



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DE ULTRASSOM PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE E
DE NITROGÊNIO DO ÓLEO DIESEL: AVALIAÇÃO DE
PARÂMETROS DO PROCESSO E DETERMINAÇÃO DE
ENXOFRE E DE NITROGÊNIO POR TÉCNICAS
ESPECTROMÉTRICAS E CROMATOGRÁFICAS**

Tese de Doutorado

Paola de Azevedo Mello

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**APLICAÇÃO DE ULTRASSOM PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE E
DE NITROGÊNIO DO ÓLEO DIESEL: AVALIAÇÃO DE
PARÂMETROS DO PROCESSO E DETERMINAÇÃO DE
ENXOFRE E DE NITROGÊNIO POR TÉCNICAS
ESPECTROMÉTRICAS E CROMATOGRÁFICAS**

por

Paola de Azevedo Mello

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Química Analítica, da Universidade Federal de Santa
Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor
em Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2011

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Tese de Doutorado

**APLICAÇÃO DE ULTRASSOM PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE E DE
NITROGÊNIO DO ÓLEO DIESEL: AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DO
PROCESSO E DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE E DE NITROGÊNIO POR
TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E CROMATOGRÁFICAS**

Elaborada por

Paola de Azevedo Mello

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – Orientador (UFSM-RS)

Dr. Edson Irineu Müller (UFSM-RS)

Dr. Fábio Andrei Duarte (FURG-RS)

Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)

Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM-RS)

“Dedico este trabalho a toda minha família, em especial, à minha mãe Tânia e à minha irmã Mel ...”.

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, onde fui formada ao longo de dez anos, ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da UFSM e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores**, pela orientação neste e em demais trabalhos que desenvolvi no grupo e também pelo exemplo de profissionalismo, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e pela amizade.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pela participação na banca examinadora, pela co-orientação nos trabalhos desenvolvidos, pelas sugestões que contribuíram para esta tese e pela amizade.

Aos professores e amigos **Edson I. Müller, Fábio A. Duarte e Juliano S. Barin**, pelas contribuições que deram à tese como membros da comissão examinadora, além do convívio durante as atividades de laboratório, que oportunizaram o aprendizado em diversas áreas.

Ao Prof. Dr. **José Neri G. Paniz**, pelas sugestões e pelo auxílio nas atividades de laboratório, bem como pela amizade e pelo convívio.

À **Elizabeth M. Moreira e Wladimir F. de Souza**, pelas contribuições durante o decorrer deste trabalho, através dos quais estendo meus agradecimentos a Petrobras S.A.

A **todos os integrantes e ex-integrantes do LAQIA**, pelo convívio, amizade e colaboração, em especial, ao **Bira, Matheus, Laurien, Lisarb e Cezar**, pela colaboração direta na execução deste trabalho.

Ao **seu Paulino** pela ajuda e pela atenção em resolver os problemas com os equipamentos.

Ao **Ademir e Valéria** da secretária do PPGQ pela atenção e disposição.

Em especial, agradeço **a toda minha família** (avós, tios, tias, primas e primo) pelo suporte e compreensão incondicional. Agradeço principalmente à minha mãe **Tânia** e à minha irmã **Mel**, por todo o apoio, carinho, compreensão e suporte frente a todas as situações que me coloquei. Ao **Cezar**, agradeço pelo companheirismo, compreensão, carinho e apoio ao longo de mais esta tarefa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Processos convencionais de remoção de enxofre e de nitrogênio das frações de destilados médios para a produção de óleo diesel.....	4
2.1.1 Hidrodessulfurização	5
2.1.2 Hidrodesnitrogenação	7
2.2 Processos alternativos de remoção de enxofre e de nitrogênio	8
2.2.1 Oxitratamento.....	9
2.3 Ultrassom	14
2.3.1 Emprego de ultrassom para o oxitratamento do óleo diesel	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Instrumentação	Erro! Indicador não definido.
3.2 Reagentes	Erro! Indicador não definido.
3.3 Amostras de óleo diesel.....	Erro! Indicador não definido.
3.4 Determinação de enxofre e de nitrogênio total e de compostos de enxofre no óleo diesel antes e após o tratamento.....	Erro! Indicador não definido.
3.4.1 Avaliação dos métodos de determinação de enxofre e de nitrogênio total.....	Erro! Indicador não definido.
3.4.2 Otimização dos parâmetros cromatográficos para a determinação de compostos de enxofre por GC-PFPD	Erro! Indicador não definido.
3.4.2.1 Avaliação da temperatura do injetor ..	Erro! Indicador não definido.
3.4.2.2 Avaliação da temperatura do detector	Erro! Indicador não definido.

- 3.4.2.3 Avaliação do programa de aquecimento do forno da coluna **Erro! Indicador não definido.**
- 3.4.2.4 Determinação de compostos de enxofre por GC-PFPD **Erro! Indicador não definido.**
- 3.5 Avaliação do solvente para a pré-extração de compostos de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel **Erro! Indicador não definido.**
- 3.6 Processo de remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel por oxitratamento assistido por ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
- 3.7 Avaliação dos parâmetros do processo de remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel por oxitratamento assistido por ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.1 Avaliação de diferentes sistemas de aplicação de ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.2 Avaliação da temperatura **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.3 Avaliação do tempo de oxitratamento **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.3.1 Avaliação do tempo de oxitratamento para o óleo diesel **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.3.2 Avaliação do tempo de oxitratamento para compostos modelo de enxofre e identificação dos produtos formados por GC-PFPD e GC-MS **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.4 Avaliação do tipo de solvente e do volume para extração dos compostos após o processo de oxitratamento assistido por ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.5 Avaliação da quantidade de ácido acético para a composição da mistura de oxidação $H_2O_2/AcOH$ **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.6 Avaliação da quantidade de peróxido de hidrogênio para a composição da mistura de oxidação $H_2O_2/AcOH$ **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.7 Avaliação do tipo de ácido carboxílico para a composição da mistura $H_2O_2/ácido$ **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.8 Avaliação da amplitude de ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.9 Avaliação do efeito da adição de gases ao reator no processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistido por ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.10 Avaliação do efeito da adição de reagentes auxiliares à mistura $H_2O_2/AcOH$ no processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistido por ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.11 Avaliação do emprego de uma etapa de pré-extração no processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistida por ultrassom **Erro! Indicador não definido.**
 - 3.7.12 Avaliação do desgaste do *probe* de ultrassom **Erro! Indicador não definido.**

3.8	Processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento com agitação mecânica.....	Erro! Indicador não definido.
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	20
4.1	Avaliação dos parâmetros relacionados à determinação de enxofre e de nitrogênio total e de compostos de enxofre no óleo diesel antes e após o processo de oxitratamento.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.1	Avaliação dos métodos de determinação de enxofre e de nitrogênio total.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.2	Otimização dos parâmetros cromatográficos para a determinação de compostos de enxofre por GC-PFPD	Erro! Indicador não definido.
4.1.2.1	Avaliação da temperatura do injetor ..	Erro! Indicador não definido.
4.1.2.2	Avaliação da temperatura do detector	Erro! Indicador não definido.
4.1.2.3	Avaliação do programa de aquecimento do forno da coluna	Erro! Indicador não definido.
4.1.3	Determinação de compostos de enxofre nas amostras de óleo diesel por GC-PFPD	Erro! Indicador não definido.
4.2	Avaliação do solvente para a pré-extração de compostos de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel	Erro! Indicador não definido.
4.3	Avaliação dos parâmetros do processo de remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel por oxitratamento assistido por ultrassom	Erro! Indicador não definido.
4.3.1	Avaliação de diferentes sistemas de aplicação de ultrassom	Erro! Indicador não definido.
4.3.2	Avaliação da temperatura.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.3	Avaliação do tempo de oxitratamento.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.3.1	Avaliação do tempo de oxitratamento para o óleo diesel	Erro! Indicador não definido.
4.3.3.2	Avaliação do tempo de oxitratamento para compostos modelo de enxofre e identificação dos produtos formados por GC-PFPD e GC-MS.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.4	Avaliação do tipo de solvente e do volume para a extração dos compostos após o processo de oxitratamento assistido por ultrassom..	Erro! Indicador não definido.
4.3.5	Avaliação da quantidade de ácido acético para a composição da mistura de oxidação H ₂ O ₂ /AcOH	Erro! Indicador não definido.
4.3.6	Avaliação da quantidade de peróxido de hidrogênio para a composição da mistura de oxidação H ₂ O ₂ /AcOH	Erro! Indicador não definido.

4.3.7	Avaliação do tipo de ácido carboxílico para a composição da mistura H_2O_2 /ácido	Erro! Indicador não definido.
4.3.8	Avaliação da amplitude de ultrassom	Erro! Indicador não definido.
4.3.9	Avaliação do efeito da adição de gases ao reator no processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistido por ultrassom.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.10	Avaliação do efeito da adição de reagentes auxiliares à mistura H_2O_2 /AcOH no processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistido por ultrassom.....	Erro! Indicador não definido.
4.3.11	Aplicação do processo de oxitratamento para remoção de enxofre e de nitrogênio para amostras de óleo diesel de diferentes composição e proporção molar S:N	Erro! Indicador não definido.
4.3.12	Avaliação do emprego de uma etapa de pré-extração antes do processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistido por ultrassom.....	Erro! Indicador não definido.
5	CONCLUSÕES.....	21
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
	ANEXOS	36

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Alguns processos de oxitratamento com depósito de patente e suas principais características.³ 13
- Tabela 2. Condições operacionais para a determinação de enxofre total por fluorescência no ultravioleta e de nitrogênio total por quimiluminescência.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 3. Condições operacionais para a determinação e identificação de compostos de enxofre por GC-PFPD e por GC-MS.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4. Densidade, viscosidade, acidez e teor de água das amostras de óleo diesel utilizadas no presente trabalho.....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5. Concentração de enxofre e de nitrogênio total (média \pm desvio padrão, n = 3) nas amostras de óleo diesel e nos materiais certificados obtidas por fluorescência no ultravioleta e por ICP OES (para enxofre) e por quimiluminescência (para nitrogênio).....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6. Concentração de compostos de enxofre (média \pm desvio padrão, n = 5) nas amostras de óleo diesel obtida por GC-PFPD.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7. Experimentos para avaliação de diferentes sistemas de aplicação de ultrassom para remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 8. Medidas de potência e da intensidade de potência para os diferentes sistemas avaliados, para a aplicação de ultrassom no óleo diesel por 5 min.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 9. Remoção de enxofre e de nitrogênio e recuperação de óleo diesel (OD1) para diferentes temperaturas do processo (média \pm desvio padrão, n=3).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 10. Resultados obtidos para a concentração de compostos de enxofre por GC-PFPD na fração *Spindle hidrogenada* enriquecida com BT, DBT e 4,6-DMDBT, para aplicação de ultrassom de 0 a 30 min (média \pm desvio padrão, n=3).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 11. Remoção de enxofre e de nitrogênio e recuperação de óleo diesel OD1 para diferentes proporções volumétricas de MeOH utilizado como solvente na etapa de extração (média \pm desvio padrão, n=3).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 12. Resultados obtidos para remoção de enxofre e nitrogênio do óleo diesel

- OD1 e para perda de óleo diesel para diferentes quantidades de AcOH utilizadas (média \pm desvio padrão, n=3).....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 13. Remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel OD1 para diferentes quantidades de H₂O₂ utilizadas na composição da mistura H₂O₂/AcOH (média \pm desvio padrão, n=3).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 14. Remoção de enxofre e de nitrogênio e concentrações finais no óleo diesel OD1 para diferentes reagentes auxiliares avaliados (média \pm desvio padrão, n=3).....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 15. Resultados obtidos para remoção de nitrogênio e enxofre para as amostras OD1, OD2, OD3, OD4 e OD5, para o processo de tratamento com a mistura de oxidação H₂O₂/AcOH assistido por ultrassom ou por agitação mecânica (média \pm desvio padrão, n=3).**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 16. Resultados obtidos para remoção de nitrogênio e enxofre para as amostras OD1, OD2, OD3, OD4 e OD5, para o processo de oxitratamento assistido por ultrassom considerando somente a concentração de enxofre para a definição da quantidade de reagentes (média \pm desvio padrão, n=3).....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 17. Remoção de enxofre e de nitrogênio de diferentes amostras de óleo diesel, para o processo com etapa de pré-extração e etapa de oxitratamento assistido por ultrassom ou por agitação mecânica (média \pm desvio padrão, n=3).....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 18. Remoção de enxofre e nitrogênio, concentrações finais no óleo diesel, viscosidade, densidade, acidez e teor de água para as amostras OD1, OD2, OD3, OD4 e OD5 após o processo de oxitratamento assistido por ultrassom (média \pm desvio padrão, n=3).....**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Reações para a molécula de tiofeno frente ao processo de HDS (adaptado de Babich ¹⁵).	5
Figura 2.	Reatividade de compostos organosulfurados comumente presentes em frações do petróleo frente à remoção pelo processo de HDS (adaptado de Song ¹⁶).	6
Figura 3.	Compostos de nitrogênio comumente encontrados nas frações do petróleo e submetidos ao processo de HDN (adaptado de Furimsky ⁶).	7
Figura 4.	Oxidação da molécula de DBT por um perácido orgânico. ³⁶	11
Figura 5.	Oxidação da molécula de quinolina por um perácido orgânico. ³⁶	12
Figura 6.	Banhos de ultrassom utilizados para avaliação da eficiência de remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel: (a) sistema que opera a 35 kHz e 160 W (em detalhe o reator de vidro posicionado no interior do banho); (b) sistema que opera a 35 e 130 kHz e 200 W; e (c) sistema de alta frequência (em detalhe o reator posicionado no banho).	Erro
Figura 7.	Sondas de ultrassom utilizadas para avaliação da eficiência de remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel: (a) sistema que opera a 20 kHz e 130 W (em detalhe o <i>probe</i> inserido no reator); (b) sistema que opera a 20 kHz e 750 W (em detalhe o <i>probe</i> inserido no reator) e (c) sistema tipo <i>cup horn</i> que opera a 20 kHz e 750 W.	Erro
Figura 8.	Agitador mecânico utilizado para os experimentos na ausência de ultrassom.	Erro
Figura 9.	Aspecto da mistura óleo diesel/H ₂ O ₂ /AcOH (a) durante o tratamento com ultrassom e (b) após a aplicação de ultrassom e (c) das fases óleo e aquosa após o processo, na etapa de separação.	Erro
Figura 10.	Sistema para adição de gás ao reator durante o processo com aplicação de ultrassom.	Erro
Figura 11.	Esquema simplificado dos parâmetros avaliados no presente estudo	Erro
Figura 12.	Cromatogramas obtidos por GC-PFPD para a temperatura do injetor ajustada em (a) 160 °C e (b) 250 °C, para uma solução de referência de 250 µg kg ⁻¹ de S na forma de BT, 3-MBT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, DBTO ₂ , 4,6-DMDBTO ₂ e NBT.	Erro

- Figura 13. Resposta do detector PFPD em função de sua temperatura para cada composto sulfurado em uma solução de referência contendo $250 \mu\text{g kg}^{-1}$ de S (média \pm desvio padrão, $n=3$). **Erro**
- Figura 14. Cromatograma obtido para uma solução de referência contendo $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ de S na forma de BT, 3-MBT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, DBTO₂, 4,6-DMDBTO₂ e NBT em tolueno, utilizando os parâmetros cromatográficos otimizados..... **Erro**
- Figura 15. Cromatograma obtido por GC-PFPD para o óleo diesel OD1, na diluição de 50 vezes (m/m) em tolueno. **Erro**
- Figura 16. Cromatograma obtido por GC-PFPD para o óleo diesel OD2, na diluição de 50 vezes (m/m) em tolueno. **Erro**
- Figura 17. Cromatograma obtido por GC-PFPD para o óleo diesel OD3, na diluição de 50 vezes (m/m) em tolueno. **Erro**
- Figura 18. Cromatograma obtido por GC-PFPD para o óleo diesel OD4, na diluição de 50 vezes (m/m) em tolueno. **Erro**
- Figura 19. Cromatograma obtido por GC-PFPD para o óleo diesel OD5, na diluição de 50 vezes (m/m) em tolueno. **Erro**
- Figura 20. Cromatogramas obtido por GC-PFPD para (a) o óleo diesel OD4, na diluição de 100 vezes (m/m) em tolueno e (b) o óleo diesel OD4 enriquecido com $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ de S, na forma de BT, 3-MBT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, DBTO₂, 4,6-DMDBTO₂ e NBT..... **Erro**
- Figura 21. Cromatograma obtido por GC-PFPD para (a) o óleo diesel OD5, na diluição de 100 vezes (m/m) em tolueno e (b) o óleo diesel OD5 enriquecido com $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ de S, na forma de BT, 3-MBT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, DBTO₂, 4,6-DMDBTO₂ e NBT..... **Erro**
- Figura 22. Remoção de (a) enxofre e de (b) nitrogênio do óleo diesel empregando extração líquido-líquido com o uso de diferentes solventes e recuperação média do óleo após a etapa de extração (\blacklozenge) (média \pm desvio padrão, $n=3$). **Erro**
- Figura 23. Remoção de enxofre do óleo diesel OD1 com o uso de banhos de ultrassom utilizando como mistura de oxidação: (a) sistema “H₂O₂/H₃PO₄.12WO₃” e (b) sistema “H₂O₂/AcOH” (média \pm desvio padrão, $n=3$). **Erro**
- Figura 24. Remoção de nitrogênio do óleo diesel OD1 com o uso de banhos de ultrassom utilizando como mistura de oxidação: (a) sistema

- “H₂O₂/H₃PO₄.12WO₃” e (b) sistema “H₂O₂/AcOH” (média ± desvio padrão, n=3). **Erro**
- Figura 25. Remoção de enxofre do óleo diesel OD1 para diferentes sondas de ultrassom, para um sistema tipo *cup horn* e para o processo na ausência de ultrassom (2000 rpm) utilizando como mistura de oxidação: (a) sistema “H₂O₂/H₃PO₄.12WO₃” e (b) sistema “H₂O₂/AcOH” (média ± desvio padrão, n=3). **Erro**
- Figura 26. Remoção de nitrogênio do óleo diesel OD1 para diferentes sondas de ultrassom, para um sistema tipo *cup horn* e para o processo na ausência de ultrassom (2000 rpm) utilizando como mistura de oxidação: (a) sistema “H₂O₂/H₃PO₄.12WO₃” e (b) sistema “H₂O₂/AcOH” (média ± desvio padrão, n=3). **Erro**
- Figura 27. Remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel para tempos de aplicação de ultrassom (■ e ■) e de agitação mecânica a 2000 rpm (◊ e ◊) de 0 a 30 min (média ± desvio padrão, n=3). **Erro**
- Figura 28. Distribuição de enxofre (a) e de nitrogênio (b) entre as fases óleo diesel, MeOH e aquosa de acordo com o tempo de aplicação de ultrassom (média ± desvio padrão, n=3). **Erro**
- Figura 29. Cromatograma obtido por GC-PFPD para a fração *Spindle hidrogenada* enriquecida com BT, DBT e 4,6-DMDBT utilizada para avaliação do processo de remoção de enxofre do óleo diesel. **Erro**
- Figura 30. Cromatogramas obtidos para a fração *Spindle hidrogenada* enriquecida com compostos modelo após 7 min de aplicação de ultrassom: (a) antes da etapa de extração com solvente (b) após a etapa de reação e extração com MeOH e (c) para a fase MeOH. **Erro**
- Figura 31. Cromatogramas obtidos para a fração *Spindle hidrogenada* enriquecida com compostos modelo após 9 min de aplicação de ultrassom: (a) antes da etapa de extração com solvente (b) após a etapa de reação e extração com MeOH e (c) para a fase MeOH. **Erro**
- Figura 32. Cromatogramas obtidos para a fração *Spindle hidrogenada* enriquecida com compostos modelo após 12 min de aplicação de ultrassom: (a) antes da etapa de extração com solvente (b) após a etapa de reação e extração com MeOH e (c) para a fase MeOH. **Erro**
- Figura 33. Cromatogramas obtidos por GC-PFPD para experimentos com BT, DBT e 4,6-DMDBT em tolueno. **Erro**

- Figura 34. Cromatograma obtido por GC-MS para o experimento feito com BT em tolueno (a) e espectros de massa para o pico de tempo de retenção a 7,562 min correspondente a BT (b) e 13,926 min correspondente a BT₂O (c).....**Erro**
- Figura 35. Cromatograma obtido por GC-MS para o experimento feito com DBT em tolueno (a) e espectro de massa para o pico a 16,273 min, correspondente a DBT (b) e a 20,771 min, correspondente a DBT₂O (c).**Erro**
- Figura 36. Cromatograma obtido por GC-MS para o experimento feito com 4,6-DMDBT em tolueno (a) e espectro de massa para o pico a 18,792 min, correspondente a 4,6-DMDBT (b) e a 22,092 min, correspondente a 4,6-DMDBT₂O (c).**Erro**
- Figura 37. Cromatograma obtido por GC-MS para o experimento feito com carbazol em tolueno (a) e espectro de massa para o pico de tempo de retenção a 17,356 min correspondente a molécula original (b).**Erro**
- Figura 38. Remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel OD1 obtida para diferentes solventes utilizados na etapa de extração após o processo de tratamento com ultrassom (média ± desvio padrão, n=3).**Erro**
- Figura 39. Remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel OD1 e perda de óleo diesel obtida com o uso de diferentes ácidos carboxílicos e de anidrido acético na composição da mistura H₂O₂/ácido (média ± desvio padrão, n=3).**Erro**
- Figura 40. Remoção de enxofre e de nitrogênio em função da amplitude de ultrassom, para a sonda de 20 kHz e 750 W (média ± desvio padrão, n=3).**Erro**
- Figura 41. Efeito da adição de O₂, Ar e ar comprimido ao reator sobre a remoção de enxofre (a) e de nitrogênio (b) do óleo diesel OD1 pelo processo de oxitratamento assistido por ultrassom (média ± desvio padrão, n=3).**Erro**
- Figura 42. Cromatograma obtido por GC-PFPD para a amostra OD1 após o tratamento pelo processo proposto, diluída 100 vezes (m/m) em tolueno.**Erro**
- Figura 43. Cromatograma obtido por GC-PFPD para a amostra OD2 após o tratamento pelo processo proposto, diluída 100 vezes (m/m) em tolueno.**Erro**
- Figura 44. Cromatograma obtido por GC-PFPD para a amostra OD3 após o tratamento pelo processo proposto, diluída 100 vezes (m/m) em tolueno.**Erro**
- Figura 45. Cromatograma obtido por GC-PFPD para a amostra OD4 após o tratamento pelo processo proposto, diluída 100 vezes (m/m) em tolueno.**Erro**

- Figura 46. Cromatograma obtido por GC-PFPD para a amostra OD5 após o tratamento pelo processo proposto, diluída 100 vezes (m/m) em tolueno**Erro**
- Figura 47. Resultados obtidos para remoção de nitrogênio e enxofre das amostras OD1, OD2, OD3, OD4 e OD5, para o processo de oxitratamento assistido por ultrassom, com uma etapa prévia de pré-extração (média \pm desvio padrão, n=3).....**Erro**
- Figura 48. Fluxograma das variáveis exploradas no estudo do processo de remoção de enxofre e de nitrogênio por oxitratamento assistido por ultrassom.**Erro**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

3-MBT, 3-metilbenzotiofeno (C_9H_8S)

4,6-DMDBT, 4,6-dimetildibenzotiofeno ($C_{14}H_{12}S$)

4,6-DMDBTO₂, 4,6-dimetildibenzotiofeno sulfona ($C_{14}H_{12}O_2S$)

4-MDBT, 4-metildibenzotiofeno ($C_{13}H_{10}S$)

AcOH, ácido acético ($C_2H_4O_2$)

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Naturais e Biocombustíveis

ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*

BT, benzotiofeno (C_8H_6S)

DBT, dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$)

DBTO₂, dibenzotiofeno sulfona ($C_{12}H_8O_2S$)

DMF, dimetilformamida (C_3H_7NO)

DMSO, dimetilsulfóxido (C_2H_6OS)

GC-MS, cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*

GC-PFPD, cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada, do inglês *gas chromatography pulsed flame photometric detector*

MeOH, metanol (C_2H_6O)

MeCN, acetonitrila (H_3CCN)

MS, espectrometria de massas, do inglês *mass spectrometry*

NBT, naftobenzotiofeno ($C_{16}H_{10}S$)

NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*

ODS, dessulfurização oxidativa, do inglês *oxidative desulfurization*

PFPD, detector fotométrico de chama pulsada, do inglês *pulsed flame photometric detector*

PROCONVE, Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

rpm, rotações por minuto

CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

UAOD, dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom, do inglês *ultrasound-assisted oxidative desulfurization*

RESUMO

No presente trabalho investigou-se a aplicabilidade do ultrassom no processo de oxitratamento para conversão de compostos de enxofre e de nitrogênio em óleo diesel às suas formas oxidadas, que são mais polares e podem ser removidas por extração líquido-líquido. Inicialmente, foram avaliados diferentes métodos de determinação de enxofre e de nitrogênio total para o conhecimento da composição das amostras antes do processo e avaliação das concentrações finais no óleo diesel após o tratamento. Para enxofre, foi avaliada a determinação por fluorescência no ultravioleta após injeção direta da amostra utilizando um analisador total e, também, a determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) após prévia decomposição das amostras por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado. Para nitrogênio, a determinação foi feita por quimiluminescência após injeção direta utilizando analisador total. Além disso, foram otimizados os parâmetros cromatográficos para determinação de compostos de enxofre por cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada (GC-PFPD). Em relação ao processo de remoção de enxofre e de nitrogênio foram avaliados diferentes sistemas de aplicação de ultrassom com frequências e potências nominais variadas, sendo eles banhos (35 kHz e 160 W, 35 kHz e 200 W, 130 kHz e 200 W e 582 kHz e 200 W), sondas (20 kHz e 130 W e 20 kHz e 750 W) e um sistema tipo *cup horn* (20 kHz e 750 W). Para todos os sistemas, duas misturas de oxidação foram avaliadas: a combinação $H_2O_2/H_3PO_4 \cdot 12WO_3$ na presença de brometo de tetraoctilamônio como surfactante e a combinação $H_2O_2/AcOH$. Paralelamente, foi investigada a eficiência de remoção utilizando agitação mecânica (2000 rpm) em substituição ao ultrassom. Melhores resultados foram obtidos para frequências mais baixas e potências mais altas, com o uso de sondas com *probes* de imersão e com a mistura de oxidação $H_2O_2/AcOH$. Após a escolha do melhor sistema, foram avaliados os parâmetros do processo na busca da melhor eficiência de remoção, tais como: temperatura, o tempo de aplicação de ultrassom ou agitação mecânica, o solvente de extração e sua quantidade, a quantidade de AcOH e de H_2O_2 , o tipo de ácido carboxílico para a formação do perácido orgânico, a amplitude de ultrassom, a adição de gases ao reator, a adição de reagentes auxiliares à mistura de oxidação e a aplicabilidade de uma etapa de pré-extração com solvente antes da etapa de oxitratamento. Após a definição dos parâmetros do processo, as amostras de óleo diesel, com diferentes concentrações iniciais de enxofre e de nitrogênio total e diferentes classes de compostos de enxofre foram submetidas ao oxitratamento, com e sem aplicação de ultrassom. Dentre os resultados obtidos, para o processo com 7 min de ultrassom (20 kHz, 750 W, amplitude de 40%) a 90 °C, para o tratamento de 25 mL de óleo diesel, utilizando a proporção molar S+N: H_2O_2 :AcOH de 1:28:557 e extração com MeOH (3x8 mL) a eficiência de remoção ficou entre 80 e 86% para enxofre e entre 74 e 91% para nitrogênio, para todas as amostras. Sem a aplicação de ultrassom, nas mesmas condições de processo, a remoção de enxofre foi de 50 a 75% e a de nitrogênio foi de 75 a 90%, mostrando que, para enxofre, o emprego de ultrassom contribui para a melhoria da eficiência do processo de remoção.

ABSTRACT

In the present work, the ultrasound assisted oxidation of sulfur and nitrogen compounds present in diesel fuel was investigated. The oxidized compounds are more polar than their original forms and can be removed from oil by liquid-liquid extraction. Initially, different methods for the determination of total sulfur and nitrogen concentration were evaluated for the knowledge of sample composition before and after the treatment. For sulfur it was investigated the determination by ultraviolet fluorescence by means of direct injection in the total analyzer and also by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after sample decomposition by microwave assisted wet digestion in closed vessels. For nitrogen, the determination was performed by chemiluminescence after direct injection using the total analyzer. Moreover, chromatographic parameters were optimized for analysis of sulfur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detector (GC-PFPD). Regarding to the removal process, different ultrasound systems were evaluated with different frequencies and nominal powers, among them ultrasonic baths (35 kHz and 160 W, 35 kHz and 200 W, 130 kHz and 200 W and 582 kHz e 200 W), ultrasonic horns (20 kHz and 130 W and 20 kHz and 750 W) and also a *cup horn* system (20 kHz and 750 W). For all systems, two oxidation mixtures were evaluated: the combination $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ with tetraoctylammonium bromide as surfactant and also the combination $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$. In addition, the removal efficiency under mechanical agitation (2000 rpm) was also investigated instead of using ultrasound. Better results were obtained for lower frequencies and higher power, by using immersion probes and with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ oxidation mixture. After choosing the suitable system, process parameters were evaluated in order to obtain better efficiency, such as: reaction temperature, time of ultrasound or mechanical agitation, solvent for extraction and its amount, the amount of AcOH and H_2O_2 , the type of the carboxylic acid, the ultrasound amplitude, the addition of gases to the reactor, the addition of auxiliary reagents to the oxidation mixture and the use of a previous solvent extraction before the oxidative process. After process parameters optimization the diesel oil samples, with different initial sulfur and nitrogen concentrations and different classes of sulfur compounds were submitted to the oxidative process, with and without ultrasound. Using 7 min of ultrasound (20 kHz, 750 W, amplitude of 40%) at 90 °C, for the treatment of 25 mL of diesel oil, using molar proportion of S+N: H_2O_2 :AcOH corresponding to 1:28:557 and extraction with MeOH (3x8 mL) the removal efficiency was from 80 to 86% for sulfur and from 74 to 91% for nitrogen. Without ultrasound under the same experimental conditions, the sulfur and nitrogen removal efficiency were from 50 to 75% and 75 to 90%, respectively, indicating the improvement of the ultrasound energy on the sulfur removal efficiency.

1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel pertence a uma classe de produtos derivados do processamento do petróleo conhecidos como destilados médios, que cobre a faixa de pontos de ebulição de cerca de 150 a 400 °C e é constituído majoritariamente por compostos contendo em média de oito a vinte e quatro átomos de carbono (C_8 a C_{24}).¹⁻² O conhecimento da composição do óleo diesel é extremamente importante, uma vez que a complexidade do processo de refino está, principalmente, relacionada com a quantidade, com o tipo de composto presente originalmente na fração destilada, assim como com a especificação requerida ao produto final.^{1,3}

Compostos de enxofre e de nitrogênio estão entre os principais contaminantes do petróleo e tendem a se distribuir nas diferentes frações, ao longo do processo de refino. Em geral, as moléculas de peso molecular mais elevado acumulam-se nas frações de maior ponto de ebulição (tais como nas frações de destilados médios, utilizadas na produção de óleo diesel), de modo que podem estar presentes no produto final, como é o caso do óleo diesel.^{1-2,4} O tipo de composto presente no petróleo é dependente de sua origem e condições de formação e maturação, o que faz com que os compostos distribuídos no óleo diesel variem em função do tipo de petróleo do qual procedem.¹⁻² Sob este aspecto, os compostos de enxofre mais comumente encontrados no óleo diesel pertencem à classe do benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT) além de derivados destes com substituintes alquílicos, tal como o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).¹⁻⁵ Por sua vez, os compostos de nitrogênio de ocorrência mais comum são as aminas alifáticas, os derivados do pirrol, anilina, piridina, indol, quinolina, acridina e carbazol.^{1-2,4,6}

A presença de compostos de enxofre no óleo diesel ou nas frações de destilados médios utilizadas em sua produção é prejudicial uma vez que estes podem causar entupimento no motor, corrosividade, alterações de cor e odor e instabilidade dos produtos acabados. Traços de enxofre presentes no óleo diesel também envenenam os catalisadores utilizados nos sistemas de controle de

emissão, reduzindo sua efetividade para a oxidação de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis. Nas refinarias, são também responsáveis pela corrosão de tubulações e inativação dos catalisadores utilizados nos processos de refino.^{1,3-5,7} Em relação aos compostos de nitrogênio, estes estão relacionados também à instabilidade do produto final, formação de goma e alteração de cor, além da contaminação dos catalisadores utilizados nos processos de tratamento.^{1,4-5} Além dos danos aos produtos, a presença de compostos de enxofre e nitrogênio em combustíveis resulta na emissão de materiais particulados e gases poluentes do tipo SO_x e NO_x durante a queima nos motores. Isto contribui para a poluição ambiental, podendo resultar no fenômeno de chuva ácida. Além disso, problemas respiratórios estão relacionados à emissão de poluentes nas grandes metrópoles, como resultado da liberação de gases e fuligem da queima de combustíveis fósseis.^{3-4,6,8-9}

No sentido de reduzir o impacto ambiental causado pela queima de combustíveis fósseis e emissão de gases SO_x, buscando a melhoria da qualidade do ar, as agências ambientais reguladoras de diversos países vêm implementando programas de redução do teor de enxofre ao longo dos últimos anos. Nos Estados Unidos, a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) estabeleceu o teor de enxofre máximo de 15 mg kg⁻¹ no óleo diesel, a partir de 2006.¹⁰ Por sua vez, a União Européia exigiu combustíveis derivados do petróleo com teor máximo de enxofre de 10 mg kg⁻¹, a partir de 2005.¹¹

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que estabelece as políticas nacionais no âmbito de tais combustíveis, define as especificações do óleo diesel, em vigor através da Resolução ANP n° 42 de 2009.¹² Atendendo as metas de controle de emissão definidas no Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) criado em 1986¹³, foi estabelecida por esta resolução, a utilização do óleo diesel S50 (que pode conter no máximo 50 mg kg⁻¹ de enxofre) em frotas cativas de ônibus urbanos do estado de São Paulo, a partir de janeiro de 2009, estendendo-se aos demais estados até o ano de 2011. Além da frota de ônibus, o óleo diesel S50 também deverá ser comercializado nas capitais e municípios de regiões metropolitanas, definidos na resolução. Nos demais municípios, é utilizado o óleo diesel S500 (500 mg kg⁻¹ de enxofre) desde 2010 e em alguns, vigora ainda o óleo diesel S1800 (1800 mg kg⁻¹ de enxofre), o qual está previsto que seja substituído integralmente por S500

a partir de 2014, segundo cronograma de substituição que consta na própria Resolução ANP N° 42 e na Resolução ANP N° 33 de 2010.¹⁴

Para atender as exigências da legislação, a busca por processos industriais capazes de remover os compostos de enxofre aos níveis mínimos exigidos passou a ser alvo de interesse industrial e acadêmico.^{3,15-19} As tecnologias em desenvolvimento podem ser classificadas entre aquelas baseadas (i) no hidrotreatamento, que é o processo no qual as moléculas de enxofre e nitrogênio são convertidas a hidrocarbonetos com o uso de elevada pressão de hidrogênio, em altas temperaturas, na presença de catalisadores e (ii) em processos alternativos, não baseados no hidrotreatamento. Tal processo, convencionalmente utilizado pelas refinarias, é denominado hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN) para remoção de enxofre e de nitrogênio, respectivamente.^{1-3,5-6,15,18-19}

Além das pesquisas relacionadas à melhoria da eficiência do processo industrial (HDS) para remoção dos compostos mais refratários,^{3,18,20} foram desenvolvidos processos baseados no uso de micro-organismos (biodessulfurização),²¹⁻²⁴ extração com líquidos iônicos,²⁵⁻²⁷ adsorção seletiva²⁸⁻³⁰ e a dessulfurização oxidativa (ODS),³¹⁻³³ entre outros. Em relação à remoção de nitrogênio, os estudos têm se voltado para a melhoria da eficiência do processo HDN, além da compreensão do efeito dos compostos de nitrogênio sobre os de enxofre nos processos de hidrotreatamento (HDS e HDN)^{6,18,34} e de processos alternativos, tais como os de biodesnitrogenação^{23-24,35} e oxidação.^{3,15,36-37}

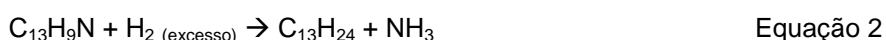
A necessidade de remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel, aliada às vantagens dos processos baseados na oxidação dos compostos, juntamente com a capacidade do ultrassom em promover reações químicas em decorrência dos efeitos da cavitação (formação, crescimento e implosão de bolhas em meios líquidos) impulsionou o presente estudo. Desta forma, uma investigação acerca da aplicabilidade do ultrassom para a melhoria da eficiência do processo de oxitratamento é proposta no presente trabalho. Foram investigados diferentes sistemas de aplicação de ultrassom, a composição da mistura de oxidação e demais parâmetros do processo, além de métodos para determinação de enxofre e de nitrogênio total no óleo diesel e de identificação dos compostos de enxofre (antes e após o tratamento).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura será apresentada em três partes principais: (i) uma revisão sucinta acerca dos processos convencionais de remoção de enxofre e de nitrogênio; (ii) uma revisão dos processos alternativos de remoção, com enfoque naqueles baseados na oxidação; e (iii) uma breve apresentação dos aspectos relacionados ao ultrassom e aplicações deste no processo de tratamento de combustíveis.

2.1 Processos convencionais de remoção de enxofre e de nitrogênio das frações de destilados médios para a produção de óleo diesel

Os processos industriais utilizados nas refinarias para remoção de enxofre e de nitrogênio constituem um bloco de processos denominados de hidrotratamento, os quais fazem uso de hidrogênio para remoção dos contaminantes, incluindo o enxofre (HDS), o nitrogênio (HDN), metais, olefinas e compostos aromáticos, bem como para aumentar o teor de hidrogênio da fração tratada.^{1-2,18} O hidrotratamento é baseado na adição de H₂ às frações do petróleo, sob temperatura e pressão elevadas (em torno de 270 a 340 °C e 100 a 3000 psi, respectivamente), na presença de catalisadores. No processo, enxofre e nitrogênio são removidos na forma de H₂S e NH₃, como mostra a Equação 1 para a molécula de BT¹⁵ e Equação 2 para a molécula de acridina⁶.



Dentre os catalisadores mais utilizados para remoção de enxofre e de nitrogênio destacam-se os óxidos de cobalto e molibdênio ou níquel e molibdênio suportados em alumina (Co-Mo/Al₂O₃ e Ni-Mo/Al₂O₃), óxido de níquel, sulfetos de

níquel e tungstênio e óxido de vanádio.¹ A seguir serão brevemente abordados alguns aspectos da HDS e da HDN. Uma discussão mais aprofundada de tais processos não é o foco do presente trabalho e para maiores detalhes podem ser consultadas as recentes revisões publicadas por Stanislaus *et al.*,³ Mochida e Choi,¹⁸ Furimsky e Massoth,⁶ Babich e Moulijn,¹⁵ Song¹⁶⁻¹⁷ e Breysse *et al.*¹⁹

2.1.1 Hidrodessulfurização

A remoção de compostos contendo enxofre é um dos principais objetivos do hidrotratamento, tendo em vista as exigências da legislação para o produto final e o fato destes serem inibidores de outros processos na refinaria, bem como causadores da inativação de catalisadores.¹⁸ No processo de HDS, mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e moléculas derivadas do benzotiofeno são convertidos a moléculas de hidrocarbonetos, com a conseqüente eliminação de H₂S.^{1-2,18}

A reatividade de compostos de enxofre varia dependendo de sua estrutura e dos grupamentos ou elementos em torno do átomo de enxofre. Por exemplo, a HDS de compostos tiofênicos segue duas rotas reacionais (Figura 1). Na primeira, o átomo de enxofre é diretamente removido da molécula (hidrogenólise). Na segunda, o anel aromático é hidrogenado (hidrogenação) e o enxofre é subsequentemente removido. Ambos os processos podem ocorrer simultaneamente, explorando diferentes sítios ativos da superfície do catalisador.¹⁵

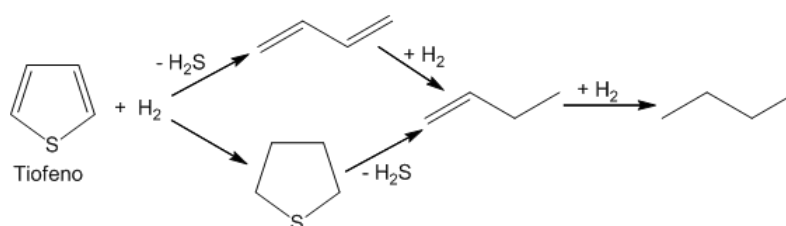


Figura 1. Reações para a molécula de tiofeno frente ao processo de HDS (adaptado de Babich¹⁵).

A reatividade diferenciada dos compostos organossulfurados frente ao processo de HDS é apontada como uma das principais barreiras tecnológicas para a remoção de enxofre aos níveis atualmente requeridos.²⁰ Em geral, compostos alifáticos são mais facilmente removidos do que os compostos contendo anéis

condensados, na ordem decrescente de reatividade: BT > DBT > 4,6-DMDBT.¹⁸⁻²⁰ A reatividade dos principais compostos de enxofre encontrados nas frações precursoras do óleo diesel e da gasolina é apresentada na Figura 2.¹⁶ Observa-se que, com o aumento do peso molecular, os compostos tendem a se acumular nas frações mais pesadas e tornam-se mais refratários à remoção pelo processo de HDS.^{16,20}

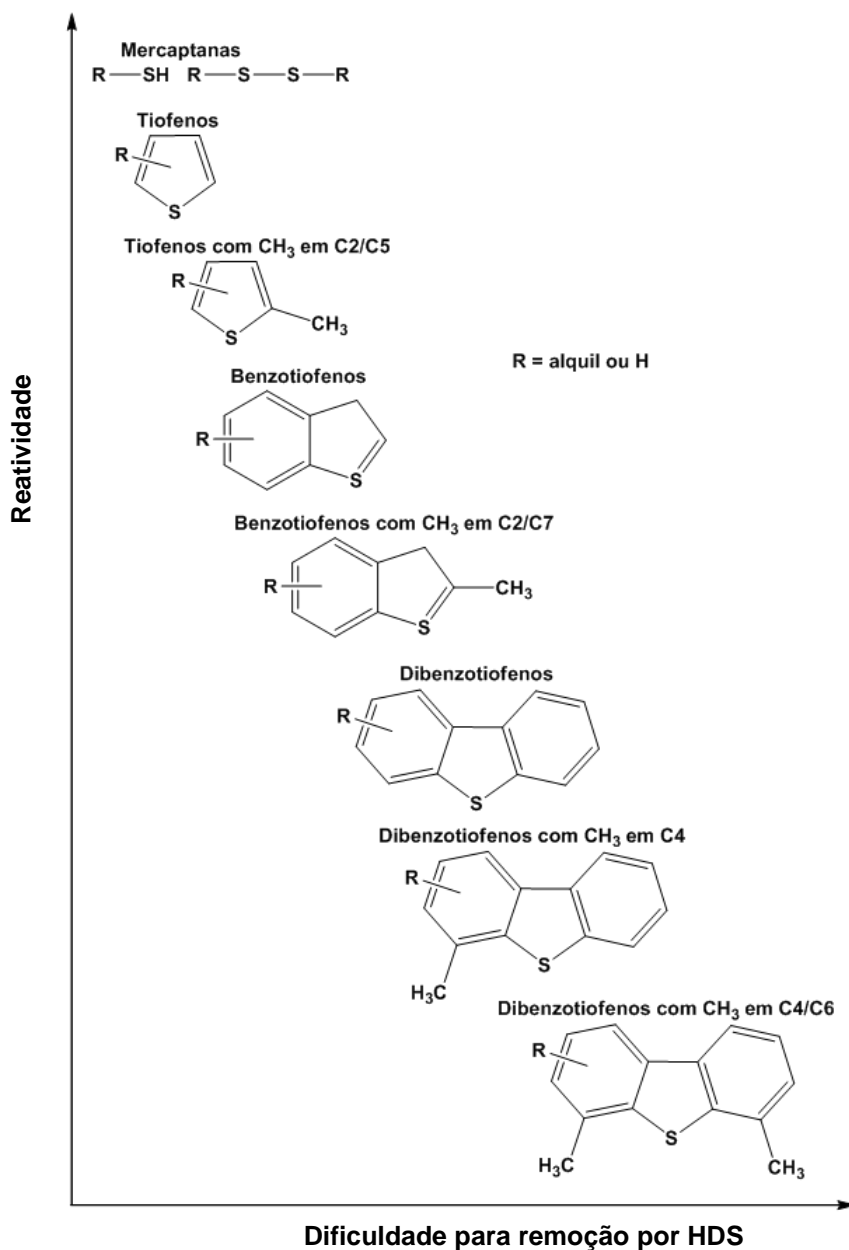


Figura 2. Reatividade de compostos organosulfurados comumente presentes em frações do petróleo frente à remoção pelo processo de HDS (adaptado de Song¹⁶).

Como resultado desta reatividade diferenciada, a dessulfurização do óleo diesel aos níveis exigidos requer o melhoramento do processo, especialmente para a remoção dos compostos refratários (DBTs com dois ou três substituintes alquílicos).^{15,18,20} Tal fato impulsionou a busca por processos alternativos, usando tecnologias não baseadas no processo de hidrotreatamento.

2.1.2 Hidrodesnitrogenação

O processo de conversão dos compostos contendo nitrogênio a hidrocarbonetos e NH_3 constitui a HDN. Em geral, a remoção dos compostos de nitrogênio pelo processo de hidrotreatamento é mais difícil pois os análogos de nitrogênio são menos reativos do que os de enxofre, embora as reações envolvidas sejam competitivas.¹⁸ A Figura 3 mostra os principais compostos de nitrogênio sujeitos ao processo de HDN.⁶

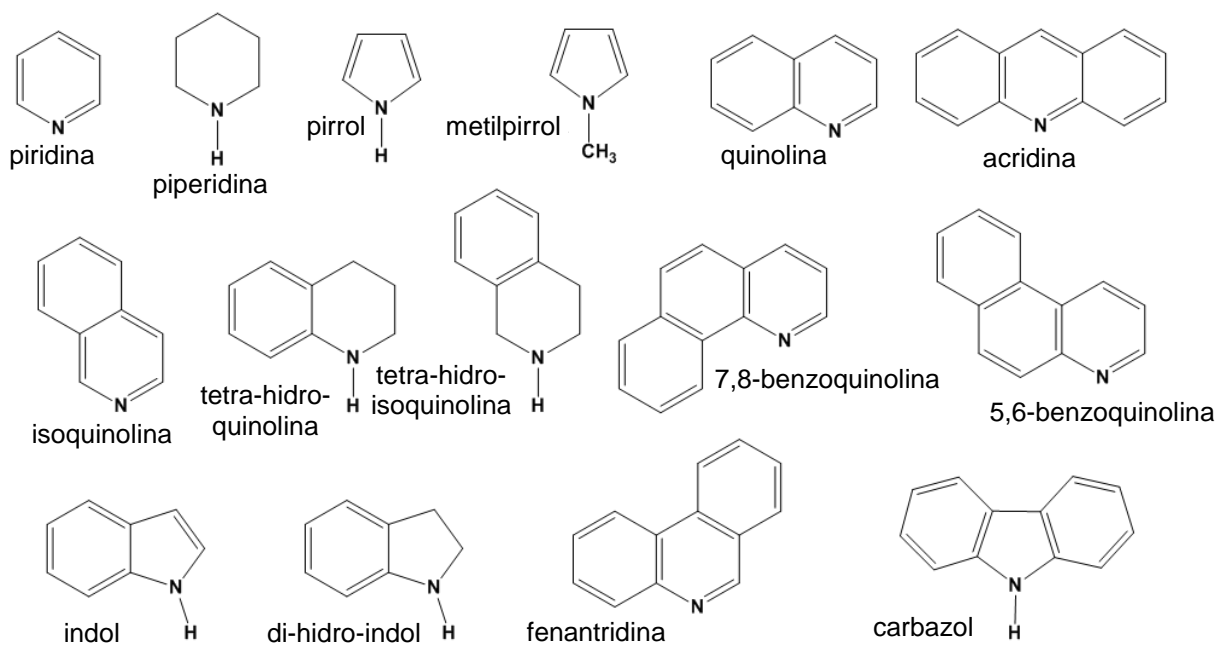


Figura 3. Compostos de nitrogênio comumente encontrados nas frações do petróleo e submetidos ao processo de HDN (adaptado de Furimsky⁶).

Compostos de nitrogênio não básicos (nos quais o anel de nitrogênio contém cinco membros, tais como carbazois e indoís) reagem antes que a remoção de enxofre atinja os níveis de 10 a 50 mg kg⁻¹. Por sua vez, os compostos de nitrogênio básicos (nos quais o anel de nitrogênio contém seis membros, tais como quinolinas e acridinas) ocupam primeiramente os sítios ativos do catalisador.¹⁸ Em particular, catalisadores do tipo Ni-Co-Mo e Ni-Mo são mais efetivos para a remoção de nitrogênio.¹

Em termos de reatividade, foi observado que anéis de nitrogênio de cinco membros são mais reativos que os de seis membros, para compostos não substituídos. Contudo, substituições no anel, principalmente na posição C_α, podem alterar esta ordem. Para compostos básicos foi relatado que o consumo de hidrogênio no processo HDN obedece a seguinte ordem: piridina>quinolina>acridina. Para compostos não básicos a ordem de reatividade observada foi pirrol>indol>carbazol.⁶ Em um estudo de Zeuthen *et al.*³⁸ carbazois mostraram-se menos reativos que indoís e quinolinas e foram considerados os compostos mais inibidores no processo de hidrotreamento do óleo diesel.

Um dos principais aspectos da remoção de compostos de nitrogênio é seu efeito inibidor sobre a reatividade dos compostos de enxofre frente ao processo de hidrotreamento. Os próprios gases, H₂S e NH₃ formados são inibidores no processo de HDS e de HDN e o problema pode ser minimizado pela remoção destes entre os estágios do processo. Os compostos de nitrogênio são inibidores principalmente na rota de hidrogenação do processo HDS pois as interações π das moléculas nitrogenadas impedem a interação do átomo de enxofre com o sítio ativo do catalisador.^{6,18-19,38-39} Isto ressalta a necessidade de remoção de compostos de nitrogênio, na busca por processos mais eficientes para a remoção de enxofre com vistas a atender a demanda dos órgãos ambientais.

2.2 Processos alternativos de remoção de enxofre e de nitrogênio

Além das melhorias no processo convencional de hidrotreamento (HDS e HDN), alguns processos alternativos têm sido propostos na literatura nas duas últimas décadas, principalmente com o objetivo de melhorar a remoção de enxofre, dadas as exigências da legislação cada vez mais severas. Tais processos são

classificados como sendo “*não baseados no hidrotreatamento*” (sem consumo de H₂). Normalmente, buscam a separação das moléculas contendo enxofre por diferentes processos ou a conversão das moléculas sulfuradas a uma forma tal que posteriormente possam ser mais facilmente separadas.¹⁵ Além disso, foram reportados os processos de biorefino,²³ a biodessulfurização^{21-24,40} e, nesse caso, também a biodesnitrificação^{23-24,40-41}.

As principais estratégias, que têm sido consideradas atrativas para remoção de enxofre e, em alguns casos, de nitrogênio, são a alteração do ponto de ebulição por alquilação das moléculas, a separação por extração ou adsorção e a conversão por oxidação (oxitratamento).^{3,15-17,19,29,42} Dentre os solventes de extração mais utilizados podem ser citados, solventes orgânicos e suas misturas^{3,15,31,43} e líquidos iônicos.^{3,25,44-45} Entre os adsorventes, podem ser citados os metais de transição suportados em materiais porosos,^{30,46-49} zeólitas,⁵⁰⁻⁵⁴ carbono ativado^{28,55-57} e óxidos metálicos,⁵⁸⁻⁶¹ para remoção de sulfurados e nitrogenados.^{3,15,29} Em relação à conversão das moléculas por oxidação, o uso de diferentes misturas oxidantes tem sido proposto, principalmente para enxofre mas com algumas aplicações para nitrogênio. A seguir, os processos baseados na oxidação dos compostos de enxofre e de nitrogênio serão mais detalhadamente discutidos, tendo em vista que o presente trabalho propõe a utilização desta alternativa.

2.2.1 Oxitratamento

O oxitratamento (ou dessulfurização oxidativa - ODS, para enxofre) tem sido considerada uma das mais promissoras alternativas para a remoção de enxofre e de nitrogênio das frações de destilados médios, para a produção de óleo diesel contendo os níveis exigidos. O processo consiste, normalmente, de duas etapas: (i) a oxidação dos compostos, que tem sido feita com o uso de diferentes misturas e (ii) a remoção dos compostos oxidados do óleo diesel, a qual pode ser feita por adsorção, extração com solventes, destilação ou decomposição das moléculas formadas.^{3,15,17,31,33,62} Dentre as principais vantagens, destacam-se a redução do consumo de H₂, o uso de condições mais amenas do processo em termos de temperatura e pressão e a não necessidade dos catalisadores metálicos de elevado custo utilizados na HDS.³¹ Além disso, um dos principais aspectos positivos da ODS

é o fato de a reatividade observada para os compostos de enxofre ser inversa à HDS (reatividade para 4,6-DMDBT>DBT>BT), possibilitando a remoção das espécies mais refratárias ao processo convencional e, conseqüentemente, a remoção aos níveis requeridos.^{3,15,31,33,62}

A conversão dos compostos sulfurados na presença de oxidante resulta na formação de sulfóxidos e/ou sulfonas, que são mais polares do que a molécula precursora, tornando mais fácil sua remoção principalmente por adsorção ou extração líquido-líquido.^{3,15,17,31} Para nitrogênio, a conversão leva à formação de óxidos de nitrogênio.^{36-37,63} Dentre os adsorventes mais utilizados para remoção dos compostos formados, destacam-se a sílica gel e modificações desta.⁶³⁻⁶⁵ Entre os solventes mais utilizados na etapa de extração líquido-líquido estão o metanol (MeOH), etanol, acetonitrila (MeCN), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), *N*-metil-pirrolidona e γ -butirolactona.^{31,43,66-67} Diferentes oxidantes ou combinações foram propostos, tais como ozônio,⁶⁸⁻⁷⁰ aldeído/O₂,⁷¹⁻⁷⁴ óxido de nitrogênio e ácidos inorgânicos,^{64,75-77} peróxidos orgânicos tais como *tert*-butil hidroperóxido e peróxido de ciclohexanona,⁷⁸⁻⁸¹ H₂O₂/compostos inorgânicos,⁸²⁻⁸⁵ H₂O₂/ácidos orgânicos,^{36-37,67,77,86-89} H₂O₂/polioxometalatos com agente de transferência de fase,^{65,90-94} dentre outros.^{3,15,31,33}

Uma das misturas de oxidação mais utilizadas baseia-se na combinação de polioxometalatos, principalmente o ácido fosfotúngstico (H₃PO₄.12WO₃), com H₂O₂, empregando um tensoativo.^{3,15,31,65,92,94-95} A presença do agente facilita a transferência dos reagentes na interface entre os meios polar (H₂O₂ contendo o catalisador metálico) e apolar (combustível), contribuindo para a transferência de massa. Na fase polar aquosa, o catalisador precursor polioxometalato é prontamente oxidado pelo H₂O₂. O peroxo-composto resultante é transferido para a fase apolar com auxílio do agente de transferência de fase, normalmente haletos de amônio quaternário, como o brometo de tetraoctilamônio. Na fase apolar, o peroxo-composto oxida o composto sulfurado à sulfona e pode ser regenerado na interface líquido-líquido ou transferido à fase polar para reagir com o H₂O₂. A sulfona formada, se apresentar polaridade suficiente, também será solubilizada na fase polar ou então pode ser removida por extração ou adsorção.^{33,65}

Em particular, o uso de perácidos orgânicos tem sido relatado como uma alternativa promissora para a remoção de enxofre e de nitrogênio.^{3,15,36-37,62,89} Tais perácidos são gerados a partir de H₂O₂ e de um ácido orgânico, geralmente ácido

fórmico^{36-37,88-89,96} (CH_2O_2) e ácido acético^{36,66-67,74,89} (AcOH). Perácidos são agentes oxidantes efetivos e altamente reativos o que torna a sua geração *in situ* mais apropriada.^{33,97} A conversão do composto sulfurado ou nitrogenado à molécula oxidada consiste do ataque do par de elétrons isolado sobre o átomo de enxofre ou nitrogênio ao grupo polarizado $-\text{OOH}$ do perácido formado. As Figuras 4 e 5 representam a oxidação de DBT e quinolina, como modelos, conforme proposto por Souza.³⁶

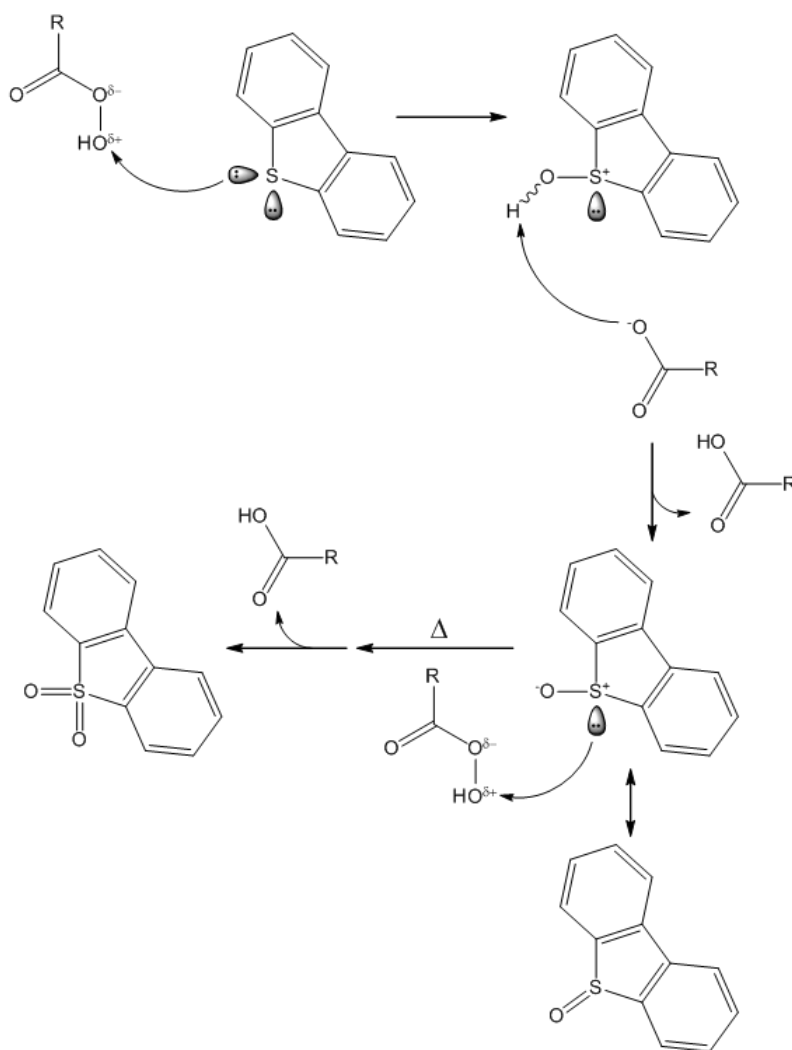


Figura 4. Oxidação da molécula de DBT por um perácido orgânico.³⁶

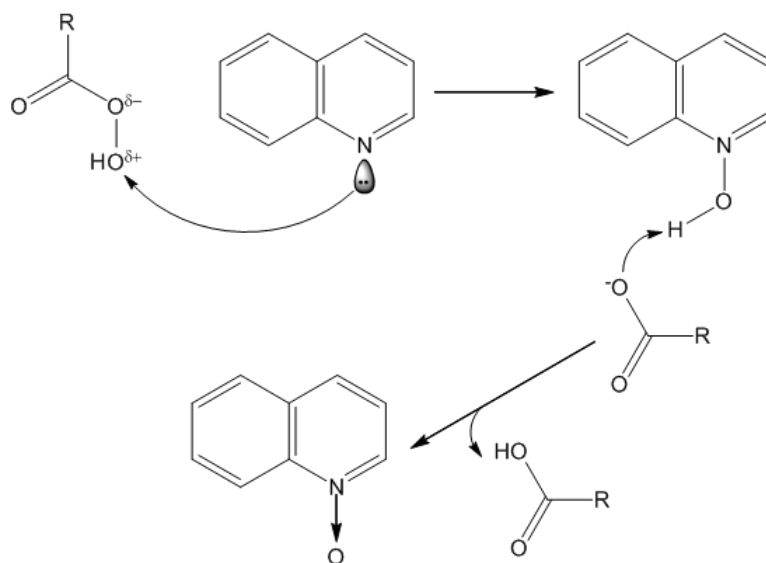


Figura 5. Oxidação da molécula de quinolina por um perácido orgânico.³⁶

Os produtos oxidados formados são separados da fase óleo geralmente por adsorção, destilação ou extração com solventes polares.^{3,15,36,62,89} Nesta etapa de separação reside a principal desvantagem apontada por alguns autores em relação ao processo de oxitratamento. Nestes processos, é feita a remoção da molécula oxidada (inteira), o que acarreta em maior perda de massa em relação ao processo de HDS e HDN nos quais somente o enxofre e o nitrogênio são removidos, como H₂S e NH₃.³¹ Uma discussão mais ampla acerca do processo de oxitratamento e de suas variáveis, tais como misturas de oxidação e modos de separação dos produtos formados, pode ser encontrada nas recentes revisões feitas por Campos-Martin *et al.*³³ Babich e Moulijn,¹⁵ Stanislaus *et al.*³ e por Khan e Al-Sayed³¹. Na Tabela 1 são apresentados alguns processos de oxitratamento propostos e suas principais características para patentes depositadas por diferentes empresas, com base na revisão feita por Stanislaus³ e Khan e Al-Sayed.³¹

Tabela 1. Alguns processos de oxitratamento com depósito de patente e suas principais características.³

Tipo de tecnologia	Empresa (número do documento)	Características
Oxidação com H ₂ O ₂ e ácidos orgânicos + extração líquido-líquido ou adsorção	BP Corporation (US Patent 7,491,316, 2009) PetroStar (US Patent 6,596,714, 2003) Unipure (US Patent 6,406,616, 2002) Petrobras (US Patent 6,544,409, 2003) CPC Corporation (US Patent 7,276,152, 2007)	De um modo geral, hidrocarbonetos são misturados a H ₂ O ₂ na presença de ácidos orgânicos, dentre eles o CH ₂ O ₂ e AcOH. Em alguns casos são utilizados catalisadores à base de metais de transição. A separação dos compostos de enxofre e de nitrogênio oxidados é feita por adsorção em coluna de sílica ou extração com MeOH, DMF, acetona ou <i>N</i> -metil-pirrolidona.
Oxidação com H ₂ O ₂ e polioxometalatos + adsorção	Exxon Corporation (US Patent 5,958,224, 1999)	Hidrocarbonetos são misturados ao sistema de oxidação H ₂ O ₂ /polioxometalato do tipo LMO(O ₂) ₂ , onde L é o ligante (DMF, piridina, etc.) e M pode ser Mo, W ou Cr. Como adsorvente podem ser utilizados sílica, alumina, carbono ativado, alumina, etc.
Oxidação com H ₂ O ₂ e polioxometalatos e agentes de transferência de fase + adsorção	BP Corporation (US Patent 6,881,325, 2005)	Hidrocarbonetos são misturados com H ₂ O ₂ e ácido fosfotúngstico ou fosfomolibdico na presença de sais quaternários de amônio. A etapa final consiste de uma etapa de adsorção em sílica para remoção completa dos sulfurados e redução da acidez do óleo.
Oxidação com H ₂ O ₂ e polioxometalatos + adsorção, destilação ou extração líquido-líquido	Saudi Arabian Oil Company (WO 2007103440, 2007)	Hidrocarbonetos são tratados com uma mistura de H ₂ O ₂ , um catalisador ácido orgânico e sais de metais de transição, tais como (NH ₄) ₂ WO ₄ , Na ₂ WO ₄ , (NH ₄) ₂ MoO ₄ . As sulfonas formadas são separadas por extração com solventes (MeOH, MeCN etc.) ou ainda por adsorção ou destilação.
Oxidação com hidroperóxidos orgânicos e óxidos de metais de transição + extração ou adsorção	Lyondell Chemical Company (US Patent 20080047875, 2008) UOP LLC (US Patent 6,368,495, 2002)	Hidrocarbonetos são tratados com um hidroperóxido orgânico, preferencialmente <i>terc</i> -butil-hidroperóxido podendo ser utilizados catalisadores óxidos, tais como óxidos de Cr e Ti suportados em sílica. As sulfonas formadas podem ser removidas por extração ou adsorção.

2.3 Ultrassom

O som consiste de ondas de pressão transmitidas em meios materiais (sólido, líquido ou gás), através de ciclos de compressão e rarefação. A percepção humana das ondas sonoras compreende a faixa que se estende de cerca de 10 Hz a 18 kHz e entende-se por ultrassom as ondas de frequência acima deste limite.⁹⁸ Normalmente, o ultrassom ainda é classificado em (i) ultrassom de baixa frequência (até 100 kHz), utilizado, principalmente, para promover reações químicas (sonoquímica) e (ii) ultrassom de alta frequência, com aplicações principalmente na área médica de diagnóstico.⁹⁸⁻¹⁰⁰

A sonoquímica é a área da química que aborda os efeitos químicos e mecânicos resultantes da interação do ultrassom com a matéria, requerendo somente o sistema de geração de ultrassom e o meio para propagação (que para líquidos pode ser polar ou apolar). Nesse contexto, os processos químicos assistidos por ultrassom comumente contemplam características tais como segurança, economia de energia, operação em temperatura e pressão ambiente, minimização da geração de resíduos e melhoria de transferência de massa, dentre outras.⁹⁹

Os efeitos químicos causados pelo ultrassom em meios líquidos resultam do processo de cavitação acústica, o qual envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas. Tal colapso das bolhas produz intenso aquecimento local e alta pressão, em um fenômeno de rápida duração, em pontos localizados. De maneira resumida, a cavitação deve-se ao fato que, durante o ciclo de compressão, os gases adsorvidos no líquido migram para o interior da bolha provocando sua expansão e durante o ciclo de rarefação, os mesmos não retornam completamente ao líquido. Como consequência, ocorre um aumento efetivo da bolha, que cresce progressivamente, atinge um tamanho crítico no qual não mais se sustenta e implode, liberando grande quantidade de calor e pressão, em curto período de tempo e em um ponto localizado do líquido. Tais pontos, chamados pontos quentes (do inglês, *hot spots*), geram temperaturas de aproximadamente 5000 °C na superfície do líquido, pressão de aproximadamente 1000 atm e taxas de aquecimento e resfriamento maiores que 10^{10} K s^{-1} , que duram poucos μs .^{98-99,101-103} Estudos recentes, descritos por Flannigan e Suslick¹⁰⁴ relatam ainda evidências da formação de plasmas durante a cavitação.

Dessa forma, os efeitos causados pela aplicação do ultrassom em meios líquidos dependem principalmente dos efeitos físicos causados pela implosão das bolhas de cavitação.¹⁰⁰ No caso da irradiação de água pura com ultrassom foram observados radicais intermediários de alta energia, como H^{\bullet} e HO^{\bullet} , promovendo a decomposição da H_2O em H_2O_2 e H_2 . Se outros compostos forem adicionados à água, reações secundárias podem ocorrer. Também, compostos orgânicos podem ser facilmente degradados e compostos inorgânicos podem ser oxidados ou reduzidos.^{99,101-102,105-106}

No caso de líquidos imiscíveis, como o óleo e a água, os efeitos devem-se à capacidade do ultrassom em emulsificar líquidos, fazendo com que gotículas microscópicas de um fiquem dispersas no outro. A passagem da onda sonora, através dos ciclos de compressão e rarefação afeta a tensão superficial, superando as forças coesivas entre as moléculas. Isso faz com que pequenas gotículas sejam formadas e os líquidos são ditos emulsificados. Tal emulsificação permite acelerar reações químicas entre líquidos imiscíveis devido ao aumento de seu contato superficial, uma vez que uma maior área de contato permite o entrecruzamento de moléculas de um líquido em outro. Como consequência, é promovido o transporte de massa, essencial à processos de catálise de transferência de fase.^{99,101}

Considerando a presença de sólidos em líquidos, os fenômenos são resultado de mudanças na dinâmica da implosão das cavidades. Quando a cavitação ocorre em um líquido próximo à superfície de um sólido, a implosão da bolha difere daquela simétrica e esférica, observada em um líquido puro. A presença da superfície sólida distorce a pressão causada pela onda ultrassônica, fazendo com que a implosão de uma cavidade próxima seja marcadamente assimétrica. Isso gera um jato de líquido direcionado, diretamente da superfície, que se move a velocidade de, aproximadamente, 400 km h^{-1} . Os jatos, bem como as ondas de choque geradas pela implosão da cavidade, removem recobrimentos não reativos e fragmentos pulverizados frágeis da superfície do sólido, forçando choques à alta velocidade. As reações são, portanto, facilitadas pelas altas temperaturas e pressões, associadas com a implosão das cavidades próximo das superfícies, o que também contribui para os processos catalíticos.¹⁰¹

Tendo em vista os efeitos químicos e físicos causados pela aplicação do ultrassom em meios líquidos, seu emprego na indústria do petróleo tem sido sugerido para o pré-tratamento, tal como na separação de emulsões¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, para o

melhoramento de frações do petróleo¹⁰⁹⁻¹¹⁰ e para o melhoramento do processo de dessulfurização oxidativa, nesse caso denominado dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom (UAOD).³²

2.3.1 Emprego de ultrassom para o oxitratamento do óleo diesel

Tendo em vista a aplicabilidade de ultrassom para a melhoria de reações e processo químicos, nos últimos anos, o uso de energia de ultrassom também vem sendo proposta como alternativa para o processo de dessulfurização do petróleo e derivados. Contudo, poucos exemplos para a remoção de nitrogênio tem sido relatados.^{32,111}

Mei *et al.*⁹¹ e Wan e Yen⁹⁰ propuseram a utilização de ácido fosfotúngstico e H₂O₂, na presença de surfactantes (brometo e fluoreto de tetraoctilamônio), empregando sonda operando a 20 kHz e 600 W de potência nominal. Foi obtida uma remoção de enxofre de 87 a 98%, após 10 min, a 70 °C. Mais recentemente os mesmos autores, desenvolveram um sistema contínuo de dessulfurização assistido por ultrassom, empregando a combinação H₂O₂/ácido fosfotúngstico, na presença de surfactante.¹¹² Nesse caso, após 2 h de tratamento, foi obtida uma redução do teor de enxofre em gasóleo de cerca de 95 µg g⁻¹ para 55 µg g⁻¹ com capacidade de processamento de 62 L de carga/dia. Baseado nesse mesmo sistema, Yen¹¹³ efetuou um depósito de patente, no qual atribuiu ao ultrassom a melhora de eficiência do processo de catálise de transferência de fase, levando a conversão dos compostos sulfurados à sulfonas e sua consequente remoção de combustíveis.¹¹³

Dai *et al.*¹¹⁴ estudaram a dessulfurização oxidativa de óleo diesel hidrotratado utilizando o sistema H₂O₂/AcOH na presença do reagente de Fenton e ultrassom (20 kHz, 50 a 200 W de potência nominal). Para um tempo de 15 min, utilizando a mistura H₂O₂/AcOH na ausência de ultrassom, a remoção de enxofre foi de cerca de 29%. Segundo os autores, a adição do reagente de Fenton aumentou a eficiência da dessulfurização para cerca de 53%, enquanto que a oxidação na presença do ultrassom em combinação com o reagente Fenton mostrou efeito sinérgico e resultou em remoção de 93%.¹¹⁴

Em um sistema baseado na combinação de H₂O₂ e catalisadores básicos, Desphande *et al.*⁸³ avaliaram a oxidação de 4,6-DMDBT, assistida por ultrassom (23

kHz), em um sistema bifásico, composto de óleo diesel e MeCN.⁸³ Empregando a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ foi obtida remoção de enxofre de 94%, após 2 h a 60 °C. Os autores atribuíram ao emprego do ultrassom a formação de radicais HO^\bullet , que na presença do carbonato seriam responsáveis pela oxidação do composto sulfurado.⁸³

Nos documentos de patente depositados por Gunnerman¹¹⁵⁻¹¹⁶ é proposta a utilização de ultrassom (preferencialmente a 20 kHz) combinado a H_2O_2 para a formação de sulfonas, em sistema em batelada e em fluxo contínuo, na presença ou não de agentes surfactantes, tais como dialquil éteres.¹¹⁵⁻¹¹⁶ Hidroperóxidos com grupamentos orgânicos podem ser utilizados em substituição ao H_2O_2 e catalisadores a base de metais de transição, como os tungstatos, contribuem para a oxidação. Os tempos de residência na câmara de aplicação de ultrassom variam de 0,5 a 5 min. A separação dos compostos sulfurados após o tratamento com ultrassom pode ser feita por extração líquido-líquido com solventes, tais como MeCN e DMF ou por adsorção em alumina, sílica gel ou resinas poliméricas.¹¹⁶

Cullen¹¹⁷, em patente depositada, propôs a utilização de ultrassom (17 a 19 kHz) na presença ou ausência de H_2O_2 , para romper os anéis aromáticos, saturar ligações duplas e reduzir o teor de compostos de enxofre e de nitrogênio existentes em combustíveis fósseis. Para tanto, H_2O_2 ou hidroperóxidos orgânicos e sais quaternários de amônio podem ser utilizados. A faixa de temperatura ideal para a exposição da mistura orgânica-aquosa ao ultrassom, para amostras de óleo diesel, foi entre 70 e 100 °C. Os sulfóxidos e sulfonas resultantes do processo podem ser tratados por processos convencionais de HDS.

Em uma estratégia diferenciada, não baseada na oxidação, Grobas *et al.*¹¹¹ sugeriram a combinação de CH_2O_2 (como precursor de H_2) e catalisador Pd/C, para a HDS de BT e a hidrogenação de quinolina. Foi avaliado o uso de banho de ultrassom (50 kHz) e sonda de ultrassom (20 kHz, 600 W de potência nominal). Entretanto, a remoção de BT foi de no máximo 16% a 45 °C, após 10 min de exposição ao ultrassom empregando a sonda. Para quinolina, a hidrogenação foi de 19%, nas mesmas condições.¹¹¹

Duarte *et al.*¹¹⁸ e Mello *et al.*¹¹⁹ propuseram o emprego de ultrassom (20 kHz, 750 W) para a remoção de enxofre em uma fração do petróleo hidrotatada enriquecida com moléculas modelo e em amostras de óleo diesel hidrotratadas, respectivamente. O sistema de oxidação foi composto pela mistura de H_2O_2 e AcOH. Eficiências de remoção acima de 95% foram obtidas para moléculas modelo e de

cerca de 75% para o óleo diesel, a 90 °C, após 9 min de aplicação de ultrassom. Para o tratamento de 25 mL de óleo diesel, Duarte¹¹⁸ propôs o uso de 2,5 mL de AcOH e 0,5 mL de H₂O₂ 30% (m/m). O solvente que se mostrou mais adequado para remoção das sulfonas foi MeOH (na proporção volumétrica óleo diesel:solvente de 1:0,36). Maiores detalhes relacionados a tais estudos, serão discutidos no decorrer do presente trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Texto não disponibilizado.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Texto não disponibilizado.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir que o emprego do processo de oxitratamento assistido por ultrassom é uma alternativa viável para a remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel. Para o processo na presença de ultrassom, a eficiência de remoção de enxofre foi superior para todas as amostras, em relação ao processo conduzido na ausência de ultrassom (sob agitação mecânica). Em relação à remoção de nitrogênio, não foi observada diferença de eficiência entre os dois sistemas.

A determinação dos compostos de enxofre por GC-PFPD nas amostras antes do processo de tratamento mostrou-se fundamental para o conhecimento da composição das amostras e entendimento do processo de remoção, uma vez que a reatividade das moléculas pelo processo de oxitratamento mostrou-se diferenciada e os resultados obtidos foram dependentes da composição. Sob este aspecto, uma vez que também foi observada eficiência de remoção de nitrogênio diferenciada, evidenciou-se a necessidade do estudo também dos tipos de compostos de nitrogênio presentes nas amostras, o que se sugere para trabalhos futuros.

A avaliação de diferentes sistemas de aplicação de ultrassom mostrou que entre (i) banhos (35 kHz/160 W, 35 kHz/200 W, 130 kHz/200 W e 582 kHz/200 W); (ii) sondas (20 kHz e 130 W e 20 kHz e 750 W) e (iii) um sistema tipo *cup horn* (20 kHz e 750 W), a melhor eficiência de remoção foi obtida com o uso de menor frequência e maior potência, para sondas com *probes* de imersão (20 kHz, 750 W). Tais resultados estão de acordo com as medidas de intensidade de potência liberada pelos diferentes sistemas. Para todos os sistemas, dentre as duas misturas de oxidação avaliadas - a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ na presença de brometo de tetraoctilamônio como surfactante e a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ - foram obtidos melhores resultados para enxofre e para nitrogênio com o uso do sistema baseado na formação do perácido orgânico.

Empregando a sonda de 20 kHz e 750 W de potência nominal foram avaliados os diferentes parâmetros do processo. A remoção de enxofre aumentou com o aumento da temperatura enquanto que a de nitrogênio manteve-se constante na faixa de 20 a 90 °C, de modo que optou-se por trabalhar a 90 °C. Em relação ao tempo, em uma avaliação feita com o óleo diesel OD1 (proporção molar S:N de 1:2,4) foi observado aumento da eficiência com o aumento do tempo de aplicação até 7 min. Para o estudo feito com compostos modelo, foi observado que a facilidade de oxidação decresce na ordem 4,6-DMDBT>DBT>BT, o que faz com que o tempo para a oxidação de BT seja maior. Ainda, para o estudo feito com compostos modelo foi possível identificar as sulfonas formadas por GC-MS para BT, DBT e 4,6-DMDBT. Para as moléculas modelo de nitrogênio, foi observada a remoção completa de pirrol e quinolina e não foi possível identificar os compostos formados por GC-MS. Entretanto, para o carbazol, a concentração de nitrogênio após o processo, manteve-se praticamente inalterada e a identificação por GC-MS mostrou que a molécula do próprio carbazol era o composto majoritário ao fim do processo.

Para a avaliação dos diferentes solventes (CH_2O_2 , AcOH, MeOH e H_2O), observou-se que os ácidos são os mais eficientes para a remoção de enxofre e de nitrogênio antes e após o processo. Contudo, medidas da acidez do óleo mostraram que os ácidos incorporam-se ao óleo, exigindo uma etapa adicional de lavagem com água para a redução da acidez. Por esta razão, optou-se por trabalhar com MeOH como solvente, na pré-extração e na pós-extração. No caso da extração final (pós-extração), foi feita a avaliação da proporção volumétrica de solvente e melhores resultados foram obtidos com a proporção volumétrica óleo diesel:MeOH de 1:1.

O estudo da composição da mistura de oxidação foi feito para a quantidade de AcOH e de H_2O_2 e, também, para o tipo de ácido carboxílico utilizado. Após a avaliação de diferentes quantidades de AcOH e de H_2O_2 , definiu-se a seguinte proporção molar: S+N: H_2O_2 :AcOH de 1:28:557, com a utilização da amostra OD1. Utilizando estas condições para as demais amostras, foi observada diferença de eficiência de remoção, tanto para enxofre como para nitrogênio. Destes resultados, supõe-se que os tipos de compostos presentes tenham sido determinantes para a eficiência do processo, inclusive no modo pelo qual um possa ter interferido sobre o outro. Em relação ao tipo de ácido carboxílico utilizado, foi avaliado o uso dos ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico. A eficiência de remoção de enxofre foi

semelhante para todos os ácidos enquanto que a de nitrogênio foi melhor para o ácido fórmico. Por outro lado o aumento do tamanho da cadeia acarretou aumento na perda de óleo diesel pelo processo, em função da incorporação do óleo ao ácida fase aquosa. Nesse sentido, a utilização de CH_2O_2 ou AcOH fornece melhores resultados e ambos podem ser utilizados sem prejuízo da eficiência de remoção de enxofre e com vantagens em termos de remoção de nitrogênio para o uso do ácido fórmico.

A avaliação da amplitude de 20 a 100% mostrou que esta não interfere na eficiência de remoção de nitrogênio. Para a remoção de enxofre, a eficiência aumenta com o aumento da amplitude de 20 a 40% e a partir deste valor mantém-se constante. Para a adição de gases (Ar , O_2 e ar comprimido) ao reator, foi observado que parece haver um efeito positivo no processo, independente do gás, melhorando a eficiência de remoção em determinadas condições. Entretanto, desenvolvimentos futuros, principalmente na configuração do sistema (reator e modo de adição do gás), precisam ser feitos para uma melhor compreensão do efeito. Em relação ao uso de diferentes auxiliares à mistura de oxidação, observou-se que a adição de TiO_2 , Na_2WO_4 e $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ não influenciou na eficiência de remoção de enxofre, por outro lado, a eficiência foi prejudicada com a adição de CoCl_2 , MnCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , Na_2CO_3 e KMnO_4 . Particularmente, a eficiência de remoção de nitrogênio foi pouco afetada pela adição de tais compostos e foi quase quantitativa com a adição de CoCl_2 e de $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$.

O estudo da eficiência de remoção, somente com o uso de uma etapa de extração líquido-líquido (pré-extração, sem processo de tratamento), mostrou que os compostos de nitrogênio originalmente presentes no óleo diesel são removidos mais facilmente que os de enxofre. Neste caso, a remoção de nitrogênio variou de 50 a 70% com o uso de MeOH , para as cinco amostras. Com base nesse resultado, foi investigada a viabilidade de aplicar uma etapa de pré-extração com MeOH antes do processo de oxitratamento. Com o uso desta etapa foi possível diminuir a quantidade de H_2O_2 pela metade e a proporção molar $\text{S+N:H}_2\text{O}_2:\text{AcOH}$ com o uso da etapa de pré-extração foi definida em 1:14:557.

Após a definição de todos os parâmetros do processo, a eficiência de remoção com o uso de ultrassom variou de $81,0 \pm 1,2\%$ a $88,3 \pm 0,9\%$ para enxofre e de $79,4 \pm 0,9\%$ a $92,6 \pm 0,8\%$ para nitrogênio, entre as cinco amostras avaliadas,

com a utilização da etapa de pré-extração. Na ausência de ultrassom (processo com agitação mecânica a 2000 rpm), a eficiência de remoção de enxofre foi de $50,3 \pm 1,6\%$ a $76,9 \pm 0,8\%$ e a de nitrogênio foi de $82,7 \pm 1,8\%$ a $94,5 \pm 0,4\%$. Em relação à eficiência do processo para as diferentes amostras, foi observado que independente das condições do processo, a amostra OD4, que apresenta compostos sulfurados da classe dos BTs e em menor proporção dos DBTs, mostrou-se sempre mais resistente a eficiência de remoção de enxofre e de nitrogênio. Tal fato ressalta a importância do conhecimento da composição das amostras para o desenvolvimento de processos de remoção eficientes.

Com a aplicação do processo de oxitratamento assistido por ultrassom, proposto no presente trabalho para amostras de óleo diesel, de diferentes composições e concentrações iniciais de enxofre e de nitrogênio, foi possível obter óleo diesel com concentrações finais de enxofre variando de $26,0 \pm 1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ a $67,7 \pm 3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e de nitrogênio variando de $11,3 \pm 0,9 \mu\text{g g}^{-1}$ a $17,5 \pm 0,8 \mu\text{g g}^{-1}$. A avaliação das demais propriedades do óleo diesel (densidade, viscosidade, acidez e teor de água) mostrou que a aplicação do processo causou ligeira redução dos valores de densidade e viscosidade em relação aos originais, entretanto estes não deixam de atender as especificações necessárias para o produto final.

Assim, pode-se concluir com base no presente estudo, que o oxitratamento assistido por ultrassom é válido para atingir as exigências da atual legislação brasileira ($50 \mu\text{g g}^{-1}$ de enxofre), com baixo consumo relativo de reagentes, temperatura e pressão mais amenas em relação ao processo de HDS e sem a necessidade de utilização de catalisadores metálicos. Ainda, cabe destacar que estudos para o aumento de escala precisam ser feitos e que o processo pode ser melhorado para atender futuras exigências da legislação ainda mais severas no sentido da concentração máxima de enxofre permitida no óleo diesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G. Handbook of petroleum product analysis, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2002, 388 p.
2. Gary, J. H., Handwerk, G. E. Petroleum refining - technology and economics, 4^a ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 441 p.
3. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catal. Today* 153 (2010) 1-68.
4. Thomas, J. E. (organizador). Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2^a ed., Interciência, Rio de Janeiro, 2001, 271 p.
5. Matar, S. Chemistry of petrochemical processes, 2^a ed., Gulf Publishing Company, Texas, 2000, 391 p.
6. Furimsky, E. Hydrodenitrogenation of petroleum, *Cat. Rev.* 47 (2005) 297-489.
7. Corro, G. Sulfur impact on diesel emission control - a review, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002) 89-106.
8. Sydbom, A., Blomberg, A., Parnia, S., Stenfors, N., Sandstrom, T., Dahlen, S. E. Health effects of diesel exhaust emissions, *Eur. Respir. J.* 17 (2001) 733-746.
9. McDonald, J. D., Harrod, K. S., Seagrave, J. C., Seilkop, S. K., Mauderly, J. L. Effects of low sulfur fuel and a catalyzed particle trap on the composition and toxicity of diesel emissions, *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 1307-1312.
10. United States Environmental Protection Agency (US EPA), EPA420-F-06-064, Introduction of cleaner-burning diesel fuel enables advanced pollution control for cars, trucks and buses (Program Update), 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/otaq/highway-diesel/index.htm>, acessado em 05 de setembro de 2011.
11. Official Journal of the European Union, Directive 2003/17/EC of the european parliament and of the council of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels, 22 de março de 2003. Disponível em:

- <http://www.cen.eu/cen/Sectors/Sectors/Chemistry/Documents>, acessado em 05 de setembro de 2011.
12. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Resolução ANP N° 42, de 16 de dezembro de 2009.
 13. Resolução CONAMA N° 018/1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA/MMA), disponível em: <http://www.mma.gov.br>; acessado em 05 de setembro de 2011.
 14. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Resolução ANP N° 33, de 29 de setembro de 2010.
 15. Babich, I. V., Moulijn, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* 82 (2003) 607-631.
 16. Song, C. S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.
 17. Song, C. S., Ma, X. L. Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: chemistry and process, *Int. J. Green Energy* 1 (2004) 167-191.
 18. Mochida, I., Choi, K. H. An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 47 (2004) 145-163.
 19. Breyse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Perot, G., Lemaire, M. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges, *Catal. Today* 84 (2003) 129-138.
 20. Bej, S. K., Maity, S. K., Turaga, U. T. Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: a review of recent studies, *Energy Fuels* 18 (2004) 1227-1237.
 21. Soleimani, M., Bassi, A., Margaritis, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570-596.
 22. Gupta, N., Roychoudhury, P. K., Deb, J. K. Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66 (2005) 356-366.
 23. Bhatia, S., Sharma, D. K. Emerging role of biorefining of heavier crude oils and integration of biorefining with petroleum refineries in the future, *Pet. Sci. Technol.* 24 (2006) 1125-1159.
 24. Le Borgne, S., Quintero, R. Biotechnological processes for the refining of petroleum, *Fuel Process. Technol.* 81 (2003) 155-169.
 25. Aslanov, L. A., Anisimov, A. V. Selective removal of sulfur compounds from petroleum products using ionic liquids (Review), *Petrol. Chem.* 44 (2004) 65-69.

-
26. Betz, D., Altmann, P., Cokoja, M., Herrmann, W. A., Kuehn, F. E. Recent advances in oxidation catalysis using ionic liquids as solvents, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1518-1540.
 27. Kulkarni, P. S., Afonso, C. A. M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges, *Green. Chem.* 12 (2010) 1139-1149.
 28. Bu, J., Loh, G., Gwie, C. G., Dewiyanti, S., Tasrif, M., Borgna, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 207-217.
 29. Hernandez-Maldonado, A. J., Yang, R. T. Desulfurization of transportation fuels by adsorption, *Cat. Rev.* 46 (2004) 111-150.
 30. Samokhvalov, A., Tatarchuk, B. J. Review of experimental characterization of active sites and determination of molecular mechanisms of adsorption, desorption and regeneration of the deep and ultradeep desulfurization sorbents for liquid fuels, *Catal. Rev.* 52 (2010) 381-410.
 31. Khan, M. R., Al-Sayed, E. Hydrocarbon desulfurization to clean fuels by selective oxidation versus conventional hydrotreating, *Energ. Source Part A* 30 (2008) 200-217.
 32. Wu, Z., Ondruschka, B. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 1027-1032.
 33. Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. C., Perez-Presas, P., Fierro, J. L. G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 879-890.
 34. Angelici, R. J. An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis, *Polyhedron* 16 (1997) 3073-3088.
 35. Montiel, C., Quintero, R., Aburto, J. Petroleum biotechnology: Technology trends for the future, *African Journal of Biotechnology* 8 (2009) 2653-2666.
 36. Souza, W. F. (Petróleo Brasileiro S. A.). Process for the catalytic oxidation of sulfur, nitrogen and unsaturated carbons from hydrocarbon streams, U. S. Patent, US 6,544,409 B2, 08 de abril de 2003.
 37. Souza, W. F., Guimaraes, I. R., Guerreiro, M. C., Oliveira, L. C. A. Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. A* 360 (2009) 205-209.
 38. Zeuthen, P., Knudsen, K. G., Whitehurst, D. D. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment, *Catal. Today* 65 (2001) 307-314.

39. Choi, K. H., Korai, Y., Mochida, I., Ryu, J. W., Min, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 9-16.
40. Xu, P., Yu, B., Li, F. L., Cai, X. F., Ma, C. Q. Microbial degradation of sulfur, nitrogen and oxygen heterocycles, *Trends Microbiol.* 14 (2006) 398-405.
41. Sugaya, K., Nakayama, O., Hinata, N., Kamekura, K., Ito, A., Yamagiwa, K., Ohkawa, A. Biodegradation of quinoline in crude oil, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 603-611.
42. Alexander, B. D., Huff, G. A., Pradhan, V. R., Reagan, W. J., Cayton, R. H. (BP Almoco Corporation). Sulfur removal process, U. S. Patent, US 6,024,865, 15 de fevereiro de 2000.
43. Ramirez-Verduzco, L. F., Torres-Garcia, E., Gomez-Quintana, R., Gonzalez-Pena, V., Murrieta-Guevara, F. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent, *Catal. Today* 98 (2004) 289-294.
44. Hansmeier, A. R., Meindersma, G. W., de Haan, A. B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids, *Green. Chem.* 13 (2011) 1907-1913.
45. Kedra-Krolik, K., Mutelet, F., Moise, J.-C., Jaubert, J.-N. Deep fuels desulfurization and denitrogenation using 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, *Energy Fuels* 25 (2011) 1559-1565.
46. Meng, C., Fang, Y., Jin, L., Hu, H. Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption on Ag(+)/Al-MSU-S, *Catal. Today* 149 (2010) 138-142.
47. Seredych, M., Bandosz, T. J. Adsorption of dibenzothiophenes on nanoporous carbons: identification of specific adsorption sites governing capacity and selectivity, *Energy Fuels* 24 (2010) 3352-3360.
48. Shi, F., Hammoud, M., Thompson, L. T. Selective adsorption of dibenzothiophene by functionalized metal organic framework sorbents, *Appl. Catal. B* 103 (2011) 261-265.
49. Komarneni, M., Kadossov, E., Justin, J., Lu, M., Burghaus, U. Adsorption of thiophene on silica-supported Mo clusters, *Surf. Sci.* 604 (2010) 1221-1229.
50. Thomas, J. K., Gunda, K., Rehbein, P., Ng, F. T. T. Flow calorimetry and adsorption study of dibenzothiophene, quinoline and naphthalene over modified Y zeolites, *Appl. Catal. B* 94 (2010) 225-233.
51. Lin, L., Zhang, Y., Zhang, H., Lu, F. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 753-759.

-
52. Jiang, J., Ng, F. T. T. Production of low sulfur diesel fuel via adsorption: an equilibrium and kinetic study on the adsorption of dibenzothiophene onto NaY zeolite, *Adsorption* 16 (2010) 549-558.
 53. Liu, D., Gui, J., Sun, Z. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: a first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization, *J. Mol. Catal. A* 291 (2008) 17-21.
 54. Hernandez-Maldonado, A. J., Yang, R. T. Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure, *Angew. Chem. Int. Edit.* 43 (2004) 1004-1006.
 55. Kumagai, S., Ishizawa, H., Toida, Y. Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption onto activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon, *Fuel* 89 (2010) 365-371.
 56. Marin-Rosas, C., Ramirez-Verduzco, L. F., Murrieta-Guevara, F. R., Hernandez-Tapia, G., Rodriguez-Otal, L. M. Desulfurization of low sulfur diesel by adsorption using activated carbon: adsorption isotherms, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4372-4376.
 57. Wang, Y., Yang, R. T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration, *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.
 58. Seredych, M., Bandosz, T. J. Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 693-701.
 59. Nair, S., Tatarchuk, B. J. Characteristics of sulfur removal by silver-titania adsorbents at ambient conditions, *Adsorption* 17 (2011) 663-673.
 60. Nunez, S., Escobar, J., Vazquez, A., Antonio de los Reyes, J., Hernandez-Barrera, M. 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over $Al_{(2)}O_{(3)}$ - $TiO_{(2)}$ -supported noble metal catalysts, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 237-247.
 61. Rodriguez, J. A., Hrbek, J. Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: Unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 719-728.
 62. Qian, E. W. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process - oxidative desulfurization of distillate, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 14-31.

-
63. Ishihara, A., Wang, D. H., Dumeignil, F., Amano, H., Qian, E. W. H., Kabe, T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Appl. Catal. A* 279 (2005) 279-287.
 64. Ukkirapandian, V., Sadasivam, V., Sivasankar, B. Oxidation of dibenzothiophene and desulphurization of diesel, *Pet. Sci. Technol.* 26 (2008) 423-435.
 65. Collins, F. M., Lucy, A. R., Sharp, C. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, *J. Mol. Catal. A* 117 (1997) 397-403.
 66. Ali, M. F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., Siddiqui, M. N. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques, *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.
 67. Ramirez-Verduzco, L. F., Murrieta-Guevara, F., Garcia-Gutierrez, J. L., Saint Martin-Castanon, R., Martinez-Guerrero, M. D., Montiel-Pacheco, M. D., Mata-Diaz, R. Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process, *Pet. Sci. Technol.* 22 (2004) 129-139.
 68. Zaykina, R. F., Zaykin, Y. A., Yagudin, S. G., Fahrudinov, I. M. Specific approaches to radiation processing of high-sulfuric oil, *Radiat. Phys. Chem.* 71 (2004) 467-470.
 69. Wang, J., Zhao, D., Li, K. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid, *Energy Fuels* 24 (2010) 2527-2529.
 70. Otsuki, S., Nonaka, T., Qian, W. H., Ishihara, A., Kabe, T. Oxidative desulfurization of middle distillate using ozone, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 42 (1999) 315-320.
 71. Rao, T. V., Krishna, P. M., Paul, D., Nautiyal, B. R., Kumar, J., Sharma, Y. K., Nanoti, S. M., Sain, B., Garg, M. O. The oxidative desulfurization of HDS diesel: using aldehyde and molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts, *Pet. Sci. Technol.* 29 (2011) 626-632.
 72. Rao, T. V., Sain, B., Kafola, S., Sharma, Y. K., Nanoti, S. M., Garg, M. O. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system, *Energy Fuels* 21 (2007) 3420-3424.
 73. Dumont, V., Oliviero, L., Mauge, F., Houalla, A. Oxidation of dibenzothiophene by a metal-oxygen-aldehyde system, *Catal. Today* 130 (2008) 195-198.
 74. Al-Shahrani, F., Xiao, T., Llewellyn, S. A., Barri, S., Jiang, Z., Shi, H., Martinie, G., Green, M. L. H. Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Appl. Catal. B* 73 (2007) 311-316.
 75. Tam, P. S., Kittrell, J. R., Eldridge, J. W. Desulfurization of fuel-oil by oxidation and extraction .1. Enhancement of extraction oil yield, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 321-324.

-
76. Tam, P. S., Kittrell, J. R., Eldridge, J. W. Desulfurization of fuel-oil by oxidation and extraction .2. Kinetic modeling of oxidation reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 324-329.
 77. Yazu, K., Matsumura, A., Sato, S. Oxidative desulfurization of naphtha with hydrogen peroxide in presence of acid catalyst in naphtha/acetic acid biphasic system, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 251-255.
 78. Zhou, X., Zhao, C., Yang, J., Zhang, S. Catalytic oxidation of dibenzothiophene using cyclohexanone peroxide, *Energy Fuels* 21 (2007) 7-10.
 79. Guo, W., Wang, C., Lin, P., Lu, X. Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system, *Applied Energy* 88 (2011) 175-179.
 80. Sundararaman, R., Ma, X., Song, C. Oxidative desulfurization of jet and diesel fuels using hydroperoxide generated in situ by catalytic air oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5561-5568.
 81. Gomez Bernal, H., Cedeno Caero, L., Finocchio, E., Busca, G. Oxidation of benzothiophene by tert-butyl hydroperoxide over vanadia-alumina catalyst: An FT-IR study at the vapour-solid interface, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1629-1632.
 82. Matsuzawa, S., Tanaka, J., Sato, S., Ibusuki, T. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *J. Photoch. Photobio. A* 149 (2002) 183-189.
 83. Deshpande, A., Bassi, A., Prakash, A. Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system, *Energy Fuels* 19 (2005) 28-34.
 84. Ramirez-Verduzco, L. F., Reyes, J. A. D. I., Torres-Garcia, E. Solvent effect in homogeneous and heterogeneous reactions to remove dibenzothiophene by an oxidation-extraction scheme, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5353-5361.
 85. Sampanthar, J. T., Xiao, H., Dou, H., Nah, T. Y., Rong, X., Kwan, W. P. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B* 63 (2006) 85-93.
 86. Zannikos, F., Lois, E., Stournas, S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent-extraction, *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.
 87. Te, M., Fairbridge, C., Ring, Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems, *Appl. Catal. A* 219 (2001) 267-280.

88. De Filippis, P., Scarsella, M., Verdone, N. Oxidative desulfurization I: peroxyformic acid oxidation of benzothiophene and dibenzothiophene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4594-4600.
89. Lin, T. B., Huang, H. Y., Hwang, J. H., Shen, H. C., Chuang, K. T. T. (CPC Corporation). Oxidative desulfurization and denitrogenation of petroleum oils, U. S. Patent, US 7,276,152 B2, 02 de outubro de 2007.
90. Wan, M.-W., Yen, T.-F. Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process, *Appl. Catal. A* 319 (2007) 237-245.
91. Mei, H., Mei, B. W., Yen, T. F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization, *Fuel* 82 (2003) 405-414.
92. Huang, D., Zhai, Z., Lu, Y. C., Yang, L. M., Luo, G. S. Optimization of composition of a directly combined catalyst in dibenzothiophene oxidation for deep desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1447-1451.
93. Sachdeva, T. O., Pant, K. K. Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1133-1138.
94. Zhao, D. S., Zhou, E. P., Wang, J. L., Li, F. T., Wang, N. Oxidation desulfurization of thiophene using phase transfer catalyst/H₂O₂ systems, *Pet. Sci. Technol.* 26 (2008) 1099-1107.
95. Huang, W., Zhu, W., Li, H., Shi, H., Zhu, G., Liu, H., Chen, G. Heteropolyanion-based ionic liquid for deep desulfurization of fuels in ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 8998-9003.
96. De Filippis, P., Scarsella, M. Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes, *Energy Fuels* 17 (2003) 1452-1455.
97. Swern, D. Organic peracids, *Chem. Rev.* 45 (1949) 1-68.
98. Mason, T. J., Lorimer, J. P. Applied sonochemistry - the uses of ultrasound in chemistry and processing, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 293 p.
99. Cravotto, G., Cintas, P. Introduction to sonochemistry: a historical and conceptual overview, D. Chen, S. K. Sharma, A. Mudhoo (Eds.) Handbook on applications of ultrasound - sonochemistry for sustainability, CRC Press, Boca Raton, 2011, pp. 23-40.
100. Mason, T. J., Cobley, A. J., Graves, J. E., Morgan, D. New evidence for the inverse dependence of mechanical and chemical effects on the frequency of ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 226-230.

101. Suslick, K. S. The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 260 (1989) 80-86.
102. Mason, T. J. Sonochemistry - the uses of ultrasound in chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990, 157 p.
103. Suslick, K. S., Didenko, Y., Fang, M. M., Hyeon, T., Kolbeck, K. J., McNamara, W. B., Mdeleleni, M. M., Wong, M. Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philos. T. Roy. Soc. A* 357 (1999) 335-353.
104. Flannigan, D. J., Suslick, K. S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation, *Nature* 434 (2005) 52-55.
105. Yasui, K., Tuziuti, T., Sivakumar, M., Iida, Y. Theoretical study of single-bubble sonochemistry, *J. Chem. Phys.* 122 (2005).
106. Didenko, Y. T., Suslick, K. S. The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation, *Nature* 418 (2002) 394-397.
107. Ye, G., Lu, X., Han, P., Peng, F., Wang, Y., Shen, X. Application of ultrasound on crude oil pretreatment, *Chem. Eng. Process.* 47 (2008) 2346-2350.
108. Ye, G., Lu, X., Han, P., Shen, X. Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field, *J. Petrol. Sci. Eng.* 70 (2010) 135-139.
109. Lin, J. R., Yen, T. F. An upgrading process through cavitation and surfactant, *Energy Fuels* 7 (1993) 111-118.
110. Sawarkar, A. N., Pandit, A. B., Samant, S. D., Joshi, J. B. Use of ultrasound in petroleum residue upgradation, *Can. J. Chem. Eng.* 87 (2009) 329-342.
111. Grobas, J., Bolivar, C., Scott, C. E. Hydrodesulfurization of benzothiophene and hydrogenation of cyclohexene, biphenyl, and quinoline, assisted by ultrasound, using formic acid as hydrogen precursor, *Energy Fuels* 21 (2007) 19-22.
112. Wan, M.-W., Yen, T.-F. Portable continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization unit for marine gas oil, *Energy Fuels* 22 (2008) 1130-1135.
113. Yen, T. F., Mei, H., Lu, S. H. M. (Sulphco, Inc.). Oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound, U. S. Patent, US 6,402,939 B1, 11 de junho de 2002.
114. Dai, Y., Qi, Y., Zhao, D., Zhang, H. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 927-932.
115. Gunnerman, R. W. (Sulphco, Inc). Ultrasound-assisted desulfurization of fossil fuels in the presence of dialkyl ethers, U. S. Patent, US 6,827,844 B2 07 de dezembro de 2004.

-
116. Gunnerman, R. W. (Sulphco, Inc.). Continuous process for oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound and products thereof, U. S. Patent, US 6,500,219 B1, 31 de dezembro de 2002.
 117. Cullen, M. Treatment of crude oil fractions, fossil fuels and products thereof with sonic energy, U. S. Patent, US 7,081,196 B2, 25 de julho de 2006.
 118. Duarte, F. A., Mello, P. d. A., Bizzi, C. A., Nunes, M. A. G., Moreira, E. M., Alencar, M. S., Motta, H. N., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process, *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.
 119. Mello, P. d. A., Duarte, F. A., Nunes, M. A. G., Alencar, M. S., Moreira, E. M., Korn, M., Dressler, V. L., Flores, E. M. M. Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 732-736.
 120. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-03, Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence, 2003.
 121. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4629-96, Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection, 2004.
 122. Spectro Analytical Instruments, Operation Manual, Smart Analyzer Vision Software Version 1.0, Alemanha, 2003.
 123. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042 -04, Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by Stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity), 2004.
 124. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-04, Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration, 2004.
 125. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration, 2000.
 126. Varian Analytical Instruments, Operator's manual, Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD) for CP-3800, Estados Unidos, 2001.
 127. Kimura, T., Sakamoto, T., Leveque, J. M., Sohmiya, H., Fujita, M., Ikeda, S., Ando, T. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S157-S161.
 128. Sonics & Materials, Inc., User guides ultrasonic processors, Newton, Estados Unidos, 2009.

-
129. Amirav, A., Jing, H. W. Pulsed flame photometer detector for gas-chromatography, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3305-3318.
 130. Catalan, L. J. J., Liang, V., Jia, C. Q. Comparison of various detection limit estimates for volatile sulphur compounds by gas chromatography with pulsed flame photometric detection, *J. Chromatogr. A* 1136 (2006) 89-98.
 131. Bacaud, R., Cebolla, V. L., Membrado, L., Matt, M., Pessayre, S., Galvez, E. M. Evolution of sulfur compounds and hydrocarbons classes in diesel fuels during hydrodesulfurization. Combined use of thin-layer chromatography and GC-sulfur-selective chemiluminescence detection, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6005-6014.
 132. Neto, B. d. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E. Como fazer experimentos, 3 ed., Editora da UNICAMP, Campinas, 2007, 480 p.
 133. Traficante, D. D., Mao, J., Pacheco, C. R., Rosen, W. Identification and characterization of nitrogen-compounds in brazilian diesel oil by particle-beam LC-MS, *Fuel* 74 (1995) 880-887.
 134. Flego, C., Zannoni, C. N-containing species in crude oil fractions: An identification and quantification method by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry, *Fuel* 90 (2011) 2863-2869.

ANEXOS
