



**UFSM**

**Tese de Doutorado**

**EMPREGO DE ULTRASSOM PARA A OXIDAÇÃO E  
SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
SULFURADOS EM HIDROCARBONETOS E  
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR TÉCNICAS  
ESPECTROMÉTRICAS E CROMATOGRÁFICAS**

---

**Fábio Andrei Duarte**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS - Brasil**

**2009**

**EMPREGO DE ULTRASSOM PARA A OXIDAÇÃO E  
SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
SULFURADOS EM HIDROCARBONETOS E  
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR TÉCNICAS  
ESPECTROMÉTRICAS E CROMATOGRÁFICAS**

por

**FÁBIO ANDREI DUARTE**

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 título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2009

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

**EMPREGO DE ULTRASSOM PARA A OXIDAÇÃO E SEPARAÇÃO DE  
COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS EM HIDROCARBONETOS E  
DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E  
CROMATOGRÁFICAS**

elaborada por

**FÁBIO ANDREI DUARTE**

Como requisito parcial para a obtenção do título de  
**Doutor em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

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

---

Dr. Ênio Leandro Machado (UNISC - RS)

---

Dr. José Neri Gottfried Paniz (UFSM - RS)

---

Dr. Mauro Korn (UNEB - BA)

---

Dra. Sibebe Berenice Castella Pergher (URI - RS)

Santa Maria, 13 de abril de 2009.

*Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais, Luiz e Vera, pelo apoio, confiança, sacrifício e exemplo de trabalho, humildade e honestidade.*

## AGRADECIMENTOS

---

---

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade de execução deste trabalho, meus agradecimentos.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo profissional e pelas oportunidades que permitiram meu crescimento profissional e pessoal, além da orientação e amizade sempre presentes.

Ao Prof. Dr. **Mauro Korn**, pela participação como banca examinadora e, também, pelo importante apoio e contribuição durante a execução do trabalho.

À Profa. Dra. **Sibele Berenice Castella Pergher**, pela participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que aperfeiçoaram, sobremaneira, este trabalho.

Ao Prof. Dr. **Ênio Leandro Machado**, participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que aperfeiçoaram, sobremaneira, este trabalho.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, pela amizade, cooperação e participação como banca examinadora e pelas valiosas sugestões que aperfeiçoaram, sobremaneira, este trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pela amizade e valiosas contribuições durante a elaboração deste trabalho.

Ao **CENPES/PETROBRAS** pela oportunidade de execução deste trabalho, pelo apoio e por conceder as informações relevantes para este trabalho.

Aos amigos do **Setor de Química Industrial e Ambiental**, pela amizade, incentivo e companheirismo demonstrados.

Ao **Ademir** e **Valéria** do PPGQ, pela disposição e amizade demonstradas durante a execução do trabalho.

## SUMÁRIO

---



---

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<i>viii</i>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<i>ix</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<i>x</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>xii</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>xiii</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	5
<b>2.1. PETRÓLEO</b> .....	5
2.1.1. Características gerais .....	5
2.1.2. Processo de refino do petróleo .....	6
<b>2.2. COMPOSTOS DE ENXOFRE NO PETRÓLEO</b> .....	9
2.2.1. Problemas relacionados à presença de enxofre em combustíveis .....	11
<b>2.3. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS</b> .....	12
2.3.1. Dessulfurização por processos convencionais - hidrodessulfurização .....	13
2.3.1.1. Emprego de catalisadores .....	15
2.3.2. Dessulfurização por processos não convencionais .....	17
2.3.2.1. Dessulfurização por adsorção .....	17
2.3.2.2. Dessulfurização utilizando líquidos iônicos .....	18
2.3.2.3. Biodessulfurização .....	20
2.3.2.4. Dessulfurização oxidativa .....	21
<b>2.4. ULTRASSOM APLICADO A PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA</b> .....	27
2.4.1. Ultrassom - aspectos gerais .....	27

2.4.2. Uso do ultrassom para oxidação/remoção de organosulfurados de combustíveis .....	33
2.4.3. Patentes relacionadas a processos de dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom .....	37
<b>2.5. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE .....</b>	<b>40</b>
2.5.1. Espectroscopia de fluorescência de raios-X .....	41
2.5.2. Espectroscopia de fluorescência no ultravioleta .....	42
2.5.3. Cromatografia a gás .....	43
2.5.4. Espectroscopia no infravermelho .....	46
2.5.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado .....	46
2.5.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado .....	49
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>52</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>53</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>54</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

---

<b>Figura 1.</b>	Fluxograma geral do processo de refino do petróleo (adaptado de Mochida e Choi <sup>69</sup> ).....	8
<b>Figura 2.</b>	Reatividade de compostos orgânicos de enxofre em processos de HDS relacionada com seus tamanhos de anel e a posição dos substituintes (adaptado de Song <sup>90</sup> ).....	14
<b>Figura 3.</b>	Processo HDS para a molécula de tiofeno (adaptado de Babich and Moulijn <sup>9</sup> ).....	15
<b>Figura 4.</b>	Mecanismo para dessulfurização oxidativa da molécula de dibenzotiofeno (adaptado de De Souza <sup>24</sup> ).....	26
<b>Figura 5.</b>	Representação da formação, crescimento e colapso das bolhas de cavitação em um líquido (adaptado de Suslick <sup>98</sup> ).....	30
<b>Figura 6.</b>	Efeito do ultrassom em uma mistura entre líquidos heterogêneos (adaptado de Mason e Lorimer <sup>62(c)</sup> ).....	32
<b>Figura 7.</b>	Micrografia da (a) implosão de uma bolha de cavitação próxima a uma superfície sólida e (b) evolução da cavidade formando o jato (adaptado de Suslick <sup>98</sup> ).....	33
<b>Figura 8.</b>	Esquema do analisador de enxofre com detecção por fluorescência no ultravioleta (adaptado da norma ASTM D 5453 <sup>8</sup> ).....	43
<b>Figura 9.</b>	Componentes principais de um cromatógrafo a gás (adaptado de HiQ <sup>40</sup> ).....	44
<b>Figura 10.</b>	Vista detalhada da tocha, plasma e interface. (1) tubo externo; (2) tubo intermediário; (3) tubo injetor (adaptado de Thomas <sup>105</sup> ).....	48

## LISTA DE TABELAS

---

---

- Tabela 1.** Principais produtos obtidos do processamento do petróleo e respectivas faixas de destilação (adaptado de Speight<sup>93(b)</sup>) ..... 6
- Tabela 2.** Principais compostos de enxofre no petróleo (adaptado de Speight<sup>92(b)</sup>)..... 10

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

---

1. 4,6-DMDBT, 4,6-dimetildibenzotiofeno,  $C_{14}H_{12}S$
2. 4-MDBT, 4-metildibenzotiofeno,  $C_{13}H_{10}S$
3. API, do inglês *American Petroleum Institute*
4. ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*
5. BMIM, 1-butil 3-metilimidazol
6. BT, benzotiofeno,  $C_8H_6S$
7.  $C_8$ MIM, 1-metil 3-octilimidazol
8. CTAB, brometo de cetil trimetil amônio, do inglês *cetyl trimethyl ammonium bromide*
9. CYHPO, decahidronaftaleno, do inglês *decahydronaphthalene*
10. DBT, dibenzotiofeno,  $C_{12}H_8S$
11. DBTO, dibenzotiofeno sulfona,  $C_{12}H_8O_2S$
12. DMF, *N,N*-dimetilformamida,  $C_3H_7NO$
13. DTAB, brometo de dodeciltrimetil amônio, do inglês *dodecyl trimethyl ammonium bromide*
14. EMIM, 1-etil 3-metilimidazol
15. EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *US Environmental Protection Agency*
16. FCC, craqueamento catalítico em leito fluidizado, do inglês *fluid catalytic cracking*
17. FPD, detector fotométrico de chama, do inglês *flame photometric detector*
18. FTIR-ATR, espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e reflexão total atenuada, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection*
19. GC-FID, cromatografia a gás com detector de ionização em chama, do inglês *gas chromatography flame ionization detector*
20. GC-MS, cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*
21. GC-PFPD, cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada, do inglês *gas chromatography pulsed flame photometric detector*
22. HDS, hidrodessulfurização, do inglês *hidrodessulfurization*
23. HDT, hidrotratamento, do inglês *hidrotreating*
24. HMIM, 1-hexil 3-metilimidazol
25. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

26. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
27. IR, infravermelho, do inglês *infrared*
28. LD, limite de detecção
29. NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*
30. NMR, ressonância magnética nuclear, do inglês *nuclear magnetic resonance*
31. ODS, dessulfurização oxidativa, do inglês *oxidative desulfurization*
32. PMA, ácido fosfomolibdico, do inglês *phosphomolybdic acid*
33. PWA, ácido fosfotúngstico, do inglês *tungstophosphoric acid*
34. RF, radiofrequência
35. rpm, rotações por minuto
36. STAB, brometo de octadecil trimetil amônio, do inglês *stearyl trimethyl ammonium bromide*
37. TAHP, tetraminhidroperóxido, do inglês *tert-amyl hydroperoxid*
38. TBHP, terbutilhidroperóxido, do inglês *tert-butyl hydroperoxid*
39. TOAB, brometo de tetraoctilamônio, do inglês *tetraoctyl ammonium bromide*
40. TOAF, fluoreto de tetraoctilamônio, do inglês *tetraoctyl ammonium fluoride*
41. TTAB, brometo de 1-tetradecil trimetil amônio, do inglês *tetradecyl trimethyl ammonium bromide*
42. UAOD, dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom, do inglês *ultrasound-assisted oxidative desulfurization*
43. UV, ultravioleta
44. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

**Título: Emprego de ultrassom para a oxidação e separação de compostos orgânicos sulfurados em hidrocarbonetos e determinação de enxofre por técnicas espectrométricas e cromatográficas**

Autor: Fábio Andrei Duarte

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho é proposto um processo baseado na utilização de energia do ultrassom para a remoção de enxofre em derivados de petróleo. O procedimento combina a energia do ultrassom e o uso de um peroxiácido, visando atender às normas dos órgãos reguladores, que exigem baixas concentrações de enxofre nos combustíveis. Os estudos para a dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom (UAOD) foram feitos em uma fração proveniente da destilação do petróleo utilizando dibenzotiofeno como composto modelo. Foram avaliados parâmetros do processo UAOD, tais como o tempo e amplitude de ultrassom, a quantidade de reagentes oxidantes, o tipo de ácido utilizado e o solvente para a etapa de extração. A remoção de enxofre foi da ordem de 95% após apenas 9 min de aplicação de ultrassom (20 kHz, 750 W, amplitude de 40%), utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido acético, seguido de extração com metanol, com recuperação do óleo superior a 95%. O processo proposto resultou em elevada eficiência de remoção de enxofre utilizando ultrassom, em comparação com experimentos feitos nas mesmas condições reacionais, porém, sob agitação mecânica. Para estabelecer a eficiência de remoção, bem como avaliar os produtos formados após o processo UAOD foi feita a quantificação e identificação dos compostos de enxofre com o auxílio de técnicas espectrométricas e cromatográficas. Foram utilizadas técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, fluorescência no ultravioleta e cromatografia a gás (detecção por fotometria de chama pulsada e espectrometria de massa). O processo proposto envolve baixo consumo de reagentes, podendo ser executado mais rapidamente que os processos convencionais, sem a necessidade de temperatura e pressão elevadas ou do uso de catalisadores.

## ABSTRACT

---

---

**Title: Feasibility of ultrasound for oxidation and separation of organosulfur compounds in hydrocarbons and sulfur determination by spectrometric and chromatographic techniques**

Autor: Fábio Andrei Duarte

Professor: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

In this work, a process based on ultrasonic energy for sulfur removal from petroleum fractions was proposed. The process combines ultrasonic energy and a peroxyacid reagent in order to achieve the required sulfur content recommended by current regulations for fuels. Studies for ultrasound-assisted oxidative (UAOD) procedure were performed in a hydrocarbon fraction obtained from petroleum distillation and dibenzothiophene was used as model sulfur compound. Parameters for UAOD procedure as ultrasonic irradiation time, ultrasonic amplitude, oxidizing reagents amount, kind of acid and the solvent for extraction step were investigated. Sulfur removal was about 95% after only 9 min of ultrasonic irradiation (20 kHz, 750 W, 40% of amplitude) using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and acetic acid, followed by extraction with methanol, with oil recovery higher than 95%. The proposed process using ultrasound allows higher removal efficiency in comparison with the experiments performed under the same conditions, however using mechanical stirring. The quantification and identification of sulfur compounds, performed in order to establish the removal efficiency as well as to evaluate the products obtained by UAOD process, were carried out using both spectrometric and chromatographic techniques. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ultraviolet fluorescence and gas chromatography (equipped with pulsed flame photometric detector and mass spectrometry) were used for total sulfur and sulfur compounds determination. In general, the proposed process needs low reagents consumption and it can be performed in less time than conventional procedures, without the necessity of high temperature and pressure or metallic catalysts.

# 1. INTRODUÇÃO

---

---

As refinarias modernas consistem de plantas industriais que empregam diferentes processos químicos e físicos para a conversão do petróleo bruto em produtos de maior valor agregado. Nos últimos anos, as melhorias nas tecnologias existentes e o desenvolvimento contínuo de novos processos tem sido alvo de interesse industrial e acadêmico, buscando atender a diversas limitações dos processos de refino.<sup>94</sup>

Nesse sentido, o processo de dessulfurização, que visa à remoção de enxofre de frações do petróleo, tem se tornado uma área importante de pesquisa devido às mudanças na legislação de muitos países, que exigem a redução gradual do teor máximo de enxofre permitido em combustíveis. Os compostos de enxofre presentes em frações do petróleo provocam a corrosão de partes do motor e a emissão de materiais particulados, contribuindo para a poluição ambiental através da emissão de SO<sub>x</sub> durante a combustão com a possível formação de chuva ácida.<sup>93(b)</sup> Ademais, o enxofre pode causar a corrosão de tubulações metálicas e o envenenamento de catalisadores utilizados nos processos de refino do petróleo.<sup>26,84,90</sup>

Compostos orgânicos contendo enxofre, tais como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e derivados alquilados destes compostos estão, usualmente, presentes na maioria das frações destiladas do petróleo bruto.<sup>90,93(b)</sup> Frações de baixo ponto de ebulição contêm, principalmente, estruturas alifáticas mais reativas, podendo ser facilmente removidas. Por outro lado, frações com ponto de ebulição elevado são, principalmente, constituídas por compostos que contêm anéis tiofênicos, menos reativos e, portanto, mais difíceis de serem removidos. Dentre os compostos mais encontrados no óleo diesel destacam-se, por exemplo, os benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos.<sup>9</sup>

---

<sup>94</sup> Speight, J. G.; *The chemistry and technology of petroleum*, CRC Press, 2006; 955 p.

<sup>93(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002; 29-67.

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>84</sup> Sampanthar et al.; *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85-93.

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

O processo catalítico convencional utilizado na maioria das refinarias para a remoção de enxofre do petróleo bruto e de suas frações é a hidrodessulfurização (HDS). Nesse processo, os compostos sulfurados são convertidos a  $H_2S$  e hidrocarbonetos sob condições de temperatura e pressão de hidrogênio elevadas e na presença de catalisadores do tipo Co-Mo/ $Al_2O_3$  e Ni-Mo/ $Al_2O_3$ . A reatividade dos compostos de enxofre é bastante ampla, dependendo de sua estrutura e do tipo de ligante do átomo de enxofre. Para a HDS, a sequência mais aceita para a reatividade dos compostos decresce na ordem: mercaptanas > sulfetos > tiofeno > tiofenos alquilados > BT > BT's alquilados > DBT > DBT com substituintes alquilados.<sup>9,90</sup> Em derivados metilados, como o 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), o impedimento estérico, bem como a energia da ligação C-S a qual é equivalente à energia da ligação C-H, fazem com que estas moléculas sejam pouco reativas, limitando a eficiência dos processos de tratamento convencionais.<sup>26</sup> Sob este aspecto, a principal limitação do processo HDS é que este não é igualmente efetivo para a remoção de todos os compostos organosulfurados. Compostos de enxofre contendo anéis aromáticos e estruturas condensadas, tais como o DBT e seus derivados alquilados, apresentam baixa reatividade no processo HDS, mesmo sob temperatura e pressão elevadas.<sup>21,41,59,109,111</sup>

Tendo em vista a necessidade atual de produção de derivados de petróleo contendo quantidades cada vez menores de enxofre e as limitações do processo convencional aplicado nas refinarias (HDS), o desenvolvimento de novas tecnologias, mais eficientes para a remoção dos diferentes compostos, é de extrema importância.<sup>3,9,23,54,66,78,84</sup> Em termos gerais, a aplicabilidade do processo de dessulfurização é determinada em função da eficiência de remoção de compostos

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>21</sup> Cullen, M.; *US 7,081,196 B2* (25/07/2006).

<sup>41</sup> Houalla et al.; *J. Catal.* 61 (1980) 523-527.

<sup>59</sup> Ma et al.; *Energy Fuel* 9 (1995) 33-37.

<sup>109</sup> Van Looij et al.; *Appl. Catal. A Gen.* 170 (1998) 1-12.

<sup>111</sup> Vradman, L.; Landau, M. V.; Herskowitz, M.; *Catal. Today* 48 (1999) 41-48.

<sup>3</sup> Al-Shahrani et al.; *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311-316.

<sup>23</sup> De Filippis, P.; Scarsella, M.; *Energy Fuel* 17 (2003) 1452-1455.

<sup>54</sup> Lin et al.; *US 7,276,152 B2* (10/02/2007).

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

<sup>78</sup> Ramírez-Verduzco et al.; *Petrol. Sci. Technol.* 22 (2004) 129-139.

<sup>84</sup> Sampanthar et al.; *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85-93.

de enxofre, a qual depende da estrutura dos compostos presentes na fração que será tratada e das características do processo aplicado.<sup>9,90</sup>

Para superar as limitações da HDS, nas últimas décadas outros processos de dessulfurização foram extensamente investigados, tais como a biodessulfurização,<sup>122</sup> a adsorção seletiva,<sup>115</sup> a extração por líquidos iônicos<sup>30,57</sup> e a dessulfurização oxidativa (ODS).<sup>9,84,90</sup>

Mais recentemente, o uso da energia de ultrassom vem sendo proposto como alternativa para o processo de dessulfurização do petróleo e derivados, buscando propor processos capazes de remover os compostos resistentes à HDS, passíveis de aplicação em escala industrial.<sup>9,21,26,34</sup> Através do fenômeno denominado cavitação, a aplicação da energia de ultrassom fornece ambientes favoráveis para as reações químicas, que permite a formação muito rápida de intermediários ativos.<sup>9,96</sup>

Com base na necessidade de se desenvolver processos de dessulfurização alternativos e na premissa de que a energia do ultrassom pode ser usada para a melhoria do processo de oxidação, no presente trabalho foi investigada:

- i) a aplicação da energia de ultrassom para a remoção de enxofre de frações do petróleo, combinada a reagentes oxidantes para a oxidação dos compostos sulfurados às respectivas sulfonas, para utilização do processo de dessulfurização assistida por ultrassom (UAOD) como uma alternativa aos processos convencionais.
- ii) a utilização de técnicas espectrométricas e/ou cromatográficas para a determinação de enxofre nas fases resultantes do processo UAOD, sendo elas: fração de petróleo tratada, solvente de extração e fase aquosa e caracterização dos produtos formados ao longo do processo.

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

<sup>122</sup> Zhang *et al.*; *Biotechnol. Lett.* 29 (2007) 123-127.

<sup>115</sup> Wang, Y. H.; Yang, R. T.; *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.

<sup>30</sup> Esser, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; *Green Chem.* 6 (2004) 316-322.

<sup>57</sup> Lu *et al.*; *Energy Fuel* 21 (2007) 383-384.

<sup>84</sup> Sampanthar *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85-93.

<sup>21</sup> Cullen, M.; *US 7,081,196 B2* (25/07/2006).

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>34</sup> Gunnerman, R. W.; *US 6,500,219 B1* (31/12/2002).

<sup>96</sup> Suslick, K. S.; Price, G. J.; *Annu. Rev. Matter. Sci.* 29 (1999) 295-326.

Para a investigação do item (i), os parâmetros relacionados ao processo de remoção, utilizando misturas do tipo peróxido de hidrogênio/ácido acético, foram estudados, tais como: o volume dos reagentes oxidantes, o tipo e o volume de solvente para a etapa de extração, a amplitude de ultrassom, o tipo de ácido mais adequado ao processo, a possibilidade de reutilização de reagentes, o efeito da temperatura e da concentração inicial de enxofre na fração, além da eficiência de remoção do processo sem a utilização de ultrassom, sob as mesmas condições. Os estudos foram feitos utilizando uma fração da destilação de petróleo enriquecida com DBT como composto modelo.

Na investigação do item (ii) a eficiência de remoção de enxofre foi avaliada com base na concentração de enxofre remanescente na fração tratada, através de técnicas espectrométricas e cromatográficas. A determinação quantitativa de enxofre na fração tratada foi feita através de fluorescência no ultravioleta, assim como no solvente utilizado na etapa de extração. Para a determinação de enxofre na fase aquosa do processo foi utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Adicionalmente, foi feita a determinação de enxofre na fração tratada e no solvente de extração por cromatografia a gás utilizando detector fotométrico de chama pulsada (GC-PFPD), e por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), para a determinação de enxofre na forma de DBT e de enxofre na forma de sua respectiva sulfona (DBTO). Este experimento foi executado para investigar a possível formação de DBTO no processo.

Assim, após todas as etapas citadas, foi feita uma avaliação geral dos resultados obtidos em comparação com as tecnologias atuais ou recentemente propostas na literatura.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

---

### 2.1. PETRÓLEO

#### 2.1.1. Características gerais

O petróleo pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, e que pode conter compostos de enxofre (0,1 a 8%), nitrogênio (0,1 a 1%), oxigênio (0,1 a 3%) e de alguns metais como níquel, vanádio, ferro e cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).<sup>6,92(a),93(b)</sup> Essa mistura de compostos pode ser separada por destilação em diversas frações. Cada uma das frações, após ser submetida a diferentes tratamentos durante o processo de refino, resulta em produtos com elevado valor agregado, destacando-se os líquidos combustíveis, solventes e lubrificantes.<sup>92(a)</sup> Cabe salientar que a concentração de carbono e hidrogênio no petróleo desidratado é considerada aproximadamente constante, podendo variar entre 83 e 87% e entre 11 e 14% (m/m), respectivamente.<sup>93(a)</sup>

Para o estabelecimento da qualidade do petróleo, assim como seu valor comercial, o °API e o teor de enxofre estão entre os parâmetros mais importantes.<sup>32(a),92(a)</sup> O °API é uma classificação do *American Petroleum Institute* (API) e está relacionado com a densidade do petróleo, conforme a expressão mostrada abaixo:

$$\text{°API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5$$

onde  $d_{15,6/15,6}$  é a razão da densidade do óleo a 15,6 °C e da densidade da água na mesma temperatura. Quando o °API é expresso por um valor baixo, o petróleo possui densidade elevada (óleo pesado) e, quando este valor é alto, o petróleo possui uma menor densidade (óleo leve).<sup>64</sup> Com base no valor de °API, petróleos

---

<sup>6</sup> ASTM D 4175-96, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, 1996.

<sup>92(a)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 1-24.

<sup>93(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002; 29-67.

<sup>93(a)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002; 1-27.

<sup>32(a)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 5-36.

<sup>64</sup> Matar, S., *Chemistry of petrochemical process*, Gulf Publishing Company, 2000; 49-111.

pesados são considerados aqueles que possuem °API inferior a 20, normalmente na faixa de 10 a 15.<sup>92(c)</sup>

### 2.1.2. Processo de refino do petróleo

O petróleo raramente é utilizado em sua forma original e, mesmo no caso de petróleos leves, há a necessidade de uma etapa de processamento para que sejam produzidos seus derivados. O processo de refino baseia-se na separação do petróleo por destilação nas respectivas frações de acordo o ponto de ebulição. Esta etapa é constituída, basicamente, pelos processos de separação, conversão e acabamento.<sup>32(b),93(b)</sup> Na Tabela 1 está mostrada a faixa de temperatura de ebulição dos principais produtos obtidos dos processos de destilação do petróleo.

**Tabela 1.** Principais produtos obtidos do processamento do petróleo e respectivas faixas de destilação (adaptado de Speight<sup>93(b)</sup>).

Produto <sup>a</sup>	Faixa de composição <sup>b</sup>	Faixa de destilação <sup>c</sup> (°C)
Gás natural	C <sub>1</sub> a C <sub>4</sub>	-161 a -1
Gás liquefeito de petróleo	C <sub>3</sub> a C <sub>4</sub>	-42 a -1
Gasolina	C <sub>4</sub> a C <sub>12</sub>	-1 a 216
Nafta	C <sub>5</sub> a C <sub>17</sub>	36 a 302
Querosene e diesel	C <sub>8</sub> a C <sub>18</sub>	126 a 258
Combustível de aviação	C <sub>8</sub> a C <sub>16</sub>	126 a 287
Óleo combustível	C <sub>12</sub> a > C <sub>20</sub>	216 a 421
Cera	C <sub>17</sub> a > C <sub>20</sub>	302 a > 343
Óleo lubrificante	> C <sub>20</sub>	> 343
Asfalto	> C <sub>20</sub>	> 343
Coque	> C <sub>50</sub>	> 1000

<sup>a</sup> dados encontrados para a maioria dos produtos acabados, os quais podem variar entre diferentes refinarias, de acordo com as necessidades de mercado.

<sup>b</sup> número de átomos de carbono.

<sup>c</sup> destilação sob pressão atmosférica.

<sup>92(c)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 61-83.

<sup>32(b)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 37-65.

<sup>93(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002; 29-67.

O processo de refino (Figura 1) inicia-se com o aquecimento do petróleo, seguido do envio para a unidade de dessalgação onde é feita a remoção de sais, água e sedimentos. Esta etapa é empregada, principalmente, para prevenir problemas como deposição de sal nas unidades transferência de calor ou formação de ácidos pela decomposição de sais de cloreto.<sup>32(a)</sup>

Em uma etapa posterior ocorre o pré-fracionamento, onde o gás combustível, o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta são separados. Após o pré-fracionamento, o óleo passa pelo processo de destilação atmosférica, onde ocorre o aquecimento sob temperaturas de 343 a 399 °C. Nesta etapa são obtidos produtos como gás combustível, gás liquefeito de petróleo, nafta, querosene e diversas outras frações que compõem o diesel. O resíduo deste processo (resíduo atmosférico) pode ser utilizado como óleo combustível ou transferido para as unidades de craqueamento ou, preferivelmente, para unidades de destilação a vácuo.<sup>32(b),64</sup>

A destilação a vácuo consiste na aplicação de pressões reduzidas (de 25 a 40 mmHg) e temperaturas entre 388 e 454 °C, permitindo a separação de frações do petróleo com ponto de ebulição mais elevado. Após este processo, podem ser obtidos produtos como gasóleo leve e pesado e resíduo de vácuo (enviado para unidade de produção de coque e/ou utilizado para pavimentação de estradas).<sup>64</sup>

Após as etapas de destilação, podem ser aplicados diversos processos de tratamento como o craqueamento catalítico (utilizado para produção de frações mais leves),<sup>32(d)</sup> a reforma e isomerização (produção de frações com elevado índice de octanos),<sup>32(f)</sup> a alquilação e polimerização,<sup>32(g)</sup> o coqueamento (produção de coque)<sup>32(c)</sup> e o hidrotreatamento (remoção de impurezas, principalmente enxofre).<sup>32(e)</sup>

---

<sup>32(a)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 5-36.

<sup>32(b)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 37-65.

<sup>64</sup> Matar, S., *Chemistry of petrochemical process*, Gulf Publishing Company, 2000; 49-111.

<sup>32(d)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 93-135.

<sup>32(f)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 189-214.

<sup>32(g)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 215-242.

<sup>32(c)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 66-92.

<sup>32(e)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 175-187.

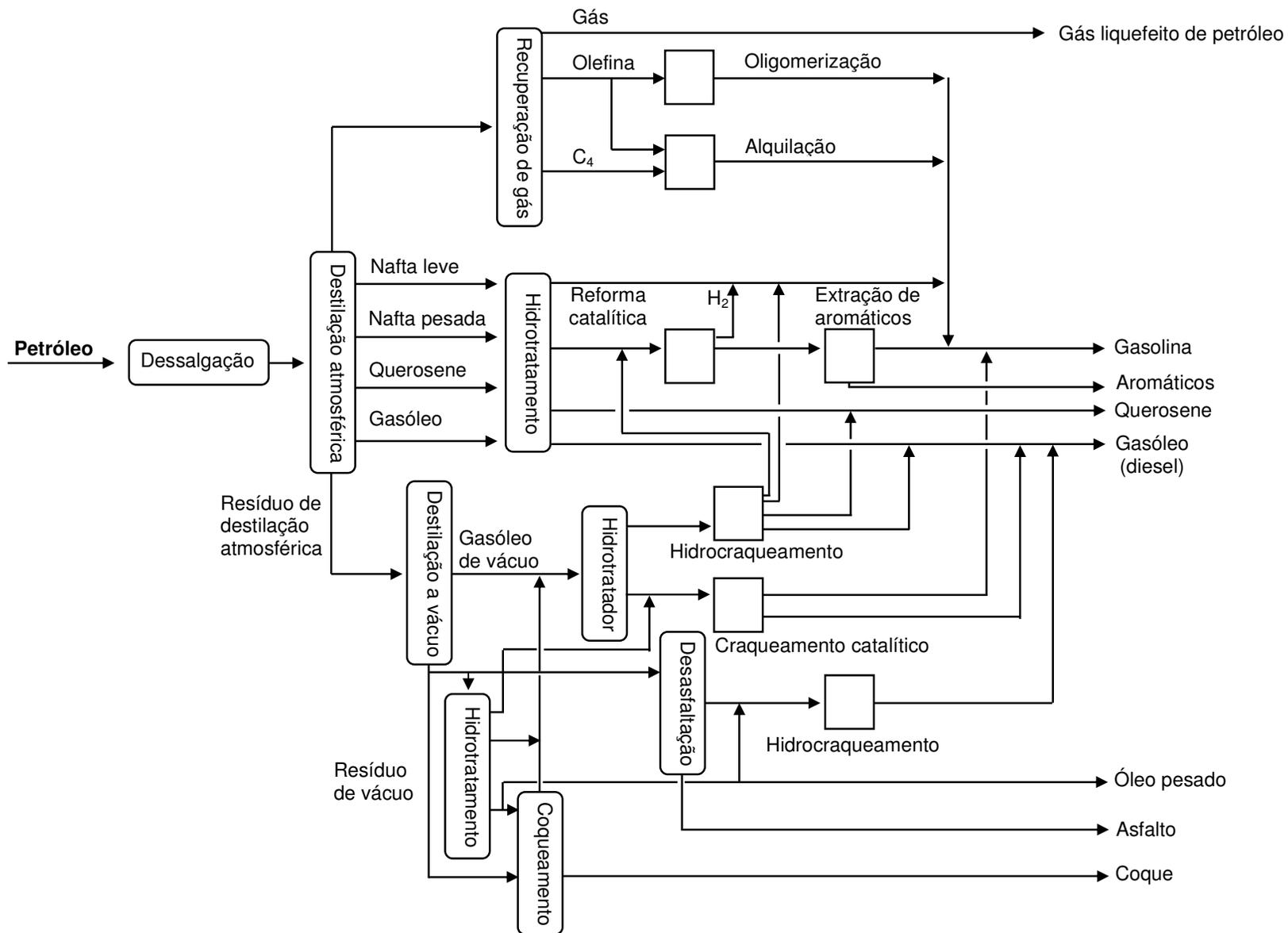


Figura 1. Fluxograma geral do processo de refino do petróleo (adaptado de Mochida e Choi<sup>69</sup>).

A etapa de hidrotratamento (HDT) é de particular importância, pois é um processo de acabamento que corrige, principalmente, a presença de contaminantes, como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, entre outros. O processo de HDT consiste na adição de hidrogênio às frações do petróleo, sob pressão e temperatura elevadas (de 10 a 200 atm e 270 a 425 °C), na presença de catalisadores. Neste processo, as ligações entre átomos de carbono são quebradas e, também, heteroátomos podem ser removidos na forma de H<sub>2</sub>S (hidrodessulfurização), NH<sub>3</sub> (hidrodesnitrogenação) e H<sub>2</sub>O.<sup>32(e),64</sup>

Dentre os produtos comerciais obtidos após o refino, o óleo diesel e a gasolina estão entre os mais importantes. O óleo diesel é constituído em grande parte de uma fração de óleo leve oriunda do processo craqueamento catalítico (FCC). Além disso, os resíduos de unidades de destilação atmosférica e a vácuo, que alimentam o processamento de óleo diesel e gasolina, podem conter quantidades significativas de enxofre (de 0,5 a 1,5%).<sup>14,90</sup> Adicionalmente, são encontradas elevadas quantidades de compostos de enxofre como benzotiofenos com substituintes alquílicos, dibenzotiofenos e seus derivados mono-, di- ou tri-substituídos, além de organosulfurados polinucleares. Estes compostos, de maneira geral, são pouco reativos frente ao processo de hidrodessulfurização.<sup>76,90</sup> A gasolina comercial é constituída de diferentes frações, sendo que o processo de FCC é responsável por, aproximadamente, 40% do total de gasolina produzida.<sup>14,90</sup>

## 2.2. COMPOSTOS DE ENXOFRE NO PETRÓLEO

Os compostos de enxofre são os constituintes heteroatômicos de maior importância no petróleo durante o processo de refino. Nos óleos crus, em geral, quanto maior a densidade (diminuição do °API), maior será a concentração de enxofre.<sup>92(b)</sup>

A distribuição dos compostos de enxofre varia de acordo com a origem do petróleo. Entretanto, muitos compostos de enxofre no petróleo sofrem reações

<sup>32(e)</sup> Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, Marcel Dekker Inc., 2001; 175-187.

<sup>64</sup> Matar, S., *Chemistry of petrochemical process*, Gulf Publishing Company, 2000; 49-111.

<sup>14</sup> Brunet *et al.*; *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2005) 143-172.

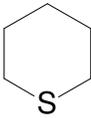
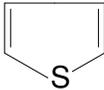
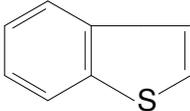
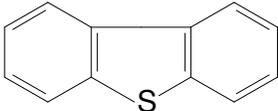
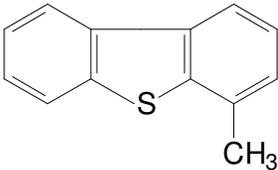
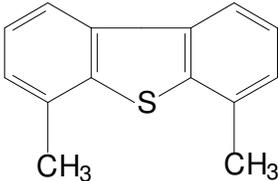
<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

<sup>76</sup> Qian, E. W.; *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 14-31.

<sup>92(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 25-59.

térmicas a temperaturas relativamente baixas. No caso de enxofre elementar estar presente, a reação com evolução de  $H_2S$  inicia em torno de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . A reação com formação de  $H_2S$  a partir de compostos organosulfurados não ocorre mesmo em temperaturas mais elevadas.<sup>92(b)</sup> Na Tabela 2 estão mostrados compostos de enxofre mais comuns encontrados no petróleo.

**Tabela 2.** Principais compostos de enxofre no petróleo (adaptado de Speight<sup>92(b)</sup>).

Tióis (mercaptanas)	RSH
Sulfetos	RSR'
Dissulfetos	RSSR'
Sulfeto cíclico	
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	
4-Metildibenzotiofeno	
4,6-Dimetildibenzotiofeno	

<sup>92(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 25-59.

Os compostos de enxofre encontrados no petróleo podem ser desde moléculas mais simples (tióis e sulfetos) até mais complexas, como compostos com dois ou mais anéis condensados. Compostos como benzotiofenos e dibenzotiofenos, assim como seus derivados são, normalmente, encontrados em frações do petróleo de elevado ponto de ebulição. Por outro lado, frações médias podem conter maior quantidade de enxofre, pois com o aumento do ponto de ebulição pode ocorrer a decomposição de compostos de elevado peso molecular. Já os dissulfetos, por exemplo, não são considerados como constituintes verdadeiros do petróleo, pois geralmente são formados pela oxidação dos tióis durante o processo de refino.<sup>92(b)</sup>

De maneira geral, pode-se considerar que o enxofre está presente no petróleo principalmente na forma de sulfetos e tiofenos. A diferença fundamental entre os dois tipos de compostos está relacionada à diferença de reatividade. Os tiofenos, por exemplo, ao contrário dos sulfetos, são não corrosivos, porém, de difícil remoção de combustíveis. A grande dificuldade de remoção de tiofenos e seus derivados é atribuída a efeitos estéricos causados pelos átomos de carbono próximos ao átomo de enxofre, o que dificulta a etapa de hidrogenação.<sup>92(b)</sup>

### 2.2.1. Problemas relacionados à presença de enxofre em combustíveis

Os compostos organosulfurados estão entre os mais indesejáveis constituintes do petróleo, pois podem causar corrosão de componentes da refinaria, envenenamento de catalisadores, além de aumentar consideravelmente a poluição ambiental. Além disso, durante a queima de combustíveis, ocorre a formação e liberação de SO<sub>x</sub> e material particulado, contribuindo para ocorrência de chuva ácida, comprometendo a saúde pública.<sup>93(b),95</sup>

No caso da gasolina, dentre os compostos de enxofre presentes podem ser citados: mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados e benzotiofenos. Estes compostos ocasionam, principalmente, corrosão de partes do motor.<sup>14,90,93(b)</sup> No caso das frações que constituem o diesel são encontrados benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos e dibenzotiofenos alquilados.<sup>90</sup> A presença de organosulfurados no óleo diesel, além de ocasionar desgaste do motor,

<sup>92(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 25-59.

<sup>93(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002; 29-67.

<sup>95</sup> Stirling, D.; *The sulfur problem: Cleaning up industrial feedstocks*, The Royal Society of Chemistry, 2000; 1-9.

<sup>14</sup> Brunet *et al.*; *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2005) 143-172.

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões.<sup>93(b)</sup>

Com aumento no consumo de combustíveis nos últimos anos, houve a necessidade de redução da emissão de compostos sulfurados no ambiente. Assim, através da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *US Environmental Protection Agency*), o teor máximo de enxofre permitido para o óleo diesel, em 2006, foi limitado em  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  (m/m), reduzindo significativamente o limite máximo que, até então, era de  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ . Para a gasolina, a EPA reduziu o teor máximo de enxofre, de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  em 2000, para  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  em 2004.<sup>108</sup> Semelhantemente, a União Européia reduziu o limite máximo de enxofre permitido no óleo diesel para  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , a partir de 2009.<sup>28</sup> No Brasil, o limite máximo de enxofre no diesel, que até o momento é de 500 e  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$  para regiões metropolitanas e interior, respectivamente, deve ser reduzido para  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  até o final de 2009.

Dessa forma, os elevados teores de enxofre no petróleo e as normas restritas que limitam o teor de enxofre em combustíveis fazem com que a remoção destes compostos seja uma das prioridades durante o processo de refino, tanto no Brasil como no exterior.

### 2.3. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ENXOFRE EM COMBUSTÍVEIS

Atualmente, o processo de dessulfurização, utilizado para a remoção de enxofre em petróleo e derivados, pode ser dividido entre os que utilizam hidrogênio (chamados “convencionais”) e os que não utilizam hidrogênio (chamados “não convencionais”).<sup>9</sup> A seguir, serão descritos os principais processos de dessulfurização utilizados.

<sup>93(b)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002; 29-67.

<sup>108</sup> United States Environmental Protection Agency, Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements, Dezembro 2000.

<sup>28</sup> Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council, L 76 (2003) 10-19.

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

### 2.3.1. Dessulfurização por processos convencionais - hidrodessulfurização

A hidrodessulfurização é um método amplamente utilizado na indústria para remoção de enxofre em combustíveis. A HDS convencional é um dos processos de hidrotratamento onde hidrogênio é utilizado para romper as ligações enxofre-carbono, resultando na formação e liberação de H<sub>2</sub>S e dos respectivos hidrocarbonetos isentos de enxofre.<sup>9,91,120</sup> No entanto, é importante destacar que neste processo é necessário o uso de temperaturas da ordem de 400 °C, pressão elevada de hidrogênio (em torno de 100 atm), uso de catalisadores metálicos (normalmente do tipo Co-Mo e Ni-Mo) e de reatores de grandes dimensões. Estes fatores implicam em um aumento nos custos de operação.<sup>1,9,66,102</sup> O processo convencional de HDS é muito eficiente para a remoção de compostos organosulfurados como mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Entretanto, apresenta algumas limitações para a remoção de compostos aromáticos de enxofre como tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.<sup>59,109,111</sup> Na Figura 2, estão mostrados os principais compostos de enxofre presentes na gasolina e no óleo diesel, bem como uma relação entre sua reatividade no processo de hidrodessulfurização e tamanho da molécula.<sup>90</sup>

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

<sup>91</sup> Song, C.; Ma, X.; *Int. J. Green Energy* 1 (2004) 167-191.

<sup>120</sup> Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.

<sup>1</sup> Ali *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

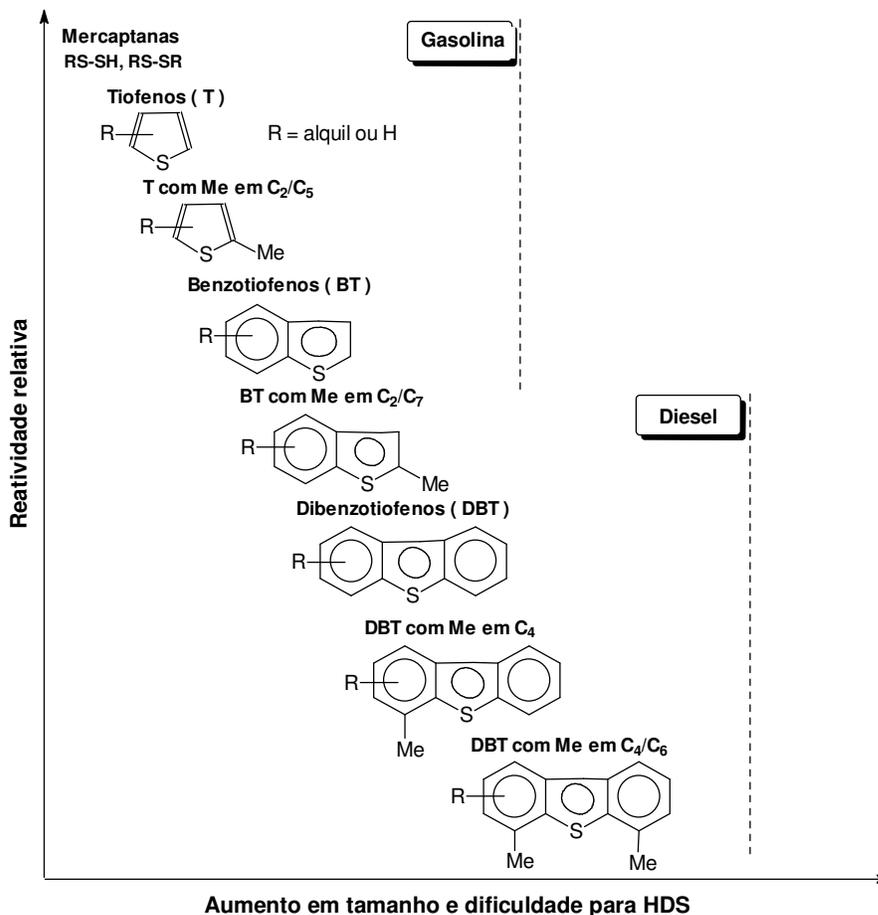
<sup>102</sup> Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z.; *Appl. Catal. A Gen.* 219 (2001) 267-280.

<sup>59</sup> Ma *et al.*; *Energy Fuel* 9 (1995) 33-37.

<sup>109</sup> Van Looij *et al.*; *Appl. Catal. A Gen.* 170 (1998) 1-12.

<sup>111</sup> Vradman, L.; Landau, M. V.; Herskowitz, M.; *Catal. Today* 48 (1999) 41-48.

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

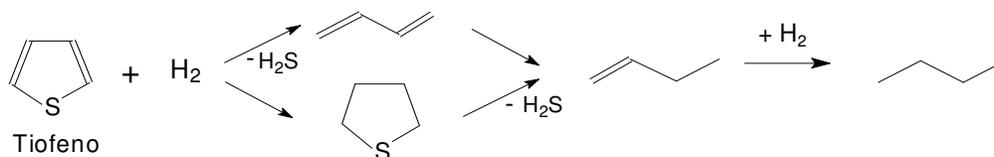


**Figura 2.** Reatividade de compostos orgânicos de enxofre em processos de HDS relacionada com seus tamanhos de anel e a posição dos substituintes (adaptado de Song<sup>90</sup>).

Um dos mecanismos de reação propostos para o processo HDS para compostos tiofênicos segue dois caminhos reacionais, conforme mostrado na Figura 3. No primeiro caminho, o átomo de enxofre é diretamente removido da molécula (hidrogenólise). No segundo, 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.<sup>9</sup>

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.



**Figura 3.** Processo HDS para a molécula de tiofeno (adaptado de Babich and Moulijn<sup>9</sup>).

A reação via hidrogenólise, ocorre de forma direta em compostos sem substituintes entre o par de elétrons do átomo de enxofre e os elétrons  $\pi$  no anel aromático (sulfetos, dissulfetos e tiois). Estes compostos apresentam reatividade mais alta que os tiofenos devido à alta densidade eletrônica do átomo de enxofre e da ligação C-S mais fraca.<sup>84,90</sup>

### 2.3.1.1. Emprego de catalisadores

Os processos convencionais de hidrodessulfurização utilizam, na maioria dos casos, catalisadores do tipo Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, a eficiência na remoção do enxofre é dependente das propriedades específicas do catalisador utilizado (concentração das espécies ativas, propriedades do suporte, rota de síntese), das condições de reação (temperatura e pressão de hidrogênio), natureza e concentração dos compostos de enxofre e tipo de reator.<sup>9</sup> Assim, uma série de novos catalisadores tem sido aplicados juntamente ao processo de HDS para a remoção, principalmente, de compostos refratários de enxofre.

O uso de catalisadores do tipo Ni-Mo suportados em compósitos zeólita-alumina na hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT foi recentemente proposto por Solís *et al.*<sup>89</sup> Inicialmente, os autores investigaram a incorporação de diferentes quantidades de zeólita (do tipo HNaY) na matriz de alumina (para seu uso posterior como suporte) e a influência da estrutura e das propriedades catalíticas de Ni-Mo/HNaY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrodessulfurização (a partir da zeólita NaY comercialmente disponível - razão Si/Al igual a 2,42). Foi feita a adição de 0,15 g do catalisador a 40 ml de uma solução contendo 0,47 g de DBT e 0,21 g de 4,6-DMDBT (dissolvidos em *n*-hexano) em um reator de 300 ml. O reator foi aquecido a 300 °C sob pressão

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

<sup>84</sup> Sampanthar *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85-93.

<sup>90</sup> Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

<sup>89</sup> Solís *et al.*; *Catal. Today* 116 (2006) 469-477.

total de 7,3 MPa, por 8 h. O curso da reação foi acompanhado a cada hora através da análise por cromatografia em camada delgada e para a identificação dos produtos foi feita também análise por GC-MS. Os resultados mostraram que um aumento no conteúdo de zeólita causa mudanças nas propriedades do catalisador (número de sítios ácidos), bem como na característica das espécies metálicas depositadas (localização e dispersão). A eficiência da HDS para DBT foi maior (cerca de 6 vezes) com o catalisador suportado em alumina e, em contrapartida, no caso do 4,6-DMDBT, a eficiência aumentou com o aumento do conteúdo de zeólita.

O uso de catalisadores suportados em alumina foi estudado por Duan *et al.*,<sup>29</sup> onde foi avaliada a eficiência de catalisadores com diferentes concentrações de molibdênio, assim como dois tipos de suportes para um composto do tipo  $\text{MoSiO}_x$ . O processo foi executado em combinação à HDS para amostras de óleo diesel. Os resultados obtidos com estes catalisadores foram comparados com aqueles obtidos com a utilização de um catalisador comercial do tipo Ni-Mo suportado em alumina. As condições experimentais foram: 5 MPa de pressão, sob temperatura de 350 °C e proporção hidrogênio:hidrocarbonetos de 600:1 (v/v). Os produtos foram coletados após 12 h de reação. O teor de enxofre no óleo diesel e nos produtos foi determinado utilizando um analisador de enxofre (modelo Antek 7000 NS), conforme método ASTM D 5453-03.<sup>8</sup> A distribuição das espécies de enxofre foi determinada por GC-MS. A reatividade dos catalisadores de Mo suportados em alumina foi superior com o uso de 20 a 24% (m/m) de  $\text{MoO}_3$ , e a eficiência do processo em estudo foi superior (em torno de 95% de eficiência) em relação ao que utiliza catalisador comercial. O catalisador bimetálico Ni-Mo mostrou-se ainda mais eficiente, visto que o teor de enxofre no produto final foi inferior ao limite de detecção do método utilizando GC-MS.

A atividade de catalisadores na hidrodessulfurização de tiofenos foi estudada por Hubaut *et al.*<sup>44</sup> avaliando misturas de sulfetos de Fe e Mo suportadas em alumina e carvão ativado. Os catalisadores suportados em alumina mostraram-se relativamente mais ativos que os equivalentes suportados em carvão ativado e ainda mais ativos que aqueles preparados a partir do heptamolibdato de amônio.

<sup>29</sup> Duan *et al.*; *Catal. Today* 119 (2007) 13-18.

<sup>8</sup> 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.

<sup>44</sup> Hubaut *et al.*; *Fuel* (2007) 743-749.

### 2.3.2. Dessulfurização por processos não convencionais

Com base nas limitações relacionadas ao processo de hidrodessulfurização, diversos processos não convencionais têm sido desenvolvidos, os quais serão descritos a seguir.<sup>2,3,9,26,46,88,114,115,120</sup>

#### 2.3.2.1. Dessulfurização por adsorção

O processo de dessulfurização por adsorção é considerado um método altamente eficiente para remoção de compostos organosulfurados de combustíveis. Este tipo de dessulfurização pode ser aplicado sob condições de temperatura e pressão ambiente.<sup>101</sup> O processo baseia-se na capacidade de um material sólido adsorver, seletivamente, compostos organosulfurados. O mecanismo de adsorção está diretamente relacionado com a interação entre o composto de enxofre e o adsorvente. Este tipo de dessulfurização pode ser dividido em dessulfurização adsortiva e dessulfurização com adsorção reativa. A dessulfurização adsortiva baseia-se na adsorção física do composto organosulfurado na superfície do adsorvente sólido. Na dessulfurização com adsorção reativa, ocorre uma interação química entre o composto sulfurado e o adsorvente. Neste caso, o enxofre liga-se ao adsorvente, geralmente na forma de sulfato, ocorrendo a liberação do hidrocarboneto livre de enxofre. Contudo, a eficiência deste tipo de dessulfurização é extremamente dependente das propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade para os compostos de enxofre, durabilidade e capacidade de regeneração.<sup>9</sup>

Processos de dessulfurização baseados no uso de carvão ativado como adsorventes sólidos foram recentemente propostos por Wang e Yang.<sup>115</sup> A adsorção seletiva de moléculas tiofênicas para a dessulfurização de combustível de aviação foi avaliada para os adsorventes CuCl/carvão ativado, PdCl<sub>2</sub>/carvão ativado e Pd/carvão ativado e comparada com o uso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte. Os adsorventes foram colocados dentro do tubo de quartzo no sentido vertical, pré-tratados em fluxo

<sup>2</sup> Alonso *et al.*; *AICHE J.* 53 (2007) 3108-3115.

<sup>3</sup> Al-Shahrani *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311-316.

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>46</sup> Jayne *et al.*; *Int. J. Hydrogen Energ.* 30 (2005) 1287-1293.

<sup>88</sup> Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A.; *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570-596.

<sup>114</sup> Wang *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 2747-2753.

<sup>115</sup> Wang, Y. H.; Yang, R. T.; *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.

<sup>120</sup> Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.

<sup>101</sup> Tang *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1-6.

usando gases secos para evitar a exposição à umidade e lavados com um hidrocarboneto livre de enxofre. Posteriormente, o combustível foi introduzido no tubo e deixado em contato com o adsorvente. O eluente foi amostrado periodicamente e analisado por cromatografia. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção foi maior para PdCl<sub>2</sub> e que o carvão ativado foi o melhor suporte para a remoção de benzotiofeno e metil-benzotiofeno.

No estudo elaborado por Scherer *et al.*,<sup>85</sup> foram utilizados três tipos de alumina (ácida, básica e neutra) para avaliar a capacidade de adsorção de benzotiofeno e dibenzotiofeno em amostras de óleo diesel comercial. Para avaliar a eficiência de remoção de enxofre, as amostras foram analisadas por GC-PFPD. Com a variação do tempo de contato entre o óleo diesel e o adsorvente os autores observaram que, após 24 h, a adsorção foi de, aproximadamente, 80% para DBT para os três tipos de alumina. No caso do benzotiofeno, após 24 h de contato, a adsorção não foi superior a 15%, independente do tipo de alumina utilizada. Comparativamente, os autores investigaram a eficiência de adsorção após a oxidação dos compostos de enxofre. Neste caso, a remoção foi de 95 e 59% para benzotiofeno e dibenzotiofeno, respectivamente.

Em um estudo sistemático feito por Reut e Prakash<sup>83</sup> foi avaliado o efeito do tipo de solvente (*n*-heptano, 1-octano, xilenos e misturas entre solventes) e de diferentes adsorventes para a remoção de tiofeno. A partir dos experimentos, os autores observaram que para a mistura contendo heptano, octano e xilenos, o tiofeno foi adsorvido seletivamente. Além disso, a zeólita do tipo NaX apresentou índices de adsorção muito superiores quando comparada à óxidos de sílico ou alumínio. Adicionalmente, diferentes tipos de zeólitas podem ser utilizadas, aliadas à HDS, para remoção de compostos refratários de enxofre.<sup>38,39,110,116</sup>

### 2.3.2.2. Dessulfurização utilizando líquidos iônicos

Líquidos iônicos são sais orgânicos com ponto de fusão próximo, ou abaixo, da temperatura ambiente.<sup>2</sup> No entanto, alguns destes compostos podem ser utilizados a temperaturas de até 300 °C. Os ânions e cátions que compõem estes

<sup>85</sup> Scherer *et al.*; *Quim. Nova* 32 (2009) 34-37.

<sup>83</sup> Reut, S.; Prakash, A.; *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 217-222.

<sup>38</sup> Hernández-Maldonado *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 111-126.

<sup>39</sup> Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3103-3110.

<sup>110</sup> Velu, S.; Ma, X. L.; Song, C. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5293-5304.

<sup>116</sup> Yang, R. T.; Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, F. H.; *Science* 301 (2003) 79-81.

<sup>2</sup> Alonso *et al.*; *AIChE J.* 53 (2007) 3108-3115.

sais determinam as propriedades físicas (ponto de fusão, viscosidade, densidade, solubilidade, etc.) do líquido iônico. Dentre os compostos formadores de sais catiônicos orgânicos, o imidazol tem destaque especial. Para os compostos formadores de sais aniônicos inorgânicos, compostos como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ , entre outros, estão entre os mais usuais.<sup>86</sup>

O emprego de líquidos iônicos foi proposto por Lu *et al.*<sup>57</sup> Nesse estudo 1-hexil-3-metil-imidazol tetrafluorborato {[HMIM][BF<sub>4</sub>]} foi usado como catalisador e solvente para a dessulfurização de uma amostra de óleo modelo, contendo DBT dissolvido em *iso*-octano (1000 mg l<sup>-1</sup> de enxofre). Em um frasco de 100 ml, 3,2 ml do óleo diesel foram misturados a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (perfazendo uma razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBT igual a 10) e a 5 ml do líquido iônico. A mistura foi agitada por 6 h a 90 °C. Após arrefecimento, o conteúdo de enxofre da fase orgânica foi determinado por microcoulometria. Os resultados mostraram que quando o líquido iônico foi usado para a extração, na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a remoção de enxofre foi de apenas 6%. Na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a remoção variou entre 65 e 93% com o aumento da temperatura de 70 para 90°C, respectivamente. O estudo da razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBT mostrou que a remoção aumenta com o aumento da concentração do peróxido. Quando óleo diesel comercial foi estudado, foi feita uma extração com acetonitrila após a reação, sendo que a remoção de enxofre variou entre 15 e 73%, com a variação da razão molar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBT entre 0 e 40, respectivamente. Ainda, foi observado que após o uso da solução de [HMIM][BF<sub>4</sub>] por seis vezes, não houve decréscimo da sua atividade de remoção de enxofre.

Os líquidos iônicos têm sido muito estudados devido à possibilidade de serem utilizados como meio de reação, solvente de extração, entre outras aplicações para a remoção de compostos organosulfurados em combustíveis.<sup>2</sup> Na literatura podem ser encontrados diversos procedimentos de dessulfurização utilizando líquidos iônicos como [C<sub>8</sub>MIM][BF<sub>4</sub>],<sup>2</sup> [BMIM][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>],<sup>42</sup> [HMIM][Tf<sub>2</sub>N],<sup>75</sup> [BMIM][BF<sub>4</sub>],<sup>56,123</sup> [EMIM][BF<sub>4</sub>],<sup>123</sup> [BMIM][AlCl<sub>4</sub>],<sup>86</sup> [BMIM][PF<sub>6</sub>].<sup>56,123</sup>

Nota: C<sub>8</sub>MIM = 1-metil 3-octilimidazol; BMIM = 1-butil 3-metilimidazol; HMIM = 1-hexil 3-metilimidazol; EMIM = 1-etil 3-metilimidazol.

<sup>86</sup> Schmidt, R.; *Energy Fuel* 22 (2008) 1774-1778.

<sup>57</sup> Lu *et al.*; *Energy Fuel* 21 (2007) 383-384.

<sup>2</sup> Alonso *et al.*; *AIChE J.* 53 (2007) 3108-3115.

<sup>42</sup> Huang *et al.*; *Energy Fuel* 18 (2004) 1862-1864.

<sup>75</sup> Planeta, J.; Karásek, P.; Roth, M.; *Green Chem.* 8 (2006) 70-77.

<sup>56</sup> Lo, W. H.; Yang, H. Y.; Wei, G. T.; *Green Chem.* 5 (2003) 639-642.

<sup>123</sup> Zhang, S.; Zhang, Z. C.; *Green Chem.* 4 (2002) 376-379.

### 2.3.2.3. Biodessulfurização

Uma das alternativas para remover compostos de enxofre de combustíveis é por meio de métodos biológicos.<sup>88</sup> No processo de biodessulfurização, o biocatalisador (em fase aquosa) é colocado diretamente em contato com o combustível a ser tratado, sendo que a reação ocorre na interface entre as fases orgânica e aquosa. Para alguns micro-organismos, a remoção de enxofre (principalmente DBT), pode ocorrer apenas pela eliminação do enxofre na forma de sulfato, que é transferido para a fase aquosa, sem perda expressiva de massa do combustível.<sup>51</sup> Além disso, este tipo de dessulfurização pode ser feita em condições brandas de temperatura e pressão.<sup>88</sup> Dessa forma, a biodessulfurização pode ser aplicada no acabamento do processo de refino e, principalmente, para remoção de compostos como DBT e seus derivados substituídos, que são estáveis ao processo HDS.<sup>51</sup>

Recentemente, um processo de biodessulfurização foi proposto por Zhang *et al.*<sup>122</sup> e por Li *et al.*<sup>52</sup> Células de *Rhodococcus erythropolis* FSD-2 foram usadas por Zhang *et al.*<sup>122</sup> na dessulfurização do óleo diesel, obtendo eficiência de 97% de redução do enxofre total, durante 12 h. O procedimento desenvolvido por Zhang *et al.*<sup>122</sup> utilizou uma mistura de 25 ml do biocatalisador (concentração de 12 g de célula seca por litro) com 5 ml do óleo diesel, em um erlenmeyer de 300 ml. A mistura foi agitada a 200 rpm e em temperatura de 30 °C. A concentração total de enxofre no óleo diesel foi determinada por micro-coulometria e os produtos foram identificados por GC-MS. No caso do estudo desenvolvido por Li *et al.*,<sup>52</sup> por sua vez, utilizaram *Mycobacterium goodii* X7B para a clivagem da ligação C-S do dibenzotiofeno. A concentração de enxofre, na forma de DBT dissolvido em tetradeceno, foi reduzida em 99% após 24 h de tratamento, a 40 °C. No caso do óleo cru, essa eficiência de remoção do conteúdo total de enxofre foi de 59%, após 72 h de tratamento. A reação foi conduzida com os micro-organismos na concentração de 12 g de célula seca por litro, tampão fosfato (100 mmol l<sup>-1</sup>), pH 7,0 e razão água/óleo de 20:1.

<sup>88</sup> Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A.; *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570-596.

<sup>51</sup> Le Borgne, S.; Quintero, R.; *Fuel Process. Technol.* 81 (2003) 155-169.

<sup>122</sup> Zhang *et al.*; *Biotechnol. Lett.* 29 (2007) 123-127.

<sup>52</sup> Li *et al.*; *J. Biotechnol.* 27 (2007) 222-228.

#### 2.3.2.4. Dessulfurização oxidativa

O processo de ODS tem sido considerado um método promissor para a dessulfurização, pois pode ser feito sob condições mais brandas de temperatura e pressão, em comparação à HDS, reduzindo os custos de operação.<sup>81</sup> O processo baseia-se na oxidação dos compostos de enxofre, formando os respectivos sulfóxido e sulfona que são altamente polares podendo, assim, serem removidos por extração com solvente ou por adsorção.<sup>23,78</sup> Porém, a aplicabilidade de um sistema de dessulfurização oxidativa depende da cinética e da seletividade da oxidação dos compostos sulfurados à sulfonas.<sup>66</sup> O procedimento mais comum para a obtenção de sulfonas é a partir da oxidação de sulfetos, geralmente pela ação de um ácido peroxicarboxílico. O ácido peroxicarboxílico é, geralmente, gerado *in situ* a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do ácido carboxílico apropriado. Estudos indicam que a reação de oxidação é baseada na formação do intermediário perácido (-O-OH), formado a partir da reação do ácido orgânico com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo este intermediário responsável pela oxidação dos compostos de enxofre.<sup>24</sup>

A reatividade dos compostos de enxofre em processos de oxidação é contrária à reatividade observada na hidrodessulfurização. Na HDS, benzotiofenos reagem mais facilmente que dibenzotiofenos e, conforme aumentam os substituintes nos anéis aromáticos, aumenta a sua resistência à reação. Ao contrário, na ODS, a reatividade de compostos tiofênicos, segue a ordem 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT.<sup>19,120</sup> Estas observações sugerem que a utilização de processos oxidativos para remoção de enxofre podem ser efetivos em remover os compostos mais resistentes à HDS, contribuindo para a produção de combustíveis com baixo teor de enxofre.

Diferentes sistemas de oxidação têm sido estudados, onde pode ser utilizado oxigênio molecular,<sup>80</sup> ozônio ionizado,<sup>121</sup> dióxido de nitrogênio ou ácido nítrico.<sup>99</sup> Além disso, a combinação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também tem sido proposta utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fotocatalisadores,<sup>65</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalisadores metálicos,<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalisadores a base

<sup>81</sup> Rappas, A. S.; *US 6,402,940 B1* (11/06/2002).

<sup>23</sup> De Filippis, P.; Scarsella, M.; *Energy Fuel* 17 (2003) 1452-1455.

<sup>78</sup> Ramírez-Verduzco *et al.*; *Petrol. Sci. Technol.* 22 (2004) 129-139.

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

<sup>24</sup> De Souza, W. F.; *US 7,175,755 B2* (13/02/2007).

<sup>19</sup> Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C.; *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 397-403.

<sup>120</sup> Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.

<sup>80</sup> Rao *et al.*; *Energy Fuel* 21 (2007) 3420-3424.

<sup>121</sup> Zaykina *et al.*; *Radiat. Phys. Chem.* 71 (2004) 465-468.

<sup>99</sup> Tam, P. S.; Kittrell, J. R.; Eldridge, J. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 321-324.

<sup>65</sup> Matsuzawa *et al.*; *J. Photoch. Photobio. A* 149 (2002) 183-189.

<sup>3</sup> Al-Shahrani *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311-316.

de heteropoliânions e agentes de transferência de fase,<sup>19,66,113,118</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carbonato de sódio,<sup>26</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácidos inorgânicos,<sup>79</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido fórmico<sup>23,78</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido acético.<sup>3,99,102,120</sup> Após a oxidação, pode ser feita uma etapa de extração com solvente como, por exemplo, *N*-metil pirrolidina, *N,N*-dimetilformamida (DMF), acetonitrila ou metanol.<sup>78</sup>

A utilização de superóxidos (superóxido de potássio, KO<sub>2</sub>) foi proposta por Chan *et al.*<sup>15</sup> resultando em remoção de enxofre superior a 94%, após 3 h de reação. O óleo diesel foi misturado a KO<sub>2</sub>, ácido acético, 1-butil-3-metil-imidazol hexafluorofosfato e fluoreto de tetraoctilamonio. Durante a reação a temperatura da mistura foi mantida em 70 °C. Após o tratamento, a sulfona formada foi removida por adsorção, em alumina. Um estudo recente do efeito dos solventes em um esquema de oxidação-extração utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisador a base de zircônio (WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>) foi desenvolvido por Ramirez-Verduzco *et al.*<sup>77</sup> Para a reação foram misturados óleo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisador (WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>). A extração foi conduzida sob agitação mecânica a 500 rpm durante 1 h utilizando metanol, etanol, acetonitrila e  $\gamma$ -butirolactona como solventes, sendo este último, após estudos cinéticos, considerado o melhor solvente para extração.

O uso de diferentes ácidos orgânicos e inorgânicos em combinação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi proposto por Ukkirapandian *et al.*<sup>107</sup> para a dessulfurização de óleo diesel. Foram avaliados os ácidos acético, sulfúrico, fumárico, succínico, fosfotúngstico, fórmico e uma mistura de acético/sulfúrico 3:1. Para a reação de dessulfurização foram utilizados 40 g de diesel, 5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e 10 mmol de ácido, a 60 °C por 3 h e sob agitação manual. Para remoção dos compostos após a oxidação foi utilizada uma etapa de adsorção em sílica. Para a maioria dos ácidos estudados a remoção de

<sup>19</sup> Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C.; *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 397-403.

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

<sup>113</sup> Wan, M.; Yen, T. F.; *Appl. Catal. A Gen.* 319 (2007) 237-245.

<sup>118</sup> Yazu *et al.*; *Energy Fuel* 15 (2001) 1535-1536.

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>79</sup> Ramirez-Verduzco *et al.*; *Catal. Today* 98 (2004) 289-294.

<sup>23</sup> De Filippis, P.; Scarsella, M.; *Energy Fuel* 17 (2003) 1452-1455.

<sup>78</sup> Ramirez-Verduzco *et al.*; *Petrol. Sci. Technol.* 22 (2004) 129-139.

<sup>3</sup> Al-Shahrani *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311-316.

<sup>99</sup> Tam, P. S.; Kittrell, J. R.; Eldridge, J. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 321-324.

<sup>102</sup> Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z.; *Appl. Catal. A Gen.* 219 (2001) 267-280.

<sup>120</sup> Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.

<sup>15</sup> Chan, N. Y.; Lin, T. Y.; Yen, T. F.; *Energy Fuel* 22 (2008) 3326-3328.

<sup>77</sup> Ramirez-Verduzco, L. F.; De los Reyes, J. A.; Torres-García, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5353-5361.

<sup>107</sup> Ukkirapandian, V.; Sadasivam, V.; Sivasankar, B.; *Petrol. Sci. Technol.* 26 (2008) 423-435.

enxofre foi inferior a 20%. A remoção foi satisfatória somente para ácido fórmico e para a combinação dos ácidos acético e sulfúrico.

Zhao *et al.*<sup>124</sup> propuseram a utilização de um sistema de oxidação utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido fosfomolibdico (PMA) e brometo de hexadeciltrimetilamônio. Após 150 min de reação foi obtida uma remoção de enxofre de até 96% a 40 °C sob agitação. Outro sistema de oxidação foi proposto por Liu *et al.*<sup>55</sup> no qual Fe(VI) foi utilizado como catalisador. A reação foi conduzida a 20 °C, sob agitação por 1 h, utilizando ácido peracético e K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> como catalisador, resultando em remoção de enxofre da ordem de 96%.

Com um sistema de oxidação constituído por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido fórmico, De Filippis *et al.*<sup>23</sup> estudaram a influência dos solventes na oxidação dos compostos de enxofre, usando moléculas modelo. Os compostos avaliados foram tiofenol, difenilsulfeto, BT, DBT e butanotiol. Foram utilizados como solventes o *iso*-octano, metilciclohexano, xilenos, tolueno e decahidronaftaleno. Para a reação, foram misturados 50 ml do solvente (contendo 5000 mg kg<sup>-1</sup> de enxofre), 2,5 ml de ácido fórmico e 5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40% (v/v). A mistura foi mantida sob agitação a 750 rpm e temperatura de 50 °C. O monitoramento da concentração de enxofre foi feita por cromatografia a gás com detector de ionização em chama (GC-FID). Os estudos mostraram que a velocidade da reação para a oxidação dos diferentes compostos, aumenta com o aumento da densidade eletrônica no átomo de enxofre, na seguinte ordem: butanotiol > tiofenol > difenilsulfeto > BT > DBT. Esta tendência foi a mesma para os solventes, evidenciando que os mesmos não influenciaram no mecanismo, mas somente na velocidade da reação. Os autores observaram que após 1 h de reação, a remoção de enxofre foi de 99% para butanotiol, tiofenol e difenilsulfeto, em todos os solventes avaliados. Para dibenzotiofeno e benzotiofeno a remoção foi de 70 e 35%, respectivamente, para os solventes *iso*-octano, metilciclohexano e decahidronaftaleno. Quando xileno e tolueno foram utilizados a remoção foi superior, alcançando 99% para o dibenzotiofeno e 81% para benzotiofeno.

Ramírez-Verduzco *et al.*<sup>78</sup> estudaram a dessulfurização de amostras de óleo diesel utilizando oxidação seletiva seguida da extração dos compostos organosulfurados. Para a extração das sulfonas foi avaliado o uso de acetonitrila e

<sup>124</sup> Zhao *et al.*; *Petrol. Sci. Technol.* 26 (2008) 1099-1107.

<sup>55</sup> Liu *et al.*; *Fuel* 87 (2008) 422-428.

<sup>23</sup> De Filippis, P.; Scarsella, M.; *Energy Fuel* 17 (2003) 1452-1455.

<sup>78</sup> Ramírez-Verduzco *et al.*; *Petrol. Sci. Technol.* 22 (2004) 129-139.

metanol. Para a mistura de 50 ml de óleo diesel, 30 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 6 ml de ácido acético (600 rpm, 6 h, 50 °C), seguida de extração por 3 horas, a remoção foi de 62 e 61% para metanol e acetonitrila, respectivamente. Ensaios comparativos foram feitos para avaliar a utilização de ácido fórmico. Devido a sua instabilidade e mesmo com razoável remoção de enxofre (cerca de 75%) utilizando ácido fórmico, os autores optaram pelo uso de ácido acético.

No estudo descrito por Al-Shahrani *et al.*<sup>3</sup> foi avaliado o processo de dessulfurização oxidativa em uma solução modelo de *n*-octano com adição de dibenzotiofeno ou 4,6-dimetildibenzotiofeno, contendo 500 mg kg<sup>-1</sup> de enxofre. Além disso, foi utilizada uma amostra comercial de óleo diesel previamente hidrotratado contendo 1100 mg kg<sup>-1</sup> de enxofre. Para os experimentos foi utilizado ácido acético e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de tungstato de sódio como catalisador. A mistura reacional foi preparada pela combinação de 0,2 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) e 5 ml de ácido, juntamente com 50 ml de amostra a ser tratada. A mistura foi agitada e aquecida (30, 50, 70 e 90 °C) durante 30 min. Para temperaturas superiores a 70 °C foi observada a formação de uma camada inferior com aspecto leitoso. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia a gás. O óleo diesel tratado foi extraído com metanol (proporção de 1:1) e, após a separação das fases, foi feita a determinação de enxofre na fase remanescente. A conversão do dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno às respectivas sulfonas foi de 100% para a solução modelo, em temperaturas superiores a 70 °C, com tempo de reação inferior a 1 h. No óleo diesel comercial a remoção foi de 91% sem extração e 97% após a extração com metanol.

Neste contexto, Huang *et al.*<sup>43</sup> avaliaram um processo para a dessulfurização oxidativa, através da otimização da composição de catalisadores, envolvendo sais quaternários de amônio e ácido fosfotúngstico (PWA). Além disso, foi investigado o efeito da composição desses catalisadores, aliados a diferentes sais quaternários de amônio como brometo de octadecil-trimetil amônio (STAB), brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), brometo de 1-tetradeciltrimetil amônio (TTAB) e brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB). Para a oxidação, dibenzotiofeno foi dissolvido em 50 ml de alcano (*n*-octano, *n*-heptano ou *n*-hexano), correspondendo a uma solução de 500 mg l<sup>-1</sup> de enxofre. A seguir, 0,06 g de PWA e o sal quaternário de amônio (razão molar entre 1 e 3 vezes em relação a quantidade de ácido fosfotúngstico)

<sup>3</sup> Al-Shahrani *et al.*; *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311-316.

<sup>43</sup> Huang *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1447-1451.

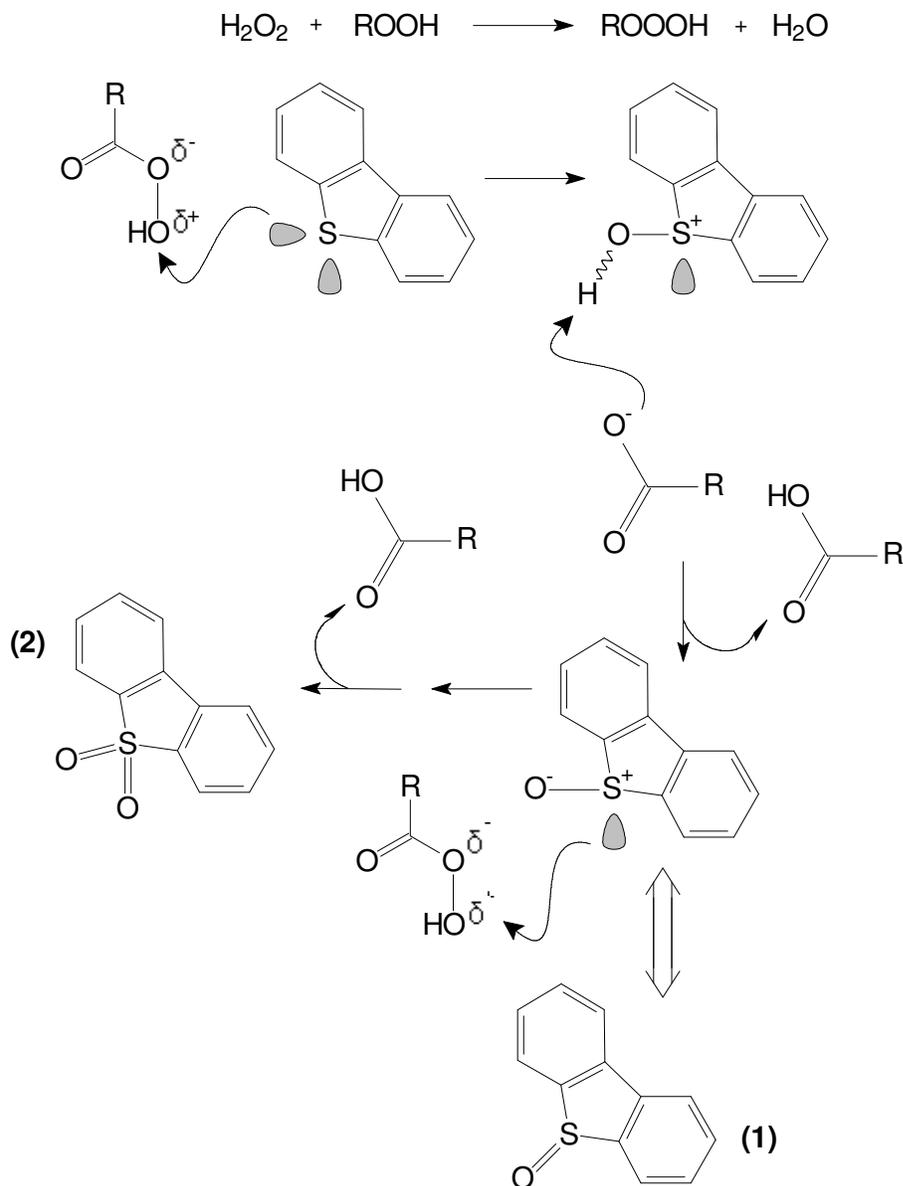
foram misturados sob agitação vigorosa. A mistura foi aquecida a 50 °C e 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) foi gotejado sobre a reação. A cada intervalo de tempo, alíquotas foram coletadas e analisadas por CG. Os resultados mostraram que a velocidade da reação varia com a mudança na cadeia carbônica do sal quaternário de amônio. Independente da razão molar surfactante:PWA, DTAB mostrou ser o menos eficiente para a reação de oxidação, correspondente a 13% de conversão, após 20 min. Além disso, compostos com cadeia carbônica pequena, como DTAB e TTAB apresentaram menor eficiência na reação. A variação do alcano utilizado para a reação mostrou que a velocidade da reação de oxidação aumenta quando o número de átomos de carbono no alcano diminui. Em termos gerais, STAB apresenta maior eficiência para remoção de enxofre e a completa conversão de DBT foi alcançada em 20 min sendo que, no caso desse sal de amônio, a razão molar surfactante:ácido fosfotúngstico mais eficiente foi de 1:1.

Adicionalmente, a oxidação catalítica de dibenzotiofeno usando peróxido de ciclohexanona foi proposta por Zhou *et al.*<sup>126</sup> A oxidação de dibenzotiofeno em decahidronaftaleno (CYHPO) foi conduzida utilizando peróxido de ciclohexanona, com óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) suportado em uma resina poliacrílica trocadora catiônica. A influência da temperatura e do tempo de reação, razão molar CYHPO:DBT e reutilização do catalisador foram investigadas. A reação foi feita em frasco de vidro equipado com coluna de refluxo e termômetro, no qual o catalisador foi misturado a CYHPO em solução de tetrahidronaftaleno contendo 0,5% de DBT. A mistura foi agitada e submetida a temperaturas entre 40 e 120 °C. Os resultados mostraram que com o aumento da temperatura de 40 para 100 °C houve melhora na eficiência da reação. Na presença de MoO<sub>3</sub> (1% de MoO<sub>3</sub> na mistura), a conversão de DBT à sulfona foi de 100% (100 °C e 40 min de reação). Cabe salientar que, após dez reações consecutivas com reutilização do catalisador MoO<sub>3</sub>, em temperaturas de 80 e 100 °C, não foi observada diferença na eficiência da reação. A oxidação foi estendida usando outros alquil-peróxidos solúveis em óleo, como terbutilhidroperóxido (TBHP) e tetraminhidroperóxido (TAHP), em comparação com a atividade oxidativa de CYHPO. Os resultados mostraram que a atividade de alqui-peróxidos diminui na ordem CYHPO > TAHP > TBHP.

Um dos mecanismos de reação propostos para o processo ODS para a molécula de dibenzotiofeno está mostrado na Figura 4.

---

<sup>126</sup> Zhou *et al.*; *Energy Fuel* 21 (2007) 7-10.



**Figura 4.** Mecanismo para dessulfurização oxidativa da molécula de dibenzotiofeno (adaptado de De Souza<sup>24</sup>).

A reação de oxidação de compostos como dibenzotiofeno, na presença de peróxido de hidrogênio e um ácido orgânico, pode levar à formação de dibenzotiofeno sulfóxido (1) e/ou dibenzotiofeno sulfona (2),<sup>24</sup> conforme mostrado na Figura 4.

<sup>24</sup> De Souza, W. F.; *US 7,175,755 B2* (13/02/2007).

## 2.4. ULTRASSOM APLICADO A PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

### 2.4.1. Ultrassom - aspectos gerais

A acústica pode ser definida como a geração, transmissão e recepção de energia na forma de ondas vibracionais, em diferentes meios. Conceitualmente, ondas sonoras são vibrações mecânicas em um sólido, líquido ou gás. Diferentemente das ondas eletromagnéticas (radiação infravermelho, raios-X, luz visível e ultravioleta), as ondas sonoras exigem um meio material para se propagar, envolvendo ciclos de compressão e expansão.<sup>58</sup>

O termo sonoquímica, aplicada a líquidos, é usado para descrever processos em que a energia acústica é empregada em reações químicas. Neste sentido, a sonoquímica está normalmente associada ao uso do ultrassom (som além da frequência audível humana), em duas faixas de frequência com diferentes aplicações. A alta frequência, associada à baixa energia na faixa de 5 a 10 MHz, permite a aplicação do ultrassom na área clínica para diagnósticos. Por sua vez, na faixa que se estende de 20 kHz a 2 MHz (portanto com menores frequências e energia de alta potência) observa-se um processo de cavitação no meio pelo qual a onda sonora passa. Esta característica tem sido usada para promover reações químicas.<sup>62(a)</sup>

Entre as características dos geradores de ultrassom, a intensidade (medida em  $W\ cm^{-2}$ ) é a mais importante. Dentre os equipamentos comercialmente disponíveis, os mais utilizados são o banho e a sonda sendo que, em geral, os banhos empregam intensidades de 1 a 5  $W\ cm^{-2}$ , enquanto que as sondas proporcionam intensidades muito superiores, geralmente na faixa de 50 a 750  $W\ cm^{-2}$ .<sup>48</sup>

A aplicação de banhos não é considerada eficiente para fins reacionais, pois além da menor intensidade, não há homogeneidade na distribuição de energia que é transmitida de forma indireta ao frasco de reação. A transferência de energia depende das dimensões do banho, do volume de água, da posição do transdutor, do tipo de material do frasco reacional (incluindo a espessura das paredes) e do número e posição dos frascos. Contudo, algumas das dificuldades relacionadas ao

<sup>58</sup> Luque de Castro, M. D.; Priego-Capote, F.; *Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 644-653.

<sup>62(a)</sup> Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002; 1-24.

<sup>48</sup> Korn *et al.*; *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 305-321.

uso de banhos de ultrassom podem ser minimizadas pelo uso de sondas. Nesse caso, o transdutor é acoplado à sonda metálica diretamente imersa na mistura reacional, reduzindo as perdas na transferência de energia.<sup>48</sup>

O dispositivo essencial na geração de onda ultrassônica é o transdutor, que é um dispositivo capaz de converter a energia elétrica em ondas mecânicas. No caso de sondas de ultrassom, normalmente constituídas de titânio e ligas de titânio, o transdutor é um cristal ou cerâmica piezoelétrica. Na maioria dos casos, as sondas operam a frequências de 20 kHz, podendo variar a intensidade conforme a aplicação.<sup>62(a),63(b)</sup>

A interação da radiação com a matéria pode provocar transformações químicas e físicas e o som, por sua vez, proporciona faixas de energia não disponíveis a partir de outras fontes, através de processos de cavitação.<sup>98</sup> Os efeitos químicos causados pelo ultrassom surgem do processo de cavitação acústica, o qual envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido. O colapso das bolhas produz aquecimento local intenso e alta pressão, em um fenômeno de rápida duração, em pontos localizados. Os chamados pontos quentes têm temperaturas de aproximadamente 5000 °C no interior da cavidade e 2100 °C na superfície do líquido, pressão da ordem de 1000 atm e taxas de aquecimento e resfriamento maiores que  $10^9 \text{ K s}^{-1}$ , que duram poucos  $\mu\text{s}$ .<sup>97</sup>

De maneira geral, as ondas sonoras consistem de ciclos de compressão e expansão. Os ciclos de compressão exercem pressão positiva no líquido, empurrando as moléculas entre si, enquanto os ciclos de expansão exercem uma pressão negativa afastando as moléculas umas das outras. Durante o ciclo de expansão a onda sonora tem energia suficiente para gerar cavidades. Uma vez que um líquido é organizado por forças atrativas que determinam a força de tensão do mesmo é necessário que, para a formação das cavidades, esta força seja superada pela pressão negativa associada ao ciclo de expansão. A pressão necessária para a formação de cavidades depende do tipo e da pureza do líquido, além da presença de gases dissolvidos. Contudo, esta força de tensão pode ser reduzida pela presença de gases retidos em fendas de partículas sólidas eventualmente presentes

---

<sup>48</sup> Korn *et al.*; *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 305-321.

<sup>62(a)</sup> Mason, T. J.; Lorimer; J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002; 1-24.

<sup>63(b)</sup> Mason, T. J.; *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 1990; 47-59.

<sup>98</sup> Suslick, K. S.; *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.

<sup>97</sup> Suslick, K. S.; *Science* 247 (1990) 1439-1445.

no meio.<sup>98</sup> Próximo à superfície do sólido, o colapso da cavidade não é esférico e dirige jatos de líquido a alta velocidade em direção à superfície exposta, produzindo pontos altamente aquecidos. Assim, na irradiação ultrassônica de líquidos contendo materiais particulados, a cavitação e as ondas de choque criadas, são responsáveis por acelerar partículas sólidas à alta velocidade, de maneira que as colisões entre as partículas resultantes sejam capazes de induzir mudanças na morfologia da superfície, composição e reatividade. Durante a irradiação, a cavidade absorve energia continuamente enquanto os ciclos de compressão e expansão da onda sonora se alternam. Isso causa o crescimento e contração da cavidade, estabelecendo um balanço dinâmico entre o vapor dentro da bolha de cavitação e o líquido na superfície externa da mesma. Em alguns casos, a onda ultrassônica poderá sustentar a bolha que oscila em tamanho e, em outros, o tamanho da bolha aumenta progressivamente.<sup>97</sup>

O crescimento da bolha de cavitação poderá alcançar um tamanho crítico onde irá absorver energia do ultrassom de maneira mais eficiente e este tamanho crítico depende da frequência. Por exemplo, a 20 kHz, o tamanho crítico da bolha é de, aproximadamente, 170  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Nesse ponto, a bolha cresce rapidamente até que o líquido rompe e a bolha implode, estabelecendo um ambiente altamente favorável para reações químicas. Os gases e vapores que estavam comprimidos dentro da cavidade geram um aquecimento intenso que aumenta a temperatura do líquido próximo à cavidade. Embora a temperatura dessa região seja extraordinariamente alta, sua dimensão, por sua vez é tão pequena que o aquecimento se dissipa rapidamente.<sup>98</sup>

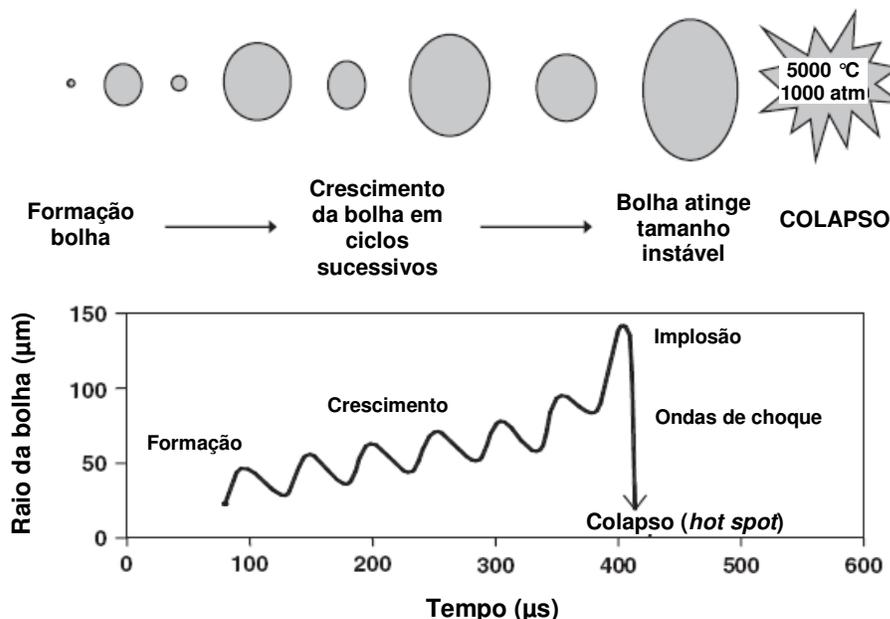
Resumidamente, a origem da cavitação deve-se ao fato de que durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido provocam a expansão da bolha de cavitação e durante a etapa de compressão, os mesmos não retornam completamente ao líquido. Dessa forma ocorre um efetivo aumento da bolha, que cresce progressivamente, atinge um tamanho crítico e implode, liberando grande quantidade de calor e pressão, em curto período de tempo e em um ponto localizado do líquido. As etapas descritas acima, estão representadas na Figura 5, que

---

<sup>98</sup> Suslick, K. S.; *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.

<sup>97</sup> Suslick, K. S.; *Science* 247 (1990) 1439-1445.

relaciona o aumento do tamanho da cavidade com o tempo de duração do processo.<sup>62(b),98</sup>



**Figura 5.** Representação da formação, crescimento e colapso das bolhas de cavitação em um líquido (adaptado de Suslick<sup>98</sup>).

Dentre os efeitos que podem afetar a formação das bolhas e, conseqüentemente, o fenômeno de cavitação, destacam-se:<sup>62(a),63(a)</sup>

- ✓ *frequência*: o aumento da frequência de irradiação pode fazer com que: (1) seja necessário aumentar a amplitude para manter a mesma eficiência de cavitação; (2) em elevadas frequências (MHz) os ciclos de compressão e expansão são extremamente curtos, de maneira que o ciclo de expansão não ocorre completamente, dificultando a formação da bolha.
- ✓ *intensidade*: o aumento da intensidade, geralmente, ocasiona aumento no efeito sonoquímico, porém, a energia do ultrassom no sistema não aumenta indefinidamente por três razões: (1) as mudanças nas dimensões do transdutor podem ocasionar fraturas; (2) em amplitudes elevadas a fonte de ultrassom pode

<sup>62(b)</sup> Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002; 25-74.

<sup>98</sup> Suslick, K. S.; *The chemical effects of ultrasound*, *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.

<sup>62(a)</sup> Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002; 1-24.

<sup>63(a)</sup> Mason, T. J.; *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 1990; 9-26.

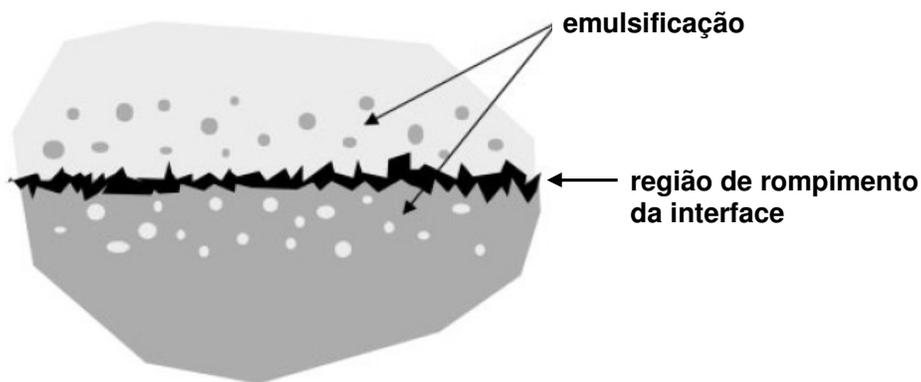
não manter contato com o líquido durante todo o ciclo, ocasionado diminuição da eficiência de transferência de potência da fonte para o meio; (3) devido a grande quantidade de bolhas, estas podem coalescer, formando bolhas maiores e mais estáveis, o que pode dificultar a passagem do som, além de remover as bolhas menores que são as responsáveis pelo efeito sonoquímico.

- ✓ *viscosidade e tensão superficial*: a formação de cavidades requer pressão negativa na região de expansão para superar as forças coesivas que atuam no líquido. Em consequência, o fenômeno de cavitação torna-se mais difícil em líquidos mais viscosos. A adição de um agente surfactante, por exemplo, facilita a cavitação.
- ✓ *pressão de vapor*: a cavitação ocorre com maior facilidade para um solvente com maior pressão de vapor (mais volátil). No entanto, para solventes mais voláteis, maior quantidade de vapor entra na bolha de cavitação durante sua formação, tornando o colapso menos intenso.
- ✓ *temperatura*: o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor do meio. Este efeito facilita a cavitação, porém, o colapso é menos intenso. Além disso, em temperaturas muito elevadas (próxima ao ponto de ebulição do solvente), um grande número de bolhas de cavitação é gerado. Este fato dificulta a transmissão do som no meio, suprimindo o efeito sonoquímico.
- ✓ *pressão externa*: o aumento da pressão externa dificulta a cavitação, necessitando maior energia. Em outras palavras, a pressão causada pelo meio líquido na bolha de cavitação é maior, dificultando o ciclo de expansão. Por outro lado, o colapso ocorre com maior intensidade, aumentando o efeito sonoquímico.
- ✓ *gás dissolvido*: o aumento da quantidade de gás dissolvido facilita a ocorrência da cavitação, apesar de reduzir a intensidade das ondas de choque liberadas pelo colapso da bolha. Quando um gás muito solúvel está presente no líquido, a redução de intensidade ocorre devido à facilidade de redissolução do gás no próprio líquido durante o ciclo de compressão.

A sonoquímica aplicada a líquidos depende, principalmente, dos efeitos físicos causados pela implosão das bolhas de cavitação. Por exemplo, a irradiação

de água pura com ultrassom promove a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , tendo sido observados radicais intermediários de alta energia, como  $\text{H}\cdot$  e  $\text{OH}\cdot$ . Se outros compostos forem adicionados à água, reações secundárias podem ocorrer. Também, compostos orgânicos são altamente degradados e compostos inorgânicos podem ser oxidados ou reduzidos. No caso dos alcanos, componentes do petróleo, a irradiação pode provocar o craqueamento para a obtenção de fragmentos menores, que podem representar frações da gasolina.<sup>98</sup>

No caso de líquidos imiscíveis, como o óleo e a água, a sonoquímica se aplica devido à capacidade do ultrassom em emulsificar líquidos, fazendo com que gotículas microscópicas de um fiquem suspensas no outro. Quando a cavitação ocorre próxima à interface entre os dois líquidos, a bolha sofre grande deformação. Assim, jatos de líquido oriundos da implosão da bolha são projetados, à altíssima velocidade, para a outra fase. Este efeito faz com que pequenas gotículas de um líquido fiquem suspensas no outro líquido, formando uma emulsão (Figura 6). 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.<sup>62(c),98</sup>



**Figura 6.** Efeito do ultrassom em uma mistura entre líquidos heterogêneos (adaptado de Mason e Lorimer<sup>62(c)</sup>).

Para o caso de sólidos em líquidos, os efeitos causados pelo ultrassom dependem de mudanças na dinâmica da implosão das cavidades. Quando a

<sup>98</sup> Suslick, K. S.; *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.

<sup>62(c)</sup> Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002; 75-130.

cavitação ocorre em um líquido próximo à superfície de um sólido, a implosão da cavidade difere daquela simétrica e esférica, observada em um sistema exclusivamente líquido. 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 diretamente da superfície, que se move a velocidade de, aproximadamente,  $400 \text{ km h}^{-1}$ . O jato, bem como as ondas de choque geradas pela implosão da cavidade, pode remover recobrimentos não reativos ou pulverizar a superfície do sólido em pequenos fragmentos, além de forçar os choques entre as partículas à alta velocidade. As reações, portanto, são facilitadas pelas altas temperaturas e pressões, associadas com a implosão das cavidades próximo das superfícies, o que também contribui para os processos catalíticos. A Figura 7 mostra (a) uma cavidade formada próximo a uma superfície sólida com um diâmetro em torno de  $150 \mu\text{m}$  e (b) uma ilustração dos estágios da implosão da cavidade, formando o jato.<sup>98</sup>



**Figura 7.** Micrografia da (a) implosão de uma bolha de cavitação próxima a uma superfície sólida e (b) evolução da cavidade formando o jato (adaptado de Suslick<sup>98</sup>).

#### **2.4.2. Uso do ultrassom para oxidação/remoção de organosulfurados de combustíveis**

A necessidade de processos mais eficientes do que os convencionais para a remoção de enxofre, que combinam a dessulfurização oxidativa juntamente com a capacidade do ultrassom em promover reações químicas, fez com que algumas propostas nesse contexto tenham sido sugeridas, principalmente na última década. Usualmente, processos de dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom utilizam um meio reacional que contém o óleo, a fase aquosa, um catalisador, um agente oxidante e, se necessário, um surfactante.<sup>9,26,66</sup>

<sup>98</sup> Suslick, K. S.; The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.

<sup>9</sup> Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

Dessa forma, o ultrassom tem sido utilizado para reações de dessulfurização oxidativa, empregando alguns reagentes que auxiliam o processo de oxidação como  $H_2O_2$ , ácido fosfotúngstico combinado com agente de transferência de fase, normalmente, brometo e/ou fluoreto de tetraoctilamônio (TOAB e TOAF, respectivamente),<sup>66,113,125</sup> sistemas bifásicos diesel/acetonitrila juntamente com  $H_2O_2$  e carbonato de sódio,<sup>26</sup> e reagente Fenton.<sup>22</sup>

Complementando os estudos da dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom proposta por Yen *et al.*,<sup>66</sup> que utiliza brometo de tetraoctilamônio e ácido fosfotúngstico, em 2007 Wan e Yen<sup>113</sup> propuseram o emprego do fluoreto de tetraoctilamônio no mesmo processo referido previamente em 2003.<sup>66</sup> Para Wan e Yen,<sup>113</sup> diferentemente para o brometo de tetraoctilamônio, onde ocorreu a formação 3-bromo-benzotiofeno sulfona e 2-bromo-benzotiofeno sulfona, nenhum subproduto foi encontrado quando foi utilizado o sal de amônio contendo fluoreto. Para os experimentos, um determinado volume de óleo diesel contendo 0,1 g do surfactante foi misturado a igual volume de  $H_2O_2$ , contendo 0,2 g de ácido fosfotúngstico. A mistura foi submetida ao ultrassom (20 kHz) por 10 min, a 70 °C. Após o resfriamento e a separação das fases, o óleo diesel tratado foi extraído com acetonitrila (proporção de 1:1 entre acetonitrila e óleo diesel). O óleo diesel original, o óleo diesel tratado e a acetonitrila foram analisados por GC-PFPD e por GC-MS. Utilizando fluoreto de tetraoctilamônio, a remoção de enxofre em óleo diesel contendo diferentes concentrações iniciais de enxofre foi de 87 a 98%, após 10 min de aplicação do ultrassom. A seletividade do processo sob essas condições também foi avaliada através da técnica de monitoramento do íon selecionado para a técnica de GC-MS. Neste caso, não foram observadas mudanças na distribuição de *n*-parafinas, *n*-alquil-cliclohexanos e *n*-alquil-benzenos. Os autores salientam que a utilização desta técnica foi importante para avaliar as mudanças nos compostos orgânicos de enxofre, além de permitir o monitoramento de possíveis alterações dos principais hidrocarbonetos presentes no óleo diesel, devido a aplicação do ultrassom. Os resultados do estudo completo para diferentes surfactantes na oxidação de um composto modelo contendo enxofre, mostraram que a oxidação aumenta com o aumento da cadeia carbônica do cátion do surfactante. Este mesmo

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

<sup>113</sup> Wan, M.; Yen, T. F.; *Appl. Catal. A Gen.* 319 (2007) 237-245.

<sup>125</sup> Zhao *et al.*; *Energy Fuel* 21 (2007) 2543-2547.

<sup>26</sup> Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.

<sup>22</sup> Dai *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 927-932.

comportamento foi observado por Huang *et al.*,<sup>43</sup> o qual não utilizava ultrassom. Para um mesmo comprimento de cadeia carbônica do cátion, a porcentagem de oxidação de benzotiofeno a sua sulfona aumentou com o decréscimo do tamanho do ânion do surfactante ( $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ ). A possibilidade de reutilização do catalisador também foi avaliada e, segundo os autores, 99% de tungstênio permanecia na fase aquosa depois do processo. Utilizando essa mesma fase aquosa, o processo foi aplicado para uma nova alíquota de óleo diesel e 98% de remoção de enxofre foi alcançada. Ainda, uma avaliação da concentração do peróxido na reação entre 0 e 30% mostrou que a 3% já se tem eficiência de 98% na remoção do enxofre.

Zhao *et al.*<sup>125</sup> avaliaram o emprego de sais quaternários de amônio como agentes de transferência de fase no processo de oxidação de tiofeno em uma solução modelo de *n*-heptano, através da aplicação de energia ultrassônica. A mistura reacional foi preparada pela dissolução de 28  $\mu$ l de tiofeno em 24 ml de *n*-heptano, com temperatura constante (50 °C). Ao reator foram, ainda, adicionados entre 1,9 e 16,2 mmol l<sup>-1</sup> de surfactante, 12 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, v/v) e 12 ml de ácido fórmico. O sistema foi submetido ao tratamento por ultrassom, durante 90 min. Após o término do processo, os produtos da oxidação foram identificados por GC-MS. Após o processo reacional, o tiofeno foi identificado nas formas de sulfóxido e sulfona. Com o uso de 11,6 mmol l<sup>-1</sup> do surfactante, cerca de 95% do tiofeno foi oxidado.

O processo sugerido por Grobas *et al.*,<sup>33</sup> por sua vez, propôs a hidrodessulfurização de benzotiofeno assistida por ultrassom, utilizando ácido fórmico como precursor de hidrogênio e um catalisador a base de Pd e carbono. As reações foram conduzidas em um banho de ultrassom (frequência de 50 kHz) e com uma sonda (frequência de 20 kHz e intensidade de 80 W cm<sup>-2</sup>). Compostos modelo de ciclohexeno, bifenil, quinolina e benzotiofeno dissolvidos em etanol 2% (v/v) foram adicionados ao catalisador (0,25 g) e ao ácido fórmico (10%, v/v). A mistura foi purgada com nitrogênio e imediatamente submetida ao ultrassom. No caso do banho, as reações foram feitas em um reator de vidro, durante 10, 30 e 45 min, a 21 °C e à pressão atmosférica. Adicionalmente, as reações também foram feitas a 15 e 45 °C, por 30 min. Com o uso da sonda, as reações foram feitas em reator de aço inoxidável, com capacidade para 50 ml, com controle de temperatura. Nos dois

<sup>43</sup> Huang *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1447-1451.

<sup>125</sup> Zhao *et al.*; *Energy Fuel* 21 (2007) 2543-2547.

<sup>33</sup> Grobas, J.; Bolívar, C.; Scott, C. E.; *Energy Fuel* 21 (2007) 19-22.

casos, após as reações, o reator foi aberto e a mistura reacional filtrada e analisada por GC-FID. A eficiência de dessulfurização para o benzotiofeno foi de apenas 9% após 45 min de tratamento com o banho de ultrassom. Para a sonda de ultrassom, com o aumento da temperatura de 15 para 45 °C ocorre um aumento na conversão (16% de remoção de enxofre). Porém, essa temperatura não pode ser muito elevada devido a temperatura de ebulição do solvente. O uso da sonda proporcionou um aumento de três vezes na eficiência da hidrodessulfurização comparado às mesmas condições reacionais utilizadas no banho ultrassônico.

Dai *et al.*<sup>22</sup> propuseram a combinação de ácido acético, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um catalisador de Fenton (FeSO<sub>4</sub>), em combinação com ultrassom. Após 15 min de irradiação com ultrassom, na ausência de ferro, foi obtida remoção de enxofre de apenas 40%, porém, com o uso do catalisador a remoção chegou a 95%. A extração das sulfonas formadas após a reação foi feita com dimetilformamida. Empregando um sistema semelhante, Wan e Yen<sup>112</sup> utilizaram um sonoreator em fluxo para dessulfurização de gásóleo. Um reator com capacidade de 50 ml foi utilizado para a reação de oxidação, que consiste de uma mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido fosfotúngstico e fluoreto de tetraoctilamônio. Após a reação, o gásóleo foi extraído com acetonitrila. A partir de 24 min de reação foi obtida remoção de enxofre superior a 91%.

Recentemente, foi feito um estudo do sistema de oxidação assistido por ultrassom composto por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um ácido orgânico.<sup>53</sup> Para a otimização dos experimentos, os autores avaliaram diversos parâmetros como o volume de oxidante (4 a 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, v/v), o tempo de reação (15 a 120 min), a temperatura (30 a 100 °C) e o solvente de extração. Para as reações, foi utilizada uma amostra de diesel contendo 1452 mg kg<sup>-1</sup> de enxofre. Após 10 min de reação foi obtida remoção de enxofre de 77%. Para tempos de reação mais elevados (60 min), a remoção foi de, aproximadamente, 94%. Estes valores de remoção de enxofre foram obtidos com o uso de uma razão entre volume de oxidante e volume de óleo de 1:1, com tempo de reação de 60 min a 70 °C, seguido da extração com dimetilformamida na proporção de 1:1 entre óleo e solvente.

No sistema proposto por Fan *et al.*,<sup>31</sup> foi desenvolvido um processo baseado na UAOD empregando uma mistura entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido acético, com FeSO<sub>4</sub> como

<sup>22</sup> Dai *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 927-932.

<sup>112</sup> Wan, M. W.; Yen, T. F.; *Energy Fuel* 22 (2008) 1130-1135.

<sup>53</sup> Li *et al.*; *Energ Source Part A* 31 (2009) 191-198.

<sup>31</sup> Fan, Q.; Zhao, D.; Dai, Y.; *Petrol. Sci. Technol.* 27 (2009) 302-314.

catalisador e DMF como solvente de extração, para remoção de compostos organosulfurados de amostras de óleo diesel. Após a otimização das condições para a reação, os autores obtiveram remoção de enxofre da ordem de 97% em apenas 10 min, com temperatura mantida em 70 °C. Para tanto, as reações foram conduzidas utilizando uma sonda operando à frequência de 28 kHz e intensidade de 8 W cm<sup>-2</sup>. Além disso, as melhores razões entre volume de ácido acético:volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e massa de FeSO<sub>4</sub>:massa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram de 1:2 e 1:5, respectivamente. A etapa de extração foi feita utilizando a razão de 1:1 entre DMF e óleo diesel.

### **2.4.3. Patentes relacionadas a processos de dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom**

Nos processos de dessulfurização de petróleo e derivados empregados nas refinarias, o uso de ultrassom vem sendo proposto como uma alternativa eficaz para a remoção de compostos de enxofre. As metodologias propostas visam à minimização das quantidades dos organosulfurados no produto final atendendo, assim, às exigências da legislação sem a utilização de temperatura e pressão elevadas, normalmente, empregadas nos processos de HDS convencionais.

Nesse sentido, Yen *et al.*<sup>119</sup> avaliaram a combinação entre ultrassom e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar compostos de enxofre às respectivas sulfonas, e posterior remoção por extração com solvente polar. Foi utilizada uma sonda de 600 W, sendo que a melhor faixa de frequência para a reação esteve entre 20 e 50 kHz, sendo que os melhores resultados foram obtidos com intensidade entre 50 e 100 W cm<sup>-2</sup>. Foram utilizadas, nos experimentos, as proporções entre combustível e solução aquosa entre 1:1,5 e 1:2,5. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliada variou entre 2 e 4% com tempo de aplicação do ultrassom inferior a 20 min. Além disso, os autores propuseram a utilização de um agente de transferência de fase, por exemplo, haletos de amônio quaternário, com concentração entre 0,3 e 3 g l<sup>-1</sup>. Adicionalmente, foram avaliados sais de ferro, cobre e tungstênio como catalisadores. A temperatura recomendada para reação entre -5 e 20 °C. As sulfonas resultantes da reação foram removidas através extração sólido-líquido (empregando sílica, alumina ou zeólitas) ou extração líquido-líquido (com o uso de dimetilformamida ou acetonitrila). Utilizando tempo de irradiação com ultrassom de 7,5 min e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 2,4%, houve redução de 43% da concentração de enxofre total, após extração com acetonitrila.

<sup>119</sup> Yen, T. F.; Mei, H.; Lu, S. H. M.; *US 6,402,939 B1* (11/06/2002).

Gunnerman<sup>34</sup> propôs um método baseado na UAOD em que combustíveis combinados a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agente surfactante, e uma solução aquosa adequada, reagem passando por uma câmara de ultrassom em fluxo contínuo. Para tal experimento, foi utilizada uma mistura de diesel e água (2:1), com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,01% na fase aquosa. Foi utilizado como agente surfactante um óleo mineral extrapesado com concentração 0,1% em relação à quantidade de diesel. O autor sugere uma maior eficiência no processo quando são utilizadas frequências entre 20 e 50 kHz e intensidades entre 50 e 100 W cm<sup>-2</sup>, com tempos de reação entre 0,5 e 5 minutos. Após o processo de dessulfurização houve a redução de até 99,8% da concentração de enxofre total, além do aumento do °API de 21,4 para 42,8 e aumento do índice de cetano de 30,0 para 64,5.

Em um outro processo proposto por Gunnerman *et al.*,<sup>35</sup> foi utilizada uma sonda de ultrassom com frequência de 20 kHz e potência de 800 W (a 50% da amplitude) em misturas contendo combustível e água (2:1), com concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na fase aquosa em torno de 0,01%. Os melhores resultados foram obtidos para valores de intensidade entre 50 e 1500 W cm<sup>-2</sup> e tempo de reação entre 15 e 60 s. A mistura foi aquecida a 85 °C, sendo observada a formação de uma emulsão após pouco tempo de agitação. A emulsão resultante passou por uma câmara de ultrassom com vazão de 3,8 l min<sup>-1</sup>, permanecendo por aproximadamente 60 s na câmara. Após o experimento, foi observada a redução entre 90 e 99,8% para benzotiofenos e seus derivados mono, di e tri-substituídos. Também foi observada redução entre 95,8 e 98,8% para dibenzotiofenos e seus derivados mono, di e tri-substituídos. A redução de enxofre total do combustível em estudo foi de 97,9%. Porém, utilizando diferentes misturas de combustíveis, permanecendo na proporção de 2:1, e reagindo-as a temperatura de 80 °C durante 60 s, a redução de enxofre total foi entre 60 e 80%.

Em um outro processo, Gunnerman<sup>36</sup> avaliou a dessulfurização de amostras de petróleo e alguns de seus derivados com a utilização de ultrassom e adição de dialquil éteres. Após a aplicação do ultrassom foi observada a separação imediata entre as fases orgânica e aquosa. O sistema proposto baseou-se na reação em fluxo contínuo, onde o combustível, a solução aquosa, e o dialquil éter são conduzidos até a câmara de ultrassom, onde ocorre a dessulfurização. Logo após, a mistura emerge

<sup>34</sup> Gunnerman, R. W.; *US 6,500,219 B1* (31/12/2002).

<sup>35</sup> Gunnerman, R. W.; Moote, P. S.; Cullen, M. T.; *US 2003/0051988 A1* (20/03/2003).

<sup>36</sup> Gunnerman, R. W.; *US 6,827,844 B2* (07/12/2004).

da câmara e a fase aquosa é removida por decantação simples. Foi possível obter uma redução de enxofre para concentrações de até 15 ppm. Uma melhor eficiência de reação foi obtida utilizando razões entre 4:1 e 2:1 entre combustível e solução aquosa. A quantidade de dialquil éter utilizada pode variar entre 0,01 e 0,1%, podendo ser adicionada em qualquer fase. Anteriormente a esta adição, o éter deve ser dissolvido (na proporção de 1:9) em querosene. Adicionalmente, podem ser adicionados catalisadores metálicos na reação, preferencialmente níquel, prata, tungstênio ou combinações entre eles. Na dessulfurização de amostras de óleo diesel, para oxidação do dibenzotiofeno, os tungstatos são preferidos. Para o aumento da eficiência da reação, o combustível e a solução aquosa podem ser aquecidos (preferencialmente entre 50 e 75 °C para combustíveis com °API entre 20 e 30) antes de entrar na câmara de ultrassom. A frequência do ultrassom que demonstrou maior eficiência foi entre 20 e 50 kHz, com intensidade de 50 a 100 W cm<sup>-2</sup>, com variação de tempo de reação entre 8 e 20 s. A recirculação da fase orgânica e posterior troca da fase aquosa podem aumentar a eficiência da oxidação dos compostos de enxofre.

Recentemente, Kosyuk<sup>49</sup> descreveu um processo de oxidação de compostos de enxofre em uma mistura de hidrocarbonetos, utilizando o processo de cavitação hidrodinâmica e adição de um ou mais agentes oxidantes. A extração dos compostos oxidados foi feita com o auxílio de um solvente polar (metanol, acetonitrila, entre outros), desde que a amostra (petróleo ou derivados) não seja solúvel em algum dos solventes. Na mistura de diesel e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (com concentração de 2,5% na fase aquosa) para promover a oxidação dos compostos de enxofre, e posterior extração com acetonitrila, foi obtida uma redução de 53% do teor de enxofre em um período de 10 min.

Com o intuito de aumentar o desempenho e expandir o emprego do combustível após o tratamento, Cullen<sup>21</sup> desenvolveu um processo utilizando ultrassom (na presença ou ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), para minimizar a quantidade de compostos organosulfurados existentes em combustíveis. Utilizando este procedimento foi possível aumentar o °API de 20 para 35. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais adequada para a reação foi entre 1 e 20% e a faixa de temperatura ideal para a exposição da mistura entre óleo diesel e solução aquosa ao ultrassom, foi entre 70 e 100 °C. Já a frequência de operação do ultrassom foi entre 10 e 19 kHz. Apesar do

<sup>49</sup> Kosyuk, O. V.; *US 2006/0081501 A1* (20/04/2006).

<sup>21</sup> Cullen, M.; *US 7,081,196 B2* (25/07/2006).

tempo de aplicação do ultrassom não exercer muita influência na eficiência da reação, o tempo mais adequado foi de 5 s. O autor observou que com a utilização de um maior número de ciclos de aplicação de ultrassom, ocorre um aumento na eficiência, desde que a solução aquosa utilizada na reação seja substituída em cada novo ciclo.

## 2.5. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE

Nas últimas décadas, o interesse pelo uso de técnicas instrumentais para a identificação e quantificação de diferentes compostos em petróleos e derivados tem aumentado consideravelmente. Em especial, métodos espectroscópicos vêm sendo amplamente empregados para a análise, principalmente, de frações do petróleo. Dessa forma, técnicas como a espectroscopia na região do ultravioleta (UV), espectroscopia na região do infravermelho (IR), espectroscopia fluorescência de raios-X (XRF), espectrometria de emissão óptica e a ressonância magnética nuclear (NMR) apresentam grande destaque e, mais recentemente, as técnicas que utilizam plasma indutivamente acoplado (ICP).<sup>47,71,74,92(a)</sup> Ademais, os métodos cromatográficos também são de grande relevância na análise de petróleo e derivados. A técnica de cromatografia a gás, por exemplo, possibilita a separação de misturas muito complexas de hidrocarbonetos, além de possibilitar a identificação e/ou quantificação destes compostos.<sup>92(a)</sup>

Tendo em vista a importância da determinação de enxofre, várias organizações como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), nos Estados Unidos e o *Institute of Petroleum*, no Reino Unido, tem se dedicado a correlacionar e padronizar métodos de inspeção e avaliação de petróleo e seus produtos.<sup>47,71,74</sup>

Além das metodologias oficiais, diversos procedimentos estão disponíveis na literatura, tanto envolvendo a determinação direta, como utilizando procedimentos de preparação da amostra previamente a etapa de decomposição. A escolha de um determinado método depende, sobretudo, da matriz da amostra em questão, da

<sup>47</sup> Kelly *et al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

<sup>71</sup> Nadkarni, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

<sup>74</sup> Ostermann, M.; Berglund, M.; Taylor, P. D. P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

<sup>92(a)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 1-24.

concentração de enxofre na amostra da instrumentação disponível e da precisão desejada.<sup>10,37,47</sup> Na análise de hidrocarbonetos derivados de petróleo, além de carbono e hidrogênio, é possível encontrar elementos em elevadas concentrações (da ordem de %) como nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de elementos em menor concentração (da ordem de mg kg<sup>-1</sup>), como níquel e vanádio.<sup>92(a)</sup> A determinação da concentração de enxofre no petróleo e seus derivados é uma etapa importante do processo produtivo pois, além das regulamentações, a qualidade e, conseqüentemente, o preço do petróleo está diretamente relacionada à quantidade de enxofre presente. Dessa forma, a determinação do enxofre em petróleo e derivados não é somente de interesse da química analítica, mas, sobretudo, de importância industrial e econômica.<sup>10,12,37,47,67</sup>

### 2.5.1. Espectroscopia de fluorescência de raios-X

A técnica de XRF baseia-se na utilização de um feixe de radiação policromática, na faixa de comprimento de onda dos raios-X, que tem a função de excitar elétrons presentes na amostra.<sup>68</sup> Esta técnica tem sido amplamente aplicada pelo fato que a etapa de determinação pode ser feita, praticamente, sem preparo da amostra, eliminando os problemas relacionados ao sistema de introdução, que ocorrem em outras técnicas (p.e., ICP).<sup>25</sup> Adicionalmente, algumas vezes podem ser observados problemas na etapa de calibração do instrumento. De maneira geral, na determinação de enxofre por XRF, o limite de detecção é de, aproximadamente, 20 µg g<sup>-1</sup>.<sup>117</sup>

No que diz respeito a procedimentos já consolidados, a norma ASTM D 2622<sup>5</sup> baseia-se na espectroscopia de fluorescência de raios-X. O método pode ser aplicado para petróleo e derivados, líquidos à temperatura ambiente, ou liquefeitos com aquecimento moderado, tais como diesel, combustível de aviação, querosene, nafta, óleos residuais, lubrificantes, óleo hidráulico e gasolina. No procedimento, a amostra é submetida a um feixe de raios-X e a intensidade do sinal de enxofre é

<sup>10</sup> Barman *et al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.

<sup>37</sup> Heillmann, J.; Boulyga, S. F.; Heumann, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

<sup>47</sup> Kelly *et al.*; *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.

<sup>92(a)</sup> Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, 2001; 1-24.

<sup>12</sup> Bettinelli *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.

<sup>67</sup> Mello *et al.*; *Anal. Lett.* 41 (2008) 1623-1632.

<sup>68</sup> Mester, Z.; Sturgeon, R.; *Sample preparation for trace element analysis*, Wilson & Wilson's, 2003; 176-178.

<sup>25</sup> Denoyer, E. R.; Siegel, L. A.; *Anal. Chim. Acta* 192 (1987) 361-366.

<sup>117</sup> Yao, T. C.; Porsche, F. W.; *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.

<sup>5</sup> ASTM D 2622-98, Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, 1998.

medida a 5,373 Å. A intensidade do sinal de fundo é medida a 5,190 Å e subtraída da intensidade do pico de enxofre. A concentração de enxofre encontrada na amostra, frente a curva de calibração, é expressa em % (m/m).

Em um outro método, ASTM D 4294,<sup>7</sup> é utilizada a fluorescência de raios-X por energia dispersiva. O método pode ser aplicado para hidrocarbonetos como óleo diesel, nafta, querosene, óleos lubrificantes, combustível de aviação e petróleo bruto. Após a inserção da amostra em um feixe emitido por uma fonte de raios-X, a radiação característica da excitação é medida e as contagens acumuladas são comparadas com as contagens de uma solução de referência. Na maioria dos casos, faz-se necessário o uso de duas curvas de calibração (entre 0,015% e 0,1% e entre 0,1 a 5%, m/m).

A determinação por XRF por energia dispersiva foi proposta por Christensen *et al.*<sup>17</sup> para a determinação de enxofre em petróleo e derivados. Neste caso, foi necessária a correção dos efeitos causados pela matriz da amostra. A técnica de XRF também foi utilizada por Christopher *et al.*<sup>18</sup> para a determinação de enxofre em derivados de petróleo com concentrações entre 1 e 10 mg kg<sup>-1</sup>. Amostras de nafta e de óleo hidrotratado foram analisadas onde foram obtidos resultados comparáveis aos obtidos por métodos de referência.

Utilizando a espectroscopia de fluorescência de raios-X, Yao *et al.*<sup>117</sup> determinaram enxofre em gasolina, combustíveis destilados, combustíveis residuais e óleos lubrificantes, em concentrações de enxofre superiores a 0,002%. Os resultados obtidos por XRF foram comparados com o método da norma ASTM D 1266, mostrando boa concordância. No entanto, para amostras de composição mais complexa, como os lubrificantes, foi necessário corrigir os efeitos da matriz através da diluição da amostra e comparação com soluções de matriz semelhante.

## 2.5.2. Espectroscopia de fluorescência no ultravioleta

Uma metodologia que também vem sendo amplamente utilizada é a fluorescência no ultravioleta para a determinação de enxofre em hidrocarbonetos

---

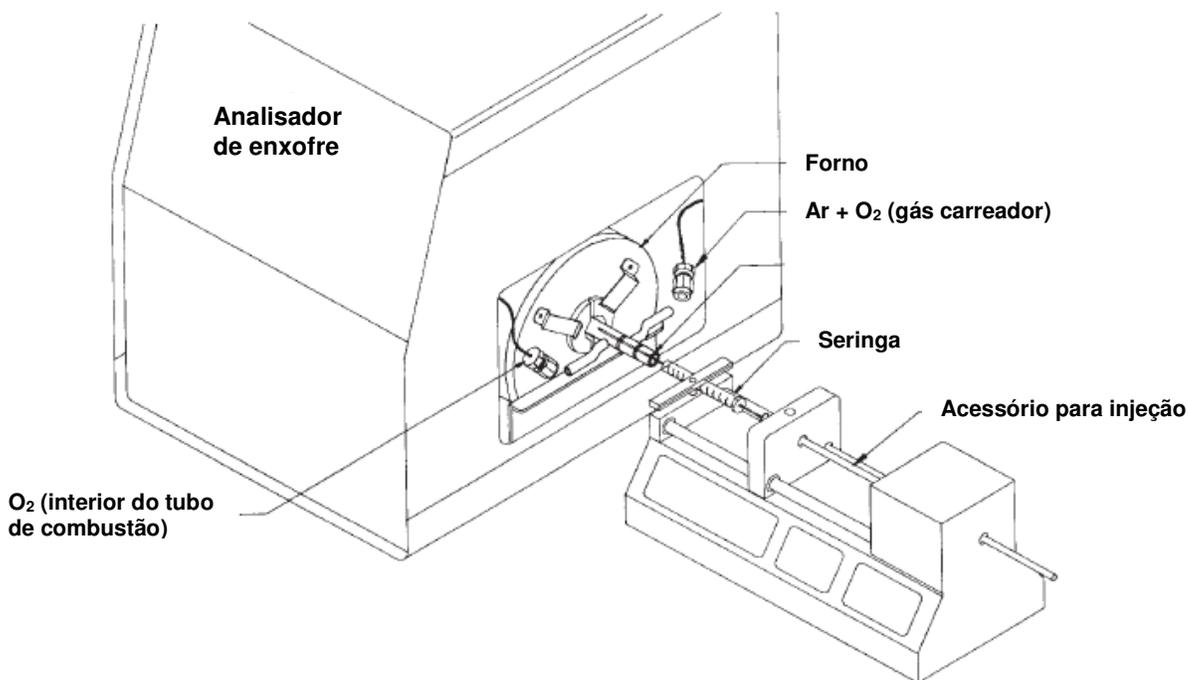
<sup>7</sup> ASTM D 4294-98, Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, 1998.

<sup>17</sup> Christensen, L. H.; Agerbo, A.; *Anal. Chem.* 53 (1981) 1788-1792.

<sup>18</sup> Christopher *et al.*; *Fuel* 80 (2001) 1975-1979.

<sup>117</sup> Yao, T. C.; Porsche, F. W.; *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.

líquidos, segundo a norma ASTM D 5453.<sup>8</sup> O procedimento consiste da injeção da amostra em um tubo de combustão aquecido a 1050 °C, através de uma seringa (Figura 8), ou pela introdução da mesma no interior do tubo, com auxílio de um suporte adequado. A amostra entra em combustão sob fluxo de oxigênio e os gases liberados são expostos à radiação ultravioleta. O SO<sub>2</sub> formado absorve essa energia da fonte de ultravioleta e é convertido a SO<sub>2</sub> excitado. A energia liberada no retorno ao estado estável é detectada por um tubo fotomultiplicador e convertido em sinal analítico que é diretamente relacionado com a concentração. Esta norma aplica-se a hidrocarbonetos líquidos, como nafta, gasolina e óleo diesel, com pontos de ebulição na faixa entre 25 e 400 °C e com viscosidades entre 0,2 e 20 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente, contendo concentrações de enxofre entre 1 e 8000 mg kg<sup>-1</sup>.



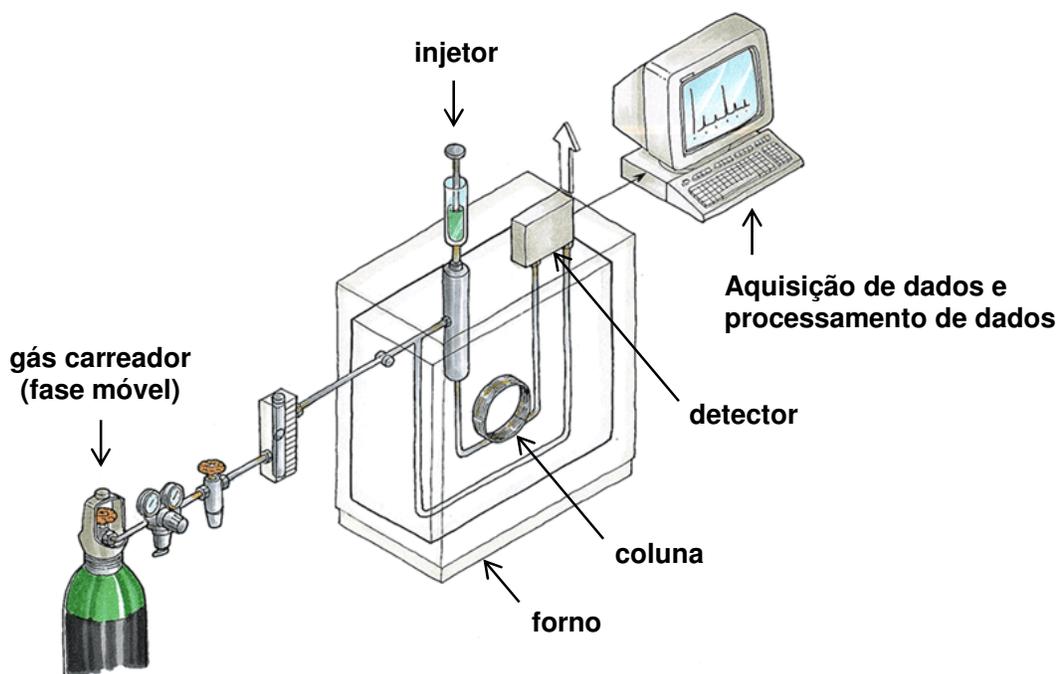
**Figura 8.** Esquema do analisador de enxofre com detecção por fluorescência no ultravioleta (adaptado da norma ASTM D 5453<sup>8</sup>).

### 2.5.3. Cromatografia a gás

A cromatografia a gás é um método físico de separação amplamente utilizado em pesquisas científicas, no controle de poluição ambiental, na medicina e,

<sup>8</sup> 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.

principalmente, em pesquisas relacionadas a petróleo e derivados. O principal papel da cromatografia é separar e quantificar diferentes componentes de uma mistura e, quando combinada a outros métodos físico-químicos, fornece informações em relação à estrutura das substâncias separadas. No entanto, a técnica é limitada para compostos relativamente voláteis (baixo peso molecular). O princípio de separação é baseado na afinidade relativa dos componentes da mistura com a fase estacionária (um sólido ou um líquido), enquanto que a fase móvel (um gás) migra por esse sistema. Na Figura 9 está mostrado, em esquema simplificado, um cromatógrafo a gás. Um dos componentes principais de um sistema cromatográfico é a coluna de separação, em que está contida a fase estacionária. O início da separação dos compostos ocorre no momento em que a amostra é introduzida no sistema cromatográfico através de um injetor. No momento em que os compostos chegam até a coluna, eles são redistribuídos entre fase móvel e a fase estacionária. Devido às diferentes afinidades dos compostos pela fase estacionária, eles emergirão da coluna em tempos diferentes. Assim, na saída da coluna é colocado um detector com a capacidade de detectar a quantidade relativa a cada composto.<sup>73</sup>



**Figura 9.** Componentes principais de um cromatógrafo a gás (adaptado de HiQ<sup>40</sup>).

<sup>73</sup> Novotny, M.; Gas chromatography, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press, 2001; 455-472.

<sup>40</sup> HiQ - Linde Gases Ltda., hiq.aga.com.br.

Desde o início do desenvolvimento da técnica de GC, o tipo de coluna utilizada foi de extrema importância no desempenho da separação, sendo que algumas características são muito relevantes como, tipo de fase estacionária, comprimento e diâmetro da coluna. Dentre as colunas cromatográficas para a análise de frações do petróleo, as colunas capilares estão entre as mais utilizadas. As dimensões deste tipo de coluna são, na maioria dos casos, de 10 a 100 m de comprimentos e de 0,2 a 0,5 mm de diâmetro. Além disso, outro fator importante está relacionado à temperatura aplicada no forno que, geralmente, é de -50 a 430 °C. No entanto, este parâmetro é dependente do tipo de coluna e da volatilidade do analito.<sup>11,73</sup> Assim como para outras técnicas, o detector utilizado para GC deve ter boa sensibilidade, e estabilidade, além de ser de fácil operação. Atualmente, diversos tipos de sistemas de detecção estão disponíveis comercialmente como, por exemplo, os detectores por ionização em chama, captura de elétrons, condutividade térmica, fotométrico de chama (FPD), PFPD, entre outros. Especificamente no caso da determinação de compostos de enxofre em frações do petróleo, o detector PFPD é o mais empregado. Além disso, este tipo de detector também pode ser utilizado na determinação seletiva de fósforo. O princípio de detecção baseia-se na formação de espécies excitadas  $S_2^*$  de enxofre, em uma chama composta por hidrogênio e ar sintético. A emissão característica de cada espécie passa por um filtro capaz de selecionar um comprimento de onda específico (394 nm para enxofre) até chegar ao fotomultiplicador.<sup>73</sup> Devido a grande potencialidade da técnica de GC-PFPD, esta tem sido amplamente utilizada para a determinação de compostos de enxofre em frações de petróleo, incluindo gás natural,<sup>106</sup> gasolina,<sup>27</sup> óleo diesel,<sup>16</sup> e gasóleo,<sup>4</sup> além da identificação de produtos formados após processos de remoção de enxofre.<sup>112,113</sup>

Assim, com o objetivo de elucidar a estrutura de determinado composto, a técnica de GC-MS tem sido extensamente estudada e aplicada, principalmente na separação e identificação de misturas complexas (p.e., mistura de hidrocarbonetos). De maneira geral, os espectrômetros de massa são baseados nos princípios de

<sup>11</sup> Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Membrado, L.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30 (2000) 75-120.

<sup>73</sup> Novotny, M.; Gas chromatography, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press, 2001; 455-472.

<sup>106</sup> Tuan *et al.*; *J. High Resolut. Chromatogr.* 18 (1995) 525-534.

<sup>27</sup> Di Sanzo, F. P.; Bray, W.; Chawla, B.; *J. High Resolut. Chromatogr.* 17 (1994) 255-258.

<sup>16</sup> Chawla, B.; Di Sanzo, F. P.; *J. Chromatogr.* 589 (1992) 271-279.

<sup>4</sup> Andari, M. K.; Behbehani, H.; Qabazard, H.; *Fuel Sci. Technol. Int.* 14 (1996) 897-908.

<sup>112</sup> Wan, M. W.; Yen, T. F.; *Energy Fuel* 22 (2008) 1130-1135.

<sup>113</sup> Wan, M.; Yen, T. F.; *Appl. Catal. A Gen.* 319 (2007) 237-245.

ionização e fragmentação dos compostos, separação física dos fragmentos carregados formados, seguida de sua detecção.<sup>73</sup> Considerando a aplicabilidade da técnica de GC-MS para identificação estrutural dos compostos, alguns pesquisadores a utilizam para investigar, por exemplo, os compostos formados após reações de dessulfurização.<sup>1,66</sup>

#### 2.5.4. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é fundamentada na interpretação de espectros resultantes da interação da radiação com vibrações ou rotações moleculares.<sup>20</sup> A absorção da radiação na região do infravermelho é restrita a espécies moleculares que apresentam pequena diferença de energia entre os diversos estados vibracionais ou rotacionais, já que não possui energia suficiente para promover transições eletrônicas como a radiação ultravioleta ou visível. Portanto, para que uma molécula absorva radiação no infravermelho é necessário que ocorra uma alteração do momento de dipolo elétrico como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, resultando em absorção da energia.<sup>87</sup>

A região do espectro eletromagnético que corresponde a região do infravermelho estende-se de, aproximadamente, 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, para aplicação da técnica, o espectro é subdividido em três regiões: entre 200 e 10  $\text{cm}^{-1}$ , conhecida como infravermelho distante; entre 4000 e 200  $\text{cm}^{-1}$ , infravermelho médio; e entre 12800 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , infravermelho próximo.<sup>87</sup>

Devido à dificuldade na quantificação utilizando a técnica de IR, exceto na aplicação de métodos quimiométricos, todas as características da IR fazem com que esta seja considerada uma das técnicas mais utilizadas para identificação de moléculas (grupos funcionais).

#### 2.5.5. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

O princípio da técnica de ICP OES é baseado no uso de um plasma a alta temperatura capaz de gerar íons positivamente carregados. O instrumento é

<sup>73</sup> Novotny, M.; Gas chromatography, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press, 2001; 455-472.

<sup>1</sup> Ali *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

<sup>66</sup> Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F.; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

<sup>20</sup> Colthup, N. B.; *Infrared spectroscopy*, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press, 2001; 793-816.

<sup>87</sup> Skoog, D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principles of instrumental analysis*, Harcourt Brace & Company, 1998; 380-403.

composto de três partes principais:<sup>72</sup> o sistema de introdução da amostra, o plasma e o espectrômetro de emissão. Na maioria dos casos, a amostra é introduzida na forma líquida, bombeada através do sistema de introdução de amostras, que é composto de uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização. A solução emerge do nebulizador como um aerossol para a câmara de nebulização e, através de um tubo injetor chega à base do plasma. Em razão das diferentes zonas de temperatura do plasma, a amostra é seca, vaporizada, atomizada e ionizada, sendo transformada de um aerossol líquido para partículas sólidas e, então, em um gás ionizado. Quando a amostra finalmente chega à zona analítica do plasma, com temperatura em torno de 6000 a 7000 K, há apenas átomos e íons no estado gasoso. A excitação do elétron mais externo de um átomo no estado fundamental, emitindo radiação em um comprimento de onda específico, é a base da emissão atômica. Porém, há energia suficiente no plasma capaz de remover elétrons do átomo e gerar íons.<sup>45,61,72,103</sup>

O método mais conveniente para introdução de amostras líquidas no fluxo de gás é através de um nebulizador. Para melhorar o desempenho da técnica foi necessário introduzir uma câmara de nebulização junto ao nebulizador, cuja função é remover gotículas maiores, as quais prejudicam a estabilidade (ou levam à extinção) do plasma. Os tipos de nebulizadores mais comuns são os pneumáticos e ultrasônicos. Entre os tipos de nebulizadores pneumáticos, os modelos mais utilizados são o concêntrico e o de fluxo cruzado (*cross flow*), onde a vazão (da solução) de operação é em torno de 1,0 ml min<sup>-1</sup>.<sup>72,103,104</sup> A câmara de nebulização, responsável pela separação das gotículas geradas pelo nebulizador, basicamente, é de dois tipos: câmara de nebulização ciclônica e duplo passo.

A geração de um plasma indutivamente acoplado depende de alguns componentes básicos: uma tocha, uma bobina de indução da radiofrequência (RF) e uma fonte de RF. Na Figura 10 está mostrada uma vista detalhada desses componentes e a interface com o espectrômetro de emissão. A tocha consiste em três tubos concêntricos (tubo externo, intermediário e injetor), geralmente de

<sup>72</sup> Nölte, J.; *ICP emission spectrometry - A practical guide*, Wiley VCH, 2003; 11-63.

<sup>45</sup> Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Blackie, 1992; 10-57.

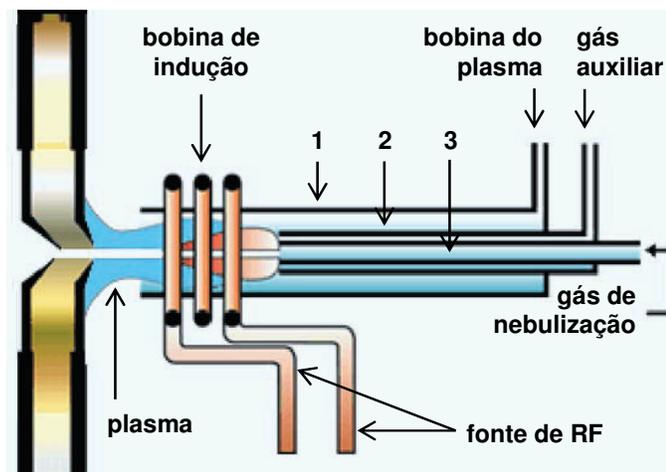
<sup>61</sup> Majidi, V.; Atomic Spectrometry, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press, 2001; 765-786.

<sup>72</sup> Nölte, J.; *ICP emission spectrometry - A practical guide*, Wiley VCH, 2003; 11-63.

<sup>103</sup> Thomas, R.; *Spectroscopy* 16 (2001) 38-43.

<sup>104</sup> Thomas, R.; *Spectroscopy* 16 (2001) 56-61.

quartzo, onde o gás formador do plasma (usualmente argônio) passa entre o tubo exterior e o intermediário com vazão entre 12 e 17 l min<sup>-1</sup>. O segundo gás (gás auxiliar) passa entre o tubo intermediário e o injetor, e é usado para dar forma ao plasma e mantê-lo afastado dos tubos internos da tocha. O terceiro gás (gás de nebulização) é responsável pela formação e introdução do aerossol no plasma. Ambos os gases, auxiliar e de nebulização, operam em vazões em torno de 1 l min<sup>-1</sup>.<sup>72,103,104</sup>



**Figura 10.** Vista detalhada da tocha, plasma e interface. (1) tubo externo; (2) tubo intermediário; (3) tubo injetor (adaptado de Thomas<sup>105</sup>).

Quando uma determinada potência (entre 600 e 1700 W) é aplicada pelo gerador de RF na bobina de indução, a corrente alternada da bobina, com frequência correspondente à do gerador de RF (27 ou 40 MHz), faz com que o plasma seja mantido. Essa oscilação na bobina causa um intenso campo eletromagnético na extremidade da tocha. Com o argônio fluindo pela tocha, uma descarga elétrica de alta voltagem é aplicada no gás, gerando elétrons e íons argônio. Esses elétrons e íons, quando alcançam a região do interior da bobina de RF, oscilam de acordo com o campo eletromagnético, colidindo com outros átomos de argônio. Essas colisões induzem a uma ionização contínua, formando o plasma.<sup>72,103,104</sup>

<sup>72</sup> Nölte, J.; *ICP emission spectrometry - A practical guide*, Wiley VCH, 2003; 11-63.

<sup>103</sup> Thomas, R.; *Spectroscopy* 16 (2001) 38-43.

<sup>104</sup> Thomas, R.; *Spectroscopy* 16 (2001) 56-61.

<sup>105</sup> Thomas, R.; *Spectroscopy* 16 (2001) 26-31.

Embora seja uma técnica sensível para a determinação de metais, a determinação de não-metals por ICP OES era, até pouco tempo, incomum, principalmente, devido às linhas de emissão de maior sensibilidade estarem abaixo de 200 nm. Entretanto, nesta faixa de comprimentos de onda, o oxigênio, vapor d'água e outros gases podem absorver radiação, causando interferências significativas. Dessa forma, foram desenvolvidos equipamentos com o sistema óptico purgado ou evacuado, para permitir a utilização das linhas de emissão abaixo de 200 nm.<sup>50</sup>

No caso da análise direta de petróleo e seus derivados por ICP OES, geralmente é necessária a diluição em solvente orgânico. No entanto, o solvente pode causar instabilidade do plasma, além de diminuir a sensibilidade, especialmente quando solventes voláteis são utilizados. Além disso, os limites de detecção são substancialmente prejudicados em comparação com o uso de soluções aquosas.<sup>11</sup> Muitas interferências observadas com o uso do ICP OES podem ser minimizadas pela escolha de outra linha de emissão ou pela modificação na vista de observação.<sup>60</sup> Para a determinação de não metais, especificamente, Krengel-Rothensee *et al.*<sup>50</sup> utilizaram emulsões de óleos residuais em querosene, para a determinação por ICP OES. Para a preparação das emulsões, 0,1 a 1 g da amostra foram diluídas, inicialmente, em 2 g de óleo padrão (Conostan) e, em seguida, em 5 g de querosene. O limite de detecção obtido foi de 0,07 mg kg<sup>-1</sup>. Também com o uso de emulsões, Murillo *et al.*<sup>70</sup> desenvolveram um procedimento para determinação de enxofre em amostras de petróleo por ICP OES. As emulsões foram obtidas pela mistura entre 0,25 g de amostra e 0,5 g de xileno, com adição de 0,4 g de emulsificante. Após agitação (em banho de ultrassom), foi feita a adição de água até massa final de 20 g. Os resultados foram concordantes para decomposição feita em bomba de combustão e, também, para material de referência certificado (óleo combustível residual).

### 2.5.6. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Apesar do bom desempenho da técnica de ICP-MS para a determinação de um elevado número de elementos, a determinação de enxofre torna-se prejudicada,

<sup>50</sup> Krengel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.

<sup>11</sup> Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Membrado, L.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30 (2000) 75-120.

<sup>60</sup> Maessen, F. J. M. J.; Seeverens, P. J. H.; Kreuning, G.; *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 1171-1180.

<sup>70</sup> Murillo, M.; Chirinos, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 237-240.

principalmente, devido ao elevado número de interferências poliatômicas para todos os isótopos do enxofre. Dentre estas interferências, destacam-se:  $^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{32}\text{S}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$  (para  $^{32}\text{S}$ );  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$ ,  $^{33}\text{S}^+$ ,  $^{32}\text{S}^1\text{H}^+$  (para  $^{33}\text{S}$ );  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ ,  $^{17}\text{O}_2^+$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{34}\text{S}^+$ ,  $^{33}\text{S}^1\text{H}^+$  (para  $^{34}\text{S}$ ).<sup>82,100</sup> No entanto, grande parte destes problemas podem ser resolvidos utilizando a cela dinâmica de reação e/ou colisão ou, ainda, um espectrômetro de alta resolução.<sup>37</sup> Adicionalmente, esta técnica possui bom desempenho quando à ela são acopladas técnicas como ablação com *laser* e/ou em combinação com o método de diluição isotópica. Assim, Boulyga *et al.*<sup>13</sup> utilizaram a técnica de ICP-MS com introdução da amostra assistida por laser e diluição isotópica para a determinação de enxofre em diferentes produtos de petróleo, tais como gasolina e diesel. Os resultados obtidos foram comparados com a introdução direta da amostra, que foi feita após um procedimento de decomposição por via úmida. Os autores também utilizaram materiais de referência certificados para validação do procedimento. Os resultados foram satisfatórios para a análise, além de obtenção de baixo limite de detecção ( $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Cabe destacar que, no caso da análise produtos petroquímicos, como a concentração de enxofre é relativamente elevada, a determinação deste elemento pela técnica de ICP-MS é pouco aplicável, principalmente, devido a maior facilidade do emprego de outras técnicas (p.e., XRF e ICP OES) que possuem, geralmente, menor número de interferências.

<sup>82</sup> Reed *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 881-896.

<sup>100</sup> Tan, S. H.; Horlick, G.; *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 445-460.

<sup>37</sup> Heilmann, J.; Boulyga, S. F.; Heumann, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

<sup>13</sup> Boulyga, S. F.; Heilmann, J.; Heumann, K. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1808-1814.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

---

CONTEÚDO DE DIVULGAÇÃO RESTRITO

## **4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

---

---

**CONTEÚDO DE DIVULGAÇÃO RESTRITO**

## 5. CONCLUSÕES

---

---

CONTEÚDO DE DIVULGAÇÃO RESTRITO

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

1. Ali, M. F.; Al-Malki, A.; El-Ali, B.; Martinie, G.; Siddiqui, M. N.; Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.
2. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Rodriguez, O.; Soto, A.; Gasoline desulfurization using extraction with [C<sub>8</sub>mim][BF<sub>4</sub>] ionic liquid, *AIChE J.* 53 (2007) 3108-3115.
3. Al-Shahrani, F.; Xiao, T.; Llewellyn, S. A.; Barri, S.; Jiang, Z.; Shi, H.; Martinie, G.; Green, M. H.; Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 73 (2007) 311-316.
4. Andari, M. K.; Behbehani, H.; Qabazard, H.; Database for organic sulfur compounds using GC-SCD method. Determination of sulfur containing compounds in straight run gas oils (SRGO), *Fuel Sci. Technol. Int.* 14 (1996) 897-908.
5. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2622-98, Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, 1998.
6. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, 1996.
7. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4294-98, Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, 1998.
8. 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.
9. 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.
10. Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Mehrotra, A. K.; Mansfield, C. T.; Petroleum and coal, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.
11. Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Membrado, L.; Chromatographic techniques for petroleum and related products, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30 (2000) 75-120.

12. Bettinelli, M.; Spezia, S.; Baroni, U.; Bizzarri, G.; Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of sample in a microwave oven, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 555-560.
13. Boulyga, S. F.; Heillmann, J.; Heumann, K. G.; Isotope dilution ICP-MS with laser assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1808-1814.
14. Brunet, S.; Mey, D.; Pérot, G.; Bouchy, C.; Diehl, F.; On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review, *Appl. Catal. A Gen.* 278 (2005) 143-172.
15. Chan, N. Y.; Lin, T. Y.; Yen, T. F.; Superoxides: alternative oxidants for the oxidative desulfurization process, *Energy Fuel* 22 (2008) 3326-3328.
16. Chawla, B.; Di Sanzo, F. P.; Determination of sulfur components in light petroleum streams by high-resolution gas-chromatography with chemiluminescence detection, *J. Chromatogr.* 589 (1992) 271-279.
17. Christensen, L. H.; Agerbo, A.; Determination of sulfur and heavy metals in crude oil and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and fundamental parameter approach, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1788-1792.
18. Christopher, J.; Patel, M. B.; Ahmed, S.; Basu, B.; Determination of sulphur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, *Fuel* 80 (2001) 1975-1979.
19. Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C.; Oxidative desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 397-403.
20. Colthup, N. B.; Infrared spectroscopy, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Academic Press, 2001; 793-816.
21. Cullen, M.; Treatment of crude oil fractions, fossil fuels, and products thereof with sonic energy, *US 7,081,196 B2* (25/07/2006).
22. 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.
23. De Filippis, P.; Scarsella, M.; Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrices, *Energy Fuel* 17 (2003) 1452-1455.
24. De Souza, W. F.; Process for the extractive oxidation of contaminants from raw hydrocarbon streams, *US 7,175,755 B2* (13/02/2007).

25. Denoyer, E. R.; Siegel, L. A.; Determination of sulfur, nickel and vanadium in fuel and residual oils by X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 192 (1987) 361-366.
26. Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system, *Energy Fuel* 19 (2005) 28-34.
27. Di Sanzo, F. P.; Bray, W.; Chawla, B.; Determination of the sulfur components of gasoline streams by capillary column gas-chromatography with sulfur chemiluminescence detection, *J. High Resolut. Chromatogr.* 17 (1994) 255-258.
28. Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal of the European Union, L 76 (2003) 10-19.
29. Duan, A.; Wan, G.; Zhao, Z.; Xu, C.; Zheng, Y.; Zhang, Y.; Dou, T.; Bao, X.; Chung, K.; Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization, *Catal. Today* 119 (2007) 13-18.
30. Esser, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids, *Green Chem.* 6 (2004) 316-322.
31. Fan, Q.; Zhao, D.; Dai, Y.; The research of ultra-deep desulfurization in diesel via ultrasonic irradiation under the catalytic system of  $H_2O_2$ - $CH_3COOH$ - $FeSO_4$ , *Petrol. Sci. Technol.* 27 (2009) 302-314.
32. Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum refining - technology and economics*, 4<sup>th</sup> ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2001; (a) 5-36, (b) 37-65, (c) 66-92, (d) 93-135, (e) 175-187, (f) 189-214, (g) 215-242.
33. Grobas, J.; Bolívar, C.; Scott, C. E.; Hydrodesulfurization of benzothiophene and hydrogenation of cyclohexene, biphenyl, and quinoline, assisted by ultrasound, using formic acid as hydrogen precursor, *Energy Fuel* 21 (2007) 19-22.
34. Gunnerman, R. W.; Continuous process for oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound and products thereof, *US 6,500,219 B1* (31/12/2002).
35. Gunnerman, R. W.; Moote, P. S.; Cullen, M. T.; Treatment of crude oil fractions, fossil fuels, and products thereof with ultrasound, *US 2003/0051988 A1* (20/03/2003).
36. Gunnerman, R. W.; Ultrasound assisted desulfurization of fossil fuels in the presence of dialkyl ethers, *US 6,827,844 B2* (07/12/2004).
37. Heillmann, J.; Boulyga, S. F.; Heumann, K. G.; Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave assisted digestion, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

38. Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, F. H.; Qi, G.; Yang, R. T.; Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 56 (2005) 111-126.
39. Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.; Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via  $\pi$ -complexation with Cu(I)-Y zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3103-3110.
40. HiQ - Linde Gases Ltda., hiq.aga.com.br, acessado em 31 de março de 2009.
41. Houalla, M.; Broderick, D. H.; Sapre, A. V.; Nag, N. K.; De Beer, V. H. J.; Gates, B. C.; Kwart, H.; Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo-gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.* 61 (1980) 523-527.
42. Huang, C.; Chen, B.; Zhang, J.; Liu, Z.; Li, Y.; Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids, *Energy Fuel* 18 (2004) 1862-1864.
43. 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.
44. Hubaut, R.; Altafulla, J.; Rives, A.; Scott, C.; Characterization and HDS activities of mixed Fe-Mo sulphides supported on alumina and carbon, *Fuel* (2007) 743-749.
45. Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S.; *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Blackie, New York, 1992; 10-57.
46. Jayne, D.; Zhang, Y.; Haji, S.; Erkey, C.; Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energ.* 30 (2005) 1287-1293.
47. Kelly, W. R.; Paulsen, P. J.; Murphy, K. E.; Vocke Jr., R. D.; Chen, L. T.; Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2505-2513.
48. Korn, M.; Krug, F. J.; Santos Jr, D.; Pereira, M. D.; Currents on ultrasound-assisted extraction for sample preparation and spectroscopic analytes determination, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 305-321.
49. Kosyuk, O. V.; Desulfurization processes and systems utilizing hydrodynamic cavitation, *US 2006/0081501 A1* (20/04/2006).
50. Kregel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P.; Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 699-702.

51. Le Borgne, S.; Quintero, R.; Biotechnological processes for the refining of petroleum, *Fuel Process. Technol.* 81 (2003) 155-169.
52. Li, F.; Zhang, Z.; Feng, J.; Cai, X.; Xu, P.; Biodesulfurization of DBT in tetradecane and crude oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium goodii* X7B, *J. Biotechnol.* 27 (2007) 222-228.
53. Li, Y.; Zhao, D.; Lin, J.; Yuan, Q.; Preliminary study on oxidative desulfurization of diesel via power ultrasound, *Energy Source Part A* 31 (2009) 191-198.
54. Lin, T.; Huang, H.; Hwang J.; Shen, H.; Chuang, K. T.; Oxidative desulfurization and denitrogenation of petroleum oils, *US 7,276,152 B2* (10/02/2007).
55. Liu, S.; Wang, B.; Cui, B.; Sun, L.; Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems, *Fuel* 87 (2008) 422-428.
56. Lo, W. H.; Yang, H. Y.; Wei, G. T.; One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids, *Green Chem.* 5 (2003) 639-642.
57. Lu, L.; Cheng, S.; Gao, J.; Gao, G.; He, M.; Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Energy Fuel* 21 (2007) 383-384.
58. Luque de Castro, M. D.; Priego-Capote, F.; Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation, *Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 644-653.
59. Ma, X. L.; Sakanishi, K.; Isoda, T.; Mochida, I.; Quantum-chemical calculation on the desulfurization reactivities of heterocyclic sulfur-compounds, *Energy Fuel* 9 (1995) 33-37.
60. Maessen, F. J. M. J.; Seeverens, P. J. H.; Kreuning, G.; Analytical aspects of organic-solvent load reduction in normal-power icps by aerosol thermostating at low-temperatures, *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 1171-1180.
61. Majidi, V.; Atomic Spectrometry, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Academic Press, 2001; 765-786.
62. Mason, T. J.; Lorimer; J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002; (a) 1-24, (b) 25-74, (c) 75-130.
63. Mason, T. J.; *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990; (a) 9-26, (b) 47-59.
64. Matar, S., *Chemistry of petrochemical process*, 2<sup>nd</sup> ed., Gulf Publishing Company, Houston, 2000; 49-111.

65. Matsuzawa, S.; Tanak, J.; Sato, S.; Takashi, I.; Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO<sub>2</sub>: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *J. Photoch. Photobio. A* 149 (2002) 183-189.
66. 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.
67. Mello, P. A.; Giesbrecht, C. K.; Alencar, M. S.; Moreira, E. M.; Paniz, J. N. G.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Anal. Lett.* 41 (2008) 1623-1632.
68. Mester, Z.; Sturgeon, R.; *Sample preparation for trace element analysis*, Wilson & Wilson's, vol. XLI, Ottawa, 2003; 176-178.
69. Mochida, I.; Choi, K. H.; An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 47 (2004) 145-163.
70. Murillo, M.; Chirinos, J.; Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 9 (1994) 237-240.
71. Nadkarni, R. A. K.; Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: a critical review of test performance, *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.
72. Nölte, J.; *ICP emission spectrometry - A practical guide*, Wiley VCH, New York, 2003; 11-63.
73. Novotny, M.; Gas chromatography, In: Meyers, R. A.; *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic Press, 3<sup>rd</sup> ed., 2001; 455-472.
74. Ostermann, M.; Berglund, M.; Taylor, P. D. P.; Measurement of the content of sulfur in gas oils using a high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.
75. Planeta, J.; Karásek, P.; Roth, M.; Distribution of sulfur-containing aromatics between [Hmim][Tf<sub>2</sub>N] and supercritical CO<sub>2</sub>: a case study for deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids, *Green Chem.* 8 (2006) 70-77.
76. Qian, E. W.; Development of novel nonhydrogenation desulfurization process - Oxidative desulfurization of distillate, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 14-31.
77. Ramirez-Verduzco, L. F.; De los Reyes, J. A.; Torres-García, E.; Solvent effect in homogeneous and heterogeneous reactions to remove dibenzothiophene by an oxidation-extraction scheme, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5353-5361.

78. Ramírez-Verduzco, L. F.; Murrieta-Guevara, F.; Garcia Gutiérrez, J. L.; Martín-Castañón, R. S.; Martínez-Guerrero, M. C.; Montiel-Pacheco, M. C.; Mata-Díaz, R.; Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process, *Petrol. Sci. Technol.* 22 (2004) 129-139.
79. 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.
80. Rao, T. V.; Sain, B.; Kafola, S.; Nautiyal, B. R.; Sharma, Y. K.; Nanoti, S. M.; Garg, M. O.; Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system, *Energy Fuel* 21 (2007) 3420-3424.
81. Rappas, A. S.; Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels, *US 6,402,940 B1* (11/06/2002).
82. Reed, N. M.; Cairns, R. O.; Hutton, R. C.; Takaku, Y.; Characterization of polyatomic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 881-896.
83. Reut, S.; Prakash, A.; Evaluation of sorbents for thiophene removal from liquid hydrocarbons, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 217-222.
84. Sampanthar, J. T.; Xiao, H.; Dou, J.; Nah, T. Y.; Rong, X.; Kwan, W. P.; A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 85-93.
85. Scherer, R. P.; Malvesti, A. L.; Pergher, S. B. C.; De Souza, W. F.; Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno, *Quim. Nova* 32 (2009) 34-37.
86. Schmidt, R.; [bmim]AlCl<sub>4</sub> ionic liquid for deep desulfurization of real fuels, *Energy Fuel* 22 (2008) 1774-1778.
87. Skoog, D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principles of instrumental analysis*, Harcourt Brace & Company, Orlando, 1998; 380-403.
88. Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A.; Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570-596.
89. Solís, D.; Agudo, A. L.; Ramírez, J.; Klimova, T.; Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites, *Catal. Today* 116 (2006) 469-477.

90. Song, C.; An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.
91. Song, C.; Ma, X.; Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: chemistry and process, *Int. J. Green Energy* 1 (2004) 167-191.
92. Speight, J. G.; *Handbook of petroleum analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2001; (a) 1-24, (b) 25-59, (c) 61-83.
93. Speight, J. G.; *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002; (a) 1-27, (b) 29-67.
94. Speight, J. G.; *The chemistry and technology of petroleum*, 4<sup>th</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, 2006; 955 p.
95. Stirling, D.; *The sulfur problem: Cleaning up industrial feedstocks*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000; 1-9.
96. Suslick, K. S.; Price, G. J.; Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Matter. Sci.* 29 (1999) 295-326.
97. Suslick, K. S.; Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439-1445.
98. Suslick, K. S.; The chemical effects of ultrasound, *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.
99. 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.
100. Tan, S. H.; Horlick, G.; Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 40 (1986) 445-460.
101. Tang, K.; Song, L. J.; Duan, L. H.; Li, X. Q.; Gui, J. Z.; Sun, Z. L.; Deep desulfurization by selective adsorption on a heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1-6.
102. Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z.; Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Appl. Catal. A Gen.* 219 (2001) 267-280.
103. Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS: Part I, *Spectroscopy* 16 (2001) 38-43.
104. Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS: Part II: The sample-introduction system, *Spectroscopy* 16 (2001) 56-61.
105. Thomas, R.; A beginner's guide to ICP-MS: Part III: The plasma source, *Spectroscopy* 16 (2001) 26-31.

106. Tuan, H. P.; Janssen, H. G.; Kuiper-van Loo, E. M.; Vlap, H.; Improved method for the determination of sulfur components in natural-gas, *J. High Resolut. Chromatogr.* 18 (1995) 525-534.
107. Ukkirapandian, V.; Sadasivam, V.; Sivasankar, B.; Oxidation of dibenzothiophene and desulphurization of diesel, *Petrol. Sci. Technol.* 26 (2008) 423-435.
108. United States Environmental Protection Agency, Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements, <http://www.epa.gov>, Dezembro 2000.
109. Van Looij, F.; Van der Laan, P.; Stork, W. H. J.; Dinamillo, D. J.; Swain, J.; Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel, *Appl. Catal. A Gen.* 170 (1998) 1-12.
110. Velu, S.; Ma, X. L.; Song, C. S.; Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5293-5304.
111. Vradman, L.; Landau, M. V.; Herskowitz, M.; Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed, *Catal. Today* 48 (1999) 41-48.
112. Wan, M. W.; Yen, T. F.; Portable continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization unit for marine gas oil, *Energy Fuel* 22 (2008) 1130-1135.
113. Wan, M.; Yen, T. F.; Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied to ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process, *Appl. Catal. A Gen.* 319 (2007) 237-245.
114. Wang, W.; Wang, S.; Liu, H.; Wang, Z.; Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation, *Fuel* 86 (2007) 2747-2753.
115. Wang, Y. H.; Yang, R. T.; Desulfurization of liquid fuels by absorption on carbon based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration, *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.
116. Yang, R. T.; Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, F. H.; Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions, *Science* 301 (2003) 79-81.
117. Yao, T. C.; Porsche, F. W.; Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-ray fluorescence, *Anal. Chem.* 31 (1959) 2010-2012.
118. Yazu, K.; Yamamoto, Y.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K.; Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil, *Energy Fuel* 15 (2001) 1535-1536.

119. Yen, T. F.; Mei, H.; Lu, S. H. M.; Oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound, *US 6,402,939 B1* (11/06/2002).
120. Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.; Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction, *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.
121. 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) 465-468.
122. Zhang, Q.; Tong, M. Y.; Li, Y. S.; Gao, H. J.; Fang, X. C.; Extensive desulfurization of diesel by *Rhodococcus erythropolis*, *Biotechnol. Lett.* 29 (2007) 123-127.
123. Zhang, S.; Zhang, Z. C.; Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature, *Green Chem.* 4 (2002) 376-379.
124. Zhao, D. S.; Zhou, E. P.; Wang, J. L.; Li, F. T.; Wang, N.; Oxidation desulfurization of thiophene using phase transfer catalyst/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Petrol. Sci. Technol.* 26 (2008) 1099-1107.
125. Zhao, D.; Ren, H.; Wang, J.; Yang, Y.; Zhao, Y.; Kinetics and mechanism of quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene, *Energy Fuel* 21 (2007) 2543-2547.
126. Zhou, X.; Zhao, C.; Yang, J.; Zhang, S.; Catalytic oxidation of dibenzothiophene using cyclohexanone peroxide, *Energy Fuel* 21 (2007) 7-10.