050	1,029	1,161

		110,0	0,009	1,041	1,039	1,133	1,278
		120,0	0,008	1,036	1,039	1,237	1,396
		130,0	0,011	1,053	1,044	1,341	1,514
		140,0	0,006	1,024	1,039	1,445	1,631
		150,0	0,012	1,058	1,041	1,549	1,748
		160,0	0,007	1,030	1,044	1,653	1,866
		170,0	0,009	1,041	1,036	1,757	1,983
		180,0	0,005	1,019	1,030	1,860	2,099
		190,0	0,012	1,058	1,039	1,964	2,217
		200,0	0,004	1,013	1,036	2,067	2,333
		210,0	0,006	1,024	1,019	2,169	2,448
		220,0	0,011	1,053	1,039	2,273	2,566
		230,0	0,006	1,024	1,039	2,377	2,683
		240,0	0,012	1,058	1,041	2,481	2,800
		250,0	0,010	1,047	1,053	2,587	2,919
		260,0	0,009	1,041	1,044	2,691	3,037
		270,0	0,005	1,019	1,030	2,794	3,153
		280,0	0,009	1,041	1,030	2,897	3,270

		290,0	0,008	1,036	1,039	3,001	3,387
		300,0	0,009	1,041	1,039	3,105	3,504
		310,0	0,008	1,036	1,039	3,209	3,621
		320,0	0,007	1,030	1,033	3,312	3,738
		330,0	0,002	1,002	1,016	3,413	3,853
		340,0	0,007	1,030	1,016	3,515	3,967
		350,0	0,006	1,024	1,027	3,618	4,083
		360,0	0,012	1,058	1,041	3,722	4,201
		370,0	0,009	1,041	1,050	3,827	4,319
		380,0	0,013	1,064	1,053	3,932	4,438
		390,0	0,005	1,019	1,041	4,036	4,556
		400,0	0,011	1,053	1,036	4,140	4,673
		410,0	0,011	1,053	1,053	4,245	4,791
		420,0	0,010	1,047	1,050	4,350	4,910
		430,0	0,008	1,036	1,041	4,454	5,027
		440,0	0,009	1,041	1,039	4,558	5,145
		450,0	0,015	1,075	1,058	4,664	5,264
		460,0	0,011	1,053	1,064	4,770	5,384

2		470,0	0,008	1,036	1,044	4,875	5,502
		480,0	0,009	1,041	1,039	4,979	5,619
		495,0	0,230	0,229	0,635	5,074	5,727
		510,0	0,033	0,118	0,174	5,100	5,756
		525,0	0,200	0,212	0,165	5,125	5,784
		540,0	0,096	0,153	0,183	5,152	5,815
		555,0	0,000	0,000	0,077	5,164	5,828
		570,0	0,000	0,000	0,000	5,164	5,828
		585,0	0,000	0,000	0,000	5,164	5,828
		600,0	0,000	0,000	0,000	5,164	5,828

Tabela A.13. Valores encontrados para a eliminação de CO₂ a 600 °C.

Tempo, min	Área	10⁵ [CO₂], mol·L⁻¹	10⁵ n_{i,j}, mol·L⁻¹	10⁴ ∑n_j, mol·L⁻¹·min	10⁶ N_j, mol·m⁻²
0,5	0,004	1,036	0,518	0,026	0,009
2,0	0,008	1,081	1,058	0,185	0,066
4,0	0,016	1,036	1,058	0,396	0,141
6,0	0,008	1,036	1,036	0,604	0,215
8,0	0,008	1,036	1,036	0,811	0,289
12,0	0,008	1,030	1,033	1,224	0,437
14,0	0,007	1,081	1,056	1,435	0,512
16,0	0,016	1,036	1,058	1,647	0,588
18,0	0,008	1,058	1,047	1,856	0,662
20,0	0,012	1,036	1,047	2,066	0,737
22,0	0,008	1,047	1,041	2,274	0,811
23,0	0,01	1,041	1,044	2,378	0,848
26,0	0,009	1,047	1,044	2,692	0,960
29,0	0,01	1,064	1,056	3,008	1,073
31,0	0,013	1,053	1,058	3,220	1,149
33,0	0,011	1,041	1,047	3,429	1,224
35,0	0,009	1,053	1,047	3,639	1,298
37,0	0,011	1,030	1,041	3,847	1,373
39,0	0,007	1,047	1,039	4,055	1,447
41,0	0,01	1,024	1,036	4,262	1,521
43,0	0,006	1,013	1,019	4,466	1,593
45,0	0,004	1,070	1,041	4,674	1,668
47,0	0,014	1,053	1,061	4,886	1,743
48,0	0,011	1,030	1,041	4,990	1,781
50,0	0,007	1,036	1,033	5,197	1,854
52,0	0,008	1,030	1,033	5,404	1,928
54,0	0,007	1,024	1,027	5,609	2,001
56,0	0,006	1,070	1,047	5,818	2,076

58,0	0,014	1,019	1,044	6,027	2,150
59,0	0,005	1,019	1,019	6,129	2,187
61,0	0,005	1,047	1,033	6,336	2,261
63,0	0,01	1,030	1,039	6,544	2,335
66,0	0,007	1,041	1,036	6,854	2,446
67,0	0,009	1,036	1,039	6,958	2,483
69,0	0,008	1,013	1,024	7,163	2,556
71,0	0,004	1,041	1,027	7,368	2,629
73,0	0,009	1,041	1,041	7,577	2,703
74,0	0,009	1,081	1,061	7,683	2,741
76,0	0,016	1,024	1,053	7,894	2,816
78,0	0,006	1,019	1,022	8,098	2,889
81,0	0,005	1,030	1,024	8,405	2,999
83,0	0,007	1,036	1,033	8,612	3,073
86,0	0,008	1,024	1,030	8,921	3,183
88,0	0,006	1,030	1,027	9,126	3,256
90,0	0,007	1,024	1,027	9,332	3,329
92,0	0,006	1,030	1,027	9,537	3,403
94,0	0,007	1,030	1,030	9,743	3,476
96,0	0,007	1,070	1,050	9,953	3,551
98,0	0,014	1,019	1,044	10,162	3,626
100,0	0,005	1,024	1,022	10,366	3,699
101,0	0,006	1,053	1,039	10,470	3,736
103,0	0,011	1,019	1,036	10,677	3,810
107,0	0,005	1,036	1,027	11,088	3,956
109,0	0,008	1,041	1,039	11,296	4,030
112,0	0,009	1,053	1,047	11,610	4,142
115,0	0,011	1,019	1,036	11,921	4,253
118,0	0,005	1,047	1,033	12,231	4,364
120,0	0,01	0,990	1,019	12,435	4,436

Tabela A.14. Valores encontrados para a eliminação de CO₂ a 650 °C.

Tempo, min	Área	10⁵ [CO₂], mol·L⁻¹	10⁵ n_{i,j}, mol·L⁻¹	10³ ∑n_j, mol·L⁻¹·min	10⁶ N_j, mol·m⁻²
0,5	0,004	3,585	1,792	0,009	0,032
2,0	0,015	3,547	3,566	0,062	0,223
3,0	0,013	3,472	3,509	0,098	0,348
5,0	0,009	3,453	3,462	0,167	0,595
7,0	0,008	3,679	3,566	0,238	0,850
8,0	0,020	3,472	3,575	0,273	0,977
12,0	0,009	3,490	3,481	0,413	1,474
14,0	0,010	3,547	3,519	0,484	1,725
16,0	0,013	3,755	3,651	0,557	1,986
18,0	0,024	3,415	3,585	0,628	2,242
20,0	0,006	3,717	3,566	0,700	2,496
22,0	0,022	3,641	3,679	0,773	2,759
25,0	0,018	3,528	3,585	0,881	3,143
28,0	0,012	3,490	3,509	0,986	3,518
30,0	0,010	3,472	3,481	1,056	3,767
32,0	0,009	3,641	3,557	1,127	4,021
35,0	0,018	3,641	3,641	1,236	4,410
38,0	0,018	3,792	3,717	1,347	4,808
40,0	0,026	3,604	3,698	1,421	5,072
43,0	0,016	3,698	3,651	1,531	5,463
45,0	0,021	3,585	3,641	1,604	5,723
47,0	0,015	3,660	3,623	1,676	5,982
50,0	0,019	3,660	3,660	1,786	6,373
52,0	0,019	3,585	3,623	1,858	6,632
55,0	0,015	3,509	3,547	1,965	7,012
58,0	0,011	3,623	3,566	2,072	7,394
61,0	0,017	3,585	3,604	2,180	7,779
63,0	0,015	3,641	3,613	2,252	8,037

66,0	0,018	3,509	3,575	2,360	8,420
67,0	0,011	3,585	3,547	2,395	8,547
69,0	0,015	3,509	3,547	2,466	8,800
71,0	0,011	3,604	3,557	2,537	9,053
73,0	0,016	3,566	3,585	2,609	9,309
76,0	0,014	3,623	3,594	2,717	9,694
78,0	0,017	3,641	3,632	2,789	9,953
81,0	0,018	3,641	3,641	2,898	10,343
83,0	0,018	3,528	3,585	2,970	10,599
85,0	0,012	3,679	3,604	3,042	10,856
87,0	0,020	3,698	3,689	3,116	11,120
91,0	0,021	3,585	3,641	3,262	11,639
94,0	0,015	3,509	3,547	3,368	12,019
96,0	0,011	3,623	3,566	3,439	12,274
98,0	0,017	3,547	3,585	3,511	12,529
100,0	0,013	3,792	3,670	3,584	12,791
103,0	0,026	3,717	3,755	3,697	13,193
107,0	0,022	3,660	3,689	3,845	13,720
109,0	0,019	3,679	3,670	3,918	13,982
112,0	0,020	3,490	3,585	4,026	14,366
115,0	0,010	3,528	3,509	4,131	14,741
118,0	0,012	3,698	3,613	4,239	15,128
120,0	0,021	3,698	3,698	4,313	15,392
125,0	0,021	3,566	3,632	4,495	16,040
131,0	0,014	3,509	3,538	4,707	16,797
133,0	0,011	3,604	3,557	4,778	17,051
136,0	0,016	3,604	3,604	4,886	17,437
139,0	0,016	3,509	3,557	4,993	17,818

Tabela A.15. Valores encontrados para a eliminação de CO₂ a 700 °C.

Tempo, min	Área	10⁴ [CO₂], mol·L⁻¹	10⁴ n_{ij}, mol·L⁻¹	10³ ∑n_j, mol·L⁻¹·min	10⁵ N_j, mol·m⁻²
0,5	0,007	1,019	0,509	0,025	0,009
2,0	0,005	1,053	1,036	0,181	0,065
3,0	0,011	1,064	1,058	0,287	0,103
5,0	0,013	1,092	1,078	0,502	0,180
7,0	0,018	1,121	1,107	0,724	0,260
8,0	0,023	1,092	1,107	0,834	0,299
12,0	0,018	1,075	1,084	1,268	0,455
14,0	0,015	1,064	1,070	1,482	0,532
16,0	0,013	1,041	1,053	1,692	0,607
18,0	0,009	1,126	1,084	1,909	0,685
20,0	0,024	1,092	1,109	2,131	0,764
22,0	0,018	1,126	1,109	2,353	0,844
25,0	0,024	1,092	1,109	2,686	0,963
28,0	0,018	1,126	1,109	3,019	1,083
30,0	0,024	1,121	1,124	3,243	1,163
32,0	0,023	1,041	1,081	3,460	1,241
35,0	0,009	1,070	1,056	3,776	1,354
39,0	0,014	1,138	1,104	4,218	1,513
41,0	0,026	1,121	1,129	4,444	1,594
43,0	0,023	1,138	1,129	4,670	1,675
45,0	0,026	1,064	1,101	4,890	1,754
47,0	0,013	1,132	1,098	5,109	1,832
50,0	0,025	1,070	1,101	5,440	1,951
52,0	0,014	1,121	1,095	5,659	2,030
54,0	0,023	1,132	1,126	5,884	2,110
56,0	0,025	1,155	1,143	6,112	2,192
58,0	0,029	1,132	1,143	6,341	2,274
61,0	0,025	1,081	1,107	6,673	2,393

63,0	0,016	1,070	1,075	6,888	2,470
66,0	0,014	1,053	1,061	7,207	2,585
67,0	0,011	1,047	1,050	7,312	2,622
69,0	0,010	1,115	1,081	7,528	2,700
71,0	0,022	1,064	1,090	7,746	2,778
73,0	0,013	1,064	1,064	7,959	2,854
76,0	0,013	1,132	1,098	8,288	2,972
78,0	0,025	1,126	1,129	8,514	3,054
81,0	0,024	1,109	1,118	8,849	3,174
83,0	0,021	1,126	1,118	9,073	3,254
85,0	0,024	1,143	1,135	9,300	3,335
87,0	0,027	1,149	1,146	9,529	3,418
91,0	0,028	1,092	1,121	9,977	3,578
94,0	0,018	1,160	1,126	10,315	3,700
96,0	0,030	1,121	1,141	10,543	3,781
98,0	0,023	1,098	1,109	10,765	3,861
100,0	0,019	1,138	1,118	10,989	3,941
103,0	0,026	1,098	1,118	11,324	4,062
107,0	0,019	1,087	1,092	11,761	4,218
109,0	0,017	1,126	1,107	11,983	4,298
112,0	0,024	1,126	1,126	12,321	4,419
115,0	0,024	1,104	1,115	12,655	4,539
118,0	0,020	1,149	1,126	12,993	4,660
120,0	0,028	1,149	1,149	13,223	4,742
125,0	0,028	1,064	1,107	13,776	4,941
131,0	0,013	1,058	1,061	14,413	5,169
133,0	0,012	1,041	1,050	14,623	5,244
136,0	0,009	1,047	1,044	14,936	5,357
139,0	0,010	0,990	1,019	15,242	5,467

Tabela A.16. Valores encontrados para a descarboxilação total da MPG a 600 °C.

Dia	Tempo, min	Area	$10^5 [\text{CO}_2]$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^5 n_{i,j}$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^7 \sum n_j$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}$	$10^5 N_j$, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
1	10	0,012	2,117	1,058	0,011	0,036
	20	0,012	2,060	2,089	0,032	0,107
	30	0,007	2,072	2,066	0,052	0,177
	40	0,008	2,117	2,094	0,073	0,248
	50	0,012	2,072	2,094	0,094	0,319
	60	0,008	2,060	2,066	0,115	0,389
	70	0,007	2,038	2,049	0,135	0,459
	80	0,005	2,038	2,038	0,156	0,528
	90	0,005	2,072	2,055	0,176	0,598
	100	0,008	2,162	2,117	0,197	0,670
	110	0,016	2,094	2,128	0,218	0,742
	120	0,01	2,060	2,077	0,239	0,812
	130	0,007	2,128	2,094	0,260	0,883
	140	0,013	2,151	2,140	0,282	0,956
	150	0,015	2,106	2,128	0,303	1,028
	160	0,011	2,026	2,066	0,324	1,098
	170	0,004	2,151	2,089	0,344	1,169
	180	0,015	2,049	2,100	0,366	1,240
	190	0,006	2,060	2,055	0,386	1,310
	200	0,007	2,117	2,089	0,407	1,381
	210	0,012	2,185	2,151	0,428	1,454
	220	0,018	2,140	2,162	0,450	1,527
	230	0,014	2,128	2,134	0,471	1,600
	240	0,013	2,253	2,191	0,493	1,674
	250	0,024	2,128	2,191	0,515	1,749
	260	0,013	2,196	2,162	0,537	1,822
	270	0,019	2,389	2,292	0,560	1,900

	280	0,036	2,106	2,247	0,582	1,976
	290	0,011	2,117	2,111	0,603	2,048
	300	0,012	2,117	2,117	0,625	2,120
	310	0,012	2,264	2,191	0,646	2,194
	320	0,025	2,094	2,179	0,668	2,268
	330	0,01	2,208	2,151	0,690	2,341
	340	0,02	2,185	2,196	0,712	2,415
	350	0,018	2,241	2,213	0,734	2,491
	360	0,023	2,208	2,225	0,756	2,566
	370	0,02	2,083	2,145	0,778	2,639
	380	0,009	2,140	2,111	0,799	2,710
	390	0,014	2,083	2,111	0,820	2,782
	400	0,009	2,060	2,072	0,840	2,852
	410	0,007	2,298	2,179	0,862	2,926
	420	0,028	2,060	2,179	0,884	3,000
	430	0,007	2,196	2,128	0,905	3,073
	440	0,019	2,140	2,168	0,927	3,146
	450	0,014	2,060	2,100	0,948	3,217
	460	0,007	2,083	2,072	0,969	3,288
	470	0,009	2,049	2,066	0,989	3,358
	480	0,006	2,196	2,123	1,011	3,430
	490	0,019	2,140	2,168	1,032	3,503
	500	0,014	2,094	2,117	1,053	3,575
	510	0,01	2,094	2,094	1,074	3,646
	520	0,01	2,083	2,089	1,095	3,717
	530	0,009	2,015	2,049	1,116	3,787
	540	0,003	2,117	2,066	1,136	3,857
	550	0,012	2,015	2,066	1,157	3,927
	560	0,003	2,049	2,032	1,177	3,996
	570	0,006	2,015	2,032	1,198	4,065

	580	0,003	2,072	2,043	1,218	4,134
	590	0,008	2,060	2,066	1,239	4,204
	600	0,007	2,106	2,083	1,260	4,275
2	610	0,011	2,060	2,083	1,280	4,346
	620	0,007	2,072	2,066	1,301	4,416
	630	0,008	2,094	2,083	1,322	4,487
	640	0,010	2,140	2,117	1,343	4,559
	650	0,014	2,038	2,089	1,364	4,629
	660	0,005	2,083	2,060	1,385	4,699
	670	0,009	2,060	2,072	1,405	4,770
	690	0,007	2,162	2,111	1,448	4,913
	710	0,016	2,038	2,100	1,490	5,056
	730	0,005	2,026	2,032	1,530	5,193
	740	0,004	1,981	2,004	1,550	5,261
	750	0,000	0,000	0,990	1,560	5,295
	760	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	770	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	780	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	790	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	800	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	810	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	820	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	830	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295
	840	0,000	0,000	0,000	1,560	5,295

Tabela A.17. Valores encontrados para a desoxigenação total a 600, 800 e 900 °C.

Dia	Temperatura, °C	Tempo, min	Área	Área - Área Média	$10^4 [\text{O}_2]$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^4 n_{i,j}$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^2 \sum n_j$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}$	$10^2 N_{j,2}$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
1	600	15	0,901	0,190	0,906	0,453	0,001	0,001
		30	0,920	0,209	0,997	0,951	0,002	0,004
		90	0,939	0,228	1,087	1,042	0,008	0,017
		105	0,922	0,211	1,006	1,047	0,010	0,020
		120	1,842	1,131	5,394	3,200	0,015	0,030
		180	0,926	0,215	1,025	3,210	0,034	0,069
		240	1,071	0,360	1,717	1,371	0,042	0,086
		300	1,094	0,383	1,827	1,772	0,053	0,108
		360	1,302	0,591	2,818	2,323	0,067	0,136
		420	1,189	0,478	2,280	2,549	0,082	0,167
		480	1,842	1,131	5,394	4,106	0,116	0,236
		540	1,045	0,334	1,593	3,493	0,137	0,279
		600	1,106	0,395	1,884	1,738	0,147	0,300
		660	2,411	1,700	8,107	4,996	0,177	0,361
		720	1,478	0,767	3,658	2,771	0,181	0,368
2	-----	780	1,324	0,160	0,763	2,210	0,194	0,395

		840	1,292	0,128	0,610	0,687	0,198	0,403
		900	1,457	0,293	1,397	1,004	0,204	0,416
		960	1,931	0,767	3,658	2,528	0,219	0,446
		1020	1,433	0,269	1,283	2,470	0,234	0,477
		1080	1,043	-0,121	-0,577	0,930	0,240	0,488
		1140	1,455	0,291	1,388	0,405	0,242	0,493
		1200	1,951	0,787	3,753	2,570	0,258	0,524
		1260	1,645	0,481	2,294	3,024	0,276	0,561
		1320	1,458	0,294	1,402	2,578	0,288	0,587
3		1380	1,558	0,793	3,782	-1,190	0,281	0,573
		1440	1,714	0,949	4,526	4,154	0,306	0,624
		1500	1,744	0,979	4,669	4,597	0,334	0,680
		1560	2,411	1,646	7,850	6,259	0,371	0,756
		1620	1,853	1,088	5,189	6,519	0,410	0,836
		1680	1,695	0,930	4,435	4,812	0,439	0,894
		1740	1,914	1,149	5,480	4,957	0,469	0,955
		1800	1,089	0,324	1,545	3,512	0,490	0,998
		1860	1,787	1,022	4,874	3,210	0,509	1,037

4		1920	0,596	0,036	0,172	2,523	0,525	1,068
		1980	0,708	0,148	0,706	0,439	0,527	1,073
		2040	0,867	0,307	1,464	1,085	0,534	1,087
		2100	0,871	0,311	1,483	1,474	0,543	1,105
		2160	0,673	0,113	0,539	1,011	0,549	1,117
	800	2220	1,441	0,881	4,201	2,370	0,563	1,146
		2280	1,179	0,619	2,952	3,577	0,584	1,190
		2340	1,328	0,768	3,663	3,307	0,604	1,230
		2400	1,511	0,951	4,535	4,099	0,629	1,280
5		2460	0,427	0,214	1,021	2,778	0,645	1,314
		2520	0,123	-0,090	-0,429	0,725	0,650	1,323
		2580	0,292	0,079	0,768	-0,026	0,650	1,322
		2640	0,884	0,671	3,200	1,788	0,660	1,344
		2700	0,092	-0,121	-0,577	1,889	0,672	1,368
		2760	0,357	0,144	0,687	0,055	0,672	1,368
		2820	0,699	0,486	2,318	1,502	0,681	1,386
6		2880	0,590	0,356	1,698	2,008	0,693	1,411
		2940	0,215	-0,019	-0,091	0,804	0,698	1,421

	900	3000	0,290	0,056	0,267	0,088	0,698	1,422
		3060	0,191	-0,043	-0,205	0,031	0,699	1,422
		3120	0,173	-0,061	-0,291	-0,248	0,697	1,419
		3180	0,223	-0,011	-0,052	-0,172	0,696	1,417
7	-----	3240	0,650	-0,069	-0,329	-0,191	0,695	1,415
		3300	0,295	-0,424	-2,022	0,846	0,700	1,425
		3360	0,413	-0,306	-1,459	-0,281	0,698	1,422

Tabela A.18. Valores encontrados para a desoxigenação total a 600 e 800 °C.

Dia	Temperatura, °C	Tempo, min	Área	Área - Área Média	$10^4 [\text{O}_2]$, mol·L ⁻¹	$10^4 n_{i,j}$, mol·L ⁻¹	$\sum n_{i,j}$, mol·L ⁻¹ ·min	$10^4 N_{j,2}$, mol·m ⁻²
1	600	15	1,626	0,465	2,218	1,109	0,002	0,067
		60	1,586	0,425	2,027	2,122	0,011	0,451
		120	1,788	0,627	2,990	2,508	0,026	1,057
		180	1,628	0,467	2,227	2,609	0,042	1,687
		240	1,827	0,666	3,176	2,702	0,058	2,339
		300	1,497	0,336	1,602	2,389	0,072	2,916
		360	2,347	1,186	5,656	3,629	0,094	3,793
		420	1,683	0,522	2,489	4,073	0,119	4,776
		480	1,933	0,772	3,682	3,086	0,137	5,521
		540	1,657	0,496	2,365	3,024	0,155	6,252
2	-----	600	1,269	0,108	0,515	1,440	0,164	6,599
		660	1,392	0,231	1,102	0,808	0,169	6,795
		720	1,577	0,416	1,984	1,543	0,178	7,167
		780	1,443	0,282	1,345	1,664	0,188	7,569
		840	1,447	0,286	1,364	1,354	0,196	7,896
		900	1,510	0,349	1,664	1,514	0,205	8,262

		960	1,788	0,627	2,990	2,327	0,219	8,824
		1020	1,077	-0,084	-0,401	1,295	0,227	9,136
		1080	1,448	0,287	1,369	0,484	0,230	9,253
		1140	1,747	0,586	2,795	2,082	0,242	9,756
		1200	0,980	-0,181	-0,863	0,966	0,248	9,989
3	800	1260	1,037	0,415	1,979	0,558	0,252	10,124
		1320	1,184	0,562	2,680	2,330	0,266	10,687
		1380	1,120	0,498	2,375	2,528	0,281	11,297
		1440	1,513	0,891	4,249	3,312	0,301	12,097
		1500	1,229	0,607	2,895	3,572	0,322	12,959
		1560	1,661	1,039	4,955	3,925	0,346	13,907
		1620	1,809	1,187	5,661	5,308	0,377	15,189
4	900	1680	0,471	-0,041	-0,196	2,733	0,394	16,996
		1740	0,525	0,013	0,062	-0,067	0,393	16,979
		1800	0,451	-0,061	-0,291	-0,114	0,393	16,949
		1860	0,618	0,106	0,506	0,107	0,393	16,977