

Remoção de Dibenzotiofeno através da adsorção por Modificação da Superfície da Sílica com N-metil-imidazólio com ânions $N(Tf_2)^-$

A. S. Carvalho¹; J. F. Conto¹; K. V. Campos¹; M. R. Oliveira¹; T. G. Brandão¹; S. M. S. Egues¹

¹ Instituto de Pesquisa e Tecnologia-ITP, PEP - Universidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas, 300 – CEP: 49030-230 – Aracaju - SE, Brasil.
E-mail para contato: aialasc@hotmail.com

RESUMO – Diante dos problemas causados pelos compostos sulfurados nas refinarias, nos motores de automóveis e ao meio ambiente, os órgãos de controle ambiental (Conama) estabeleceram novos regulamentos para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis. Este trabalho desenvolveu um novo material adsorvente, agregando compostos orgânicos ionizados (líquido iônico, LI) em um adsorvente sólido (sílica) para remoção de dibenzotiofeno presentes no petróleo. O dibenzotiofeno foi seletivamente removido por adsorção utilizando N – metil – imidazólio com $N(Tf_2)^-$ suportados em sílica. A síntese do material foi feita por impregnação do cátion e do ânion do líquido iônico através do método convencional (banho de óleo). As amostras foram caracterizadas por técnicas clássicas de caracterização de materiais sólidos: adsorção e dessorção de N_2 (métodos BET e BJH), titulação de cloretos, CHN, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises cromatográficas por GC-FID. Através do estudo de equilíbrio e modelagem cinética de adsorção foi possível comprovar a eficiência do adsorvente Sil-IMI- $N(Tf_2)^-$ para adsorção do dibenzotiofeno.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos sulfurados se apresentam em maior número entre as resinas e os asfaltenos, que são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e marcante presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3%). (Thomas *et al.*, 2004). Diante da importância dada atualmente aos compostos sulfurados foi ressaltado os problemas causados pelos compostos sulfurados. Dentre estes está o meio ambiente, onde os órgãos de controle ambiental (Conama) estabeleceram novos regulamentos para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis, quer seja diesel, gasolina, álcool, biodiesel e gás natural. Problemas também observados no setor petrolífero, em seus produtos e linhas de processos, vêm motivando o setor para mudanças nos seus processos de tratamento. Por meio de pesquisas, o mercado já disponibiliza um diesel mais limpo de enxofre o S-10 lançado pela Petrobras atualmente, significando 10 ppm de enxofre no diesel.

Vários estudos têm focado na remoção de compostos sulfurados de petróleo por métodos alternativos tais como a biodessulfurização, dessulfurização por adsorção, dessulfurização por ultrassom, adsorção, adsorção oxidativa e extração líquido-líquido. Todos

estes são complementares ao processo de hidrotratamento, que utiliza grandes quantidades de hidrogênio, temperaturas elevadas ($> 300^{\circ}\text{C}$), altas pressões ($>4\text{MPa}$) e catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio, resultando em processo de alto custo. Dentre estes métodos alternativos, a adsorção mostra-se um processo interessante com o intuito de realizar uma remoção profunda dos sulfurados (Irvine, 1998; Marín-rosas *et al.* 2010).

2. METODOLOGIA

2.1 Preparo da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico

Para promover a remoção de impurezas e a ativação da sílica (Macherey–Nagel), esta foi lavada três vezes com Acetona P.A (Vetec) no ultrassom. Posteriormente foi levada à estufa a 110°C por 12 horas para eliminação da água fisicamente adsorvida e foi armazenada em dessecador sob vácuo.

Com o intuito de promover a maior cobertura possível da superfície, utilizou-se um excesso do ligante silano 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS da Sigma-Aldrich), uma massa de 0,53g ($2,67 \times 10^{-3}$ mol). Dessa forma, 20g de sílica foram adicionadas a uma solução contendo 10,6g de CPTMS em 200 mL de tolueno. A suspensão foi aquecida a 80°C e mantida sob refluxo do solvente durante 24 horas. A sílica modificada foi lavada com 100 mL de tolueno, 80 mL de etanol e por fim 50 mL de éter etílico (todos Vetec) para auxiliar na secagem. O material assim obtido será chamado de sílica-CPTMS.

A sílica inicialmente impregnada com o agente ligante silano 3-cloropropiltrimetoxisilano foi posta a reagir com 3,28g do 1-n-metil-imidazólio (Sigma-Aldrich, $M = 82 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 1,035 \text{ g.mL}^{-1}$) em um balão de vidro sob refluxo, aquecido a 110°C com banho de óleo durante 24 horas, conforme ilustrado na Figura 1. O produto da reação foi recuperado por filtração e lavado com tolueno, etanol e éter etílico, seguido de lavagem por método Soxhlet para remoção de compostos orgânicos em excesso. Posteriormente foi feita a secagem em estufa a 80°C por 8h e armazenagem sob vácuo em dessecador. O material assim obtido será chamado de Sílica-IMI Cl^{-} .

A troca do ânion de compensação Cl^{-} do anel imidazólio pelo ânion bis (trifluorometano-sufonilimida), $\text{N}(\text{Tf}_2)^{-}$. Foram adicionados 5 g da Sílica-IMI em uma solução contendo 2 mmol do sal de lítio bis (trifluorometano-sufonilimida) (Sigma-Aldrich, $M = 287,1 \text{ g.mol}^{-1}$) em 20 mL de água ultrapura. A suspensão formada foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. O sólido foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com 200 mL de água ultrapura, sendo então posto na estufa a 80°C por 8 horas. O esquema reacional está apresentado na Figura 1. O material assim obtido será chamado de Síl-IMI- $\text{N}(\text{Tf}_2)^{-}$.

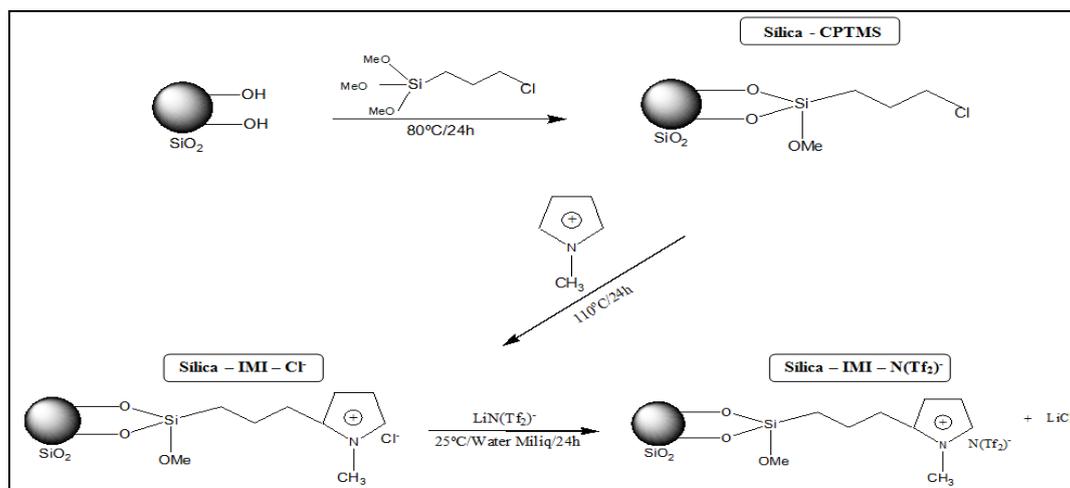


Figura 1 – Via de Síntese do Sílica-IMI-N(Tf₂)⁻.

2.2 Caracterizações da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico

Para confirmação da troca do ânion Cl⁻ pelo bis(trifluorometano-sufonilimida) N(Tf₂)⁻, foi feita análise de cloreto livre por titulação potenciométrica com AgNO₃. O íon nitrato desloca o íon cloreto ligado ao anel imidazólio, formando HCl em solução. Faz-se então a determinação da quantidade de cloreto na solução por titulação potenciométrica com uma solução de nitrato de prata (AgNO₃) até precipitação do AgCl. Não havendo precipitação do AgCl no final da titulação, evidenciava-se que ocorreu a troca dos ânions. Tomou-se 0,150 mg da amostra de sílica funcionalizada e adicionou-se a 40 mL de uma solução de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹. Esta suspensão foi agitada por 30 min a temperatura ambiente. Tomou-se uma alíquota de 10 mL e titulou-se com solução de AgNO₃ 0,1 mol/L, utilizando um eletrodo de prata como indicador.

A área superficial específica ($S_{B.E.T.}$) e a distribuição do volume de poro foram determinadas através das adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, no equipamento Autosorb I - Quantachrome Instruments, utilizando o método BET e modelo BJH (multipontos), respectivamente. As amostras foram pré-tratadas a vácuo $2,0 \times 10^{-3}$ Pa a temperatura de 120 °C por 12 horas, para remover a umidade e impurezas. A análise de CHN, para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi realizada em Analisador Perkin-Elmer, modelo PE 2400. As análises foram feitas em triplicata. Na análise de infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e 64 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100 e as análises foram feitas em temperatura ambiente.

2.3 Cinética de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em modo batelada utilizando uma incubadora refrigerada (MA-830A Marconi). A cinética de adsorção do dibenzotiofeno foi determinada utilizando 300 mg de adsorvente em 10 mL de hexano (Aldrich) em frascos de

15 mL fechados, contendo diferentes concentrações de dibenzotiofeno de 25, 50 e 100 ppm a 40 °C. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos pré-estabelecidos (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 min) para posterior análise cromatográfica.

A avaliação quantitativa dos dados para a capacidade de adsorção do adsorvente Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ foi feita através das isotermas de adsorção conforme a equação (1).

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1)$$

Onde

C₀ e C_t (mg/L) são as concentrações da fase líquida da solução de dibenzotiofeno inicial e t é tempo, respectivamente;

V - é o volume da solução em (L);

W - é a massa do adsorvente (g).

A percentagem de remoção de dibenzotiofeno foi obtida pela equação (2).

$$(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico

Os materiais apresentaram perfis similares de adsorção de N₂ característicos de isoterma tipo IV, com duas regiões distintas: uma a baixas pressões relativas (P/P₀ < 0,2-0,3) correspondente à adsorção de N₂ na monocamada; na segunda região (P/P₀ = 0,5–1,0) ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos Lowell e Shields (1979). Todas as curvas de dessorção apresentaram histerese do tipo H2 relacionada a poros cilindros abertos nas duas extremidades definida (Gregg e Sing, 1982; Storck, *et al.* 1998). Quanto à distribuição de volume de poros, pode-se observar que as amostras mostraram distribuições semelhantes, com diâmetro médio de poro em torno de 4-5 nm. A Tabela 1 apresenta os valores obtidos na análise textural da sílica pura e funcionalizada.

Tabela 1. Análise textural da sílica pura e funcionalizada

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)
<i>Sílica Pura</i>	482	0,76	4,68
<i>Sil-IMI</i>	349	0,50	4,35
<i>Sil-IMI-N(Tf₂)⁻</i>	294	0,38	4,01

Observa-se na Figura 2 que a funcionalização com o líquido iônico diminuiu progressivamente a área da sílica, o seu volume e diâmetro de poros. Entretanto, o efeito da funcionalização foi mais importante para a área superficial (redução de 40 %) e volume de poros (redução de 50%), afetando pouco o diâmetro de poro.

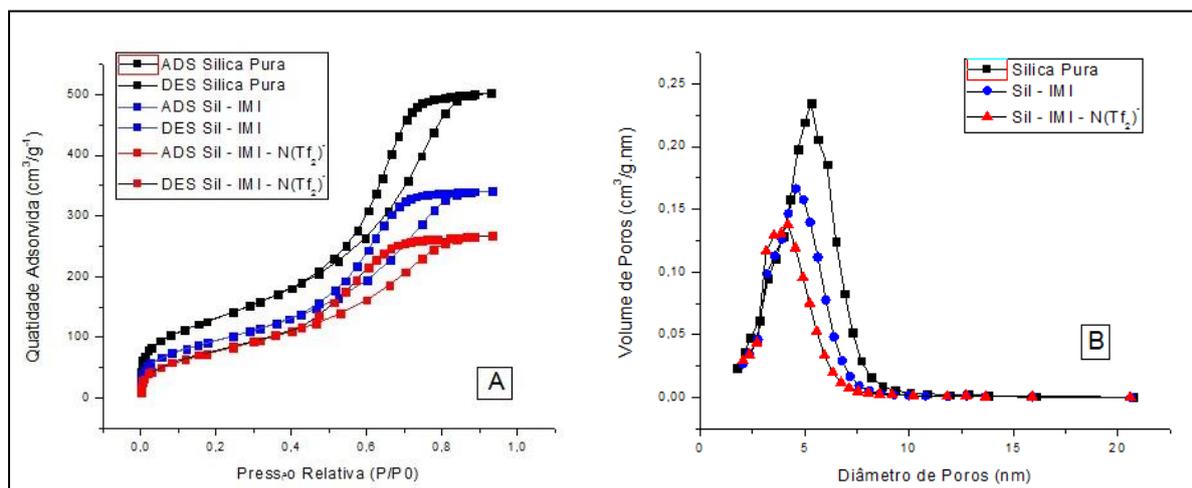


Figura 2 - (A) Isoterma de adsorção/dessorção N₂ e (B) distribuição do tamanho de poro da Sílica pura, Sil-IMI e Sil-IMI-N(Tf₂)⁻.

3.2 Análise Elementar (CHN)

Os resultados da análise elementar por CHN, mostrados na Tabela 2, indicam que a funcionalização da Sílica-IMI ocorreu a contento, pois observa-se um teor de carbono muito superior (6,02 mmol g⁻¹) ao encontrado na sílica pura, (0,07 mmol/g). Após a adição do grupo orgânico N(Tf₂)⁻ observou-se um pequeno aumento no teor deste elemento para 6,79 mmol g⁻¹, o que nos permite dizer que ocorreu o ancoramento do ânion bis (trifluorometano-sulfonilimida) na sílica.

Tabela 2 – Análise Elementar

Amostra	Análise Elementar ^a			Análise de Cloreto ^b (mmol g ⁻¹)
	Carbono (mmol g ⁻¹)	Hidrogênio (mmol g ⁻¹)	Nitrogênio (mmol g ⁻¹)	
Sílica Pura	0,07	0,97	0,17	-
Sil-IMI	6,02	1,64	1,85	2,7
Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻	6,79	0,93	1,18	0,0

^a = análise CHN; ^b = obtida por titulação potenciométrica com AgNO₃;

Com relação à análise de cloreto, os resultados mostraram que a funcionalização da sílica com o 1-metilimidazólio, apresentando 2,7 mmol de grupo orgânico por grama de

sólido. A quantidade de $2,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ corresponde a íons cloretos trocáveis no material Sil-IMI (equivalente à quantidade de grupos imidazólio disponíveis no material). Após a reação de troca iônica do ânion cloreto pelo ânion $\text{N}(\text{Tf}_2)^-$ não mais se detectou cloreto livre na titulação, indicando que todos foram substituídos pelo ânion $\text{N}(\text{Tf}_2)^-$.

3.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 apresenta o espectro no infravermelho da sílica pura e funcionalizada. As bandas de vibração do ânion se manifestam em 571 , 617 e 741 cm^{-1} correspondendo deformação angular simétrica no plano CF_3 , SO_2 e CF_3 respectivamente. A banda de vibração do cátion em 652 cm^{-1} refere-se às vibrações de deformação axial da metila do anel imidazólio. Em 812 cm^{-1} mostra a vibração da Si-C. Em 1230 e 1352 cm^{-1} correspondendo deformação axial simétrica do CF_3 e deformação axial assimétrica SO_2 respectivamente. A sílica aparece nas vibrações de 1191 e 1632 cm^{-1} correspondendo a Si-O e absorção do esqueleto da sílica. Uma banda larga relativa à vibração das hidroxilas da água em 3000 a 3700 cm^{-1} .

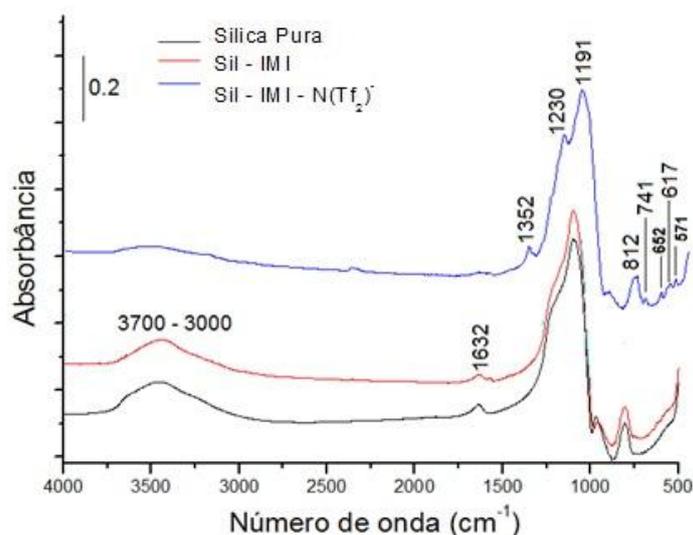


Figura 3. Espectro de infravermelho da sílica pura e funcionalizada em pastilha de KBr.

3.4 Capacidade de Adsorção

A Figura 4 mostra a capacidade de adsorção versus o tempo de adsorção em diferentes concentrações iniciais de dibenzotiofeno sobre a $\text{Sil-IMI-N}(\text{Tf}_2)^-$. O aumento da capacidade de adsorção indicou o aumento da quantidade de dibenzotiofeno adsorvido em função do tempo até que o equilíbrio de adsorção foi atingido. A concentração inicial proporciona uma força motriz importante para superar todas as resistências à transferência de massa do adsorvato entre a fase líquida e a fase sólida Alkan *et al.* (2007). Foi visto que a adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial de dibenzotiofeno. A quantidade de dibenzotiofeno adsorvido no equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção da $\text{Sil-IMI-N}(\text{Tf}_2)^-$ nas condições estudadas. A

capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em $\text{SiI-IMI-N(Tf}_2\text{)}^-$ no equilíbrio (q_e) aumentou de 0,2 a 1,0 mg/g com o incremento da concentração inicial de 25 a 100 mg/L⁻¹.

A Figura 4 apresenta o percentual de remoção do dibenzotiofeno sobre $\text{SiI-IMI-N(Tf}_2\text{)}^-$ em função do tempo para diferentes concentrações iniciais. Aumentando-se a concentração inicial de 50 para 100 mg/l, a percentagem de remoção do composto sulfurado diminuiu de 58 para 32 %. Isto aconteceu porque a quantidade de adsorvato aumentou, mas a quantidade de sítios de adsorção permaneceu a mesma, pois a massa de adsorvente foi constante e igual a 300 mg. Portanto, adicionar mais adsorvato não vai aumentar a adsorção, pois todos os sítios já foram ocupados.

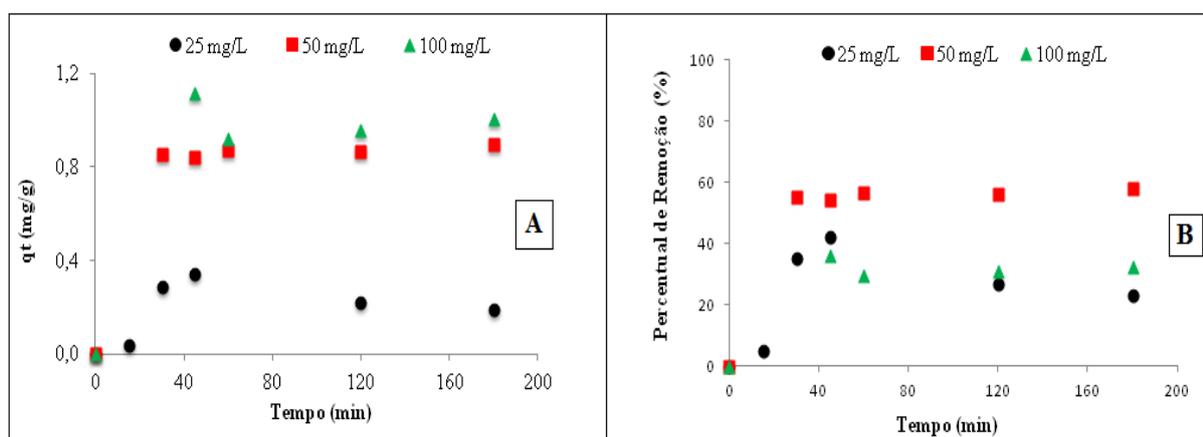


Figura 4 - (A) Capacidade de adsorção e (B) Percentual de remoção do dibenzotiofeno em $\text{SiI-IMI-N(Tf}_2\text{)}^-$ versus tempo de adsorção em diferentes concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, $m_{\text{adsorvente}}= 300$ mg.

4. CONCLUSÕES

A combinação da sílica com material orgânico ionizado (líquido iônico, LI), levou o desenvolvimento de um novo material híbrido orgânico – inorgânico com capacidade de adsorver dibenzotiofeno em torno de 58%.

As análises texturais confirmaram a mudança na estrutura da sílica, influenciando na área, volume e diâmetro de poros. O efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção do dibenzotiofeno em $\text{SiI-IMI-N(Tf}_2\text{)}^-$ mostrou que as interações acontecem por pontes de hidrogênio e aparentemente a estabilidade dessa ligação diminui com o aumento da temperatura entre 20 e 60°C.

5. REFERÊNCIAS

ALKAN, M.; Özkan, D.; MEHMET, D. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3), p. 388-396, 2007.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., Adsorption , Surface and Porosity. 2ed., Academic Press, London, 1982.

IRVINE, R. L. Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks. Dissertação de Mestrado, United States, USA, 1998.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. Powder surface area and porosity. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.

MARÍN-ROSAS, C.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; MURRIETA-GUEVARA, F. R.; HERNÁNDEZ-TAPIA, G.; RODRÍGUEZ-OTAL, L. M. Desulfurization of Low Sulfur Diesel by Adsorption Using Activated Carbon: Adsorption Isotherms, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, p. 4372–4376, 2010.

STORCK, S; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, Applied Catalysis A: General – 174, p. 137-146, 1998.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A.A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. A. D.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2004.