

Marília Isabel Tarnowski

**CINÉTICA DA DESSULFURIZAÇÃO DE CARBONOS
MODIFICADOS POR SO₂: POLIMERIZAÇÃO DOS
INTERMEDIÁRIOS ALOTRÓPICOS DO ENXOFRE**

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

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis
2018

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

Tarnowski, Marília Isabel
CINÉTICA DA DESSULFURIZAÇÃO DE CARBONOS
MODIFICADOS POR SO₂ : POLIMERIZAÇÃO DOS
INTERMEDIÁRIOS ALOTRÓPICOS DO ENXOFRE / Marília
Isabel Tarnowski ; orientador, Nito Angelo
Debacher, 2018.
72 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Carbono modificado. 3.
Dessulfurização. 4. Polimerização de enxofre. 5.
Espectro UV. I. Debacher, Nito Angelo. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

Marília Isabel Tarnowski

**CINÉTICA DA DESSULFURIZAÇÃO DE CARBONOS
MODIFICADOS POR SO₂: POLIMERIZAÇÃO DOS
INTERMEDIÁRIOS ALOTRÓPICOS DO ENXOFRE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 16 de fevereiro de 2018

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Nito Angelo Debacher, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Regina Peralta Moreira, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ricardo José Nunes, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar nos momentos mais difíceis.

À minha família, por ter me apoiado desde o início da minha jornada até aqui. Pelos sacrifícios que minha mãe fez para que eu vencesse as batalhas e também a guerra. Pelo amor da minha irmã Ártemis, que me manteve firme nos piores momentos. Pelo apoio e encorajamento da minha irmã Ana Paula e do meu cunhado Alexandre e o amor incondicional dos meus sobrinhos Rafael e Camila. Ao meu irmão Carlos, por manter vivo em mim o amor pelos estudos e pela ciência. Ao meu irmão Fernando que, mesmo distante, comemorou cada conquista minha nos últimos anos.

Agradeço imensamente à minha médica e terapeuta, Dra Renata de Lima, que me manteve viva e seguindo sempre em frente. Que me ajudou a me tornar a pessoa forte que sou hoje, capaz de lutar contra o pior inimigo que alguém pode ter: a própria mente. Este trabalho não seria possível sem a dedicação dessa excelente profissional em me manter sã e salva.

Aos meus amigos e colegas, que me apoiaram, ajudaram e estiveram ao meu lado em todos os momentos, em especial os alunos do Lab 214, os quais guardarei para sempre em meu coração. Brog, Dri, Anna, Karina, Lucas, Cassini, Cezar: obrigada pelos cafés, conversas, debates e discussões.

Aos meus orientadores Professor Dr Nito Debacher, por ter me aceitado em seu laboratório e possibilitado a realização deste trabalho, e Professor Dr Eduardo Humeres, não só pela magnífica orientação, mas também por todo o cuidado e carinho durante esses anos. Obrigada por terem entendido e aceitado meu ritmo e me ajudado a finalizar esse capítulo da minha vida.

Agradeço também às agências de fomento FAPESC e CAPES pela bolsa de estudos que tornou possível a minha permanência no programa de pós-graduação.

Obrigada a todos que fizeram parte dessa jornada!

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less.”
(Marie Currie)

RESUMO

A dessulfurização de carbonos modificados com SO_2 foi estudada como dispersão em cicloexano em ebulição a $80,1\text{ }^\circ\text{C}$. A eliminação de enxofre da matriz sólida foi detectada e acompanhada por um espectrofotômetro com arranjo de diodos. Foi observado um aumento brusco de enxofre identificado como S_2 pelo espectro UV, com $\lambda_{\text{max}} = 215\text{ nm}$ e um platô a $250\text{-}270\text{ nm}$, e um decaimento de segunda ordem da absorbância com $k_2 = 1,22 \times 10^3\text{ M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. O espectro UV do enxofre mostrou um $\lambda_{\text{min}} = 212\text{-}215\text{ nm}$ e um ombro a $227\text{-}230\text{ nm}$ que foi postulado correspondente ao tetra-enxofre S_4 . Não se observou outra reação durante os próximos 60 minutos, porém, houve um decaimento de ordem zero até 18 minutos com $\lambda_{\text{min}} = 210\text{ nm}$, seguido por um aumento de absorbância de segunda ordem com $k_2 = 91,5\text{ M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, onde o produto mostrou um duplo máximo a $\lambda = 260\text{-}285\text{ nm}$, típico do S_8 . Estes resultados são consistentes com um mecanismo de dimerizações consecutivas de S_2 e S_4 , ambas termodinamicamente favoráveis, e com o mecanismo de dessulfurização previamente postulado. A rota de dessulfurização oferece uma ocasião única para estudar os elusivos alótropos do enxofre, S_2 e S_4 em solução e a baixa temperatura.

Palavras-chave: Carbono modificado. Dessulfurização. Polimerização de enxofre. Espectro UV.

ABSTRACT

The desulfurization of carbons modified with SO₂ was studied as a dispersion in boiling cyclohexane at 80.1 °C. The sulfur elimination of the solid matrix was detected and followed with a diode array spectrophotometer. There was a burst of sulfur species identified as S₂ by the UV spectrum (λ_{max} 215 nm, plateau at 250-270 nm), that showed a second-order decay of absorbance with $k_2 = 1.82 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. The UV spectrum of the product showed λ_{min} 212-215 nm and a shoulder at 227-230 nm, which was postulated to correspond to S₄. No other reaction was observed within 60 min. However, a zero-order decay occurred up to 18 min with λ_{min} 210 nm, followed by a second-order increase of absorbance with $k_2 = 90.2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, where the product showed a double maximum at $\lambda = 260\text{-}285 \text{ nm}$ typical of S₈. These results are consistent with a mechanism of consecutive dimerizations of S₂ and S₄, which are both thermodynamically favorable, and with the desulfurization mechanism that have been previously postulated. The desulfurization route presents a unique occasion to study the elusive sulfur allotropes, diatomic and tetrasulfur, in solution and at low temperature.

Keywords: Modified carbon. Desulfurization. Sulfur polymerization. UV spectrum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Intermediários oxidados da reação de redução de SO ₂ por carbonos.....	23
Figura 2 – Benzo[<i>a</i>]antraceno-1,2,11,12-tetra-hidrogenado, TBA.....	24
Figura 3 – Mecanismo primário da redução de SO ₂ em carbonos.....	24
Figura 4 – Espectro XPS na região S2p do carbono depois da reação com SO ₂ ; 164 eV, enxofre não-oxidado; 168 eV, enxofre oxidado.....	22
Figura 5 – Representação da funcionalização dos intermediários de reação com diversos fragmentos orgânicos, sendo C a matriz de carbono e RS ⁻ , RNH ₂ , RBr e ROH as funções tiól, amina, haleto de alquila e álcool respectivamente.....	25
Figura 6 – Mecanismo da dessulfurização. Valores em parêntesis em kcal·mol ⁻¹ calculados do modelo TBA	26
Figura 7 – Densidade óptica versus comprimento de onda da solução de enxofre em etanol.....	27
Figura 8 – Espectro de absorção de S ₂ e CS ₂ em vapor de enxofre a 370 °C e 8,7 torr.....	28
Figura 9 – a) Potencial de S ₄ com duplo mínimo, de estrutura C2v e estado de transição D2h b) Estrutura de equilíbrio.....	30
Figura 10 – Sistema para modificação térmica, onde CFM, controlador de fluxo mássico; VS, válvula seletora; E, exaustão; CT, controle de temperatura; V, variador de tensão; R, reator de quartzo; F, forno; S, septo e C, condensador.....	34
Figura 11 – a) Sistema de refluxo b) seringa e filtro.....	36
Figura 12 – Absorbância versus comprimento de onda de enxofre sólido em ciclohexano.....	41
Figura 13 – Absorbância versus comprimento de onda de grafite não-modificado em ciclohexano.....	42
Figura 14 – Mudança do espectro com o tempo a temperatura de 25 °C de uma amostra inicial de a) carvão ativado modificado; b) óxido de grafeno modificado. Azul, 224 nm; alaranjado, 264 nm.....	42
Figura 15 – Experiência mACE1, a) Espectros no tempo 0-60 min; b) Absorbância vs. tempo, a 212 nm.....	43
Figura 16 – Experiência mACE2; a) Espectros no tempo 0-55 min tomados cada 5 min; b) absorbância vs. tempo, a 212 nm.....	44
Figura 17 – Experiência mACE3; a) Espectros no tempo 0-40 min; b) Absorbância vs. tempo, a 214 nm.....	44
Figura 18 – Experiência mGOE1. Espectros no tempo 0-16 min tomados cada 2 min.....	45

Figura 19 – Experiência mGOE2. Espectros de 0 a 16 min, a cada 2 min.....	46
Figura 20 – Experiência mGOE2. Espectros cada 2 min; a) 18-54 min; b) 56-104 min.....	46
Figura 21 – Experiência mACE1. Cálculo da constante de segunda ordem.....	49
Figura 22 – Experiência mACE2. Cálculo da constante de segunda ordem.....	51
Figura 23 – Experiência mACE3. Cálculo da constante de segunda ordem.....	53
Figura 24 – Experiência mGOE1. Absorbância vs tempo, a 212 nm, até 16 min.....	55
Figura 25 – Experiência mGOE2. Absorbâncias a 210 e 220 nm vs. tempo, 0-28 minutos	56
Figura 26 – Experiência mGOE2. Cálculo da constante de segunda ordem a 260 nm. Tempo inicial = 18 min, $\lambda_{\infty} = 0,400$	58
Figura 27 – Mecanismo proposto para a encapsulação e remoção de enxofre em nanotubos de carbono via intermediação de S_2	60
Figura 28 – Perfil energético das reações de dimerização, em kcal.mol ⁻¹	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações termodinamicamente possíveis entre carbono e SO ₂	22
Tabela 2 – Condições experimentais, onde ^a Carvão ativado modificado ^b Óxido de grafeno modificado ^c Últimas 7 alíquotas retiradas com intervalos de 4 minutos.....	37
Tabela 3 – Experiência mACE1. Absorbância x tempo, 212 nm.....	47
Tabela 4 – Cálculo dos tempos de meia vida experiência mACE1.....	50
Tabela 5 – Experiência mACE2 Absorbância x tempo, 212 nm.....	50
Tabela 6 – Cálculo dos tempos de meia vida, experiência mACE2.....	52
Tabela 7 – Experiência mACE3 Absorbância x tempo, 212 nm.....	52
Tabela 8 – Cálculo dos tempos de meia vida, experiência mACE3.....	54
Tabela 9 – Experiência mGOE2. mGO em ciclohexano. Absorbância x tempo, 0-28 min	55
Tabela 10 – Experiência mGOE2 Absorbância x tempo, 212 nm, 18 a 104 min.....	57
Tabela 11 – Cinética e perfil energético da polimerização do enxofre em ciclohexano em ebulição (80,1 °C) após a dessulfurização de carbonos modificados.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GO – Óxido de grafite

mCA – Carvão ativado modificado

mCAEn – Carvão ativado modificado, Experiência n ; n = (1,3)

mGO – Óxido de grafeno modificado

mGOEn – Óxido de grafeno modificado, Experiência n ; n = (1,3)

MPGO – Micropartículas de grafite oxidadas e esfoliadas (óxido de grafeno)

UV – Ultravioleta, Espectroscopia de absorção

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 REDUÇÃO DE SO ₂ POR CARBONOS	22
1.2 TRANSPORTE DE ENXOFRE.....	26
1.3 ABSORÇÃO DE ALÓTROPOS DE ENXOFRE NO ULTRAVIOLETA	26
2 OBJETIVOS	31
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1 EQUIPAMENTOS	33
3.2 REAGENTES.....	33
3.2.1 Dióxido de enxofre	33
3.2.2 Carvão ativado	33
3.2.3 Micropartículas de Grafite	33
3.2.4 Grafite expandido	34
3.2.5 Ciclohexano	34
3.3 SISTEMA PARA MODIFICAÇÃO TÉRMICA	34
3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS	35
3.4.1 Carvão ativado modificado	35
3.4.2 Óxido de grafeno modificado	35
3.4.3 Grafite expandido modificado	35
3.5 SISTEMA DE REFLUXO	36
3.6 AMOSTRAGEM.....	36
3.7 ABSORTIVIDADE MOLAR DE ENXOFRE ELEMENTAR EM CICLOHEXANO.....	37
3.8 CÁLCULOS: CONSTANTE DE VELOCIDADE	38
3.9 CÁLCULOS POR MÍNIMOS QUADRADOS	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES.....	41
4.2 CINÉTICA DA DESSULFURIZAÇÃO.....	43
4.2.1 Espectros de absorbância no ultravioleta	43
4.2.2 Cálculos de constantes de velocidade e meias vidas	46
4.3 TERMÓLISE DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO	60
4.4 TERMÓLISE DE ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO.....	61
4.5 ENERGIAS LIVRES DE ATIVAÇÃO DAS REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO.....	62
5 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre, SO_2 , é conhecido como um dos gases responsáveis pela chuva ácida, fenômeno que afeta não só construções e a saúde humana, mas coloca em risco o meio ambiente como um todo, devastando a fauna, a flora e contaminando corpos aquáticos.

Existem diversos métodos para reduzir as emissões e tratar os gases antes de serem liberados na atmosfera, convertendo-os em produtos menos tóxicos ou com maior facilidade de tratamento, estoque ou reciclagem, como, por exemplo, a remoção de enxofre de carvões por flotação da pirita, oxidação catalítica do dióxido de enxofre com produção de ácido sulfúrico ou adsorção em leito fluido de calcário com produção de gesso (BIONDO et al., 1977; HUMERES et al., 2004).

Estudos anteriores desse Grupo de Pesquisa mostraram que os mecanismos envolvidos em algumas reações, como a redução de SO_2 sobre carbonos, são similares no grafite, carvão vegetal, coques, carvão ativado e nanotubos de carbono e que os produtos primários da reação são enxofre e dióxido de carbono (HUMERES et al., 2004).

A redução de SO_2 por carbonos possibilita a eliminação de SO_2 com formação de enxofre elementar, fácil de ser estocado e com grande valor comercial, tornando-se uma técnica mais atrativa do ponto de vista químico e ambiental. Além disso, os intermediários de reação podem ser funcionalizados com grupos como aminos, álcoois, tióis e haletos de alquila, formando compostos de possível utilização em fármacos e eletrônicos (SMANIOTTO et al., 2016).

A quimisorção de SO_2 em grafite é altamente exotérmica e a barreira para a interconversão entre os intermediários oxidado e não-oxidado apresenta uma baixa demanda de energia (SMANIOTTO et al., 2016). A rota e o mecanismo de decarboxilação da matriz de carbono foram estudados a partir de um modelo de sítio reativo, definindo que a rota de dessulfurização tem demanda energética menor que a de decarboxilação. Estes resultados sugerem a importante conclusão que é possível eliminar o SO_2 (chuva ácida) sem produzir CO_2 (efeito estufa).

Considerando a alta diferença de energia entre as reações de dessulfurização e decarboxilação das matrizes de carbono modificado com SO_2 (HUMERES et al., 2017), este trabalho tem como objetivos estudar a cinética e energética a baixa temperatura da rota de dessulfurização de carbonos modificados com SO_2 , caracterizar a evolução das espécies de enxofre extrudadas do sólido e calcular as constantes de velocidade das etapas envolvidas na formação do alotropo S_8 .

Para tanto, utilizou-se carvão ativado e óxido de grafeno modificados e a cinética da dessulfurização foi estudada em refluxo de dispersões em ciclohexano dos carbonos modificados. A reação foi acompanhada por espectrofotometria UV com arranjo de diodos, que permite a obtenção de espectros instantâneos a diferentes comprimentos de onda.

1.1 REDUÇÃO DE SO₂ POR CARBONOS

O sistema C-O-S envolve 21 reações termodinamicamente possíveis. Destas, 6 podem ocorrer entre carbono e SO₂, conforme apresentado na Tabela 1 (LEPSOE, 1940; SILLER, 1948).

Tabela 1 - Reações termodinamicamente possíveis entre carbono e SO₂.

Reagentes	Produtos
5 C + 2 SO₂	→ CS₂ + 4 CO
3 C + 2 SO₂	→ CS₂ + 2 CO₂
2 C + SO₂	→ COS + CO
3 C + 2 SO₂	→ 2 COS + CO₂
4 C + 2 SO₂	→ 2 COS + CO₂
2 C + 2 SO₂	→ S₂ + 2 CO₂

Fonte: Lepsoe (1940) e Siller (1948).

Estudos cinéticos de redução de SO₂ por diferentes tipos de carbonos (grafite, coques, carvão vegetal, carvão ativado), realizados em condições de reator diferencial a fluxo constante e cineticamente controladas (HUMERES et al., 2002; HUMERES et al., 2003), mostraram que a estequiometria da reação se dá conforme a equação 1:



Foi também demonstrado que os sub-produtos CO, COS e CS₂, formados na faixa de 800 a 1000 °C, resultam de reações consecutivas à reação primária (HUMERES et al, 2002) e que mecanismos anteriores, que os propunham como produtos primários, não dispunham de evidências experimentais (ABRAMOWITZ, 1976; PANAGIOTIDIS et al., 1988).

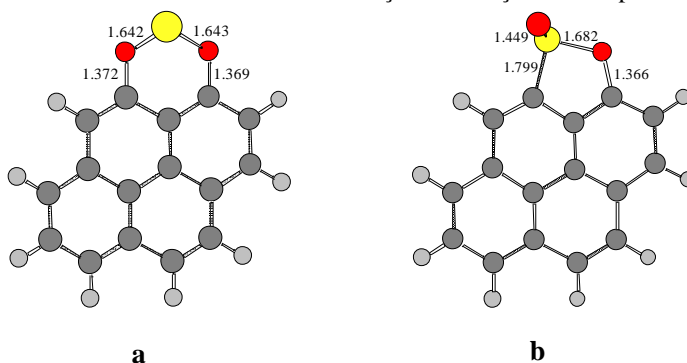
Em presença de SO₂, todas as matrizes de carbono (grafite, coque, carvão mineral, carvão ativado etc) produzem CO₂ e enxofre (expresso como S₂) na proporção 2:1 e pela reação reversa o carbono modificado

reage com CO_2 formando somente SO_2 , estando sob as mesmas condições (HUMERES et al., 2003).

Com resultados de cálculos teóricos, realizados com pireno e derivados desidrogenados como modelos de sítio ativo, mostrou-se que a quimiossorção de SO_2 na matriz de carbono se dá preferencialmente nas bordas e não nos planos basais. A funcionalização ocorre nos birradicais tripletos nas bordas do tipo zigzag e não nas do tipo braço de cadeira (PLIEGO et al., 2005).

As moléculas de SO_2 se inserem por uma aproximação OO, formando um 1,3,2-dioxatiolano (Figura 1a) ou por uma aproximação OS, formando 2-óxido-1,2-oxatieteno ou γ -sultina (Figura 1b). A 900 °C as duas espécies estão em equilíbrio e representam os intermediários oxidados observados a 168 eV por XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) (PLIEGO et al., 2005).

Figura 1 - Intermediários oxidados da reação de redução de SO_2 por carbonos.



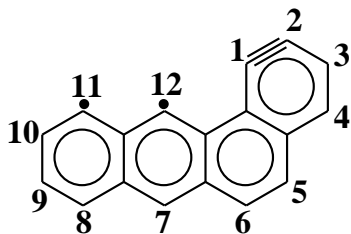
1,3,2-dioxatiolano

2-óxido-1,2-oxatieteno (γ -sultina)

Fonte: Humeres e Moreira (2012).

A fim de postular um mecanismo mais adequado e condizente com o observado experimentalmente, cálculos teóricos foram realizados utilizando benzo[α]antraceno-1,2,11,12-tetrahidrogenado, TBA (Figura 2), como modelo de sítio reativo (HUMERES et al., 2017).

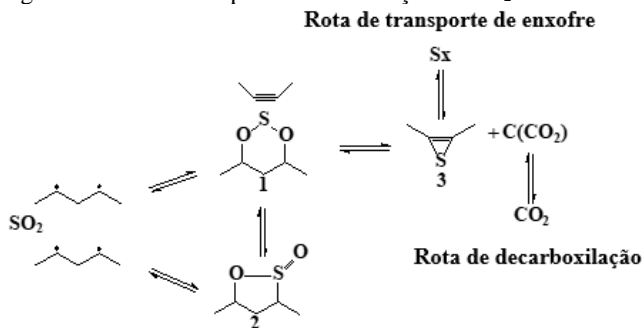
Figura 2 - Benzo[α]antraceno-1,2,11,12-tetraidrogenado, TBA.



Fonte: Humeres et al. (2017).

Os resultados experimentais e os cálculos teóricos possibilitaram postular o mecanismo primário da reação. O birradical zigzag na Figura 3 representa o sítio ativo da matriz de carbono onde o SO_2 se insere. A transferência de enxofre, do intermediário oxidado para o centro insaturado benzino na borda tipo braço de cadeira, produz o intermediário reduzido, episulfeto **3**, observado a 164 eV por XPS, que foi postulado como tiireno. A liberação de enxofre da matriz e a formação de CO_2 ocorrem por duas rotas independentes. Os subprodutos CO , COS e CS_2 , observados em reações de SO_2 com algumas matrizes de carbono, formam-se por reações consecutivas ao mecanismo primário (HUMERES et al., 2017).

Figura 3 - Mecanismo primário da redução de SO_2 em carbonos.



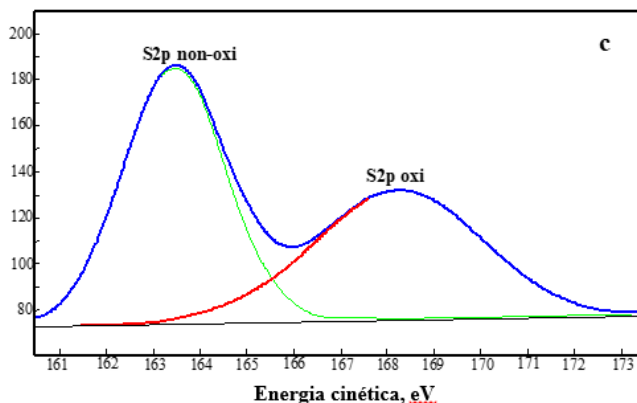
Fonte: Humeres et al. (2017).

Nessas condições, a concentração de enxofre unido quimicamente à matriz de carbono aumenta até atingir o estado estacionário, onde se observa a formação dos intermediários. Essas espécies podem ser observadas por XPS, nas bandas em 164 eV e 168 eV, correspondentes

ao enxofre não-oxidado e oxidado, respectivamente, ligados à matriz de carbono (Figura 4).

Figura 4 - Espectro XPS na região S2p do carbono depois da reação com SO₂; 164 eV, enxofre não-oxidado; 168 eV, enxofre oxidado.

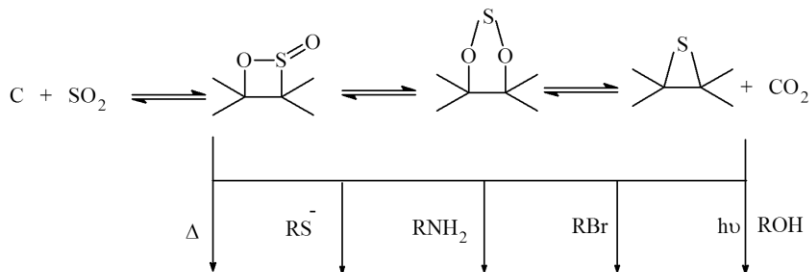
Contagens



Fonte: Humeres et al. (2014b).

Os intermediários podem ser funcionalizados reagindo com álcoois, aminas, tióis e haletos de alquila (Figura 5). A alcoólise e tiólise ocorrem sobre o intermediário oxidado, enquanto que a aminólise atua sobre o tiireno não oxidado (HUMERES et al., 2008; HUMERES et al., 2014a; SMANIOTTO et al., 2016).

Figura 5 - Representação da funcionalização dos intermediários de reação com diversos fragmentos orgânicos, sendo C a matriz de carbono e RS⁻, RNH₂, RBr e ROH as funções tiól, amina, haleto de alquila e álcool respectivamente.



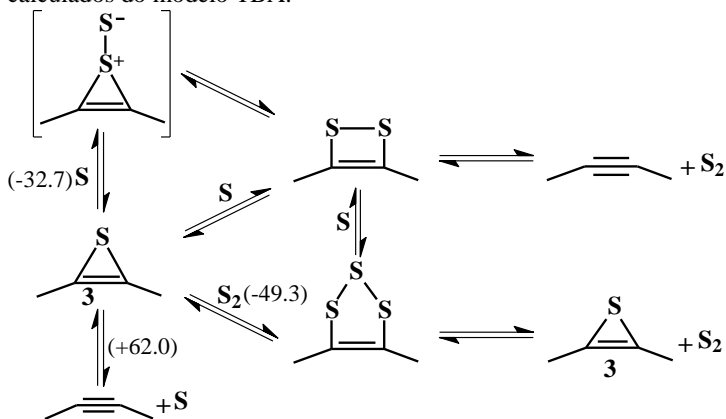
Fonte: Humeres et al. (2008) e Humeres et al. (2014a).

1.2 TRANSPORTE DE ENXOFRE

Como se observa na Figura 3, a transferência de enxofre do dioxatiolano **1** para formar o tiireno **3** ocorre com a formação de um dicarbonilo que gera e elimina CO_2 (HUMERES et al., 2017). O processo de transporte de enxofre se inicia com a dessulfurização do sólido, estudado pelo efeito catalítico de sais no mecanismo de redução de SO_2 (HUMERES et al., 2005). O enxofre atômico é eliminado a partir de um centro tiireno e difunde pelo sólido, reagindo com outro centro tiireno formando um disulfano e consecutivamente um trissulfano (Figura 6) (Humeres et al., 2005; HUMERES et al., 2017).

Tioozonidos liberam S_2 espontaneamente (STELIOU et al., 1987). O enxofre seria eliminado como S_2 do disulfano, regenerando o benzino, ou do trissulfano, regenerando o tiireno. Esta rota seria favorecida porque o trissulfano é $16,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais estável que o disulfano (Figura 6). O enxofre seria eliminado na forma do alótropo S_2 que é um poderoso nucleófilo (STELIOU, 1991).

Figura 6 - Mecanismo da dessulfurização. Valores em parêntesis em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ calculados do modelo TBA.



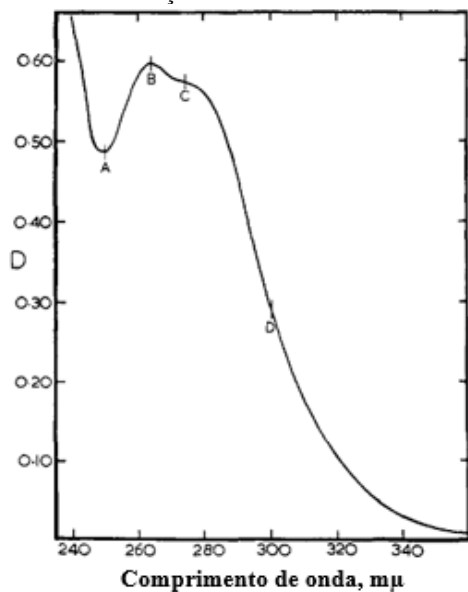
Fonte: Humeres et al. (2017).

1.3 ABSORÇÃO DE ALÓTROPIS DE ENXOFRE NO ULTRAVIOLETA

Enxofre sólido em solução de solventes orgânicos absorve apreciavelmente abaixo de 390 nm (LAMER; KENYON, 1946). O espectro de absorção de enxofre em álcool etílico a 22 °C (Figura 7)

apresenta um duplo máximo em 260 e 280 nm (BAER; CARMACK, 1949; BASS, 1952; HEATLEY; PAGE, 1952). O mesmo acontece em soluções de hidrocarbonetos como metilpentano, ciclo-hexano ou n-hexano (DAVIS; NAKSHBENDI, 1961).

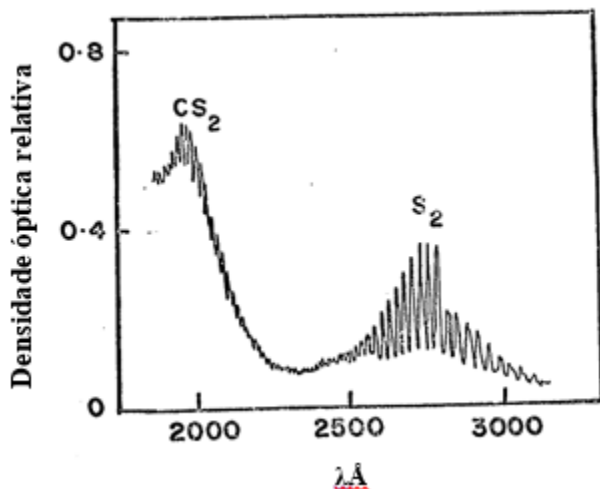
Figura 7 - Densidade óptica versus comprimento de onda da solução de enxofre em etanol.



Fonte: Heatley e Page (1952).

Em estudos com enxofre vapor, as bandas de 250 a 300 nm foram identificadas como S_2 (Figura 8), sendo que a temperatura mais baixa possível de se identificar esse alótropo foi 185 °C, a pressão de vapor de 0,43 torr.

Figura 8 - Espectro de absorção de S_2 e CS_2 em vapor de enxofre a $370\text{ }^\circ\text{C}$ e 8,7 torr.



Fonte: Oomen (1970).

Quando resfriado a temperatura ambiente, as moléculas de S_2 se convertem em S ortorrômbico (OOMEN, 1970). Também foi observado que S_3 puro e S_4 puro apresentam picos de absorção em 400 nm ($450\text{ }^\circ\text{C}$) e 530 nm ($570\text{ }^\circ\text{C}$) respectivamente (BILLMERS; SMITH, 1991).

O enxofre tem mais alótropos que qualquer outro elemento e uma grande variação de tipos de ligação S-S (MCCARTHY et al., 2004). Todos os alótropos cíclicos do enxofre exibem um forte máximo perto de 220 nm. A absorvibilidade molar de moléculas cíclicas de S_n a 254 nm aumenta com o tamanho do anel ($n = 6-12$). O espectro de S_8 em metilciclohexano se caracteriza por um duplo máximo na região de 260 e 280 com uma rápida diminuição da absorção acima de 290 nm, enquanto que S_6 e S_7 apresentam um máximo na região 220-240 nm (STEUDEL et al., 1988).

Vários métodos têm sido estudados para gerar disulfetos cíclicos de 1,2-ditietanos substituídos onde ligações tensionadas S-S eliminam enxofre diatômico singlete, tal como antraceno endodissulfeto que é um bom precursor de enxofre diatômico singlete e que foi capturado como aduto Diels-Alder (ANDO et al., 1987). Similarmente, tiozonidos como trifenilfosfina tioozonido eliminam espontaneamente S_2 (STELIOU et al., 1987; STELIOU, 1991). A evidência da formação de enxofre diatômico

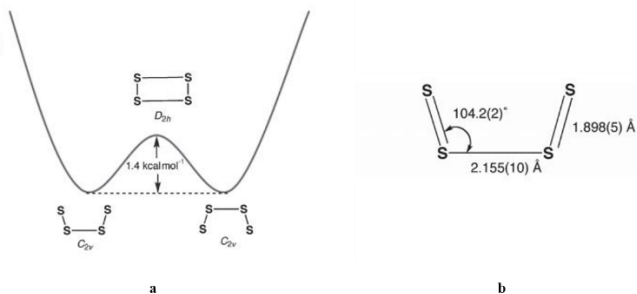
em todos esses casos foi obtida por captura usando a reação de Diels-Alder a temperaturas ao redor de 80-110 °C.

A mínima temperatura em que vapores de S₂ têm sido observados é 185 °C (0,43 torr) (OOMEN, 1970). A 1000 K (730 °C) e 1 torr, S₂ existe 99% puro nos vapores de enxofre (MEYER, 1976 e PREUNER et al., 1909). A dissociação para enxofre monoatômico requer temperaturas acima de 1500 °C (STULL, 1949). Considerando a dificuldade de purificar vapores de enxofre para obter puro S₂, (PIM et al, 2009; HUTCHISON, 1988) espectros de S₂ em solução são imprecisos. A única evidência espectroscópica de enxofre diatômico é a da pirólise de enxofre octaatômico.

Enxofre diatômico excitado por laser foi detectado em fase gasosa de enxofre elementar, (ELBANOWSKI, 1969; ELBANOWSKI, 1970) COS e CS₂ (CAILEAR, 1963; GUNNIN; STRAUZ, 1966). Experimentalmente, S₂ foi observado com bandas a 190-210 nm, em vapor acima de 250 °C e um máximo a 275 nm, em vapor a 370 °C (OOMEN, 1970). Moléculas de S₂ colidindo entre si e com os produtos destas reações podem produzir uma variedade de novos produtos de enxofre (BREWER et al., 1965).

A molécula neutra tetraenxofre S₄ ainda não foi preparada em estado puro, mas foi observada em misturas com outros alótropos de enxofre (HASSANZADEH et al., 1992; MEYER et al., 1972^a; MEYER et al., 1972^b; WESER et al., 1978; KRASNOPOLSKY, 1987). Em vapor de enxofre e em matrizes de vapor condensado, S₄ existe na forma de dois isômeros (Figura 9), um com estrutura *cis*-plana e banda de absorção na região de 520-530 nm (S₄ verde) e outro com anel de três membros S₃=S que absorve a 560-660 nm (S₄ vermelho) (HASSANZADEH; ANDREWS, 1992; STEUDEL et al., 2003). Cálculos teóricos definem a configuração C_{2v} do S₄ como a mais estável (QUELCH et al., 1990), porém, a estrutura plana retangular com simetria D_{2h} apresenta energia comparável (HUNSICKER et al., 1995, HOHL et al., 1988, JONES; BALLONE, 2003). Por não ser estável, é possível de ser considerada como o estado de transição entre as duas estruturas planas C_{2h} (STEUDEL et al., 2003; ISOBE, 2011), a dimerização pode produzir uma molécula de S₄ ou um diradical ·S₄· por adição cabeça-rabo (LI, et al., 2016).

Figura 9 - a) Potencial de S_4 com duplo mínimo, de estrutura C_{2v} e estado de transição D_{2h} b) Etrutura de equilíbrio.



Fonte: Isobe (2011).

Cálculos teóricos de alto nível mostram que isômeros cis e trans do S_4 são consideravelmente mais estáveis que $2S_2$, portanto a dimerização deve ocorrer espontaneamente (WONG; STEUDEL, 2003).

Em enxofre líquido, a temperaturas maiores que 141 °C, as moléculas acíclicas S_4 e S_3 absorvem em comprimentos de onda acima de 300 nm, S_4 com $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm e S_3 com $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm, (MEYER et al., 1971; MEYER et al., 1972c; BRAUNE; STEINBACHER, 1952; MEYER et al., 1972a; LENAIN et al., 1986).

Vapores de enxofre apresentam três bandas de absorção no visível. A banda a 400 nm foi designada S_3 , e a banda a 530 nm ao S_4 (MEYER et al., 1972a). A terceira banda a 625 nm foi postulada como pertencente a um isômero do S_4 (STEUDEL et al., 1989), sendo confirmada posteriormente (HASSANZADEH; ANDREWS, 1992).

2 OBJETIVOS

Considerando a complexidade do mecanismo de dessulfurização de carbonos modificados por SO_2 e a necessidade de elucidação da rota de eliminação de enxofre da matriz sólida, neste trabalho se estudará a cinética da dessulfurização das matrizes de carbono modificadas por SO_2 . Para tanto, se acompanhará espectroscopicamente as espécies formadas a partir da extrusão de enxofre da matriz de carbono disperso em ciclohexano em ebulição ($80,1\text{ }^\circ\text{C}$), determinando a ordem, as constantes de velocidade e as energias de ativação da reação, permitindo, assim, que se proponha o mecanismo de polimerização do enxofre liberado da matriz.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

As áreas superficiais específicas das amostras foram obtidas utilizando um equipamento Autosorb-1 Quantachrome Nova-2200e.

A maior parte das análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foi realizada em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 com uma fonte de raios-X Mg (K) pelo Professor Wido Schreiner no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Alguns espectros foram obtidos em um espectrômetro Thermo Scientific K Alpha equipado com uma fonte de raios-X Al (K) no “Servicio de Nanotecnología y Análisis de Superficies” da Universidad de Vigo, em Vigo, Espanha.

Para as leituras de absorbância, utilizou-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard Agilent 8452a Diodo Array, que permite obter espectros instantâneos.

3.2 REAGENTES

3.2.1 Dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre puro (99,9%) na forma liquefeita foi fornecido pela empresa Veronese Indústria Química LTDA.

3.2.2 Carvão ativado

O carvão ativado, da Carbomafra S.A., Santa Catarina, Brasil, foi ativado ao vapor a 700 °C e logo demineralizado por tratamento com HCl e HF. As partículas tinham 1,68 mm em média, conteúdo de cinzas de 0,29 % e área específica de 384 m².g⁻¹ (HUMERES et al., 2014a).

3.2.3 Micropartículas de Grafite

As micropartículas de grafite foram fornecidas pela Nacional de Grafite Ltda, tendo em média 6,20 μm de diâmetro e área específica de 11,0 m².g⁻¹ (HUMERES et al., 2014b).

3.2.4 Grafite expandido

O grafite expandido foi obtido pela Nacional de grafite, caracterizado por XPS (C1s, C-C, a 284,5, 86,4%; C-O-C, a 286,1, 13,65%) e a medida de área superficial obtida foi de 687 m²/g.

3.2.5 Ciclohexano

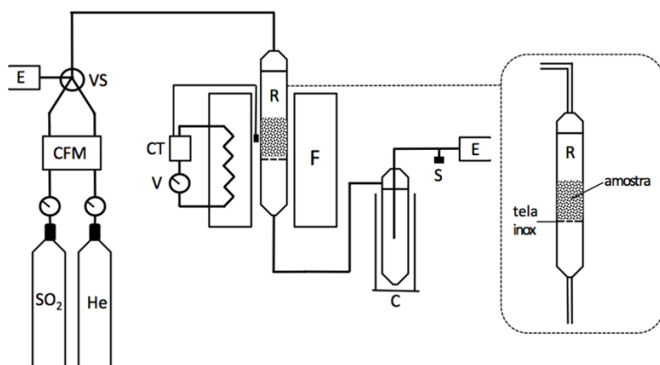
Foi utilizado ciclohexano Vetex, p.a., retificando-o em coluna Vigreux no ponto de ebulição (80,1 °C) após cada corrida.

3.3 SISTEMA PARA MODIFICAÇÃO TÉRMICA

As amostras de carbono foram colocadas em um reator tubular quartzo com um estrangulamento no interior para apoiar uma tela de aço inox (80 µm) como suporte para a amostra (Figura 10). O reator foi posicionado no interior de um forno cerâmico com aquecimento por indução feito por uma resistência espiral de fio tipo Kanthal.

A temperatura do reator foi controlada por um termopar do tipo K (cromel-alumel), posicionado no espaço entre a parede interna do forno e a parede externa do reator. O fluxo dos gases dentro do reator era controlado por um controlador de fluxo mássico (Matheson Multiple Dyna-Blender 8219), para o Hélio, ou por um rotâmetro (Omel), para o SO₂.

Figura 10 - Sistema para modificação térmica, onde CFM, controlador de fluxo mássico; VS, válvula seletora; E, exaustão; CT, controle de temperatura; V, variador de tensão; R, reator de quartzo; F, forno; S, septo e C, condensador.



Fonte: elaborado pela autora.

3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Carvão ativado modificado

Esta amostra de carvão ativado foi modificada com um pré tratamento em fluxo de nitrogênio por 3 horas a 700 °C. Após o pré tratamento, a temperatura foi ajustada a 630 °C e por 3 horas o fluxo total de SO₂ (20% em N₂) foi controlado em 80 mL/min (HUMERES et al., 2008), resultando no conteúdo de S de 0,66% (CHN).

3.4.2 Óxido de grafeno modificado

Micropartículas de grafite (6,20 µm) foram oxidadas utilizando ácido sulfúrico concentrado, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio 30% (BISESSUR; SCULLY, 2007). O óxido de grafite obtido foi exfoliado em um reator de quartzo tubular durante 10 minutos a 300 °C sob fluxo de He para produzir micropartículas de grafite oxidado, o óxido de grafeno (GO). O GO foi modificado termicamente a 600 °C em um fluxo de 100 mL/min de SO₂ (99,9% mol/mol) durante 6 horas de reação, resultando em 2,92 % de S não oxidado incorporado na matriz de carbono (XPS) (SMANIOTTO et al., 2016).

3.4.3 Grafite expandido modificado

A amostra foi colocada no centro do reator de quartzo e submetida a um pré tratamento com fluxo de Hélio, ajustado em 40 mL/min e controlado por um controlador de fluxo mássico (Matheson), por 2 horas a 700 °C. Após o pré tratamento a temperatura foi ajustada a 630 °C e o fluxo total de SO₂ (99% mol/mol, pressão 2,0 kg/cm²) foi controlado em 100 mL/min por um rotâmetro (Omel), durante 6 horas de reação. Em seguida, o fluxo de SO₂ foi desligado concomitantemente à abertura do fluxo de He que foi mantido constante durante o resfriamento gradual do sistema por cerca de 2 horas.

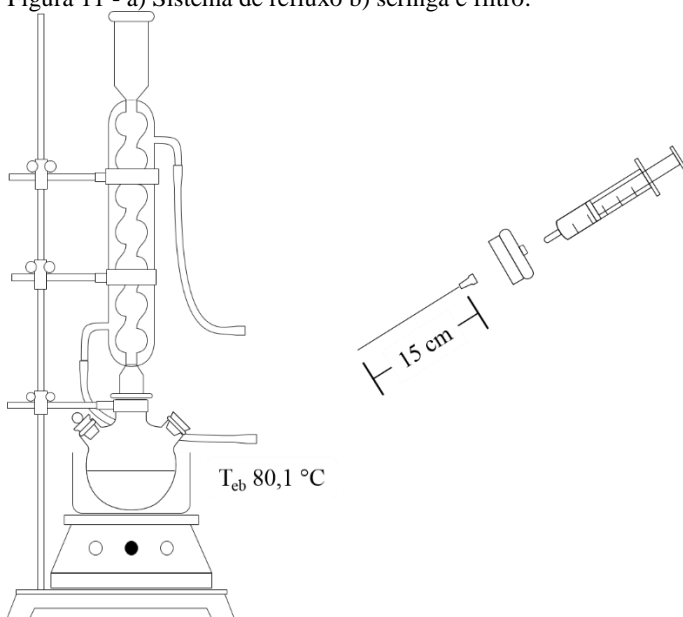
Após a modificação, utilizou-se uma prensa hidráulica para confeccionar uma pastilha com a amostra a fim de analisa-la quanto ao teor de enxofre por um equipamento LECO série 132, resultando no valor total de 0,11 % de enxofre.

Esta amostra de grafite expandido modificado será usada posteriormente, pois não se obteve quantidade suficiente a tempo para a realização dos experimentos posteriores, devido a problemas técnicos com os equipamentos.

3.5 SISTEMA DE REFLUXO

O sistema de refluxo foi montado em uma capela de exaustão e era composto por um balão de três bocas, um condensador de bolas, uma chapa de aquecimento com agitação magnética e um recipiente de vidro para banho de óleo vegetal. Uma das bocas do balão foi fechada com rolha de vidro esmerilhado e a outra foi fechada com um septo de borracha (Figura 11a). As alíquotas eram retiradas pelo septo utilizando uma seringa de vidro com agulha de aço inox de 15 cm e filtro Millipore 0,22 μm para conter o sólido (Figura 11b).

Figura 11 - a) Sistema de refluxo b) seringa e filtro.



Fonte: elaborado pela autora.

3.6 AMOSTRAGEM

As condições experimentais foram diferentes para cada amostra. Para o carvão ativado modificado (mCA), aproximadamente 2,0 g eram adicionados em 500 mL de ciclohexano. Para o óxido de grafeno modificado (mGO), cerca de 72 mg eram adicionados a 200 mL de ciclohexano. A primeira e a segunda amostra de mCA foram adicionadas ao solvente a temperatura ambiente e, em seguida, a dispersão foi

aquecida. A terceira amostra de mCA e as amostras de mGO foram adicionadas ao solvente já em ebulição.

Na primeira experiência com mCA a primeira alíquota foi retirada a temperatura ambiente e a segunda quando o solvente atingiu a temperatura de ebulição (80,1 °C). Nas demais experiências a primeira alíquota foi retirada quando o solvente atingiu a temperatura de ebulição e as subsequentes em intervalos de tempo determinados, a cada 5 minutos para as amostras de mCA e a cada 2 minutos para as amostras de mGO. Todas as alíquotas eram transferidas para uma cubeta de quartzo e analisadas por espectrofotometria ultravioleta na faixa de 190 a 350 nm.

Tabela 2 - Condições experimentais, onde ^aCarvão ativado modificado ^bÓxido de grafeno modificado ^cÚltimas 7 alíquotas retiradas com intervalos de 4 minutos.

Experimento	T adição, °C	T alíquota, °C	Intervalo, min	Nº alíquotas	t total, min
mACE1 ^a	Ambiente	Ambiente	5	12	60
mACE2 ^a	Ambiente	80,1	5	8	35
mACE3 ^a	80,1	80,1	5	9	40
mGOE1 ^b	80,1	80,1	2	9	16
mGOE2 ^b	80,1	80,1	2	47	104 ^c

Fonte: elaborado pela autora.

Para observar isoladamente os efeitos do enxofre elementar e do carbono não modificado na cinética da reação, 132 mg de enxofre sólido e 2 g de grafite 106 µm não-modificado foram adicionados, separadamente, ao balão de reação com ciclohexano em ebulição e as respectivas absorbâncias foram acompanhadas da mesma maneira que para as amostras modificadas.

Para analisar possíveis reações posteriores após a dispersão das amostras de carbono modificado em ciclohexano, acompanhou-se a mudança de absorbância em vários comprimentos de onda da primeira alíquota retirada, por 30 minutos para mCA e por 6 horas para mGO.

3.7 ABSORTIVIDADE MOLAR DE ENXOFRE ELEMENTAR EM CICLOHEXANO

Em um balão volumétrico de 50 mL, 16 mg de enxofre elementar foram diluídos em ciclohexano a temperatura ambiente. Para se obter no λ_{max} absorbâncias na faixa de 0,1 a 1,0, foram adicionados volumes de 110 a 250 µL da solução inicial 0,01 mol.L⁻¹ em triplicata de 15 tubos de

ensaio e completados os volumes de cada tubo com ciclohexano até 5 mL. As absorvâncias das soluções diluídas foram analisadas no espectrofotômetro descrito anteriormente e os espectros resultantes foram utilizados para calcular a absorvidade molar do enxofre em ciclohexano.

3.8 CÁLCULOS: CONSTANTE DE VELOCIDADE

Para uma reação irreversível de segunda ordem



$$(c_0 - x) \quad x$$

A expressão de velocidade é dada pela equação 2:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (2)$$

A integração da equação 2 resulta na equação 3:

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \quad (3)$$

onde c_0 é a molaridade inicial do reagente A, c a molaridade no tempo t e k é a constante de velocidade de segunda ordem.

Da relação de absorvância-concentração $\lambda_i = \varepsilon_i c_i$ para todas as espécies envolvidas, p.e. um reagente e um produto, temos que a absorvância total no tempo t é

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_A + \lambda_P \\ &= \varepsilon_A c_A + \varepsilon_P c_P \\ &= \varepsilon_A (c_0 - x) + \varepsilon_P x \\ &= \varepsilon_A c_0 + (\varepsilon_P - \varepsilon_A) x \\ &= \varepsilon_A c_0 + \Delta \varepsilon x \end{aligned}$$

Quando $t = 0$

$$\lambda_0 = \varepsilon_A c_0$$

$$\text{Quando } t = \infty \quad \lambda_{\infty} = \varepsilon_{PC_0}$$

Então

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = c_0 \Delta \varepsilon$$

de onde

$$\Delta \varepsilon = \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{c_0} \quad (4)$$

Também sabemos que

$$\lambda_{\infty} - \lambda = \varepsilon_{PC_0} - (\varepsilon_{AC_0} + \Delta \varepsilon x) = c_0 \Delta \varepsilon - \Delta \varepsilon x = (c_0 - x) \Delta \varepsilon = c \Delta \varepsilon \quad (5)$$

e substituindo das equações 5 e 4, temos que

$$\frac{1}{c} = \frac{\Delta \varepsilon}{\lambda_{\infty} - \lambda} = \left(\frac{1}{c_0} \right) \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda} \quad (6)$$

Substituindo na equação 3

$$\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda} = c_0 k t + 1 \quad (7)$$

Por tanto, plotando $\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda}$ vs. t , obteremos uma linha reta que passa pelo ponto $[0,1]$ com inclinação $c_0 k$, de onde conhecendo c_0 calcula-se k .

3.9 CÁLCULOS POR MÍNIMOS QUADRADOS

Retas que passam pela origem:

A equação

$$y = ax + 1$$

exige que a reta passe por $[0,1]$. Sendo o erro ou resíduo

$$\Delta y_i = y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}} = y_i - (ax_i + 1) \quad (8)$$

Então

$$E = \sum (\Delta y_i)^2 = \sum (y_i - ax_i - 1)^2 \quad (9)$$

$$(y_i - ax_i - 1)^2 = (y_i^2 - 2y_i ax_i + a^2 x_i^2 - 2y_i + 2ax_i + 1)$$

$$\frac{dE}{da} = \frac{d}{da} \sum (y_i^2 - 2y_i ax_i + a^2 x_i^2 - 2y_i + 2ax_i + 1)$$

$$\frac{dE}{da} = \sum (-2y_i x_i + 2ax_i^2 + 2x_i) = 0$$

$$\frac{dE}{da} = \sum (2x_i - 2y_i x_i) + \sum 2ax_i^2 = 0$$

$$\frac{dE}{da} = \sum (x_i - y_i x_i) + a \sum x_i^2 = 0 \quad (10)$$

$$a \sum x_i^2 = \sum (y_i x_i - x_i) \quad (11)$$

A inclinação estatística a da reta que passa pelo ponto $[0,1]$ é:

$$a = \frac{\sum y_i x_i - \sum x_i}{\sum x_i^2} \quad (12)$$

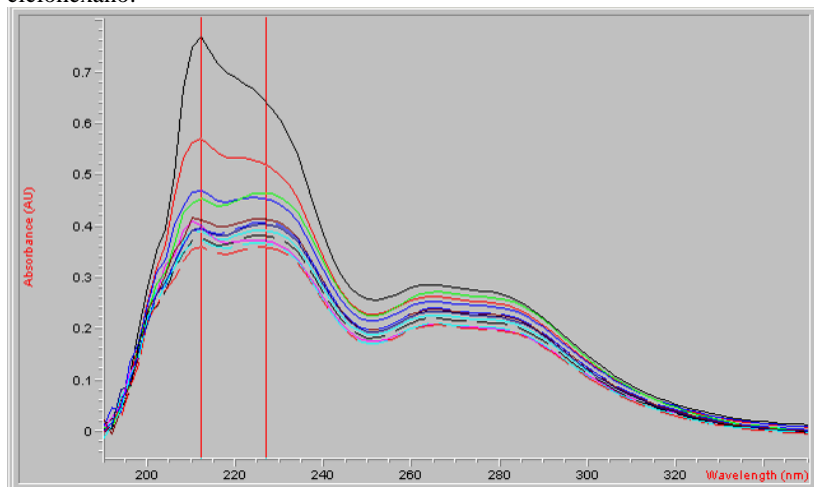
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

A fim de eliminar o efeito artefato (fenômenos desconhecidos gerados pelo sistema) nos resultados, experimentos preliminares de refluxo em ciclohexano com enxofre sólido e grafite não modificado foram realizados.

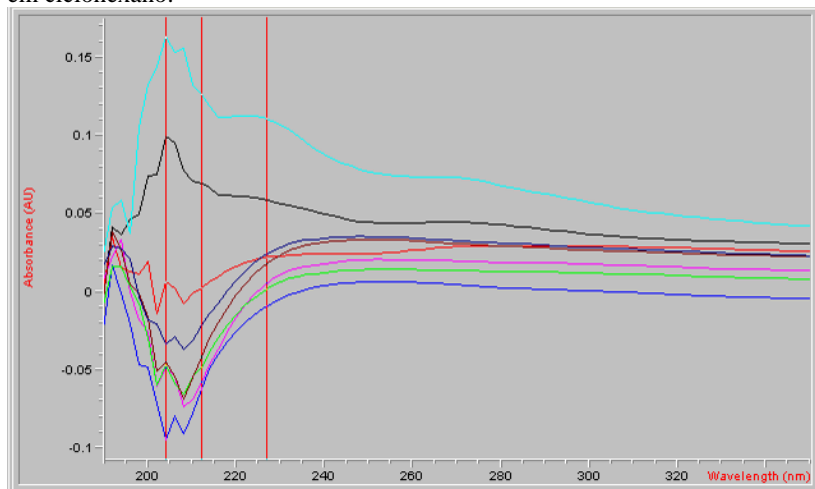
O enxofre sólido em ciclohexano apresentou espectros positivos que decaem com máximos a 212 e 227 nm e um platô entre 265 e 280 nm (Figura 12). O espectro do grafite não modificado apresentou pequenas flutuações com absorbâncias positivas e negativas que tendem a zero (Figura 13). Notar que a escala da Figura 12 é 10 vezes maior que a da Figura 13.

Figura 12 - Absorbância versus comprimento de onda de enxofre sólido em ciclohexano.



Fonte: elaborado pela autora.

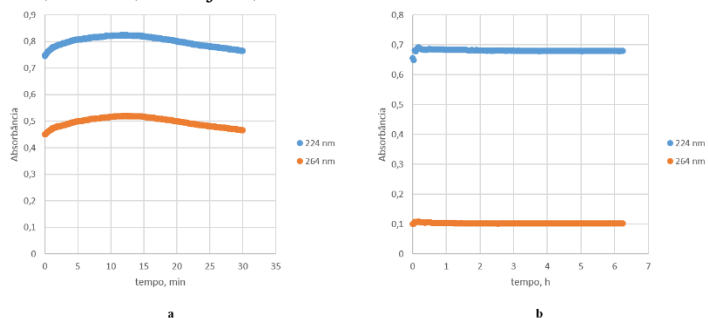
Figura 13 - Absorbância versus comprimento de onda de grafite não-modificado em ciclohexano.



Fonte: elaborado pela autora.

Testou-se a possibilidade de que a reação ocorresse a temperatura ambiente após a tomada das amostras. Para tal efeito realizou-se corridas com carvão ativado e óxido de grafeno modificado em ciclohexano retirando-se uma amostra única de cada e acompanhando a mudança de absorbância a 224 e 264 nm, a temperatura ambiente, durante 30 min para o carvão ativado e 6 horas para o óxido de grafeno (Figura 14). Não se observou mudança na absorbância em ambos casos nesses períodos.

Figura 14 - Mudança do espectro com o tempo a temperatura de 25 °C de uma amostra inicial de a) carvão ativado modificado; b) óxido de grafeno modificado. Azul, 224 nm; alaranjado, 264 nm.



Fonte: elaborado pela autora.

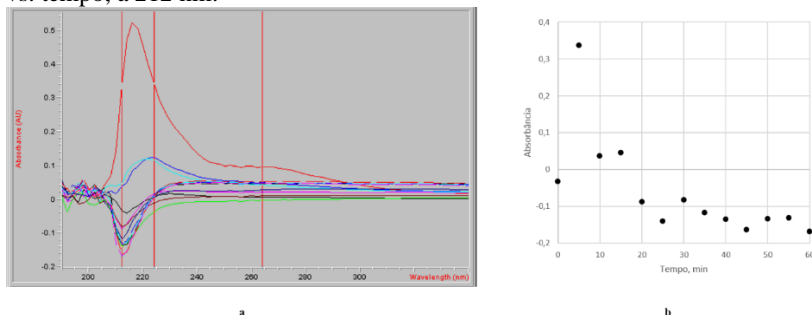
4.2 CINÉTICA DA DESSULFURIZAÇÃO

Para a discussão dos resultados as experiências foram representadas por mACEn e mGOEn, onde mAC é carvão ativado modificado, mGO é óxido de grafeno modificado e En é Experiência n, com n variando de 1 a 3. As amostras de mAC continham 0,66% de S incorporado à matriz de carbono, enquanto que as de mGO continham 2,92%.

4.2.1 Espectros de absorvância no ultravioleta

Na experiência mACE1 observa-se um aumento brusco da absorvância entre a primeira amostra a temperatura ambiente (linha preta), e a segunda a temperatura de ebulição (linha vermelha), apresentando um máximo em aproximadamente 215 nm e um platô na faixa de 250 a 270 nm, onde vapores de S₂ foram observados (Oomen, 1970). Os espectros seguintes, entre 10 e 25 minutos, apresentaram um mínimo a 212 nm e um máximo em aproximadamente 220 nm que evolui para um ombro a 227 nm. Não se observou o duplo máximo característico de S₈ na faixa de 260 a 280 nm (Figura 15).

Figura 15 - Experiência mACE1, a) Espectros no tempo 0-60 min; b) Absorvância vs. tempo, a 212 nm.

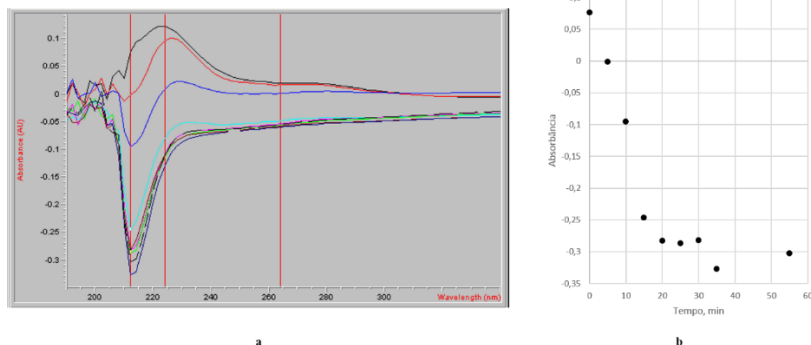


Fonte: elaborado pela autora.

Na experiência mACE2 observa-se a diminuição da absorvância da primeira amostra à temperatura de ebulição (linha preta) para as seguintes, após 5 e 10 minutos da ebulição (linhas vermelha e azul, respectivamente). O máximo inicial em 224 nm desloca-se para aproximadamente 230 nm formando um ombro e surge um mínimo a 212

nm que aumenta com o tempo (Figura 16). Não se observou o duplo máximo entre 260 e 280 nm.

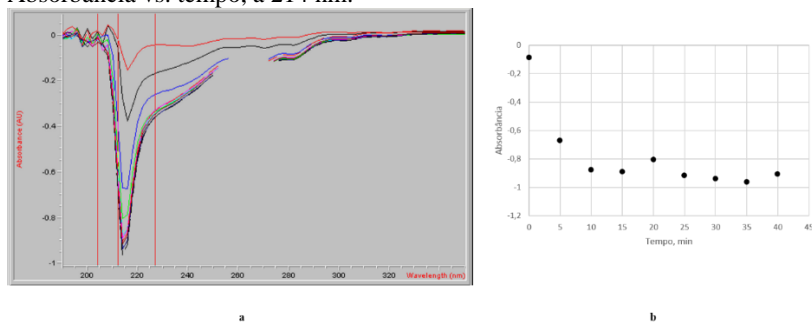
Figura 16 - Experiência mACE2; a) Espectros no tempo 0-55 min tomados cada 5 min; b) absorvância vs. tempo, a 212 nm.



Fonte: elaborado pela autora.

No caso da experiência mACE3, em que o carbono foi adicionado ao ciclohexano já em ebulição, o espectros desde o início apresentam um mínimo em 214 nm e um ombro a 227 nm (Figura 17). Também não se observou o duplo máximo entre 260 e 280 nm.

Figura 17 - Experiência mACE3; a) Espectros no tempo 0-40 min; b) Absorbância vs. tempo, a 214 nm.

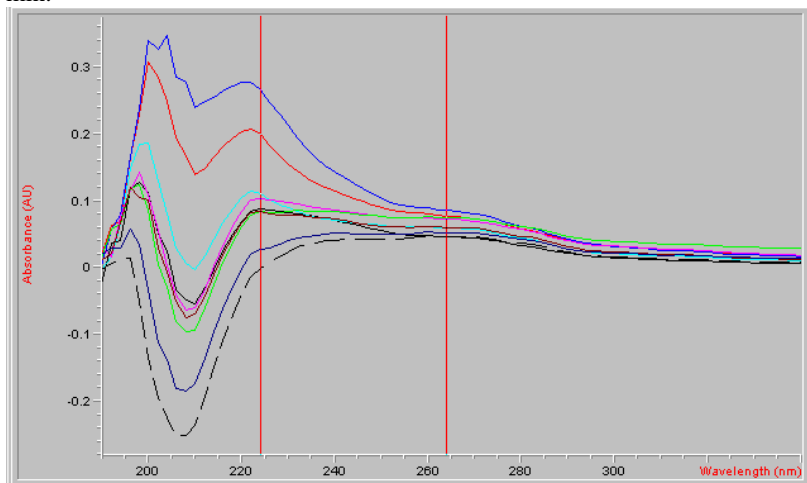


Fonte: elaborado pela autora.

Na experiência mGOE1 observa-se um aumento brusco da absorvância entre 0 e 8 min (da linha preta às linhas vermelha e azul), com máximo a 220 nm que decai linearmente com o tempo para um ombro. O mínimo a 205 aumenta, com pequeno deslocamento para 210

nm (Figura 18). Até 16 min somente se observa uma reação, que seria a dimerização de S_2 essencialmente, esse resultado é similar ao observado nos experimentos com carvão ativado.

Figura 18 - Experiência mGOE1. Espectros no tempo 0-16 min tomados cada 2 min.

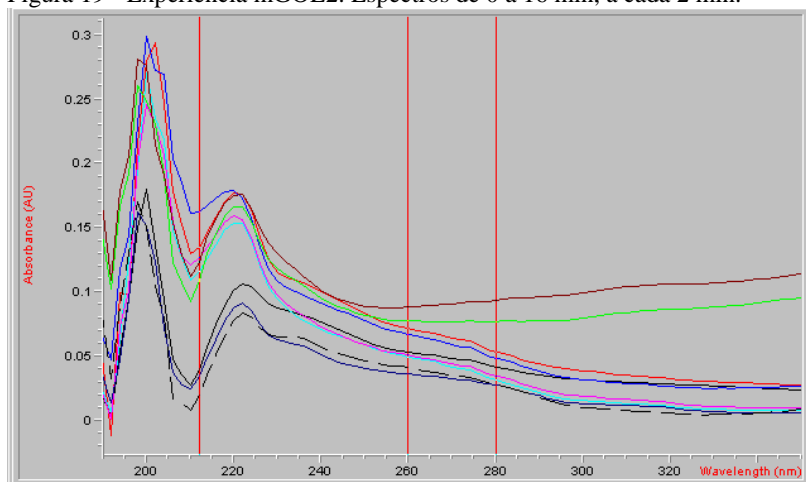


Fonte: elaborado pela autora.

A experiência mGOE2 teve duração total de 104 minutos e os espectros resultantes foram divididos em duas seções apresentadas a seguir.

Os espectros obtidos de 0 a 16 minutos são mostrados na Figura 19. Neles se observa um mínimo de absorbância a 210 nm, que aumenta entre 0 e 6 minutos e logo diminui até 16-18 minutos, quando começa a aumentar novamente. Um processo similar ocorre com o máximo a 220 nm. Ambos, mínimo e máximo, parecem pertencer à mesma espécie (S_2) que evolui para outra espécie (S_4).

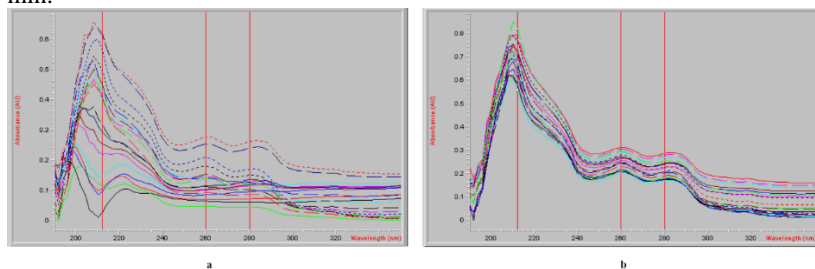
Figura 19 - Experiência mGOE2. Espectros de 0 a 16 min, a cada 2 min.



Fonte: elaborado pela autora.

De 18 a 104 minutos o mínimo a 210 nm evolui para um máximo, o máximo a 220 nm aumenta evoluindo para um ombro e a absorvância a 260 e 285 nm aumenta formando um duplo máximo (Figura 20). Portanto, por dimerização de S_4 , o espectro evolui para S_8 com o típico duplo máximo na região de 260 a 280 nm.

Figura 20 - Experiência mGOE2. Espectros cada 2 min; a) 18-54 min; b) 56-104 min.



Fonte: elaborado pela autora.

4.2.2 Cálculos de constantes de velocidade e meias vidas

A cinética acompanhada a 212 nm da experiência mACE1 aparece na Tabela 3. Os valores negativos de absorvância observados nos espectros podem ser consequência da baixa concentração do soluto junto

à diferença de absorvidade molar com respeito ao solvente. Mostrou-se que, aumentando a concentração das espécies 10 vezes, $\lambda_i + 1$, os espectros ficaram positivos e os valores calculados de $\Gamma = \frac{\lambda_o - \lambda_{\infty}}{\lambda - \lambda_{\infty}}$ não mudaram.

Tabela 3 - Experiência mACE1. Absorbância x tempo, 212 nm.

Amostra	Tempo, min (x _i)	λ_i , 212 nm	$\frac{\lambda_o - \lambda_{\infty}}{\lambda - \lambda_{\infty}} = \Gamma$ (y _i)	y _i x _i	x _i ²	Γ calc (y _i calc)	
1	0	λ_o	0,336	1	0	0	1
2	5	0,036	2,471	12,355	25	2,38	
3	10	0,046	2,355	23,55	100	3,76	
4	15	-0,088	6,3	94,5	225	5,14	
6	25	-0,083	5,929	148,225	625	7,9	
7	30	-0,118	10,08	302,4	900	9,28	
10	45	-0,134	14,824	667,08	2025	13,42	
11	50	-0,132	14	700	2500	14,8	
12		λ_{∞}	-0,168				
Σ	180		56,959	1948,11	6400		

Fonte: elaborado pela autora.

Para a expressão de velocidade de segunda ordem

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (2)$$

a integração produz

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_o} \quad (3)$$

onde c_o é a molaridade inicial e c a molaridade no tempo t .

Da relação absorvância/concentração observada, $A_i = \lambda_i = \varepsilon_i c_i$ para todas as espécies envolvidas, p.e. um reagente e um produto, a equação 3 se expressa como a equação 7.

$$\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_o}{\lambda_{\infty} - \lambda} = c_o k t + 1 \quad (7)$$

Calculando a inclinação $c_o k = a$ pela equação estatística demonstrada na metodologia experimental, temos

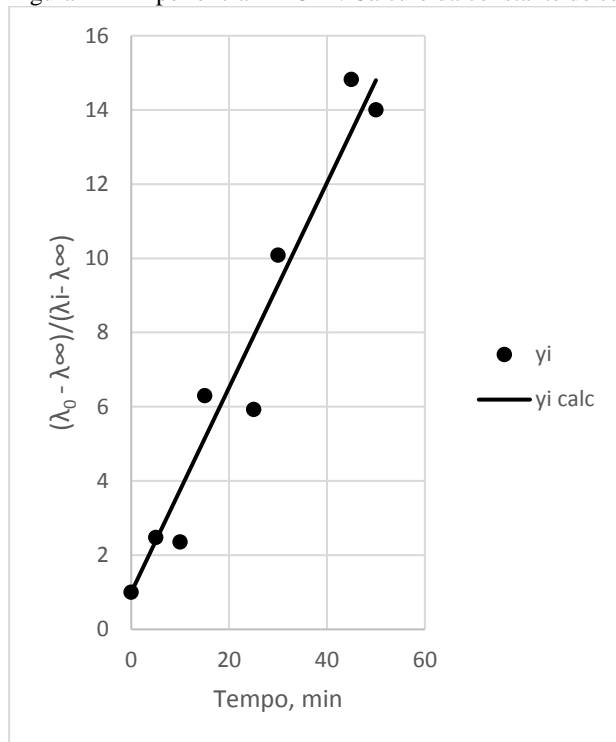
$$a = \frac{\sum y_i x_i - \sum x_i}{\sum x_i^2} = 0,276$$

De onde

$$\frac{\lambda_o - \lambda_{\infty}}{\lambda - \lambda_{\infty}} = 0,276 t + 1$$

Considerando que, quando $t = 0$, $y_i = 1$ e quando $t = 50$, $y_i = 13,813$, a reta calculada pode então ser comparada aos valores experimentais (Figura 21).

Figura 21 - Experiência mACE1. Cálculo da constante de segunda ordem.



Fonte: elaborado pela autora.

Do valor da inclinação, $0,276 = c_0[M] k_2 \cdot [M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$, pode-se calcular k_2 estimando o valor de c_0 . Para tal, consideramos que 2 g de carvão ativado disperso em 500 mL de ciclohexano, contém 0,66 %S, ou seja, $1,32 \times 10^{-2}$ g de S ou $4,125 \times 10^{-4}$ moles em 500 mL, que correspondem a $c_0(S) = 8,250 \times 10^{-4}$ M ou $c_0(S_2) = 4,125 \times 10^{-4}$ M

$$k_2 = \frac{0,276}{4,125 \times 10^{-4}} = 669 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ (valor mínimo)}$$

Estes valores de c_0 e k_2 determinam o tempo da primeira meia vida

$$t_{1/2} = \frac{1}{a} = \frac{1}{c_0 k_2} = \frac{1}{0,276} = 3,62 \text{ min}$$

O tempo para as meias vidas subsequentes será como determinado na tabela 4.

Tabela 4 - Cálculo dos tempos de meia vida experiência mACE1.

% reação residual	(número) $t_{1/2}$	$1/C_0$	Tempo,min
100	0		
50	1	1	3,62
25	2	2	7,24
12,5	3	4	14,28
6,25	4	8	28,96
Tempo acumulado			54,10

Fonte: elaborado pela autora.

Assim, o plote da Figura 21, corresponde a aproximadamente 4 meias vida.

A constante de segunda ordem da experiência mACE2 foi calculada pelos dados da Tabela 5 e a reta resultante aparece na Figura 22.

Tabela 5 - Experiência mACE2 Absorbância x tempo, 212 nm.

Amostr a	Tempo , min (x_i)	λ_i , 212 nm	$\frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\lambda - \lambda_\infty} = \Gamma$ (y_i)	$y_i x_i$	x_i^2	Γ calc (y_i calc)
1	0	λ_0 -0,001	1,000	0,000	0	1
2	5	-0,095	1,406	7,028	25	2,815
3	10	-0,247	4,059	40,588	100	4,63
4	15	-0,283	7,365	110,48 1	225	6,445
5	20	-0,287	8,194	163,87 8	400	8,26
7		λ_∞ -0,327				
Σ	50		22,024	321,97 5	750	19,15

Fonte: elaborado pela autora.

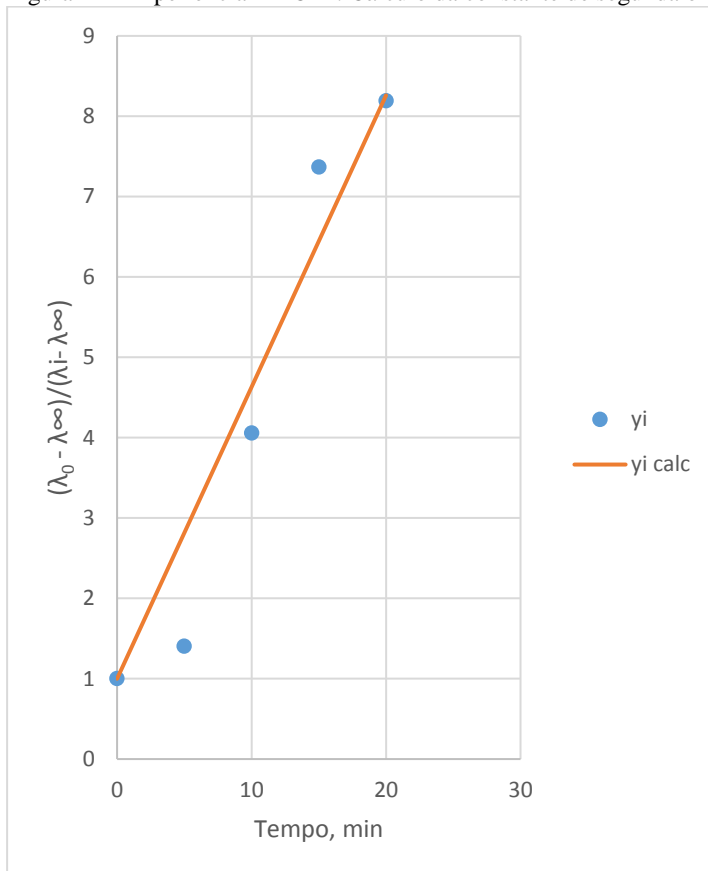
Calculando a pendente $c_0 k = a$ pela equação estatística demonstrada na metodologia experimental, temos:

$$a = \frac{\sum y_i x_i - \Sigma x_i}{\sum x_i^2} = 0,363$$

De onde:

$$\frac{\lambda_o - \lambda_{\infty}}{\lambda - \lambda_{\infty}} = 0,363 t + 1$$

Figura 22 - Experiência mACE2. Cálculo da constante de segunda ordem.



Fonte: elaborado pela autora.

Para o cálculo da constante de segunda ordem utilizamos os valores da inclinação da reta, $0,363 = c_0[M] k_2[M^{-1}\cdot\text{min}^{-1}]$, e da concentração inicial calculado na experiência anterior, $c_0(S_2) = 4,125 \times 10^{-4} \text{ M}$.

E, portanto,

$$k_2 = \frac{0,363}{4,125 \times 10^{-4}} = 880 \text{ M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

De onde

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k_2} = \frac{1}{0,363} = 2,75 \text{ min}$$

O tempo para as meias vidas subsequentes será como determinado na tabela 6.

Tabela 6 - Cálculo dos tempos de meia vida, experiência mACE2.

% reação residual	(número)	$t_{1/2}$	$1/C_0$	Tempo,min
100	0			
50	1		1	2,75
25	2		2	5,51
12,5	3		4	11,02
Tempo acumulado				19,28

Fonte: elaborado pela autora.

Portanto, o plote da Figura 22 compreende 3 meias vidas.

Para a experiência mACE3 a inclinação da reta foi calculada com os dados da Tabela 7 e pela equação dos mínimos quadrados demonstrada na metodologia experimental.

Tabela 7 - Experiência mACE3 Absorbância x tempo, 212 nm.

Amostra	Tempo, min (x _i)	λ_i , 212 nm	$\frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\lambda - \lambda_\infty} = \Gamma$ (y _i)	y _i x _i	x _i ²	Γ calc (y _i calc)
1	0	λ_0 -0,020	1,000	0	0	1,000
2	5	-0,399	2,269	11,345	25	3,521
3	10	-0,602	7,106	71,060	100	6,043
4	15	-0,616	8,300	124,500	225	8,564
6	25	-0,648	13,592	339,800	625	13,607
8		λ_∞ - 0,697723				
Σ	55			546,705	975	

Fonte: elaborado pela autora.

A inclinação estatística da reta, calculada como na seção 3.4 da metodologia experimental, será:

$$a = \frac{\sum y_i x_i - \sum x_i}{\sum x_i^2} = 0,504$$

Sendo que, para todas as espécies envolvidas, a equação da reta é dada por:

$$\frac{\lambda_o - \lambda_{\infty}}{\lambda - \lambda_{\infty}} = 0,504 t + 1$$

O plote correspondente aparece na Figura 23.

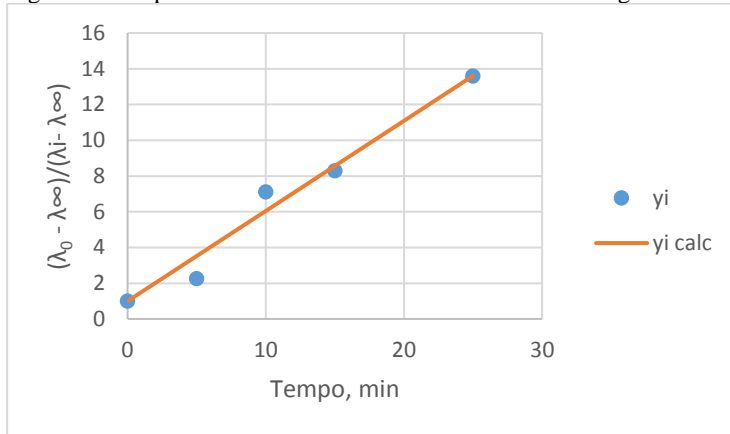
A constante de segunda ordem é calculada pela inclinação $0,504 = c_o k_2$ [$M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] e concentração inicial de S_2 $4,125 \times 10^{-4}$ M, como já calculada anteriormente.

$$k_2 = \frac{0,504}{4,125 \times 10^{-4}} = 1222 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Sendo a primeira meia vida:

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_o k_2} = \frac{1}{0,504} = 1,98 \text{ min}$$

Figura 23 - Experiência mACE3. Cálculo da constante de segunda ordem.



Fonte: elaborado pela autora.

O plote da Figura 23 corresponde a pouco menos de 4 meias vidas, conforme apresentado na tabela 8.

Tabela 8 - Cálculo dos tempos de meia vida, experiência mACE3.

% reação residual	(número) $t_{1/2}$	$1/C_0$	Tempo,min
100	0		
50	1	1	1,98
25	2	2	3,97
12.5	3	4	7,94
6.25	4	16	15,87
	Tempo acumulado		29,76

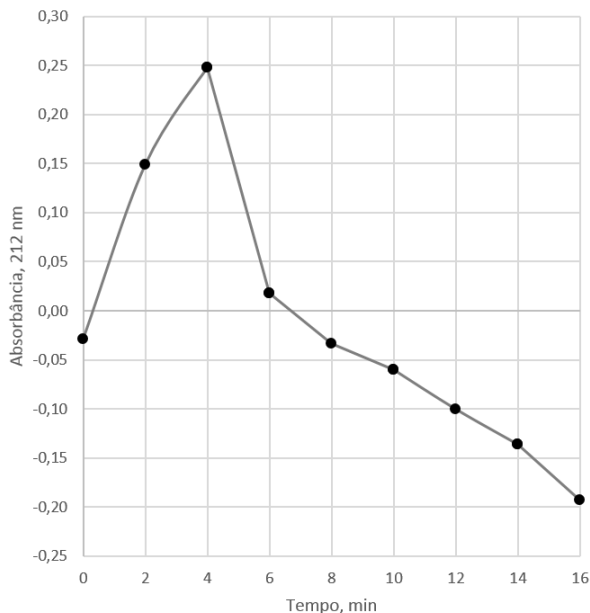
Fonte: elaborado pela autora.

Conforme discutido anteriormente, a cinética de segunda ordem chega a ser de ordem zero em excesso de S_2 .

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad \rightarrow \quad -\frac{\Delta c}{\Delta t} = k_2 [S_2]_0^2 \quad (1)$$

Com os dados disponíveis até o momento, não foi possível calcular k_2 em unidades $M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para o experimento mGOE1, pois seria necessário conhecer a absorvidade molar ϵ_{S_2} . A linearidade do decaimento da absorbância com o tempo após o “burst” inicial indica uma cinética de ordem zero devido ao excesso de S extruído da matriz de carbono (Figura 24).

Figura 24 - Experiência mGOE1. Absorbância vs tempo, a 212 nm, até 16 min.



Fonte: elaborado pela autora.

A experiência mGOE2 foi acompanhada por 104 minutos. Nesse período observou-se mudanças significativas nos espectros, que foram separados em duas sessões para análise dos diferentes perfis observados.

Nos primeiros 28 minutos, o máximo a 220 nm e o mínimo a 210 nm têm o mesmo comportamento, apresentando um aumento brusco da absorbância até 4 minutos e um decaimento linear até aproximadamente 18 minutos, quando volta a subir linearmente. Os dados desse período são observados na tabela 9 e o perfil da absorbância versus tempo aparece na Figura 25.

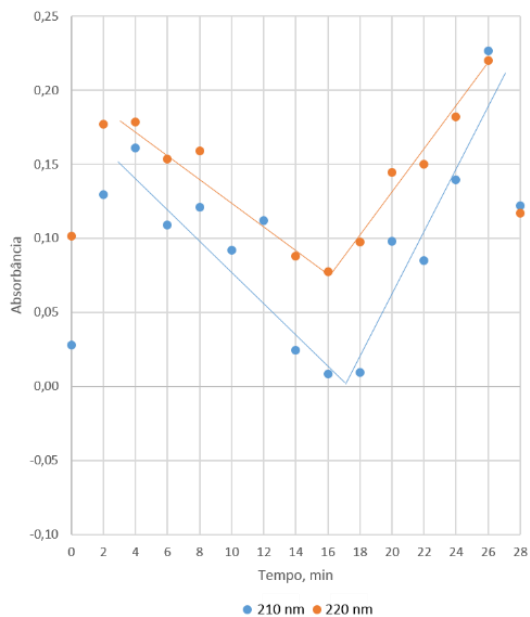
Tabela 9 - Experiência mGOE2. mGO em ciclohexano. Absorbância x tempo, 0-28 min.

Amostra	Tempo, min	Abs, 210nm	Abs, 220nm
1	0	0,028	0,101
2	4	0,130	0,177
3	6	0,161	0,179
4	8	0,109	0,154

5	10	0,121	0,159
6	12	0,092	0,166
7	14	0,112	0,175
8	16	0,024	0,088
9	18	0,008	0,077
10	20	0,009	0,098
11	22	0,098	0,144
12	24	0,085	0,150
13	28	0,226	0,220

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 25 - Experiência mGOE2. Absorbâncias a 210 e 220 nm vs. tempo, 0-28 minutos.



Fonte: elaborado pela autora.

O aumento após de 18 minutos indica a incursão de outro processo onde a absorbância aumenta. Ambos, mínimo e máximo, parecem pertencer a mesma espécie (S_2) que evolui para outra espécie (S_4).

O cálculo da constante de segunda ordem de 18 a 104 minutos foi feito com os dados apresentados na Tabela 10 e o resultado foi plotado no gráfico apresentado na Figura 26.

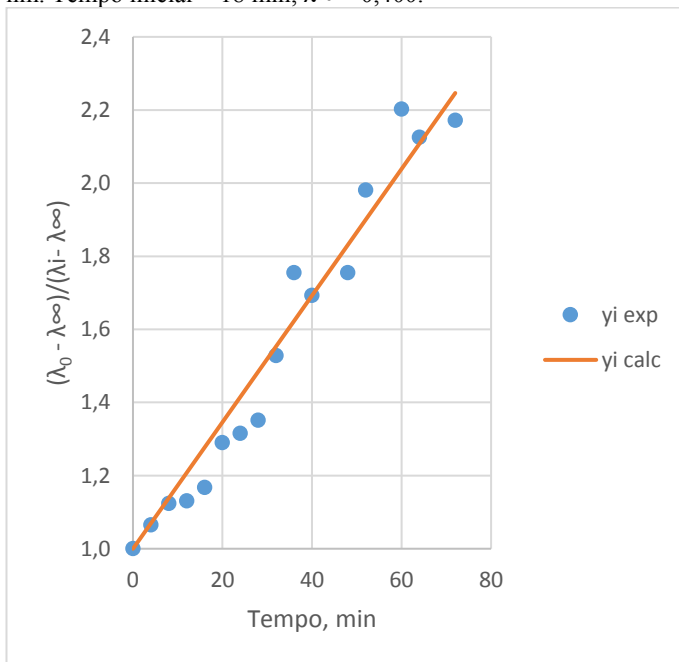
Tabela 10 - Experiência mGOE2 Absorbância x tempo, 212 nm, 18 a 104 min.^a

Amostr a	Temp o, min	Temp o, min (x _i)	λ _i 260 nm	$\frac{\lambda_o - \lambda_\infty}{\lambda - \lambda_\infty} =$ Γ (y _i exp)	y _i x _i	x _i ²	Γ calc (y _i calc)
10	18	0	λ _o 0,063	1,000	0,000	0	1,000
12	22	4	0,084	1,065	4,261	16	1,069
14	26	8	0,100	1,123	8,987	64	1,138
16	30	12	0,102	1,131	13,574	144	1,208
18	34	16	0,112	1,168	18,686	256	1,277
20	38	20	0,139	1,290	25,799	400	1,346
22	42	24	0,144	1,315	31,571	576	1,415
24	46	28	0,151	1,351	37,839	784	1,485
26	50	32	0,180	1,528	48,892	1024	1,554
28	54	36	0,208	1,755	63,191	1296	1,623
32	62	40	0,201	1,693	67,724	1600	1,692
36	70	48	0,208	1,755	84,235	2304	1,831
38	74	52	0,230	1,981	103,01 3	2704	1,900
43	88	60	0,247	2,202	132,14 3	3600	2,039
44	92	64	0,241	2,125	136,00 1	4096	2,108
47	104	72	0,245	2,172	156,37 3	5184	2,246
			λ _∞ 0,400				
Σ		516			932,28 9	2404 8	

Fonte: elaboradora pela autora.

$$a = \frac{\sum y_i x_i - \sum x_i}{\sum x_i^2} = 0,0173 \qquad \frac{\lambda_o - \lambda_\infty}{\lambda - \lambda_\infty} = 0,0173 t + 1$$

Figura 26 - Experiência mGOE2. Cálculo da constante de segunda ordem a 260 nm. Tempo inicial = 18 min, $\lambda_{\infty} = 0,400$.



Fonte: elaborado pela autora.

A concentração de enxofre foi calculada a partir dos dados experimentais, sendo que:

$$0,062 \text{ g de GO} = 0,062/12 \text{ at.g} = 5,17 \times 10^{-3} \text{ at.g,}$$

$$2,92 \text{ at\% S (XPS)} = 1,51 \times 10^{-4} \text{ at.g S em 200 mL}$$

$$\text{concentração inicial de S} = 7,54 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{concentração de S}_2 = 3,77 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Se a primeira reação for a dimerização completa do S_2 produzido, conforme apresentado na introdução, a concentração inicial de S_4 da segunda etapa seria a metade de c_0 , ou seja $1,89 \times 10^{-4} \text{ M}$, e a concentração final esperada de S_8 seria $9,43 \times 10^{-5} \text{ M}$. Considerando o valor de $\lambda_{\infty} = 0,400$ (Tabela 10), sendo ϵ_{S8} (254 nm) = 6420 (Stuedel et al, 1988), a

concentração de $[S_8] = 6,23 \times 10^{-5} \text{ M}$ é perfeitamente consistente com o valor de $[S_8]$ esperado.

A inclinação da reta ($1,73 \times 10^{-2}$) = $c_0[M] k_2 \cdot [M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$ calculada na Tabela 11 e a concentração inicial calculada para S_4 ($c_0(S_4) = 1,89 \times 10^{-4} \text{ M}$), permitem calcular o valor de k_2 e a primeira meia vida.

$$k_2 = \frac{1,73 \times 10^{-2}}{1,89 \times 10^{-4}} = 91,53 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k_2} = \frac{1}{1,73 \times 10^{-2}} = 57,80 \text{ min}$$

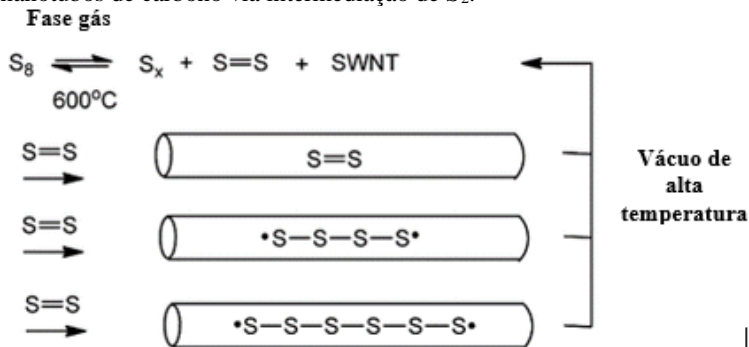
Assim, o plote da Figura 26 corresponde a pouco mais de uma meia vida.

Os espectros da dessulfurização em ciclohexano do carvão ativado modificado, contendo baixo teor de enxofre, apresentaram uma diminuição da absorbância com o tempo, uma cinética de segunda ordem e por mais de 4 vidas médias não apareceu outra reação. As diferentes vidas médias calculadas possivelmente são consequência do modo de inserção da amostra inicial, pois a temperatura não foi a mesma.

Assim, se considerarmos que o transporte de enxofre da matriz de carbono segue o mecanismo da Figura 6, o enxofre seria eliminado na forma do altamente reativo enxofre diatômico S_2 , um poderoso nucleófilo que se adiciona facilmente a ligações duplas $C=C$ (STELIOU et al., 1987; STELIOU, 1997).

Colisões associativas de S_2 numa solução altamente diluída produziriam, em primeiro lugar, a dimerização para S_4 , com diminuição da concentração das espécies de enxofre. Este é caso das termólises do carvão ativado modificado com baixo conteúdo de enxofre (0,66 % S). Durante o tempo de medição da cinética (até 1 hora), as espécies S_6 e S_8 não foram observadas. A dimerização produziria um diradical $\cdot S_4 \cdot$ como postulado na polimerização de S_2 em nanotubos (LI et al., 2015), onde a formação de S_2 foi obtida a 600 °C e a dimerização ocorreu espontaneamente quando o sistema foi esfriado a temperatura ambiente (Figura 27).

Figura 27 - Mecanismo proposto para a encapsulação e remoção de enxofre em nanotubos de carbono via intermediação de S_2 .



Fonte: Li et al. (2015).

A excitação por UV de enxofre elementar pode produzir intermediários de longa vida, que decaem durante várias horas (CASAL; SCAIANO, 1985). Neste caso, a formação do diradical $\cdot S_4$ a partir de S_2 pode ser altamente eficiente e rápida, enquanto que a etapa posterior de polimerização pode ser comparativamente muito lenta, porque sendo uma solução altamente diluída, a constante de segunda ordem deve ser bastante baixa como se mostrará mais adiante.

Os espectros observados do produto da dimerização apresentaram valores negativos de absorvância com um mínimo a 212-215 nm; o máximo a 227-230 nm desapareceu formando um ombro. Estes valores negativos podem estar associados com a estrutura di-radicalar singlete. A presença do solvente pode ter uma grande influência na estabilidade destas espécies (S_2 , S_4). Porém, di-radicais singletes são menos estáveis que as espécies com ligação σ , de forma que a reação que se observa é a formação das espécies com ligação σ (YOSHIDOMI et al., 2017).

Ainda que os sinais negativos sugiram um alto rendimento quântico devido ao consumo eficiente de S_2 , a estrutura di-radicalar singlete do $\cdot S_4$ deve evoluir rapidamente para a forma neutra D_{2h} , que decai para a estrutura C_{2v} (Figura 9).

4.3 TERMÓLISE DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO

O espectro a tempo 5 min da Fig 15 é único porque foi tomado quando recém atingida a temperatura de ebulição. Ele é consistente com o espectro de S_2 e reage rapidamente diminuindo a absorvância e mudando a posição do máximo de 215 para 220 nm. Este processo

continua até formar um ombro a 227 nm junto com o mínimo a 212 nm. Este espectro final seria o tetra-enxofre S₄. Os espectros das Figura 16 são similares, porém sem máximo a 220 nm. Isto seria consequência do método de amostragem, quando o sólido foi adicionado a temperatura ambiente e a primeira amostra foi tomada quando o sistema começou a ebulir. Na Fig 17 os espectros representam um momento mais adiantado na cinética, pois o sólido foi adicionado na temperatura de ebulição e a primeira amostra foi retirada quando sistema já estava em ebulição.

Nesta baixa concentração de enxofre inicial (0,66 %), até 60 min não aparece outra reação além da rápida dimerização do S₂. O decaimento da absorvância é de segunda ordem com tempos de meia vida, t_{1/2}, entre 3,5 e 1,3 min.

4.4 TERMÓLISE DE ÓXIDO DE GRAFENO MODIFICADO.

O óxido de grafeno modificado continha 2,9 at % de enxofre. Na figura 18 observa-se um aumento brusco na absorvância entre 0 e 4 min com máximo a 220 nm que decai linearmente com o tempo para um ombro. O mínimo diminui com pequeno deslocamento de 210 a 205 nm. Assim, os espectros evoluem de forma similar ao observado para o carvão ativado, exceto a cinética de ordem zero, consequência da alta concentração de S₂ na amostra de óxido de grafeno. Até 16 min observa-se somente um processo: o decréscimo da absorvância pela dimerização de S₂.

Na experiência seguinte o tempo de reação aumentou para 104 min. A absorvância do mínimo a 210 nm e do máximo a 220 nm aumenta entre 0 e 6 min e logo diminui linearmente (ordem zero) até 16-18 min quando volta a aumentar (Figura 25). O lento aumento é de segunda ordem com tempo de meia vida, t_{1/2}, de 58,8 min (Figura 26). A partir dos 18 min a absorvância em todos os comprimentos de onda aumenta. Em particular, o mínimo a 210 nm aumenta até um máximo; o máximo a 220 nm aumenta até transformar-se numa inflexão e aparecem dois máximos a 260 e 285 nm, característicos de S₈. Todo este processo pode-se atribuir à dimerização de S₄.

O cálculo da concentração de enxofre permitiu calcular a constante de segunda ordem da dimerização do S₄. A partir da massa de óxido de grafeno usada e sua concentração de enxofre, segundo o espectro XPS, calculou-se que a concentração de S₂ na solução cinética seria de 3,77x10⁻⁴ M. Logo a concentração final após a dimerização seria a metade, que corresponderia à concentração inicial da dimerização do S₄ = 1,89x10⁻⁴ M. A concentração final de S₈ seria a metade, ou seja, [S₈] = 9,43x10⁻⁵ M.

Por outro lado a constante de segunda ordem foi calculada de um valor de $\lambda_{\infty} = 0,400$, de onde, considerando ϵ_{S_8} (254 nm) = 6420 (STEUDEL et al., 1988), resulta que $[S_8] = 6,23 \times 10^{-5}$ M. Em excelente acordo com o valor calculado a partir da massa de óxido de grafeno.

4.5 ENERGIAS LIVRES DE ATIVAÇÃO DAS REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO

A dimerização de S_2 e S_4 é termodinamicamente favorável. Em fase gasosa as energias livres calculadas (STEUDEL et al., 2003) da reação são:

$4S_2 \rightarrow 2S_4 \rightarrow S_8$			
T, K			
298	ΔG° , kcal mol ⁻¹	-35,6	-32,0
700	ΔG° , kcal mol ⁻¹	-34,4	-30,1

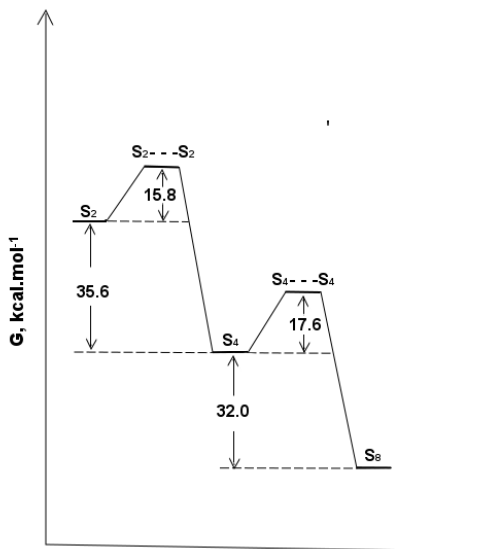
Pode-se completar então o perfil energético das reações de dimerização com as energias livres de ativação (Tabela 11) resumidas na Figura 28.

Tabela 11 - Cinética e perfil energético da polimerização do enxofre em ciclohexano em ebulição (80,1 °C) após a dessulfurização de carbonos modificados.

Experiência	Tempo, min	λ_{exp} , nm	c_0 , mol.L ⁻¹	k_2 , M ⁻¹ .min ⁻¹	$t_{1/2}$, min	ΔG^\ddagger , kcal.mol ⁻¹
mACE1 ^a	0-50	212	$4,125 \times 10^{-4}$	669 ^b	3,62	16,23
mACE2 ^a	0-20	212	$4,125 \times 10^{-4}$	880 ^b	2,75	16,04
mACE3 ^a	0-40	214	$4,125 \times 10^{-4}$	1222 ^d	1,98	15,81
mGOE1 ^c	0-16			Figura 24		
mGOE2 ^c	0-28			Figura 25		
mGOE2 ^c	18-104	260	$3,77 \times 10^{-4}$	91,53 ^d	57,80	17,63

^a Carvão ativado modificado. ^b Adição do carbono a t.a. ^c Óxido de grafeno modificado. ^d Adição do carbono a 80,1 °C.

Fonte: elaboradora pela autora.

Figura 28 - Perfil energético das reações de dimerização, em kcal.mol⁻¹.

Fonte: elaborado pela autora.

5 CONCLUSÕES

Este é um estudo preliminar sobre o mecanismo de eliminação de enxofre de carbonos modificados (carvão ativado, óxido de grafeno), utilizando ciclohexano em ebulição (80,1 °C) como solvente. Nos primeiros minutos (aproximadamente 5 min) se observa um aumento brusco da absorvância, como rápida eliminação do enxofre inserido no carbono.

Resultados anteriores foram usados para postular que o enxofre é eliminado da matriz de carbono como enxofre diatômico, S_2 , suportados neste trabalho por evidência espectroscópica.

Cineticamente aparecem duas sequências de reações de segunda ordem. Uma reação rápida ($t_{1/2} = 3,5-1,3$ min) que foi postulada como a dimerização $S_2 + S_2 \rightarrow S_4$, e uma reação lenta ($t_{1/2} = 58,8$ min), da dimerização $S_4 + S_4 \rightarrow S_8$.

A rota de dessulfurização oferece uma ocasião única para estudar os elusivos alótropos de enxofre, S_2 e S_4 , em solução e à baixa temperatura.

O estudo continuará com os seguintes objetivos:

- Medir a cinética de eliminação de enxofre do carbono modificado.
- Acompanhar a mudança do espectro da primeira amostra da cinética exposta à radiação UV do espectrofotômetro.
- Capturar o S_2 por reação de Diels-Alder.
- Identificar espectroscopicamente o tetraenxofre, S_4 .

REFERÊNCIAS

- Abramowitz H, Insinga R, Rao YK. **Kinetics of reaction of sulfur-dioxide with carbon.** Carbon. 1976 Jan 1;14(1):84-6.
- Ando W, Sonobe H, Akasaka T. **Generation of singlet diatomic sulfur from 9, 10-epidithio-9, 10-dihydroanthracene.** Tetrahedron letters. 1987 Dec 31;28(52):6653-6.
- Baer JE, Carmack M. **The ultraviolet absorption spectra of aliphatic sulfides and polysulfides.** Journal of the American Chemical Society. 1949 Apr;71(4):1215-8.
- Billmers RI, Smith AL. **Ultraviolet-visible absorption spectra of equilibrium sulfur vapor: Molar absorptivity spectra of S₃ and S₄.** The Journal of Physical Chemistry. 1991 May;95(11):4242-5.
- Biondo SJ, Marten JC. **History of flue-gas desulfurization systems since 1850. research, development, and demonstration.** J. Air Pollut. Control Assoc.:(United States). 1977 Oct 1;27(10).
- Bissessur R, Scully SF. **Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide.** Solid State Ionics. 2007 May 15;178(11):877-82.
- Braune H, Steinbacher E. **The Dissociation of Sulfur Vapor II.** Z. Naturforsch. 1952:486-93.
- Brewer L, Brabson GD, Meyer B. **UV absorption spectrum of trapped S₂.** The Journal of Chemical Physics. 1965 Feb 15;42(4):1385-9.
- Callar AB. **Flash photolysis of carbon disulphide.** In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 1963 Dec 3 (Vol. 276, No. 1366, pp. 401-412). The Royal Society.
- Casal HL, Scaiano JC. **Transient intermediates in the photochemistry of elemental sulphur in solution.** Journal of photochemistry. 1985 Aug 31;30(2):253-7.
- Davis RE, Nakshbendi HF. **Sulfur in amine solvents.** Journal of the American Chemical Society. 1962 Jun;84(11):2085-90.

Elbanowski M. **Flash photolysis of sulphur vapour**. *Roczniki Chemii*. 1969 Jan 1;43(10):1883.

Elbanowski M. *Roczniki Chemii Ann. Soc. Chim. Polonorum*. 1970;44:801.

Frederix PW, Yang CH, Groenenboom GC, Parker DH, Alnama K, Western CM, Orr-Ewing AJ. **Photodissociation imaging of diatomic sulfur (S₂)**. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009 Sep 15;113(52):14995-5005.

Gunning HE, Strausz OP. **The reactions of sulfur atoms**. *Advances in Photochemistry*, Volume 4. 1966:143-94.

Hassanzadeh P, Andrews L. **Vibronic absorption spectra of sulfur (S₃ and S₄) in solid argon**. *The Journal of Physical Chemistry*. 1992 Aug;96(16):6579-85.

Heatley NG, Page EJ. **Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption**. *Analytical Chemistry*. 1952 Nov 1;24(11):1854-.

Hohl D, Jones RO, Car R, Parrinello M. **Structure of sulfur clusters using simulated annealing: S₂ to S₁₃**. *The Journal of chemical physics*. 1988 Dec 1;89(11):6823-35.

Humeres E, Moreira RF, Gloria MBP. **O enxofre como poluente. Remoção de dióxido de enxofre de efluentes gasosos**. Em: *Química Verde en Latinoamérica*, Tundo P, Rossi RH, editores. *Green Chemistry Series No 11*, Argentina, 2004, pp. 317-334.

Humeres E, Castro KM, Smaniotto A, Lopes CN, Debacher NA, Moreira RF, Schreiner WH, Aliev AE. **Reactivity of the intermediates of the reduction of SO₂. Functionalization of graphite, graphite oxide and graphene oxide**. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2014a Apr 1; 27(4):344-51.

Humeres E, Debacher NA, Moreira RF, Santaballa JA, Canle M. **Reactive Site Model of the Reduction of SO₂ on Graphite**. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017 Jul 3; 121(27):14649-57.

Humeres E, Debacher NA, Smaniotto A, de Castro KM, Benetoli LO, de Souza EP, Moreira RF, Lopes CN, Schreiner WH, Canle M, Santaballa

JA. **Selective Insertion of Sulfur Dioxide Reduction Intermediates on Graphene Oxide.** Langmuir. 2014b Apr 9; 30(15):4301-9.

Humeres E, Mendes de Castro K, Moreira RF, Peruch MD, Schreiner WH, Aliev AE, Canle M, Santaballa JA, Fernandez 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.** The Journal of Physical Chemistry C. 2008 Jan 17;112(2):581-9.

Humeres E, Moreira RF. **Kinetics and mechanisms in flow systems: reduction of SO₂ on carbons.** Journal of Physical Organic Chemistry. 2012 Nov 1;25(11):1012-26.

Humeres E, Moreira RF, Maria da Gloria BP. **Reduction of SO₂ on different carbons.** Carbon. 2002 Apr 30;40(5):751-60.

Humeres E, Peruch MD, Moreira RF, Schreiner W. **Reactive intermediates of the reduction of SO₂ on activated carbon.** Journal of physical organic chemistry. 2003 Oct 1;16(10):824-30.

Humeres E, Peruch MD, Moreira RF, Schreiner W. **Reduction of sulfur dioxide on carbons catalyzed by salts.** International Journal of Molecular Sciences. 2005 Jan 31;6(1):130-42.

Hunsicker S, Jones RO, Ganteför G. **Rings and chains in sulfur cluster anions S⁻ to S₉⁻: Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment).** The Journal of chemical physics. 1995 Apr 15;102(15):5917-36.

Hutchison SB. **Operation Of A Broadband UV-Visible Diatomic Sulfur Laser.** In Gas Laser Technology 1988 Jul 12 (Vol. 894, pp. 19-26). International Society for Optics and Photonics.

Isobe K. **Chemistry of tetrasulfur including mysterious rectangular S₄ metal complexes.** Chemistry Letters. 2011 Sep 16;40(10):1060-6.

Jones RO, Ballone P. **Density functional and Monte Carlo studies of sulfur. I. Structure and bonding in S_n rings and chains (n= 2–18).** The Journal of chemical physics. 2003 May 22;118(20):9257-65.

Krasnopolsky VA. **S₃ and S₄ absorption cross sections in the range of 340 to 600 nm and evaluation of the S₃ abundance in the lower atmosphere of Venus.** Advances in space research. 1987 Jan 1;7(12):25-7.

LaMer VK, Kenyon AS. **Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid.** Journal of Colloid Science. 1947 Apr 1;2(2):257-64.

Lenain P, Picquenard E, Lesne JL, Corset J. **Raman spectra of overheated sulfur vapor.** Journal of Molecular Structure. 1986 Mar 1;142:355-8.

Lepsoe R. Chemistry of sulfur dioxide reduction, kinetics. Industrial & Engineering Chemistry. 1940 Jul;32(7):910-8.

Li G, Fu C, Oviedo MB, Chen M, Tian X, Bekyarova E, Itkis ME, Wong BM, Guo J, Haddon RC. **Giant Raman Response to the Encapsulation of Sulfur in Narrow Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes.** Journal of the American Chemical Society. 2015 Dec 23;138(1):40-3.

McCarthy MC, Thorwirth S, Gottlieb CA, Thaddeus P. Tetrasulfur, S₄: **Rotational spectrum, interchange tunneling, and geometrical structure.** The Journal of chemical physics. 2004 Jul 8;121(2):632-5.

Meyer B, Gouterman M, Jensen D, Oommen TV, Spitzer K, Stroyer-Hansen T. **The spectrum of sulfur and its allotropes.** 1972, 110, 53-72.

Meyer B, Oommen TV, Jensen D. **Color of liquid sulfur.** The Journal of Physical Chemistry. 1971 Apr;75(7):912-7.

Meyer B, Stroyer-Hansen T, Oommen TV. **The visible spectrum of S₃ and S₄.** Journal of Molecular Spectroscopy. 1972a May 1;42(2):335-43.

Meyer B, Stroyer-Hansen T. **Infrared spectra of S₄.** The Journal of Physical Chemistry. 1972b Dec;76(26):3968-9.

Meyer B. **Elemental sulfur.** Chemical reviews. 1976 Jun 1;76(3):367-88.

Oommen TV. **Spectra and reactions of elemental sulfur.** University of Washington, Ph.D. Thesis, 1970, University Microfilms, Ann Arbor,

Michigan. Oommen TV. Spectra and reactions of elemental sulfur (Doctoral dissertation).

Panagiotidis T, Richter E, Juntgen H. **Kinetics of the reduction of sulfur-dioxide using anthracite-experimental work.** Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie. 1988 Jun 1;41(6):239-46.

Pliego JR, Resende SM, Humeres E. **Chemisorption of SO₂ on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study.** Chemical physics. 2005 Jul 18;314(1):127-33.

Preuner G, Schupp W. **Dissociationsisothermen des Schwefels zwischen 300 und 850.** Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1909 Oct 1;68(1):129-56.

Quelch GE, Schaefer III HF, Marsden CJ. **Resolution of a long-standing problem in elemental sulfur chemistry: a theoretical study of tetrasulfur.** Journal of the American Chemical Society. 1990 Nov;112(24):8719-33.

Siller CW. **Carbon Disulfide from Sulfur Dioxide and Anthracite.** Industrial & Engineering Chemistry. 1948 Jul;40(7):1227-33.

Smaniotto A, Humeres E, Debacher NA, Castro KM, Benetoli LO, Schreiner WH, Canle M, Santaballa JA. **Interconversion and selective reactivity of sulfur dioxide reduction intermediates inserted on graphene oxide.** Journal of Physical Organic Chemistry. 2016 Dec 1;29(12):773-80.

Steliou K, Salama P, Brodeur D, Gareau Y. **Diatomic sulfur (S₂).** Journal of the American Chemical Society. 1987 Feb;109(3):926-7.

Steliou K. **Diatomic sulfur.** Accounts of chemical research. 1991 Nov 1;24(11):341-50.

Studel R, Albertsen J, Zink K. **Photoinduced ESR Signals in Orthorhombic cyclo- Octasulfur (α - S₈) and in Quenched Liquid Sulfur at Low Temperatures [1].** Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1989 Apr 1;93(4):502-9.

Stedel R, Jensen D, Göbel P, Hugo P. **Optical absorption spectra of the homocyclic sulfur molecules S_n ($n= 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20$) in solution [1].** Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1988 Feb 1;92(2):118-22.

Stedel R, Stedel Y, Wong MW. **Speciation and Thermodynamics of Sulfur Vapor. In: Stedel R. (eds) Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I.** Topics in Current Chemistry, 2003, 230, 117-34.

Stull DR. **Thermodynamics of carbon disulfide production.** Industrial & Engineering Chemistry. 1949 Sep;41(9):1968-73.

Weser G, Hensel F, Warren WW. **The optical absorption spectrum of fluid sulfur up to supercritical conditions.** Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1978 Jun 1;82(6):588-94.

Wong MW, Stedel R. **Structure and spectra of tetrasulfur S_4 – an ab initio MO study.** Chemical physics letters. 2003 Sep 19;379(1):162-9.

Yoshidomi S, Mishima M, Seyama S, Abe M, Fujiwara Y, Ishibashi TA. **Direct Detection of a Chemical Equilibrium between a Localized Singlet Diradical and Its σ - Bonded Species by Time- Resolved UV/Vis and IR Spectroscopy.** Angewandte Chemie International Edition. 2017 Mar 6;56(11):2984-8.