

LIDIANE FARIA SANTOS

**MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE (BIO) COMBUSTÍVEIS:
DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE GASOLINA SINTÉTICA E
REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS PROVENIENTE DE SUINOCULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S237m
2012

Santos, Lidiane Faria, 1982-

Métodos para remoção de enxofre de (bio)combustíveis :
dessulfurização oxidativa de gasolina sintética e remoção de
H₂S de biogás proveniente de suinocultura / Lidiane Faria
Santos. – Viçosa, MG, 2012.

xiii, 67 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José de Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

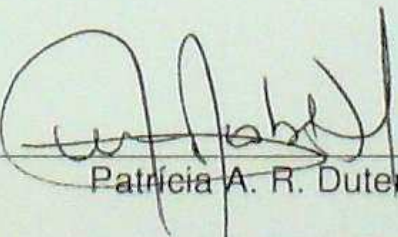
1. Catálise. 2. Biogás. 3. Gasolina. 4. Enxofre.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

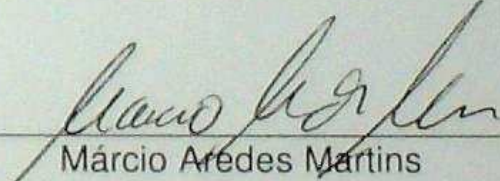
CDD 22. ed. 541.395

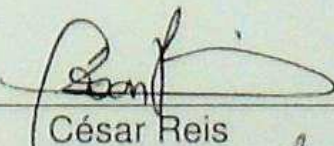
MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE (BIO) COMBUSTÍVEIS:
DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE GASOLINA SINTÉTICA E REMOÇÃO
DE H₂S DE BIOGÁS PROVENIENTE DE SUINOCULTURA

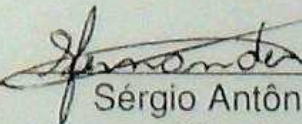
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Doctor Scientiae*.

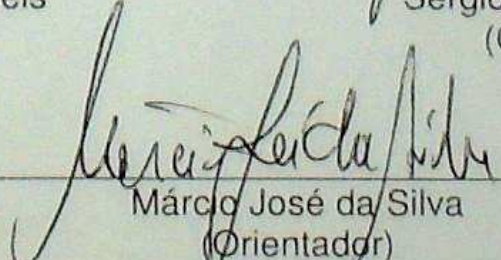
APROVADA: 18 de dezembro de 2012


Patrícia A. R. Dutenhofner


Márcio Aredes Martins


César Reis


Sérgio Antônio Fernandes
(Coorientador)


Márcio José da Silva
(Orientador)

A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio.

Martin Luther King Jr.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, pela luz nos momentos difíceis, presença nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais **José Tomé** e **Maria Madalena**, pelo grande incentivo e por confiarem em mim em todos os momentos.

Aos meus irmãos, **Viviane** e **Eduardo**, grandes incentivadores em minha vida profissional e pessoal.

Ao meu amado esposo **Ricardo**, pelo amor incondicional e pela grande dedicação durante esse período muito importante.

Ao Professor **Márcio José da Silva**, pela sua valiosa orientação e principalmente pela paciência.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise, em especial ao **Abiney**, pelo apoio sempre presente.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO I.....	1
DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE GASOLINA SINTÉTICA	1
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA: UMA BREVE INTRODUÇÃO.....	3
1.2. HETEROPOLIÁCIDOS E CATÁLISE	5
1.2.1. Estrutura e Classificação dos Heteropoliácidos	8
1.2.2. Nomenclatura dos Heteropoliácidos	9
1.2.3. Preparo de Heteropoliácidos	10
1.2.4. Catalisadores Heteropoliácidos Suportados	10
1.2.5. Sais de Heteropoliácidos como catalisadores	11
2. OBJETIVO	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. REAGENTES	15
3.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	15
3.2.1. Preparação dos sais de heteropoliácidos $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$	15
3.2.2. Preparação do heteropoliácido substituído parcialmente com Vanádio ($\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$).....	16
3.2.3. Preparação dos heteropoliácidos suportados $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (30% m/m) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (50% m/m)	16
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	17
3.4. TESTES CATALÍTICOS	17
3.5. MONITORAMENTO DA REAÇÃO	18
3.6. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS	19
4. RESULTADOS	19
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS HPAS.....	19
4.1.1. Caracterização dos sais de HPAs, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$	19
4.1.2. Caracterização do heteropoliácido $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	21
4.1.2. Caracterização dos heteropoliácidos suportados, 30% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ e 50% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	22
4.2. TESTES CATALÍTICOS	23
5. CONCLUSÃO	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

CAPÍTULO II:	40
REMOÇÃO DE H₂S DE BIOGÁS PROVENIENTE DE SUINOCULTURA	40
RESUMO	40
ABSTRACT	41
1. INTRODUÇÃO	42
1.1. O BIOGÁS	43
1.2. TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	45
1.2.1. Alternativas de baixo custo para remoção do H ₂ S do biogás	46
2. OBJETIVO	48
2.1. OBJETIVO GERAL	48
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
3. PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO BIODIGESTOR QUANTO À PRODUÇÃO DE BIOGÁS	49
3.1.1. Caracterização físico-química dos dejetos.....	49
3.1.2. Determinação das propriedades químicas do biogás	50
3.2. DESENVOLVIMENTO DOS FILTROS	50
3.3. CONSTRUÇÃO DOS FILTROS E SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO	52
3.3.1. Purificação via seca utilizando Fe/C e carvão vegetal.....	53
3.3.2. Purificação via úmida com solução de Ca(OH) ₂ e carvão vegetal.....	53
3.3.3. Purificação em série: via úmida com solução de Ca(OH) ₂ e via seca utilizando Fe/C e carvão vegetal	54
4. RESULTADOS	55
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO DEJETO.....	55
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS.....	56
4.3. TESTES DE LONGA DURAÇÃO DOS FILTROS	58
5. CONCLUSÃO	60
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
ANEXOS	62

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 01	Principais estruturas dos polioximetalatos.....	8
Tabela 02	Nomenclatura dos heteropoliácidos.....	9
Tabela 03	Bandas de absorção obtidas na região do infravermelho.....	21
Tabela 04	Conversão de DBT a DBTS catalisada por compostos de Molibdênio e Tungstênio na presença de peróxido de hidrogênio.....	29
Tabela 05	Conversão de DBT a DBTS utilizando catalisadores suportados em SiO ₂ , na presença de peróxido de hidrogênio.....	33

Capítulo II

Tabela 01	Composição típica do biogás de dejetos de suinocultura.....	43
Tabela 02	Parâmetros analisados nos dejetos de suínos, na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental.....	55
Tabela 03	Concentrações médias de N, K e P no dejetos de suínos na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental.....	56
Tabela 04	Dados das curvas de analíticas preparadas com padrões de CH ₄ , CO ₂ e H ₂ S.....	56
Tabela 05	Variação da composição média do biogás em função da temperatura.....	57
Tabela 06	Remoção de H ₂ S em cada sistema de purificação.....	58

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 01	Reação de conversão do DBT a DBT-sulfona na presença de catalisador e agente oxidante.....	5
Figura 02	Classificação dos polioxometalatos.....	7
Figura 03	Estrutura de heteropoliácidos tipo Keggin com o heteroátomo ocupando um espaço tetraédrico no centro.....	8
Figura 04	Espectros obtidos na região do Infravermelho para $H_3PMo_{12}O_{40}$ ($HPMo_{12}$), $AIPMo_{12}O_{40}$ ($AIPMo_{12}$), e MoO_3	20
Figura 05	Espectros obtidos na região do Infravermelho para $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) e $AIPW_{12}O_{40}$ ($AIPW$)	20
Figura 06	Espectros obtidos na região do Infravermelho para $H_3PMo_{12}O_{40}$ ($HPMo_{12}$), $H_6PMo_9V_3O_{40}$ ($HPMo_9V_3$), e V_2O_5	22
Figura 07	Espectros obtidos na região do Infravermelho para $HPMo;SiO_2$; 50% $HPMo/SiO_2$ 100°C;50% $HPMo/SiO_2$ 200°C;50% $HPMo/SiO_2$ 300°C	23
Figura 08	Curva Analítica do DBT em isoctano.....	24
Figura 09	Oxidação parcial do dibenzotiofeno por peróxido de hidrogênio na ausência do catalisador.....	24
Figura 10	Oxidação total do dibenzotiofeno por peróxido de hidrogênio na presença do catalisador.....	25
Figura 11	Cromatograma obtido na análise de uma alíquota retirada da fase isoctano, no início da reação.....	25
Figura 12	Cromatograma obtido na análise de uma alíquota retirada da fase acetoneitrila, no final da reação.....	26
Figura 13	Proposta de um mecanismo para a oxidação do DBT catalisada por HPA, na presença de H_2O_2	27
Figura 14	Curvas cinéticas das reações de oxidação do DBT catalisadas por $H_3PMo_{12}O_{40}$, $AIPMo_{12}O_{40}$ e MoO_3 na presença de peróxido de hidrogênio.....	31
Figura 15	Curvas cinéticas das reações de oxidação do DBT por peróxido de hidrogênio catalisadas por $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_6PMo_9V_3O_{40}$ na presença de peróxido de hidrogênio.....	32
Figura 16	Curvas cinéticas das reações de oxidação do DBT por peróxido de hidrogênio catalisadas por $AIPMo_{12}O_{40}$ e $AIPW_{12}O_{40}$ na presença de peróxido de hidrogênio.....	34

Capítulo II

Figura 01	Vista geral de um biodigestor do modelo tubular “plug-flow”	44
Figura 02	Vista geral do protótipo do sistema de purificação	51
Figura 03	Vista geral do sistema de purificação – Longa duração.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS

AIPMo	Fosfomolibdato de alumínio
AIPW	Fosfomolibdato de tungstênio
B.E.T.	Braunauer, Emmett e Teller
CG-EM	Cromatógrafo a Gás acoplado com Espectrômetro de Massas
DBT	Dibenzotiofeno
DBTS	Dibenzotiofeno sulfonado
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
Fe/C	Liga metálica de Ferro/Carbono na forma de arame liso recozido nº 6
FID	Detector de Ionização em Chama
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HDS	Hidrodessulfurização
HPA	Heteropoliácidos
HPMo	Ácido 12-molibdofosfórico
HPMo ₉ V ₃	Ácido 9-molibdo-3-vanadiofosfórico
HPW	Ácido 12-tungstofosfórico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
ODS	Dessulfurização Oxidativa
POM	Polioxometalatos
PVC	Cloreto de Polivinila
TCD	Detector de Condutividade Térmica

RESUMO

SANTOS, Lidiane Faria D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2012. **Métodos para Remoção de Enxofre de (Bio) combustíveis: Dessulfurização Oxidativa de Gasolina Sintética e Remoção de H₂S de Biogás Proveniente de Suinocultura.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientador: Sérgio Antônio Fernandes

O controle da emissão de poluentes na atmosfera tem se tornado cada vez mais rígido, por isso a pesquisa envolvendo novas tecnologias de remoção de enxofre vem crescendo significativamente, visando a produção de combustíveis mais limpos. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo principal desenvolver processos para remoção de enxofre de dois diferentes combustíveis: biogás e gasolina. Primeiramente, foi avaliada a eficiência de diferentes sistemas para a purificação de biogás, proveniente da fermentação anaeróbica de dejetos suínos. O biogás estudado (um biocombustível com alta concentração de metano) foi produzido em biodigestores em uma granja de suínos na região de Viçosa. O biogás pode ser potencialmente utilizado como combustível, gerando energia elétrica para a propriedade rural, em substituição à energia fornecida pela concessionária estadual. Entretanto, ele contém uma elevada concentração de H₂S, o que o torna altamente corrosivo. Esta parte do trabalho foi feita em parceria com o Portal do Agronegócio/CENTEV/UFV, com o Departamento de Engenharia Agrícola da UFV e com recursos da FAPEMIG. Foram desenvolvidos diferentes sistemas de purificação de biogás baseados em filtros preenchidos com diferentes materiais (liga metálica de ferro e carbono; óxido de cálcio hidratado e carvão vegetal). Os tratamentos foram: filtragem via úmida (H₂O + CaO + carvão vegetal); filtragem via seca (liga Fe/C + carvão vegetal); filtragem em série (filtragem via úmida seguido da filtragem via seca). Os filtros funcionaram 300 horas em cada tratamento com vazão média de biogás de 12 m³.h⁻¹. Conseqüentemente, o foco do trabalho passou a ser a investigação de métodos de remoção de enxofre de combustíveis líquidos, em especial

o processo de dessulfurização oxidativa (ODS). Então, catalisadores baseados em heteropoliácidos foram usados em reações de ODS de gasolina em fase homogênea e heterogênea usando peróxido de hidrogênio como oxidante. As reações foram realizadas utilizando isoctano como gasolina sintética e dibenzotiofeno (DBT) como composto sulfurado. Os catalisadores foram preparados a partir dos heteropoliácidos comercialmente disponíveis ou produzidos no próprio Laboratório de Catálise da UFV. Sua caracterização preliminar foi feita por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho. Os espectros mostraram bandas características dos heteropoliácidos, confirmando a presença da unidade Keggin. Os catalisadores utilizados foram $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$, $AlPMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $AlPW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ e MoO_3 . Os catalisadores heteropoliácidos $AlPMo_{12}O_{40}$ mostraram-se altamente eficientes na remoção do enxofre de gasolinas em misturas bifásicas na ausência de catalisadores de transferência de fase.

ABSTRACT

SANTOS, Lidiane Faria D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2012. **Methods for Sulfur Removal of (bio) fuels: Oxidative Desulphurization of Synthetic Gasoline and Biogas H₂S Removal Coming from Hogs**. Adviser: Márcio José da Silva. Co-Adviser: Sérgio Antônio Fernandes

Controlling the emission of pollutants in the atmosphere has become increasingly rigid, hence research involving new technologies to removal sulfur has been growing significantly, aiming at production of cleaner fuels. In this context, this project had as the main purpose the development of processes for removing sulfur from two different fuels: gasoline and biogas. First, was evaluated the efficiency of many catalytic systems for the purification of biogas from the swine manure anaerobic fermentation. The studied biogas was produced in biodigesters in a swine herd in Viçosa and this biofuel has shown high methane concentration. Although it can be potentially used as fuel, generating electricity for the rural property and replacing the energy supplied by the dealer state, it also contains a high concentration of H₂S, which makes it highly corrosive. This part of the project was done in partnership with Portal Agribusiness / CENTEV / UFV, with the Department of Agricultural Engineering of UFV and with FAPEMIG's resources. Different systems for purifying biogas were developed based on filters filled with different materials (alloy of iron and carbon; hydrated calcium oxide and charcoal). The treatments were: wet filtering (CaO + H₂O + charcoal); dry filtering (alloy Fe / C + charcoal) filter in series (wet filtering followed by dry filtering). The filters worked 300 hours in each treatment with average biogas flow of 12 m³.h⁻¹. In general, the obtained results were good as there are few reports of efficient systems. Subsequently, the project focus became the investigation of a process for removing sulfur from liquid fuels, called oxidative desulfurization process (ODS). So, catalysts based on heteropolyacids were used in ODS reactions of gasoline in homogeneous and heterogeneous phase using hydrogen peroxide as the oxidant. The

reactions were performed using isooctane as synthetic gasoline and dibenzothiophene (DBT) as a sulfur compound. The catalysts were prepared from the commercially available heteropolyacids or produced at the Laboratory of Catalysis of UFV. Its preliminary characterization was made by molecular absorption spectroscopy in the UV-vis and infrared region. The spectra showed characteristic bands of heteropolyacids, confirming the presence of Keggin unit. The catalysts used were $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ and MoO_3 . The heteropolyacids catalysts $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ proved to be highly effective in removing sulfur from gasoline in biphasic mixtures in the absence of phase transfer catalysts.

Capítulo I

Dessulfurização Oxidativa de Gasolina Sintética

RESUMO

A crescente urbanização tem provocado um aumento expressivo na emissão de gases que agridem significativamente o meio ambiente, porque na queima de combustível, veículos automotores emitem gases e partículas para a atmosfera, alterando sua constituição original e tornando-a poluída. As especificações atuais da gasolina brasileira exigem uma contínua redução no teor de enxofre. A dessulfurização oxidativa (ODS) é um processo alternativo em relação à hidrodessulfurização convencional (HDS). A ODS é um processo que não necessita de condições severas de operação e, com isso, não compromete a octanagem da gasolina e o custo final de operação. Neste trabalho, a ODS foi estudada utilizando isoctano como gasolina sintética, dibenzotiofeno (DBT) como composto sulfurado, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante e heteropoliácidos (HPA's) como catalisadores. Os catalisadores heteropoliácidos utilizados foram $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$, $AIPMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $AIPW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ e MoO_3 . Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho e Absorção Atômica. Tanto os catalisadores homogêneos e heterogêneos sintetizados mostraram bandas características da unidade Keggin confirmando a estrutura dos HPAs. Todos os catalisadores investigados foram altamente seletivos para conversão do DBT em DBT sulfona. As reações de ODS foram realizadas em um reator de vidro sob agitação e temperatura constante de 60°C na ausência de um catalisador de transferência de fase (PTC). Neste trabalho, foi encontrado um resultado inédito: os sais de heteropoliácidos, $AIPMo_{12}O_{40}$ e $AIPW_{12}O_{40}$, foram muito eficientes, apresentando conversões de 75,9 e 100 %, respectivamente. O uso do HPA substituído com vanádio ($H_6PMo_9V_3O_{40}$) resultou na conversão de 47%. Os HPAs suportados em SiO_2 mostraram-se altamente ativos; entretanto, apresentaram com problemas de lixiviação e conseqüente desativação, provocado pela alta polaridade do meio.

ABSTRACT

The rising urbanization has led to a significant increase in the emission of gases that significantly harm the environment, because when burning fuel, motor vehicles emit gases and particles into the atmosphere, changing its original constitution and making it polluted. The current specifications for Brazilian petrol require a continuous reduction in sulfur content. The oxidative desulfurization (ODS) is an alternative process compared to the conventional hydrodesulfurization (HDS). The ODS is a process that does not require severe operation conditions and therefore, does not compromise the octane rating of gasoline and the operation final cost. In this work, the ODS was studied using isooctane as synthetic gasoline, dibenzothiophene (DBT) as the sulfur compound, hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidant and heteropolyacids (HPA's) as catalysts. The heteropolyacids catalysts used were $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$, $AIPMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $AIPW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ and MoO_3 . The synthesized catalysts have been characterized by infrared spectroscopy and atomic absorption. Both homogeneous and heterogeneous synthesized catalysts showed characteristic bands of the Keggin unit confirming the PAHs structure. The ODS reactions were performed in a stirring glass reactor at a constant temperature of 60 °C in the absence of a phase transfer catalyst (PTC). It was found that the heteropolyacids salts, $AIPMo_{12}O_{40}$ and $AIPW_{12}O_{40}$ were very effective, showing conversions of 75.9 and 100%, respectively. The HPA replaced with vanadium ($H_6PMo_9V_3O_{40}$) showed activity of 47%. The HPAs supported on SiO_2 showed to be highly active; however, it suffered with leaching problems and consequent deactivation, caused by the high polarity of the ambient.

1. Introdução

A emissão de gases tóxicos e materiais particulados na atmosfera têm crescido em todas as grandes aglomerações urbanas e industriais do mundo, afetando a qualidade do ar local e produzindo efeitos que se manifestam em distâncias grandes e a longo prazo ¹.

Os compostos de enxofre contribuem significativamente para a poluição atmosférica em grandes centros urbanos, pois durante sua combustão são transformados em óxidos de enxofre que levam à formação de chuva ácida e de materiais particulados ^{2,3}. Os compostos presentes nos combustíveis são principalmente sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados.

O nível de exigência nacional e internacional em relação a concentração tolerável de enxofre nos combustíveis representa uma redução muito grande e um patamar dificilmente atingido com a tecnologia convencional, pois requer uma dessulfurização muito acentuada, isto é, com mais de 95 % de conversão ⁴.

Para combustíveis fósseis, são amplamente usados os processos de HDS (Hidrodessulfurização). Entretanto, estes processos ocorrem a altas temperaturas e pressões de hidrogênio elevadas. Faz-se necessário então o desenvolvimento de rotas alternativas, que não utilizem o hidrogênio e operem em condições mais brandas do que a hidrodessulfurização ⁵.

1.1. Dessulfurização Oxidativa: Uma breve introdução

O processo de hidrodessulfurização (HDS) é o método mais utilizado nas refinarias de petróleo para remoção de compostos sulfurados. Este processo é realizado em altas temperaturas, pressões elevadas de hidrogênio e catalisadores específicos, levando como produto final a formação de H₂S e hidrocarbonetos. No processo de

hidrodessulfurização (HDS), compostos como dibenzotiofeno e derivados (benzotiofeno, metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, entre outros), são mais difíceis de remover e requerem maiores custos. Além disso, reações paralelas indesejáveis podem ocorrer, tais como a saturação de olefinas que resulta na redução da octanagem da gasolina ⁶.

Novas tecnologias de remoção de enxofre têm sido estudadas para atender às novas especificações na produção de combustíveis mais limpos, sejam eles líquidos ou gasosos. Dentre os processos de remoção de enxofre alternativos ao HDS desenvolvidos atualmente, destacam-se o processo de adsorção, biodessulfurização e de dessulfurização oxidativa (ODS) ⁷. As reações de ODS baseiam-se na capacidade de um sistema composto de um catalisador/oxidante/solvente em promover a oxidação de compostos sulfurados apolares e removê-los via uma etapa de extração na presença de um agente de transferência de fase.

Os processos de dessulfurização oxidativa ou oxidessulfurização, objeto de interesse deste trabalho, começaram a ter importância a partir de 1998 quando grupos de pesquisa em diversas partes do mundo passaram a desenvolver trabalhos nesta área ⁸. A ODS está entre as transformações catalíticas mais aplicadas para a remoção de enxofre. O processo de ODS geralmente envolve a oxidação dos compostos de enxofre, transformando-os em sulfonas na primeira etapa. As sulfonas são então removidas por extração numa segunda etapa ⁹. Solventes orgânicos polares, tal como acetonitrila, dimetilsulfóxido ou N, N-dimetilformamida, são geralmente utilizados como solvente extrator na segunda etapa ¹⁰.

Na ODS de um combustível contendo enxofre na forma de tiofeno, ocorre formação do sulfóxido com a introdução de um átomo de oxigênio no composto sulfurado, seguido da formação da sulfona com dois átomos de oxigênio, conforme mostrado na **Figura 01**. A oxidação do enxofre dos compostos sulfurados à sulfona promove um aumento na polaridade destes compostos, facilitando sua separação

dos outros compostos presentes no combustível, sendo então extraídos com adsorvedores físicos ou algum solvente polar ¹¹.

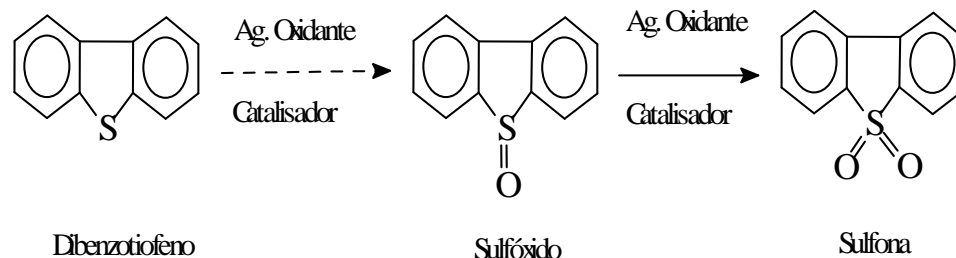


Figura 01 – Reação de conversão do DBT a DBT-sulfona na presença de catalisador e agente oxidante

O grande desafio nos processos de ODS tem sido encontrar os melhores catalisadores e agentes oxidantes que conciliem eficiência e baixo custo. Catalisadores à base de Mn, Nb, Mo, V, dentre outros metais, têm sido testados por diversos autores em suas formas mássicas e suportadas, na grande maioria, em alumina (Al_2O_3) ¹².

1.2. Heteropoliácidos e Catálise

O termo “catálise” foi introduzido por Jonh Jacobs Berzelius, no século IX, para explicar o aumento da velocidade de uma reação química quando na presença de certas substâncias, denominadas por ele como “catalisadores” ¹³. O catalisador é uma substância que aumenta a taxa de conversão de reagentes em produtos, sendo consumido em certas etapas e regenerado ao final do processo. A maioria dos processos químicos industriais envolve complexos de metais de transição como catalisadores ¹⁴.

Foi também Berzélius o primeiro químico que, em 1826, sintetizou um heteropolicomposto. Ele descreveu a formação de um precipitado amarelo após adicionar molibdato de amônio a ácido

fosfórico. O composto é conhecido como 12-molibdofosfato de amônio $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ¹⁵.

Em 1854, Struve preparou heteropoliácidos de cromo e ferro, propondo tratar-se de sais duplos ¹⁶. Marignac preparou heteropoliácidos em 1862, demonstrando não serem sais duplos. O primeiro estudo sistemático sobre heteropoliácidos surgiu em 1908 com Miolati, que propôs uma estrutura para estes compostos de acordo com a teoria iônica de Werner ¹⁷. Tal estrutura foi aceita até 1933 quando Keggin, fazendo uso da então recente técnica de difração de Raios-X, determinou a estrutura aceita atualmente, conhecida como estrutura de Keggin ¹¹.

Os heteropoliácidos (HPAs) têm se mostrado catalisadores ativos e versáteis úteis em diversos tipos de reações, inclusive em oxidações tipo Wacker livres de cloreto ¹⁸. Além de eficientes oxidantes e fortes ácidos de Brønsted, os HPAs têm vantagens como serem solúveis em solventes polares e estáveis termicamente sob condições extremas de reação. São compostos disponíveis comercialmente e atraentes econômica e ambientalmente, e ainda podem ser usados suportados em sólidos de maior área superficial ¹⁹.

Sem dúvida, a catálise por HPAs é uma das mais bem sucedidas áreas em catálise contemporânea, onde estudos sistemáticos destes catalisadores ao nível molecular levaram a uma seqüência em larga escala de aplicações industriais. Os HPAs, ao contrário dos óxidos metálicos e zeólitas, têm estruturas iônicas discretas e móveis. Em geral, HPAs possuem uma forte acidez de Brønsted e propriedades de redox adequadas, que podem ser ajustadas através da variação de sua composição química. Por conseguinte, catálise ácida e oxidação catalítica são as duas principais áreas da catálise envolvendo heteropoliácidos ²⁰.

A **Figura 02** mostra um diagrama de classificação dos polioxometalatos (POMs). Estes podem ser divididos em: isopoliânions, sendo as espécies que não possuem heteroátomos e heteropoliânions,

aquelas constituídas de heteroátomos. Por sua vez, este é dividido em heteropoliácido, que são as espécies de formas ácidas (abreviado por HPAs) e heteropolissais.

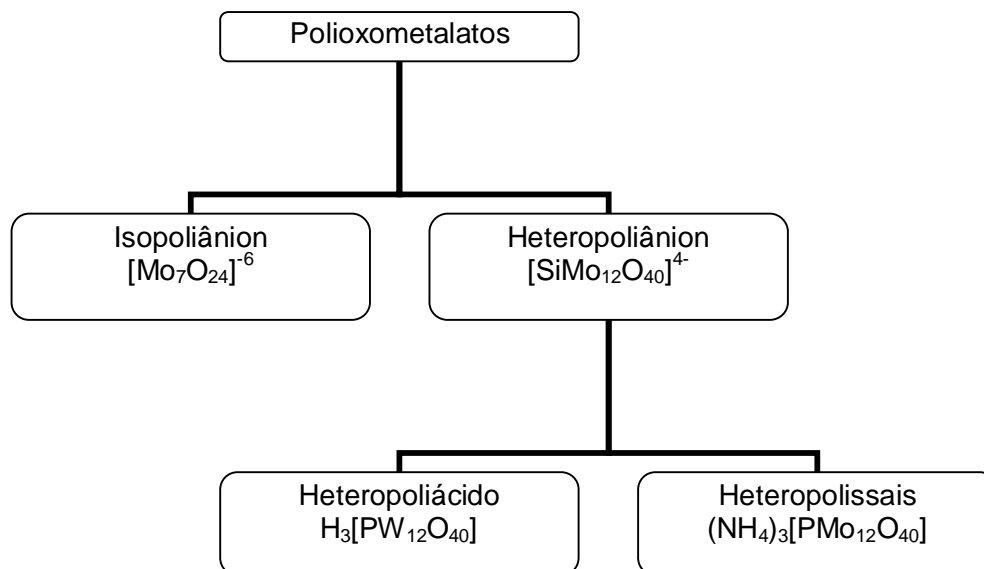


Figura 02: Classificação dos polioxometalatos.

A unidade básica de construção desses HPAs é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênios (MO_6); três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10} , na qual um átomo de oxigênio é compartilhado pelos três átomos metálicos; é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo ²¹. Quatro grupos M_3O_{10} circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica, e cada um deles compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com os outros três, formando assim o HPA, cuja estrutura está mostrada na **Figura 03**.

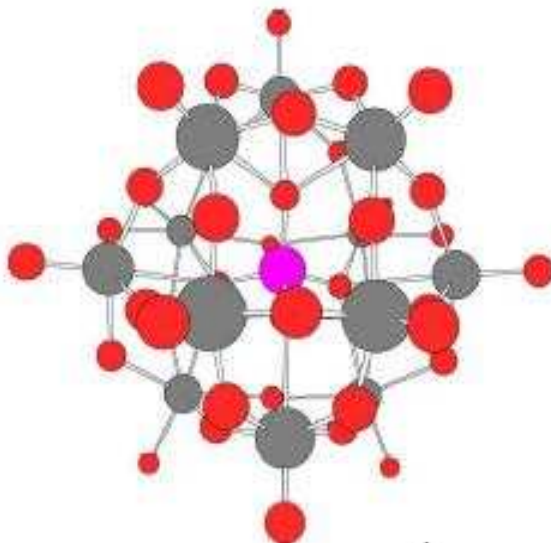


Figura 03 – Estrutura de heteropoliácidos tipo Keggin com o heteroátomo ocupando um espaço tetraédrico no centro ²².

1.2.1. Estrutura e Classificação dos Heteropoliácidos

A **Tabela 01** mostra um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma. Entre estas estruturas destacam-se as estruturas de Keggin, Dawson, Waugh, Anderson e Silverton.

Tabela 01. Principais estruturas dos polioximetallatos ²³

Tipo	Formula Molecular	Razão X/M	Unidade	Grupo central
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	1:12	M_3O_{13}	XO_4
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	2:18	M_3O_{13}	XO_4
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	1:6	M_2O_{10}	XO_6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	1:9	M_3O_{13}	XO_6
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	1:12	M_2O_9	XO_{12}

Os heteropoliânions são formados por um átomo central M (onde M pode ser uma molécula de molibdênio ou tungstênio), o heteroátomo X tipicamente P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} ou Ge^{4+} , cercado por 2 a 18 átomos hexavalentes. Existem em torno de 36 elementos diferentes que foram identificados como um átomo central para os heteropolicompostos, e são altamente oxigenado ²⁴. Os HPAs mais estudados e utilizados em catálise possuem a estrutura tipo Keggin. A unidade básica de construção dos HPAs é um octaedro centrado em um metal cercado por seis átomos de oxigênio ²⁵.

1.2.2. Nomenclatura dos Heteropoliácidos

A nomenclatura utilizada para os heteropoliácidos encontra pequenas variações na literatura, embora em 1960 a IUPAC tenha tentado unificá-la. Segundo a IUPAC o nome do HPA é dado utilizando-se numerais arábicos para determinar a relação entre os números de átomos dos diferentes metais seguido do nome do metal e, por fim, o nome do ânion simples do heteroátomo. Contudo, o modo mais utilizado para se escrever o nome dos HPAs é utilizando prefixos gregos para indicar a relação de proporcionalidade entre os metais ²⁶. Exemplos são apresentados na **Tabela 02**.

Tabela 02. Nomenclatura dos heteropoliácidos ²⁶

Fórmula	Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura Usual
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	Ácido 12-molibdofosfórico	Ácido dodecamolibdofosfórico
$H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$	Ácido 10-molibdo-2-vanadosilícico	Ácido decamolibdodivanadosilícico
$Na_3[SiMo_{12}O_{40}]$	3-sódio 12-molibdosilicato	Dodecamolibdosilicato de trisódio
$Na_6[PMo_{10}V_2O_{40}]$	6-sódio 10-molibdo-2-vanadiofosfato	Decamolibdodivanadiofosfato de hexasódio

Numa forma simplificada (porém não sistemática e oficial), os átomos de oxigênios, os cátions de compensação e a carga do poliânion muitas vezes são omitidos. Por exemplo, $H_3PW_{12}O_{40}$ pode ser abreviado para H_3PW , HPW ou PW ²⁷.

1.2.3. Preparo de Heteropoliácidos

A síntese dos HPAs é feita, comumente, a partir dos oxoânios dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos e fosfatos. Estes sais são dissolvidos em água e, quando a solução é acidificada, o HPA é formado. A separação do HPA da solução pode acontecer por duas maneiras, por precipitação ou por extração com éter dietílico. Neste caso, uma quantidade adicional de ácido é necessária para que ocorra a formação do eterato do HPA, que se separa em uma fase distinta ²⁶.

1.2.4. Catalisadores Heteropoliácidos Suportados

A catálise heterogênea caracteriza-se por ser um processo no qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente os reagentes estão em fase líquida ou gasosa e o catalisador em fase sólida. Ao utilizar um catalisador mássico, não há diferença entre a natureza química da superfície e o interior do sólido. Já o catalisador suportado é aquele em que a fase ativa é dispersa sobre um material usualmente inerte e poroso.

Os heteropoliácidos podem ser utilizados como catalisadores em sistemas homogêneos, sistemas bifásicos (líquido/líquido) e sistemas heterogêneos (sólido/líquido) nos quais o heteropoliácido é utilizado na forma suportada. Os heteropoliácidos têm grande aplicação quando estão na forma de catalisadores suportados porque quando mássicos apresentam uma pequena superfície específica ($1-5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ¹⁸.

A atividade catalítica do heteropoliácido suportado depende do tipo de suporte e das condições de pré-tratamento. Substâncias ácidas como a como SiO₂, ou neutras como o carvão ativo, além de resinas de troca iônica são suportes apropriados, sendo a SiO₂ o suporte mais usado. Sólidos básicos como Al₂O₃ e MgO podem decompor o HPA e portanto não dever ser utilizados como suporte ²⁸. Os heteropoliácidos suportados em sílica (HPA/SiO₂) possuem um maior número dos sítios ácidos acessíveis para o substrato e envolvidos na reação do que os heteropoliácidos puros ¹⁸.

1.2.5. Sais de Heteropoliácidos como catalisadores

Os HPAs podem ser utilizados como catalisadores em reações ácidas ou redox. Estes catalisadores podem ter suas características modificadas pela substituição total ou parcial de seus prótons por cátions. Esta substituição proporciona a formação de compostos mais hidrofóbicos, com maior microporosidade e área superficial ^{18,29}.

Freqüentemente a preparação de sais de heteropoliácidos é feita por troca iônica em solução aquosa do ácido precursor com solução aquosa em quantidades estequiométricas de solução de carbonatos, cloretos ou nitratos do cátion desejado, por precipitação ^{30,31}.

A **Equação 01** mostra a preparação de sal derivado do H₃PW₁₂O₄₀ totalmente substituído de Cs⁺.



A solubilidade, a microporosidade e o volume de poro destes materiais estão relacionados ao tamanho do cátion adicionado, conforme Moffat e colaboradores ³². Quando os prótons dos heteropoliácidos são substituídos por cátions pequenos como Na⁺, Li⁺ e Cu²⁺ surgem sais solúveis em solventes polares; além disso, a área superficial do sal quando comparada a do ácido precursor é pouco

aumentado. Da troca por cátions maiores como Cs^+ , NH_4^+ e Rb^+ surgem sais insolúveis em solventes apolares, que apresentam elevada microporosidade e aumento considerável na área superficial destes materiais²⁵.

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Preparar catalisadores heteropoliácidos que sejam ativos na dessulfurização oxidativa (ODS) da gasolina usando como oxidante o peróxido de hidrogênio. Estes catalisadores serão avaliados na fase homogênea (heteropoliácidos e seus sais) e na fase heterogênea (heteropoliácidos suportados em sílica).

2.2. Objetivos específicos

- Preparar o catalisador $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$, sal derivado do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- Preparar o catalisador $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$, sal derivado do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
- Preparar heteropoliácidos substituídos parcialmente conforme a série $\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$, com $n = 3$.
- Preparar catalisadores sólidos estruturados em sílica usando como dopante o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,
- Avaliar a atividade catalítica dos heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de ODS do dibenzotiofeno em fase homogênea.
- Avaliar a atividade catalítica dos sais de heteropoliácido $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de ODS do dibenzotiofeno em fase homogênea.
- Avaliar o efeito da substituição parcial de átomos de Mo por V na série $\text{H}_{3+n}[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]$, com $n = 3$, nas reações de ODS do dibenzotiofeno em fase homogênea.
- Avaliar atividade catalítica dos óxidos de MoO_3 e V_2O_5 nas reações de ODS do dibenzotiofeno em fase homogênea.

- Avaliar atividade catalítica dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ nas reações de ODS do dibenzotiofeno em fase heterogênea.

- Avaliar a atividade catalítica dos sais de heteropoliácido $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ nas reações de ODS do dibenzotiofeno no sistema bifásico isoctano/ácido acético.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

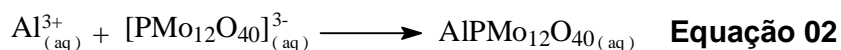
Todos os reagentes e solventes foram obtidas de fontes comerciais e usados sem prévia purificação. Os heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, o SiO_2 , o isooctano, a acetonitrila e também o dibenzotiofeno foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e os óxidos MoO_3 e V_2O_5 foram obtidos da Vetec. Também foi utilizado H_2O_2 (30%) da Synth.

3.2. Métodos de preparação

Algumas das propriedades dos catalisadores obtidos dependem em grande parte da rota de síntese utilizada. Um bom método deve produzir materiais com excelentes propriedades catalíticas, além de ser altamente reprodutível, de forma que permita a comparação de propriedades de diferentes sistemas.

3.2.1. Preparação dos sais de heteropoliácidos $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$

O sal de heteropoliácido, $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$, foi preparado utilizando quantidades estequiométricas de uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, adicionada a uma solução aquosa de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, com vazão de 1,0mL/min, sob agitação constante, a temperatura ambiente. A solução foi mantida em repouso durante toda a noite, à temperatura ambiente. Depois disto, foi evaporada até a total secagem, por aquecimento a 40°C ³³. A reação de obtenção do $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ é mostrada na **Equação 02**.

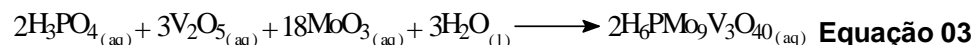


Seguindo a mesma técnica, o AIPW₁₂O₄₀ foi preparado utilizando quantidades estequiométricas de uma solução de Al(NO₃)₃, adicionada a uma solução aquosa de H₃PW₁₂O₄₀, com vazão de 1,0 mL/min, sob agitação constante, a temperatura ambiente. A solução foi mantida em repouso durante toda a noite, à temperatura ambiente. Depois disto, foi evaporada totalmente por aquecimento a 40°C ³³.

3.2.2. Preparação do heteropoliácido substituído parcialmente com Vanádio (H₆PMo₉V₃O₄₀)

A síntese do heteropoliácido substituído parcialmente seguiu o processo hidrotérmico ³⁴. Quantidades estequiométricas de H₃PO₄, V₂O₅ e MoO₃ foram solubilizados em 150 mL de água destilada. A solução foi agitada por 3 horas a 80°C, e resfriada à temperatura ambiente. Os molibdatos e vanadatos insolúveis foram removidos e a solução de H₆PMo₉V₃O₄₀ foi seca a 65°C por 48 horas.

A reação para a obtenção do H₆PMo₉V₃O₄₀ é mostrada na **Equação 03**.



3.2.3. Preparação dos heteropoliácidos suportados H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ (30% m/m) e H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ (50% m/m)

Os catalisadores suportados foram preparados pelo método de impregnação ³⁵. Uma solução de H₃PMo₁₂O₄₀ foi preparada em HCl 0,1 mol.L⁻¹, numa proporção de 1,0 g para 10,0 mL.

Foi preparada uma suspensão aquosa do suporte SiO₂ e adicionado a ela uma solução contendo HPMo em HCl. A suspensão foi mantida sob agitação constante e evaporada a 80°C. O sólido obtido foi pulverizado e levado à estufa a 100°C por 12 horas. Este material foi dividido em três partes, sendo duas delas submetidas a tratamento

térmico em mufla por quatro horas à 200°C e 300°C. Os catalisadores foram preparados nas proporções 30 % e 50 % m/m de HPMo.

3.3. Caracterização dos materiais

A caracterização de um catalisador sólido pode ser útil na determinação de sua composição assim como de suas propriedades estruturais e texturais. Desta forma, pode ser uma técnica que auxilie não só na compreensão de suas principais propriedades físico-químicas como também pode auxiliar na compreensão do comportamento catalítico destes materiais.

A caracterização permite o estudo da superfície do catalisador e da estrutura no nível atômico, que é necessária para o entendimento do comportamento dos átomos da superfície na reação. Assim são obtidas informações que fazem com que o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores seja de grande valor.

Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando espectroscopia no infravermelho visando confirmar a presença da estrutura do íon de Keggin em sua estrutura.

As medidas no infravermelho foram realizadas na faixa de 500 - 4000 cm^{-1} em pastilhas de KBr. Foi utilizado um equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. As medidas de absorção atômica foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa utilizando um equipamento Varian modelo Spectra A-200.

3.4. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um padrão de 1000 ppm de enxofre na forma de dibenzotiofeno dissolvido em isoctano.

A oxidação catalítica do DBT foi realizada em um reator de vidro conectado a um condensador de refluxo, banho de aquecimento e agitação magnética. Os catalisadores sólidos foram adicionados a uma

mistura bifásica contendo gasolina sintética, acetonitrila e H_2O_2 30 %, sob agitação e temperatura constante de 60°C.

Em uma reação típica, foram utilizados 20 mL de solução contendo 1000 ppm de S na forma de dibenzotiofeno, 10 mL de acetonitrila contendo 5 % m/m de catalisador em relação ao substrato e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (30% m/m). A mistura foi agitada e aquecida até a temperatura de 60°C.

Foram testados $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW), MoO_3 e V_2O_5 comerciais e $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (AIPMo), $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ (AIPW), $\text{H}_3\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ (HPMo_9V_3), 30 % $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (30 % HPMo/Si) e 50% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ (50 % HPMo/Si), previamente sintetizados.

Também foram realizados ensaios em sistemas contendo 20,0mL de solução contendo 1000 ppm de S na forma de dibenzotiofeno, 10,0 mL de ácido acético glacial, 5 % m/m de catalisador em relação ao substrato e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (30 % m/m). A mistura foi agitada e aquecida até a temperatura de 60°C. Os catalisadores avaliados foram $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (AIPMo), $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ (AIPW).

3.5. Monitoramento da Reação

As fases, acetonitrila e isoctano, foram analisadas separadamente por cromatografia gasosa de amostras retiradas em 0, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos. O programa de temperatura usado foi: 80°C por 3 minutos e rampa de aquecimento de 10°C /min até 250°C. As temperaturas do injetor e do detector FID foram mantidas constantes a 250 e 280°C, respectivamente. O CG Shimadzu 17A usado nas análises estava equipado com coluna capilar DB5 (0,25 m x 0,25 mm x 30 m) e detector FID.

As conversões foram calculadas usando como referência as áreas obtidas numa curva analítica construída com o padrão de Dibenzotiofeno.

3.6. Identificação dos Produtos

Os produtos de reação foram identificados via análises de CG-EM conduzidas em um cromatógrafo Shimadzu GC17A equipado com coluna capilar DB5 (0,25 m x 0,25 mm x 30 m), acoplado a um detector espectrômetro de massas Shimadzu MS-QP 5050A (Tokyo, Japan) usando Hélio como gás de arraste, com fluxo de 2 mL/min. O programa de temperatura foi similar ao usado nas análises de CG. A temperatura da fonte de ions foi 260°C. O detector foi operado no modo EI (impacto eletrônico) à 70 eV, com faixa de massas de m/z 50-450.

4. Resultados

4.1. Caracterização dos HPAs

Como previamente mencionado, as amostras de HPAs foram analisadas por Espectroscopia na região do Infravermelho para confirmar a estrutura tipo Keggin. Esta estrutura apresenta bandas características e intensas na região de impressão digital entre 700 e 1200 cm^{-1} .

4.1.1. Caracterização dos sais de HPAs, $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPWo}_{12}\text{O}_{40}$

Os resultados de Espectroscopia de Infravermelho para $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ são apresentados na **Figura 04**.

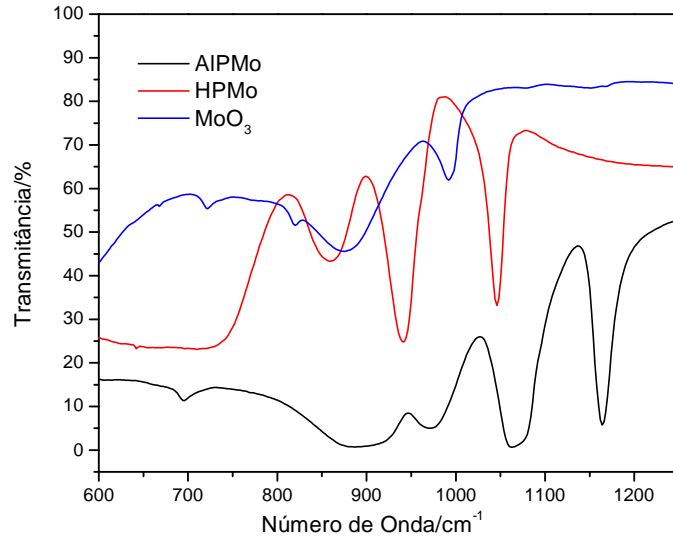


Figura 04 - Espectros obtidos na região do Infravermelho para $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo), $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (AIPMo), e MoO_3

A **Figura 05** mostra os resultados de Espectroscopia de Infravermelho para $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

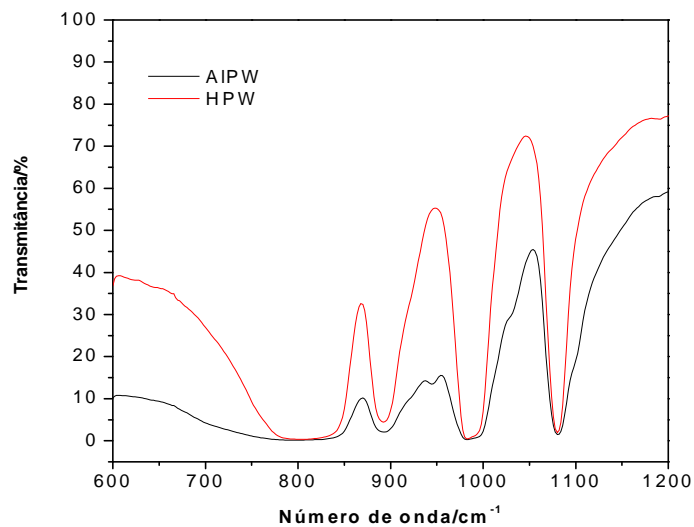


Figura 05 - Espectros obtidos na região do Infravermelho para $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ (AIPW)

Estas bandas estão associadas à existência de quatro tipos de átomos de oxigênio na estrutura, conforme apresentado na **Tabela 03**.

Tabela 03: Bandas de absorção obtidas na região do Infravermelho.

	(P-O) (cm ⁻¹)	(M-O) (cm ⁻¹)	as(M-O _c -M) (cm ⁻¹)	as(M-O _e -M) (cm ⁻¹)
HPMo	1056	955	880	732
AIPMo	1064	975	899	694
HPW	1080	988	892	806
AIPW	1082	986	893	806
MoO ₃	-	992	875	723

Estes resultados estão em concordância com aqueles descritos pela literatura^{30,36}.

Os sais apresentaram bandas de vibrações características dos heteropoliácidos puros, comprovando que a estrutura de Keggin foi preservada, ou seja, apenas os hidrogênios foram removidos.

Esta remoção foi também confirmada pela titulação de soluções dos sais e dos heteropoliácidos com soluções de NaOH, comprovando que a acidez de Brönsted foi totalmente removida.

4.1.2. Caracterização do heteropoliácido H₆PMo₉V₃O₄₀

O espectro de IV do H₆PMo₉V₃O₄₀, apresentado na **Figura 06** mostra que os heteropoliácidos mistos preservam a estrutura primária na preparação.

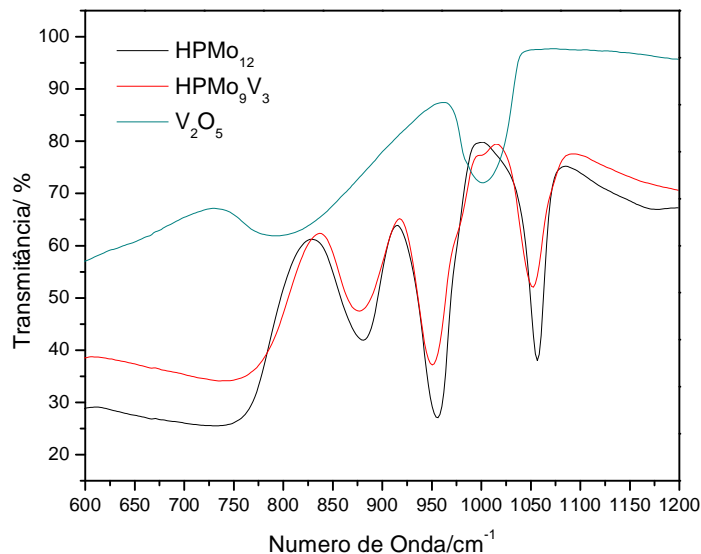


Figura 06. Espectros obtidos na região do Infravermelho para $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo_{12}), $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ (HPMo_9V_3) e V_2O_5

As quatro bandas de infravermelho características da unidade Keggin foram observadas, porém a presença do átomo de vanádio, proporcionou um deslocamento das bandas de vibração. O espectro do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ mostrou bandas em 1056, 955, 880 e 732 cm^{-1} e o espectro do $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ mostra essas banda deslocadas, respectivamente, para 1052, 951, 876, 735 cm^{-1} .

4.1.2. Caracterização dos heteropoliácidos suportados, 30% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ e 50% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

Os quatro tipos de átomos de oxigênio presentes na estrutura dos heteropoliácidos são responsáveis pelo aparecimento de bandas características na região de impressão digital (1200 – 700 cm^{-1}).

Conforme apresentado na **Figura 07**, os espectros de IV para os catalisadores 50% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, tratados a 100, 200 e 300°C, apresentaram bandas na região característica da estrutura de Keggin., porém, com menor intensidade.

A sílica tem uma banda intensa e alargada na região de 1000 – 1100 cm^{-1} e esta se sobrepõe à banda de estiramento (P-O) nos compósitos sintetizados.

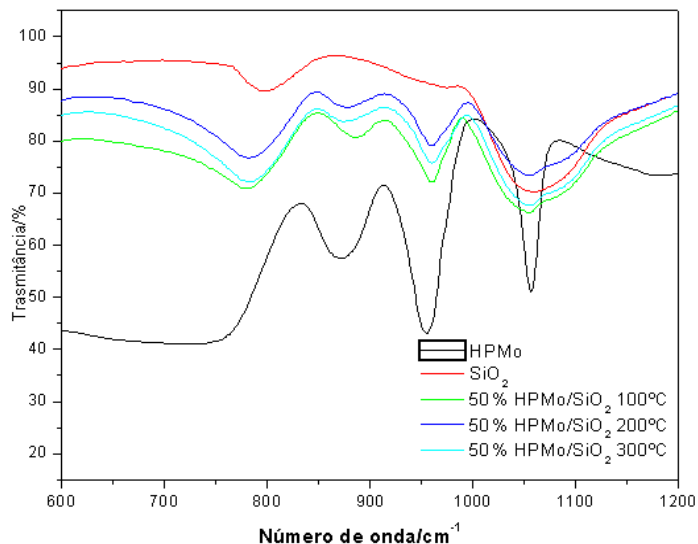


Figura 07. Espectros obtidos na região do Infravermelho para HPMo; SiO₂; 50%HPMo/SiO₂ 100°C; 50%HPMo/SiO₂ 200°C; 50%HPMo/SiO₂ 300°C

O mesmo comportamento foi observado para os catalisadores 30% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, calcinados a 100, 200 e 300°C.

4.2. Testes catalíticos

O teor de enxofre das amostras foi calculado através da curva analítica do DBT em isoctano, apresentada na **Figura 08**.

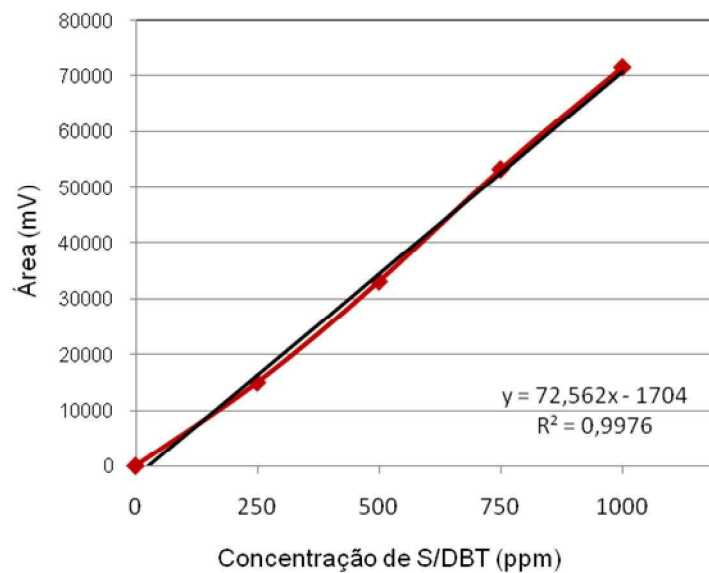


Figura 08. Curva Analítica do DBT em isoctano

Inicialmente, foram conduzidas reações tanto na ausência do catalisador, quanto na temperatura ambiente. Nas reações conduzidas a temperatura ambiente não houve formação de produtos. Entretanto, na presença somente de peróxido de hidrogênio, mas em reações conduzidas a temperatura de 60°C, uma mínima formação de sulfóxido de dibenzotiofeno foi observada. A oxidação parcial do dibenzotiofeno é mostrada na **Figura 09**.

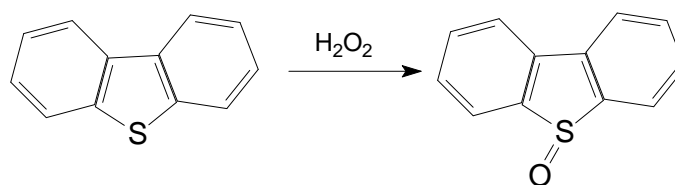


Figura 09. Oxidação parcial do dibenzotiofeno por peróxido de hidrogênio na ausência do catalisador

A oxidação do dibenzotiofeno, na presença do catalisador, levou diretamente à sulfona correspondente, **Figura 10**.

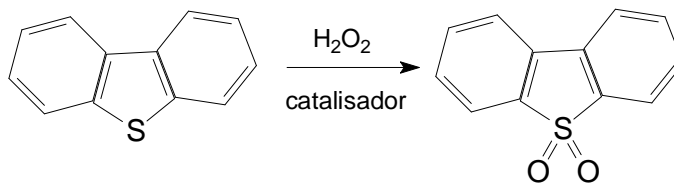


Figura 10. Oxidação total do dibenzotiofeno por peróxido de hidrogênio na presença do catalisador

A **Figura 11** apresenta um cromatograma típico obtido a partir de uma alíquota da fase isooctano, no início da reação, mostrando apenas o pico do Dibenzotiofeno antes da oxidação.

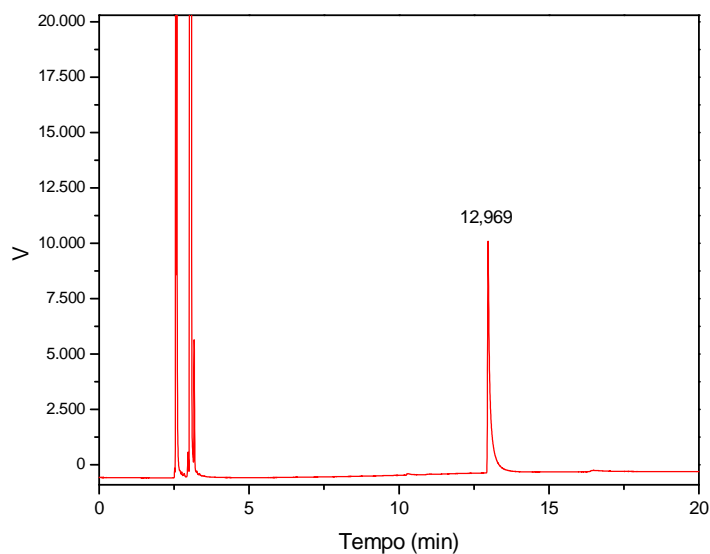


Figura 11. Cromatograma obtido na análise de uma alíquota retirada da fase isooctano, no início da reação.

A **Figura 12** mostra um cromatograma típico obtido a partir de uma alíquota da fase acetonitrila, mostrando apenas o pico do Dibenzotiofeno Sulfonado, resultado da oxidação completa do DBT.

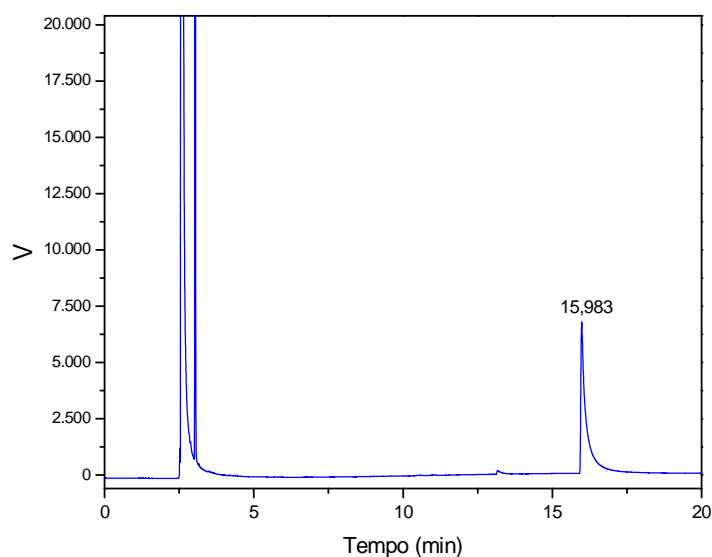


Figura 12. Cromatograma obtido na análise de uma alíquota retirada da fase acetonitrila, no final da reação

A **Figura 13** mostra uma proposta para o mecanismo da dessulfurização oxidativa do Dibenzotiofeno catalisada por heteropoliácido, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante^{37,38}.

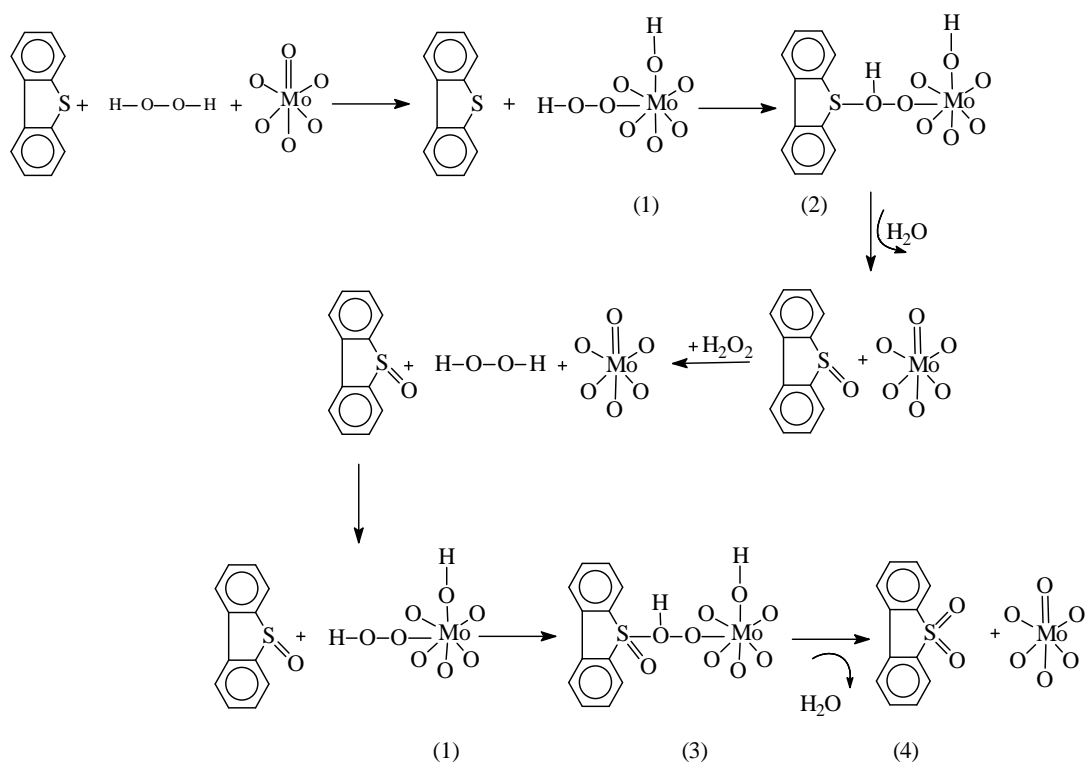


Figura 13. Proposta de um mecanismo para a oxidação do DBT catalisada por HPA na presença de H₂O₂^{37,38}.

A simetria global do heteropoliácido H₃PMo₁₂O₄₀ é tetraédrica (Td), formada pelo tetraedro central PO₄ rodeado por doze octaedros MoO₆. Estes octaedros são ligados através de arestas formando quatro grupos Mo₃O₁₀. Cada uma das unidades Mo₃O₁₀ compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com as outras três, formando assim a estrutura do heteropoliácido. Para tornar mais simplificado, na **Figura 13** o H₃PMo₁₂O₄₀ foi representado pelo octaedro MoO₆.

Como pode ser visto, o Mo sofre uma etapa de peroxidção, se coordenando ao peróxido de hidrogênio através da ligação –OOH dando origem a um intermediário (1). Posteriormente este intermediário peroxidado (1) se coordena ao dibenzotiofeno pelo par de elétrons não ligantes do enxofre, formando o intermediário (2). Segundo esta proposta, ocorre a seguir a transferência de um oxigênio ao dibenzotiofeno resultando na formação do sulfóxido e a eliminação de

um hidrogênio β na forma de água (a forma reduzida do oxidante peróxido). Em seguida, o Mo se coordena a outra molécula de H_2O_2 e o intermediário (1) é formado novamente. Este intermediário (1) se coordena ao sulfóxido do dibenzotiofeno formando o intermediário (3). Ocorre, novamente, a transferência de um oxigênio e a eliminação de mais uma molécula de água, formando finalmente, o dibenzotiofeno sulfonado (4).

Normalmente, nas reações de oxidação catalisadas por metais é comum que nas primeiras etapas o metal atue como oxidante estequiométrico do substrato, transformando-se então momentaneamente, em uma espécie reduzida, a qual é posteriormente reoxidada por um oxidante estequiométrico ou oxidante reversível. Um bom exemplo são reações de oxidação de olefinas tipo Wacker, as quais são catalisadas por paládio e usam cloreto de cobre como oxidante reversível, o qual tem o papel de recuperar o paládio reduzido³⁹.

Entretanto, segundo o mecanismo proposto na **Figura 13**, formalmente o Mo tem seu número de oxidação aumentado na primeira etapa, já que sofre uma etapa de peroxidação. A partir daí, após sucessivas etapas, o Mo volta ao seu nox inicial. Assim, pode-se dizer que o $H_3PMo_{12}O_{40}$ atua como agente de transferência de oxigênio para a molécula do dibenzotiofeno. Por isso a reação não acontece na ausência do catalisador. De fato, as reações na ausência do catalisador, são uma forte evidência para esta proposta.

Por outro lado, quando o Mo se coordena ao peroxo, ocorre uma mudança no seu número de coordenação, passando de hexacoordenada para heptacoordenada. Uma importante observação é que nenhuma mudança de cor foi notada durante a reação.

Outro resultado experimental importante é que testes catalíticos realizados na temperatura ambiente mostraram que a ODS não foi favorecida nestas condições, uma vez que o ensaio realizado à temperatura ambiente não se observou conversão de DBT a DBTS.

Os resultados de conversão do dibenzotiofeno ao dibenzotiofeno sulfonado, obtidos nas reações de oxidação por peróxido de hidrogênio, catalisadas por diferentes compostos, estão apresentados na **Tabela 04**.

Tabela 04. Conversão de DBT a DBTS catalisada por compostos de Molibdênio e Tungstênio na presença de peróxido de hidrogênio^a

Experimento	Catalisador	Conversão ^b (%)
1	-	<5
2	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	76
3	AlPMo ₁₂ O ₄₀	100
4	V ₂ O ₅	66
5	H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	47
6	MoO ₃	56
7	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5
8	AlPW ₁₂ O ₄₀	23

^aCondições de reação: 1000 ppm de S, catalisador (0,1595 mmols), H₂O₂ (30% m/m), temperatura 60 °C, 3 horas de reação. ^bDeterminada por CG

Inicialmente, pode-se notar que na ausência do catalisador, nenhuma formação do produto desejado foi obtida (DBTS). Entretanto, quando na presença de um catalisador de Mo, elevadas percentagens de conversão do DBT em DBTS foram atingidas.

Em geral pode-se afirmar que os catalisadores de molibdênio foram mais ativos que aqueles com base em tungstênio.

Surpreendentemente, embora insolúveis os óxidos de vanádio e molibdênio mostraram uma boa atividade catalítica resultando conversões de 66 e 56 % respectivamente. Este resultado é relevante, ao se considerar que em tais reações o sistema apresentava duas fases líquidas e uma fase sólida, no caso o próprio catalisador.

A substituição total dos hidrogênios dos heteropoliácidos por cátions Al⁺³ resultou em um significativo aumento na atividade catalítica

destes compostos. Especialmente, o catalisador sintetizado AlPMo_{12} mostrou-se altamente ativo na oxidação do DBT, atingindo conversão de 100 % na oxidação do DBT, enquanto o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentou conversão de 76 %. No caso dos catalisadores de tungstênio, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, as conversões foram de 5 e 23 % respectivamente.

A acidez de Lewis do cátion Al^{3+} é maior do que o cátion H^+ , o que parece favorecer esta reação. A literatura sugere que a modificação da composição do heteropoliácido normalmente leva a um aumento das propriedades de oxidação do composto (isto é, aumento do número de turnover), especialmente quando os peróxidos são utilizados como o agente de oxidação em fase líquida⁴⁰.

Diante disso, pode-se especular que a reação de oxidação do DBT a DBTS por peróxido de hidrogênio catalisada pelos heteropolicompostos ocorre na região de interface entre as duas fases líquidas (isooctano-acetonitrila). Todavia, a maior atividade catalítica do $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ pode ser atribuída à maior habilidade deste catalisador em gerar os radicais hidroperóxidos, os quais devem ser as espécies verdadeiramente oxidantes na reação.

A **Figura 14** mostra as curvas cinéticas obtidas nas reações de oxidação do DBT em reações catalisadas por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e MoO_3 .

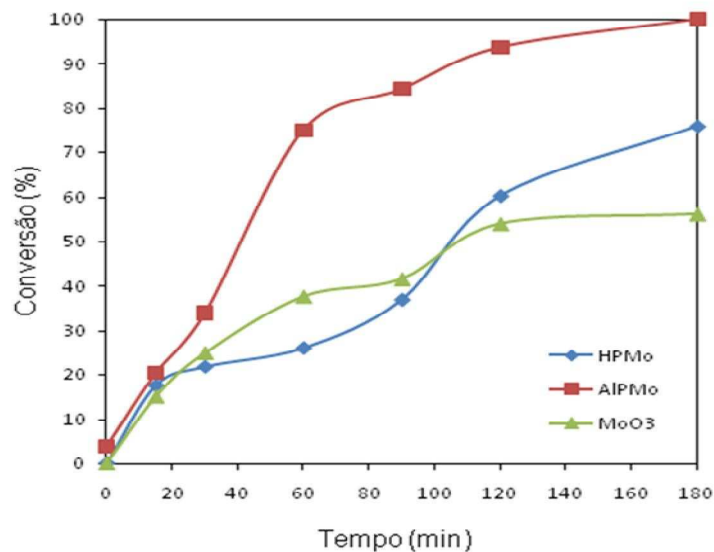


Figura 14. Curvas cinéticas das reações de oxidação do DBT catalisadas por peróxido de hidrogênio na presença de $H_3PMo_{12}O_{40}$, $AIPMo_{12}O_{40}$ e MoO_3

Observa-se que nas reações catalisadas por $AIPMo_{12}O_{40}$ maiores conversões foram atingidas e em menores tempos. Por outro lado, os outros catalisadores avaliados inicialmente apresentam velocidades similares, especialmente nos primeiros 30 minutos de reação.

Com relação aos metais que compõem os HPAs, o potencial redox será decrescente na ordem $V > Mo > W$ ⁴¹. Não foi encontrada na literatura nenhuma explicação teórica para tal ordenação empírica.

Também foram realizados testes com o heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ substituído parcialmente. Ou seja, átomos de molibdênio foram substituídos por átomos de vanádio.

A **Figura 15** mostra as curvas cinéticas obtidas nas reações de oxidação do DBT em reações catalisadas por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$.

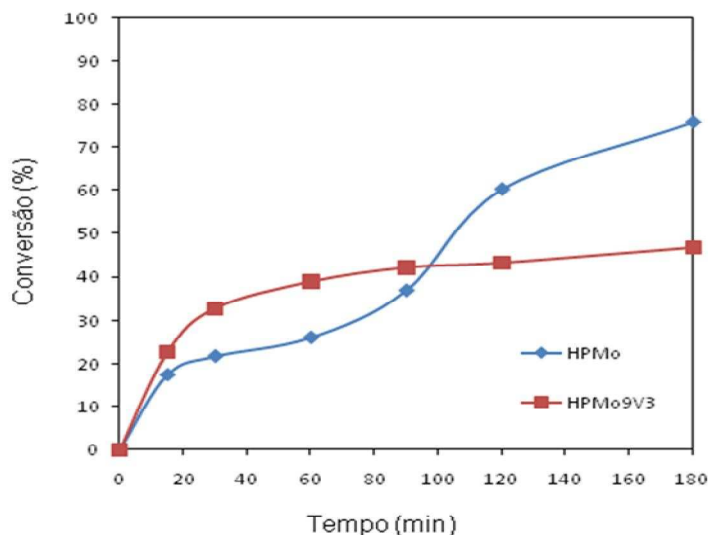


Figura 15. Curvas cinéticas das reações de oxidação do DBT por peróxido de hidrogênio catalisadas por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$

O que se observa é que o heteropoliácido parcialmente substituído por átomos de vanádio na sua estrutura foi pouco eficiente para a dessulfurização oxidativa do DBT a DBTS.

A utilização de catalisadores suportados pode contribuir para melhorar a atividade catalítica, dependendo da reação e das condições reacionais. O suporte empregado pode ajudar a estabilizar a estrutura cataliticamente ativa e também atuar como catalisador.

Os resultados de conversão do DBT ao DBTS, obtidos nas reações de dessulfurização oxidativa, na presença de peróxido de hidrogênio, utilizando catalisadores suportados em SiO_2 , estão apresentados na **Tabela 05**.

Tabela 05. Conversão de DBT a DBTS utilizando catalisadores suportados em SiO₂, na presença de peróxido de hidrogênio ^a

Experimento	Catalisador	Conversão ^b (%)
1	30% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ – 100°C	100
2	30% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ – 200°C	100
3	30% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ – 300°C	100
4	50% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ – 100°C	100
5	50% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ – 200°C	100
6	50% H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ – 300°C	99

^aCondições de reação: DBT (3,19 mmols), H₂O₂ (2,0mL, 30% m/m), temperatura 60 °C, 3 horas de reação. ^bDeterminada por CG

É provável que o SiO₂ tenha apresentado uma boa interação com o H₃PMo₁₂O₄₀, principalmente pelos grupamentos OH⁻. Com isso, os grupos protônicos da sílica são transferidos gerando uma superfície ácida devido às propriedades redox do heteropoliácido.

Para avaliar o efeito da concentração do catalisador na dessulfurização oxidativa do DBT, os ensaios foram realizados utilizando a mesma quantidade em massa de H₃PMo₁₂O₄₀. Os resultados apresentados na **Tabela 05**, mostram uma excelente atividade catalítica na reação de oxidação do DBT tanto para o 30 % H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ quanto o 50% H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂.

A temperatura é um parâmetro importante para que haja total impregnação do heteropoliácido no interior do suporte. Conforme mostrado na **Tabela 05**, o tratamento térmico não influenciou na atividade catalítica dos catalisadores suportados, pois estes apresentaram conversões de 100 % para os catalisadores tratados a 100, 200 e 300°C.

Vale ressaltar, que a literatura descreve que em ácido acético como solvente o catalisador de tungstênio foi mais ativo que o catalisador de molibdênio na ODS de amostras de combustível⁴².

A **Figura 16** mostra as curvas cinéticas obtidas para os sistemas isooctano/ácido acético e isooctano/acetonitrila na reação de dessulfurização oxidativa do DBT utilizando $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$. As reações utilizando $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisadores apresentaram conversão máxima de 92 e 91 %, respectivamente.

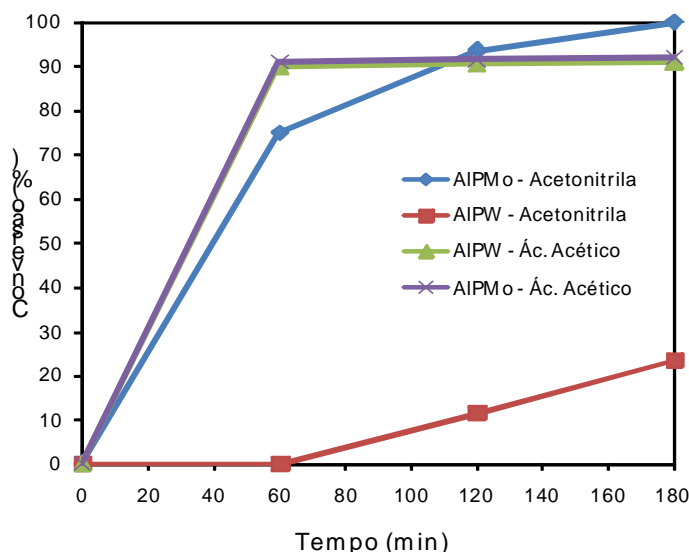


Figura 16. Curvas cinéticas das reações de oxidação do DBT por peróxido de hidrogênio catalisadas por $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$ em diferentes solventes

Nas reações catalisadas por $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$, utilizando acetonitrila e ácido acético, apresentaram conversões de 23 e 91 %, respectivamente.

Na dessulfurização oxidativa do DBT utilizando ácido acético como solvente, há formação de um perácido como intermediário na reação. Isto indica que o verdadeiro oxidante, neste caso, é o ácido peracético, que é um oxidante mais forte que o peróxido de hidrogênio. Dados da literatura mostram que usando-se ácido acético como solvente, a atividade catalítica dos heteropoliácidos de W é superior a dos HPAs de Mo; além disso, sais destes heteropoliácidos total ou parcialmente substituídos com sódio apresentam as mesmas atividades.

5. Conclusão

Pela primeira vez na literatura, sais de Al de HPAs foram utilizados como catalisadores em reações de ODS de gasolina usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Nestas reações, estes compostos foram os mais ativos catalisadores.

Os métodos utilizados se mostraram simples e eficazes para a obtenção do sal $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$, como confirmado pelas análises de Infravermelho.

Os espectros de infravermelho mostraram que o heteropoliácido com substituição parcial de Mo por V, $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, manteve a estrutura de Keggin, o que é sugerido pela presença das bandas na região entre 700 e 1200 cm^{-1} .

Catalisadores à base de molibdênio foram avaliados na dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno (DBT) a dibenzotiofeno sulfonado (DBTS), utilizando uma gasolina modelo, cuja composição é isoctano/ DBT na concentração de 1000 ppm de enxofre.

Dentre os catalisadores avaliados em fase homogênea, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e em especial, o $\text{AlPMo}_{12}\text{O}_{40}$ foram aqueles que se mostraram mais eficientes, atingindo $75,9$ e 100% , respectivamente, na conversão do DBT a DBTS. Este fato pode ser atribuído a habilidade destes compostos em catalisar a decomposição dos hidroperoxos que são provavelmente os intermediários de reação.

O derivado do heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, com substituição parcial de Mo por V, não apresentou bom desempenho catalítico na dessulfurização oxidativa do DBT a DBTS. Os heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresentaram conversão de $46,8$ e $75,9\%$, respectivamente.

Os sistemas utilizando catalisadores suportados em SiO_2 apresentaram excelentes resultados na dessulfurização oxidativa do Dibenzotiofeno. Nas condições estudadas, o tratamento térmico não

influenciou na eficiência dos catalisadores suportados, pois estes apresentaram conversões de 100% em todos os ensaios realizados.

A dessulfurização oxidativa do DBT utilizando ácido acético como solvente apresentou bons resultados, devido à formação de um perácido como intermediário na reação. Os sais de heteropoliácidos, $\text{AIPMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{AIPW}_{12}\text{O}_{40}$, apresentaram conversões de 92 e 91 %, respectivamente.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ Horel, J.; Gleiser, J. 1997. *Global Environmental Change: An Atmospheric Perspective*, John Wiley & Sons Inc., New York
- ² Babich, I.V., Moulijn, J.A. 2003. *Fuel* 82, p. 607-631.
- ³ Aguiar, A. C. S.; Silva, R. D.; Filho, J. G. P.; Barbosa, C. M. B. M.; Souza, W. 2017. 4º PDPETRO, Campinas, SP
- ⁴ Santos, F. K. G. 2005. Dissertação de Mestrado, UFCG-PB
- ⁵ Uller, A., Pereira, R., Cohen, B., Mendes, M., T. Rodrigues, H. 2003. Projeto CTPETRO Tendências tecnológicas. Nota técnica 07: Capacidade Inovativa do Segmento Refino.
- ⁶ Cassol, C. C. 2007. Dissertação de Mestrado, UFRGS-RS
- ⁷ Grossman, M. J.; Lee, M. K.; Prince, R. C.; Minak-Bernero, V.; George, G. N. and Pikerling, I. J. 2001. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4), p. 1949–1952.
- ⁸ Aguiar, A. C. S. 2007. Dissertação de Mestrado, UFPE/PE
- ⁹ Chuang, L.; Huang, J.; Lob, W.; Weia, G. 2012. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 59, p. 324-330.
- ¹⁰ Monticello, D. J. 2000. *Current Opinion in Biotechnology*, 11, p. 540.
- ¹¹ Fedotov, M. A.; Maksimovskaya, R. I. 2006. *Journal of Structural Chemistry*, 47, p. 952-978.
- ¹² Caero, L. C.; Hernadez, E.; Pedraza, F.; Murrieta, F. 2005. *Catalysis Today*, 107- 108, p. 564 – 569.
- ¹³ Gates, B. 1992. *Catalytic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc, New York
- ¹⁴ Comils, B.; Herrmann, W. A. 2002; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds*, 2nd ed , Eds. Wiley-VCH, Weinheim.
- ¹⁵ Mioc, U.B.; Todorovic, M.R.; Davidovic, M.; Colombari, Ph.; Holclajtner-Antunovic, I. 2005. *Solid State Ionics*, 176, p. 3005-3017.

- ¹⁶ Oreshkina, A.V.; Rabadanov, M.Kh.; Ivanova, A.G.; Kaziev, G.Z. 2007. Structure of Inorganic Compounds, 52, p. 1061-1065.
- ¹⁷ Kozhevnikov, I.V. 2002. Catalysts for Fine Chemical Synthesis – Catalysis by Polyoxometalates, vol. 2, John Wiley & Sons, New York
- ¹⁸ Kozhevnikov, I. V. 1998. Chemical Reviews, 98, p. 171.
- ¹⁹ Misono, M.; Ono, I.; Koyano, G.; Aoshima, A. 2000. Pure Applied Chemistry, 72, p. 1305.
- ²⁰ Scroccaro, K. I. 2009. Dissertação de Mestrado, UFPR-PR
- ²¹ Melgo, M. S. 2004. Dissertação de mestrado, UNICAMP-SP
- ²² Oliveira, C. F. 2007. Dissertação de Mestrado, UnB- Brasília
- ²³ Grutter, B.; Jander, G. 1962. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2nd ed, EnkeVerlag, Stuttgart
- ²⁴ Kresg, C. T.; Marler, D. O.; Rav, G. S.; Rose, B.H., Patent Number 5.324.881, 28 de junho de 1994. Disponível em: <<http://www.patentstorm.us/patents/5324881.htm>> Acesso em: 05 de dezembro de 2010
- ²⁵ Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. 1994. Chemistry of the Elements, 2nd ed., Pergamon, New York
- ²⁶ Passoni, L.C. 1998. Tese de Doutorado, UNICAMP-SP,
- ²⁷ Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. 2004. Journal of Catalysis, 224, p. 164.
- ²⁸ Kozhevnikov, I. V. 1995. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 37, p. 311-352.
- ²⁹ Burrington, J.D.; Johnson, J.R.; Pudelski, J.K. 2003. Top. Catal., 23, p. 175-181.
- ³⁰ Dias, J.A.; Caliman, E.; Dias, S.C.L. 2004. Microporous and Mesoporous Materials, 76, p. 221-232.
- ³¹ Okamoto, K.; Uchida, S.; Ito, T.; Mizuno, N. 2007. Journal of the American Chemical Society., p. 129, 7378.

- ³² Moffat, J. B.; McGarvey, C.B. 1991. *Journal of Catalysis*, 128, p. 69.
- ³³ Narasimharao, K.; Brown, D.R.; Lee, A.F.; Newman, A.D.; Siril, P.F.; Tavener, S.J.; Wilson, K. 2007. *Journal of Catalysis*, 248
- ³⁴ Arich, J.; Eternot, M.; Lous, B. 2008. *Catalysis Today*, 138, p. 11 -122.
- ³⁵ Caliman, E.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Prado, A. G. S. 2005. *Catalysis Today*, 107, p. 816- 825.
- ³⁶ Silvany, E.; Burns, R. C. 2004. *Journal of Molecular of Catalysis A*, 219
- ³⁷ Bernal, H. G.; Caero, L. C.; Finocchio, E.; Busca, G. 2009. *Catalysis Communications* 10, p. 1629–1632.
- ³⁸ Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A.; Kabe, T. 2003. *Applied Catalysis A*, 253, p. 91-99.
- ³⁹ Silva, M. J.; Teixeira, R. R.; Carari, D. M. 2009. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, p. 3254-3261.
- ⁴⁰ Cavani, F. 1998. *Catalysis Today*, 41, p. 73-86.
- ⁴¹ Kozhevnikov, I.V.; Sinema, A.; Jansen, R.J.J.; Pamin, K., Bekkum, H. 1995. *Catalysis Letters*, 30
- ⁴² Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut , K. 2009. *Fuel Processing Technology*, 90, p.411–414.

Capítulo II:

Remoção de H₂S de Biogás Proveniente de Suinocultura

RESUMO

A geração de energia utilizando biogás passou a ser muito valorizada devido à busca do desenvolvimento sustentável, além de minimizar o lançamento de metano na atmosfera. O biogás gerado na fermentação dos dejetos contém enxofre na forma de H₂S. Este gás é altamente corrosivo, causando danos aos equipamentos comprometendo o desempenho dos motores. Normalmente motores de combustão interna são desenvolvidos especialmente para serem alimentados com o biogás. O objetivo desta parte do trabalho foi desenvolver e avaliar sistemas alternativos de purificação de biogás. Para avaliar a eficiência dos sistemas desenvolvidos, foi realizado um monitoramento na entrada e saída dos filtros instalados na tubulação que conduziam o biogás a um motor de combustão interna adaptado para funcionar com biogás. Os sistemas desenvolvidos foram: filtração via úmida (H₂O + CaO + carvão vegetal); filtração via seca (liga Fe/C + carvão vegetal) e filtração em série (filtração via úmida seguido da filtração via seca). As amostras de biogás foram coletadas em recipientes apropriados e analisadas por cromatografia gasosa. Os filtros funcionaram 300 horas em cada tratamento com vazão média de biogás de 12,0 m³.h⁻¹. Os dados indicam que o melhor resultado foi obtido pelo sistema de purificação em série, com 53 % de remoção do H₂S. Os filtros mostraram-se aptos para seu contínuo reuso.

ABSTRACT

The power generation using biogas has become highly valued due to the search for the sustainable development, besides of minimizing the release of methane into the atmosphere. The biogas generated in the manure fermentation contains sulfur in the form of H_2S . This gas is highly corrosive, causing damage to equipments compromising the performance of motor generators. Typically, internal combustion engines are especially designed to be fed with the biogas. The aim of this part of the study was to develop and evaluate alternative systems for purifying biogas. To evaluate the developed systems efficiency, was conducted a monitoring at the inlet and outlet of the filters installed in the pipe which leaded biogas to an internal combustion engine adapted to run on biogas. The developed systems were: wet filtering ($CaO + H_2O + \text{charcoal}$); dry filtering (alloy $Fe / C + \text{charcoal}$) and filtering in series (wet filtering followed by dry filtering). The biogas samples were collected in suitable containers and analyzed by gas chromatography. The filters worked 300 hours in each treatment with average biogas flow of $12.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. The data indicate that the best result was obtained by the purification system in series with a 53% removal of the H_2S . A discussion of the reaction mechanisms and variables involved was performed. The filters were shown to be able for its continuous reuse.

1. Introdução

A necessidade de preservar o meio ambiente incitou a comunidade internacional a ditar uma série de regulamentos que afetam as atividades das indústrias. Uma das primeiras medidas para minimizar o problema das emissões de poluentes foi a criação de uma política ambiental, que teve início em 1959, na Califórnia, com a elaboração de uma regulamentação que limitava a emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos ¹.

Em geral, a busca por combustíveis com menor teor de poluentes tem sido alvo de intensa corrida tecnológica, em especial, quanto ao teor de enxofre, um componente indesejável que promove a formação da chuva ácida ². Muitos países têm introduzido marcos regulatórios buscando minimizar o teor de enxofre em combustíveis como o diesel e a gasolina ^{3,4}.

A partir daí, para minimizar os danos causados ao meio ambiente, a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais rígida, aumentando assim o interesse pelo desenvolvimento de processos catalíticos ativos na remoção de enxofre de combustíveis.

O maior controle na emissão de poluentes de automóveis, com uma redução nas taxas de emissão de enxofre, tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis líquidos ou gasosos. Neste sentido, tem se buscado desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos materiais com elevada capacidade de remoção de enxofre. Para minimizar o efeito do enxofre na atmosfera, está em vigor desde maio de 2006 a Resolução nº 373 do CONAMA ⁵, que estabelece os teores máximos de compostos sulfurados presentes nos combustíveis em 500 ppm (regiões metropolitanas) e 2.000 ppm (regiões rurais).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, com uma concentração média de 0,65 % m/m, numa faixa de ocorrência entre 0,02 e 4,0 % m/m. No petróleo, o enxofre ocorre como sulfetos, polisulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas

com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro) ⁶. Sua presença no combustível resulta na indesejável formação de gases de combustão corrosivos e tóxicos como SO₂ e SO₃. Na presença de água, estes podem levar à formação de chuva ácida (H₂SO₄), altamente corrosiva e poluente ⁷.

1.1. O Biogás

Até pouco tempo, o biogás era tratado como um passivo ambiental, obtido a partir da decomposição anaeróbica de resíduo urbano, resíduos animais e lamas provenientes de estações de tratamento de efluentes domésticos. No entanto, nos últimos anos a alta acentuada do preço dos combustíveis fósseis, além de seu inevitável esgotamento, tem motivado investigações sobre a produção de energia a partir de fontes alternativas e economicamente atrativas ⁸.

A composição do biogás depende de parâmetros como o tipo de biodigestor e o substrato a digerir. Todavia, esta mistura é majoritariamente constituída por CH₄ e CO₂, estando o seu poder calorífico relacionado diretamente com a quantidade de metano existente na mistura gasosa ⁹. A composição típica do biogás de dejetos de suinocultura é apresentada na **Tabela 01**.

Tabela 01. Composição típica do biogás de dejetos de suinocultura ¹⁰

Gás	Símbolo	% no Biogás
Metano	CH ₄	50 a 80%
Dióxido de Carbono	CO ₂	20 a 40%
Hidrogênio	H ₂	1 a 3%
Nitrogênio	N ₂	0,5 a 3%
Sulfeto de Hidrogênio e Outros	H ₂ S, CO, NH ₃	1 a 5%

O biogás é o resultado da fermentação da matéria orgânica, feita por microorganismos na ausência de oxigênio. Este processo pode ser realizado dentro de um biodigestor, onde o dejetos de origem animal pode ser degradado produzindo biogás. Os modelos de biodigestores mais difundidos no mundo são o chinês, indiano e recentemente o modelo tubular “plug-flow”. A **Figura 01** mostra um biodigestor tubular tipo “plug-flow”.



Figura 01 – Vista geral de um biodigestor do modelo tubular “plug-flow”

A utilização de biodigestores contribui para a integração das atividades agropecuárias, aproveitando dejetos animais pouco valorizados comercialmente, convertendo-os em duas bases para o desenvolvimento sustentável: energia renovável e biofertilizantes. Isto pode proporcionar um aumento na produção agrícola, reduzindo custos dos processos de transformação dos produtos, agregando-lhes valor e melhorando a logística de sua comercialização ¹¹. Além disso, a utilização de sistemas de produção de biogás conduz a ganhos ambientais indiretos como, por exemplo, a redução da lixiviação de nitrogênio, amônia e metano no manejo do solo. E ainda, benefícios ambientais diretos, como substituição de combustíveis fósseis pelo biogás, proporcionando uma redução de poluentes atmosféricos ¹².

Em especial, a utilização do biogás como substituinte do óleo diesel em geradores de eletricidade torna-se inviável pela presença de H_2S . Este gás mesmo em concentrações reduzidas é altamente corrosivo, o que compromete o desempenho dos motores, dos geradores e reduz drasticamente seu ciclo de vida. Normalmente, este problema é contornado com a instalação de filtros nos biodigestores, preenchidos com um recheio que pode tanto adsorver seletivamente o H_2S como oxidar o enxofre nele presente a enxofre elementar (S_0).

Atualmente, poucas são as alternativas de purificação de biogás disponíveis no mercado. O desenvolvimento de tecnologias para prover o seu aproveitamento pode contribuir para disseminação de seu uso no Brasil, além de ser uma alternativa interessante para empresas que queiram produzir e difundir sistemas de purificação de biogás ¹³.

1.2. Técnicas de Purificação do Biogás

Os processos físicos se baseiam na transferência do poluente de um estado físico para outro, já os processos químicos fundamentam-se em reações de oxidação ou formação de precipitados. Os processos biológicos de tratamento de gases consistem na transferência dos compostos voláteis para uma fase líquida e, em seguida, na degradação por meio de microrganismos ¹³.

Poucos trabalhos reportados na literatura descrevem a eficiência destes sistemas. Um estudo da avaliação econômica do uso de biogás para produção de eletricidade com e sem sistema de remoção de H_2S , por meio de carvão ativado impregnado com 2 % de KI, concluiu que a eficiência de remoção de H_2S pode chegar a 100 % com adsorção de 0,062 kg de H_2S /kg do adsorvente¹⁴.

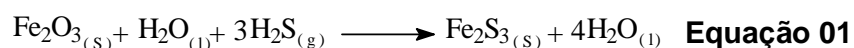
Em escala laboratorial, a remoção de H_2S de biogás de efluentes aquosos de laticínios foi realizada utilizando como reagente o $FeCl_3$; altas concentrações de H_2S na forma de FeS foram removidas totalmente do biogás, utilizando-se o $FeCl_3$ em digestor anaeróbio operado em regime de batelada¹⁰.

No caso de bicomcombustíveis, como o biogás, a remoção do enxofre além de proporcionar a redução na emissão de poluentes sulfurados ainda pode promover um aumento na vida útil dos motores, uma vez que o H₂S é corrosivo e compromete o desempenho dos geradores.

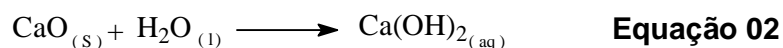
1.2.1. Alternativas de baixo custo para remoção do H₂S do biogás

O uso de uma liga comercial de Fe/C (arame liso recozido nº 6) como enchimento de filtros para remoção do H₂S do biogás, é uma alternativa bastante interessante, pelo fato de ser um produto facilmente encontrado comercialmente e de custo relativamente baixo.

O arame recozido é uma liga metálica constituída basicamente de ferro e carbono. O ferro da superfície pode ser facilmente oxidado pelo oxigênio atmosférico, formando o óxido de ferro (III). Este óxido, em contato com o H₂S, pode reagir e transformar-se em sulfeto de ferro (III), conforme a **Equação 01**.



Outro componente facilmente encontrado no mercado, é o óxido de cálcio (CaO), conhecido comercialmente como cal e obtido pela decomposição térmica de rochas calcárias moídas em diversos tipos de fornos, a uma temperatura média de 900°C. A chamada cal virgem é composta predominantemente de óxidos de cálcio e magnésio. Já a cal hidratada, como o próprio nome sugere, é uma combinação da cal virgem com água, como mostrado na **Equação 02**.



O hidróxido de cálcio pode reagir com o H₂S resultando em sulfeto de cálcio e água, conforme a **Equação 03**.



O CaS pode ser oxidado a CaSO₄ e usado para fornecer cálcio na superfície do solo quando os teores deste estão baixos; além disso, como a solubilidade do CaSO₄ é maior que a do CaCO₃, ele pode ser melhor absorvido e assim ser um nutriente para os vegetais.

Diante das opções de remoção do H₂S, o método mais indicado deve combinar aspectos relacionados a menores custos de instalação, facilidade de obtenção, manutenção e operação, além de apresentar resultados que sejam superiores a outros métodos. Neste sentido, filtros construídos com recheios como o arame liso recozido nº 6 ou CaO podem ser potencialmente mais adequados.

Desenvolver métodos que permitam medir adequadamente a eficiência dos sistemas de purificação de gás é uma etapa importante do processo, sobretudo para se determinar a qualidade do biogás e impedir que o H₂S comprometa o sistema de utilização deste.

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Avaliar a viabilidade técnica da utilização de processos físicos e químicos para remoção de sulfeto de hidrogênio contido no biogás proveniente de dejetos suínos.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar a concentração média de CH₄, CO₂ e H₂S no biogás gerado;
- Desenvolver diferentes sistemas de purificação de biogás proveniente de dejetos suínos, visando a remoção de enxofre, utilizando materiais de custo relativamente baixo;
- Comparar a eficiência de remoção do H₂S contido no biogás, através de diferentes processos de purificação, utilizando materiais de baixo custo.

3. Parte Experimental

O sistema experimental de produção de biogás foi instalado numa propriedade localizada na zona rural do município de Viçosa - MG, utilizando biodigestores de fluxo contínuo, alimentados com dejetos suíno. O biodigestor tem produção estimada de $700 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$.

Nos experimentos avaliou-se a eficiência do biodigestor, o desempenho e as condições do sistema de purificação de biogás desenvolvido. O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro tratamentos. A ordem do sorteio foi:

1º Sistema → Purificação via úmida utilizando-se $0,1 \text{ m}^3$ de água mais 20 kg de cal (óxido de cálcio) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro;

2º Sistema → Testemunha (Queima do biogás bruto);

3º Sistema → Purificação via seca utilizando-se 50 kg de Fe/C e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro; e

4º Sistema → Purificação em série: via úmida com $0,1 \text{ m}^3$ de água mais 20 kg de cal (óxido de cálcio) seguida da via seca com 20 kg de Fe/C e ao final, 10 kg de carvão vegetal.

3.1. Análise da eficiência do biodigestor quanto à produção de biogás

3.1.1. Caracterização físico-química dos dejetos

Os parâmetros analisados para caracterização dos dejetos foram: pH, sólidos totais, sólidos fixos totais, sólidos voláteis totais, nitrogênio total, potássio total e fósforo total no Laboratório de Qualidade da Água do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa.

3.1.2. Determinação das propriedades químicas do biogás

A concentração dos gases constituintes do biogás foi determinada no Laboratório de Pós-Colheita do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa - UFV, por meio de cromatografia gasosa. O biogás foi coletado antes e após os filtros e armazenado em bolsas plásticas de polivinil nylon, as quais foram confeccionadas previamente no Laboratório de Embalagens do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFV. Foi coletada uma amostra aproximadamente a cada 20 horas de teste.

Para análise de CH_4 , CO_2 e H_2S foram utilizados padrões certificados pela White Martins. As concentrações dos gases foram calculadas usando como referência as áreas obtidas nas curvas analíticas construídas com os padrões de CH_4 , CO_2 e H_2S . Para a construção da curva, ajustavam-se as vazões dos gases e estes eram injetados no CG em condições pré-estabelecidas.

3.2. Desenvolvimento dos filtros

Para o desenvolvimento dos filtros foram realizados testes preliminares em campo, numa bancada de teste construída para ser suporte dos filtros-protótipos, os quais foram construídos com tubos de PVC com 100 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento. Estes tubos foram selados utilizando-se tampões de PVC, interligados com mangueiras específicas para condução de gás, conforme mostrados na **Figura 02**.

Na bancada foram realizados vários testes para dimensionar o tamanho real do filtro usado nos testes de longa duração. Foram coletadas amostras do biogás de uma em uma hora, durante 5 dias, para cada tratamento. Juntamente com as amostras do biogás registrava-se a temperatura e umidade relativa local e a vazão de biogás. Os equipamentos utilizados foram um termo-higrômetro digital e um medidor volumétrico de diafragma apto para medição de consumo de gás (G06 LAO). A partir destes resultados preliminares

determinaram-se o tamanho e o tempo de funcionamento dos filtros que seriam usados nos testes de longa duração (300 horas).



Figura 02. Vista geral do protótipo do sistema de purificação

As amostras foram coletadas em embalagens de polivinil nylon fechados a vácuo, e analisadas por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu CG-14B, equipado com coluna empacotada Porapak Q, Detector de Ionização de Chama (FID) para análise do CH_4 e Detector de Condutividade Térmica (TCD) para análise do CO_2 e H_2S , utilizando nitrogênio como gás de arraste.

Após determinar o tamanho dos filtros reais a serem construídos realizou-se a canalização do biogás até o local onde os mesmos foram instalados. Utilizou-se tubulação de 40 mm de diâmetro e a cada 200 m instalou-se um dreno para retirada da água que condensava no interior da tubulação.

Foi realizada a automação do sistema para alimentação dos filtros com biogás. Utilizaram-se duas válvulas solenóides acopladas a

um painel eletrônico. A primeira válvula abria quando a pressão da lona do biodigestor alcançava 4 mmca, ou seja, liberava o fluxo para o filtro e fechava quando a pressão fosse inferior a 3 mmca. A segunda válvula abria quando a pressão da lona do biodigestor alcançava 12 mmca, liberando o fluxo para o queimador da propriedade, e fechava quando a pressão era inferior a 10 mmca.

Na saída da tubulação do biodigestor, após as válvulas solenóides, foi acoplado um compressor CRO592 com vazão de $2,8 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, para aumentar a pressão na rede de alimentação do filtro para 2,5 mca.

3.3. Construção dos filtros e sistemas de purificação

Foram construídos e avaliados três métodos de purificação do biogás. O sistema de purificação é mostrado na **Figura 03**.



Figura 03. Vista geral do sistema de purificação – Longa duração

3.3.1. Purificação via seca utilizando Fe/C e carvão vegetal

O filtro foi construído utilizando-se tambor comercial de plástico com volume útil de 0,15 m³ e diâmetro interno de 60 cm, preenchido com 50 kg de Fe/C e 10 kg de carvão vegetal para remoção da umidade do biogás. O tempo de efetividade do filtro foi monitorado para determinação da vida útil e necessidade de substituição ou de regeneração. Para tal, a concentração de CH₄, CO₂ e H₂S na entrada e saída dos filtros foi monitorada a cada 20 h de funcionamento, por um período de 300 h. As amostras foram enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV.

3.3.2. Purificação via úmida com solução de Ca(OH)₂ e carvão vegetal

O filtro foi construído utilizando-se dois tambores de plástico com volume útil de 0,15 m³ cada e diâmetro interno de 60 cm, acoplados por meio de tubos de PVC de 50 mm de diâmetro. O primeiro tambor foi preenchido com 20 kg de cal mais 0,1 m³ de água, constituindo assim uma solução supersaturada de Ca(OH)₂ e o segundo tambor foi preenchido com 10 kg de carvão vegetal para remoção da umidade do biogás.

O tempo de efetividade do filtro foi monitorado para determinação da vida útil e necessidade de substituição ou da regeneração. Para isto, a concentração de CH₄, CO₂ e H₂S, na entrada e na saída dos filtros, foi monitorada a cada 20 horas de funcionamento, por um período de 300 horas, sendo as amostras enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV para análise cromatográfica.

No filtro foi instalado um sistema de agitação, por meio do borbulhamento do biogás na solução supersaturada de Ca(OH)₂, para favorecer a velocidade da reação e evitar a sedimentação.

3.3.3. Purificação em série: via úmida com solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e via seca utilizando Fe/C e carvão vegetal

Para este tratamento foram utilizados os dois filtros supracitados e interligados em série, sendo a seqüência de filtragem iniciada pelo filtro contendo a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, seguido do filtro com Fe/C e carvão vegetal. O tempo de efetividade do filtro foi monitorado para obtenção da vida útil e da necessidade de substituição ou regeneração. Para tal, a concentração de CH_4 , CO_2 e H_2S , na entrada e na saída dos filtros, foi monitorada a cada 20 h de funcionamento por um período de 300 horas, com as amostras enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV para análise cromatográfica.

A vazão do biogás foi controlada por válvula de esfera e determinada por meio de um medidor de vazão (TECHMETER, modelo DELTA G40, tipo 2040/65; vazão mínima de $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; vazão máxima de $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; pressão máxima de trabalho de 1200 kPa; precisão de 0,001 m^3). A temperatura do biogás foi medida por meio de sonda termométrica tipo K.

4. Resultados

4.1. Caracterização do dejetos

A eficiência de um biodigestor é afetada por uma série de fatores que vão desde as condições ambientais, operação do sistema, natureza da matéria prima até o desenho do digestor. Tudo isso associado à eficiência do sistema. Na **Tabela 02** encontra-se representada a concentração média de vários parâmetros considerados importantes na caracterização dos dejetos de suínos utilizados na geração do biogás.

Observou-se que houve um acréscimo no valor de pH na saída do biodigestor, entretanto, este aumento de pH não apresentou nenhum efeito negativo na produção de metano, ou seja, não influenciou a atividade das arqueias metanogênicas que são sensíveis a variações de pH.

Tabela 02. Parâmetros analisados nos dejetos de suínos, na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental

Amostra	Concentração Média (mg.L ⁻¹)			
	pH	ST	SFT	SVT
Entrada	6,8	19163	4211	14952
Saída	7,6	13432	3601	10686

Sendo: ST: Sólidos Totais; SFT: Sólidos Fixos Totais; SVT: Sólidos Voláteis Totais

Os sólidos voláteis totais na entrada e saída do biodigestor corresponderam a 78,8 % e 79,5 % dos sólidos totais, caracterizando assim um dejetos rico em material orgânico, uma vez que os sólidos fixos totais corresponderam a 21,9 % e 26,8 % dos sólidos totais na entrada e saída do biodigestor.

A **Tabela 03** representa as concentrações médias dos principais macro nutrientes (Nitrogênio, Potássio e Fósforo) do dejetos, na entrada e saída do biodigestor.

Tabela 03 Concentrações médias de N, K e P no dejetos suíno na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental

Amostra	Concentração Média (mg.L ⁻¹)		
	N _{Total}	K _{Total}	P _{Total}
Entrada	2503	586	339
Saída	2323	369	193

Foi possível observar que houve redução de aproximadamente 200 mg.L⁻¹ para ambos os macro nutrientes na saída do biodigestor. Pode-se inferir que a massa microbiana presente no biodigestor consumiu os macronutrientes para aumentar o número de micro organismos, uma vez que o nitrogênio e o fósforo fazem parte da constituição dos aminoácidos das proteínas dos microorganismos presentes na massa microbiana.

4.2. Caracterização do Biogás

Os dados das curvas analíticas do CH₄, CO₂ e H₂S, utilizadas para a quantificação dos gases presentes no biogás estão apresentados na **Tabela 04**.

Tabela 04. Dados das curvas de analíticas obtidas com padrões de CH₄, CO₂ e H₂S

Padrão	Equação da reta	R ²
CH ₄	Y = 0,091x + 59,5	0,9938
CO ₂	Y = 0,4624x + 857,7	0,9929
H ₂ S	Y = 1,6795x + 0,9945	0,9945

Uma vez definidos as condições para a determinação quantitativa da composição do biogás, foram realizados estudos sobre a variação de sua composição durante as diferentes condições de trabalho.

A **Tabela 05** representa as variações da concentração média dos gases constituintes do biogás, gerado pela degradação anaeróbia dos dejetos de suínos, juntamente as variações da temperatura.

Tabela 05. Variação da composição média do biogás em função da temperatura

Temperatura (°C)	Composição (%)		
	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
28	75,1	22,7	2,2
30	76,0	21,6	2,4
33	76,2	21,4	2,4
36	76,9	20,6	2,5

Observa-se pequena variação na concentração dos gases para um intervalo de 27 a 35°C na temperatura ambiente. Este fato é atribuído ao grande volume de biogás armazenado no gasômetro do biodigestor. Desta forma, conclui-se que a temperatura ambiente não afetou a temperatura interna do biodigestor, e com isso a composição do biogás não apresentou grandes alterações.

A análise dos resultados representados na **Tabela 05** foi realizada antes da montagem dos filtros de longa duração (300 horas), uma vez que houve a necessidade de verificar a variação da concentração do H₂S e demais gases constituintes do biogás na entrada do filtro, antes mesmo que eles fossem construídos. Isso porque se houvesse uma grande variação na concentração do H₂S na entrada dos filtros ao longo do dia, não seria possível efetuar uma boa

comparação entre os tratamentos com apenas uma coleta de dados, a cada 20 horas. Além disso, estes dados serviram de auxílio para o cálculo do volume do filtro necessário, com o objetivo de efetuar os testes de 300 horas.

4.3. Testes de longa duração dos filtros

A **Tabela 06** apresenta a remoção obtida nos sistemas de purificação durante as 300 h de tratamento.

Tabela 06. Remoção de H₂S em cada sistema de purificação

		Remoção de H ₂ S (%)					
		20	40	80	100	200	300
Experimento	Tempo (h)						
	1 ^a		43	35	10	0	0
3 ^b		42	30	20	15	0	0
4 ^c		53	45	41	25	15	10

^a Purificação via úmida (água + cal + carvão vegetal); ^b Purificação via seca (Fe/C + carvão vegetal); ^c Purificação em série (via úmida com cal seguida da via seca com Fe/C e carvão vegetal).

De uma forma geral, constatou-se que nas primeiras 20 horas de testes, ambos os filtros apresentaram remoção do H₂S superior a 40 %. Com destaque para o experimento 4, sistema em série, que apresentou remoção de 53 % nas primeiras 20 horas.

No experimento 1, o sistema por via úmida, com apenas 40 horas de funcionamento, foi atingida uma remoção de 35 %. Com aproximadamente 90 horas de funcionamento, o sistema já estava completamente saturado.

O experimento 3, o sistema por via seca, após 80 horas de funcionamento, apresentou uma remoção de 20 %, sob as mesmas condições de operação. Com 180 horas de funcionamento, este sistema já estava saturado.

Entretanto, o experimento 4 que utilizou o sistema em série, apresentou remoção superior a 40 % por um período de 80 horas de funcionamento. Ao final das trezentas horas de teste, ainda removia uma pequena parte do H₂S de entrada.

O transporte das amostras do campo até o laboratório foi um fator que trouxe muita dificuldade na coleta dos dados experimentais. O transporte até o local do experimento, a aquisição de materiais e equipamentos para se cumprir a metodologia estabelecida também causaram atrasos no desenvolvimento deste experimento.

5. Conclusão

Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que:

- A produção média de biogás no biodigestor foi $700 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$;
- O consumo médio de biogás do conjunto moto-gerador foi de $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;
- A concentração média de CH_4 , CO_2 e H_2S no biogás para ambos os tratamentos foi 80 %, 10 % e 2,5 %, respectivamente;
- Para o tratamento com solução de hidróxido de cálcio + carvão vegetal, a remoção máxima de H_2S foi de 43 %;
- Para tratamento com arame liso recozido nº6 + carvão vegetal, a remoção máxima de H_2S foi de 42 %;
- O tratamento com solução de hidróxido de cálcio + arame liso recozido nº 6 + carvão vegetal como recheio do filtro, apresentou remoção máxima de H_2S de aproximadamente 53%;
- A eficiência média de remoção da carga orgânica do biodigestor foi 68 %.

7. Referências Bibliográficas

- ¹ Tanabe, E. Y. 2006. Dissertação de Mestrado, USP - São Carlos
- ² Babichi, I. V., Moulijn, J. A. 2003. Fuel 82, p. 607.
- ³ Song, C. 2003. Catalysis Today 86, p. 211.
- ⁴ Topsoe, H., Heinemann, B., Norskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., Knudsen, K.G. 2005. Catalysis Today 107, p. 12.
- ⁵ Resolução nº 373 do CONAMA. 2006. Publicação DOU nº 88, de 10/05/2006, p. 102-501.
- ⁶ Thomas, J. E. 2001. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Interciência, Rio de Janeiro
- ⁷ Aranda, D. 2009. Enxofre no Diesel: Uma agressão a todos, Biodieselbr, Edição nº 10, Rio de Janeiro
- ⁸ Costa, D. F. 2006. Dissertação de Mestrado, USP - São Paulo
- ⁹ CENBIO. 2004. Relatórios de Atividades – Projeto ENERG -BIOG. São Paulo
- ¹⁰ Lar, J. S.; Xiujin, L. 2009. Journal of Chemical Engineering, 17, p. 273-277.
- ¹¹ Fernandes, A. L. T.; Testezlaf, R. 2002. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.1, p. 45-50.
- ¹² Borjesson, P.; Berglund, M. 2007. Biomass and Bioenergy, Oxford, v.21, n.2, p. 326-344.
- ¹³ Machado, N. S. 2012. Tese de Doutorado, UFV - MG
- ¹⁴ Pipatmanomai, S.; Kaewluan, S.; Vitidsant, T. 2009. Applied Energy, 86, p. 669 – 674.

Anexos

H₃PMo₁₂O₄₀ HETEROPOLYACID: A VERSATILE AND EFFICIENT BIFUNCTIONAL CATALYST FOR THE OXIDATION AND ESTERIFICATION REACTIONS

Márcio José da Silva^a, Raquel da Silva Xavier, Lidiane Faria dos Santos
Federal University of Viçosa, Chemistry Department, Avenue P.H. Rolfs,
Viçosa, Minas Gerais 3670-000, Brazil
silvamj2003@ufv.br

Abstract

This work summarizes our recent developments for H₂O₂ based green oxidation reactions, and the results obtained in esterification reactions, both catalyzed by H₃PMo₁₂O₄₀ or their salts. We have found that those catalysts are versatile bifunctional catalysts highly active in esterification reactions as well as oxidation reactions. Herein, their performance was assessed in three different kind reactions: natural olefines oxidation, gasoline oxidative desulfurization reactions and acid-catalyzed esterification fatty acids reactions. The **H₃PMo₁₂O₄₀** catalyst has two key features important which allows that it may acts efficiently in all these reactions: Brønsted and Lewis acid sites and redox sites. At first, H₃PMo₁₂O₄₀-catalyzed oxidation reaction of dibenzothiophene (DBT) into dibenzosulphone (DBTO) by hydrogen peroxide was investigated in a biphasic system (i.e. isooctane/acetonitrile). The DBT is soluble only in the non-polar layer (isooctane); thus, after their oxidation into DBTO, this later migrates to polar layer (acetonitrile). This is very useful process for remove of sulphur compounds usually found in gasoline samples. Surprisingly, the AlPMo₁₂O₄₀ heteropolyacid salt was much more efficient than H₃PMo₁₂O₄₀ catalyst in DBT oxidation reactions. To the best of our knowledge, this is the first application of AlPMo₁₂O₄₀ catalyst for these oxidation reactions. Another important poin desrves highlights: this process avoids the use phase transfer agent, that circumvents limitations related to mass transference rates. High remove rates (higher than 90%) were achieved using AlPMo₁₂O₄₀ as catalyst and hydrogen peroxide as oxidant. On the other hand, studying the second oxidative process, we have found that H₃PMo₁₂O₄₀/H₂O₂ system was also highly effective in oxidation reactions of monoterpenes. Monoterpenes are abundant and renewable raw materials and were converted into oxygenates products which are valuable ingredient for fragrance, agrochemicals and pharmaceutical industries. Camphene was selectively oxidized into epoxy and allylic products with conversion rates on the range 80-90%. Hydrogen peroxide, an environmentally benign reactant was employed as oxidant in the camphene oxidation reactions. Finally, we also have described novel results of H₃PMo₁₂O₄₀-catalyzed fatty acids esterification reactions with different alcohols. High yields fatty esters were achieved in all reaction sudied, as excepted isopropanol esterification.

Keywords: dodecamolybdophosphoric acid, natural olefin oxidation, fatty acid esterification, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo Comparativo da Eficiência de Filtros Catalíticos e Não-Catalíticos na Dehidrossulfurização Oxidativa de Biogás de Origem de Granjas de Suinocultura

AUTORES:

Lidiane Faria (PG), Márcio José da Silva (PQ) e Alexandre Gurgel (PQ)

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas
Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, CEP 36570-000 (Brasil).

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.



IX Encontro Regional de Catalisação

IX ERCat2010 / GRCat3 - SBCat

14 e 15 de maio de 2010 – Lavras-MG



Desulfurização Oxidativa de Gasolina Sintética Catalisada por Heteropoliácidos de Molibdênio

Lidiane Faria Santos¹, Márcio José da Silva¹

¹ Departamento de Química, UFV, Viçosa, MG - CEP 36570-000
e-mail: silvamj2003@ufv.br

Introdução

A redução dos teores de poluentes em combustíveis tem motivado intensa corrida tecnológica, em especial, quanto ao teor de enxofre, cuja combustão produz óxidos essenciais para a formação da chuva ácida¹. Muitos países em todo o mundo têm introduzido marcos regulatórios buscando minimizar o teor de enxofre em combustíveis como o diesel e a gasolina^{2,3}. Para reduzir os teores de enxofre, processos catalíticos drásticos como a Hidrodessulfurização (HDS) são empregados. Porém, processos alternativos como a Dessulfurização Oxidativa (ODS), que promove uma mudança na polaridade dos compostos sulfurados, facilitando a sua separação⁴. Óxidos metálicos são comumente empregados em tais processos. Entretanto, catalisadores alternativos vêm sendo avaliados. Heteropoliácidos (HPAs) são uma alternativa potencialmente atraente, podendo ser usados tanto como catalisadores homogêneos quanto heterogêneos. Os HPAs têm se mostrado como a grande revelação em catálise nos últimos anos, devido à sua eficiência em diversos tipos de reação. Principalmente, aqueles com a estrutura de Keggin, cuja fórmula geral é $X^mM_{12}O_{40}^{(8-2m)-}$, onde o heteroátomo (X) é normalmente P^{5+} ou Si^{4+} e o metal (M) Mo^{6+} , V^{5+} , W^{6+} , dentre outros⁵. Estes são altamente estáveis termicamente e fortemente ácidos, além terem propriedades redox⁶. Entretanto, heteropolicompostos (sais derivados dos HPAs) parecem ser uma alternativa ainda relativamente pouco explorada.

O objetivo deste trabalho foi estudar a ODS de uma gasolina sintética contendo S na forma de Dibenzotiofeno (DBT) dissolvido em isoctano, usando H_2O_2 30% como oxidante estequiométrico e acetonitrila com solvente extrator. Foram avaliadas as atividades catalíticas do heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$, do seu derivado $AlPMo_{12}O_{40}$, além do MoO_3 .

Experimental

Preparação do sal de heteropoliácido

O $AlPMo_{12}O_{40}$ foi preparado pela adição de quantidades estequiométricas de uma solução aquosa de $Al(NO_3)_3$ a uma solução aquosa de HPA, com adição de 1,0 mL/min, sob agitação constante, a temperatura ambiente. A solução foi mantida em repouso durante toda a noite, à temperatura ambiente. Depois disto, foi evaporada totalmente aquecendo-se a 40°C.

Caracterização dos materiais

As medidas no infravermelho foram realizadas na faixa de 500 - 4000 cm^{-1} , utilizando um equipamento FT-IR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr.

Testes catalíticos

Os catalisadores sólidos foram adicionados a uma mistura bifásica contendo gasolina sintética (isooctano/DBT), CH_3CN e H_2O_2 30% sob agitação e temperatura de 60°C. Foram testados $H_3PMo_{12}O_{40}$ ($HPMo_{12}$) e MoO_3 comerciais e também $AlPMo_{12}O_{40}$ ($AlPMo_{12}$), previamente sintetizado. As duas fases foram analisadas separadamente por cromatografia gasosa (cromatógrafo CG Shimadzu 17^a, coluna capilar DB5 (0,25 μm x 0,25 mm x 0,30 m) e detector FID.

Desulfurização Oxidativa de Gasolina Utilizando Catalisadores Heteropoliácidos de Molibdênio

Lidiane Faria Santos, Abiney Lemos Cardoso^a, Marcio José da Silva^{a*}

^a Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, Av. P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, MG, CEP 36570-000, Brasil

*silvamj2003@ufv.br

Resumo

A crescente preocupação com o meio ambiente está causando o surgimento de leis cada vez mais rígidas. A Europa, os Estados Unidos e o Brasil, restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Para eliminar compostos de enxofre, vários processos alternativos para Hidrodessulfurização, têm sido empregados. A Dessulfurização Oxidativa (ODS), promove uma mudança na polaridade dos compostos sulfurados, facilitando a sua separação. Os heteropoliácidos (HPAs) têm se mostrado compostos extremamente versáteis e ativos em catálise nos últimos anos, devido à sua eficiência em diversos tipos de reação. Particularmente, neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica destes compostos nos processos de ODS de uma gasolina sintética modelo (isooctano), contendo S na forma de Dibenzotiofeno. Como oxidante estequiométrico foi usado o H₂O₂ 30% m/m, um oxidante de mínimo impacto ambiental. Acetonitrila foi empregada como solvente extrator. Foram avaliados como catalisadores nas reações de ODS, o heteropoliácido da Série de Keggin ácido dodecamolibdicofosfórico (H₃PMO₁₂O₄₀) (comercial e sintetizado), e um seu derivado o sal dodecamolibdicofosfato de alumínio (AIPMO₁₂O₄₀). Para comparação, foi também avaliada atividade do MoO₃. Os catalisadores heteropolicompostos foram preparados pelo *Processo Hidrotérmico* e caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR). Surpreendentemente, o AIPMO₁₂ mostrou-se o mais ativo catalisador atingindo uma eficiência próxima de 100% na remoção do DBT.

Palavra chaves: heteropoliácidos; dessulfurização oxidativa ; dibenzotiofeno.

Abstract

The growing concern about the environment is causing the emergence of increasingly strict laws. Europe, the United States and Brazil, restrict strongly the sulphur content in petrol and diesel. To eliminate sulphur compounds, several alternative processes for desulfurization, have been employed. Oxidative desulfurization (ODS), promotes a change in polarity of sulphur compounds, facilitating their separation. Recently, The heteropolyacids (HPAs) have been shown extremely versatile and active compounds in catalysis, due to its efficiency in different types of reaction. In this work, was evaluated the catalytic activity of those compounds on ODS processes of a synthetic fuel (isooctano), containing S in the form of dibenzothiophene. Hydrogen peroxide, an oxidizing minimal environmental impact, was used as stoichiometric oxidant (30% w/w),. Acetonitrile was employed as a extractive solvent. The catalytic activity of the Keggin series heteropolyacid, molybdophosphoric acid, and a derived salt (aluminum dodecamolibdophosphoric, AIPMO₁₂O₄₀) have been evaluated on ODS reactions. For comparison, was also evaluated MoO₃ catalytic activity. The compounds heteropoly catalysts were prepared by hydrothermal treatment and characterized by infrared spectroscopy (FT-IR). Surprisingly, the AIPMO₁₂O₄₀ catalyst proved to be the higher active than other catalyst evaluated, reaching an efficiency of 100% conversion from DBT in sulphone, resulting in an almost total removal.

Key-words: heteropolyacids, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide



SIMBRAS

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AGROPECUÁRIA SUSTENTÁVEL

22 a 24 de Setembro de 2011 – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa/MG

Purificação do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos por meio de processo físico-químico¹

Neiton Silva Machado², Jadir Nogueira da Silva³, Marcus Vinícius Morais de Oliveira⁴, Lidiane Faria dos Santos⁵, Cássio Silva Machado⁶.

1 Parte da tese de doutorado do primeiro autor, financiada pela FAPEMIG

2 Eng. Agrícola e Ambiental, D.Sc. Prof. Adjunto CEAGRO – UNIVASF

Email: neiton.machado@univasf.edu.br

3 Bacharel em Matemática, PhD. Prof. Titular. DEA – UFV, Email: jadir@ufv.br

4 Eng. Agrícola e Ambiental, M.Sc. Prof. Assistente DE/IT – UFRRJ,

Email: marvin_moroli@yahoo.com.br

5 Bacharel em Química, M.Sc. doutoranda DEQ – UFV, Email: lidianequi@yahoo.com.br

6 Estudante de Engenharia de Agrimensura e Cartográfica – UFV, Email: cassio608@yahoo.com.br

Resumo: O objetivo do presente trabalho foi desenvolver e analisar um sistema de purificação de biogás, da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos, de baixo custo. A comparação dos métodos de purificação foi por meio da eficiência de remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S) e do dióxido de carbono (CO_2). Os tratamentos foram: filtração via úmida ($0,1 m^3$ de H_2O mais 20 kg de CaO e 10 kg de carvão vegetal); filtração via seca (50 kg de arame liso recozido n° 06 e 10 kg de carvão vegetal); filtração em série (filtração via úmida seguido da filtração via seca). O biogás foi coletado antes e após os filtros, armazenado em bolsas de polivinil nylon e analisado por meio de cromatografia gasosa. Os filtros funcionaram 300 horas em cada tratamento com vazão média de biogás de $12,0 m^3.h^{-1}$. Os resultados encontrados demonstraram que o tratamento em série foi o que melhor removeu o H_2S (53,5%).

Palavras - chave: filtração, sulfeto, odores, anaerobiose

Biogas purification of anaerobic fermentation from swine wastes through physicochemical process

Abstract: The purpose of this study was to develop and analyze a biogas purification system of anaerobic digestion from swine wastes for low cost. A comparison of methods of purification was through removal efficiency of hydrogen sulfide (H_2S) and carbon dioxide (CO_2). Treatments used were: wet filtration ($0.1 m^3$ of H_2O plus 20 kg of CaO and 10 kg of charcoal); dry filtration (50 kg smooth annealed wire n° 06 and 10 kg of charcoal); serial filtration (wet filtration followed by dry filtering). The biogas was collected before and after the filters, stored in bags of polyvinyl nylon and analyzed by gas chromatography. Filters worked 300 hours in each treatment with average flow of biogas from $12.0 m^3.h^{-1}$. The results showed that the treatment of serial filters was the best to removed H_2S (53.5%).

Keywords: filtration, sulfide, odor, anaerobiosis