­ **REMOÇÃO DE CO2 e H2­S DO GÁS NATURAL UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

**Helter de Freitas Oliveira1**; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa2; Ewerton Emmanuel da Silva Calixto3

1 Graduando em Engenharia Química; Bolsa do PRH-27.1 ANP/FINEP; helterfreitas75@gmail.com

2 Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br
3 Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; ewerton.calixto@fieb.org.br

**RESUMO**

Os gases ácidos (GAs), dióxido de carbono (CO2) e sulfeto de hidrogênio (H2S), são contaminantes presentes em correntes de gás natural (GN), que podem causar danos ambientais e aos equipamentos de processo. Desta forma, os GAs precisam ser removidos dessas correntes, e a estratégia mais utilizada consiste na absorção destes contaminantes utilizando solventes químicos baseados em aminas. Entretanto, esses solventes apresentam desvantagens, tais como a alta volatilidade e o elevado consumo energético. Assim, os líquidos iônicos (LIs) vêm ganhando espaço no âmbito acadêmico como um possível substituto aos solventes convencionais. Deste modo, o objetivo deste trabalho é realizar uma revisão bibliográfica sobre os LIs e suas aplicações na remoção de GAs. A partir disso, notou-se que a baixa volatilidade e o menor consumo energético na regeneração são as principais vantagens dos LIs frente aos solventes convencionais e que os LIs se mostram promissores como substâncias puras, em membranas e misturas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Líquidos iônicos, absorção de CO2 e H2S, gases ácidos.

**1. INTRODUÇÃO**

 O GN é um combustível fóssil composto por hidrocarbonetos de cadeia curta, sendo seu principal representante o metano (CH4). A recuperação desse gás é feita por meio da exploração de reservatórios de petróleo e gás. O GN é uma fonte de energia que desempenha um importante papel na matriz energética brasileira, sendo responsável por 12,2% da mesma. Além disso, o Brasil é responsável pela produção de 122,5 milhões de metros cúbicos por dia de GN.1

 Devido à sua condição de formação, o GN não é uma substância pura. Deste modo, durante sua produção é esperada a existência de contaminantes, dentre os quais, aqueles classificados como gases ácidos, se destacam. O CO2 e o H­­2S são os principais representantes dos GAs presentes no GN. O CO2 é um dos gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa e está entre os gases mais produzidos pela humanidade, enquanto o H­­2S é um gás mais perigoso, visto que é altamente inflamável, tóxico, possui capacidades corrosivas e, caso liberado na atmosfera, proporciona a formação de chuvas ácidas. Assim, para evitar danos tanto ambientais quanto operacionais, é preciso fazer a remoção e o devido tratamento destes GAs.2

 A remoção desses gases geralmente é realizada em colunas de absorção com o auxílio de solventes. Os solventes utilizados podem ser classificados como (1) químicos (utilizam reagentes básicos para favorecer a absorção) e (2) físicos, onde não há reações químicas para promover a absorção. Dentre os solventes mais usados na indústria estão aqueles baseados em aminas, tais como a Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) e Metildietanolamina (MDEA). Esses compostos possuem elevada capacidade de absorção de GAs e baixo custo operacional, a combinação dessas características favorece o amplo uso dessas aminas.2Entretanto, esses solventes possuem desvantagens significativas como: elevado custo energético para regeneração, tendência à degradação, características corrosivas e alta volatilidade.³

 Visando superar as deficiências dos solventes baseados em aminas, novos solventes menos nocivos ao meio ambiente vêm sendo desenvolvidos. Dentre eles, os LIs se destacam como uma classe de solventes promissores para a substituição dos solventes convencionais. Estes compostos são sais que possuem ponto de fusão inferior ao ponto de ebulição da água. O principal fator que favorece a pesquisa na área dos LIs é sua grande versatilidade, visto que é possível modificar suas propriedades físico-químicas para atender as demandas de um determinado processo por meio da substituição do ânion ou cátion. Além disso, os LIs apresentam algumas vantagens quando comparados com os solventes comerciais, sendo possível destacar a estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, baixa taxa de degradação, não são inflamáveis e sua regeneração demanda um menor gasto energético.4

 Deste modo, este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre os LIs envolvendo seus processos de síntese, propriedades físico-químicas e aplicação na remoção dos GAs.

**2. METODOLOGIA**

 A fundamentação teórica foi realizada por meio da pesquisa bibliográfica nos bancos de dados do Google Scholar, ACS publications e Elsevier. Para isso, foram utilizadas *strings* como: *ionic liquids, ionic liquids properties, capture of CO2 and H2S with ionic liquids, acid gas removal* e *acid gas removal with ionic liquids.*

**3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

 Os LIs são categorizados como sais que possuem ponto de fusão inferior ao ponto de ebulição da água (100 °C). Normalmente, estas substâncias são compostas por um cátion orgânico volumoso e ânions pequenos.4 O primeiro registro de compostos que se adequam ao conceito atual de LIs foi realizado porPaul Walden em 1914. Neste trabalho, o autor buscava um sal que fosse líquido em baixas temperaturas para evitar modificações em seu equipamento. Em suas pesquisas, ele descobriu que o ponto de ebulição do nitrato de etilamônio ([EtNH3][NO3]) era de 12 ºC, caracterizando-o, pela definição moderna, como um LI.5

 O estudo acadêmico na área dos LIs ganhou relevância na segunda metade do século XX. Esse aumento de interesse foi causado pelo potencial que os LIs apresentavam como uma classe de solventes alternativos aos solventes químicos moleculares já utilizados.5 Outro fator responsável pelo aumento no interesse nesta área foi a criação e oficialização do conceito de “Química Verde” (QV) em 1999. A QV, por meio dos seus princípios, possui como objetivo desenvolver produtos e processos químicos que reduzam ou eliminem a geração e uso de substâncias nocivas ao ser humano e meio ambiente. Com isso, os LIs foram rapidamente associados a esse novo conceito, visto que uma de suas principais características é a baixa pressão de vapor, a qual muitas vezes pode ser desprezada. Entretanto, além da análise direta da substância, é preciso averiguar se o seu ciclo de vida se adequa a este conceito.4

 **3.2 INFLUÊNCIA DO CÁTION E DO ÂNION NAS PROPRIEDADES**

Os LIs são compostos versáteis e podem ser aplicados em diversas áreas. Isso ocorre, pois é possível modificar seus componentes, ânion e cátion, para adequar as propriedades físicas e químicas para uma aplicação específica. Com o aumento do interesse acadêmico nos LIs, novas pesquisas constataram que ao alterar o cátion de um LI, as propriedades físicas deste, tais como ponto de fusão, densidade, condutividade elétrica, entre outras eram consideravelmente modificadas. Com isso, uma classe de íons denominada imidazólios se destaca como os mais utilizados em pesquisas de absorção de gases ácidos. Entretanto, quando a análise de propriedades é deslocada para a área química, os ânions demonstram maior influência. Deste modo, os principais ânions aplicados para a síntese de LI nesta área são constituídos por halogênios como o tetrafluoroborato (BF4-) e o hexafluorofosfato (PF6-).6

**3.3 O GÁS NATURAL E OS GASES ÁCIDOS**

 Durante o seu processo de extração, os contaminantes presentes no GN seguem pela corrente de produção, dentre os quais os GAs (CO2 e H2S) são os mais relevantes, visto que podem causar danos ambientais e aos equipamentos. A presença destes compostos é de tamanha relevância para a indústria de petróleo e gás que o GN produzido é classificado de acordo com a presença destes componentes, podendo ser azedo (elevado teor de H2S), ácido - elevado teor de CO2 e H2S ou de CO2 - e doce (baixa concentração destes dois compostos). Visto que a demanda mundial por GN é elevada, é inviável utilizar somente o GN ideal (doce), sendo necessário o uso dos tipos ácido e azedo. Assim, para que a produção alcance os padrões legais e ambientais, há a remoção destes GAs.7

 O principal processo de remoção dos GAs realizado na indústria é feito por meio da absorção com o uso de solventes químicos baseados em aminas (MEA, DEA e MDEA). Geralmente, este processo ocorre por intermédio de duas colunas de absorção. Na primeira, há o contato entre o solvente químico e o GN bruto em alta pressão. Com isso, os GAs são absorvidos pelo solvente e a corrente de GN segue com uma fração inferior de contaminantes. Em seguida, o solvente contendo os GAs é direcionado para uma segunda coluna à baixa pressão, onde é feita sua regeneração.3,8 Além desse, existem outros processos menos utilizados, tais como o uso de solventes físicos, que removem os GAs por meio de interações físicas, e de membranas que bloqueiam seletivamente os GAs e permitem a passagem do GN.8

**3.4 LIs NA REMOÇÃO DE GAs**

 Devido à sua versatilidade, capacidade de absorção e características físico-químicas, os LIs estão sendo cada vez mais cogitados para a substituição, redução e otimização dos solventes convencionais utilizados na absorção de CO2 e H2S.

 Neste sentido, estudos são realizados buscando os LIs com melhor seletividade na absorção desses GAs. Assim, a partir de um banco de dados contendo 400 LIs, baseado na seletividade do CO2 e H2S em relação ao metano, foi determinado que os cátions N-trimetil-N-butilamônio (N4111), pentametilguanidínio (pmg) e tetrametilguanidínio (tmg) e que os ânions BF4-, nitrato (NO3-) e metil sulfato (CH3SO4-) a presentaram as melhores perfomances.9 Além do seu estado puro, os LIs são constantemente testados em formas alternativas de absorção dos GAs, sendo uma delas o uso membranas de LIs suportados (SILM). Neste método de absorção de GAs, os LIs 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluorborato ([bmim][BF4]), 1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato ([bmim][Tfo]) e 1-butil-3-metilimidazólio acetato ([bmim][Ac]) foram testados e apresentaram elevada permeabilidade e seletividades competitivas para CO2/CH4 e para o H2S/CH4. A partir disso, o [bmim][BF4] e o [bmim][Tfo] foram determinados como ideais para a absorção simultânea de CO2 e H2S no GN, já o [bmim][Ac] se mostrou mais relevante na absorção seletiva do H2S.9

 Além disso, estudos com misturas envolvendo os LIs demonstram resultados promissores. Trabalhos como os de Atlaskin et al.10 – onde uma mistura entre um LI do tipo imidazólio (5%) e o MDEA apresentaram maior capacidade de absorção de GAs que o MDEA puro – e de Yuan et al.11 - onde uma mistura de LIs e aminoácidos apresentou resultados semelhantes ao MEA e MDEA em quesitos de absorção de GAs e regeneração.

**4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

 A remoção de GAs é um processo necessário para a produção do GN. Nesse contexto, os LIs apresentam um conjunto de características físicas, químicas e ambientais favoráveis para sua utilização na remoção destes gases. Além disso, o crescimento das pesquisas acadêmicas nessa área vem demonstrando resultados favoráveis no uso de LIs puros, como o [bmim][BF4] e o [bmim][Tfo], em membranas de LIs suportados e em misturas com outras substâncias, dentre elas os solventes convencionais baseados em aminas. Desta forma, o avanço nesta área favorece o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis. Assim, como próximas etapas para este trabalho, *softwares* de simulação serão utilizados para determinar as melhores condições operacionais dos LIs na remoção dos GAs.

**Agradecimentos**

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos 27.1 (PRH 27.1) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP/FINEP pelo auxílio financeiro.

**5. REFERÊNCIAS**

1 EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional 2020:** Ano base 2019. Rio de Janeiro: EPE, 2020.
2 ILIUTA, Ion; LARACHI, Faïçal. **CO2 and H2S absorption by MEA solution in packed-bed columns under inclined and hezaving motion conditions-Hydrodynamics and reactions performance for marine applications**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 7 9, p. 1-13, 2018.
3 LIU, Helei et al. **Investigation mechanism of DEA as an activator on aqueous MEA solution for postcombustion CO2 capture.** AIChE Journal, v. 64, n. 7, p. 2515-2525, 2018.
4 ÁLVAREZ, Víctor Hugo**. Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Química, 2010.
5 WELTON, Tom. **Ionic liquids:** a brief history. Biophysical reviews, v. 10, n. 3, p. 691-706, 2018.
6 AQUINO, Aline Scaramuzza. **Estudos de solubilidade de CO2 em líquidos iônicos formados pelo cátion dialquilimidazólio e diferentes ânions**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.
7 KARADAS, Ferdi; ATILHAN, Mert; APARICIO, Santiago. **Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO2 capture and natural gas sweetening.** Energy & Fuels, v. 24, n. 11, p. 5817-5828, 2010.

8 PELISSOLI, Nicole da Silva. **Síntese de líquidos iônicos hidroxilados com potencial aplicação na captura de CO2**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.
9 HAIDER, Junaid et al**. Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 123, 2020.

10 ATLASKIN, Artem A. et al. **Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent**. Separation and Purification Technology, v. 239, p. 116578, 2020.
11 YUAN, Shengjuan et al. **Experimental study of CO2 absorption in aqueous cholinium-based ionic liquids**. Fluid Phase Equilibria, v. 445, p. 14-24, 2017.