

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

"ASPECTOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO OXI-SULFETO DE CARBONO"

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do Título de Livre Docente.

RODI HICKEL

Julho - 1974

Esta tese foi julgada adequada para a
obtenção do Título de "Livre Docente" em Química.

Apresentada e discutida perante a banca
examinadora dos Professores:

À minha esposa, Maria do Carmo Rodrigues Hickel, pelo estímulo que me ofertou durante a realização do presente trabalho.

Aos meus filhos Teresa, Renato Eduardo, Luisa, Roberto e Gabriel.

Em homenagem à memória de um amigo
inesquecível - JOSÉ LEOPOLDO SOARES - que du-
rante muitos anos palmilhou comigo os mes-
mos caminhos.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Professor Doutor Claudio Costa Neto, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela orientação.

- Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro em cujos laboratórios foram efetuadas as pesquisas referentes a este estudo.

- À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

- Ao Professor Doutor Walmir Dias, da Universidade Federal de Santa Catarina, por haver suportado os encargos da disciplina quando da minha permanência na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- À Srta. Estela Marina Dionísio dos Santos, pela dedicação demonstrada na datilografia dos originais.

- Aos Senhores Waldir Fausto Gil, Osmar Manoel Coelho e Eugênio Alfredo Müller pelos cuidados com que executaram as fotografias e gráficos incluídos neste estudo.

I N D I C E

1. Introdução	2
2. Estudos Anteriores	7
3. Parte Experimental	15
3.1 - Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono	15
3.2 - Reação entre o ácido sulfúrico diluído (1 : 1) e o íon tiocianato	18
4. Apresentação e Discussão dos Resultados	23
4.1 - Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono	23
4.1.1 - Em leito de cristal de rocha	23
4.1.2 - Em leito de xisto calcinado	30
4.1.3 - Em leito de lâ de quartzo platinado	32
4.1.4 - Em leito de sílica gel	42
4.1.5 - Em leito de alumina	44
4.2 - Reação do íon tiocianato com o ácido sulfúrico (1 : 1)	49
4.2.1 - Produtos voláteis da reação	49
4.2.2 - Produtos fixos da reação	56
5. Conclusões	61
6. Referências Bibliográficas	65
Apêndice I	67
Apêndice II	68

B I O G R A F I A

NOME: Rodi Hickel

FILIAÇÃO: Rodolpho Guilherme Hickel e Dinah Hickel

NATURAL: Florianópolis - SC - 18/03/32

FORMAÇÃO:

Curso Superior - Químico Industrial pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, 16/12/55.

Curso de Pós-Graduação - Programa de Mestrado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1967/68.

ATIVIDADES PÚBLICAS:

- Professor de Química do Instituto Estadual de Educação a partir de 1962.
- Professor de Química, por Concurso de Títulos e Provas, da Escola Técnica Federal de Santa Catarina, 1963/64.
- Auxiliar de Ensino da Cadeira de Química da Escola de Engenharia Industrial da Universidade Federal de Santa Catarina, a partir de 1965.
- Aprovação em Prova Didática e Prática para recondução como Auxiliar de Ensino da Cadeira de Química da Escola de Engenharia Industrial da Universidade Federal de Santa Catarina, 1966.
- Bolsista da Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) em 1967 e 1968.

- Chefe do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, a partir de 1970.
- Presidente do Departamento de Ciências Naturais do Instituto Estadual de Educação, Florianópolis, 1971.
- Professor do Programa de Pós-Graduação em Físico-Química da Universidade Federal de Santa Catarina, a partir de 1972.
- Membro do Conselho Universitário da Universidade Federal de Santa Catarina, como Representante do Centro de Estudos Básicos, no biênio 1972/73.
- Membro da Comissão Examinadora do Concurso Público de Títulos e Provas para Professor Assistente do Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1974.
- Membro da Comissão Examinadora do Concurso Público de Títulos e Provas para Professor Assistente do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1974.

R E S U M O

Vários estudos sobre a recuperação de enxofre tem sido desenvolvidos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, dentro do Projeto XISTOQUÍMICA, na busca de caminhos que permitam um aproveitamento mais racional do xisto e do carvão nacionais.

Em uma de suas linhas de pesquisa o Projeto previa o emprego do monóxido de carbono como agente carbonilante e dessulfurizante de produtos da pirólise do xisto e do carvão. Um dos possíveis produtos desta ação é o oxi-sulfeto de carbono, sendo de grande interesse conhecer e analisar o seu comportamento térmico. No presente estudo examinam-se alguns aspectos relacionados com a decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono.

Nos ensaios fazia-se o oxi-sulfeto de carbono percolar através de um leito de pirólise mantido em temperatura constante. De um ensaio para outro, aumentava-se a temperatura do leito, objetivando-se com isto, examinar o efeito do acréscimo de temperatura na composição da mistura gasosa resultante. Cinco materiais foram empregados como leito de pirólise: cristal de rocha, xisto calcinado, quartzo platinado, alumina e sílica gel. As temperaturas de trabalho variaram de 100 a 1 000°C. Os produtos gasosos da reação foram separados e identificados através da cromatografia com fase gasosa.

A reação entre o íon tiocianato e o ácido sulfúrico diluído (1 : 1), através da qual pode-se obter o oxi-sulfeto de carbono, também foi objeto de estudo. Pela primeira vez empregou-se a cromatografia com fase gasosa e a espectrometria de absorção no infravermelho para separar e identificar, de modo inequívoco, os gases produzidos na reação. Os produtos solúveis e insolúveis da reação também foram pesquisados.

A B S T R A C T S

Several studies of sulfur recovery have been undertaken at the Chemistry Institute of the Federal University of Rio de Janeiro, included in the project "XISTOQUÍMICA", in search of methods which will permit better use of Brazilian shale and coal.

One of the lines of research of the project utilizes carbon monoxide as the carbonating and disulfurcating agent during the pyrolysis of shale and coal. One of the possible products of this reaction is carbon oxysulfide which it is therefore of interest to study the thermal behavior. In the present study some aspects of the thermal decomposition of carbon oxysulfide are examined.

In the tests carbon oxysulfide was passed over a pyrolitic bed whose temperature was held constant. Between tests the temperature of the bed was raised and the composition of the gas mixture was studied as a function of this temperature. Five materials were used in the pyrolitic bed, rock crystal, calcinated shale, platinumized quartz, aluminum and silica gel. The temperature varied between 100°C and 1,000°C. The gaseous products were separated and identified by means of gas chromatography.

The reaction between the thiocyanate ion and dilute sulfuric acid (1 : 1) which was used to obtain the carbon oxysulfide was also studied. For the first time gas chromatography and infrared absorption spectrometry were used to separate and identify, unequivocally, the gaseous products of the reaction. The soluble and insoluble products of the reaction were also studied.

" I N T R O D U Ç Ã O "

ASPECTOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO OXI-SULFETO DE CARBONO

1. - INTRODUÇÃO

A ocorrência de grandes quantidades de pirita em Santa Catarina como sub-produto da indústria de extração do carvão, tem conduzido vários setores do País à procura de uma solução que pudesse atender parcialmente à demanda nacional de enxofre e concorrer para reduzir o custo da mineração do carvão, através do aproveitamento do rejeito piritoso.

Estabelecer condições que propiciem uma solução brasileira para o aproveitamento da pirita do carvão nacional é tarefa que incumbe a todos, direta ou indiretamente ligados ao problema. O presente trabalho fundamenta-se nesta idéia.

Do beneficiamento do carvão de Santa Catarina resultam três frações distribuídas de acordo com os seguintes valores médios (1):

Carvão metalúrgico	35%
Carvão vapor	31%
Rejeito piritoso	30%
Perdas	4%

A parcela mais importante do ponto de vista tecnológico - o carvão metalúrgico - é utilizada integralmente pela indústria siderúrgica do País. O seu consumo é que determina a produção total de carvão. Seu custo, no entanto, é agravado por ter que absorver, quase integralmente, os custos da extração e beneficiamento, já que o aproveitamento do carvão vapor está limitado pela capacidade de consumo das termelétricas existentes na região, enquanto que o rejeito piritoso ainda não tem utilização.

O Quadro I mostra a produção nacional de carvão mineral no período 1969/72.

Q U A D R O I

Produção nacional de carvão mineral (t) (2)

Unidade da Federação	1969	1970	1971	1972
Paraná	414 762	361 888	345 812	343 358
Santa Catarina	3 706 728	3 844 775	4 363 929	4 536 376
Rio G. do Sul	1 005 861	965 010	956 146	978 105

Por outro lado, a demanda nacional de enxofre elevou as importações brasileiras a mais de 350 mil toneladas anuais, representando mais de 10 milhões de dólares, segundo se mostra no Quadro II.

Q U A D R O II

Importações brasileiras de enxofre (2,3)

Ano	Quantidade (t)	Valor (US\$ 1 000)
1969	216 865	9 524
1970	260 944	8 239
1971	360 868	10 373
1972	372 686	10 072

O consumo tende a aumentar à medida que o País se desenvolve e sua indústria se expande, particularmente o setor de fertilizantes. Tratando-se de matéria prima intimamente relacionada com a segurança nacional, seria de desejar uma solução que liberasse o País da dependência dos fornecedores externos.

No Brasil não há ocorrências de enxofre elementar. O gas natural e o petróleo até agora descobertos são praticamente isentos de enxofre. As jazidas de piritas marciais são pequenas, justificando, quando muito, a construção de fábricas de ácido sulfúrico para consumo regional. Ainda haveria a considerar o enxofre sob a forma de gipsita e anidrita. Contudo, a tecnologia de sua recuperação somente agora começa a se desenvolver. Estas limitações conduzem as atenções para outras duas fontes: o xisto da formação Irati e os rejeitos piritosos do carvão de Santa Catarina. As maiores reservas brasileiras de enxofre, segundo se pode concluir da observação do Quadro III, estão contidas nas duas fontes citadas.

Q U A D R O III

Reservas estimadas de enxofre no Brasil (4)

FONTES	RESERVAS ESTIMADAS	
	Minério (1 000 000 t)	Enxofre Recuperável (1 000 000 t)
Pirita de Ouro Preto	40	2,13
Carvão de S. Catarina	720	32,00
Pirita armazenada em Tubarão (SC)	4	0,57
Xisto do Irati:		
- São Mateus	-	10,00
- Outras reservas (RGS)	-	10,00
T O T A L		54,70

Com cerca de 5% de enxofre (5), o xisto é uma fonte potencial desta importante matéria prima. Por outro lado, o rejeito piritoso de Santa Catarina, livre da ganga xistosa, rende um produto com 45% de enxofre (6). Pelo seu teor de enxofre, este material, tão bem quanto o xisto do Irati, pode representar a solução do problema.

Vários estudos sobre a recuperação de enxofre tem sido desenvolvidos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, dentro do Projeto XISTOQUÍMICA, na busca de caminhos que permitam um aproveitamento mais racional do xisto e do carvão nacionais.

Em uma de suas linhas de pesquisa o Projeto previa o emprego do monóxido de carbono como agente carbonilante e dessulfurizante de produtos da pirólise do xisto e do carvão. Um dos possíveis produtos desta ação é o oxi-sulfeto de carbono, sendo de grande interesse conhecer e analisar o seu comportamento térmico. No presente trabalho examinam-se alguns aspectos relacionados com a decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono.

Nos ensaios fazia-se o oxi-sulfeto de carbono percolar através de um leito de pirólise mantido em temperatura constante. De um ensaio para outro, aumentava-se a temperatura do leito, objetivando-se com isto, examinar o efeito do acréscimo de temperatura na composição da mistura gasosa resultante. Cinco materiais foram empregados como leito de pirólise: cristal de rocha, xisto calcinado, quartzo platinado, alumina e sílica gel. As temperaturas de trabalho variaram de 100 a 1 000°C. Os produtos gasosos da reação foram separados e identificados através da cromatografia com fase gasosa.

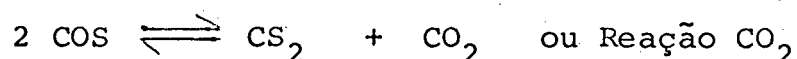
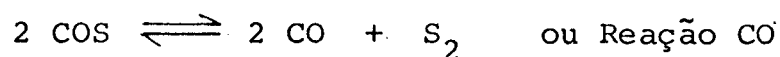
A reação entre o ion tiocianato e o ácido sulfúrico diluído (1 : 1), através da qual pode-se obter o oxi-sulfeto de carbono, também foi objeto de estudo. Pela primeira vez empregou-se a cromatografia com fase gasosa e a espectrometria de absorção no infravermelho para separar e identificar, de modo inequívoco, os gases produzidos na reação. Os produtos solúveis e insolúveis da reação também foram pesquisados.

" E S T U D O S A N T E R I O R E S "

2.

- ESTUDOS ANTERIORES

As propriedades do oxi-sulfeto de carbono estão descritas em numerosos trabalhos e foram sumarizadas por Ferm (7). A análise desses trabalhos indica duas reações de de_ucomposição para o oxi-sulfeto de carbono:

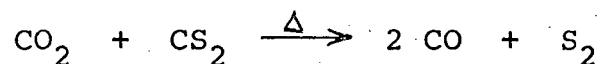


2.1. - A primeira reação foi descoberta por Than (8) em 1867, passando COS através de um tubo aquecido.

2.2. - A possibilidade de ocorrência da segunda reação foi mencionada pela primeira vez por Berthelot (9) que baseando-se em considerações termoquímicas, previu que ela deveria se processar com desenvolvimento de calor.

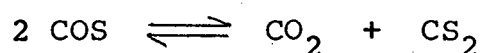
2.3. - Em 1900, Russell (10) contestou a previsão de Berthelot verificando que não ocorria formação de CS_2 quando se empregava COS previamente purificado. A presença de CS_2 entre os produtos da decomposição do COS não resultava da ocorrência de uma outra reação de decomposição mas advinha do processo empregado para preparar o COS: a reação entre o íon tiocianato e o ácido sulfúrico. Segundo Russell, esta reação se desenvolve com a formação de COS, CO_2 , CS_2 e H_2S . Não se observava a produção de HCN quando se utilizava tiocianato de potássio puro na preparação. Para purificar o COS, fê-lo passar através de trietilfosfina ou sobre carvão ativado, materiais capazes de reter o CS_2 , presente como impureza. A decomposição do COS purificado foi efetuada em amplo intervalo de temperatura, verificando-se a produção de monóxido de carbono e de enxofre somente.

2.4. - Num trabalho publicado em 1911 (11) sobre reações pirogênicas do CO_2 com CS_2 e H_2S , Meyer e Schuster relatam ensaios nos quais conduziram uma mistura de CO_2 com vapores de CS_2 através de tubos aquecidos, obtendo CO e S segundo a equação:

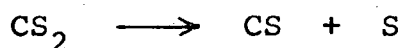


A reação inversa também foi observada quando monóxido de carbono e vapores de enxofre foram conduzidos através de tubos incandescentes. Em todo o trabalho de Meyer e Schuster as temperaturas são indicadas por meio de termos pouco significativos tais como: incandescência, fraca incandescência ou forte incandescência. Além disto, os métodos que empregaram para analisar os produtos resultantes dos seus ensaios, não permitiram caracterizar de forma inequívoca os gases produzidos, o que invalida muitas de suas conclusões.

2.5. - Em 1915 Lewis e Lacey (12) aqueceram monóxido de carbono e enxofre a 302°C num tubo fechado e, após o sistema ter atingido o estado de equilíbrio, determinaram a sua composição. Encontraram, em média, 83% de COS sobre o volume inicial de CO , 0,5% de CS e 0,5% de CO remanescente. Os 16% restantes foram atribuídos por aqueles pesquisadores a CO_2 e CS_2 . Embora estas substâncias não tenham sido identificadas através de suas reações características, presumiram que tivessem se formado através da reação:



Pelos fatos observados concluíram que durante a reação se produziu pequeno volume de CS resultante da decomposição:



Em outro ensaio realizado a 260°C encontraram 74% de COS e 0,2% de CO sobre o volume inicial de CO.

As constantes de equilíbrio relativas às duas temperaturas citadas foram determinadas, obtendo-se:

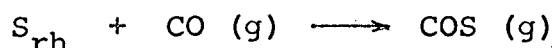
$$K = [\text{COS}] / [\text{CO}] = 201 \quad (\text{para } 575^{\circ}\text{K})$$

$$K = [\text{COS}] / [\text{CO}] = 435 \quad (\text{para } 533^{\circ}\text{K})$$

Através da equação de van't Hoff os dois valores acima foram usados para calcular a variação de entalpia da reação encontrando-se:

$$\Delta H = - 11\,000 \text{ cal/mol}$$

A variação de energia livre da reação



a 302°C também foi calculada tendo-se:

$$\Delta G_{575^{\circ}\text{K}} = - 6\,410 \text{ cal/mol}$$

Para a reação $2 \text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ foram obtidas as seguintes constantes de equilíbrio:

$$K = [\text{CO}_2] [\text{CS}_2] / [\text{COS}]^2 = 0,09 \quad (\text{para } 575^{\circ}\text{K})$$

$$K = [\text{CO}_2] [\text{CS}_2] / [\text{COS}]^2 = 0,016 \quad (\text{para } 533^{\circ}\text{K})$$

2.6. - Stock e Seelig (13) pesquisaram sobre as duas reações de decomposição do COS. Realizaram seus ensaios nas temperaturas de 800°C e de 950°C utilizando fragmentos de quartzo na composição do leito de pirólise. Os resultados de suas pesquisas indicam que a reação $2 \text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ decorre muito lentamente nos dois sentidos enquanto que a velocidade da reação $2 \text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{S}_2$ é muito grande.

O equilíbrio $2 \text{COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ só era atingido após alguns minutos de aquecimento. Por outro lado o equilíbrio $2 \text{COS} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{S}_2$ era conseguido rapidamente e modificava-se substancialmente com o resfriamento dos gases.

Segundo os dois autores, no equilíbrio a 800°C existem no gas da reação 31% de $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$, 33% de CO e 36% de COS. A 950°C estes percentuais são: 18% de $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$, 58% de CO e 24% de COS. Estes resultados indicam que 64% do COS está decomposto a 800°C , elevando-se este valor a 76% a 950°C .

2.7. - Em 1924 voltou Stock (14) a publicar novo trabalho sobre a decomposição térmica do COS, desta vez com a colaboração de Siecke e Pohland.

No novo estudo, muito bem conduzido, são abordados aspectos relativos ao equilíbrio $2 \text{COS} \rightleftharpoons \text{CS}_2 + \text{CO}_2$ em temperaturas até 480°C . Foram examinadas também diversas manifestações catalíticas e a influência de algumas reações paralelas sobre a decomposição do COS, chegando-se à conclusão de que quase todas as reações principais e laterais que ocorrem dependem, em alto grau, de influências catalíticas.

Os percentuais de COS decomposto em $\text{CO} + \text{S}$ e $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$ no equilíbrio foram calculados, tendo sido obtidos os seguintes valores:

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Percentual de COS decomposto		Inalterado
	em $\text{CO}_2 + \text{CS}_2$	em $\text{CO} + \text{S}$	
100	19	-	81
200	27	-	73
300	34	-	66
400	39	0,5	61
500	42	1,5	56
600	43	6	51
700	41	16	43
800	33	33	34
950	19	64	17

A fórmula de van't Hoff foi utilizada no cálculo das constantes de equilíbrio, chegando-se aos seguintes resultados:

Temperatura (°C)	Equilíbrio	Equilíbrio
	$2 \text{ COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ K	$2 \text{ COS} \rightleftharpoons 2 \text{ CO} + \text{S}_2$ K
100	0,014	-
200	0,036	-
300	0,066	-
400	0,103	$0,065 \times 10^{-6}$
500	0,143	$9,9 \times 10^{-6}$
600	0,183	490×10^{-6}
700	0,223	0,011
800	0,262	0,145
950	0,317	3,16

2.8. - Gilfillan (15) num trabalho sobre a formação catalítica de acetais e mercaptanos fez passar uma mistura de CO_2 e CS_2 através de um forno contendo fragmentos de pedra pomes, não observando reação alguma quando os gases estavam perfeitamente secos. A análise dos gases resultantes não revelou a presença de COS.

2.9. - Partington e Neville (16) em 1951 estudaram o equilíbrio $2 \text{ COS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ no intervalo de temperatura compreendido entre 325°C e 475°C enquanto que o equilíbrio relativo à reação CO foi estudado entre 500°C e 650°C .

Tres recipientes foram usados para conter os gases durante a reação, sendo um deles de Pyrex, outro de vidro Jena e o terceiro de sílica. Fragmentos de sílica e de vidro Pyrex foram empregados para encher os recipientes de reação tendo sido verificado que a sílica catalizava a decomposi-

ção do COS em CO_2 e CS_2 .

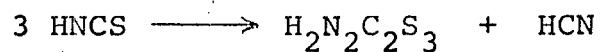
A composição da mistura de gases, após a reação, foi determinada pelos métodos comuns da análise química. Somente foram determinados CO_2 , COS e CO. Os autores renunciaram à determinação de CS_2 em virtude das dificuldades encontradas e considerando que se produzem quantidades equimoleculares de CO_2 e CS_2 . Para a constante de equilíbrio da Reação CO foram obtidos os seguintes valores no intervalo de temperatura entre 500°C e 650°C :

t ($^\circ\text{C}$)	500	550	600	650
$K_p \times 10^3$	0,055	0,275	0,77	4,7

2.10. - A reação entre o íon tiocianato e ácidos minerais diluídos foi anteriormente objeto de vários estudos, destacando-se entre eles o de Chattaway e Stevens (17) e o de Sharma (18). Embora possam ter trazido alguns esclarecimentos e sugestões a respeito dos produtos da reação, estes estudos frequentemente apresentam conclusões contraditórias, motivadas, de um lado, pela falta de métodos e equipamentos adequados e, de outro, pela complexidade da reação.

Em 1897 Chattaway e Stevens publicaram um trabalho no qual comunicavam que a hidrólise do ácido pertiocianico, por aquecimento com solução de ácido sulfúrico, produzia tiouréia.

No trabalho faziam considerações sobre a reação entre o tiocianato de potássio e o ácido sulfúrico e afirmavam que o COS produzido na reação estava impurificado com CO_2 , SO_2 , HCN e CS_2 . Os métodos empregados para separar e identificar estes gases não foram apresentados o que nos deixa em dúvida quanto à autenticidade daquela afirmação. Segundo os dois autores, a maior parte do ácido tiocianico produzido convertia-se em ácido pertiocianico, havendo eliminação de cianeto de hidrogênio.



Uma breve comunicação de Sharma publicada em 1930 descreve sumariamente a ação do ácido sulfúrico sobre tiocianatos. Segundo o autor, o ácido sulfúrico concentrado reage energicamente com tiocianatos sólidos produzindo vapores constituídos por ácido fórmico, dióxido de enxofre e dióxido de carbono. Com ácido sulfúrico diluído obtem-se ácido pertiociânico, além de amônia, dissulfeto de carbono e dióxido de carbono. Se a reação for efetuada na temperatura ambiente o ácido tiociânico polimeriza-se originando $(\text{HCNS})_2$ e $(\text{HCNS})_3$.

Da mesma forma que o trabalho anterior, não há indicação a respeito da metodologia empregada nas pesquisas.

" P A R T E E X P E R I M E N T A L "

3. - PARTE EXPERIMENTAL
- 3.1. - Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono

A Figura 1 é um diagrama das linhas de pirólise e análise dos produtos.

A pirólise do oxi-sulfeto de carbono foi realizada num forno elétrico "Multiple Unit", representado no diagrama pela letra A, cuja temperatura era medida por intermédio de um termopar Platina-Platina/Ródio. Uma célula de gas de 5 ml (B) antecedia o forno, permitindo em cada ensaio a medida de um volume definido de oxi-sulfeto de carbono. Um fluxo contínuo de um gas inerte (hélio) foi empregado para conduzir o oxi-sulfeto de carbono da célula de gas para o forno, através de um tubo de polietileno de 0,31 cm (1/8 de polegada) de diâmetro. No forno os gases percolavam através do leito de pirólise contido num tubo de quartzo de 0,8 cm de diâmetro. O fluxo de gases era mantido constante durante o ensaio.

Os gases, após saírem do forno, passavam por um pequeno condensador (C) que retinha o enxofre e a seguir entravam num catarômetro (D) (fabricação Perkin-Elmer Co. - USA - mod. 154-0368).

A célula de gas (E) de um cromatógrafo (F) (fabricação Perkin-Elmer - USA - mod. 154-C) estava acoplada ao catarômetro, de modo que o registro da passagem dos gases pelo catarômetro indicava também o instante em que era máxima a concentração dos gases na célula do cromatógrafo. Neste momento, os gases eram injetados no cromatógrafo, processando-se a análise.

Trabalho recente (19) indicava que o polímero Porapak Q seria uma fase estacionária adequada para separar os gases formados durante a pirólise. Os primeiros ensaios foram feitos utilizando-se este polímero como fase estacionária.

Logo se verificou que a coluna de Porapak Q de 2,60 m não separava ar e monóxido de carbono, dois gases componentes do sistema. Foi necessário ensaiar outras fases estacionárias e outros arranjos, resumindo-se no Apêndice I as tentativas feitas visando conseguir um dispositivo que separasse os dois gases citados.

A melhor resolução entre os picos de ar e de monóxido de carbono foi conseguida com uma coluna de Porapak Q de 2,60 m de comprimento disposta em paralelo com uma coluna de 0,70 m de Peneiras Moleculares. Todos os cromatogramas foram obtidos com as duas colunas em paralelo operadas à temperatura de 70°C e a uma vazão do gas carreador (hélio) de 70 ml/min.

Cinco materiais foram empregados na composição dos leitos de pirólise:

a) cristal de rocha

Pedaços de cristal de rocha fornecidos pelo Departamento Nacional da Produção Mineral foram reduzidos a fragmentos com granulometria compreendida entre 10 e 20 mesh e, em seguida, tratados com ácido nítrico concentrado, lavados e secos. Utilizaram-se 16,9663 gramas de cristal de rocha para compor o primeiro leito de pirólise.

b) xisto calcinado

Amostras de xisto da formação Irati colhidas em São Mateus do Sul, Paraná, foram reduzidas a fragmentos com granulometria entre 10 e 20 mesh e submetidas a combustão em corrente de oxigênio, à temperatura de 800°C, até a obtenção de um material cor de tijolo, isento de carbono. A composição química deste material está apresentada no Apêndice II. Na composição do leito de pirólise empregaram-se 10,2825 gramas de xisto calcinado.

c) alumina neutra ativa

Utilizou-se alumina neutra para cromatografia, procedência E. Merck AG (Alemanha). Na composição do lei

to de pirólise foram empregadas 2,0648 gramas de alumina.

d) lã de quartzo platinada

Foram utilizadas 0,2141 gramas de lã de quartzo platinada (com 25% de platina), de procedência alemã, fabricação W.C. Heraeus.

e) sílica gel

Sílica gel para cromatografia, procedência E. Merck AG (Alemanha). Utilizaram-se 2,0767 gramas de sílica gel com granulometria compreendida entre 0,05 e 0,20 mm.

Em cada ensaio, 5 ml de oxi-sulfeto de carbono foram conduzidos através do tubo de quartzo que continha o leito de pirólise.

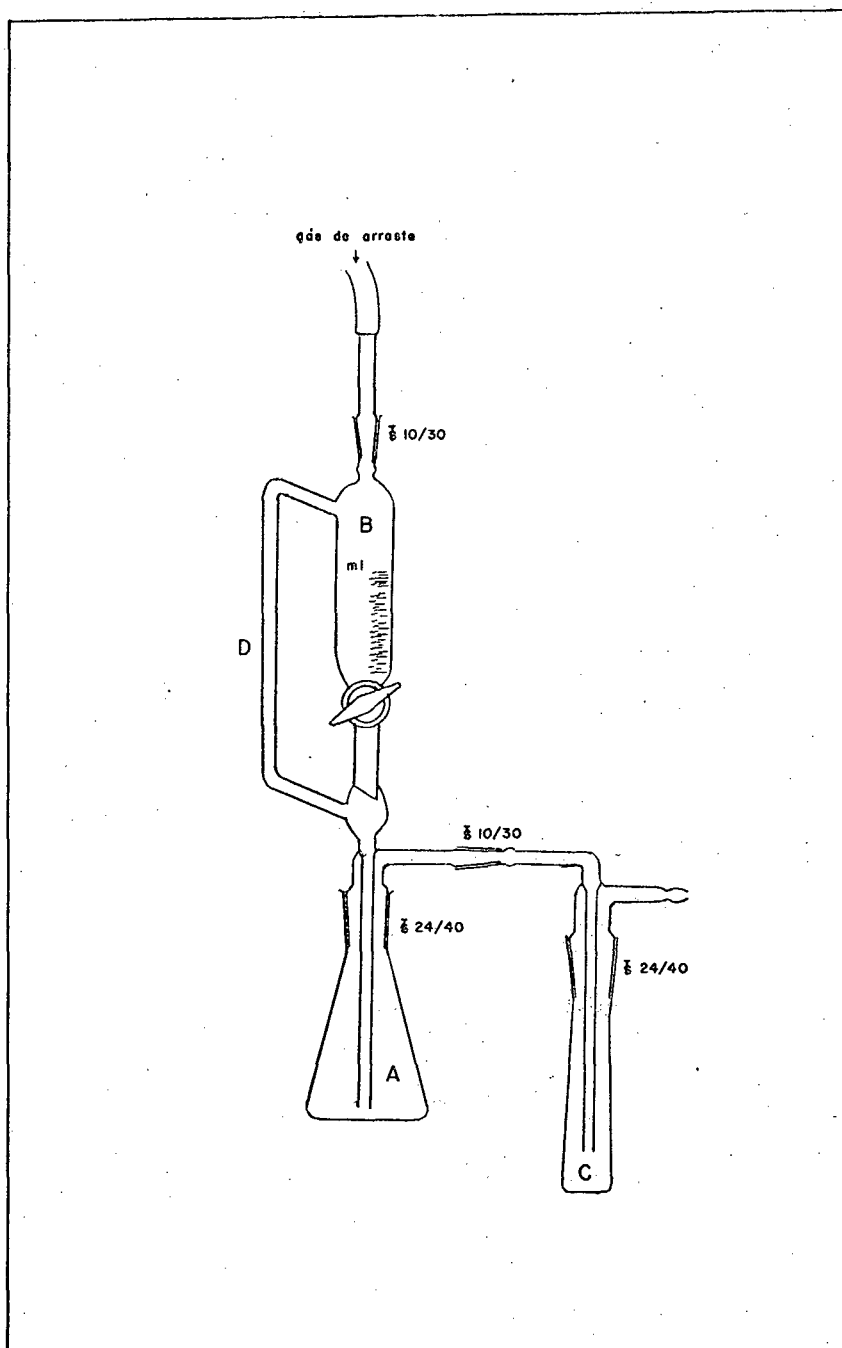
Excetuando-se a natureza do leito de pirólise, temperatura e vazão dos gases através do forno, as outras condições foram idênticas para todas as corridas.

Todos os cromatogramas foram obtidos nas mesmas condições de vazão, temperatura da fase estacionária, pressão, fases móvel e estacionária.

3.2. - Reação entre o ácido sulfúrico diluído (1 : 1) e o íon tiocianato

Pequenas quantidades de tiocianato de potássio foram tratadas por ácido sulfúrico diluído (1 : 1) e, em alguns ensaios, concentrado.

O aparelho de vidro (Pyrex) utilizado para o desenvolvimento da reação estava constituído fundamentalmente de tres partes, segundo se pode perceber pela Figura 2.



F I G U R A 2

Aparelho usado para o desenvolvimento da
reação entre o ácido sulfúrico e o íon
tiocianato

No frasco A, de 150 ml de capacidade, introduzia-se massa conhecida de tiocianato de potássio. Na bureta B, de 100 ml de capacidade, colocava-se a solução ácida preparada mediante dissolução de um certo volume de ácido sulfúrico (p.e. 1,84) em igual volume de água destilada. Pela extremidade superior de B introduzia-se uma corrente de nitrogênio que servia como gas de arraste. Uma torneira inserida na extremidade inferior de B permitia o escoamento da solução ácida para o frasco A. A derivação lateral D, ligando B ao frasco A, dava passagem ao gas de arraste e permitia que se igualassem as pressões exercidas sobre a solução ácida.

Os gases produzidos na reação eram arrastados pela corrente de nitrogênio, passavam por C e, através de um tubo de polietileno de 0,63 cm (1/4 de polegada) de diâmetro, conduzidos a uma célula de gas de 1 ml de um cromatógrafo (fabricação Perkin-Elmer - USA - mod. 154-C).

Os cromatogramas foram obtidos com uma coluna de Porapak Q, de 2,60 m de comprimento, operada à temperatura de 70°C e a uma vazão do gas carreador (hélio) de 36 ml/min.

Em outro conjunto de cromatogramas utilizou-se uma coluna de polipropilenoglicol, de 2,60 m de comprimento, operada à temperatura de 50°C e a uma vazão do gas carreador (hidrogênio) de 52 ml/min.

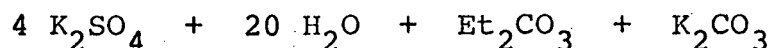
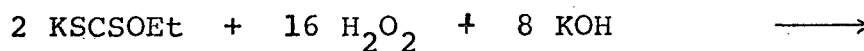
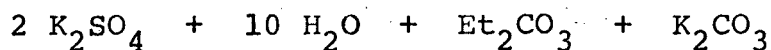
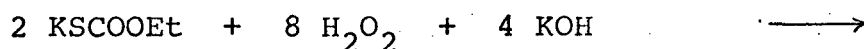
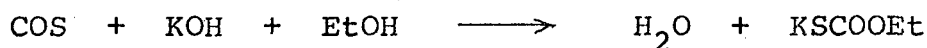
Para identificação, cada gas eluído foi recolhido, à saída do cromatógrafo, num condensador (trap) de vidro, refrigerado por imersão em nitrogênio líquido. A seguir o gas era transferido para a célula de gas de um espectrofotômetro de infravermelho (fabricação Perkin-Elmer Co. - USA - mod. 621) obtendo-se o seu espectro.

Na solução residual verificou-se a ocorrência de amônia. O nitrogênio convertido em íon amônio foi determinado no mesmo aparelho mostrado na Figura 2. Terminada a reação entre o tiocianato de potássio e o ácido sulfúrico, introduzia-se em B uma solução de NaOH que se deixava gotejar sobre a solução ácida contida em A. A amônia liberada era arrastada pela corrente de nitrogênio e recolhida em 25 ml de solução 0,1 N de ácido sulfúrico colocados em C. O ácido não consumido foi titulado com solução 0,1 N de hidróxido de sódio, usando-se co

mo indicador alaranjado de metila. Durante o processo o recipiente A era aquecido por meio de uma manta elétrica.

A reação produz um resíduo sólido, amarelo, cristalino. Este resíduo foi separado, lavado, seco e pesado. Sua composição em C, H e N foi determinada em analisador elementar (fabricação Perkin-Elmer Co. - USA - mod. 240). A dosagem de enxofre no resíduo foi feita pelo método de Schöniger (20). O espectro de absorção do resíduo no infravermelho foi obtido no espectrofotômetro Perkin-Elmer. mod. 621.

Em outro conjunto de ensaios efetuados para determinar a fração do enxofre do tiocianato de potássio que se transforma em produtos voláteis (CS_2 e COS), recolheram-se os gases da reação em 30 ml de KOH alcoólico. COS e CS_2 são convertidos em tiocarbonatos e, posteriormente, com peridrol, foram oxidados a sulfato, de acordo com as seguintes equações:



Em seguida a solução foi levada à ebulição e, após resfriamento, o sulfato foi titulado com solução padrão de perclorato de bário usando-se torina como indicador.

" A P R E S E N T A C Ã O E D I S C U S S Ã O
D O S R E S U L T A D O S "

4. - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.
- 4.1. - Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono
- 4.1.1. - Em leito de cristal de rocha

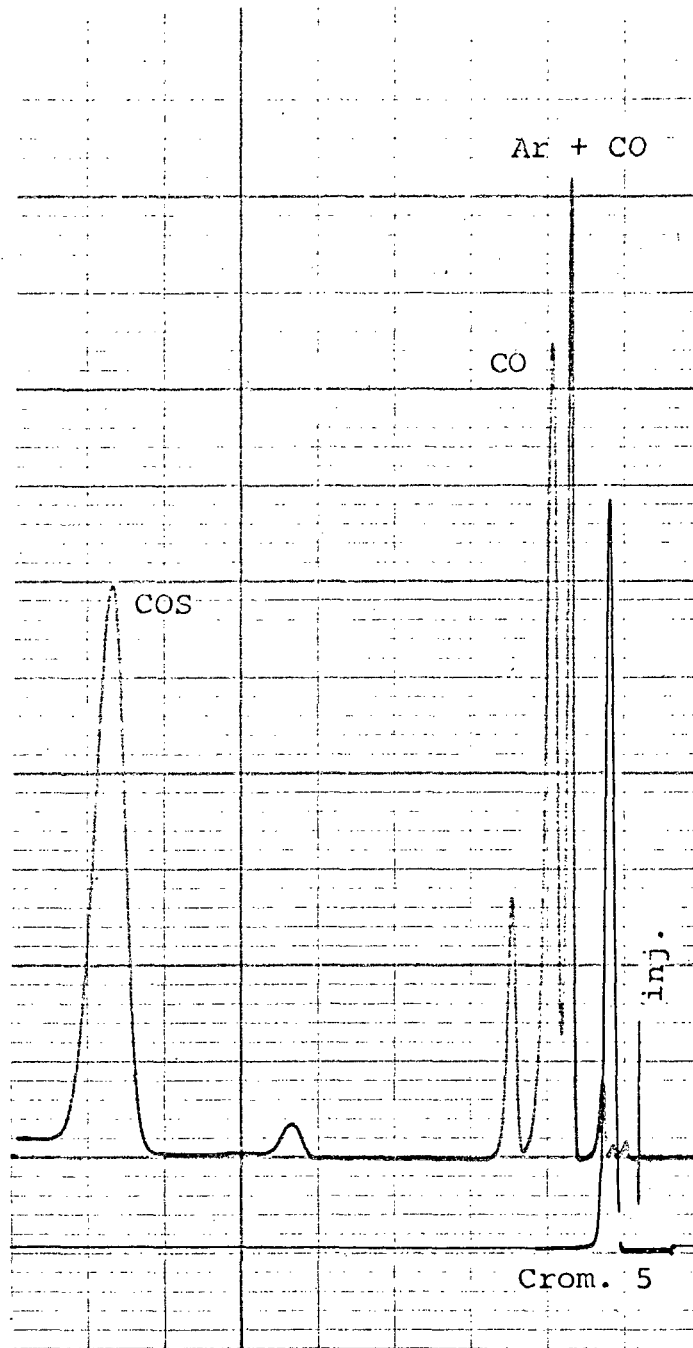
Numa primeira série de ensaios estudou-se a decomposição do oxi-sulfeto de carbono no intervalo de temperatura compreendido entre 630°C e 900°C, mantendo-se constante a vazão através do leito de pirólise. Alguns cromatogramas relativos a esta série de ensaios são apresentados nas figuras 3, 4, 5 e 6. No quadro IV estão os resultados obtidos.

Q U A D R O I V

Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono em leito de cristal de rocha. Composição do gas nas temperaturas em que foram efetuadas as pirólises

TEMPERATURA (°C)	COS (%)	CO (%)
630	47,8	52,2
690	44,4	55,6
720	42,5	57,5
740	42,2	57,8
820	38,3	61,7
870	36,8	63,2
900	35,3	64,7

Os cromatogramas e o depósito de enxofre no condensador revelam que só ocorre a reação de formação do monóxido



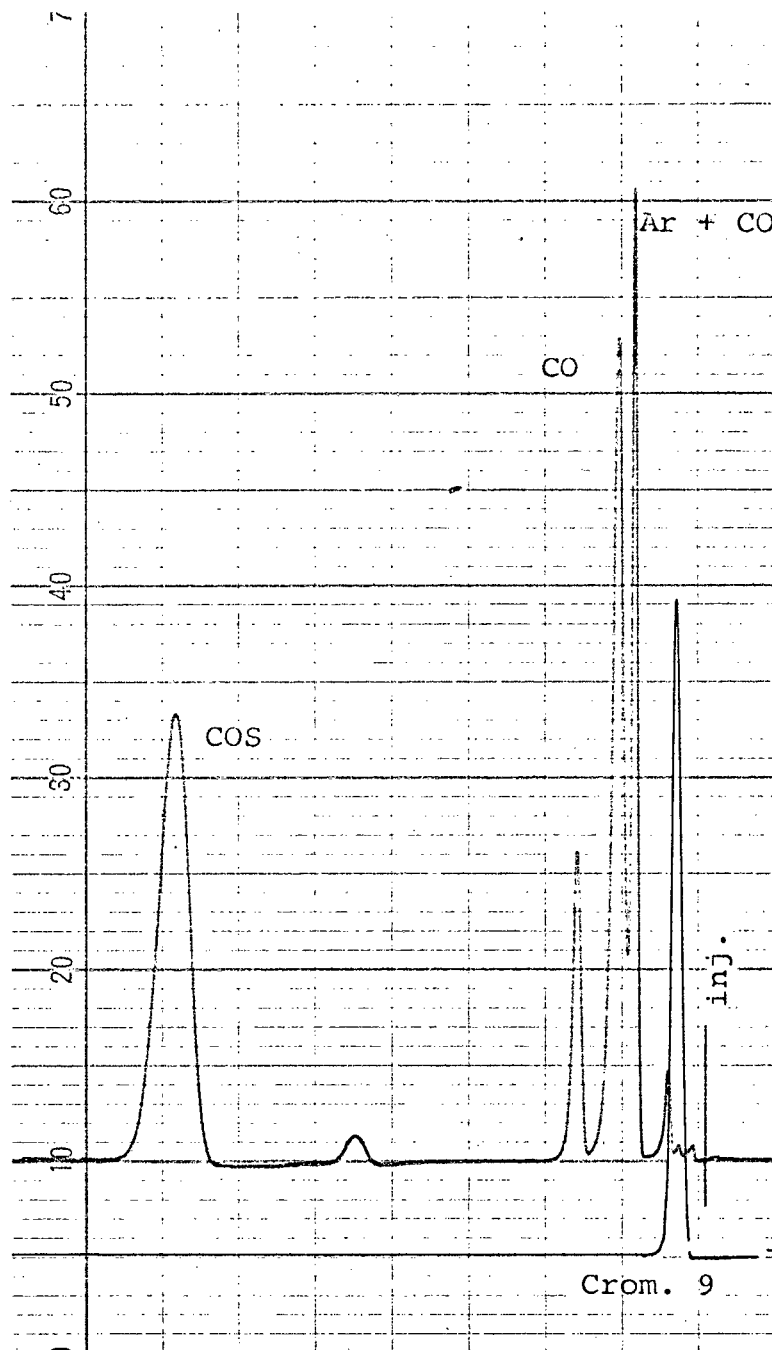
F I G U R A 3

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 640°C em leito de cristal de rocha.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Temperatura das colunas: 70°C

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m



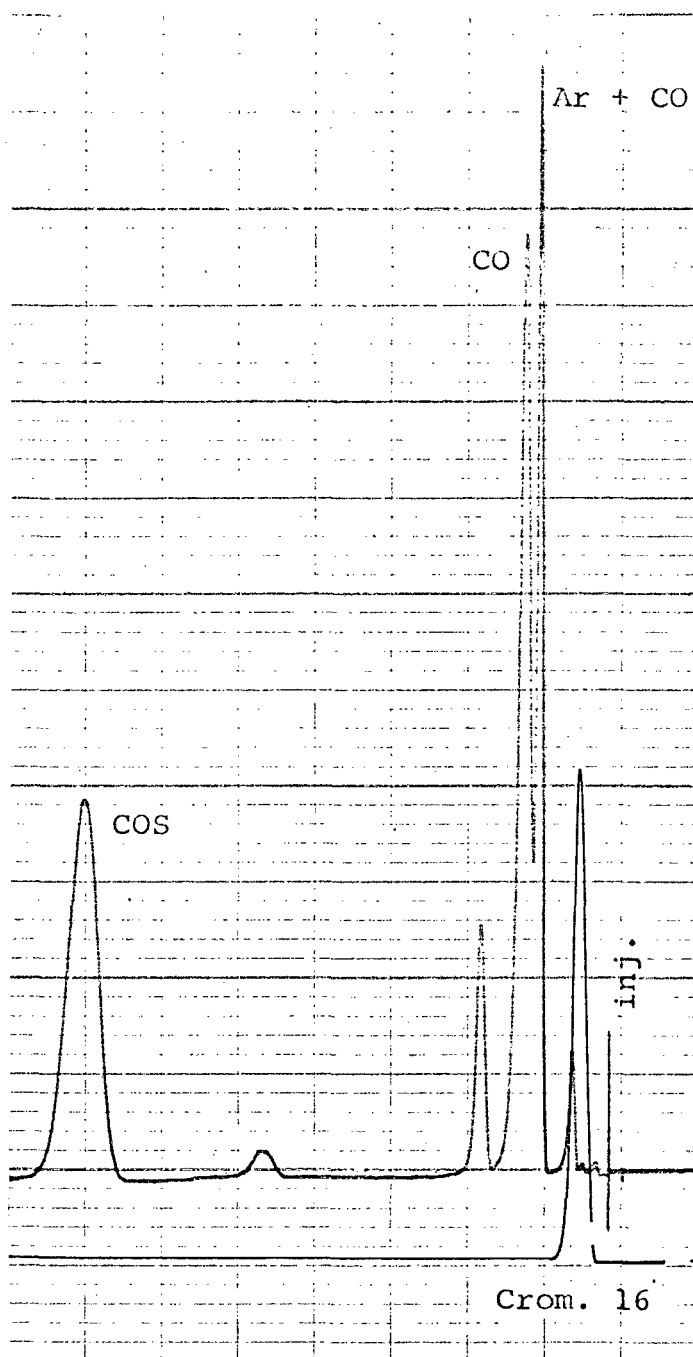
F I G U R A 4

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 740°C em leito de cristal de rocha.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Temperatura das colunas: 70°C

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m



F I G U R A 5

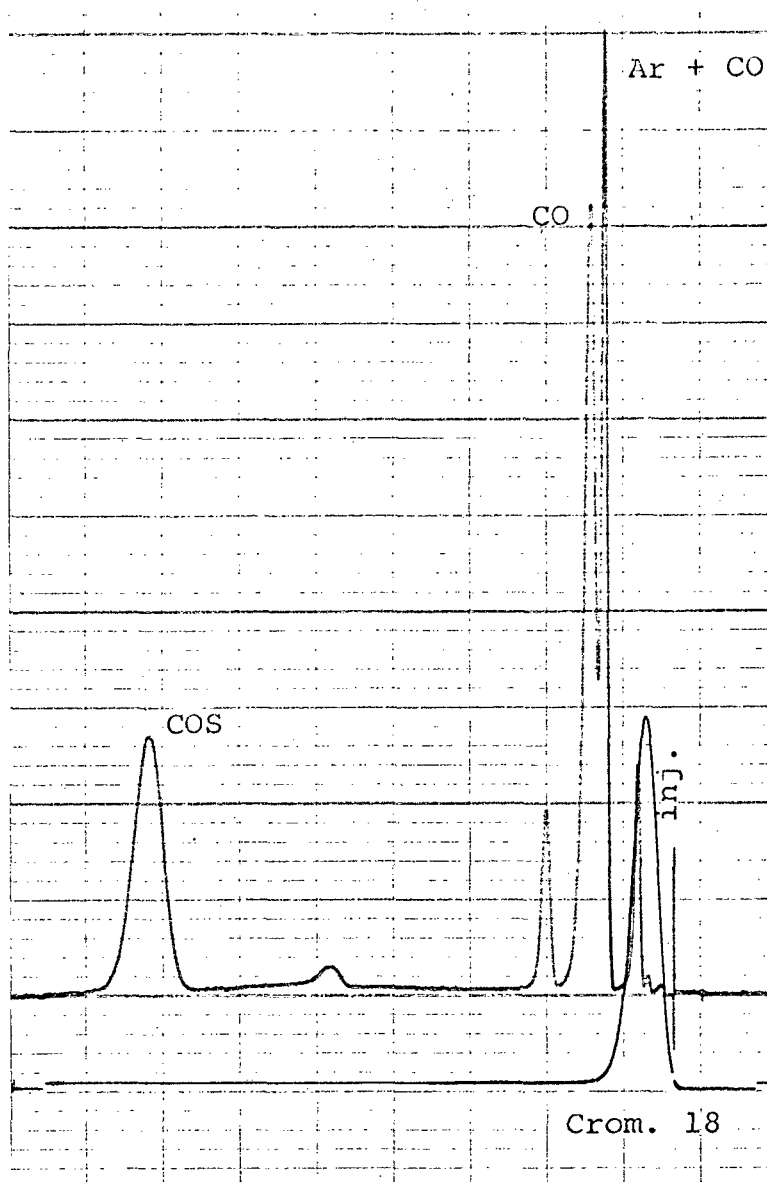
Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 900°C em leito de cristal de rocha.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Temperatura das colunas: 70°C

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Tempo médio de permanência do gas no forno: 26 segundos



F I G U R A 6

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 900°C em leito de cristal de rocha.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Temperatura das colunas: 70°C

Colunas: Porapak Q - 2,60 m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

xido de carbono, havendo completa ausência da reação CO_2 .

Dos resultados obtidos pode-se chegar a um valor aproximado para a energia de ativação da reação utilizando-se a forma integrada da equação de Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

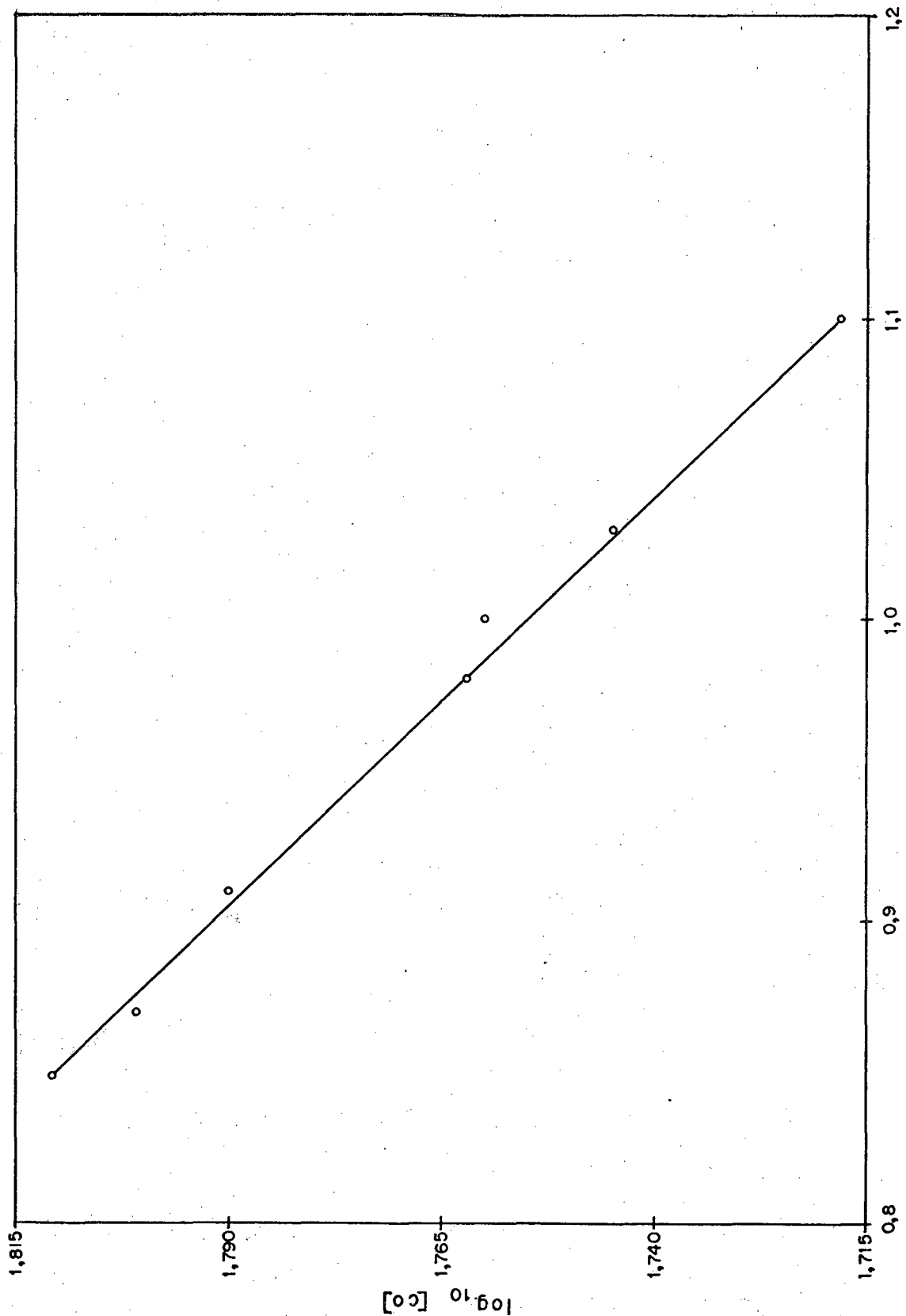
Para tanto o $\log_{10} k$, expresso como \log_{10} da concentração do monóxido de carbono, foi colocado em gráfico contra $1/T$ obtendo-se a reta que aparece na Figura 7. A energia de ativação aparente pode ser calculada a partir do coeficiente angular da reta, chegando-se ao valor de 1 660 cal/mol. Este valor bastante baixo parece indicar que o cristal de rocha utilizado como leito de pirólise exerce efeito catalítico pronunciado sobre a reação.

Numa segunda série de ensaios examinou-se a decomposição do oxi-sulfeto de carbono a 900°C variando-se a vazão através do leito de pirólise e, conseqüentemente, o tempo de permanência do gas no forno a 900°C . Os resultados são apresentados no Quadro V, onde t representa o tempo médio de permanência de uma molécula de gas no forno a 900°C .

Q U A D R O V

Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono em leito de cristal de rocha. Composição do gas em função do tempo médio de permanência no forno a 900°C

t (s)	COS (%)	CO (%)
26	38,8	61,2
35	36,5	63,5
43	33,9	66,1
53	31,2	68,8
83	24,4	75,6



$\frac{1}{T} \times 10^3$

F I G U R A 7

Decomposição do COs em leito de cristal de rocha: Gráfico do $\log_{10} CO$ contra $1/T$

Os resultados parecem indicar uma cinética de 1ª ordem pois um gráfico de \log_{10} da concentração do oxí-sulfeto de carbono contra o tempo produz uma reta como se mostra na Figura 8.

4.1.2.

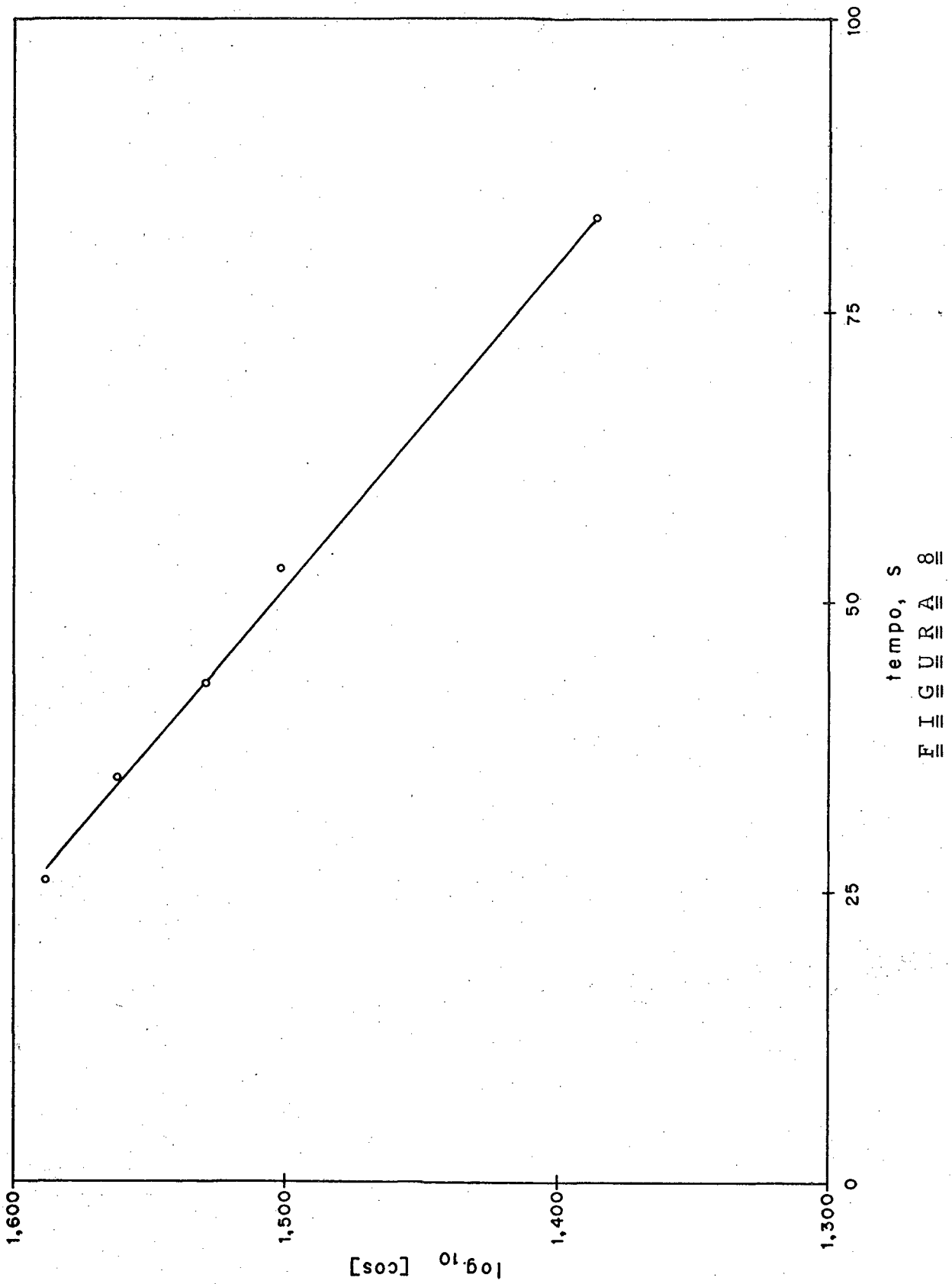
- Em leito de xisto calcinado

A heterogeneidade do material utilizado para o leito de pirólise torna difícil a tarefa de interpretar os resultados apresentados no Quadro VI

Não houve ocorrência de CS_2 no gás resultante da pirólise, embora o CO_2 estivesse presente em todos os ensaios. Isto parece sugerir que o oxí-sulfeto de carbono se decompõe apenas em monóxido de carbono e enxofre. Componentes do xisto calcinado, p. ex.: o Fe_2O_3 , seriam reduzidos pelo CO originando o CO_2 detectado. Estudos de Costa Neto e colaboradores (21) revelam que substâncias gasosas redutoras, prin

Q U A D R O VIDecomposição térmica do oxí-sulfeto de carbono em leito de xisto calcinado.

TEMPERATURA (°C)	COS (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
100	100,0	-	-
200	87,0	13,0	-
300	71,4	28,6	-
400	26,9	67,6	5,4
500	-	94,1	5,8
600	-	90,2	9,7
700	-	100,0	-
800	-	100,0	-



Decomposição do COS em leito de cristal de rocha: Gráfico de log₁₀ COS contra o tempo

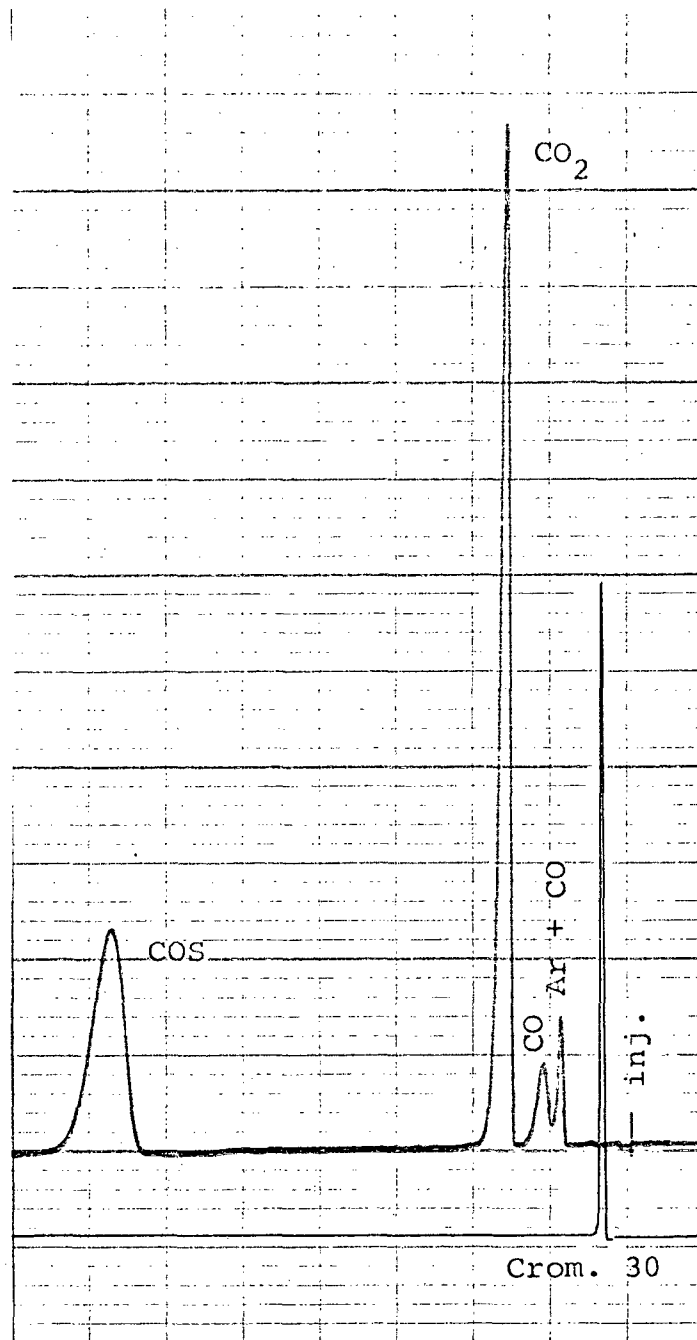
principalmente hidrogênio e monóxido de carbono, reduzem o Fe^{+3} do xisto calcinado a Fe^{+2} . O mesmo ocorreria com o monóxido de carbono resultante da decomposição do oxi-sulfeto de carbono. Neste caso, o CO_2 não se formaria diretamente da decomposição do COS mas resultaria da reação de redução do Fe_2O_3 pelo CO. Eventualmente, quando todo o Fe_2O_3 fosse reduzido, haveria de se notar a presença do CO entre os gases da reação. Foi o que ocorreu com os últimos cromatogramas de 2 séries de pirólises como se observa nas Figuras 9 e 10. Nas Figuras 11 e 12 são apresentados mais 2 cromatogramas desta série de ensaios.

Além disto, pequena corrente de H_2S introduzida após as pirólises, ficou retida pelo xisto calcinado, provavelmente em virtude da formação de FeS.

Contudo, julgamos necessário determinar a composição do xisto calcinado após ter sido utilizado como leito de pirólise, para colher indícios mais positivos a favor desta hipótese.

4.1.3. - Em leito de lã de quartzo platinada

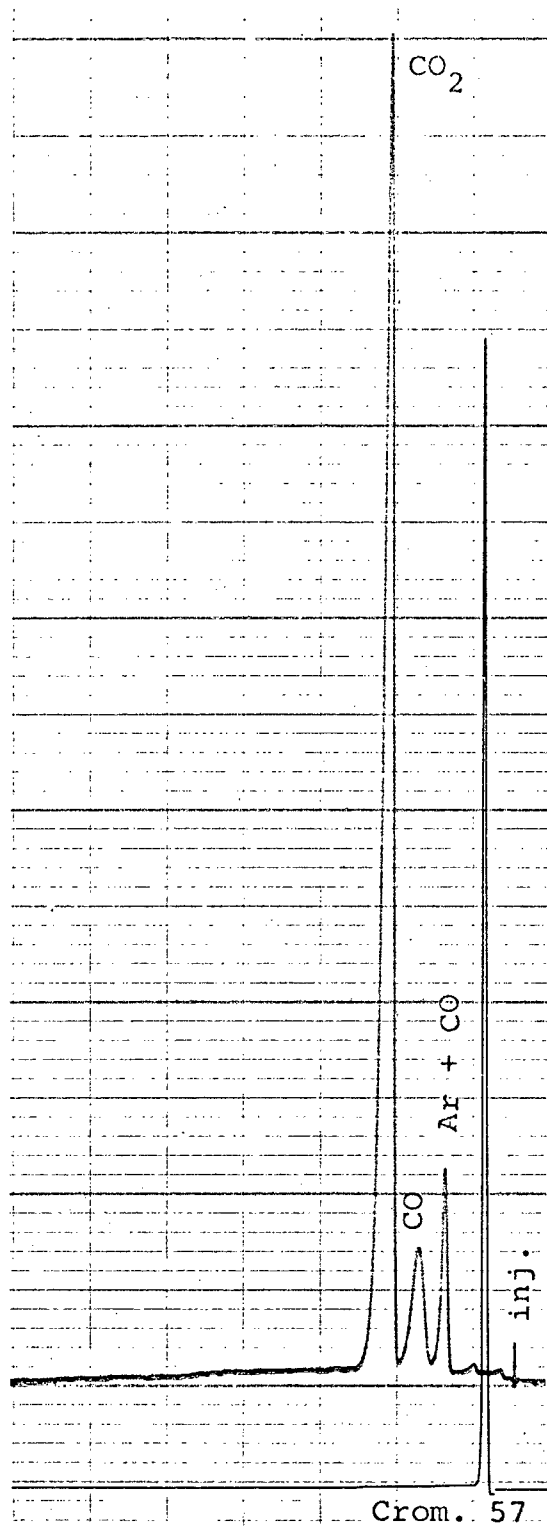
Na primeira série de ensaios foi estudada a decomposição do oxi-sulfeto de carbono no intervalo de temperatura compreendido entre $100^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$, mantendo-se constante a vazão através do leito de pirólise. As Figuras 13, 14 e 15 são cromatogramas relativos a esta série de ensaios. A decomposição do COS tem início entre $400^{\circ}C$ e $500^{\circ}C$ ocorrendo somente a reação CO. O Quadro VII apresenta os resultados obtidos.



F I G U R A 9

Ocorrência de CO no gas da pirólise do COS em leito de xisto calcinado.

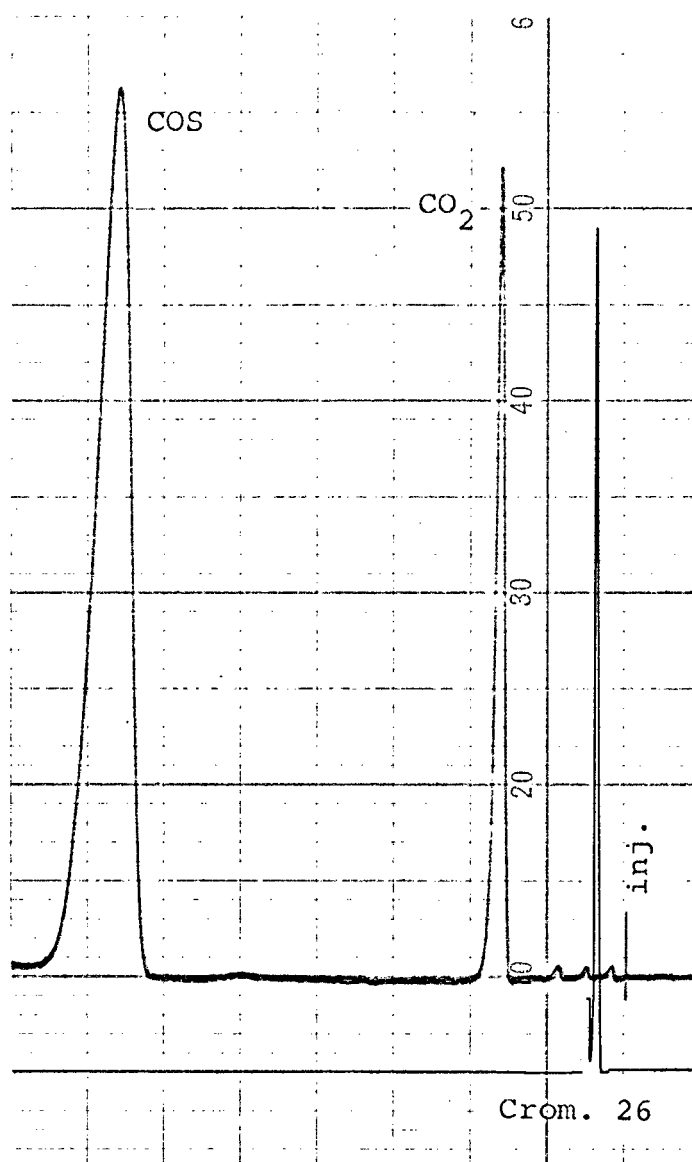
Cromatograma obtido com coluna de Porapak Q - 2,60m - em pa-
ralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m
Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig
Temperatura do forno: 400°C
Temperatura das colunas: 70°C



F I G U R A 10

Ocorrência de CO no gas da pirólise
do COS em leito de xisto calcinado.

Cromatograma obtido com coluna de Porapak Q - 2,60m - em pa
ralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m
Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig
Temperatura do forno: 600°C



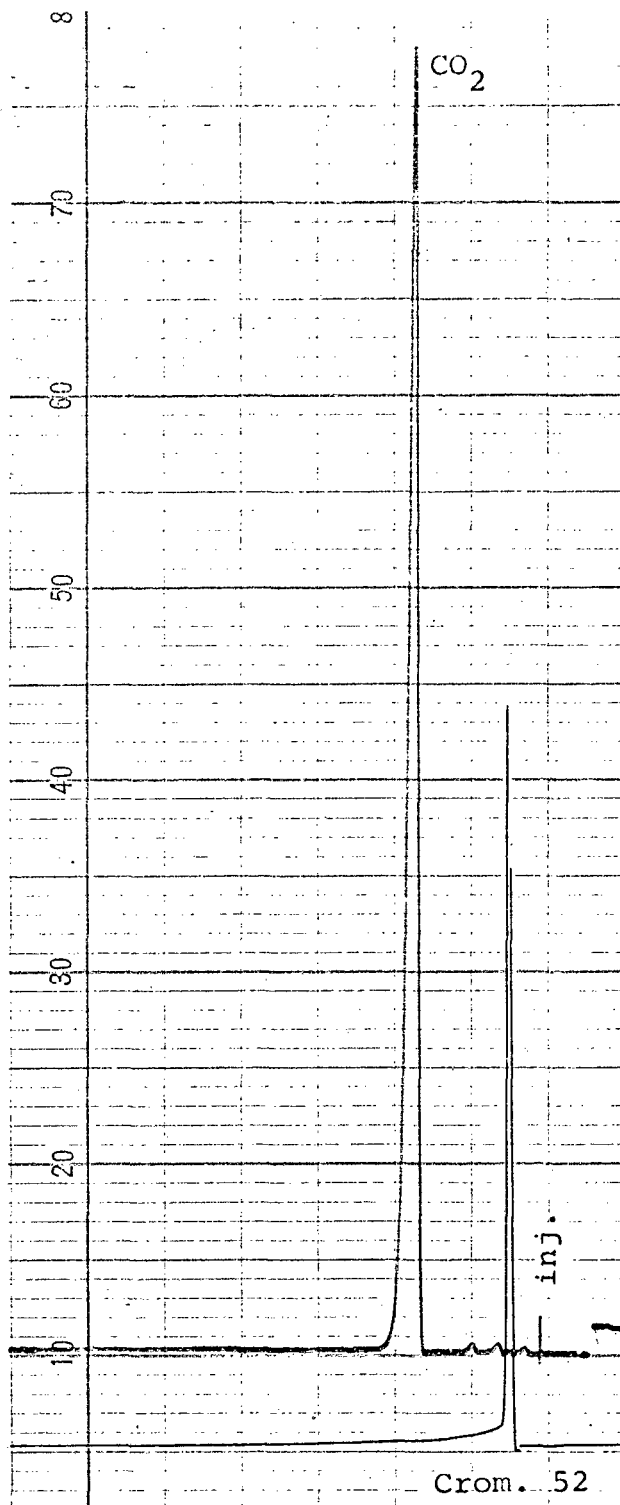
F I G U R A 11

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 300°C em leito de xisto calcinado.

Pressão do gas carreador (hêlio): 10 psig

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Temperatura das colunas: 70°C



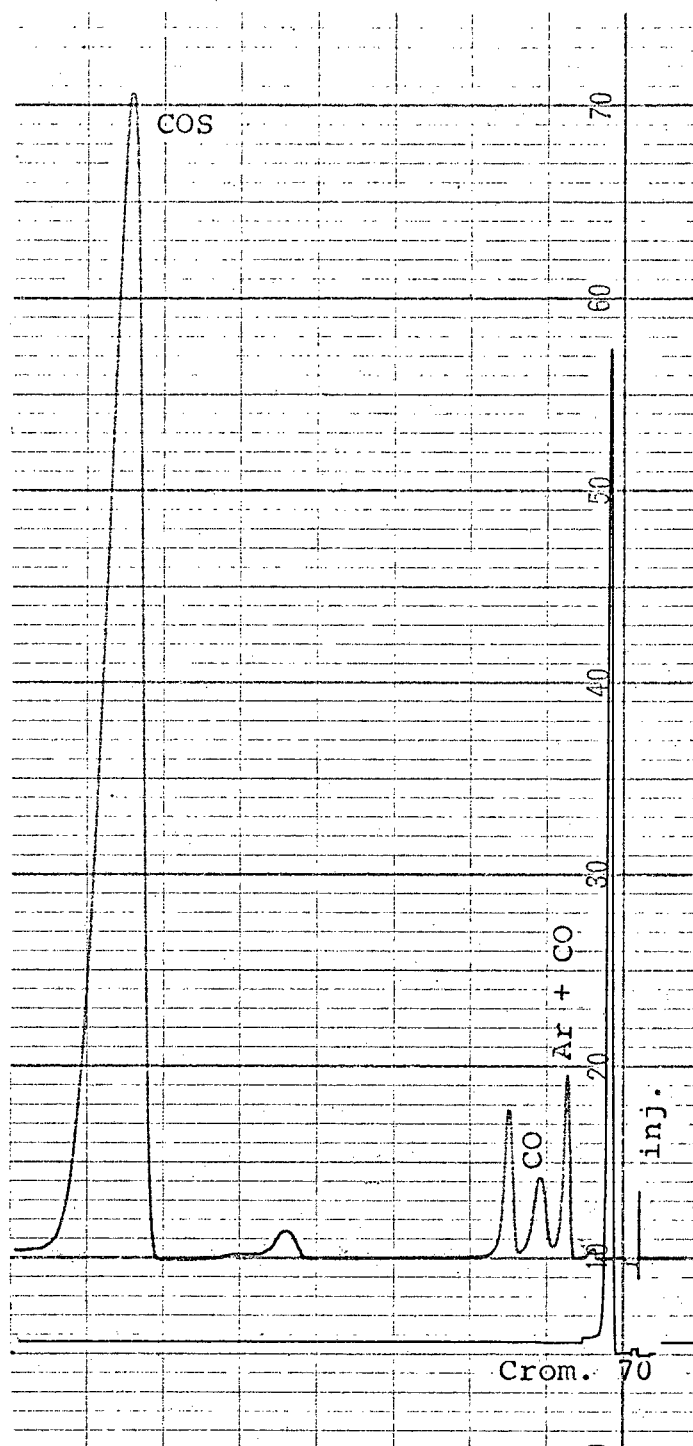
F I G U R A 12.

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 800°C em leito de xisto calcinado.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Colunas: Porapak Q - 2,60 m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Temperatura das colunas: 70°C



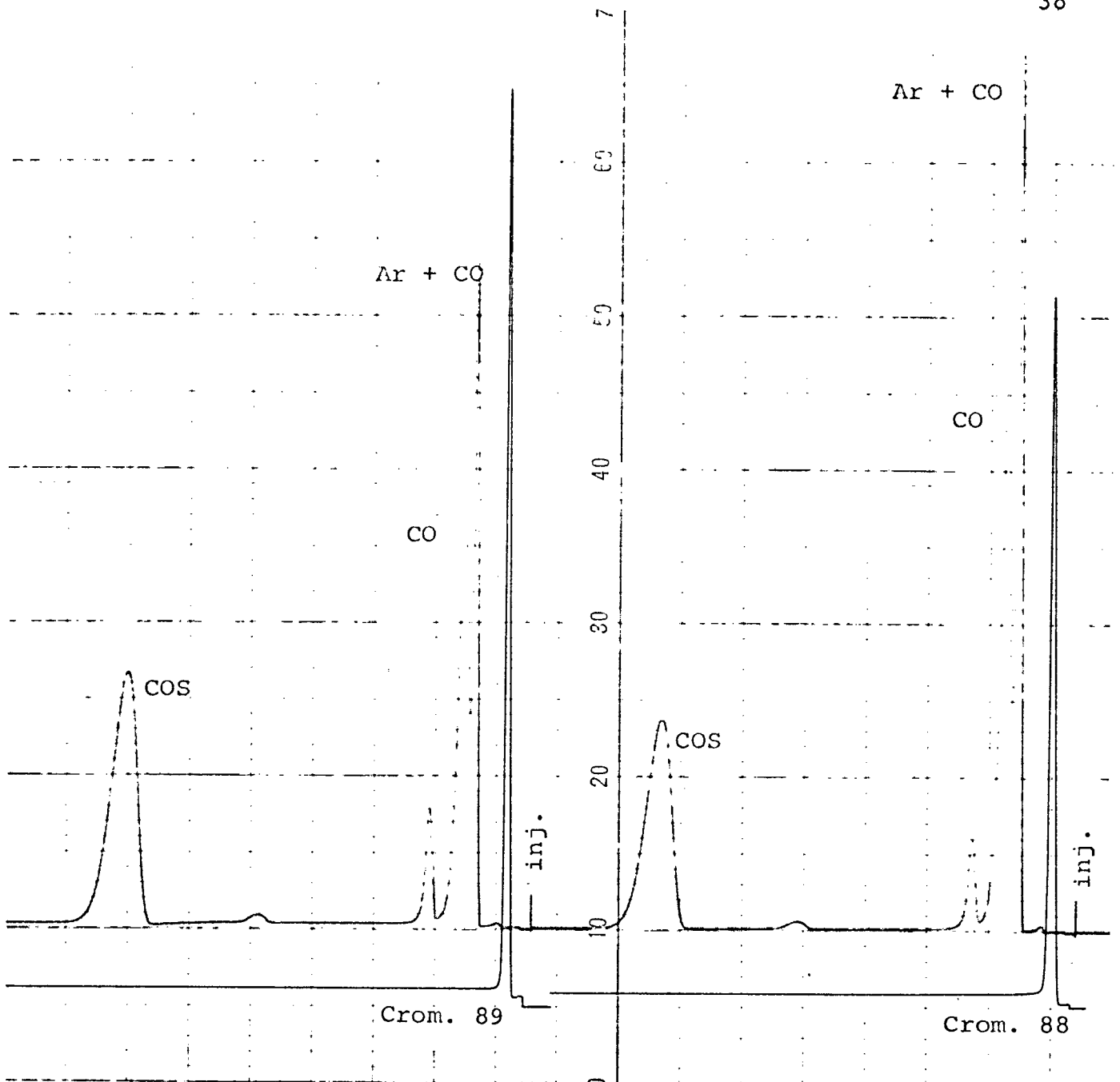
F I G U R A 13

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 500°C em leito de lã de quartzo platinada.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Temperatura das colunas: 70°C



F I G U R A 14

Pirólise do COS a $1\ 000^{\circ}\text{C}$
em leito de lã de quartzo
platinada

F I G U R A 15

Pirólise do COS a 900°C
em leito de lã de quartzo
platinada

Cromatogramas obtidos com coluna de Porapak Q - 2,60m - em para-
lelo com Peneiras Moleculares - 0,70m
Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig
Temperatura das colunas: 70°C

Q U A D R O V I I

Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono em leito de lã de quartzo platinada. Composição do gas nas temperaturas em que se efetuaram as pirólises.

TEMPERATURA (°C)	COS (%)	CO (%)
100	100,0	-
200	100,0	-
300	100,0	-
400	100,0	-
500	94,7	5,3
600	81,1	18,9
700	69,3	30,7
800	50,7	49,3
900	40,0	60,0
1 000	51,9	48,1

A representação gráfica de \log_{10} como função de $1/T$ não permite uma conclusão segura a respeito da energia de ativação da reação. Provavelmente a dificuldade é causada pela ocorrência simultânea de suas reações: uma homogênea, em fase gasosa, e a outra, heterogênea, sobre a superfície do quartzo platinado (22). Problema semelhante tem-se na decomposição do ozônio com a ocorrência de uma reação heterogênea de 1ª ordem paralelamente a uma decomposição homogênea de 2ª ordem (23).

Na segunda série de ensaios com quartzo platinado, estudou-se a decomposição do oxi-sulfeto de carbono a 900°C variando-se a vazão através do leito de pirólise. Os resultados obtidos aparecem no Quadro VIII, onde t representa o tempo médio de permanência do gas no forno de pirólise.

Q U A D R O VIII

Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono em leito de lã de quartzo platinada. Composição do gas em função do tempo médio de permanência no forno a 900°C

t (s)	COS (%)	CO (%)
37	43,5	56,5
50	42,7	57,3
62	39,6	60,4
79	40,5	59,5
100	40,9	59,1
152	40,0	60,0

Para períodos de permanência no forno superiores a 1 minuto, a composição do gas mostrou variações muito pequenas, indício de que o sistema alcançara um estado de equilíbrio.

Admitindo que a reação seja independente da superfície e que se processe homogêneamente podemos calcular a sua constante de equilíbrio como segue.

Para a reação $2 \text{COS} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{S}_2$ supondo que no momento em que o sistema atingiu o estado de equilíbrio tenham se decomposto x molés de COS, podemos escrever:

$$[\text{COS}] = \frac{1-x}{V} \quad [\text{CO}] = \frac{x}{V} \quad [\text{S}_2] = \frac{x}{2V}$$

onde V representa o volume do sistema.

As pressões parciais dos componentes do sistema serão:

$$p_{\text{CO}} = \frac{x}{V} RT$$

$$p_{\text{COS}} = \frac{1-x}{V} RT$$

$$p_{\text{S}_2} = \frac{x}{2V} RT$$

Para a constante de equilíbrio teremos:

$$K_p = \frac{x^3}{(1-x)^2} \cdot \frac{RT}{2V}$$

ou em função da pressão total P:

$$K_p = \frac{x^3 \cdot P}{(2+x)(1-x)^2}$$

Desta forma a constante de equilíbrio para a reação $2 \text{COS} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{S}_2$, a 900°C pode ser calculada:

$$K_p = \frac{(0,60)^3 \cdot P}{(2 + 0,60)(1 - 0,60)^2} = 0,52 P$$

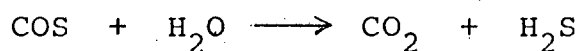
Para as pressões de 1,2 atmosferas que foram empregadas nos ensaios, teremos:

$$K_p = 0,52 \cdot 1,2 = 0,62$$

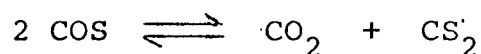
4.1.4.

- Em leito de sílica gel

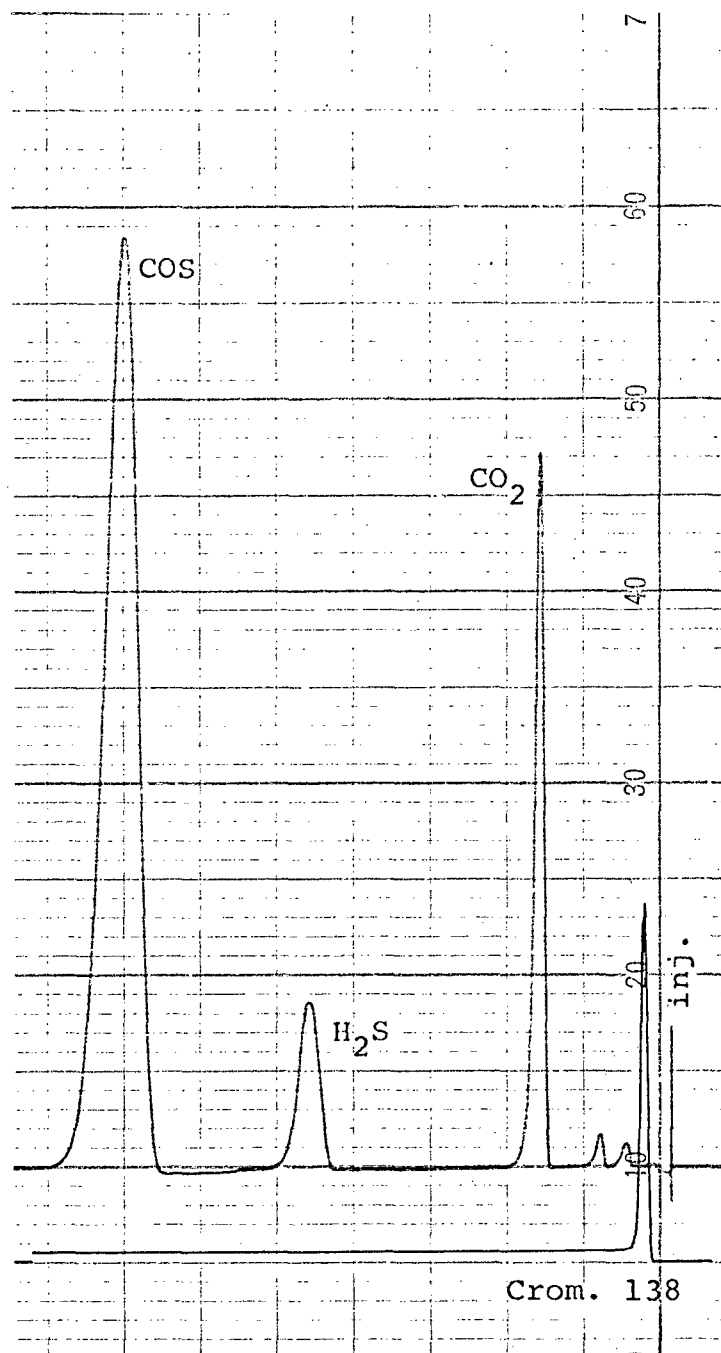
Os cromatogramas mostram formação de H_2S , (Figura 16) em virtude da hidrólise do COS pela água retida na sílica:



Paralelamente à reação de hidrólise ocorre também a reação de formação do CO_2 :



No Quadro IX que resume os resultados obtidos são apresentados também os percentuais de CS_2 que seriam determinados, embora este gas fique retido pelo leito de pirólise. Eles foram calculados com base nos volumes de H_2S e de CO_2 produzidos e considerando que se formam quantidades equimoleculares de CO_2 e de CS_2 na reação CO_2 .



F I G U R A 16

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 300° C em leito de sílica gel.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Temperatura das colunas: 70° C

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Q U A D R O I X

Decomposição térmica do oxi-sulfeto de carbono em leito de sílica gel. Composição do gas nas temperaturas em que foram efetuadas as pirólises.

TEMPERATURA (°C)	COS (%)	CO ₂ (%)	CS ₂ (%)	H ₂ S (%)	CO (%)
200	88,4	5,7	0,7	5,0	-
300	62,2	18,8	8,6	10,2	-
400	70,5	14,7	13,2	1,5	-
500	37,6	28,6	23,5	5,1	4,9
600	20,3	35,7	35,7	-	8,3
700	13,1	37,5	36,9	0,6	11,7
800	14,4	36,1	36,1	-	13,4

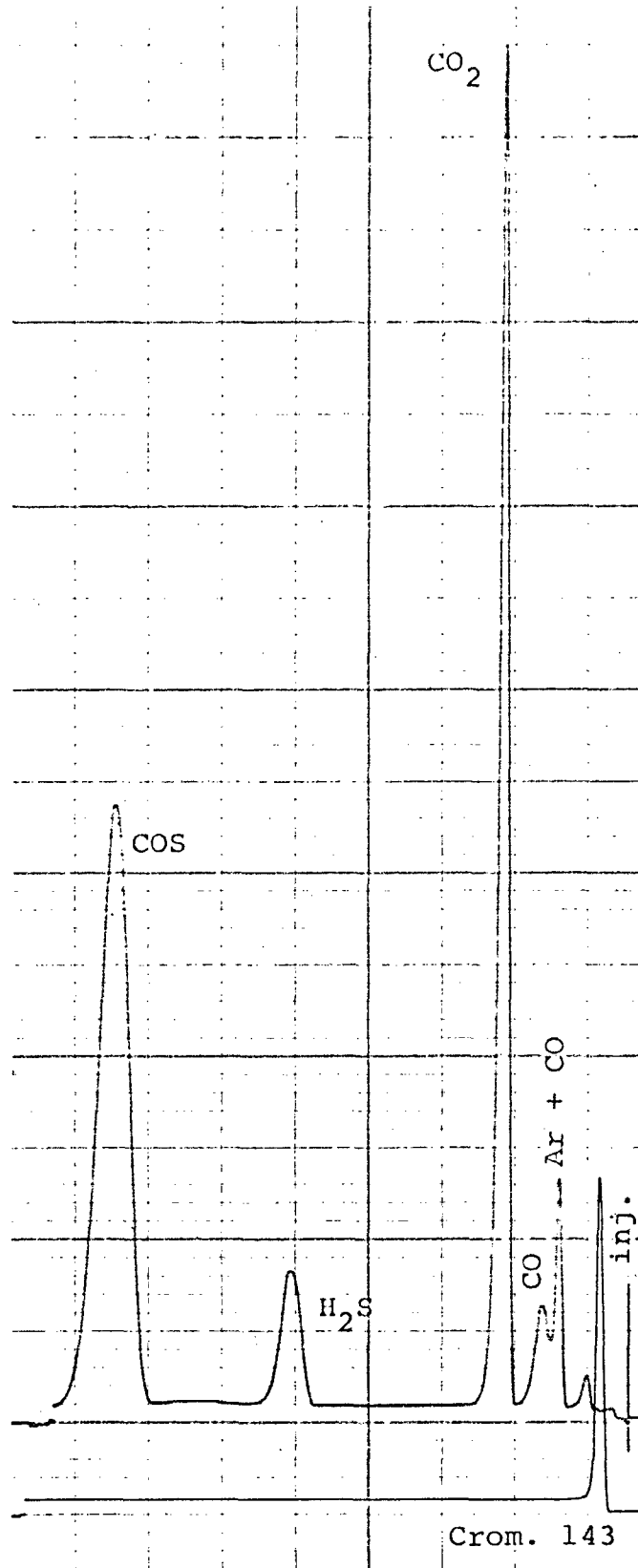
Até 500°C somente ocorrem as 2 reações. A partir desta temperatura tem início a reação de formação do CO como se mostra na Figura 17 e, com a eliminação das últimas porções de água da sílica, deixa de se processar a reação de hidrólise.

4.1.5.

- Em leito de alumina

A análise cromatográfica do gas da reação revela a ocorrência de duas reações de decomposição do COS. Até 500°C a reação de formação do CO é a única a se processar, havendo decomposição total do COS em CO₂ entre 300 e 500°C (Figura 18). Entre 500 e 600°C as 2 reações passam a ocorrer paralelamente (Figura 19).

O Quadro X apresenta os resultados obtidos através da análise cromatográfica do gas da reação.



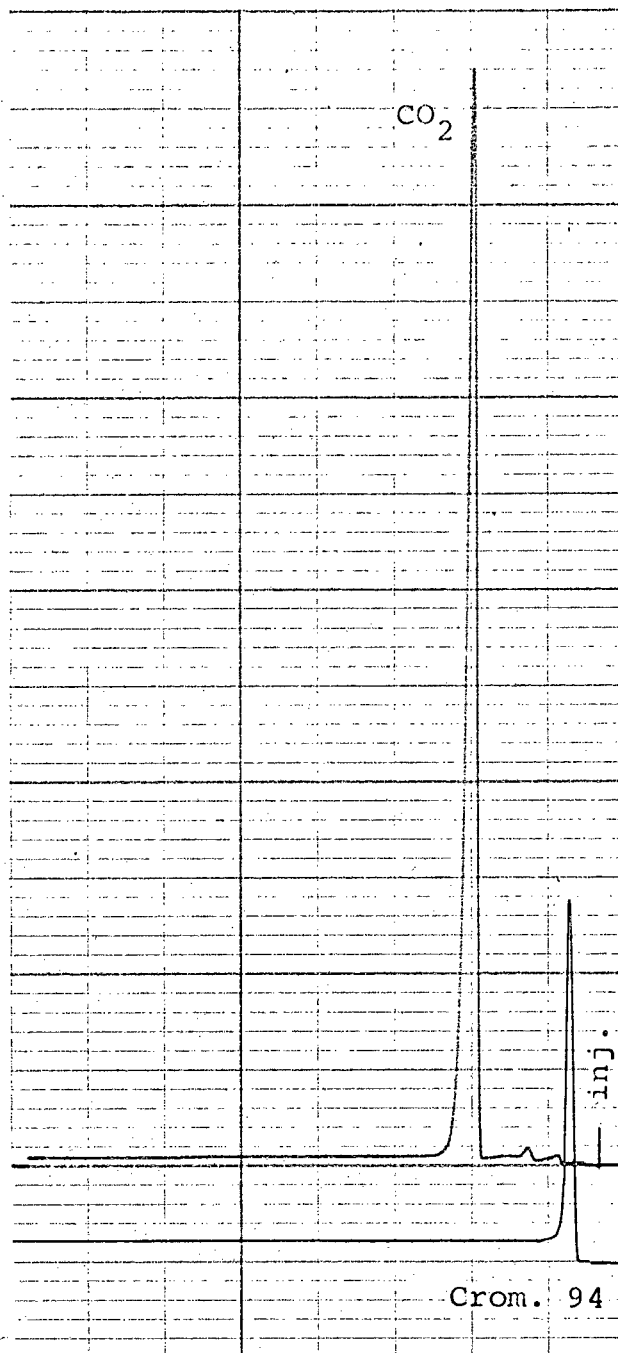
F I G U R A 17

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 500°C em leito de sílica gel.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Temperatura das colunas: 70°C

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m



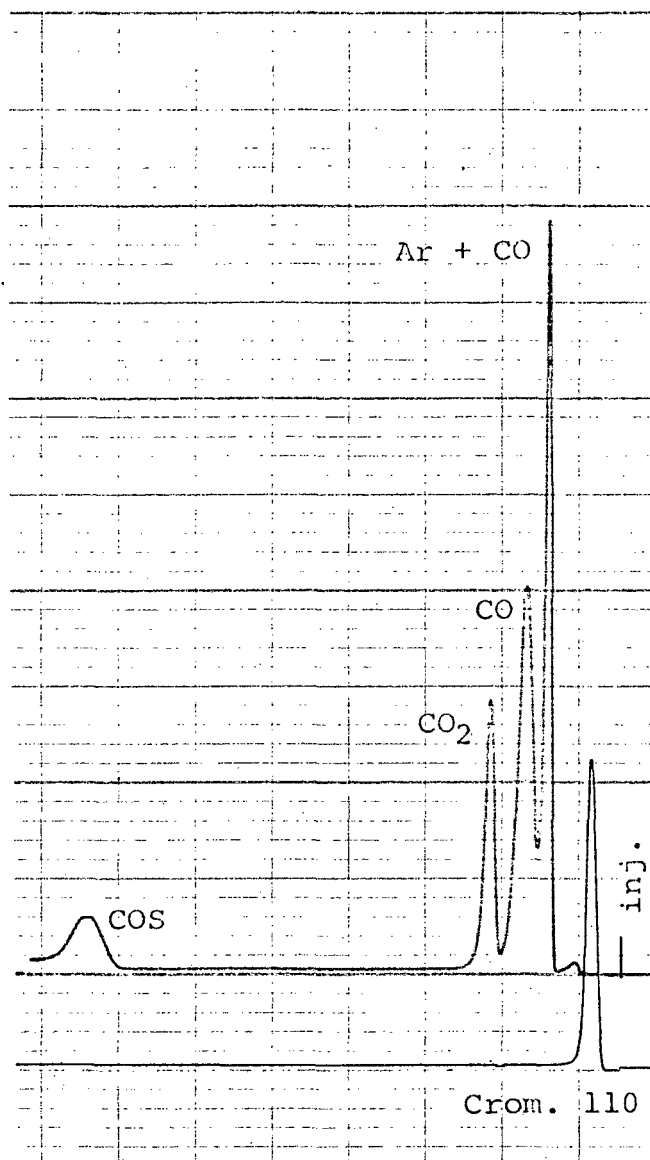
F I G U R A 18

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 300°C em leito de alumina.

Pressão do gas carreador (hêlio): 10 psig

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Temperatura das colunas: 70°C



F I G U R A 1 9

Cromatograma dos gases formados por pirólise do COS a 700°C em leito de alumina.

Pressão do gas carreador (hélio): 10 psig

Colunas: Porapak Q - 2,60m - em paralelo com Peneiras Moleculares - 0,70m

Temperatura das colunas: 70°C

Q U A D R O X

Decomposição do COS em leito de alumina.
Composição do gas nas diversas temperatu
ras em que foram efetuadas as pirólises

TEMPERATURA (°C)	COS (%)	CO ₂ (%)	CS ₂ (%)	CO (%)
100	100,0	-	-	-
200	63,9	18,0	18,0	-
300	-	50,0	50,0	-
400	-	50,0	50,0	-
500	-	50,0	50,0	-
600	4,8	38,7	38,7	17,6
700	11,9	22,7	22,7	42,6
800	6,5	26,3	26,3	40,8
900	15,9	25,2	25,2	33,6

Do mesmo modo que a sílica, a alumina tam-
bém retem o CS₂, tendo sido os percentuais apresentados no Qua-
dro X calculados a partir dos volumes de CO₂ formados.

- 4.2. - Reação do íon tiocianato com o ácido sulfúrico diluído (1 : 1)
- 4.2.1. - Produtos voláteis da reação

A utilização da cromatografia com fase gasosa e da espectrometria de absorção no infravermelho permitiu caracterizar de forma inequívoca os produtos gasosos da reação. Os cromatogramas obtidos indicam a formação de 4 gases quando se emprega ácido sulfúrico diluído (1 : 1). Estes gases na ordem de eluição de uma coluna cromatográfica de Porapak Q são os seguintes: CO_2 - CS_2 - COS e HCN (Figura 20a).

Quando se utiliza ácido sulfúrico concentrado, além dos 4 gases mencionados, forma-se também SO_2 (Figura 20b).

Nas condições apontadas acima os tempos de retenção dos gases eluídos foram os seguintes:

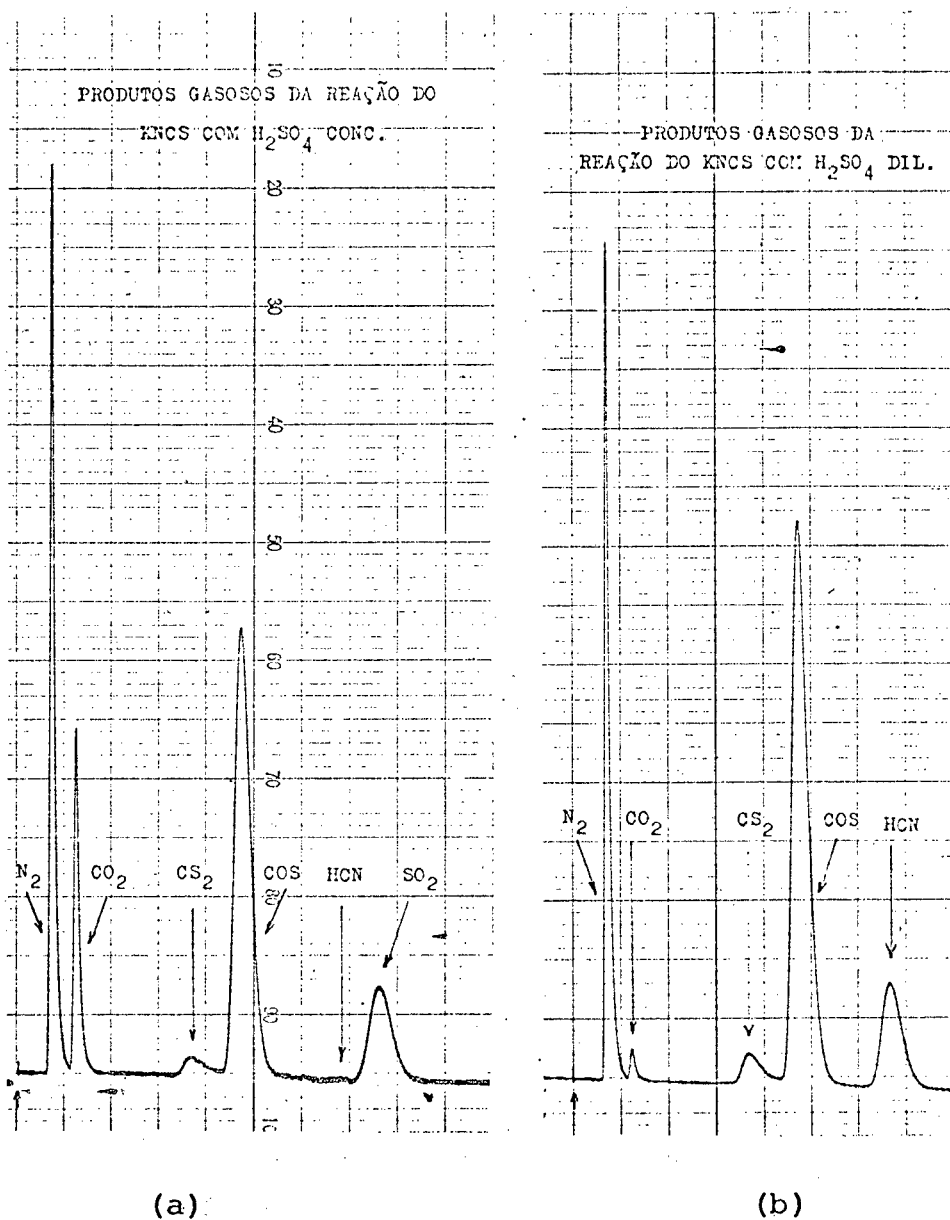
CO_2	-	1 min 27s
CS_2	-	4 min 4s
COS	-	5 min 27s
HCN	-	8 min 46s
SO_2	-	10 min 15s

Resultados idênticos foram conseguidos com uma coluna de polipropileno glicol.

A Figura 21 é o espectro de absorção no infravermelho da mistura dos gases produzidos na reação entre o tiocianato de potássio e o ácido sulfúrico diluído (1 : 1).

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os espectros de absorção no infravermelho de cada gás eluído, tendo-se, na ordem de apresentação, CS_2 , COS e HCN .

Nos Quadros XI e XII apresentam-se as composições do gás da reação em função do tempo. Os resultados fo-



F I G U R A 20

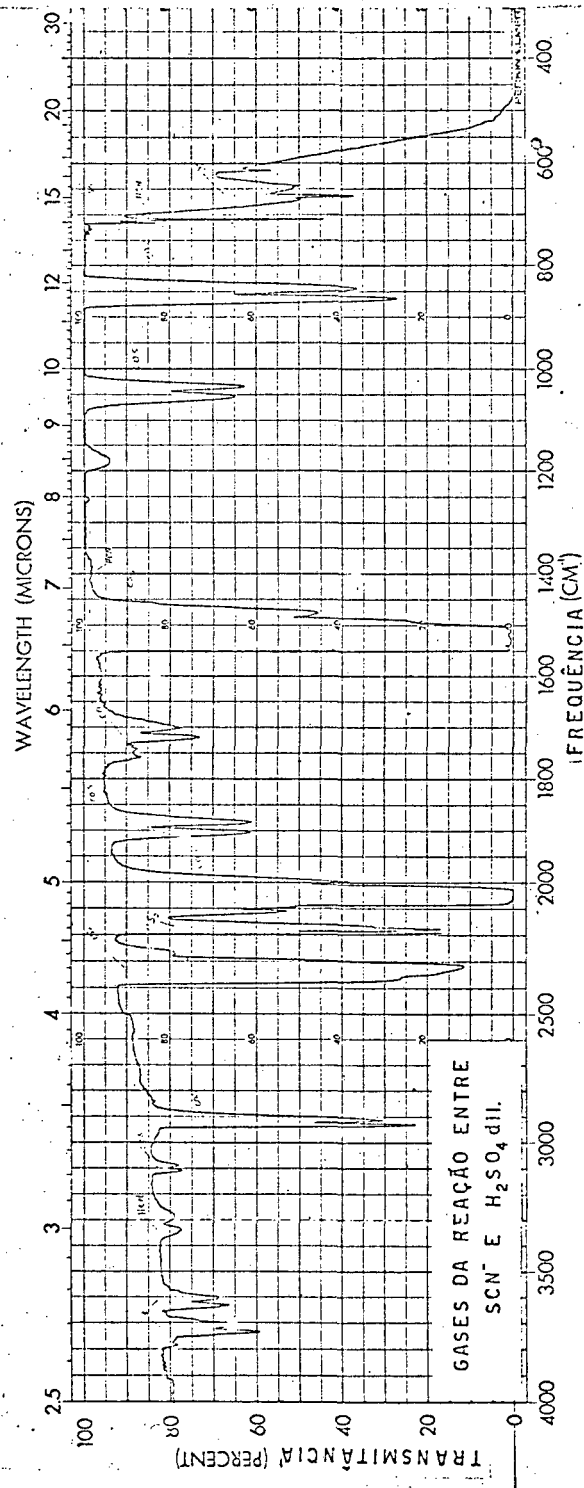
Cromatogramas dos gases formados nas reações do KCN com ácido sulfúrico concentrado (a) e com ácido sulfúrico diluído (1 : 1) (b).

Pressão do gas carreador (hélio): 15 psig

Coluna: Porapak Q - 2,60 m - 0,65 cm de diâmetro interno

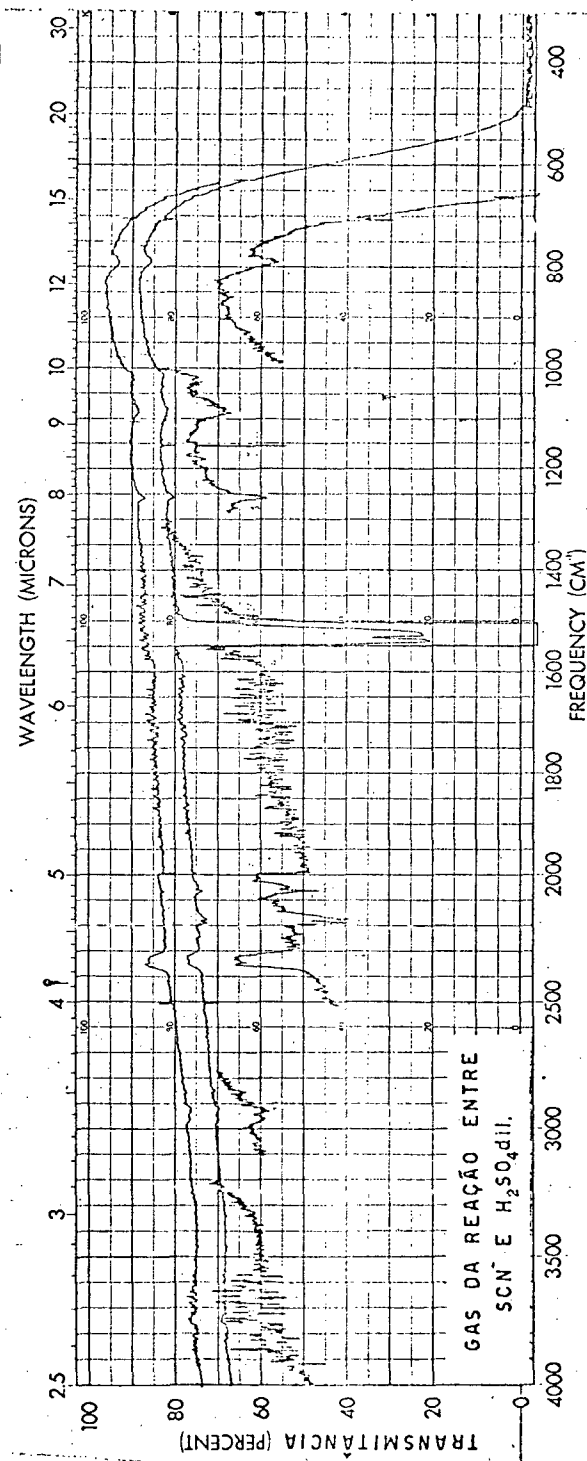
Temperatura da coluna: 70°C

Detetor: condutividade térmica



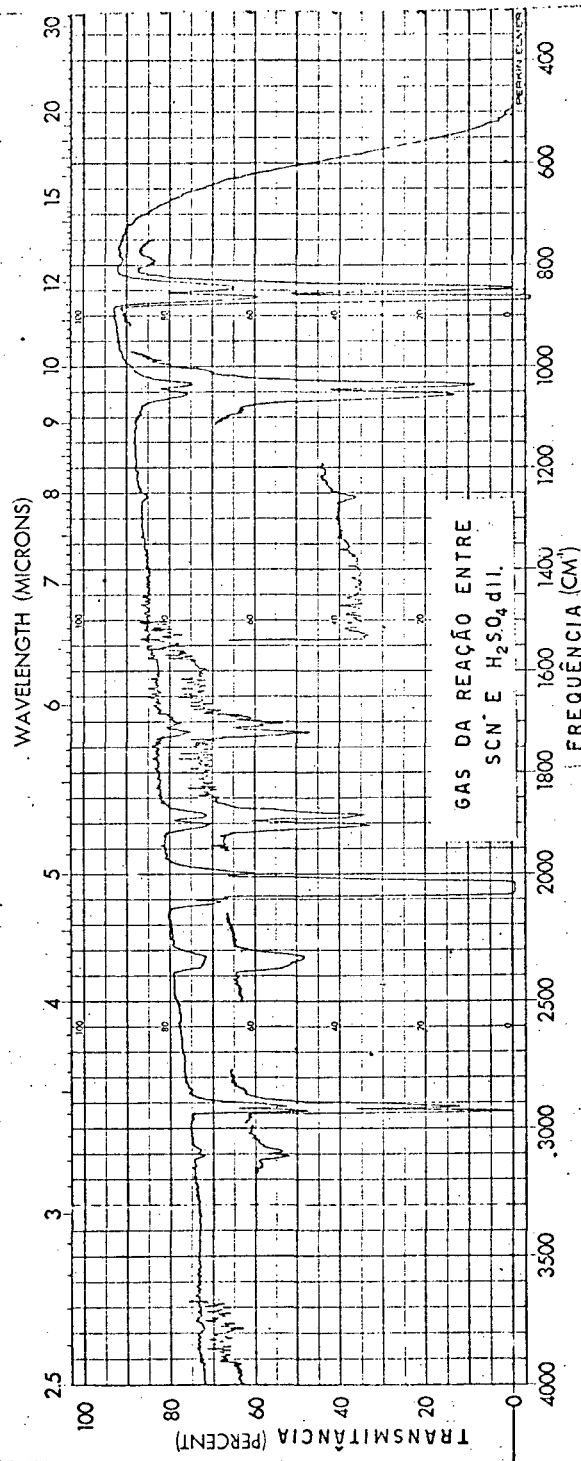
F I G U R A 21

Espectro de absorção no infravermelho da mistura gasosa produzida na reação entre KCN e ácido sulfúrico diluído (1 : 1).



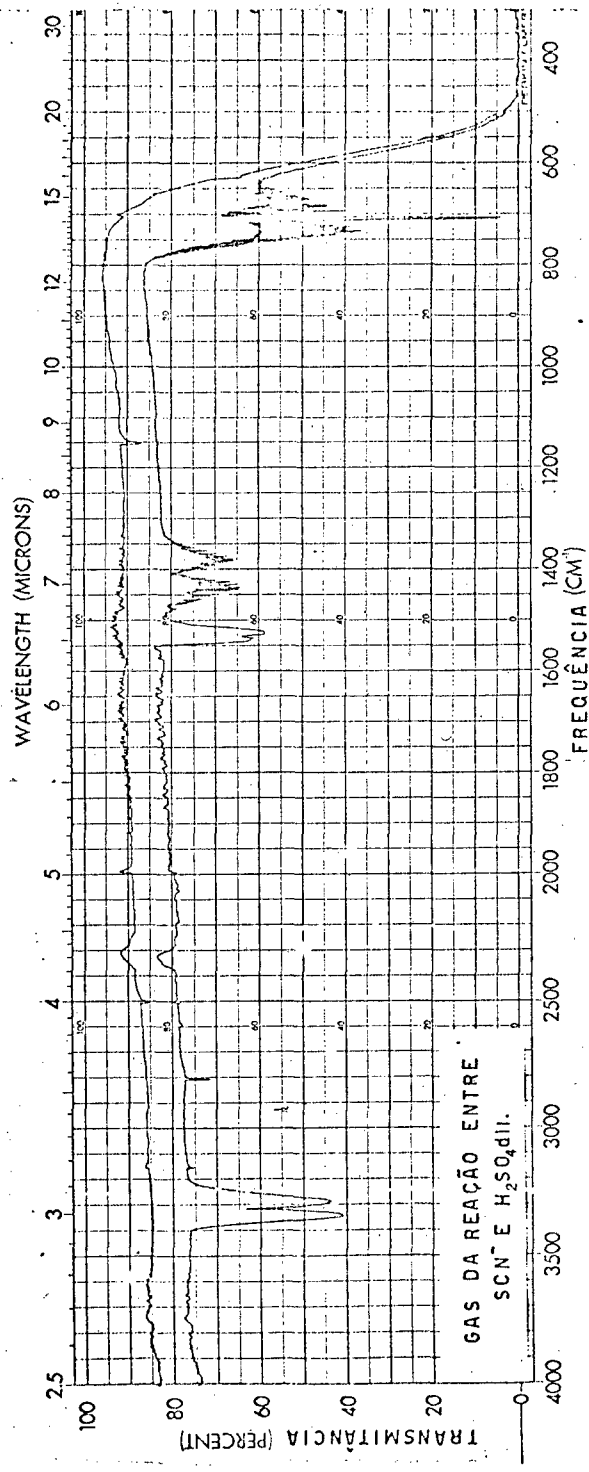
F I G U R A 22

Espectro de absorção no infravermelho do 2º gas eluído: CS₂



F I G U R A 23

Espectro de absorção no infravermelho do 3º gas eluído: COS



F I G U R A 24

Espectro de absorção no infravermelho do 4º gas eluído: HCN

Foram obtidos pela análise cromatográfica de amostras do gas colhidas nos tempos indicados.

Q U A D R O X I

Composição do gas da reação entre KCNS e H₂SO₄ dil.
em função do tempo

TEMPO (s)	CO ₂ (%)	CS ₂ (%)	COS (%)	HCN (%)
180	1,6	4,9	56,9	36,6
839	1,2	5,3	74,1	19,4
1 521	1,0	15,8	64,5	18,5
2 148	1,8	12,9	74,0	11,1

Q U A D R O X I I

Composição do gas da reação entre KCNS e H₂SO₄ conc.
em função do tempo

TEMPO (s)	CO ₂ (%)	CS ₂ (%)	COS (%)	HCN (%)	SO ₂ (%)
180	7,5	5,5	74,6	0,7	8,2
828	11,3	2,5	67,5	0,6	18,0
1 548	12,2	5,9	65,0	-	16,8
2 340	14,0	3,8	62,6	-	19,2

Os cromatogramas foram conseguidos nas seguintes condições:

Pressão do gas carreador (hélio): 15 psig

Coluna: Porapak Q

Temperatura da coluna: 70°C

4.2.2.

- Produtos fixos da reação

Em solução permanecem as espécies iônicas NH_4^+ , K^+ , $\text{SO}_4^{=}$ e, precipitado, o ácido isopertiociânico, resíduo amarelo, cristalino.

DISTRIBUIÇÃO DO N NOS PRODUTOS DA REAÇÃO

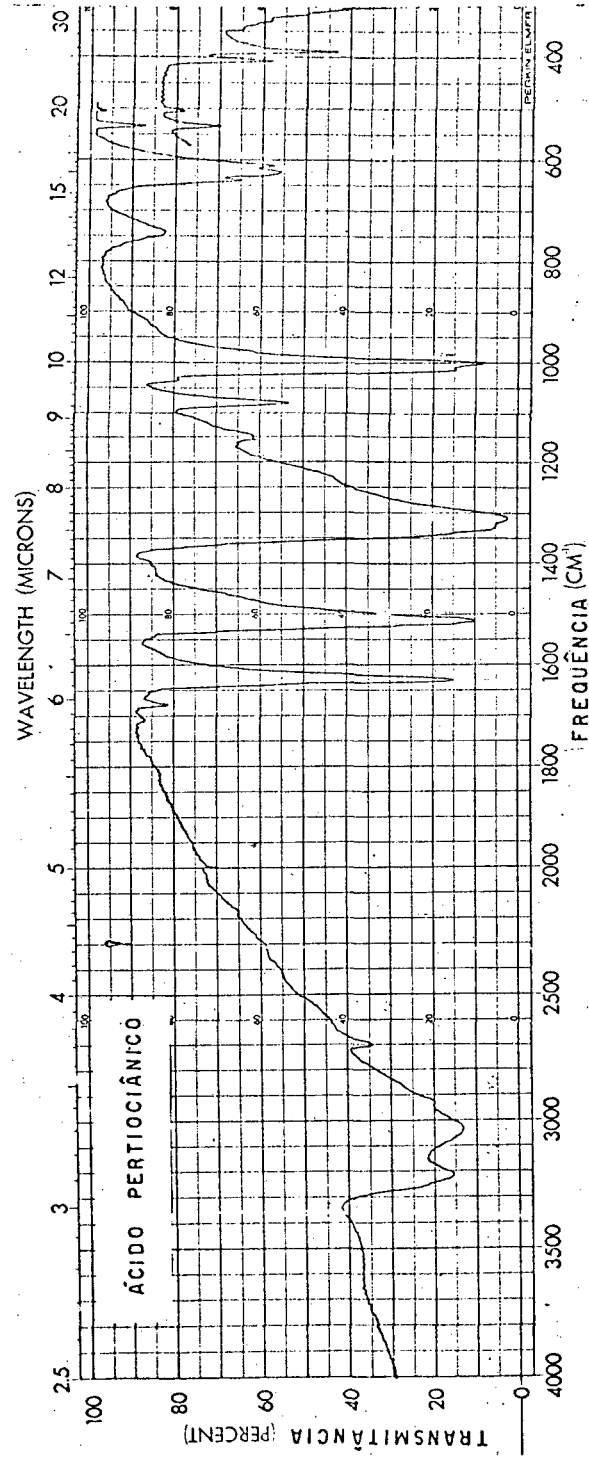
Procurou-se conhecer a distribuição do nitrogênio do KCNS nos produtos da reação. Com este objetivo o resíduo amarelo foi separado, seco e pesado, verificando-se que ele representa 7,2% da massa do KCNS empregado. Sua composição percentual foi determinada, aproximando-se bastante da composição do ácido isopertiociânico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$).

Q U A D R O X I I I IComposição do ácido isopertiociânico

	Calculada (%)	Encontrada (%)
C	16,2	16,7
N	18,6	20,6
H	1,3	1,6
S	64,0	63,2

O espectro de absorção do resíduo no infravermelho (Figura 25) identifica-se com o espectro atribuído ao ácido isopertiociânico (24).

No KCNS há 14,4% de nitrogênio. Admitindo que o teor real de nitrogênio no resíduo seja 18,6%, che-



F I G U R A 25

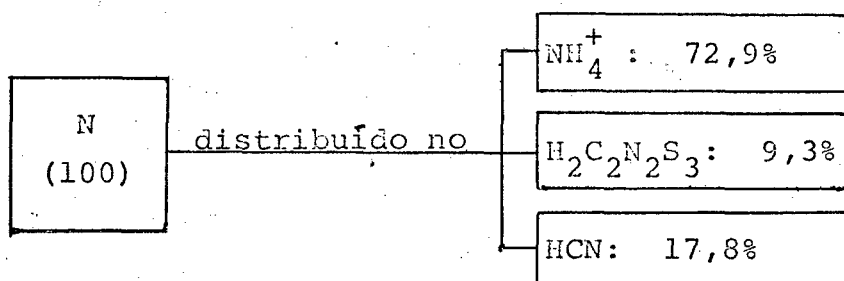
Espectro de absorção no infravermelho do ácido isopertioicânico

ga-se à conclusão de que 9,3% do nitrogênio do KCNS transformam-se em ácido isopertiociânico.

Por outro lado, as análises revelam que a massa de amônia produzida na reação corresponde a 12,8% da massa do KCNS utilizado, o que significa que 72,9% do nitrogênio total do KCNS convertem-se em NH_4^+ . Desta forma, aproximadamente 17,8% do nitrogênio total do KCNS são transformados em HCN.

Q U A D R O X I V

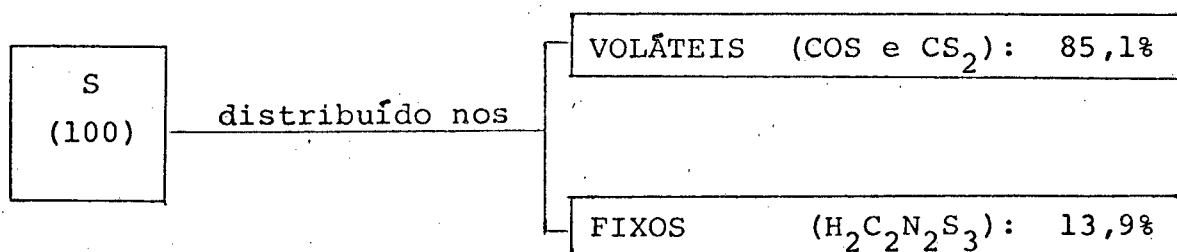
Distribuição do nitrogênio entre os produtos da reação



DISTRIBUIÇÃO DO S NOS PRODUTOS DA REAÇÃO

Verificou-se que 28,1% da massa do enxofre do KCNS convertem-se em voláteis contendo enxofre (COS e CS_2). O KCNS tem 33,0% de enxofre. Logo 85,1% do enxofre do KCNS transformam-se em COS e CS_2 .

No ácido isopertiociânico existem 63,2% de enxofre concluindo-se que 13,9% do enxofre total do KCNS passam ao ácido isopertiociânico.

Q U A D R O X VDistribuição do enxofre entre os produtos da reação

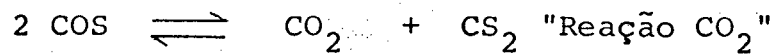
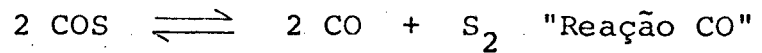
Estes teores referem-se à reação entre o KCNS e o H₂SO₄ diluído. Na reação com o ácido sulfúrico concentrado há liberação de SO₂, provavelmente formado pela oxidação do ácido isopertiociânico.

" IIC IO IN IC II U IS IO IF IS "

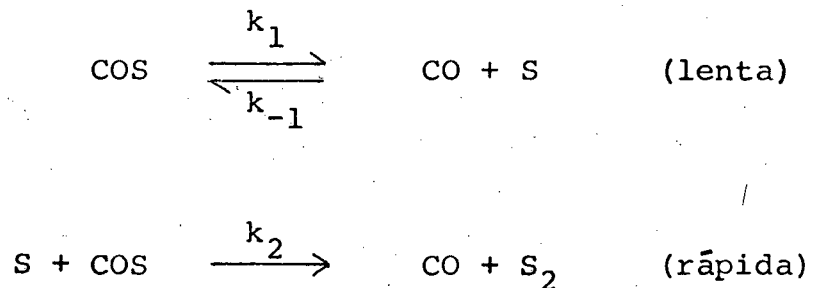
REC
RECYCLED COPY

5. - CONCLUSÕES

5.1. - Duas reações podem ocorrer na decomposição térmica do COS:



5.2. - A primeira reação tem início em temperaturas próximas a 500°C e parece seguir uma cinética de 1ª ordem, embora sua estequiometria envolva duas moléculas reagentes. Pode-se, entretanto, sugerir um mecanismo que conduza a uma cinética de 1ª ordem e que mantenha a mesma estequiometria:



Este mecanismo conduz às seguintes equações:

$$-\frac{d[\text{COS}]}{dt} = k_1 [\text{COS}] - k_{-1} [\text{CO}] [\text{S}] + k_2 [\text{COS}] [\text{S}] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_1 [\text{COS}] - k_{-1} [\text{CO}] [\text{S}] - k_2 [\text{COS}] [\text{S}] \quad (2)$$

A aplicação da hipótese do estado estacionário para a concentração dos átomos de enxofre nos dá:

$$[S] = \frac{k_1 [\text{COS}]}{k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{COS}]} \quad (3)$$

Levando (3) em (1) resulta:

$$-\frac{d [\text{COS}]}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 [\text{COS}]^2}{k_{-1} [\text{CO}] + k_2 [\text{COS}]} \quad (4)$$

Sendo $k_2 [\text{COS}] \gg k_{-1} [\text{CO}]$, resulta:

$$-\frac{d [\text{COS}]}{dt} = 2 k_1 [\text{COS}] \quad (5)$$

5.3. - Os resultados obtidos com o emprego de lâ de quartzo platinada para leito de pirólise parecem indicar que a Reação CO ocorre heterogênea e homogênea.

5.4. - Sílica gel e alumina quando utilizados para leito de pirólise, favorecem a Reação CO₂ mas retém o CS₂ produzido.

5.5. - A formação de CO₂ passa por um máximo a 500°C, declinando após em virtude da ocorrência da Reação CO bem mais rápida.

5.6. - Torna-se necessário encontrar um catalisador para tornar mais rápida a Reação CO₂, se for desejo em pregá-la na obtenção de CS₂.

5.7. - A Reação entre o íon tiocianato e o ácido sulfúrico diluído (1 : 1) produz 4 gases que, na ordem de eluição de uma coluna cromatográfica de Porapak Q, são os seguintes: CO_2 - CS_2 - COS e HCN. COS é o componente produzido em maior proporção.

5.8. - O ácido isopertiociânico e o íon amônio são os produtos fixos da reação entre o íon tiocianato e o ácido sulfúrico diluído (1 : 1).

" R E F E R E N C I A S B I B L I O G R A F I C A S "

6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Wood, R. - "Mistura de carvões para coque metalúrgico" Revista do BNDE, I, 3: 189, 1964.
- (2) - IBGE, Anuário Estatístico do Brasil, 1973.
- (3) - IBGE, Anuário Estatístico do Brasil, 1971.
- (4) - Leitão, H. - "Produção de Enxofre na Petrobrás", III Simpósio do Carvão Nacional, Curitiba, 1969.
- (5) - Costa Neto, C., Cardoso, J.N. & Nakayama, H.T., "Xisto química - III. Estudos sobre a recuperação de enxofre do xisto" - An. Acad. Brasil. Ciênc., 41, 1969.
- (6) - Montenegro, D. - "A industrialização dos rejeitos piritosos do carvão" - Indústria Carboquímica Catarinense S.A., 1973.
- (7) - Ferm, R.J. - "The Chemistry of carbonyl sulfide", Chem. Revs, 57: 621, 1957.
- (8) - Than, C. - Annalen, V: 236, 1867.
- (9) - Berthelot, M.P. - Compt. rend., 87: 573, 1878.
- (10) - Russell, E.J., "Influence of the nascent state on the combination of dry carbon monoxide and oxygen", J. Am. Chem. Soc., 77: 361, 1900.
- (11) - Meyer, R. & Schuster, S. - "Über pyrogene umsetzungen von kohlendioxyd mit schwefelkohlenstoff und schwefelwasserstoff", Ber., 44: 1931, 1911.
- (12) - Lewis, G.N. & Lacey, W.N., "The equilibrium between carbon oxysulfide, carbon monoxide and sulfur", J. Am. Chem. Soc., 37: 1976, 1915
- (13) - Stock, A. & Seelig, P., "Die Zersetzung des kohlenoxysulfides in der wärme" - Ber., 52: 681, 1919.
- (14) - Stock, A., Siecke, W. & Pohland, E., "Die zersetzung des kohlenoxysulfides in der wärme" - Ber., 57: 719, 1924.
- (15) - Gilfillan, F., "Catalytic formation of acetal and mercaptans" - J. Am. Chem. Soc., 44: 1329, 1922.

- (16) - Partington, J.R. & Neville, H.H., "The thermal decomposition of carbonyl sulphide" - J. Am. Chem. Soc., 1230 1951.
- (17) - Chattaway, F.D. & Stevens, H.P., "Hydrolysis of Perthiocyanic acid" - J. Chem. Soc., 71: 609, 1897.
- (18) - Sharma, B.S., "Action of H_2SO_4 on thiocyanates" - J. Am. Chem. Soc., 52: 581, 1930.
- (19) - Obermiller, E.L. & Charlier, G.O., "Gas chromatographic separation of nitrogen, oxygen, argon, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide and sulfur dioxide" - J. Gas Chromatog., 6: 446, 1968.
- (20) - Schöniger, W. - Mikrochimica Acta, 123, 1955.
- (21) - Costa Neto, C., Cardoso, J.N. & Nakayama, H.T. - "Xistoquímica III. Estudos sobre a recuperação de enxofre do xisto" - An. Acad. Brasil. Ciênc., 41, 1969.
- (22) - Frost, A.A. & Pearson, R.G., "Kinetics and Mechanism" J. Wiley & Sons, Inc. - Tokyo - 2ª edição - 1961.
- (23) - Laidler, K.L., "Chemical Kinetics" - McGraw-Hill Book Co. - New York - 2ª edição - 1965.
- (24) - Emeleus, H.J., Haas, A. & Sheppard, N., J. Chem. Soc., 3165, 1963.

A P E N D I C E I

FASES ESTACIONÁRIAS E DISPOSITIVOS ENSAIADOS PARA
SEPARAR OS GASES DA PIRÓLISE DO COS

<u>COLUNA</u>	<u>DISPOSIÇÃO</u>	<u>TEMPERATURA</u>	<u>PRESSÃO</u>	<u>RESOLUÇÃO</u>
Porapak Q (2,60 m)	Isolada	70°C	15 psig	não
Sílica Gel (2,60 m)	Isolada	70°C	15 psig	não
Peneiras Moleculares (2,60 m)	Isolada	70°C	15 psig	sim*
Porapak Q + Sílica Gel (2,60m)	Em série	70°C	20 psig	não
Porapak Q + Sílica Gel (2,00m)	Em série	70°C	15 psig	não
Porapak Q + Peneiras Moleculares (2,60m)	Em série	70°C	15 psig	sim*
Sílica Gel (4,00 m)	Isolada	70°C	15 psig	pouca
Sílica Gel (4,60 m)	Isolada	50°C	20 psig	pouca
Porapak Q + Peneiras Moleculares (2,60m)	Em paralelo	70°C	10 psig	sim

* Estas colunas retém, irreversivelmente, o COS, CO₂ e H₂S.

A P Ê N D I C E IICOMPOSIÇÃO QUÍMICA DO XISTO CALCINADO *

Componente	Percentual
SiO ₂	63,6
Al ₂ O ₃	13,4
FeO	0,11
Fe ₂ O ₃	7,9
TiO ₂	0,68
MnO	0,12
P ₂ O ₅	0,39
CaO	4,7
MgO	2,4
Na ₂ O	1,7
K ₂ O	2,9
H ₂ O (100°C)	0,14
H ₂ O (1 000°C)	0,73
S	1,41

* A composição química do xisto calcinado foi determinada pelo Laboratório da Produção Mineral do Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro.