

REDUÇÃO DA EMISSÃO DE EFLUENTES GASOSOS POLUENTES NO TRATAMENTO DA ACRILONITRILA

Jorge David Alguiar Bellido ¹
Lisbeth Zelayaran Melgar ²
Marcelo Batista da Silva ³
Alisson Cristian da Cruz ⁴
Natália Rezende Pinheiro Leite ⁵

Ações antrópicas sobre o meio ambiente

Resumo

A acrilonitrila é comumente classificada como um composto orgânico volátil (VOC's), tendo alto potencial toxicológico, cancerígeno e pode causar sérios problemas ambientais devido às suas propriedades perigosas. Seu tratamento convencional consiste na incineração a 850 °C, método que além da necessidade de grande quantidade de combustíveis, gera NOx e HCN, causando poluição do ar. Nesse sentido, a oxidação catalítica seletiva surge como uma rota com menor consumo energético, tendo em vista a necessidade de baixas temperaturas, além de promover menor formação de NOx. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar o uso de catalisadores CuO-ZrO₂/MgO na oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila, no qual analisou-se o impacto do agente quelante na morfologia e desempenho dos catalisadores na reação. Verificou-se que o ácido oxálico, entre os quelantes estudados, apresentou melhor seletividade dos compostos de interesse. EDTA e ácido málico apresentaram comportamento similares, com bons rendimentos. O ácido cítrico, embora tenha apresentado temperaturas de conversão inferiores aos outros ácidos, apresentou baixa seletividade, promovendo a geração de NO₂ na reação. Dessa forma, a utilização dos ácidos quelantes estudados na confecção de catalisadores se mostra como uma alternativa sustentável no tratamento da acrilonitrila.

Palavras-chave: VOC; Poluição; Oxidação; Catálise; Reação.

¹ Prof. Dr. Universidade Federal de São João del-Rei – Departamento de Engenharia Química, jorgeb@ufsj.edu.br

² Prof. Dr. Universidade Federal de São João del-Rei – Departamento de Engenharia Química, lisbethzm@ufsj.edu.br

³ Prof. Dr. Universidade Federal de São João del-Rei – Departamento de Engenharia Química, marcelobatista@ufsj.edu.br

⁴ Aluno do curso de graduação em Engenharia Química, Universidade de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química, alissoncristian@gmail.com

⁵ Aluna do curso de graduação em Engenharia Química, Universidade de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química, natyhrezende@gmail.com

INTRODUÇÃO

A acrilonitrila é utilizada em indústrias de resinas, fibras acrílicas, borrachas nitrílicas e síntese de polímeros ABS (Popuri et al., 2011). Entretanto, ela é classificada como um composto orgânico volátil (VOC's), tendo alto potencial toxicológico, cancerígeno e podendo causar problemas ambientais (Zhang et al., 2014). Ela é listada como um dos VOC's mais perigosos pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (Liu et al., 2019). Em sua fase gasosa é capaz de afetar seres humanos e até mesmo ser letal, sendo necessário remoções eficazes por incineração ou combustão catalítica para controle da qualidade do ar, protegendo o meio ambiente (Nanba et al., 2008; Zhang et al., 2015).

A incineração da acrilonitrila à 850 °C promove formações indesejáveis de NOx e HCN, causando poluição do ar, além do uso de grandes quantidades de combustíveis para atingir altas temperaturas (Zhang et al., 2015). Dessa forma, a oxidação catalítica seletiva (SCO) na transformação de nitrilas gasosas surge como uma rota com menor consumo energético, tendo em vista a necessidade de baixas temperaturas, além de promover menor formação de NOx (Nanba et al., 2008; Zhang et al., 2015).

Portanto, há a necessidade de estudos da atividade e seletividade de catalisadores na SCO da acrilonitrila. Nanba et al. (2004) estudou a SCO da acrilonitrila utilizando diferentes óxidos metálicos em vários suportes. Observou-se 100% de conversão da acrilonitrila acima de 350 °C, além de uma seletividade de aproximadamente 80% de N₂.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência dos catalisadores CuO-ZrO₂/MgO na SCO da acrilonitrila, utilizando diferentes agentes quelantes: ácido cítrico, málico, oxálico e EDTA.

METODOLOGIA

Os catalisadores foram preparados pelo método de polimerização em uma etapa, via Pechini. Primeiramente, sintetizou-se catalisadores de cobre com proporções fixas de ZrO₂, MgO e CuO, utilizando ácido cítrico como agente quelante (elemento que une quimicamente os cátions formando um citrato metálico), sendo esse o mais comum. Posteriormente foram utilizados outros agentes quelantes: ácido oxálico, ácido málico e EDTA. O percentual de ZrO₂ utilizado foi de 92%

A caracterização foi feita por difratometria de raios-X (DRX). Usou-se um reator

do tipo U, alimentado com 40 mL/min de 2,8% v/v de acrilonitrila e ar sintético. A reação ocorreu a 1 atm entre 100 °C a 600 °C à 10 °C/min. Foram analisados os compostos do efluente: N₂, CO₂, e de indesejados: NO, NO₂, N₂O, NH₃, HCN.

Tabela 1 – Catalisadores analisados na oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila.

Composição do catalisador	Agente Quelante	Código
CuO - ZrO ₂ (92%)/MgO(8%)	Ácido Cítrico	92 Z
CuO - ZrO ₂ (92%)/MgO(8%)	Ácido Málico	92 Z – AM
CuO - ZrO ₂ (92%)/MgO(8%)	Ácido Oxálico	92 Z – AO
CuO - ZrO ₂ (92%)/MgO(8%)	EDTA	92 Z – ED

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os DRX's de cada catalisador estão apresentados na Figura 1. É possível verificar a presença de ZrO₂ conforme indicado. Devido ao tipo de síntese utilizada, espera-se que os cations Zr⁺⁴ e Mg⁺² formem uma solução solida até certos teores de magnésio (8% molar), segundo Marcos e Gouvea (2004). A análise dos catalisadores evidencia que os agentes quelantes formaram as mesmas estruturas cristalinas, entretanto apresentam intensidades de picos relativamente diferentes, com maior intensidade para o 92Z-AO.

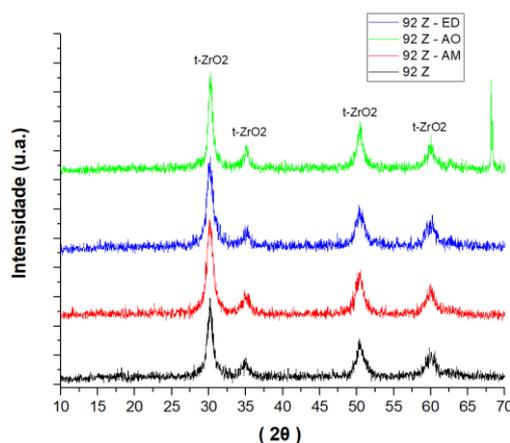


Figura 1 - Difratogramas de raio X dos catalisadores estudados.

A Figura 2 mostra a conversão da acrilonitrila em relação a temperatura. Observa-se que catalisador, 92 Z, sintetizado o ácido cítrico se mostrou o catalisador com menores temperaturas necessárias para atingir conversão de 90%, entretanto, com exceção ao 92 Z – AM, que utiliza ácido málico, todos apresentaram 90% de conversão em temperaturas

menores que 350 °C, seguindo a literatura (Zhang et al., 2014).

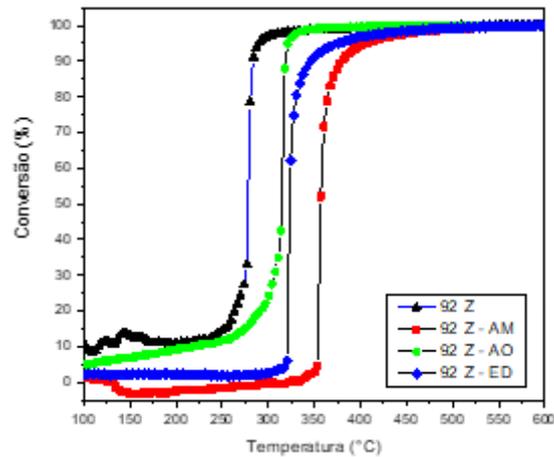


Figura 2 – Conversão da acrilonitrila em função da temperatura nos catalisadores estudados.

A Figura 3 mostra as seletividades dos catalisadores estudados. Observa-se a formação de NO_2 no catalisador 92Z. Os catalisadores 92Z-ED e 92Z-AM apresentaram boas seletividades de N_2 e CO_2 , mas com formações de NO , N_2O . O catalisador 92Z-AO apresentou os melhores resultados, com seletividade majoritária de N_2 e CO_2 , e o com formações mínimas de NO_2 , NO e N_2O , evidenciando que a utilização desse quelante aumenta a atividade catalítica na reação.

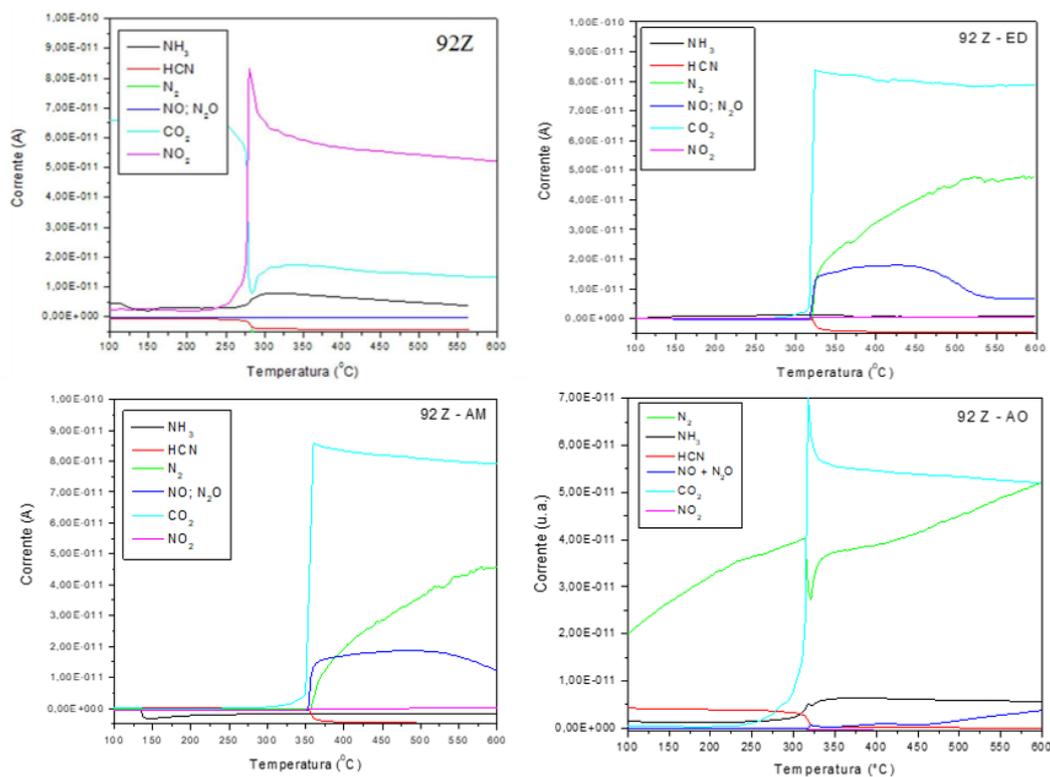


Figura 3 – Seletividade da reação de oxidação seletiva da acrilonitrila para os catalisadores estudados.

CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a atividade de catalisadores CuO-ZrO₂/MgO na SCO da acrilonitrila, investigando a influência dos agentes quelantes.

A análise de DRX realizada confirmou o processo de preparação dos catalisadores, evidenciando que os agentes quelantes apresentaram as mesmas estruturas cristalinas, porém com picos com intensidades diferentes. As análises de conversão indicaram que, com exceção ao 92Z-AM, todos catalisadores atingiram conversão de 90% próximo a 350 °C. Em relação a seletividade o 92Z apresentou baixa seletividade, promovendo a geração de NO₂. O catalisador 92Z-AO apresentou o melhor desempenho, sendo seletivo para a produção dos compostos de interesse: N₂ e CO₂. Esse comportamento se deve por alteração na morfologia do catalisador, aumentando a atividade catalítica.

Dessa forma, o estudo mostrou como uma alternativa sustentável no tratamento da acrilonitrila. Por ser um estudo preliminar, mais pesquisas devem ser feitas na investigação do impacto do tipo de agente quelante nessa reação.

REFERÊNCIAS

Liu, Ning et al. **Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cumodified zeolites**. Catalysis Today, v. 332, p. 201-213, 2019.

Marcos, P. J. B.; Gouvea, D. **Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO₂ durante a síntese pelo método Pechini**. Cerâmica, São Paulo, v. 50, n. 313, p. 38-42, Mar. 2004 .

S.R. Popuri; C.Y. Chang; J. Xu, **A study on different addition approach of Fenton's reagent for DCOD removal from ABS wastewater**, Desalination, v. 277, p. 141-146, 2011.

T. Nanba, S.; Masukawa, J.; Uchisawa, A. Obuchi, **Effect of support materials on Ag catalysts used for acrylonitrile decomposition**, J. Catal. v. 259, p. 250-259, 2008.

Zhang, R.; Shi, D.; Liu, N.; Cao, Y.; Chen, B. **Mesoporous SBA-15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 146, p. 79-93, 2014.

Zhang, R.; Shi, D.; Liu, N.; Chen, B.; Wu, L.; Wu, L.; Yang, W. **Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites**. Catalysis Today, 258, p. 17-27, 2015.