

AVALIAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS E SULFURADOS DE ÓLEO DIESEL



Izidro da Silva Correia

Aluno de Graduação da Eng. Química, 6º período, Uerj
Período PIBIC/CETEM : setembro de 2010 a julho de 2012.
icorreia@cetem.gov.br

Fátima Maria Zanon Zotin

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.
fzotin@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

São frequentes os ajustes em regulamentações que estabelecem metas para minimizar os efeitos ambientais decorrentes do uso de combustíveis, tornando-as cada vez mais restritivas. A queima de compostos contendo enxofre em sua estrutura, comuns em frações de diesel, pode afetar o desempenho do sistema catalítico de controle de emissões. Já, a presença de nitrogenados aumenta a agressividade do processo de hidrotreamento (HDT) (GRANGE & VENHAREN *et al.* 1997). Para se alcançar as metas estabelecidas, estudos vêm sendo realizados visando aperfeiçoar o processo de purificação de combustíveis através de melhorias de processos tradicionais (HDT), bem como do desenvolvimento de novas tecnologias. A adsorção é uma técnica promissora nesse sentido e a seleção de adsorventes efetivos tem recebido um destaque especial (SANO *et al.* 2004, HERNÁNDEZ *et al.* 2010, KIM *et al.* 2006).

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é estudar uma argila bentonítica (Formosa) natural do Nordeste brasileiro como adsorvente para compostos sulfurados e nitrogenados a partir de soluções modelo de óleo diesel e comparar o seu desempenho em relação a um adsorvente comercial, de custo elevado, à base de bentonita.

3. METODOLOGIA

Neste estudo foi comparada uma argila comercial da empresa Süd-Chemie com o nome de Tonsil CO 620G (TCO 620G), que são bentonitas modificadas, em comparação a uma nova argila bentonítica do nordeste do Brasil com o nome de Formosa (PAZ *et al.* 2011). Ambas foram utilizadas na forma de pó.

Com base na revisão bibliográfica, observou-se que boa parte dos compostos sulfurados presentes em cargas de óleo diesel pertence ao grupo dos benzotiofenos e dos dibenzotiofenos. No caso de compostos nitrogenados básicos, a quinolina foi selecionada como representante (HUA *et al.*, 2003 e MAO *et al.* 1995). A carga modelo foi preparada utilizando quinolina (98% da Sigma-Aldrich) e 4,6-dimetilbenzotiofeno (95% da Fluka Chemie GmbH), em n-hexadecano (99% da Vetec Química Fina). Foram preparadas soluções com teores de 500, 250, 100, 50, 20 e 10 ppm de cada contaminante.

Com relação à granulometria, o adsorvente TCO 620G foi moído e peneirado com uso de peneiras separando a alíquota -20+30 mesh para a realização destes experimentos. Antes da adsorção, as argilas passaram por um pré-tratamento de secagem por um período de 1h a 300°C, usando rampa de aquecimento de 10°C/min de forma a remover as impurezas e a água fisissorvida. Para o teste de adsorção dos compostos utilizou-se um banho Dubnoff termostaticado mantido sob agitação constante de 155 ciclos/min. Para minimizar efeitos difusionais, as argilas foram submetidas a um pré-aquecimento a 40°C, por 40 minutos, em n-hexadecano. Em seguida, a temperatura foi elevada para 70°C, aguardando-se outros 40 minutos. Finalmente, retornou-se à temperatura de 40°C. Esse procedimento visa facilitar a permeação do solvente no adsorvente eliminando o ar retido nos poros, desbloqueando-os

(SILVA JUNIOR, 2007). Após atingirem o equilíbrio térmico, adicionou-se 10 mL das soluções com os contaminantes, nas concentrações especificadas, e iniciou-se a cronometragem. Para a determinação das isotermas foram retiradas alíquotas nos tempos iniciais e após 2, 5, 10, 50, 90 e 120 minutos. As amostras foram filtradas e enviadas para análise por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Agilent 7890A GC/FID.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.1 Determinação das curvas cinéticas de adsorção

Para a argila comercial TCO 620G e para a argila bentonítica Formosa, as curvas cinéticas de adsorção da quinolina e do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), são apresentadas na Figura 1.

Ambas as argilas apresentaram cinéticas relativamente rápidas, com 5 min de corrida sendo suficientes para a remoção por adsorção de 50% da carga inicial. Além disso, elas se mostraram similares na remoção de nitrogenados e sulfurados para os teores utilizados. Também nota-se para ambas uma maior facilidade na remoção de nitrogenados em comparação aos sulfurados.

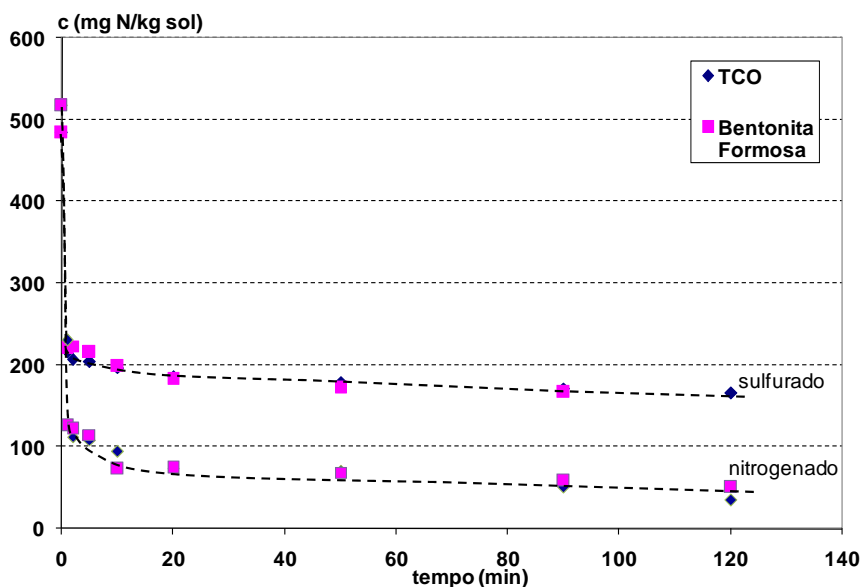


Figura 1. Curvas cinéticas de adsorção para TCO 620G e para a argila Formosa, em uma solução de n-hexadecano de concentração inicial de nitrogênio de 496,45 mg/kg e concentração inicial de enxofre de 484,03 mg/kg .

1.2 Isotermas de Adsorção

Os resultados dos experimentos das isotermas de adsorção para ambas as argilas, tanto para quinolina quanto para o 4,6-DMDBT, são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

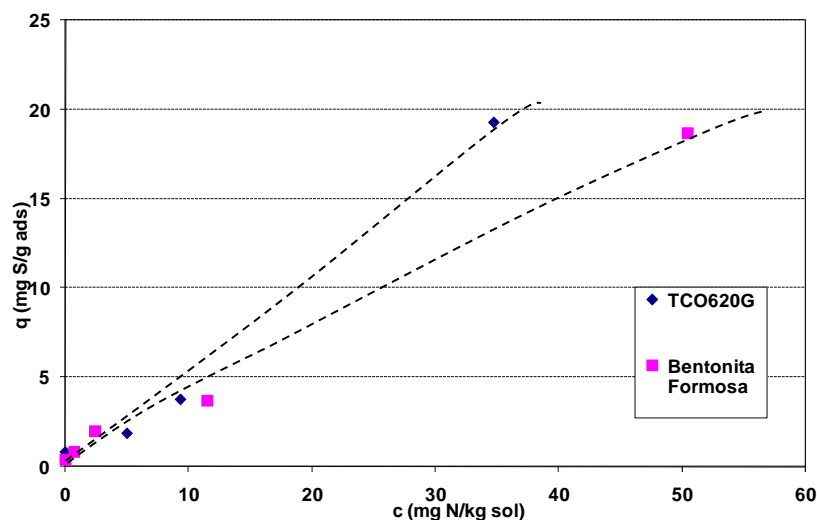


Figura 2. Isotermas de adsorção para a TCO 620G e para a argila Formosa de compostos nitrogenados.

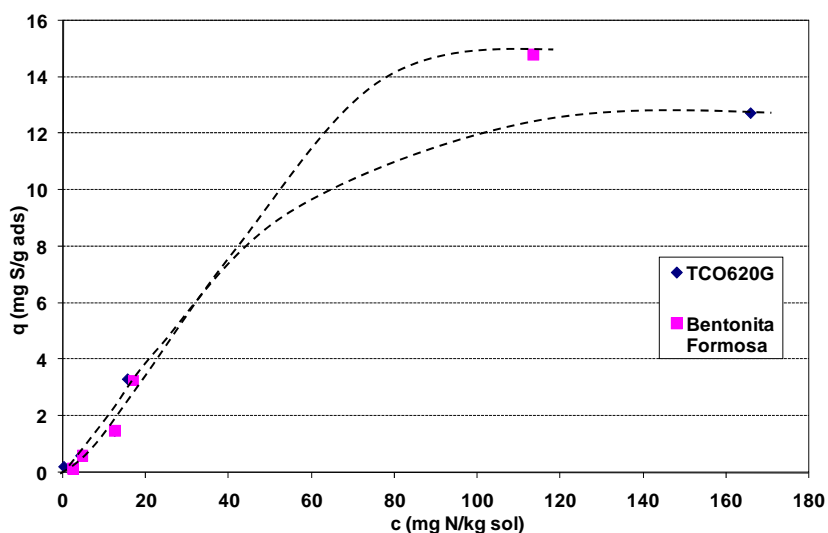


Figura 3. Isotermas de adsorção para a TCO 620G e para a argila Formosa de compostos sulfurados.

Essas isotermas indicaram que não foi possível alcançar a saturação, principalmente no caso referente à adsorção de quinolina (Figura 2). No caso da isoterma de adsorção de 4,6 DMDBT, nota-se que a Argila Formosa apresentou tendência a uma maior capacidade de adsorção desse sulfurado que a argila comercial.

6. CONCLUSÃO

A bentonita Formosa mostrou um desempenho promissor em relação à comercial, principalmente no que se refere à remoção do sulfurado. Tendo em conta que o 4,6 DMDBT é o composto sulfurado mais refratário ao processo de HDT, uma etapa de adsorção deste após um HDT de severidade moderada pode ser economicamente interessante comparada a um processo de hidrodesulfurização de alta severidade. Nesse contexto, novos estudos serão realizados visando completar os resultados aqui apresentados bem como iniciar a análise da interferência de outros compostos orgânicos no processo adsorptivo.

7. AGRADECIMENTOS

Ao pesquisador Reiner Neumann pelas amostras da bentonita Formosa e pelas sugestões e discussões; ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a Universidade do Estado do Rio de Janeiro pelo suporte nas análises.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GRANGE, P.; VANHAREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catalysis Today**, v. 36 p. 375-391, 1997.

HERNÁNDEZ, S.P.; FINO, D.; RUSSO, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 603-609, 2010.

HUA, R. et al. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1019, p. 101-109, 2003.

KIM, J. H. et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111 p. 74-83, 2006.

MAO, J. et al. Identifications and characterizations of nitrogen compounds in Brazilian diesel oil by particle beam 1.c.-ms. **Fuel**, v. 74, p. 880-887, 1995.

MORAES, D.S.; ANGÉLICA, .S.; COSTA, C.E.F.; ROCHA FILHO, G.N.; ZAMIAN, J.R. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 475-480, 2010.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; NEUMANN, R.; DA COSTA, G. M. Uma nova bentonita brasileira ocorre nos basaltos intemperizados da formação mosquito, bacia do parnaíba, sul do maranhão. **Revista Cerâmica**, 2011.

SANO, Y. et al. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p 219-225, 2004.

SILVA JUNIOR, P.F. **Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de cargas Modelo de óleo Diesel: Estudo do Adsorvente**. 2007. 151p. Tese (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).