

Remoção do tiofeno por adsorção utilizando um argilomineral do Curimataú Paraibano

Maria do Socorro Bezerra da Silva

*Universidade Federal de Campina Grande – UFCG,
Centro de Educação e Saúde – (CES/UAE)
socorromarya@gmail.com*

Submetido em 21/05/2014; Versão revisada em 16/07/2014; Aceito em 23/07/2014

RESUMO

A preocupação com a poluição ambiental acarretou numa exigência de um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, em especial com uma redução na emissão de enxofre. A utilização de argilominerais para adsorção de contaminantes tem atraído grande interesse de pesquisadores. Estes materiais são de baixo custo e apresentam em suas composições várias possibilidades de sítios adsorptivos. Este artigo tem por objetivo avaliar a capacidade adsorptiva de um argilomineral da região do Curimataú paraibano. Este argilomineral foi caracterizado e testado como adsorvente para remoção de tiofeno em corrente gasosa. A amostra foi coletada na região de Nova Floresta - PB em sua forma natural. A caracterização foi realizada por difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG/DTG) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). Em seguida, a amostra foi testada como adsorvente para remoção de tiofeno em corrente gasosa. A identificação e a quantificação do composto sulfurado foram realizadas por cromatografia em fase gasosa com detecção PFPD. Os resultados mostraram alta eficiência para o processo, sendo o argilomineral capaz de remover 100% desse composto por 22 h.

Palavras-chave: dessulfurização, tiofeno, argilominerais.

ABSTRACT

The concern with environmental pollution led to a requirement for a greater control on the emission of pollutants of automobiles, in particular a reduction in sulphur emissions. The use of clay for adsorption of contaminants has attracted great interest of researchers. These materials are of low cost and feature in his compositions several possibilities of adsorptive sites. This article is to goal evaluate the ability of adsorption clay minerals in the region of Brazil. These clay minerals, was characterized and tested as adsorbent for removal of Thiophene in gaseous current. The sample was collected in the new forest-PB in its natural form. The characterization was performed by x-ray diffraction (DRX), thermal analysis (TG/DTG) and spectroscopy in the infrared (FT-IR). Then, the sample was tested as adsorbent for removal of Thiophene in gaseous current. The material was collected in the new forest-PB in its natural form. The characterization of the material was done by fluorescence energy dispersive x-ray (EDX), x-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG) and spectroscopy in the infrared (FT-IR). Then the material was tested as adsorbent for removal of Thiophene in gaseous current. The identification and quantification of sulphide compound were performed by gas chromatography with detection PFPD. The results showed high efficiency for the process, being the clay minerals able to remove 100% of this compound by 22 h.

Keywords: desulfurization, thiophene, clay minerals

INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a preocupação com a conservação dos recursos naturais e com a degradação da biosfera pelo homem está se tornando alvo de grande destaque e importância. A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas (OLIVEIRA et al., 2009).

Um estudo relevante é o da dessulfurização, que procura eliminar ou reduzir os compostos de enxofre presentes em combustível, cuja presença esteja fora dos padrões estabelecidos pelas normas nacionais e reguladoras (FARO, 1999). A crescente exigência por combustíveis mais limpos e o rigoroso controle dos gases emitidos por automóveis tem levado ao desenvolvimento de pesquisas na área de remoção de compostos sulfurados em combustíveis.

As três principais justificativas para o atual interesse na diminuição dos teores de enxofre nos derivados do petróleo, de ordem estrutural, jurídica e tecnológica são: a primeira diz respeito ao fato de que os combustíveis fósseis são, e ainda serão nas próximas décadas, a principal fonte de energia primária da humanidade. Este elevado consumo que em conjunto com as diversas atividades industriais, começou a gerar sérios problemas ambientais, uma vez que o ecossistema terrestre já não consegue assimilar e processar com a velocidade adequada a grande quantidade de poluentes gerados pela queima dos combustíveis, entre eles o enxofre. A segunda justificativa diz que devem ser levadas em consideração as intensas pressões legislativas que a indústria petrolífera vem sofrendo nos últimos anos, com a tentativa de imposição de uma legislação internacional de controle e qualidade dos combustíveis. A terceira

justificativa é a dificuldade em reduzir o enxofre em combustíveis a níveis abaixo de 350 ppm, pois nesses níveis os métodos se tornam extremamente dispendiosos.

Isso se deve ao fato de que, no petróleo, há vários compostos orgânicos derivados de enxofre, e a grande maioria deles pode ser simplesmente removida por processos catalíticos comuns de dessulfurização até o limite de 350 ppm. No entanto, há uma classe de compostos derivados de tiofenos que são extremamente refratários aos processos catalíticos de dessulfurização mais utilizados. Esses compostos são comumente conhecidos como dibenzotiofenos (DBT), e para baixar o teor de enxofre é necessário retirá-los, o que é difícil e caro. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papelerias.

Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes de baixo custo (Baraúna, 1991). Atualmente as argilas apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descolorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas (Souza Santos, 1992). Tendo em vista a

possibilidade de uma alternativa de remoção de tiofeno por adsorção em argila, o presente artigo tem como objetivo geral avaliar a eficiência de argilominerais da região do Curimataú, como adsorvente de baixo custo na remoção de compostos sulfurados usando o tiofeno como molécula sonda.

MATERIAIS E MÉTODOS

O argilomineral utilizado neste trabalho foi coletado na região do Curimataú paraibano na cidade de Nova Floresta. Para a coleta e identificação da argila, seguiu-se a literatura das características dos argilominerais, assim procurou-se por uma argila de cor escura, mais aproximadamente cor de chocolate. Foram colhidas três amostras de diferentes pontos da comunidade, onde só uma foi submetida às técnicas de caracterização para argilominerais, por apresentar uma estrutura muito semelhante a da bentonita. Após realizar todos os testes a argila foi identificada como bentonita. O material foi calcinado a 300°C em atmosfera de N₂ e submetido à Análise Termogravimétrica (TG/DTA) em sistema TGA-7, Perkin-Elmer, acoplado a um sistema de aquisição de dados. Utilizou-se 5 mg de amostra depositada em um porta amostra de platina. A faixa de temperatura de análise foi de 25 a 1000°C, a razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em fluxo de atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹. As curvas DTG foram obtidas calculando-se a derivada primeira a partir das curvas TG.

Os dados de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X, marca Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação monocromática de CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA. As análises foram realizadas com uma rotina padrão, para avaliação das fases cristalográficas presentes, grau de cristalinidade e tamanho de cristalito. Os dados foram coletados no intervalo de 2θ de 10° a 80°, com passo de 0,02° e tempo de 0,6 s por passo.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bio-Raid Excalibur Series modelo FTS 3000 MX, usando pastilhas de KBr como agente dispersante.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS ATRAVÉS DA DESSULFURIZAÇÃO DE TIOFENO

As reações de dessulfurização do tiofeno foram realizadas em um aparato experimental formado por um microrreator, do tipo U de borossilicato onde, por colocação de lã de vidro, o sólido é suportado. O sistema é operado em fluxo contínuo de nitrogênio à temperatura ambiente e pressão de 1 atm. Em cada corrida, utilizou-se 100 mg de adsorvente. A saída do reator está conectada, através de uma linha de aço inox aquecida à 120°C, com um cromatógrafo a gás Varian Modelo CP 3800 equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas.

O sistema de análise cromatográfica possui um detector PFPD seletivo a enxofre. O contaminante utilizado foi o tiofeno e o gás de arraste utilizado na reação foi o N₂, o qual foi introduzido em um tubo de permeação dentro do saturador para arrastar os vapores de tiofeno até o microrreator contendo a amostra, com uma vazão de 30 mL min⁻¹.

A separação e identificação dos produtos da reação foi realizada em uma coluna do tipo VF5 MS, com diâmetro de 0,25 mm, comprimento de 30 m e espessura de 0,25 μm . O sistema automático de injeção das amostras gasosas foi pré-programado para realizar análises (corridas) dos produtos da reação em intervalos de 6 minutos.

A Figura 1 ilustra o sistema experimental utilizado na reação de dessulfurização de tiofeno. A identificação e quantificação dos reagentes e produtos da reação foram realizadas por comparação entre os tempos de retenção obtidos nos cromatogramas e os tempos de retenção de

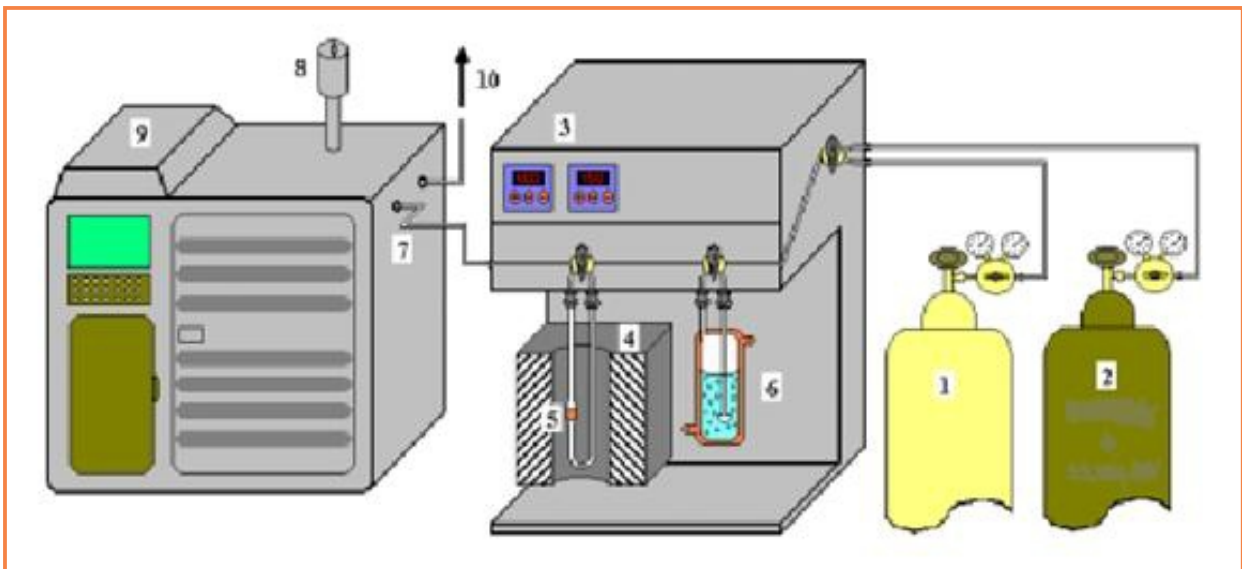


Figura 1 - Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados. Onde: 1, 2 – Cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator do tipo U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás. 10 - Saída de gases para exaustão (Fonte: BARROS. 2005)

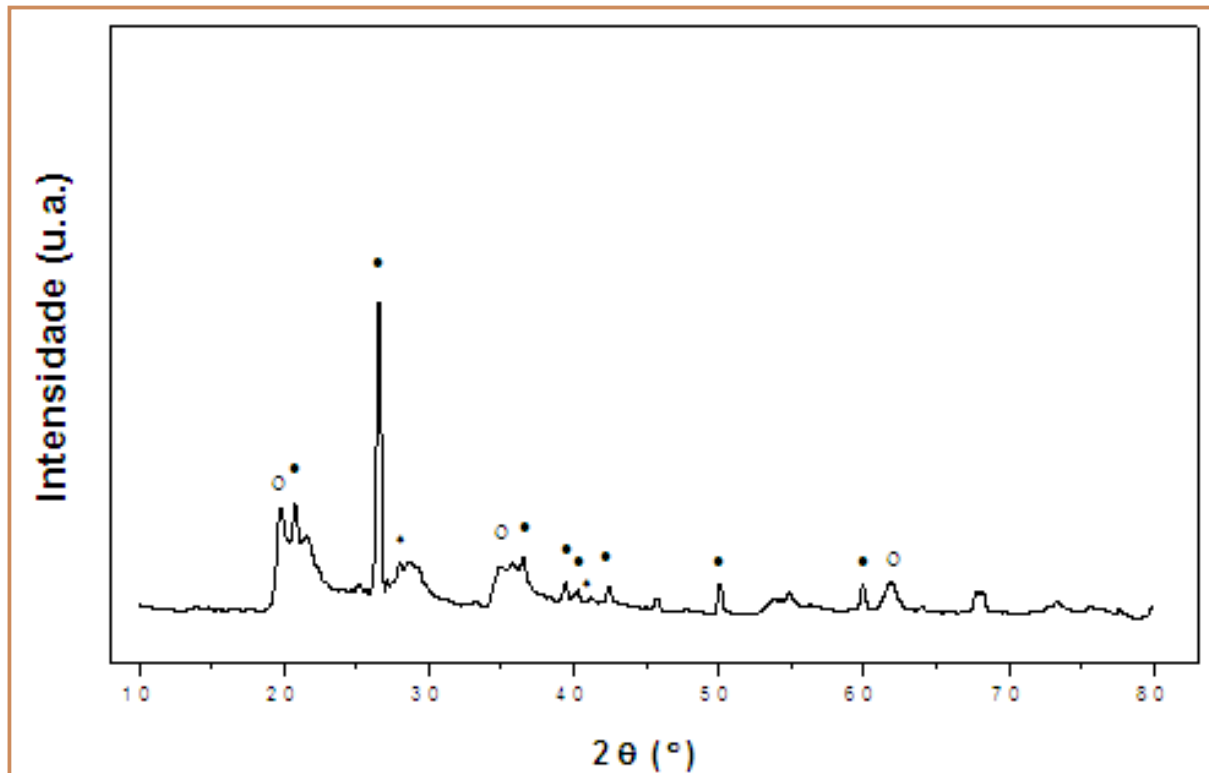


Figura 2 - Difratograma de raios-X do argilomineral em estudo

padrões previamente injetados sob as mesmas condições de análises.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difração de raios x

O resultado obtido através do difratograma de raios-X e apresentado na Figura 2 mostra que os picos encontrados demarcados (com a legenda) são referentes a SiO_2 , que são provavelmente do mineral

quartzo. Outros picos também coincidem com a bentonita em estudo como esmectita - \circ , o feldspato - \blacklozenge e o quartzo - \bullet .

Análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA)

O material apresenta uma única perda de massa significativa verificada na faixa de temperatura entre 350 e 550°C, esse evento é atribuído à decomposição de matéria orgânica e

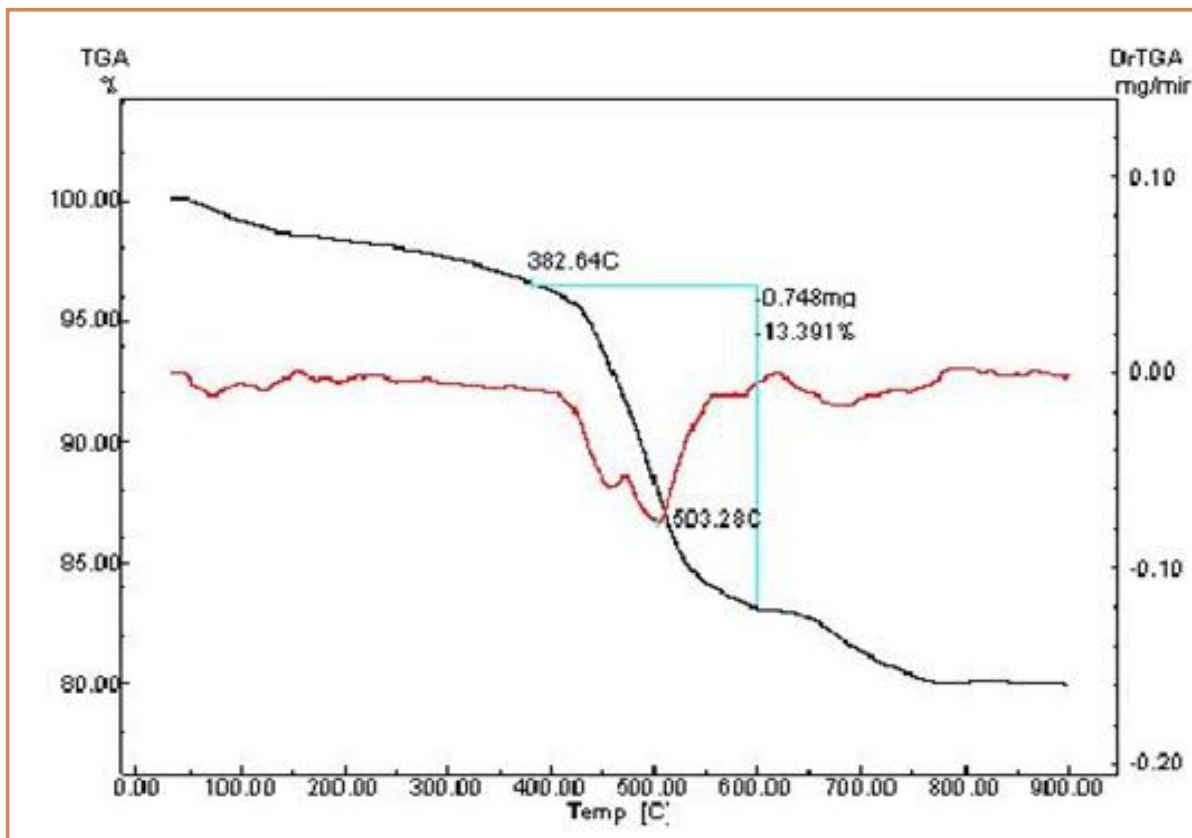


Figura 3 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do argilomineral em estudo

portanto grupos funcionais presentes na superfície, responsáveis pela adsorção do sulfurado no material. A Figura 3 mostra as curvas termogravimétricas do argilomineral.

Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

No espectro de absorção foram observadas bandas correspondentes aos modos vibracionais de estiramento simétrico do grupo O-H de composição que está na região de 3632 cm^{-1} e os modos vibracionais de estiramento assimétrico também do grupo O-H na região de 3451 cm^{-1} . A absorção referente a 1640 cm^{-1} é atribuída à deformação H-O-H da água. A absorção característica, que está presente em todos os materiais

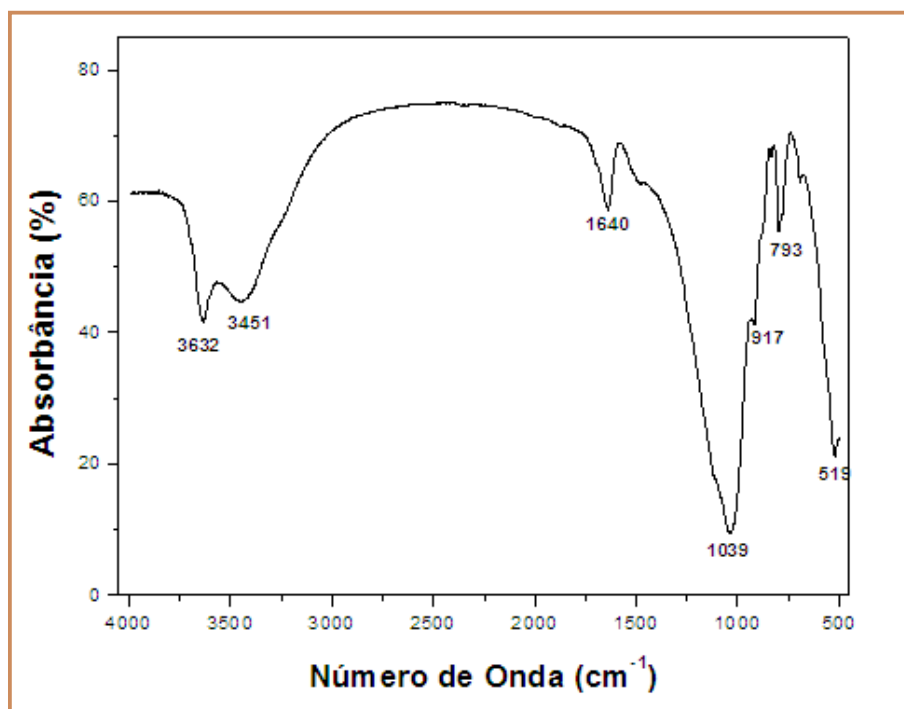


Figura 4 - Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho

em estudo, encontra-se por volta de 1039 cm^{-1} que é atribuído ao modo vibracional do SiO_2 . A Figura 4 apresenta o Espectro de Absorção na Região de Infravermelho.

A conversão na dessulfurização usando o tiofeno como molécula sonda, foi avaliada em função do tempo de reação. O material em estudo apresentou um bom desempenho como adsorvente com tempo de atividade em, aproximadamente 25 h

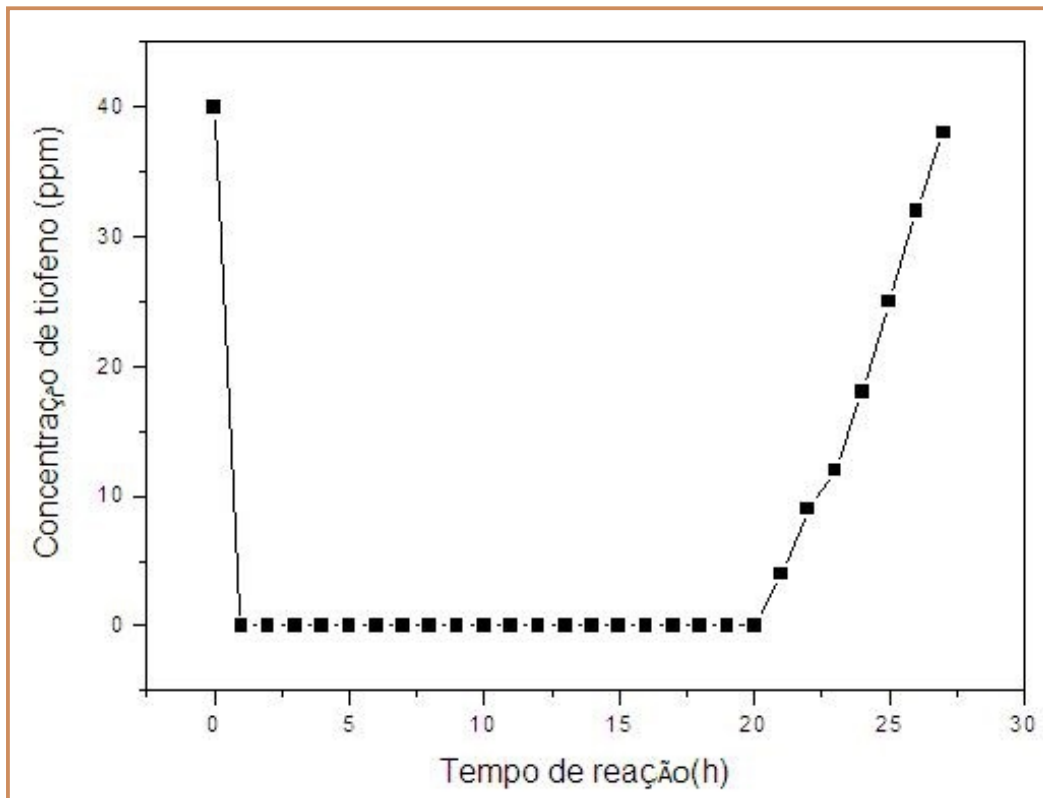


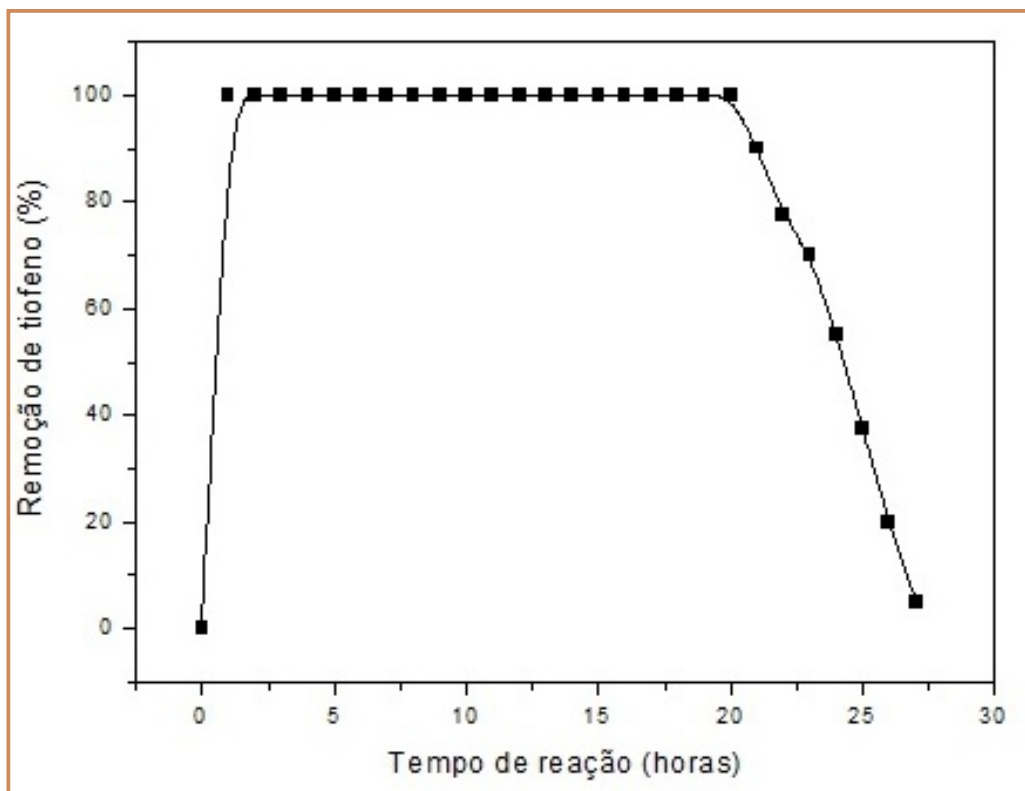
Figura 5 - Concentração do tiofeno em função do tempo do processo

de processo. Este resultado pode ser visualizado na Figura 5 e 6. A concentração inicial de tiofeno utilizada nos teste foi de aproximadamente 40 ppm, arrastado pelo fluxo de N_2 em um tubo de permeação. A Figura 5 mostra a curva de

concentração do tiofeno em função do tempo do processo.

A Figura 6 apresenta o percentual de remoção do tiofeno a partir do argilomineral em estudo.

Figura 6 - Percentual de remoção do tiofeno a partir do argilomineral



CONCLUSÕES

As caracterizações do argilomineral identificado como bentonita nortearam a aplicação desse material em processos de adsorção, mais precisamente dessulfurização, uma vez que os compostos derivados de enxofre constituem um dos problemas ambientais mais investigados atualmente. Com base nas técnicas de caracterização empregadas para estudar as propriedades do material e nos testes de dessulfurização usando o tiofeno como molécula sonda, pode-se concluir que o material apresentou em sua composição química metais que constituem sítios ativos para a adsorção de compostos sulfurados. Na análise termogravimétrica o material em estudo apresentou uma perda de massa significativa atribuída a grupos funcionais que também são responsáveis pela adsorção do sulfurado no material, os estiramentos vibracionais desses grupos foram observados pela análise de espectroscopia na região do infravermelho. Através do difratograma de raios-X identificou-se o argilomineral como bentonita, apresentando fases como esmectita, feldspato e quartzo.

Pelo processo de dessulfurização pode-se concluir que o adsorvente utilizado apresentou boa eficiência

na remoção de tiofeno. Apresentando uma remoção de 100% em até 22 h passando uma corrente com concentração de 40 ppm. Dessa forma, a bentonita em estudo apresenta-se como um promissor adsorvente de baixo custo.

REFERÊNCIAS

BARROS, J. M. F. Dissertação de Doutorado: **Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados tipo MCM-41 contendo terras raras**. UFRN, 2005.

BARAÚNA, O.S. **Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe**. Dissertação (Mestrado), UFPE, Centro de Tecnologia, 1991.

FARO Jr., A. C. **Os sulfetos e os hidrotratamentos**, 1999. Curso de Catálise-Catalisadores e processos químicos apresentado no Instituto Brasileiro de Petróleo, São Paulo, 1999.

OLIVEIRA, M.L.M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.M.B.M.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S., **Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II)**. Fuel, 88, 1885-1892. (2009).

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. Edgard Blucher, v. 1. São Paulo, 1992.