

## CATALISADORES E ADSORVENTES USADOS PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS E SULFURADOS DO PETRÓLEO

Mariana Costa Aragão; Marcella Costa Araújo Aragão

1 Universidade Estadual da Paraíba, marianaragao2002@gmail.com

2 Universidade Federal de Campina Grande, marcella.may@hotmail.com

### Introdução

O uso do petróleo e seus derivados geram diversos danos ao meio ambiente, desde o processo de extração, transporte, refino, até a etapa de consumo geram gases que poluem a atmosfera.

O petróleo é uma importante fonte de combustível fóssil, porém pode se apresentar de variadas formas dificultando assim seu tratamento e refino. Os combustíveis fósseis são essenciais à população, pois ao serem queimados produzem quantidades significativas de energia por unidade de peso.

Pesquisadores verificaram que a maioria dos transportes emitem poluentes como monóxido de carbono, óxidos de enxofre, nitrogênio, materiais particulados, esses poluentes são responsáveis por 25 mil casos anuais de bronquite crônica e mais de 500 mil ataques de asma (OMS, 1999). Durante a combustão são originados os SO<sub>x</sub> (óxidos de enxofre), que provocam o envenenamento da fase ativa dos conversores catalíticos veiculares, permitindo o escapamento de outros óxidos ácidos.

Segundo Teixeira *et al* (2008) as emissões causadas por veículos automotores possuem uma grande variedade de substâncias tóxicas. Quando em contato com o sistema respiratório provocam os mais diversos efeitos negativos sobre a saúde. Essas emissões, devido ao processo de combustão e queima incompleta do combustível, são compostas de gases como: óxidos de carbono (CO e CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), hidrocarbonetos (HC), dentre os quais estão alguns considerados cancerígenos, óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), partículas inaláveis (MP10), entre outras substâncias.

Os dióxidos de enxofre e os óxidos de nitrogênio são obtidos a partir da queima de combustíveis, como: a gasolina, gasolina de aviação e diesel em motores de combustão interna, e são estes poluentes responsáveis pela formação da chuva ácida. Para saúde humana, a chuva ácida provoca contaminação por metais pesados das águas e dos alimentos podendo provocar problemas neurológicos (FIGUERÊDO, 2001).

Diversos danos ao meio ambiente e a saúde humana podem ser causados pela emissão desses componentes, entre os problemas pode-se destacar acidificação de rios e florestas, aumento de problemas respiratórios e circulatórios, perda do bem estar populacional, efeito estufa e do aquecimento global (AZUAGA, 2000).

A chuva ácida é um dos fatores causados pela emissão de gases na atmosfera, tendo como principais ácidos, os ácidos sulfúricos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e os ácidos nítricos (HNO<sub>3</sub>), que são formados a partir da associação da água com o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

As disposições da PNMA têm sido continuamente normatizadas por meio de Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo as mais importantes a Resolução 05/1989, que institui o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR); a Resolução 03/1990, que define os padrões de qualidade do ar; a Resolução 382/2006, que estabelece limite de emissão de poluentes atmosféricos para determinadas fontes estacionárias e um conjunto de resoluções disciplinadoras do Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é apresentar pesquisas realizadas sobre processos de hidrodessulfurização (HDS) e Hidrodesnitrogenação (HDN), voltadas para a remoção de enxofre e nitrogênio do petróleo, em especial, a partir do uso de catalisadores e adsorventes.

### Metodologia

O esboço utilizado neste estudo é uma pesquisa bibliográfica sobre o desenvolvimento de materiais utilizados nos processos de Hidrodessulfurização e Hidrodesnitrogenação na remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo e derivados cujo objetivo é alcançar as especificações exigidas, sendo desenvolvida a partir de referências teóricas obtidos em dissertações de mestrado; teses de doutorados e artigos científicos referentes ao assunto.

A pesquisa foi baseada em observação e descrição do tema, sendo classificada em pesquisa qualitativa. De acordo com Richardson (2008), a pesquisa qualitativa é aquela que não faz uso de procedimentos estatísticos para análise do problema.

### Resultados e discussão

Farag *et al.*, (2013) realizaram testes catalíticos utilizando um catalisador sintético não suportado de MoS<sub>2</sub> nas reações de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT) e hidrodesnitrogenação da quinolina. As moléculas modelo foram avaliadas individualmente e misturadas. Os autores concluíram que o catalisador foi mais ativo na reação de hidrogenação do dibenzotiofeno, que foi predominantemente convertido quando o processo foi realizado misturando o DBT e a quinolina. Verificou-se que uma reação afetou a outra em relação à remoção do seu heteroátomo. A quinolina mostrou um efeito inibidor sobre a reação de HDS.

Detoni *et al.*, (2014) estudaram o uso das zeólitas Beta e USY com impregnação de Ce, Ag e La com o objetivo de verificar a sua aplicabilidade na remoção de compostos sulfurados e nitrogenados em cargas de diesel. Verificou-se a partir deste estudo que todos os sólidos foram eficientes para a remoção dos contaminantes nitrogenados, porém, no caso dos sulfurados, a eficiência foi menor. O melhor desempenho foi observado para as zeólitas da série USY. A zeólita La/USY apresentou resultados promissores para a adsorção simultânea dos diferentes tipos de contaminantes, uma vez que a presença do La minimizou o efeito negativo dos compostos aromáticos sobre a adsorção dos compostos sulfurados.

Nieto *et al.*, (2012) fizeram uma comparação entre catalisadores bimetálicos de NiMo e NiW suportado em sílica SBA-15 e os trimetálicos, preparados por co-impregnação (NiMoW), e NiMo-NiW, preparado por mistura mecânica, com o propósito de investigar a eficiência do HDS na remoção de compostos de enxofre do dibenzotiofeno e 4,6-Dibenzotiofeno. Os autores puderam verificar que as principais características do suporte SBA-15 não foram modificadas nos catalisadores preparados, outra conclusão observada foi que, em comparação com os catalisadores bimetálicos, o catalisador trimetálico NiMoW/SBA-15 apresentou uma melhor dispersão na fase ativa. Os catalisadores trimetálicos NiMoW e NiMo-NiW apresentaram valores similares de energia de adsorção, de maneira geral o catalisador trimetálico NiMoW/SBA-15 preparado por co-impregnação apresentou uma maior atividade na HDS.

Mambrini *et al.*, (2012) verificaram a adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio através do uso da bentonita hidrofóbica. Os compósitos hidrofóbicos magnéticos foram formados por filamentos de carbono depositados na superfície da bentonita. A argila bentonita foi impregnada com diferentes concentrações de sal de ferro, sendo então submetido a uma deposição química de etanol como fonte de carbono. Estudos mostraram que o uso desses materiais como adsorventes de nitrogênio e enxofre apresentaram resultados promissores com uma capacidade de adsorção de 39 mg g<sup>-1</sup> e 55 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Malvesti *et al.*, (2009) avaliaram a remoção de compostos de enxofre, usando como adsorventes a zeólita NaY e a zeólita Beta (B) impregnadas com zinco. Foi observado que nas primeiras 4 horas houve uma diminuição na capacidade de adsorção do dibenzotiofeno, devido ao processo de saturação, na seguinte ordem: ZnB-0,5% > ZnB-1% > Beta pura > ZnB 5%. Quando se impregnou até 1% de Zn houve um aumento na capacidade de adsorção, para valores superiores a 1% de Zn a capacidade de adsorção diminuiu, em comparação com a

zeólita NaY a Beta promove uma maior adsorção do dibenzotiofeno, como pode ser apresentado no gráfico da Figura 5 sobre a quantidade adsorvida (%) de dibenzotiofeno *versus* tempo (h).

### Conclusões

O petróleo processado na atualidade possui um elevado teor de contaminantes, quanto maior o teor de nitrogênio mais difícil é a remoção de compostos de enxofre.

Após o levantamento bibliográfico e avaliação dos trabalhos pesquisados, foram constatados que os catalisadores compostos por metais como Ni e Mo apresentaram resultados satisfatórios para remoção do Dibenzotiofeno (DBT), devido a sua capacidade hydrogenante, bem como sua capacidade de dispersão desempenhada pelos mesmos, que está diretamente relacionada à área superficial do suporte, ou seja, quanto maior a área superficial maior a dispersão dos metais sobre este.

Foi confirmado ainda com a realização desta pesquisa, que catalisadores trimetálicos são mais eficientes que os catalisadores bimetálicos, em especial os metais de Ni, Mo e W, sendo eles altamente ativos.

Quanto ao processo de adsorção, foi observado que são vários os estudos que utilizam diferentes materiais como adsorvente, porém os mais promissores são as zeólitas e os carvões ativados, isto porque apresentam uma elevada área superficial e tamanho de poros adequados para remoção dos compostos sulfurados. Outro fator observado é que a impregnação do Zinco nos adsorventes auxilia na adsorção do enxofre, sendo mais favorável a aplicação de até 1% de Zinco.

**Palavras-Chave:** enxofre; nitrogênio; catalisadores.

### Referências

AZUAGA, D. **Danos Ambientais causados por veículos leves no Brasil**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Rio de Janeiro, 2000.

DETONI, C.; SILVEIRA, E. B.; HENRIQUES, C. A. **Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de cargas diesel modelo por adsorção utilizando zeólitas USY e Beta**. X Encontro Brasileiro de Adsorção, SP, 2014.

FARAG, H.; KISHIDA, M.; AL-MEGREN, H. **Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS<sub>2</sub> catalyst**. Artigo Elsevier, 2013.

FIGUÊREDO, V. D. **Chuva Ácida**. CETEC- Setor de Controle de Poluição- SAP. 2001. Disponível na internet: <http://www.cetec.br/cetec/papers/chuva.html>. Acesso em 05 de Março de 2017.

MALVESTI, L. A.; MIGNONI, L. M.; SCHERER, P. R.; PENHA, G. F.; PERGHER, C. B. S. **Estudo da Adsorção de compostos Sulfurados empregando Zeólitas contendo Zinco**. Artigo publicado na revista Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1491-1494, 2009.

MAMBRINI, V. R.; SALDANHA, M. L. A.; ARDISSON, D. J.; ARAÚJO, H. M.; MOURA, C. C. F. **Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite**. Artigo publicado em, Elsevier, 2012.

NIETO, M. A. J.; VALLEJO, V. O.; ALÁRCÓN, E. L.; CASADOS, S. D. **Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization.** Artigo publicado em Elsevier, 2012.

TEIXEIRA, E. C; FELTES, S; SANTANA, E. R. R. **Estudo Das Emissões De Fontes Móveis Na Região Metropolitana De Porto Alegre, Rio Grande Do Sul.** Química Nova, Vol. 31, pag 244, 2008.