



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

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA EM FLUXO
EMPREGANDO ULTRASSOM PARA REMOÇÃO
DE ENXOFRE DE ÓLEO DIESEL**

Dissertação de Mestrado

Matheus Augusto Gonçalves Nunes

**Santa Maria, RS - Brasil
2011**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA EM FLUXO
EMPREGANDO ULTRASSOM PARA REMOÇÃO DE
ENXOFRE DE ÓLEO DIESEL**

por

Matheus Augusto Gonçalves Nunes

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Orientador: Dr. Valderi Luiz Dressler

Santa Maria, RS - Brasil
2011

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA EM FLUXO EMPREGANDO
ULTRASSOM PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE ÓLEO DIESEL**

elaborada por

Matheus Augusto Gonçalves Nunes

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Valderi Luiz Dressler - Orientador (UFSM - RS)

Dr. Edson Irineu Müller (UFSM - RS)

Dr. Fábio Andrei Duarte (FURG - RS)

Santa Maria, 18 de fevereiro de 2011.

Dedico este trabalho à minha família, por todo carinho e amor demonstrados constantemente, além dos ensinamentos que carregarei por toda a vida.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria pela possibilidade de execução do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. **Valderi Luiz Dressler**, pela amizade, exemplo profissional e pela oportunidade de estar no LAQIA, tendo acesso a uma gama de oportunidades disponibilizadas para o meu crescimento profissional e pessoal, além da orientação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Edson Irineu Müller**, pela participação como banca examinadora e também pela amizade e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Fábio Andrei Duarte**, pela amizade e pela participação fundamental na execução deste trabalho, com importantes contribuições, além da participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo profissional e pelas oportunidades que permitiram meu crescimento profissional e pessoal, dentro e fora do laboratório de pesquisa, além da amizade.

Ao Prof. Dr. **José Neri Gottfried Paniz**, pela amizade, cooperação e sugestões para o melhoramento deste trabalho.

Ao **CENPES/PETROBRAS** pela oportunidade de execução deste trabalho, pelas sugestões para o aperfeiçoamento do processo proposto e pelo fornecimento das cargas de óleo diesel utilizadas neste trabalho.

À **Michele**, pela amizade, companheirismo, cumplicidade e carinho demonstrados em todos os momentos.

A todos os colegas do **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais**, pela amizade e companheirismo demonstrados, em especial à **Paola, Cezar e Laurien**, pelas sugestões e incansável ajuda para a elaboração deste trabalho.

Ao **Ademir e Valéria**, do PPGQ-UFSM, pela disposição e atenção despendidas durante a execução do trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	6
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1. Petróleo	7
3.1.1. Definições gerais	7
3.2. Compostos de enxofre presentes no petróleo e combustíveis.....	10
3.3. Problemas relacionados à presença de enxofre no petróleo e combustíveis ...	12
3.4. Processos de remoção de enxofre em combustíveis	13
3.4.1. Hidrodessulfurização - processo convencional para remoção de enxofre	13
3.4.2. Processos alternativos de remoção de enxofre.....	18
3.5. Aplicação de ultrassom a processos de dessulfurização oxidativa	27
3.5.1. Ultrassom.....	28
3.5.2. Dessulfurização de combustíveis utilizando ultrassom.....	31
3.6. Dessulfurização oxidativa em fluxo contínuo.....	33
3.7. Técnicas analíticas utilizadas para a determinação de enxofre	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Instrumentação.....	38
4.2. Reagentes	43
4.3. Cargas de óleo diesel	44
4.4. Dessulfurização oxidativa de óleo diesel assistida por ultrassom com uso de	
H₂O₂ e ácido acético	45
4.4.1. Sistema em batelada	45
4.4.2. Sistema em fluxo contínuo	46

4.4.3. Avaliação da vazão de H ₂ O ₂	48
4.4.4. Avaliação da vazão de ácido acético	48
4.4.5. Avaliação do tempo de reação.....	49
4.4.6. Avaliação do ácido carboxílico utilizado na etapa de oxidação	49
4.4.7. Reações de dessulfurização oxidativa com agitação mecânica	49
4.5. Procedimentos para a determinação de enxofre.....	50
4.5.1. Fluorescência no ultravioleta - analisador de enxofre total.....	50
4.5.2. Determinação de enxofre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	51
4.5.3. Avaliação da exatidão dos métodos de determinação de enxofre total	51
4.5.4. Determinação de espécies de enxofre por GC-PFPD	52
4.6. Determinação da densidade e viscosidade do óleo diesel.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Caracterização das cargas de óleo diesel	54
5.1.1. Identificação das espécies de enxofre nas cargas de óleo diesel	55
5.2. Sistema em batelada	59
5.2.1. Avaliação do solvente de extração.....	59
5.3. Sistema UAOD em fluxo contínuo	61
5.3.1. Avaliação da vazão de H ₂ O ₂	62
5.3.2. Avaliação da vazão de ácido acético	64
5.3.3. Avaliação do tempo de residência da mistura reacional no reator.....	66
5.3.4. Efeito da utilização de diferentes ácidos carboxílicos na oxidação dos compostos de enxofre	68
5.4. Aplicação do processo UAOD para diferentes cargas de óleo diesel	70
5.4.1. Aplicação do processo de dessulfurização em fluxo contínuo utilizando agitação mecânica.....	73
5.5. Caracterização das cargas de óleo diesel após processo UAOD em fluxo contínuo.....	75
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

-
-
- Figura 1.** Relação entre os compostos sulfurados presentes na gasolina e óleo diesel e a reatividade no processo HDS (adaptado de Song⁶). 15
- Figura 2.** Mecanismos reacionais propostos para a molécula de DBT pelo processo HDS (adaptado de Wang *et al.*⁴⁵). 16
- Figura 3.** Impedimento estérico causado pelos grupos metil na aproximação da molécula de 4,6-DMDBT à superfície do catalisador (adaptado de Bej *et al.*⁴⁹). 16
- Figura 4.** Representação do ciclo de formação, crescimento e implosão da bolha de cavitação (adaptado de Suslick¹¹⁵). 30
- Figura 5.** Acessórios utilizados nas reações do sistema UAOD: a) sonda de ultrassom modelo VCX 750; b) reator de vidro; c) reator de aço inox. 39
- Figura 6.** Agitador mecânico utilizado nos experimentos. 39
- Figura 7.** Sistema em fluxo contínuo para UAOD. a) vista geral do sistema; b) montagem do sistema: 1) gerador de US; 2) probe de US; 3) reator; 4) carga de óleo diesel; 5) soluções de AcOH e H₂O₂; 6) bombas peristálticas; 7) trocador de calor e 8) funil de coleta da carga tratada. ... 46
- Figura 8.** Esquema do sistema de dessulfurização em fluxo contínuo. 47
- Figura 9.** Sistema de dessulfurização em fluxo contínuo com agitação mecânica. ... 50
- Figura 10.** Diagrama simplificado das condições avaliadas no processo UAOD em fluxo contínuo. 53
- Figura 11.** Cromatograma da solução de referência com onze compostos sulfurados, obtido por GC-PFPD (injeção de 1 µL). 56

Figura 12. Cromatograma da carga de óleo diesel A obtido por GC-PFPD (injeção de 1 μL).	57
Figura 13. Cromatograma da carga de óleo diesel B obtido por GC-PFPD (injeção de 1 μL).	58
Figura 14. Cromatograma da carga de óleo diesel C obtido por GC-PFPD (injeção de 1 μL).	58
Figura 15. Efeito do solvente utilizado na etapa de extração (3x8 mL) após processo UAOD (n = 3).	60
Figura 16. Avaliação da vazão de H_2O_2 para o sistema UAOD em fluxo contínuo (n = 3).	63
Figura 17. Efeito da vazão de AcOH na eficiência de remoção de enxofre pelo processo UAOD em fluxo contínuo (n = 3).	65
Figura 18. Remoção de enxofre em diferentes tempos de residência da mistura reacional no reator (n = 3).	67
Figura 19. Remoção de enxofre do óleo diesel A utilizando diferentes ácidos carboxílicos na etapa de reação do sistema UAOD em fluxo contínuo (n = 3).	68
Figura 20. Remoção de enxofre em diferentes cargas de óleo diesel submetidas ao sistema UAOD em fluxo contínuo com AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg^{-1} (n = 3)....	71
Figura 21. Remoção de enxofre nas cargas A, B e C após dois processos UAOD em fluxo contínuo com AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg^{-1} (n = 3).	72

- Figura 22.** Remoção de enxofre no primeiro processo ODS com agitação mecânica a 5000 rpm e utilização de AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg^{-1} ($n = 3$). 74
- Figura 23.** Remoção de enxofre após o segundo processo ODS com agitação mecânica a 5000 rpm e utilização de AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg^{-1} ($n = 3$)...75
- Figura 24.** Cromatograma do óleo diesel A sem tratamento (linha preta) e após 2 etapas de reação pelo processo UAOD em fluxo contínuo (linha vermelha).77
- Figura 25.** Cromatograma do óleo diesel B sem tratamento (linha preta) e após 2 etapas de reação pelo processo UAOD em fluxo contínuo (linha vermelha).77
- Figura 26.** Cromatograma do óleo diesel C sem tratamento (linha preta) e após 2 etapas de reação pelo processo UAOD em fluxo contínuo (linha vermelha).78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixas de composição e destilação dos principais produtos de fracionamento do petróleo (adaptado de Speight ³²).	9
Tabela 2. Principais compostos de enxofre no petróleo (adaptado de Speight ¹ e Choudhary ³⁶).....	11
Tabela 3. Condições operacionais para a determinação de enxofre total no analisador de enxofre.	40
Tabela 4. Condições operacionais para a separação e identificação de compostos sulfurados por GC-PFPD.	42
Tabela 5. Concentração de enxofre total nas cargas de óleo diesel e nos padrões de referência determinadas no analisador de enxofre (ANTEK) e ICP OES.....	54
Tabela 6. Parâmetros determinados nas cargas de óleo diesel.	55
Tabela 7. Remoção de enxofre no óleo diesel A com diferentes ácidos carboxílicos (n = 3).	69
Tabela 8. Propriedades das cargas de óleo diesel A, B e C após processo UAOD em fluxo contínuo e extração com AcOH (n = 3).....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. **1,2-NBT**, 1,2-naftobenzotiofeno, $C_{16}H_{10}S$
2. **2,5-DMT**, 2,5-dimetiltiofeno, C_6H_8S
3. **2-DMT**, 2-dimetiltiofeno, C_5H_6S
4. **3-MBT**, 3-metilbenzotiofeno, C_9H_7S
5. **4,6-DMDBT**, 4,6-dimetildibenzotiofeno, $C_{14}H_{12}S$
6. **4,6-DMDBTO₂**, 4,6-dimetildibenzotiofeno sulfona, $C_{14}H_{12}O_2S$
7. **4E6MDBT**, 4-etil,6-metildibenzotiofeno, $C_{15}H_{14}S$
8. **4-MDBT**, 4-metildibenzotiofeno, $C_{13}H_{10}S$
9. **4-MDBT**, 4-metildibenzotiofeno, $C_{13}H_{10}S$
10. **ANP**, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
11. **API**, do inglês *American Petroleum Institute*
12. **ASTM**, do inglês *American Society for Testing and Materials*
13. **BCH**, biciclohexano, do inglês *bicyclohexyl*
14. **BP**, bifenil, do inglês *byphenyl*
15. **BT**, benzotiofeno, C_8H_6S
16. **CA**, carvão ativo
17. **CHB**, benzociclohexano, do inglês *cyclohexylbenzene*
18. **DBT**, dibenzotiofeno, $C_{12}H_8S$
19. **DBTO**, dibenzotiofeno sulfóxido, $C_{12}H_8OS$
20. **DBTO₂**, dibenzotiofeno sulfona, $C_{12}H_8O_2S$
21. **DDS**, dessulfurização direta, do inglês *direct desulfurization*
22. **DFS**, difenilsulfeto, $C_{12}H_{10}S$
23. **DMF**, *N,N*-dimetilformamida, C_3H_7NO
24. **DMSO**, dimetilsulfóxido, C_2H_6OS
25. **FPD**, detector fotométrico de chama, do inglês *flame photometric detector*
26. **GC-MS**, cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*
27. **GC-PFPD**, cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada, do inglês *gas chromatography pulsed flame photometric detector*
28. **GLP**, gás liquefeito de petróleo
29. **HDN**, hidrodessulfurização, do inglês *hydrodenitrogenation*
30. **HDO**, hidrodessulfurização, do inglês *hydrodeoxygenation*
31. **HDS**, hidrodessulfurização, do inglês *hydrodesulfurization*
32. **HDT**, hidrotreatamento, do inglês *hidrotreating*
33. **HYD**, hidrogenação, do inglês *hydrogenation*
34. **IBAMA**, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

35. **ICP OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
36. **ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
37. **IR**, infravermelho, do inglês *infrared*
38. **IL**, líquido iônico, do inglês *ionic liquid*
39. **NIST**, do inglês *National Institute of Standards and Technology*
40. **ODS**, dessulfurização oxidativa, do inglês *oxidative desulfurization*
41. **PROCONVE**, Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
42. **PTA**, agente de transferência de fase, do inglês *phase transfer agent*
43. **RMN**, ressonância magnética nuclear
44. **UAOD**, dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom, do inglês *ultrasound-assisted oxidative desulfurization*
45. **US EPA**, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *US Environmental Protection Agency*
46. **US**, ultrassom
47. **XRF**, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

RESUMO

Título: Desenvolvimento de sistema em fluxo empregando ultrassom para remoção de enxofre de óleo diesel

Autor: Matheus Augusto Gonçalves Nunes

Orientador: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de um processo em fluxo contínuo para remoção de enxofre de óleo diesel. Este processo é baseado no uso do ultrassom (US) para acelerar a reação de oxidação de compostos sulfurados na presença de reagentes oxidantes. No desenvolvimento do sistema de dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom (UAOD), foram avaliados parâmetros como quantidade de reagentes, tempo de residência da mistura sob ultrassom e solvente de extração. O sistema UAOD em fluxo contínuo foi aplicado a três cargas de óleo diesel contendo diferentes concentrações de enxofre total, presentes em diferentes formas estruturais. Um processo nas mesmas condições, mas com a utilização de agitação mecânica em substituição ao ultrassom, foi feito para avaliar o efeito do ultrassom para aumentar as taxas de reações químicas e melhorar a transferência de fase na mistura de líquidos imiscíveis. Adicionalmente, as condições mais brandas de temperatura e pressão, associadas à capacidade de remover os compostos sulfurados mais refratários à hidrodessulfurização sem a utilização de hidrogênio, tornam o processo UAOD em fluxo contínuo uma alternativa promissora para a produção de combustíveis com teores de enxofre cada vez mais baixos.

ABSTRACT

Title: Development of a flow system using ultrasound for sulfur removal from diesel oil

Autor: Matheus Augusto Gonçalves Nunes

Advisor: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

In this work, the development of a continuous flow process for sulfur removal from diesel oil is proposed. The process is based on the application of ultrasonic energy for increasing the oxidation reaction rate of sulfur compounds in presence of oxidizing reagents. For the development of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) system, parameters such as reagents amount, residence time and solvent for extraction were evaluated. The developed UAOD continuous flow system was applied to three diesel oil containing different total sulfur content and distinct sulfur species. For comparison, a similar process, but using mechanical stirring instead of ultrasound energy was tested to evaluate the ultrasound effect to increasing chemical reactions rates and improve the mass transfer between heterogeneous mixtures. In addition, the milder conditions of temperature and pressure, associated to the capacity for removing refractory sulfur compounds to the hydrodesulfurization process without using hydrogen, it makes the continuous flow UAOD process as a promising alternative for fuel production with lower sulfur content.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de refino do petróleo está passando por um importante período de transição, uma vez que a quantidade de petróleo disponível nas reservas mundiais do tipo pesado é cada vez maior. Ao mesmo tempo, a demanda por produtos derivados do petróleo, particularmente os combustíveis líquidos, como a gasolina e o óleo diesel, tem crescido em todo o mundo. Em virtude de maiores exigências de qualidade desses produtos face às rígidas legislações atualmente impostas por órgãos ambientais, refinarias que têm tradicionalmente processado petróleos leves estão se deparando com drásticas mudanças nas propriedades destes óleos pesados. Em termos gerais, os petróleos pesados apresentam elevado teor de asfaltenos, enxofre, metais e compostos de nitrogênio. Nesse sentido, o melhoramento das tecnologias existentes e o desenvolvimento contínuo de novos processos para atender ao mercado consumidor têm recebido grande atenção.¹⁻⁴

Diversos problemas enfrentados durante o tratamento de frações derivadas de petróleos pesados estão relacionados à presença de enxofre, pois compostos sulfurados estão presentes na maior parte das frações destiladas do petróleo bruto. Dessa forma, gasolina e óleo diesel, os derivados do petróleo mais consumidos no mundo, possuem em sua constituição uma diversidade de compostos organosulfurados na forma de sulfetos, dissulfetos, mercaptanas, tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus respectivos derivados alquilados.⁵⁻⁷

Em diversos países, especialmente nos Estados Unidos, Canadá e países da União Européia, o estabelecimento de legislações para a qualidade da gasolina e óleo diesel foi responsável pela redução considerável dos limites máximos permitidos para concentração de enxofre nesses combustíveis. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US Environmental Protection Agency*, US EPA), por exemplo, estabeleceu a redução do teor máximo de enxofre permitido na

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.

² Ancheyta, J.; Rana, M. S. *et al.*; *Catal. Today* 109 (2005) 1-2.

³ Rana, M. S.; Sámano, V. *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 1216-1231.

⁴ Ancheyta, J.; Rana, M. S.; *et al.*; *Catal. Today* 109 (2005) 3-15.

⁵ Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

⁶ Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

⁷ Ali, M. F.; Al-Malki, A.; *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

gasolina de 300 mg kg^{-1} em 2000, para 30 mg kg^{-1} em 2004. No óleo diesel esse limite passou de 500 mg kg^{-1} para 15 mg kg^{-1} , desde o ano de 2006.⁸ Nos países da União Européia, o teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel foi reduzido em mais de 99% desde o ano de 1980, passando por reduções graduais desde 8000 mg kg^{-1} naquele ano, até o limite máximo estabelecido em 10 mg kg^{-1} desde 2009.⁹

No Brasil, as legislações referentes ao teor de enxofre em gasolina e óleo diesel são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em acordo firmado com o Ministério Público Federal, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Petrobras e outras partes. Esse acordo criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), que estabeleceu a redução do teor de enxofre na gasolina de 1000 mg kg^{-1} , válidos desde 2001, para 50 mg kg^{-1} , em vigor desde dezembro de 2009. Para óleo diesel, a redução passará dos níveis atuais de 500 e 1800 mg kg^{-1} de enxofre (desde 2001) nos óleos comercializados nas regiões metropolitanas e no interior, respectivamente, para 50 mg kg^{-1} a partir de janeiro de 2012 e para 10 mg kg^{-1} a partir de 2013, devendo abastecer inicialmente a frota de caminhões e ônibus fabricados a partir de 2012.¹⁰

A presença de enxofre e seus derivados em combustíveis fósseis é altamente indesejável devido ao grande potencial poluente. Nesse sentido, o desenvolvimento de processos que visam à remoção de enxofre de frações do petróleo têm se tornado uma importante área de pesquisa, com interesse industrial e acadêmico. Durante a queima de combustíveis, vários compostos de enxofre podem ser emitidos para a atmosfera, como sulfetos, óxidos de enxofre, tiofenos e mercaptanas, além de material particulado, que são precursores da chuva ácida e doenças crônicas associadas a problemas respiratórios.¹¹⁻¹³ Ademais, a presença de compostos sulfurados está associada à corrosão de tubulações metálicas e a inativação de catalisadores utilizados nos processos de refino do petróleo.^{6,14,15} No que diz respeito à tecnologia de dessulfurização, o processo catalítico convencional

⁶ Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

⁸ United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov>.

⁹ Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council, L 76 (2003) 10-19.

¹⁰ ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, <http://www.anp.gov.br>.

¹¹ Du, H.; Ring, Z.; *et al.*; *Catal. Today* 98 (2004) 217-225.

¹² Corro, G.; *React. Kinet. Catal. L.* 75 (2002) 89-106.

¹³ Guidotti, T. L.; Clough, V. M.; *Annu. Rev. Publ. Health* 13 (1992) 151-171.

¹⁴ Deshpande, A.; Bassi, A.; *et al.*; *Energ. Fuel* 19 (2005) 28-34.

¹⁵ Sampanthar, J. T.; Xiao, H.; *et al.*; *Appl. Catal. B-Environ.* 63 (2006) 85-93.

utilizado nas refinarias é a hidrodessulfurização (HDS). Nesse processo, as frações do petróleo que passam pelo tratamento são submetidas a elevadas pressões de H₂ (até 200 atm) em reatores mantidos a temperaturas de até 450 °C, utilizando catalisadores metálicos, principalmente do tipo Co-Mo/Al₂O₃ e Ni-Mo/Al₂O₃.^{4-7,16,17} Sob essas condições extremas, os compostos sulfurados são convertidos a H₂S e hidrocarbonetos de estruturas variadas, isentos de enxofre. Apesar das rigorosas condições utilizadas na hidrodessulfurização, a reatividade de compostos de enxofre é bastante diferenciada, e para compostos contendo anéis aromáticos e estruturas condensadas, tais como o DBT e seus derivados alquilados, o processo possui limitações.^{18,19}

Tendo em vista a necessidade atual de produção de combustíveis de elevada qualidade, contendo baixas quantidades de contaminantes como o enxofre, além das limitações do processo convencional aplicado nas refinarias, o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para a remoção dos compostos sulfurados se torna necessário. Várias tecnologias alternativas têm sido desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis com baixos teores de enxofre, principalmente através da remoção das espécies mais refratárias à HDS.²⁰⁻²³ Nesse sentido, cabe destacar o desenvolvimento da dessulfurização oxidativa (ODS) como uma das alternativas promissoras e complementares à HDS, uma vez que esta possibilita principalmente a oxidação dos compostos de enxofre mais refratários ao tratamento convencional, além da possibilidade de ser feita em condições mais brandas de temperatura e pressão, sem a necessidade de hidrogênio. A oxidação dos compostos organosulfurados leva à formação de suas respectivas sulfonas e/ou sulfóxidos, que são moléculas mais polares em relação a sua forma não oxidada e podem ser removidas por extração em solventes adequados ou por adsorção.^{21,24} Além disso, a combinação do ultrassom (US) vem sendo proposta como um procedimento auxiliar

⁴ Ancheyta, J.; Rana, M. S.; *et al.*; *Catal. Today* 109 (2005) 3-15.

⁵ Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

⁶ Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

⁷ Ali, M. F.; Al-Malki, A.; *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

¹⁶ Mei, H.; Mei, B.; *et al.*; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

¹⁷ Te, M.; Fairbridge, C.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 219 (2001) 267-280.

¹⁸ Bej, S. K.; Maity, S. K.; *et al.*; *Energ. Fuel* 18 (2004) 1227-1237.

¹⁹ Shafiq, R.; Hutchings, G. J.; *Catal. Today* 59 (2000) 423-442.

²⁰ Sundararaman, R.; Ma, X.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5561-5568.

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

²² Okamoto, Y.; Hioka, K.; *et al.*; *J. Catal.* 268 (2009) 49-59.

²³ Chen, H.; Cai, Y.-B.; *et al.*; *Bioresource Technol.* 100 (2009) 2085-2087.

²⁴ Filippis, P.; Scarsella, M.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4594-4600.

ao processo ODS de combustíveis. É sabido que essa forma de energia pode aumentar significativamente a eficiência de reações sob condições de transferência de fase, pois aumenta a área interfacial líquido-líquido em processos de emulsificação. Além disso, a ocorrência de cavitação durante o processo de sonicação produz condições locais extremas com microambientes de elevada temperatura e pressão (5000 K e 1000 atm) que podem acelerar reações químicas.²⁵⁻²⁸

Apesar do extensivo desenvolvimento de processos de dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom (UAOD), a maior parte desses estudos são feitos em sistemas em batelada, que tornam o processo mais lento e o produto final é obtido após o término de um ciclo reacional, o qual pode durar até algumas horas. Em contraste, o desenvolvimento de sistemas em fluxo contínuo são responsáveis por uma maior produtividade e economia de manutenção, além de serem mais adequados e tipicamente utilizados na indústria petroquímica.^{26,29-31}

A partir da necessidade de se desenvolver processos de dessulfurização alternativos e na premissa de que o comportamento de sistemas em fluxo contínuo, mesmo em escalas reduzidas, são mais apropriadamente comparáveis a processos contínuos em escala industrial, o presente trabalho investiga a aplicação do ultrassom combinado a misturas oxidantes do tipo peróxido de hidrogênio/ácido carboxílico para promover a oxidação de compostos sulfurados presentes em óleo diesel. Parâmetros relacionados à vazão mais adequada de peróxido de hidrogênio e ácido acético foram inicialmente avaliados. Ademais, foram estudados o tempo de reação e o tipo de solvente utilizado na etapa de extração após a oxidação. Finalmente, a eficiência de dessulfurização utilizando outros ácidos carboxílicos e a aplicação do sistema UAOD a outras cargas de óleo diesel foram avaliadas.

A determinação quantitativa de enxofre nas cargas de óleo diesel para avaliação da eficiência de dessulfurização pelo processo proposto foi feita utilizando a técnica de fluorescência no ultravioleta. Comparativamente, foi utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente (ICP OES) após

²⁵ Dai, Y.; Zhao, D.; *et al.*; *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 264-268.

²⁶ Wan, M. W.; Yen, T. F.; *Energ. Fuel* 22 (2008) 1130-1135.

²⁷ K. Suslick; *Sonochemistry*, *Science* 247 (1990) 1439-1445.

²⁸ Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied Sonochemistry - The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, 2002.

²⁹ Nauman, E. B.; *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scale Up*, 2nd ed., 2008.

³⁰ Wu, Z.; Ondruschka, B.; *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 1027-1032.

³¹ Cintas, P.; Mantegna, S.; *et al.*; *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 985-989.

digestão prévia da amostra por via úmida assistida por radiação micro-ondas. A identificação dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel, antes e após o tratamento de dessulfurização, foi feita por cromatografia a gás utilizando detector fotométrico de chama pulsada (GC-PFPD).

2. OBJETIVO

Embora os processos baseados na ODS para tratamento de óleo diesel sejam amplamente discutidos em trabalhos científicos, há a necessidade de um maior aprimoramento destes processos, principalmente em relação à adaptação desse processo para sistemas em fluxo. Dessa forma, pode-se destacar que dentre os processos propostos para a oxidação e remoção eficiente de compostos de enxofre em frações do petróleo, a utilização de um sistema em fluxo contínuo de tratamento, combinado ao US, ácido carboxílico e H_2O_2 , sem o uso de catalisadores metálicos e sob condições brandas de temperatura e pressão é, ainda, inovador. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho consiste no desenvolvimento de um sistema em fluxo contínuo utilizando ultrassom para remoção de enxofre presente em óleo diesel.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Petróleo

3.1.1. Definições gerais

A composição do petróleo pode variar de acordo com o tempo de formação e o local onde o reservatório está localizado. Essa mistura contém uma ampla variedade de constituintes orgânicos com diversas funções orgânicas e moléculas que compreendem desde o metano até compostos com peso molecular superior a 2000, resultando em pontos de ebulição que variam de -160 °C até temperaturas superiores a 1100 °C.³² Em termos gerais, o petróleo é classificado como uma mistura complexa de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, sendo o carbono (83 a 87%) e o hidrogênio (10 a 14%) os principais constituintes. Há ainda uma pequena fração de compostos orgânicos contendo enxofre (0,05 a 6%), oxigênio (0,05 a 1,5%), nitrogênio (0,1 a 2%) e metais (< 1000 mg kg⁻¹), particularmente vanádio, níquel, ferro e cobre. Além desses, sedimentos inorgânicos e água também podem estar presentes.^{1,32,33}

A qualidade do petróleo, assim como a estimativa do seu valor comercial, é estabelecida por parâmetros como o grau API (°API) e o teor de enxofre. O °API é uma classificação do *American Petroleum Institute* (API) e está relacionado com a densidade do petróleo, conforme a Equação 1, mostrada abaixo:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (1)$$

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.

³² Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2002.

³³ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, 1996.

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. De acordo com esse parâmetro, os petróleos com °API maior que 40 são considerados extraleves, com °API entre 33 e 40 são leves, entre 27 e 33 °API são considerados médios, com °API menor que 27 são pesados e extrapesados se o °API for inferior a 15.³²

3.1.2. Refino do petróleo

Difícilmente o petróleo extraído do reservatório é utilizado na sua forma natural. Dessa forma, é necessária a aplicação da etapa de refino, que envolve uma série de processos físicos e químicos, para o fracionamento da mistura e posterior tratamento dessas frações para obtenção de produtos de maior valor agregado. O processo de refino utilizado para converter o petróleo em produtos economicamente viáveis e ambientalmente aceitáveis é, de forma geral, dividido em três categorias: (1) *processos de separação*, correspondendo às etapas de destilação; (2) *processos de conversão*, onde são feitas modificações químicas durante o craqueamento catalítico e coqueamento da carga tratada e (3) *processos de acabamento*, como o hidrotratamento para remoção de contaminantes como o enxofre.¹

Inicialmente, o petróleo é submetido a uma etapa de aquecimento, e então passa pela unidade de dessalgação, onde é feita a remoção de materiais que são agregados ao petróleo durante a etapa de produção, como sais, água e sedimentos.³⁴ Esta etapa é utilizada, principalmente, para prevenir problemas relacionados à deposição de sal nas unidades de transferência de calor ou formação de ácidos e corrosão de torres de destilação e tubulações devido à presença de sais de cloreto.³⁵ Após a dessalgação, o petróleo é enviado a uma torre de destilação atmosférica, aquecida sob temperaturas em torno de 350 °C, onde ocorre a separação de gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene e óleo diesel. O resíduo da destilação atmosférica pode ser utilizado como óleo

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.

³² Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2002.

³⁴ Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum Refining - Technology and Economics*, 4th ed., New York, 2001.

³⁵ Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2ª ed., 2001.

combustível ou transferido para as unidades de craqueamento ou de destilação a vácuo.^{1,34}

A destilação a vácuo consiste na aplicação de pressões reduzidas nas torres de destilação (de 50 a 100 mmHg) e temperaturas entre 150 e 350 °C, permitindo a separação de frações do petróleo com pontos de ebulição mais elevados. Durante esse processo são obtidos produtos como gasóleo leve e pesado, lubrificantes e o resíduo de vácuo, o qual é enviado para unidade de produção de coque e/ou utilizado para pavimentação de estradas.¹ A faixa de temperatura de obtenção dos principais produtos de destilação do petróleo está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Faixas de composição e destilação dos principais produtos de fracionamento do petróleo (adaptado de Speight³²).

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

^a número de átomos de carbono.

^b temperatura correspondente à pressão atmosférica.

Após as etapas de destilação, vários processos de modificação química podem ser aplicados nas frações do petróleo, visando melhorar as propriedades do produto e remoção de impurezas. Dentre esses processos, pode-se destacar o craqueamento catalítico (utilizado para produção de frações mais leves), a reforma e isomerização (produção de frações com elevado índice de octanos), a alquilação e

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.

³² Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2002.

³⁴ Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum Refining - Technology and Economics*, 4th ed., New York, 2001.

polimerização, o coqueamento (produção de coque) e o hidrotratamento (remoção de impurezas, principalmente enxofre).¹

O uso de hidrogênio nos processos térmicos é considerado como um dos principais avanços da tecnologia de refino nas últimas décadas. A etapa de hidrotratamento (HDT) é de particular importância, pois é empregada com a proposta de melhorar a qualidade dos produtos de destilação, sem alterar a faixa de destilação. Nesse processo, a carga é tratada com hidrogênio a temperaturas na faixa de 290 a 450 °C e pressões de 15 até 200 atm, geralmente na presença de catalisadores metálicos do tipo Ni-Mo/Al₂O₃ e Co-Mo/Al₂O₃. Nesse processo, heteroátomos presentes nas cargas hidrotratadas, como nitrogênio, enxofre e oxigênio, são convertidos em NH₃, H₂S e água, respectivamente.^{1,7,16,17,34}

3.2. Compostos de enxofre presentes no petróleo e combustíveis

Os compostos de enxofre são considerados os constituintes com heteroátomos de maior importância no petróleo. Esses compostos estão presentes em todos os petróleos e, em geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior é a concentração de enxofre.¹ A concentração de enxofre total no petróleo pode variar de 0,05 a 6% (m/m), dependendo da formação geológica e do tempo de formação do reservatório. Na Tabela 2 estão mostrados alguns dos principais compostos sulfurados presentes no petróleo e seus derivados.

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.



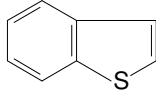
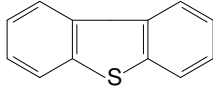
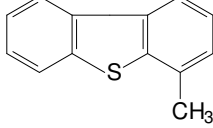
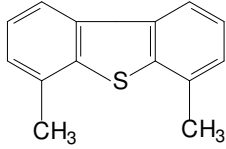
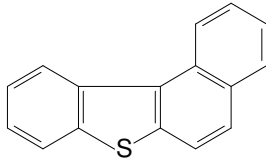
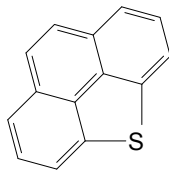
⁷ Ali, M. F.; Al-Malki, A.; *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

¹⁶ Mei, H.; Mei, B.; *et al.*; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

¹⁷ Te, M.; Fairbridge, C.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 219 (2001) 267-280.

³⁴ Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum Refining - Technology and Economics*, 4th ed., New York, 2001.

Tabela 2. Principais compostos de enxofre no petróleo (adaptado de Speight¹ e Choudhary³⁶).

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

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.³⁶ Choudhary, T. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8363-8370.

3.3. Problemas relacionados à presença de enxofre no petróleo e combustíveis

Na ocorrência de enxofre elementar no petróleo, o aquecimento a 150 °C pode causar a formação e liberação de H₂S, aumentando rapidamente a produção de H₂S na temperatura de 220 °C. No entanto, quando ligado a compostos orgânicos, o enxofre não forma H₂S, mesmo a temperaturas mais elevadas. Vários derivados do tiofeno são encontrados nas frações do petróleo, no entanto, compostos como benzotiofenos e dibenzotiofenos, assim como seus derivados, são normalmente encontrados em frações do petróleo de elevado ponto de ebulição. Em contrapartida, os dissulfetos não são considerados como constituintes verdadeiros do petróleo, pois geralmente são formados pela oxidação dos tióis durante o processo de refino.^{1,37}

A presença de elevadas concentrações de enxofre nas frações de petróleo são consideradas prejudiciais, pois podem causar corrosão de componentes da refinaria, envenenamento de catalisadores utilizados no hidrotratamento e dificultar o atendimento às normas de qualidade que limitam a presença desse contaminante nos produtos finais.^{1,34} Durante a queima de combustíveis, ocorre a formação e liberação de SO_x e material particulado que contribuem para a ocorrência de chuva ácida, comprometendo assim o ambiente e a saúde pública.³² Dentre os compostos sulfurados presentes na gasolina, podem ser destacados: mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e seus derivados alquilados e benzotiofenos. Esses compostos estão relacionados à ocorrência de corrosão das partes do motor que entram em contato com o combustível.³⁸ A ocorrência de compostos como benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos e dibenzotiofenos alquilados no óleo diesel está relacionada ao maior desgaste do motor, além de contribuir para a formação de depósitos na câmara de combustão.^{1,39} Em virtude do efeito prejudicial de compostos de enxofre presentes em combustíveis, a aplicação de processos de remoção desse contaminante torna-se uma etapa essencial do processo de refino.

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.

³² Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2002.

³⁴ Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum Refining - Technology and Economics*, 4th ed., New York, 2001.

³⁷ Kropp, K. G.; Fedorak, P. M.; *et al.*; *Can. J. Microbiol.* 44 (1998) 605-622.

³⁸ Brunet, S.; Mey, D.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 278 (2005) 143-172.

³⁹ Bacaud, R.; Cebolla, V. L.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6005-6014.

3.4. Processos de remoção de enxofre em combustíveis

Atualmente, o HDT é o processo convencional adotado pela indústria de refino do petróleo para a remoção de contaminantes, entre eles o enxofre. Esse processo é utilizado mundialmente e tem recebido extensiva atenção desde a década de 1930, quando foi desenvolvido.^{5,6,40,41} Entretanto, questões de caráter ambiental têm tornado o HDT inapropriado para a remoção eficiente de enxofre, dando espaço ao desenvolvimento de novas tecnologias, chamadas “não convencionais”, que não utilizam hidrogênio e têm mostrado elevado potencial para a utilização como processos complementares ao HDT.²¹ Dessa forma, serão descritos a seguir os principais processos de dessulfurização de combustíveis.

3.4.1. Hidrodessulfurização - processo convencional para remoção de enxofre

O processo HDT é uma das etapas de refino de grande importância na indústria do petróleo. Nessa etapa, os processos de HDS, hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO) e hidrogenação (HID) ocorrem simultaneamente para a remoção de enxofre, nitrogênio, oxigênio e anéis aromáticos saturados, respectivamente. A reação de hidrogenação resulta na formação e liberação de H₂S e os respectivos hidrocarbonetos isentos de enxofre.^{1,7,42} O hidrotreatamento é aplicado principalmente nas frações do petróleo que compreendem à faixa de destilação da nafta ao resíduo de vácuo. No entanto, a qualidade dos derivados do petróleo vem sofrendo alterações com o aumento no volume de petróleos pesados processados pelas refinarias. Além disso, a necessidade de atendimento às regulamentações ambientais, reduzindo os teores máximos de enxofre permitidos

¹ Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., 2006.

⁵ Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

⁶ Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

⁷ Ali, M. F.; Al-Malki, A.; *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890

⁴⁰ Song C.; Ma, X. L.; *Appl. Catal. B-Environ* 41 (2003) 207-238.

⁴¹ Song, C.; Ma, X. L.; *Int. J. Green Energy* 1 (2004) 167-191.

⁴² Furimsky, E.; Massoth, F. E.; *Cataly. Rev.* 47 (2005) 297-489.

em gasolina e óleo diesel, exigiu do processo de hidrotratamento, particularmente da HDS, modificações dos reatores e condições operacionais, principalmente em relação ao aumento da pressão de H₂ e maiores tempos de tratamento. Isto implica em um aumento nos custos de operação. Além desses fatores, é crescente o número de trabalhos propondo o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para superar a limitação do processo HDS frente a compostos como dibenzotiofeno e seus derivados alquilados.⁴²⁻⁴⁵

Apesar das severas condições de tratamento, a HDS não apresenta a mesma eficiência de hidrogenação para todos os compostos sulfurados. Enquanto o processo é bastante eficiente para a remoção de mercaptanas, sulfetos e dissulfetos, a reatividade é significativamente afetada na presença de tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno e seus derivados alquilados. Para a HDS, a sequência mais aceita para a reatividade dos compostos decresce na ordem: mercaptanas > sulfetos e dissulfetos > tiofeno > tiofenos alquilados > BT > BT alquilados > DBT > DBT alquilados.^{5,6,19,36,38} A Figura 1 mostra os principais compostos de enxofre presentes na gasolina e óleo diesel e sua reatividade frente ao processo HDS.⁶

⁵ Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

⁶ Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

¹⁹ Shafi, R.; Hutchings, G. J.; *Catal. Today* 59 (2000) 423-442.

³⁶ Choudhary, T. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8363-8370.

³⁸ Brunet, S.; Mey, D.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 278 (2005) 143-172.

⁴² Furimsky, E.; Massoth, F. E.; *Catal. Rev.* 47 (2005) 297-489.

⁴³ Teh, C. H.; *Catal. Today* 98 (2004) 3-18.

⁴⁴ Fujikawa, T.; Kimura, H.; *et al.*; *Catal. Today* 111 (2006) 188-193.

⁴⁵ Wang, H.; Prins, R.; *J. Catal.* 264 (2009) 31-43.

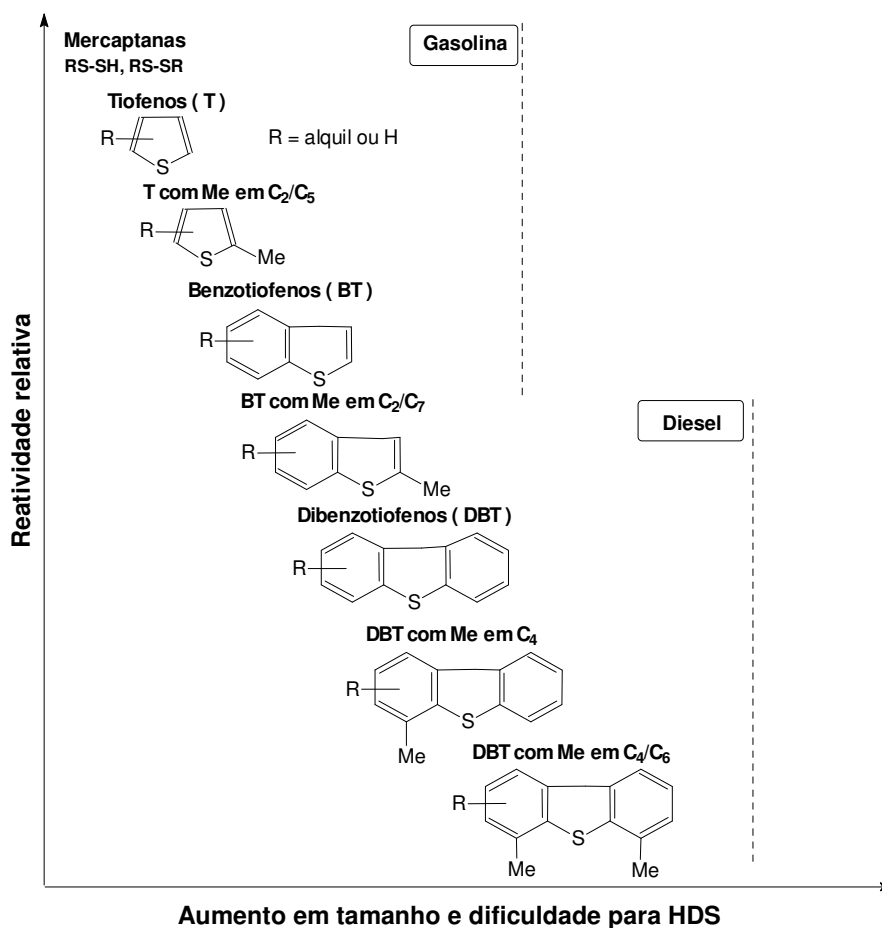


Figura 1. Relação entre os compostos sulfurados presentes na gasolina e óleo diesel e a reatividade no processo HDS (adaptado de Song⁶).

Na tentativa de elucidar os mecanismos de reação envolvendo os compostos sulfurados mais refratários ao processo HDS, diversas pesquisas foram feitas com moléculas modelo, principalmente DBT e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), mostrando que o mecanismo para tais moléculas pode ocorrer por dois caminhos reacionais: dessulfurização direta (DDS) e hidrogenação (HID).⁴⁶⁻⁴⁸ O esquema mostrado na Figura 2 representa esses caminhos para a molécula de DBT.

⁶ Song, C.; *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

⁴⁶ Ishihara, A.; Dumeignil, F.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 289 (2005) 163-173.

⁴⁷ Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; *et al.*; *Appl. Catal. B-Environ.* 71 (2007) 223-236.

⁴⁸ Kim, J. H.; Ma, X.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 19 (2005) 353-364.

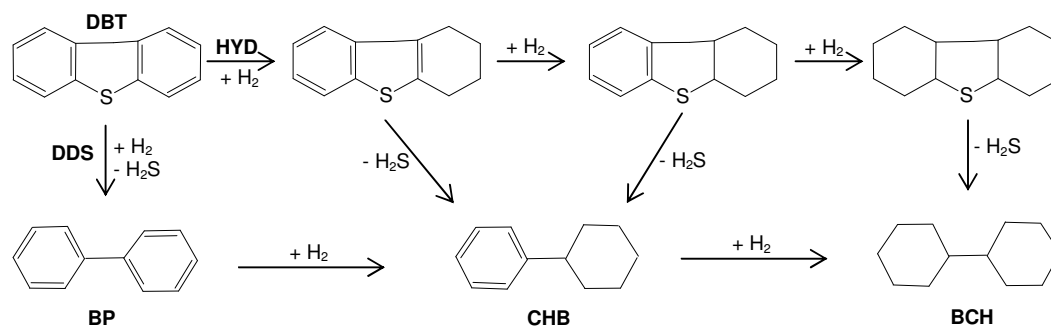


Figura 2. Mecanismos reacionais propostos para a molécula de DBT pelo processo HDS (adaptado de Wang *et al.*⁴⁵).

No mecanismo DDS, a ligação C-S é quebrada por hidrogenólise e o átomo de enxofre é diretamente removido da molécula de DBT na forma de H₂S, formando o intermediário bifenil (BP). Pela via HID, a molécula de DBT reage primeiramente com o H₂ (hidrogenação) para formar os intermediários hidrogenados e então o enxofre é removido para formar as espécies de fenilciclohexano (CHB) e biciclohexano (BCH).⁴⁵

A presença de substituintes metil (-CH₃) nos átomos de carbono vizinhos ao enxofre do 4,6-DMDBT faz com que essa molécula apresente uma das menores velocidades de reação pelo processo HDS, ocorrendo principalmente pela via HID.¹⁹ A baixa reatividade está relacionada a efeitos de impedimento estérico dos grupos alquílicos, tornando o átomo de enxofre mais protegido aos sítios ativos do catalisador, conforme mostrado na Figura 3.⁴⁸⁻⁵⁰

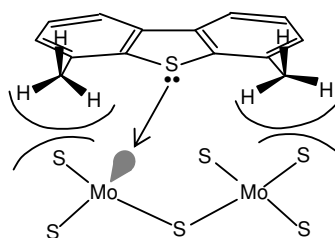


Figura 3. Impedimento estérico causado pelos grupos metil na aproximação da molécula de 4,6-DMDBT à superfície do catalisador (adaptado de Bej *et al.*⁴⁹).

¹⁹ Shafi, R.; Hutchings, G. J.; *Catal. Today* 59 (2000) 423-442.

⁴⁵ Wang, H.; Prins, R.; *J. Catal.* 264 (2009) 31-43.

⁴⁸ Kim, J. H.; Ma, X.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 19 (2005) 353-364.

⁴⁹ Bej, S. K.; Maity, S. K.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 18 (2004) 1227-1237.

⁵⁰ Cristol, S.; Paul, J.-F.; *et al.*; *J. Catal.* 224 (2004) 138-147.

O efeito da adição de flúor nos catalisadores à base de Co-Mo para a hidrodessulfurização das moléculas de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT foi estudado por Kuak *et al.*⁵¹ A impregnação dos metais e do flúor foi feita em alumina. A etapa de HDS ocorreu em reator em batelada, com capacidade de 30 mL de solução. Todas as reações foram feitas a 320 °C, sob pressão de H₂ de 400 atm durante tempos entre 30 min e 4 h. Foi observado que concentrações crescentes de flúor na superfície do catalisador proporcionaram um aumento no número de sítios ativos, possivelmente por melhorar a dispersão dos metais Co e Mo. O aumento do caráter ácido do catalisador também foi observado com a adição de flúor. O efeito da acidez foi relacionado à ocorrência de migrações dos grupos metil nas moléculas de 4-MDBT e 4,6-DMDBT, reduzindo assim o efeito estérico causado por esses substituintes. A utilização do catalisador com flúor aumentou a taxa de hidrogenação (HID) da molécula de DBT, enquanto o mecanismo de dessulfurização direta (DDS) foi favorecido para a molécula de 4-MDBT. No caso do 4,6-DMDBT, ambos os caminhos de dessulfurização ocorreram simultaneamente. De forma geral, a utilização do catalisador de Co-Mo dopado com flúor aumentou em 50% a eficiência de HDS, quando comparada ao catalisador convencional de Co-Mo/Al₂O₃.

Apesar das destacadas propriedades mecânicas e dispersivas da alumina, tornando-a um suporte comercial para os catalisadores da HDS, vários outros óxidos também têm sido utilizados como suporte para metais ativos para a hidrodessulfurização de tiofeno, BT e DBT.⁴⁹ Embora hajam trabalhos que tratam do processo HDS aplicado a tiofenos na presença de catalisadores à base de metais, poucos estudos têm reportado a HDS para dibenzotiofenos alquilados. Nesse sentido, Zepeda *et al.*⁴⁷ avaliaram a incorporação de Ti em catalisador de Co-Mo adsorvido em sílica na razão molar Si/Ti de 40, para HDS de DBT e 4-etil,6-metildibenzotiofeno (4E6MDBT). A adição de Ti aumentou a dispersão do Mo na superfície do catalisador e a reação de HDS ocorreu com a isomerização dos substituintes das moléculas estudadas, facilitando a aproximação do átomo de enxofre da superfície do catalisador. A eficiência do catalisador proposto foi semelhante à do produto comercial Co-Mo/Al₂O₃ para dessulfurização da molécula de 4E6MDBT, com 32,4 e 38,0% de conversão, respectivamente. A conversão da

⁴⁷ Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; *et al.*; *Appl. Catal. B-Environ.* 71 (2007) 223-236.

⁴⁹ Bej, S. K.; Maity, S. K.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 18 (2004) 1227-1237.

⁵¹ Kwak, C.; Lee, J. J.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 200 (2000) 233-242.

molécula de DBT no produto dessulfurizado foi de 57,5% com o catalisador Co-Mo-Ti/sílica, mostrando eficiência superior ao produto comercial, em que a conversão foi de 43,0%.

O desenvolvimento de um novo catalisador para dessulfurização de óleo diesel foi proposto por Fujikawa *et al.*⁴⁴ O catalisador, denominado C-606A, foi preparado pela impregnação de CoCO_3 , MoO_3 , ácido ortofosfórico e ácido cítrico em suporte de zeólita-HY com 5% de Al_2O_3 . O desempenho do catalisador foi avaliado pela comparação com os resultados obtidos para um catalisador convencional de Co-Mo-P/ Al_2O_3 . Três amostras de óleo diesel contendo 1,37, 1,74 e 1,06% de S total foram tratadas. Os experimentos foram feitos em reator em fluxo com leito fixo, mantido a 49 atm de pressão de H_2 durante 1,5 h nas temperaturas de 330 até 390 °C. A taxa de dessulfurização com o catalisador C-606A foi cerca de 3 vezes maior que com o catalisador comercial, possibilitando a redução do teor de enxofre a concentrações inferiores a 50 mg kg^{-1} nas amostras estudadas. Tendo em vista a eficiência do novo catalisador, as refinarias do grupo Cosmo Oil Co. Ltd. (Japão, www.cosmo-oil.co.jp) utilizam esse produto desde 2004 para dessulfurização de óleo diesel e querosene, obtendo combustíveis com teores de enxofre inferiores a 10 mg kg^{-1} .

3.4.2. Processos alternativos de remoção de enxofre

O processo HDS utiliza catalisadores metálicos, altas temperaturas e hidrogênio sob alta pressão para a conversão de compostos de enxofre a H_2S . Entretanto, para compostos de enxofre contendo anéis aromáticos e estruturas condensadas, tais como o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados, o processo apresenta limitações, necessitando de condições ainda mais rigorosas para que essas moléculas possam reagir. Assim, a busca por novas tecnologias para a produção de combustíveis com baixos teores de enxofre tem ganhado destaque. Dentre os processos propostos destacam-se os baseados em adsorção

⁴⁴ Fujikawa, T.; Kimura, H.; *et al.*; *Catal. Today* 111 (2006) 188-193.

seletiva, extração com líquidos iônicos, biodessulfurização e, com destaque especial, a dessulfurização oxidativa, os quais serão descritos a seguir.^{5,21,23,52}

3.4.2.1. Remoção de enxofre por adsorção

O uso de adsorventes para a remoção seletiva de compostos sulfurados é um dos processos promissores para a produção de combustíveis com baixos teores de enxofre. Dentre as vantagens do processo, destacam-se principalmente as condições de temperatura e pressão ambientes em que o processo é aplicado.^{53,54} A forma de interação dos compostos de enxofre com o material adsorvente pode ser dividido em: dessulfurização adsortiva e dessulfurização por adsorção reativa. A dessulfurização adsortiva é baseada na adsorção física dos compostos de enxofre na superfície do adsorvente. O fenômeno de adsorção reativa envolve interações químicas entre os compostos sulfurados e o adsorvente. Nesse processo, o enxofre é fixado no adsorvente na forma de sulfeto, ocorrendo a liberação da molécula de hidrocarboneto.⁵

O carvão é uma das fontes mais utilizadas para a produção de adsorventes carbonáceos devido a algumas características inerentes, como a microestrutura do material e as propriedades químicas da superfície, além de ser uma fonte naturalmente abundante e de baixo custo.⁵⁵ Nesse sentido, a utilização de adsorventes sólidos de carvão ativado (CA) foi proposta por Wang *et al.*⁵⁶ A adsorção seletiva de moléculas tiofênicas, para a dessulfurização de combustível de aviação contendo 1172 mg kg⁻¹ de enxofre foi avaliada para os adsorventes CuCl/CA, PdCl₂/CA e Pd/CA e comparada com o uso de γ -Al₂O₃. Para a preparação dos adsorventes, CuCl, PdCl₂ e Pd(NO₃)₂ foram impregnados no carvão ativado comercial. No caso de PdCl₂- γ -Al₂O₃, o preparo foi feito a partir de PdCl₂ e γ -Al₂O₃

⁵ Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

²³ Chen, H.; Cai, Y.-B.; *et al.*; *Bioresource Technol.* 100 (2009) 2085-2087.

⁵² Cheng, S.; Yen, T.; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1400-1401.

⁵³ Baeza, P.; Aguila, G.; *et al.*; *Catal. Commun.* 9 (2008) 751-755.

⁵⁴ Reut, S.; Prakash A.; *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 217-222.

⁵⁵ Shalaby, C.; Ma, X.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 23 (2009) 2620-2627.

⁵⁶ Wang, Y.; Yang, R. T.; *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.

comercial. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em um tubo de quartzo posicionado no sentido vertical, equipado com dispositivo para bombear líquidos, tanque e aquecimento. Os adsorventes foram colocados dentro do tubo, pré-tratados em fluxo usando gases secos para evitar a exposição à umidade e lavados com um hidrocarboneto livre de enxofre. Posteriormente, a carga de óleo diesel foi introduzida no tubo e deixada em contato com o adsorvente. O eluente foi amostrado periodicamente e analisado por cromatografia a gás. De acordo com os autores, a capacidade de adsorção foi maior com PdCl₂ e o carvão ativado foi o melhor suporte para a remoção de BT e metil-benzotiofeno (MBT), resultando na remoção de mais de 99% do enxofre presente na carga tratada.

Karas *et al.*⁵⁷ patentearam um sistema empregando extração sólido-líquido para remoção de compostos de enxofre e nitrogênio, utilizando diferentes adsorventes. Entretanto, não houve redução significativa na concentração destes compostos. Também foi estudada a oxidação de compostos de enxofre em um reator utilizando óxido de silício contendo titânio como catalisador. Neste caso, a redução de enxofre foi de 97%, porém, o tempo necessário para a remoção foi de duas semanas.

No trabalho desenvolvido por Favre-Réguillon *et al.*⁵⁸ a dessulfurização adsorviva foi estudada usando uma carga de óleo diesel contendo diferentes quantidades de compostos alquildibenzotiofênicos, a qual foi mantida em contato com o adsorvente de 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenona suportado em poliestireno. A etapa de adsorção foi feita em reator de vidro com 250 mL de capacidade e 50 g da resina adsorvente. O tratamento de uma amostra previamente hidrotratada, contendo 60 mg kg⁻¹ de enxofre, possibilitou a redução de enxofre para menos de 10 mg kg⁻¹, abaixo das especificações europeias atuais.

Adicionalmente, outros materiais adsorventes, como sais metálicos,^{59,60} zeólitas^{61,62} e compostos à base de carbono^{56,63} têm sido estudados para a dessulfurização de combustíveis e demais frações do petróleo.

⁵⁶ Wang, Y.; Yang, R. T.; *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.

⁵⁷ Karas, L. J.; Han, Y.-Z.; *et al.*; WO Patent 2004/083346 A1 (30/09/2004).

⁵⁸ Favre-Réguillon, A.; Sévignon, M.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9617-9622.

⁵⁹ Zheng, Y.; Chou, L.; US Patent 2009/0107882 A1 (30/04/2009).

⁶⁰ Blanco-Brieva, G.; Campos-Martin, J. M.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 190-197.

⁶¹ Yang, R. T.; Hernandez-Maldonado, A. J.; *et al.*; *Science* 301 (2004) 79-81.

⁶² Zhang, Z. Y.; Shi, T. B.; *et al.*; *Appl. Catal. B-Environ.* 82 (2008) 1-10.

⁶³ Ania, C. O.; Bandoz, T. J.; *Energ. Fuel* 20 (2006) 1076-1080.

3.4.2.2. Processos biológicos de dessulfurização

O enxofre constitui cerca de 0,5 – 1% da massa seca de células bacterianas, ocorrendo principalmente na estrutura de algumas enzimas (coenzima A, tiamina e biotina), aminoácidos e proteínas (cisteína e metionina). Nesse sentido, os microorganismos precisam de enxofre para o crescimento e a manutenção das atividades biológicas. De acordo com as enzimas e as vias metabólicas envolvidas, esses organismos têm a capacidade de consumir o enxofre de moléculas como tiofeno e seus derivados, podendo ser utilizados para dessulfurização de combustíveis.^{21,64} Estudos com a molécula de DBT mostraram que a biodessulfurização desse composto pode seguir dois caminhos distintos: degradação dos anéis aromáticos ou dessulfurização específica.

Na via de biodessulfurização destrutiva (degradação) ocorre a clivagem de um dos anéis aromáticos da molécula de DBT. Um dos principais metabólitos desse processo é o 3-hidroxi-2-formilbenzotiofeno, solúvel em água e com teor de carbono inferior ao do DBT.⁶⁵ A mineralização da molécula de DBT pela via de degradação foi descrita por Afferden *et al.*⁶⁶ Os autores isolaram a bactéria do gênero *Brevibacterium sp.*, capaz de usar a molécula de DBT para o crescimento e como única fonte de carbono, enxofre e energia. Durante a biodegradação, foram identificados os metabólitos dibenzotiofeno sulfóxido (DBTO), dibenzotiofeno sulfona (DBTO₂), benzoato e remoção de enxofre na forma de sulfito.

Kilbane⁶⁷ propôs a via metabólica de biodessulfurização específica para a molécula de DBT. A sequência foi denominada 4S e corresponde à oxidação consecutiva do enxofre do DBT para sulfóxido, sulfona, sulfinato e sulfato. A produção de sulfato foi observada em um experimento com *Rhodococcus erythropolis* para biodessulfurização de DBT em etanol.⁶⁸

Em outra proposta sugerindo o processo de biodessulfurização, Ayala *et al.*⁶⁹ relataram a oxidação biocatalítica de combustíveis. A metodologia proposta inclui

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

⁶⁴ Kertesz, M. A.; *FEMS Microbiol. Rev.* 24 (1999) 135-175.

⁶⁵ Kodama, K.; Umehara, K.; *et al.*; *Agr. Biol. Chem. Tokyo* 37 (1973) 45-50.

⁶⁶ van Afferden, M.; Tappe, D.; *et al.*; *Fuel* 72 (1993) 1635-1643.

⁶⁷ Kilbane, J.; *Trends Biotechnol.* 7 (1989) 97-101.

⁶⁸ Tangaromsuk, J.; Borole, A. P.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 83 (2008) 1375-1380.

⁶⁹ Ayala, M.; Tinoco, R.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 57 (1998) 101-111.

etapas de bio-oxidação catalítica de organossulfetos e tiofenos contidos no combustível, utilizando hemoproteínas para formar sulfóxidos e sulfonas e, por fim, uma etapa de destilação na qual o composto oxidado é removido. Amostras de óleo diesel contendo 1,6% de enxofre foram bio-oxidadas com cloroperoxidase a partir de *Caldariomyces fumago* na presença de H_2O_2 $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$. A reação foi conduzida à temperatura ambiente e o composto organosulfurado foi transformado em seu respectivo sulfóxido ou sulfona e removido por destilação, sendo que a fração resultante apresentou 0,27% de enxofre.

Apesar da possibilidade de isolamento de microorganismos capazes de degradar moléculas refratárias ao processo de HDS, como o DBT, a utilização da biodessulfurização como um processo competitivo para a remoção de enxofre de combustíveis ainda encontra alguns obstáculos como a necessidade de produção de células com maior atividade de dessulfurização, capacidade de degradação de vários compostos sulfurados simultaneamente e desenvolvimento de um sistema apropriado de separação do óleo e recuperação do biocatalisador.²¹

3.4.2.3. Remoção de enxofre usando líquidos iônicos

Recentemente, a utilização de líquidos iônicos (IL) foi sugerida para a dessulfurização de combustíveis.⁷⁰⁻⁷² Líquidos iônicos são sais orgânicos aniônicos e catiônicos com baixo ponto de fusão ($< 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Os ânions e cátions que compõem esses sais determinam as notáveis propriedades físicas do líquido iônico, como baixa pressão de vapor, elevada estabilidade térmica e química e a capacidade de atuar como solvente e catalisador.⁷³

Dentre os compostos formadores de sais catiônicos orgânicos, o imidazol tem destaque especial. Para os compostos formadores de sais aniônicos inorgânicos, compostos como AlCl_3 , BF_3 , AgBF_4 e PF_6 estão entre os mais usuais.^{74,75}

⁷⁰ Huang, C.; Chen, B.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 18 (2004) 1862-1864.

⁷¹ Bosmann, A.; Datsevich, L.; *et al.*; *Chem. Commun.* 23 (2001) 2494-2495.

⁷² Li, F.; Liu, Y.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 24 (2010) 4285-4289.

⁷³ Likhanova, N. V.; Guzmán-Lucero, D.; *et al.*; *Mol. Divers.* 14 (2010) 777-787.

⁷⁴ Schmidt, R.; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1774-1778.

⁷⁵ Lu, L.; Cheng, S.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 21 (2007) 383-384.

Utilizando uma metodologia de extração por IL, Zhang *et al.*⁷⁶ propuseram a dessulfurização e desnitração extrativa de combustíveis. Dois tipos de líquidos iônicos demonstraram ser potencialmente aplicáveis para a remoção de enxofre de combustíveis: 1-alkil-3-metil-imidazol tetrafluorborato e hexafluorofosfato (AMIMBF₄ e AMIMPF₆) e trimetilamino-hidrocloroaluminato (AlCl₃-TMAC). As extrações foram conduzidas por 30 min e à temperatura ambiente na proporção fase orgânica:líquido iônico de 5:1. A fase orgânica foi, então, separada da fase iônica para análise, sendo que todos os IL utilizados foram regenerados. O estudo mostrou que o equilíbrio necessário para a absorção de compostos de enxofre foi alcançado em 10 min. Dentre os líquidos iônicos testados, BMIMBF₄ mostrou ser o mais eficiente na remoção de enxofre. Para um combustível modelo contendo DBT, piridina e piperidina os resultados mostraram remoção de 12% de enxofre, 45% de nitrogênio da piridina e 9% de nitrogênio da piperidina. Em termos de remoção simultânea de compostos orgânicos contendo nitrogênio ou enxofre, foi observado que a presença de um composto não afeta a eficiência de extração do outro. Adicionalmente, no caso de uma amostra de gasolina comercial, houve redução de 61% de enxofre após 10 extrações sucessivas. No caso do diesel, a redução foi de 25%, na mesma condição.

A eficiência dos processos de extração de enxofre utilizando IL geralmente não é superior a 40%. Dessa forma, vários trabalhos têm reportado a utilização de IL em combinação com processos de dessulfurização oxidativa, possibilitando mais de 90% de remoção de enxofre de combustíveis.⁷⁷⁻⁸⁰

3.4.2.4. Dessulfurização oxidativa

De maneira geral, os compostos de enxofre são ligeiramente mais polares que os hidrocarbonetos de estruturas similares. Sua oxidação nos processos envolvendo a ODS leva à formação de sulfóxidos e sulfonas que, por sua vez, são

⁷⁶ Zhang, S.; Zhang, Q.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 614-622.

⁷⁷ Zhao, D. S.; Wang, J. L.; *et al.*; *Green Chem.* 9 (2007) 1219-1222.

⁷⁸ Gao, H.; Guo, C.; *et al.*; *Green Chem.* 12 (2010) 1220-1224.

⁷⁹ Kulkarni, P. S.; Afonso, C. A. M.; *Green Chem.* 12 (2010) 1139-1149.

⁸⁰ Wang, J. L.; Zhao, D. S.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 23 (2009) 3831-3834.

ainda mais polares. Isso permite a remoção destes compostos sulfurados oxidados, principalmente, por extração com solventes ou por adsorção. O óleo diesel pode ser separado dos compostos oxidados e do solvente por decantação, sendo então submetido a uma etapa de lavagem com água para remoção de qualquer traço de solvente dissolvido.²¹

Uma das principais características dos processos de dessulfurização oxidativa refere-se à reatividade dos compostos de enxofre, que difere daquela observada para a HDS. A ordem de reatividade observada para os processos baseados na ODS é inversa à observada na HDS, e segue a ordem: difenilsulfeto > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT > tiofeno.⁸¹

Usualmente, os processos de dessulfurização oxidativa utilizam um meio reacional que contém o combustível, a fase aquosa, um catalisador, um agente oxidante e, se necessário, um surfactante.^{5,14,16,21,82,83} Dentre os oxidantes têm sido usados oxigênio molecular,⁸⁴ heteropolianions metálicos,⁸⁵ óxidos de nitrogênio,⁸⁶ reagente de Fenton,⁸⁷ ozônio,⁸⁸ perácidos orgânicos,^{24,89} hidroperóxidos⁹⁰ e peróxidos metálicos.⁹¹

O peróxido de hidrogênio é um dos principais reagentes utilizados para a oxidação de compostos sulfurados presentes em combustíveis. Sua capacidade oxidante deve-se à considerável quantidade de oxigênio ativo por unidade de massa (47%). Além disso, é considerado não prejudicial ao ambiente, pois os produtos de decomposição geram O₂ e água.⁹² No processo de dessulfurização oxidativa, têm sido usadas diferentes combinações com H₂O₂, tais como H₂O₂/catalisadores

⁵ Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

¹⁴ Deshpande, A.; Bassi, A.; *et al.*; *Energ. Fuel* 19 (2005) 28-34.

¹⁶ Mei, H.; Mei, B.; *et al.*; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

²⁴ Filippis, P.; Scarsella, M.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4594-4600.

⁸¹ Otsuki, S.; Nonaka, T.; *et al.*; *Energ. Fuel* 14 (2000) 1232-1239.

⁸² Cullen, M.; US Patent 2006/007081196 B2 (25/07/2006).

⁸³ Gunnerman, R. W.; US Patent 2002/006500219 B1 (31/12/2002).

⁸⁴ Zhou, X.; Li, J.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 317-323.

⁸⁵ Huang, D.; Zhai, Z.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1447-1451.

⁸⁶ Tam, P. S.; Kittrell, J. R.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 321-324.

⁸⁷ Daia, Y.; Qia, Y.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 927-932.

⁸⁸ Zaykina, R. F.; Zaykin, Y. A.; *et al.*; *Radiat. Phys. Chem.* 71 (2004) 465-468.

⁸⁹ Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; *et al.*; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869-874.

⁹⁰ Zhou, X.; Gai, H.; *et al.*; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 189-194.

⁹¹ Chan, N. Y.; Lin, T.; *et al.*; *Energ. Fuel* 22 (2008) 3326-3328.

¹⁷ Te, M.; Fairbridge, C.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 219 (2001) 267-280.

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

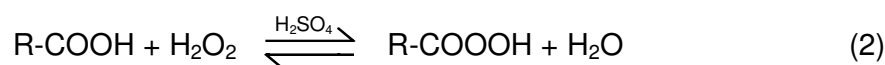
²⁴ Filippis, P.; Scarsella, M.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4594-4600.

⁹² Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; *et al.*; *Angew. Chem. Int. Edit.* 45 (2006) 6962-6984.

metálicos,^{17,93} H₂O₂/fotocatalisadores,⁹⁴ H₂O₂/ácidos inorgânicos,⁹⁵ H₂O₂/ácido fórmico^{24,96-98} e H₂O₂/ácido acético.^{99,100} Dentre estas combinações, o uso de H₂O₂ e ácidos orgânicos, que leva à formação de perácidos,¹⁰¹ têm sido uma das alternativas mais promissoras.

3.4.2.4.1. Perácidos orgânicos

O elevado poder oxidante dos perácidos tem motivado sua utilização para a oxidação de compostos sulfurados. Tais perácidos são altamente reativos e corrosivos e, por essa razão, são produzidos *in situ* pela reação do H₂O₂ com um ácido carboxílico, geralmente ácido fórmico ou acético. A reação de formação é reversível, resultando em uma mistura de reagentes e produtos em equilíbrio. A velocidade em que o estado de equilíbrio é alcançado pode ser acelerada pela adição de um catalisador ácido forte, como o H₂SO₄. A Equação 2 representa de forma genérica a reação de formação dos perácidos, onde R é um grupo alquílico.^{21,102,103}



A utilização de perácidos para dessulfurização oxidativa de combustíveis tem sido empregada em vários estudos. Recentemente, Yazu *et al.*¹⁰⁴ investigaram um sistema para dessulfurização de nafta com H₂O₂ e AcOH na presença de H₂SO₄, para amostras com teores de enxofre total de 257 mg kg⁻¹ (*straight-run naphtha*) e 11,3 mg kg⁻¹ (nafta hidrodessulfurizada). A reação foi feita em reator de vidro, com

⁹³ Al-Shahrani, F.; Xiao, T.; *et al.*; *Appl. Catal. B-Environ.* 73 (2007) 311-316.

⁹⁴ Matsuzawa, S.; Tanaka, J.; *et al.*; *J. Photoch. Photobio. A* 149 (2002) 183-189.

⁹⁵ Ramirez-Verduzco, L. F.; Torres-Garcia, E.; *et al.*; *Catal. Today* 98 (2004) 289-294.

⁹⁶ Lanju, C.; Shaohui, G.; *et al.*; *Energ. Source. A* 30 (2008) 370-376.

⁹⁷ Zhao, D.; Wang, Y.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1803-1806.

⁹⁸ Bunthid, D.; Prasassarakich, P.; *et al.*; *Fuel* 89 (2010) 2617-2622.

⁹⁹ Haw, K.-G.; Bakar, W. A. W. A.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1105-1112.

¹⁰⁰ Dehkordi, A. M.; Kiaei, Z.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 435-445.

¹⁰¹ Clayden, J.; Greevs, N.; *et al.*; *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2001.

¹⁰² Zhao, X.; Zhang, T.; *et al.*; *J. Mol. Catal. A-Chem.* 271 (2007) 246-252.

¹⁰³ Swern, D.; *Chem. Rev.* 45 (1949) 1-68.

¹⁰⁴ Yazu, K.; Matsumura, A.; *et al.*; *J. Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 251-255.

50 mL de nafta e 25 mL de AcOH contendo 20 mmol L⁻¹ de H₂SO₄. A mistura, mantida sob agitação, foi aquecida a 70 °C e então 1 mL de H₂O₂ 35% (m/m) foram adicionados ao reator. Após 2 h de reação, o óleo foi separado e uma alíquota de 3 mL foi tratada com 100 mg de sílica gel para adsorção das espécies oxidadas. A concentração de enxofre total e das espécies sulfuradas remanescentes na nafta após a etapa de extração foi determinada por fluorescência no ultravioleta, utilizando o equipamento Horiba SLFA-UV21, e por cromatografia a gás com detector fotométrico de chama (GC-FPD), respectivamente. Após o tratamento por ODS e adsorção em sílica gel, o teor de enxofre das amostras foi reduzido para 1,5 e 0,08 mg kg⁻¹, respectivamente.

A oxidação catalítica de DBT usando peróxido de ciclohexanona foi proposta por Zhou *et al.*¹⁰⁵ A oxidação de DBT foi conduzida em decahidronaftaleno usando o oxidante solúvel em óleo, com óxido de molibdênio (MoO₃) suportado em uma resina poliacrílica trocadora catiônica. Foram investigadas a influência da temperatura e do tempo de reação, a razão molar ciclohexanona:DBT e a reutilização do catalisador. A reação foi feita em frasco de vidro equipado com coluna de refluxo e termômetro, no qual o catalisador foi misturado à ciclohexanona, em solução de tetrahidronaftaleno contendo 0,5% de DBT. A mistura foi agitada e submetida a temperaturas na faixa de 40 a 120 °C. A análise dos produtos foi feita por espectroscopia no infravermelho (IR), ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia a gás com detector de massa (GC-MS). Os resultados mostraram que com o aumento da temperatura de 40 para 100 °C houve melhora na eficiência da reação. Na presença de MoO₃ (1% de MoO₃ na mistura), a conversão de DBT a dibenzotiofeno sulfona (DBTO₂) foi de 100% a 100 °C, em 40 min de reação. Foi observado pelos autores que em temperaturas acima de 100 °C, a eficiência da reação diminuiu, provavelmente devido à termólise da ciclohexanona. Foi constatada eficiência de 100% para a razão molar ciclohexanona:DBT de 2,5:1, a 100 °C, com 1% de MoO₃. Após dez reações consecutivas com reutilização do catalisador MoO₃, a 80 e 100 °C, com razão molar ciclohexanona:DBT de 2,5:1, não foi observada diferença na eficiência da reação. A oxidação foi avaliada usando outros alquilperóxidos solúveis em óleo, como terbutilhidroperóxido e tetraminhidroperóxido. Os

¹⁰⁵ Zhou, X.; Zhao, C.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 21 (2007) 7-10.

resultados mostraram que a atividade de alqui-peróxidos diminui na ordem ciclohexanona > tetraminhidroperóxido > terbutilhidroperóxido.

No trabalho proposto por Dehkordi *et al.*⁸⁹ foi desenvolvido um processo empregando a mistura de H₂O₂ e AcOH para dessulfurização de uma amostra de querosene não hidrotratado, contendo 0,16% de enxofre (m/m). Volumes variados (de acordo com as razões molares) de AcOH e H₂O₂ foram misturadas a 750 mL de querosene. Foram avaliados os efeitos da temperatura (25 a 70 °C), razões molares H₂O₂:enxofre (8:1 a 31:1), AcOH:enxofre (20:1 a 80:1) e solvente de extração (metanol, etanol e propanol). A máxima eficiência de remoção de enxofre foi de 83% na condição de 750 mL de querosene, 71 mL de H₂O₂ e 138 mL de AcOH, mantidos a 60 °C durante 2 h, correspondendo à razão molar S:AcOH:H₂O₂ de 1:80:23. Após o término da reação, o querosene foi extraído 2 vezes com propanol diluído (1+1 em água), durante 5 min (razão volumétrica querosene:solvente de 1:2).

3.5. Aplicação de ultrassom a processos de dessulfurização oxidativa

A diferença de polaridade entre os perácidos e os derivados de petróleo submetidos ao processo de dessulfurização oxidativa origina a formação de duas fases imiscíveis no sistema reacional. Por essa razão, a dificuldade de transferência de massa entre o combustível e a fase polar oxidante deve ser minimizada, aliada a uma maior eficiência de oxidação dos compostos sulfurados. Alguns trabalhos têm sugerido a utilização de agentes de transferência de fase (PTA), que facilitam a transferência de reagentes na interface das soluções.¹⁰⁶ Outra proposta interessante tem sido a utilização da dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom (UAOD). As condições extremas de temperatura e pressão, proporcionadas pelo ultrassom (US) em pontos localizados do meio reacional, têm sido utilizadas para acelerar reações químicas diversas e melhorar a transferência de fase entre líquidos imiscíveis. Nesse sentido, o uso de US também vem sendo proposto como

⁸⁹ Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; *et al.*; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869-874.

¹⁰⁶ Zhao, D.; Ren, H.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 21 (2007) 2543-2547.

alternativa para o processo de dessulfurização de derivados do petróleo.^{16,27,107}

3.5.1. Ultrassom

Conceitualmente o ultrassom é uma onda mecânica que pode ser transmitida através de qualquer meio material, seja ele sólido, líquido ou gás, que possua propriedades elásticas. Conceitualmente, o ultrassom compreende a faixa sonora com frequência superior à da audição humana (20 kHz).¹⁰⁸ A ampla faixa de frequências abrangida pelo US torna possível a sua utilização para diversas finalidades, as quais podem ser divididas em duas áreas principais. A primeira, denominada de baixa potência, compreende frequências entre 2 e 10 MHz, e permite a utilização do US em diagnósticos médicos. A segunda área envolve as ondas de alta energia e baixa frequência, na faixa de 20 kHz até 2 MHz, que é utilizada para processos químicos em geral. Devido às aplicações das ondas de baixa frequência em diversos processos químicos, essa área é denominada sonoquímica.^{28,109}

As ondas ultrassônicas aplicadas em sonoquímica são geradas por dispositivos chamados transdutores. Esses dispositivos, constituídos por uma cerâmica ou cristal piezoelétrico, têm a capacidade de converter energia elétrica em energia mecânica e operam, principalmente, em frequências de 20 e 40 kHz. Os principais equipamentos de US comercialmente disponíveis são o banho e a sonda. Banhos de ultrassom geram intensidades de 1 a 5 W cm⁻² e sua aplicação para fins reacionais não é considerada eficiente pois, além da intensidade ser inferior a das sondas, a distribuição das ondas no banho não é homogênea e parte da transmissão de energia para o frasco de reação é dissipada pelo líquido que preenche o reservatório do banho. Além disso, as dimensões do banho de US, o volume de líquido, a posição dos transdutor, o material e a quantidade de frascos,

¹⁶ Mei, H.; Mei, B.; *et al.*; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

²⁷ K. Suslick; *Science* 247 (1990) 1439-1445.

²⁸ Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied Sonochemistry - The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, 2002.

¹⁰⁷ Penrose, R.; Rusconi, S. J.; US Patent 2009/02233809 A1 (10/09/2009).

¹⁰⁸ Luque de Castro, M. D.; Priego-Capote, F.; *Trend. Anal. Chem.* 23 (2004) 644-653.

¹⁰⁹ Leighton, T. G.; *Prog. Biophys. Mol. Bio.* 93 (2007) 3-83.

podem afetar a transferência de energia. Em contrapartida, as sondas de US, constituídas de titânio ou ligas de titânio, geram intensidades na ordem de 50 a 750 W cm⁻². Esses dispositivos são utilizados em substituição ao banho para promover condições mais energéticas ao meio, pois devido à composição bastante inerte, podem ser diretamente imersas na mistura reacional, melhorando a transferência de energia.^{28,110,111}

A propagação das ondas ultrassônicas consiste em ciclos de compressão e rarefação. Os ciclos de compressão exercem pressão positiva no líquido, aproximando as moléculas entre si, enquanto nos ciclos de rarefação as moléculas são afastadas umas das outras a uma distância maior que a original e a pressão exercida é dita negativa. Nas propagações de alta energia (baixa frequência de US), o ciclo de rarefação pode exceder as forças atrativas entre as moléculas do líquido e formar bolhas de cavitação. Durante os ciclos de compressão e rarefação, as bolhas crescem pela passagem de gás e vapor da solução para o seu interior até atingir um tamanho crítico (cerca de 100 µm) e implodir, conforme representado na Figura 4. O colapso das bolhas produz condições locais peculiares, desenvolvendo microambientes com alta temperatura e pressões elevadas, podendo criar espécies intermediárias ativas, que permitem que as reações ocorram mais rapidamente. Os chamados pontos quentes têm temperaturas de aproximadamente 5500 °C no interior da cavidade e 2100 °C na superfície do líquido. A pressão é da ordem de 1000 atm e as taxas de aquecimento e resfriamento são maiores que 10⁹ K s⁻¹, com duração de poucos µs.^{27,112-114}

²⁷ Suslick, K.; *Science* 247 (1990) 1439-1445.

¹¹⁰ Korn, M.; Krug, F. J.; *et al.*; *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 305-321.

¹¹¹ Nanzai, B.; Okitsu, K.; *et al.*; *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 163-168.

¹¹² Thompson, L. H.; Doraiswamy, L. K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215-1249.

¹¹³ Mason, T. J.; *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 443-451.

¹¹⁴ Mason, T. J.; *Sonochemistry: the Uses of Ultrasound in Chemistry*, 1990.

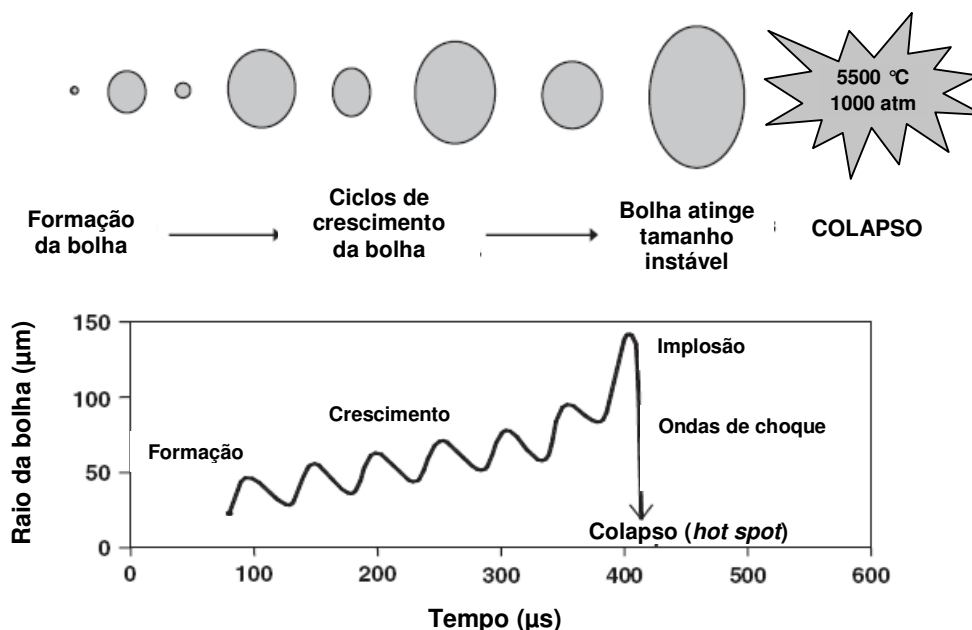


Figura 4. Representação do ciclo de formação, crescimento e implosão da bolha de cavitação (adaptado de Suslick¹¹⁵).

A ocorrência do fenômeno de cavitação durante o processo de sonicação de líquidos imiscíveis, como a mistura entre óleo e água, tem sido aplicada para a emulsificação de líquidos, fazendo com que gotículas de um fiquem suspensas no outro. Isso deve-se ao fato que jatos de líquido oriundos da implosão da bolha são projetados, à altíssima velocidade, para a outra fase, formando uma emulsão. 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 a passagem de moléculas de um líquido para o outro.^{14,115,116}

A interação do ultrassom com a matéria, principalmente pelo processo de cavitação, pode provocar transformações químicas e físicas que não são comuns a partir de outras fontes. Nesse sentido, as metodologias propostas envolvendo o uso do ultrassom para a obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre, atendendo às exigências da legislação, visam, em um primeiro momento, o desenvolvimento de um processo auxiliar a HDS, fazendo uso de condições de

¹⁴ Deshpande, A.; Bassi, A.; *et al.*; *Energ. Fuel* 19 (2005) 28-34.

¹¹⁵ Suslick, K. S.; *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.

¹¹⁶ Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, 2002.

temperatura e pressão mais amenas do que as empregadas nos processos de dessulfurização convencionais.

3.5.2. Dessulfurização de combustíveis utilizando ultrassom

Os processos oxidativos para remoção de enxofre de combustíveis têm recebido bastante destaque pelo fato de não utilizar hidrogênio e apresentar elevada eficiência de remoção dos compostos mais refratários a HDS. Além disso, a capacidade do ultrassom em promover reações químicas fez com que processos de dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom tenham sido sugeridos.^{3,21}

No método proposto por Mei *et al.*¹⁶, o ultrassom é aplicado em um processo de dessulfurização oxidativa catalítica, sob condições de transferência de fase, em amostras comerciais de óleo diesel. Utilizando DBT como composto modelo, os resultados mostraram a eficiência do US, para o qual a oxidação de DBT à sulfona (DBTO₂) chegou a 85% em 1 min e 95% em 3 min. Após 7 min, a oxidação de DBT a DBTO₂ foi completa. Comparativamente, na ausência de US, a conversão foi de somente 21% em 1 min e chegou a 80% em 7 min, demonstrando que a velocidade de reação pode ser melhorada com o uso de US. Para avaliar a oxidação de amostras de óleo diesel, foram misturados volumes iguais de duas soluções: *i*) óleo diesel contendo 7,32 mmol L⁻¹ de brometo de tetraoctilamônio (surfactante) e *ii*) solução de H₂O₂ 30% (m/m) contendo 0,6 mmol L⁻¹ de ácido fosfo-túngstico (fase aquosa). A mistura reacional foi submetida a US (20 kHz), formando uma emulsão a 75 °C. Após interromper a aplicação do US e arrefecimento, ocorreu a desemulsificação. Neste caso, a fase contendo o óleo diesel com os compostos de enxofre oxidados foi extraída com acetonitrila. Após a extração, a análise da fase do óleo diesel por GC-MS mostrou o desaparecimento dos compostos sulfurados, inclusive os mais refratários, como 4,6-DMDBT, e o aparecimento das respectivas sulfonas. Os resultados obtidos através da metodologia mostraram eficiências de remoção de enxofre superiores a 98% e recuperação de óleo acima de 82%.

³ Rana, M. S.; Sámano, V.; *et al.*; *Fuel* 86 (2007) 1216-1231.

¹⁶ Mei, H.; Mei, B.; *et al.*; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

Recentemente, Mello *et al.*¹¹⁷ desenvolveram um procedimento baseado no processo UAOD para oxidação e remoção de DBT de uma fração hidrotratada de petróleo. Neste processo, os autores utilizaram uma mistura oxidante contendo 15 mL de ácido acético e 10 mL de H₂O₂ 50% (m/m), que foi adicionada à 25 mL do óleo e, em seguida, aplicado US (20 kHz, 750 W, 40% de amplitude) durante 9 min. Após a reação, as fases (oxidante + óleo) foram separadas e a fase óleo extraída três vezes com MeOH. Nestas condições, os autores obtiveram remoção de enxofre de até 95%, após 9 min de aplicação de US.

A influência dos íons Fe²⁺ e Cu²⁺ e o pH da solução oxidante no processo UAOD foram avaliadas no trabalho de Dai *et al.*²⁵ Amostras de óleo diesel contendo 1936 e 1162 mg kg⁻¹ de enxofre foram utilizadas nos experimentos. Uma alíquota de óleo diesel foi misturada com um volume apropriado da solução contendo H₂O₂ 30% (m/m), ácido acético e solução de Fe²⁺ ou Cu²⁺, a qual foi sonicada com equipamento de US na frequência de 28 kHz e 200 W de potência durante 15 min. De acordo com os autores, íons metálicos têm a capacidade de catalisar a degradação do H₂O₂, acelerando a formação de radicais hidroxil (\cdot OH). Após a reação, o óleo foi extraído com dimetilformamida (DMF) durante 10 min (proporção óleo:solvente de 1:1 v/v). A eficiência máxima de dessulfurização do processo proposto foi atingida na faixa de pH de 1,9 a 2,1, e razão molar H₂O₂:S:M²⁺ de 6:1:0,3 com 95,2% e 89,2% de remoção de enxofre na presença dos íons Fe²⁺ e Cu²⁺, respectivamente. De acordo com os autores, foi observado um efeito sinérgico na combinação de íons metálicos e a energia de US, que resultou no aumento da velocidade de reação. A eficiência do processo foi estabelecida na seguinte ordem: US-Fe²⁺-H₂O₂ > US-Cu²⁺-H₂O₂ > US-H₂O₂ > H₂O₂.

Em outro trabalho, Dai *et al.*¹¹⁸ desenvolveram um processo para oxidação de sulfurados combinando US, H₂O₂ (30%, m/m), AcOH e o reagente de Fenton (FeSO₄). O processo foi aplicado a três amostras de óleo diesel com concentrações de enxofre de 1988, 1162 e 569 mg kg⁻¹. O equipamento de US, com frequência de 28 kHz e potência variável de 50 a 200 W foi construído pelos autores. A um determinado volume de óleo diesel foi adicionada uma mistura de AcOH e H₂O₂ ou do reagente de Fenton e o pH da fase aquosa foi ajustado para 2,0. A reação foi

²⁵ Dai, Y.; Zhao, D.; *et al.*; *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 264-268.

¹¹⁷ Mello, P. de A.; Duarte, F. A.; *et al.*; *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 732-736.

¹¹⁸ Dai, Y.; Qi, Y.; *et al.*; *Petrol. Chem.* 49 (2009) 436-441.

mantida à temperatura ambiente, sob diferentes potências de aplicação de US. Após o término, a fase óleo foi extraída com dimetilformamida (DMF), em duas etapas de 10 min cada, com a razão volumétrica solvente:óleo de 1:1. Os autores obtiveram remoção de 78% de enxofre sob condições reacionais de 15 min a 27 °C, US a 28 kHz e 200 W e razão volumétrica H₂O₂:óleo de 2:100. Com a adição do reagente de Fenton, a eficiência de dessulfurização foi de 93% nas condições reacionais de 15 min a 27 °C, 28 kHz, 150 W, razão volumétrica H₂O₂:óleo de 2:100 e razão molar Fe²⁺:H₂O₂ de 0,05:1.

3.6. Dessulfurização oxidativa em fluxo contínuo

Nos últimos anos, o desenvolvimento de processos químicos miniaturizados surgiu como uma forma apropriada para a avaliação de custos, produtividade, estudos cinéticos e dimensionamento de processos em escalas industriais. Reatores em fluxo contínuo são geralmente utilizados para produção de grandes volumes de produtos e, quando comparados aos processos em batelada, o dimensionamento e o controle são mais simples, o produto final apresenta maior uniformidade, a manipulação e logística dos materiais são reduzidas e os custos de manutenção são inferiores.^{29,119}

Para processos reacionais que envolvem pequenos volumes a serem tratados, o fator econômico favorece os sistemas em batelada. Em contrapartida, processos químicos em fluxo contínuo formam a base da indústria petroquímica. Efetivamente, todos os processos petroquímicos envolvem reatores de tratamento contínuo, desde o aquecimento do petróleo, passando pelo hidrotreatamento, craqueamento e refino. Os processos em fluxo contínuo são geralmente mais eficientes que sistemas semelhantes em batelada e proporcionam maior produtividade por unidade de volume e tempo. Os reagentes são introduzidos continuamente, são submetidos ao tratamento em um espaço definido, com temperatura e vazão controladas, e são continuamente removidos do reator, reduzindo a possibilidade de ocorrência de reações paralelas. As dimensões do

²⁹ Nauman, E. B.; *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scale Up*, 2nd ed., 2008.

¹¹⁹ Luis, S. V.; Garcia-Verdugo, E.; *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions*, 2010.

reator podem ser determinadas pela vazão dos reagentes e tempo de residência (ou vice-versa) e a perda de massa é minimizada, quando comparada a processos em batelada.¹¹⁹

O desenvolvimento de novos processos para a remoção de enxofre de combustíveis tem atingido elevada eficiência de dessulfurização com a combinação do oxitratamento e a capacidade do US em promover reações químicas. No entanto, o número de trabalhos descrevendo processo de dessulfurização em sistemas em fluxo contínuo é reduzido e grande parte destes têm sido publicados na forma de patentes.^{26,83,120 - 122}

Recentemente, Cheng¹²¹ propôs um sistema em fluxo para dessulfurização de óleo diesel. Inicialmente, a eficiência do processo foi avaliada em um sistema em batelada, com a mistura de 5 g do óleo diesel, 5 g de líquido iônico (etil sulfato de 1-etil-3-metilimidazol), 5 g de H₂O₂ 30% (m/m), 1,5 g do catalisador ácido (AcOH com 20% de ácido trifluoracético) e 0,3 g do agente tensoativo (fluoreto de tetraoctilamônio). A mistura foi aquecida a 50 °C e mantida sob aplicação de US por 10 min além da agitação mecânica a 5000 rpm por mais 170 ou 350 min, dependendo da concentração de enxofre na amostra. Após essa etapa, o óleo diesel foi conduzido a um reator contendo alumina ácida para retenção dos compostos sulfurados oxidados, resultando numa eficiência de dessulfurização de 99% para amostras de óleo diesel contendo até 8000 mg kg⁻¹ de enxofre, após tratamento mínimo de 180 min. As proporções do sistema em batelada foram mantidas no reator para o tratamento em fluxo contínuo, com volume total de 10 m³ e capacidade de tratamnto de até 20000 galões por dia, utilizando agitação mecânica a 5000 rpm.

Martinie *et al.*¹²³ patentearam um processo para dessulfurização de óleo diesel hidrotratado por oxidação em contracorrente ou em tanque com agitação mecânica, através da mistura com solução aquosa do agente oxidante, na presença de catalisador e agente de transferência de fase. Os compostos oxidados foram removidos da carga por extração com solventes polares. Os oxidantes avaliados no processo foram o peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, peroxidissulfato de

²⁶ Wan, M. W.; Yen, T. F.; *Energ. Fuel* 22 (2008) 1130-1135.

⁸³ Gunnerman, R. W.; US Patent 2002/006500219 B1 (31/12/2002).

¹¹⁹ Luis, S. V.; Garcia-Verdugo, E.; *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions*, 2010.

¹²⁰ Gunnerman, R. W.; US Patent 2009/007559241 B2 (14/07/2009).

¹²¹ Cheng, S.; US Patent 2010/007758745 B2 (20/07/2010).

¹²² Glotov, V. N.; WO Patent 2008/120061 A1 (09/10/2008).

¹²³ Martinie, G. M.; Al-Shahrani, F. M.; *et al.*; US Patent 2010/007744749 B2 (29/06/2010).

sódio ou potássio, ácido perclórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e misturas desses oxidantes. O processo permite a utilização de vários tipos de catalisadores metálicos e tensoativos. Os solventes utilizados foram dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), metanol e acetonitrila. Em uma das aplicações, 100 mL de óleo diesel (910 mg L⁻¹ de enxofre) foram aquecidos a 85 °C na presença de 50 mL de H₂O₂ 15% (m/m) e 50 mg do catalisador [(C₈H₁₇)₄N]₃PW₄O₂₄ (tris(cetiltrimetilamônio) fosfotungstato). A mistura foi mantida sob agitação durante 15 min e, em seguida, transferida para um funil de separação. Uma alíquota de 100 mL do óleo diesel oxidado foi transferida para um tubo de 2,5 cm de diâmetro e 75 cm de comprimento preenchido com esferas de vidro (3 mm de diâmetro) até a altura de 50 cm. O óleo diesel foi injetado no tubo de extração em contracorrente com 150 mL do solvente acetonitrila:água (90:10 v/v) a 10 mL min⁻¹. Após a etapa de extração, a concentração de enxofre remanescente no óleo foi de 25 mg L⁻¹, representando uma eficiência de 97% na remoção de enxofre.

Wan *et al.*²⁶ desenvolveram um sistema de dessulfurização em fluxo para tratamento de gasóleo contendo 1710 mg kg⁻¹ de enxofre. Foram comparados dois dispositivos de ultrassom para as aplicações: um reator (42 mL) com sonda de ultrassom operando a 20 kHz e 600 W de potência nominal e um reator tubular contendo 35 transdutores operando na frequência de 40 kHz e com potências nominais de 100 e 200 W, com volume de trabalho de 1,1 L. Os reagentes foram bombeados a partir de dois reservatórios contendo: *i*) gasóleo e fluoreto de tetraoctilamônio (250:1, m/m) e *ii*) H₂O₂ e ácido fosfotúngstico (100:1, m/m). As vazões de alimentação dos reatores foram de 4 mL min⁻¹ (reator com sonda) e 1,83 mL min⁻¹ (reator com transdutores), mantendo uma proporção de óleo:água constante em 1:1 (v/v). Após o tratamento, o óleo oxidado passou por uma etapa de extração líquido-líquido com acetonitrila, na proporção de 1:1 (m/m). A eficiência máxima de dessulfurização foi obtida no tratamento da amostra de gasóleo no reator com sonda, onde o teor de enxofre total foi reduzido para 94,7 e 54,6 mg kg⁻¹ em 1 e 2 h de tratamento, respectivamente. A capacidade diária de tratamento foi estimada em 62 L de carga.

²⁶ Wan, M. W.; Yen, T. F.; *Energ. Fuel* 22 (2008) 1130-1135.

3.7. Técnicas analíticas utilizadas para a determinação de enxofre

Dentre as metodologias encontradas na literatura, bem como nas metodologias oficiais, é possível verificar que os métodos descritos para determinação de enxofre total nos derivados de petróleo, tal como o óleo diesel, variam desde técnicas clássicas, baseadas na combustão da amostra seguida de determinação por métodos titulométricos ou gravimétricos, até técnicas modernas como a fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia na região do infravermelho (IR), fluorescência no ultravioleta, ressonância magnética nuclear (NMR), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).¹²⁴⁻¹³⁰

Adicionalmente, métodos cromatográficos também apresentam grande importância na análise de identificação dos compostos de enxofre presentes no petróleo e seus derivados. Nesse sentido, a cromatografia a gás, por exemplo, possibilita a separação de misturas complexas de hidrocarbonetos, permitindo assim a identificação e quantificação desses compostos.^{131,132}

A norma ASTM D 2622,¹³³ baseada na espectrometria de fluorescência de raios-X, é aplicada para petróleo e derivados de petróleo, líquidos à temperatura ambiente, ou liquefeitos com aquecimento moderado, tais como óleo diesel, combustível de aviação, querosene, nafta, óleos residuais, lubrificantes, óleo hidráulico e gasolina. A amostra é submetida a um feixe de raios-X e a intensidade do pico de enxofre a 5,373 Å é medida. A intensidade do sinal de fundo é medida a 5,190 Å e subtraída da intensidade do pico de enxofre. A seguir é feita uma comparação com uma curva de calibração previamente preparada para obter a concentração de enxofre em % (m/m).

¹²⁴ Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; *et al.*; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.

¹²⁵ Heillmann, J.; Boulyga, S. F.; *et al.*; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

¹²⁶ Nadkarni, R. A. K.; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

¹²⁷ Ostermann, M.; Berglund, M.; *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 1368-1372.

¹²⁸ Glass, J. R.; Moore, E. J.; *Anal. Chem.* 32 (1960) 1265-1269.

¹²⁹ Barker, L. R.; Kelly, W. R.; *et al.*; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 2488-2490.

¹³⁰ Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; *et al.*; *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 800-804.

¹³¹ Jing, H.; Amirav, A.; *J. Chromatogr. A* 805 (1998) 177-215.

¹³² Hua, R.; Li, Y.; *et al.*; *J. Chromatogr. A* 1019 (2003) 101-109.

¹³³ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 2622-98, 1998.

Outro método, a norma ASTM D 4294,¹³⁴ utiliza a fluorescência de raios-X por energia dispersiva. Pode ser aplicado para hidrocarbonetos tais como óleo diesel, nafta, querosene, óleos lubrificantes, combustível de aviação e petróleo bruto. Através dele, a amostra é colocada 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 de um padrão. Duas curvas de calibração são necessárias para estender a faixa de determinação, uma que se estende de 0,015% a 0,1% (m/m) e outra de 0,1 a 5% (m/m).

Uma metodologia que também vem sendo amplamente utilizada é a determinação de enxofre por fluorescência no ultravioleta, segundo a norma ASTM D 5453.¹³⁵ O procedimento consiste da injeção da amostra em um tubo de combustão a 1050 °C, com seringa, ou a colocação da mesma dentro do tubo, sobre um suporte adequado para a amostra. A amostra entra em combustão sob fluxo de O₂ e os gases liberados são expostos à radiação ultravioleta. O SO₂ formado absorve essa energia e é convertido a SO₂ excitado. A energia liberada no retorno ao estado estável é detectada por um tubo fotomultiplicador e convertido em sinal analítico, que é relacionado com a concentração. A norma aplica-se a hidrocarbonetos líquidos, como nafta, gasolina e óleo diesel, com pontos de ebulição na faixa de 25 a 400 °C e com viscosidades entre 0,2 e 20 mm² s⁻¹, à temperatura ambiente, contendo concentrações de enxofre de 1 a 8000 mg kg⁻¹.

A seguir, os tópicos relacionados à instrumentação, reagentes e os procedimentos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho, serão detalhadamente descritos. Nesse sentido, a eficiência do processo proposto para dessulfurização de óleo diesel foi avaliada a partir da determinação do enxofre total por fluorescência no ultravioleta e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Adicionalmente, foi utilizada a cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada (GC-PFPD) para identificação das espécies de enxofre presentes nas cargas de óleo diesel submetidas ao processo de dessulfurização oxidativa em fluxo contínuo.

¹³⁴ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4294-98, 1998.

¹³⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, 2003.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

Para os experimentos baseados no processo UAOD, foi utilizado um gerador de ultrassom com frequência de 20 kHz e potência nominal de 750 W (Sonics and Materials, Inc., modelo VC 750, www.sonics.com, EUA) equipado com sonda de liga de titânio (Ti-6-Al-4V, 1/2", 254 mm), conforme mostrado na Figura 5(a). Esta foi mergulhada diretamente no meio reacional. Para os ensaios do sistema UAOD em batelada, foi utilizado um reator de vidro de 250 mL (número de ordem 830-00013, Ace Glass Incorporated, www.aceglass.com, EUA) com entrada para a sonda de US na parte superior (Figura 5(b)). O reator foi adaptado para possibilitar a circulação de água nos ensaios com temperatura controlada. Um reator de aço inox com volume de trabalho de 40 mL (low volume continuous flow cell, número de ordem 630-0495, Sonics and Materials, Inc.), que permite trabalhar com vazão máxima de 20 L h⁻¹ e pressão máxima de 3 atm, foi utilizado para os experimentos do sistema contínuo. O reator mostrado na Figura 5(c), possui 3 pontos de entrada/saída de reagentes, sendo um localizado na parte inferior central, um na lateral inferior e outro na lateral superior.

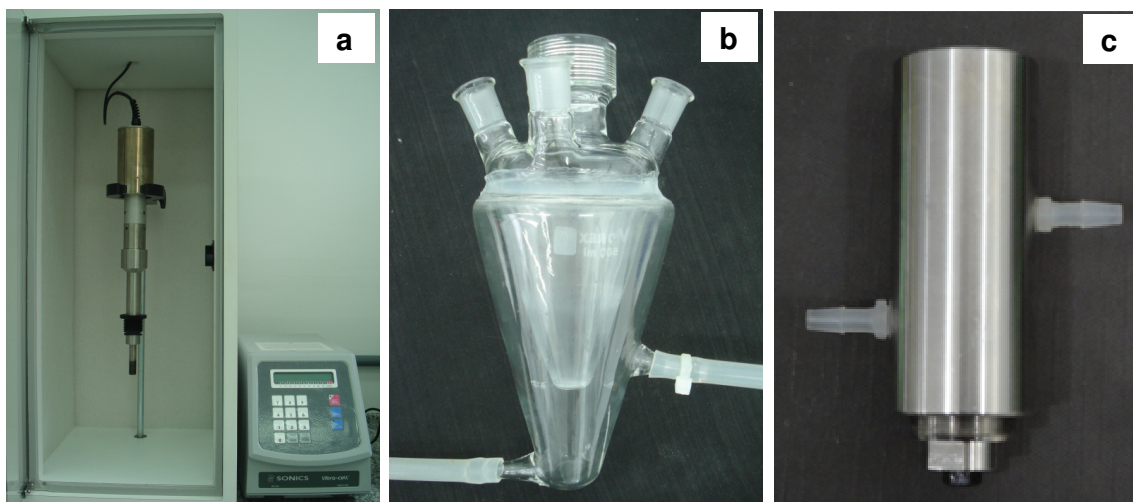


Figura 5. Acessórios utilizados nas reações do sistema UAOD: a) sonda de ultrassom modelo VCX 750; b) reator de vidro; c) reator de aço inox.

Um funil de separação de vidro foi utilizado nas etapas de extração com solvente, feita com agitação manual. Comparativamente, a etapa de reação na ausência de US foi feita utilizando um agitador mecânico (Polytron, modelo PT 3100 D, www.kinematica-inc.com, Kinematica, Suíça), na velocidade de 5000 rpm (Figura 6), sob as condições reacionais estabelecidas para o uso de US.



Figura 6. Agitador mecânico utilizado nos experimentos.

A temperatura foi controlada utilizando um banho termostático modelo MCT 110 Plus (Servylab Equipamentos e Móveis para Laboratórios Ltda., www.servylab.com.br, São Leopoldo, Brasil), com recirculação de água e que opera na faixa de temperatura de -30 a 110 °C. Para o sistema contínuo, o pré-aquecimento da carga de óleo diesel foi feito em um condensador de vidro, com fluxo de carga no tubo interno e circulação de água a 90 °C no tubo externo. Esse sistema foi adaptado antes da entrada da carga no reator de aço.

Nos testes iniciais referentes ao sistema contínuo, o bombeamento da carga de óleo diesel e dos reagentes para oxidação foram feitos com a utilização de bombas peristálticas de múltiplos canais (Ismatec IPC modelo 78001-12, Cole-Parmer Industrial Company, www.coleparmer.com, Suíça). Os líquidos foram bombeados com tubulação de *Tygon* com diâmetro interno de 2,29, 1,85 e 0,89 mm para propulsionar a carga de óleo diesel, AcOH e H₂O₂, respectivamente.

A determinação de enxofre total para avaliação da eficiência de dessulfurização pelo sistema UAOD em fluxo foi feita em analisador de enxofre total (Antek Instruments, Inc., modelo 9000 NS, www.paclp.com, Houston, EUA). O procedimento adotado para a quantificação do enxofre é baseado na norma ASTM D 5453-06, utilizando o método da injeção direta.¹³⁵ As amostras foram introduzidas no analisador com o auxílio de uma seringa (Hamilton, modelo 702N, www.hamiltoncompany.com, EUA) com capacidade máxima de 25 µL. Na Tabela 3, estão mostradas as condições operacionais para a determinação de enxofre total na fase óleo pelo analisador de enxofre.

Tabela 3. Condições operacionais para a determinação de enxofre total no analisador de enxofre.

Parâmetro	
Vazão de argônio carreador	140 mL min ⁻¹
Vazão de oxigênio carreador	20 mL min ⁻¹
Vazão de oxigênio (tubo de combustível)	450 mL min ⁻¹
Vazão de oxigênio (gerador de ozônio)	25 mL min ⁻¹
Temperatura do tubo	1050 °C
Volume de amostra	10 µL

¹³⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, 2003.

Adicionalmente, a determinação de enxofre total foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, modelo Spectro Ciros CCD, Spectro Analytical Instruments, www.spectro.com, Alemanha), com configuração axial, equipado com câmara de nebulização de duplo passo e nebulizador do tipo *cross-flow*. O comprimento de onda para a determinação de enxofre foi de 180,731 nm e a potência do gerador de radiofrequência fixada em 1500 W. As vazões dos gases principal, auxiliar e de nebulização, foram de 14,5, 1,0 e 0,95 L min⁻¹, respectivamente. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,996% (White Martins-Praxair, www.praxair.com, Brasil). Para a determinação de enxofre por ICP OES, as cargas de óleo diesel foram previamente decompostas por via úmida assistida por radiação micro-ondas utilizando um forno de micro-ondas Multiwave 3000 (*Microwave Sample Preparation System*, Anton Paar, www.anton-paar.com, Áustria), equipado com oito frascos de quartzo com capacidade máxima de operação de 280 °C e pressão de 80 atm. A decomposição do óleo diesel foi feita em triplicata, com massa de amostra de 300 mg e adição de 6 mL de HNO₃ concentrado. A mistura foi submetida a aquecimento durante 30 min a 1400 W de potência, com rampa de aquecimento de 10 min. Após arrefecimento por 20 min, as soluções foram transferidas para frascos de polipropileno e o volume completado para 50 mL. As determinações de enxofre foram feitas diretamente nessas soluções.

Para a caracterização da carga de óleo diesel utilizada no trabalho, assim como para a identificação dos compostos sulfurados presentes na fase óleo e no solvente de extração de cada reação, foi utilizado um cromatógrafo a gás, equipado com detector fotométrico de chama pulsada (Varian, Inc., modelo CP-3800, www.varianinc.com, EUA). Para a separação dos compostos de enxofre foi utilizada uma coluna capilar VF-1ms (15 m x 0,25 mm, Varian) com espessura de filme de 250 µm. Hélio (99,9999%, White Martins) foi utilizado como gás de arraste. A chama na câmara de combustão do detector PFPD foi gerada a partir de ar sintético (99,997%, White Martins) e hidrogênio (99,999%, White Martins). As condições de operação do cromatógrafo para separação e identificação dos compostos de enxofre são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais para a separação e identificação de compostos sulfurados por GC-PFPD.

Parâmetro	
<i>Injetor</i>	
	<i>SPI 1093</i>
Temperatura	200 °C (33 min)
Vazão do gás de arraste	2,0 mL min ⁻¹
<i>Detector</i>	
	<i>PFPD</i>
Vazão do ar sintético (1)	17 mL min ⁻¹
Vazão do hidrogênio	13 mL min ⁻¹
Vazão do ar sintético (2)	8,5 mL min ⁻¹
Temperatura	300 °C
<i>Forno</i>	
Temperatura inicial	80 °C (1 min)
Temperatura final	280 °C (10 °C min ⁻¹)

Um viscosímetro (Stabinger, modelo SVM 3000, Anton Paar GmbH, www.anton-paar.com, Áustria) foi utilizado para a determinação da densidade e viscosidade dos óleos antes e após a aplicação do processo proposto, conforme a norma ASTM D 7042-04.¹³⁶

Para os procedimentos de pesagem, foi utilizada uma balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Brasil), com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g e uma microbalança Sartorius (modelo M2P, Alemanha) com resolução de 0,001 mg e carga máxima de 2 g.

As determinações de acidez foram feitas através do método de referência ASTM D 664-04,¹³⁷ utilizando um titulador automático da Metrohm (modelo Titrando 836, Metrohm, Herisau, www.metrohm.ch, Suíça) equipado com eletrodo íon-seletivo para meio não aquoso. O mesmo titulador, equipado com um eletrodo de platina, foi utilizado para a determinação do teor de água.¹³⁸

¹³⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042-04, 2004.

¹³⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-04, 2004.

¹³⁸ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, 2000.

4.2. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Para as reações de dessulfurização, foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 50% m/m, 1,197 kg L^{-1} , Vetec, www.vetecquimica.com.br, Rio de Janeiro, Brasil), ácido fórmico (CH_2O_2 , 1,22 kg L^{-1} , 46,03 g mol^{-1} , Merck, www.merck-chemicals.com, Darmstadt, Alemanha), ácido acético glacial (AcOH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 1,05 kg L^{-1} , 60,05 g mol^{-1} , Vetec), ácido propiônico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, 0,993 kg L^{-1} , 74,08 g mol^{-1} , Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com, EUA) e ácido butírico ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 0,964 kg L^{-1} , 88,11 g mol^{-1} , Sigma-Aldrich, EUA).

Benzotiofeno (BT, $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$, pureza $\geq 99\%$, Merck), 2-dimetiltiofeno (2-DMT, $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$, pureza $\geq 96\%$, Merck), 2,5-dimetiltiofeno (2,5-DMT, $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$, pureza $\geq 96\%$, Merck), 3-metilbenzotiofeno (3-MBT, $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}$, $\geq 96\%$, Merck), difenilsulfeto (DFS, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$, pureza $\geq 98\%$, Merck), dibenzotiofeno (DBT, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, pureza $\geq 98\%$, Merck), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}$, $\geq 96\%$, Merck), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$, pureza $\geq 97\%$, Merck) e 1,2-naftobenzotiofeno (1,2-NBT, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$, $\geq 96\%$, Merck) foram utilizados como compostos sulfurados de referência para cromatografia a gás. Também foi utilizado dibenzotiofeno sulfona (DBTO₂, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$, pureza $\geq 97\%$, Merck) e 4,6-dimetildibenzotiofeno sulfona (4,6-DMDBTO₂, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$, de pureza desconhecida, mas caracterizado por ponto de fusão e GC-MS) como compostos modelo para os produtos de oxidação do dibenzotiofeno e do 4,6-dimetildibenzotiofeno, respectivamente. Para as etapas de extração líquido-líquido foi avaliado o uso de metanol (MeOH , CH_3OH , 0,79 kg L^{-1} , Vetec), água desionizada, acetonitrila (ACN, H_3CCN , 0,78 kg L^{-1} , Vetec) e AcOH .

Para as determinações de enxofre na fase óleo por fluorescência no ultravioleta, as soluções de calibração foram preparadas a partir da diluição em tolueno (C_7H_8 , 0,87 kg L^{-1} , Vetec) de uma solução de referência de enxofre em óleo mineral (AccuStandard, Inc., $5000 \pm 50 \text{ mg kg}^{-1}$, www.accustandard.com, EUA). Quando necessário, as amostras também foram diluídas em tolueno para a determinação de enxofre total. A decomposição das amostras por micro-ondas foram feitas com HNO_3 concentrado (65%, 1,39 kg L^{-1} , Merck) bidestilado. Para as determinações de enxofre por ICP OES, as soluções foram preparadas a partir da

diluição de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Assurance Spex CertiPrep, 1003 ± 3 mg L⁻¹, www.spexcsp.com, Metuchen, EUA) em água ultra-pura (Milli-Q, 18,2 MΩ cm, Millipore Corp., www.millipore.com, Bedford, EUA).

Nas determinações feitas por GC-PFPD, tolueno de grau HPLC/UV/resíduo (Mallinckrodt, 0,87 kg L⁻¹, Phillipsburg, EUA) foi utilizado para diluição das amostras e preparo das soluções de referência. Essas soluções foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 100 mg kg⁻¹ de enxofre das moléculas de BT, 2-MT, 2,5-DMT, 3-MBT, DFS, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, DBTO₂, 4,6-DMDBTO₂ e 1,2-NBT.

Para a determinação de acidez por titulação potenciométrica foram utilizados propan-2-ol P.A. (C₃H₈O, 0,78 kg L⁻¹, Vetec), tolueno P.A. (0,87 kg L⁻¹, Vetec), hidróxido de potássio P.A. (KOH, Merck) e biftalato de potássio P.A. (C₈H₅KO₄, Vetec). Para a determinação de água foi utilizado o reagente Karl Fischer comercial (Hydranal – Composite 5, 1,16 kg L⁻¹, Sigma Aldrich).

4.3. Cargas de óleo diesel

O processo UAOD em fluxo contínuo para a remoção de enxofre foi estudado empregando óleo diesel previamente hidrotratado. A melhor condição de tratamento foi aplicada a outras duas cargas de óleo diesel, também hidrotratadas, contendo diferentes concentrações de enxofre total. As cargas de óleo diesel utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/Petrobras).

4.4. Dessulfurização oxidativa de óleo diesel assistida por ultrassom com uso de H₂O₂ e ácido acético

4.4.1. Sistema em batelada

Inicialmente, as condições operacionais do sistema de dessulfurização proposto por Duarte *et al.*¹³⁹ foram aplicadas a 25 mL de óleo diesel hidrotratado, os quais foram misturados com 2,5 mL de AcOH e 0,5 mL de H₂O₂ 50% (m/m). A mistura foi mantida sob aquecimento a 90 °C e aplicado US durante 9 min (20 kHz, 750 W, 40% de amplitude). Após, as fases óleo e aquosa (contendo AcOH e H₂O₂) foram imediatamente transferidas do reator para um funil de separação. A fase óleo foi extraída em três etapas sucessivas com 3 mL de MeOH cada, através de agitação manual utilizando o funil de separação. A fase óleo, juntamente com o solvente de extração, foi agitada manualmente por aproximadamente 1 min. Cerca de 3 min após o término da agitação manual, foram obtidas duas fases (aquosa e óleo), sendo que a fase óleo foi separada e submetida a uma nova extração. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes, totalizando três extrações. A recuperação de óleo após o processo foi avaliada pela diferença de massa de óleo diesel utilizada no procedimento reacional e a massa obtida após as etapas de extração. A remoção de enxofre foi avaliada pela quantificação de enxofre total remanescente no óleo diesel utilizando o analisador de enxofre.

4.4.1.1. Avaliação do solvente de extração

A escolha do solvente mais adequado para a extração dos compostos sulfurados foi avaliada em função da concentração de enxofre total remanescente no óleo após ser submetido ao processo de dessulfurização em batelada. O estudo foi feito com ácido acético, acetonitrila, água e metanol. A proporção volumétrica

¹³⁹ Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.

óleo:solvente foi estabelecida em 1:1 e o volume de solvente foi dividido em três alíquotas, totalizando três extrações com 8 mL de solvente. Além disso, experimentos sem a utilização de solvente também foi feito para avaliar a necessidade dessa etapa após o processo de dessulfurização.

Todos os experimentos em batelada foram feitos em triplicata e as condições de reação e extração estabelecidas nesse sistema foram inicialmente mantidas nos experimentos do sistema UAOD em fluxo contínuo.

4.4.2. Sistema em fluxo contínuo

Na Figura 7 é mostrada a montagem dos equipamentos utilizados no sistema em fluxo contínuo.

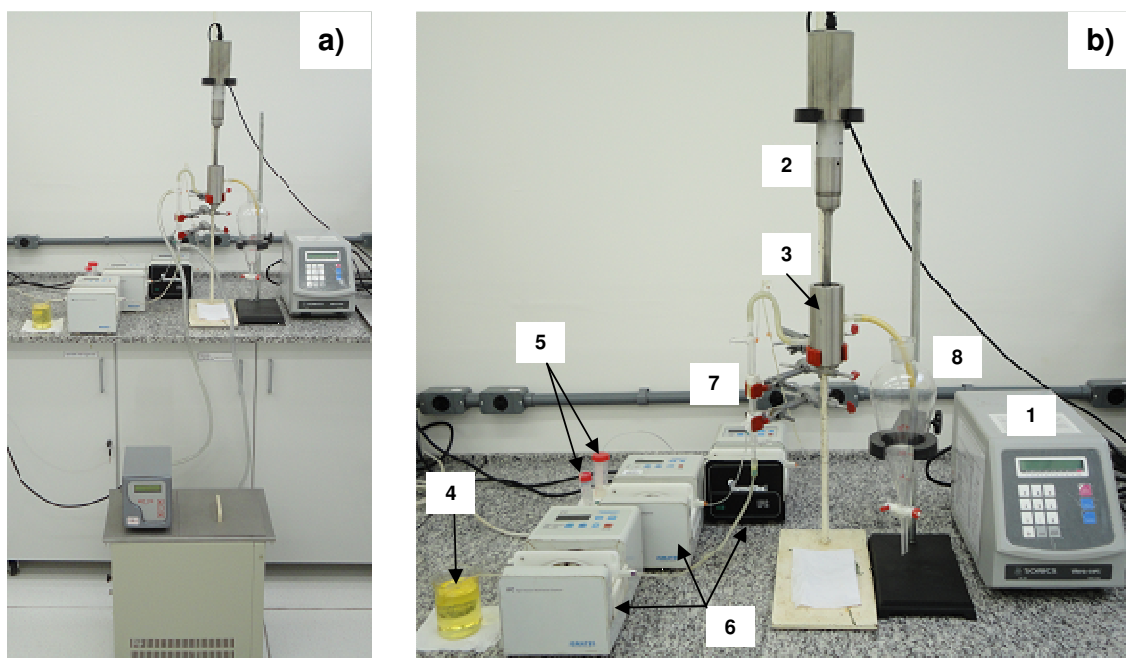


Figura 7. Sistema em fluxo contínuo para UAOD. a) vista geral do sistema; b) montagem do sistema: 1) gerador de US; 2) probe de US; 3) reator; 4) carga de óleo diesel; 5) soluções de AcOH e H₂O₂; 6) bombas peristálticas; 7) trocador de calor e 8) funil de coleta da carga tratada.

Os componentes do sistema UAOD em fluxo contínuo são detalhados no esquema da Figura 8. Conforme ilustrado, a carga de óleo diesel é propulsada

por uma bomba peristáltica e passa pelo trocador de calor com circulação de água a 90 °C antes de misturar com o AcOH e o H₂O₂ e entrar no reator.

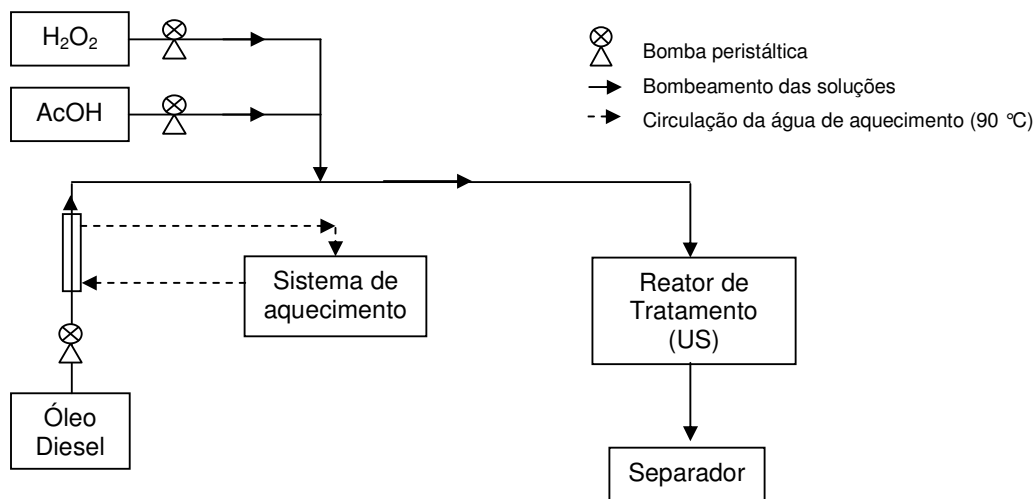


Figura 8. Esquema do sistema de dessulfurização em fluxo contínuo.

Os testes iniciais do processo UAOD em fluxo contínuo foram feitos em um reator de aço, no formato cilíndrico, com capacidade de 40 mL, conforme descrito anteriormente. O probe de US foi introduzido na mistura reacional através da abertura superior do reator, mantendo-se o sistema aberto durante todos os procedimentos reacionais. Inicialmente, o sistema em fluxo contínuo foi avaliado usando a proporção volumétrica de reagentes estabelecida no trabalho de Duarte *et al.*¹³⁹ (25:2,5:0,5 para óleo diesel, AcOH e H₂O₂, respectivamente). A partir dessa proporção, as vazões das soluções foram estabelecidas em 3,97, 0,40 e 0,08 mL min⁻¹ para óleo diesel, AcOH e H₂O₂, respectivamente, perfazendo uma vazão total de 4,45 mL min⁻¹. O ajuste das vazões estudadas foi feito gravimetricamente, considerando-se a densidade relativa de cada reagente e determinação da massa coletada após 1 minuto de bombeamento.

As soluções foram bombeadas para o reator no instante em que o gerador de ultrassom foi ligado, de forma que a mistura foi submetida à sonicação (750 W, 40%, 90 °C) desde a fase de preenchimento do reator até o volume de trabalho do sistema (40 mL). O sistema UAOD em fluxo contínuo foi monitorado durante 30 min, com coletas de alíquotas de 25 mL da mistura reacional de forma a manter a quantidade

¹³⁹ Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.

de óleo para a etapa de extração semelhante a do sistema em batelada. Em adição, a temperatura da mistura reacional durante a aplicação de ultrassom manteve-se sempre na faixa de 90 a 100 °C.

4.4.3. Avaliação da vazão de H₂O₂

Neste estudo, o efeito da vazão de H₂O₂ 50% (m/m) na eficiência de remoção de enxofre foi avaliado. Foram estudadas condições desde a ausência de H₂O₂ 0,37 mL min⁻¹. A aplicação de US foi mantida durante 30 min, com coletas subsequentes da mistura reacional a cada 25 mL, totalizando 5 alíquotas. Cada alíquota foi posteriormente transferida para funil de separação e submetida à etapa de extração com o solvente apropriado. A concentração de enxofre na fase óleo foi determinada no analisador de enxofre total.

4.4.4. Avaliação da vazão de ácido acético

Após o estudo da vazão ideal de H₂O₂, foi investigada a influência da vazão de ácido acético na eficiência de dessulfurização pelo processo UAOD. Para essa avaliação, foram estudadas condições desde a ausência de AcOH até 0,54 mL min⁻¹. A mistura reacional foi coletada durante 30 min na saída do reator, em alíquotas subsequentes de 25 mL. Cada alíquota foi transferida para funil de separação e submetida à etapa de extração com o solvente apropriado. A concentração de enxofre remanescente no óleo diesel foi determinada com o auxílio do analisador de enxofre total.

4.4.5. Avaliação do tempo de reação

O efeito do tempo de permanência da mistura reacional sob efeito da energia de US foi estudado após o estabelecimento das vazões de óleo diesel, AcOH e H₂O₂ para o sistema UAOD em fluxo contínuo. Tempos de 9 a 30 min foram avaliados nesse estudo, de forma que a vazão das soluções foi reduzida nos tempos de reação superiores a 9 min. A coleta das cinco alíquotas com cerca de 25 mL de óleo para posterior extração com solvente, assim como a determinação de enxofre no óleo, foram feitas conforme descrito nos itens anteriores.

4.4.6. Avaliação do ácido carboxílico utilizado na etapa de oxidação

O meio reacional mais eficiente para a oxidação dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel foi avaliado para diferentes ácidos carboxílicos em combinação com o H₂O₂. Dessa forma, após a determinação das vazões mais adequadas de AcOH e H₂O₂ para o sistema UAOD, o ácido acético foi substituído por ácido fórmico, ácido propiônico e ácido butírico. A eficiência de dessulfurização com diferentes ácidos carboxílicos foi avaliada pela determinação da concentração de enxofre remanescente no óleo após o processo de oxidação e extração. Da mesma forma, a mistura reacional foi coletada durante 30 min na saída do reator, em alíquotas subsequentes de 25 mL. Cada alíquota foi transferida para funil de separação e submetida à etapa de extração com o solvente apropriado.

4.4.7. Reações de dessulfurização oxidativa com agitação mecânica

Experimentos utilizando agitação mecânica foram feitos para avaliar o efeito do US na reação de oxidação dos compostos sulfurados. Dessa forma, as condições reacionais estabelecidas para o sistema UAOD em fluxo contínuo foram aplicadas a

um sistema de dessulfurização semelhante, mantido sob agitação de 5000 rpm, conforme mostrado na Figura 9.

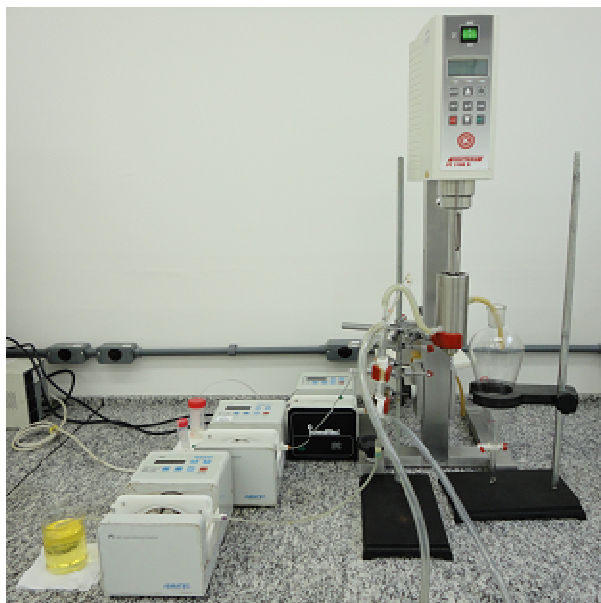


Figura 9. Sistema de dessulfurização em fluxo contínuo com agitação mecânica.

4.5. Procedimentos para a determinação de enxofre

4.5.1. Fluorescência no ultravioleta - analisador de enxofre total

A determinação de enxofre total por fluorescência no ultravioleta foi feita conforme a norma ASTM D 5453-06.¹³⁵ O procedimento consiste da injeção da amostra em um tubo de quartzo aquecido a 1050 °C, com auxílio de uma seringa. A amostra sofre combustão sob fluxo de O₂ e os gases liberados são carreados até a câmara de detecção, onde são expostos à radiação ultravioleta. O SO₂ formado na combustão da amostra absorve radiação ultravioleta e é convertido a SO₂ excitado, conforme equação a seguir (Equação 3):

¹³⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, 2003.



A radiação emitida pelo SO_2 é detectada por uma fotomultiplicadora. A curva de calibração (5 a 250 mg kg^{-1}) foi feita a partir de diluições sucessivas em tolueno de uma solução de referência de enxofre em óleo mineral. As determinações foram feitas utilizando a intensidade do sinal em área.

4.5.2. Determinação de enxofre por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Para a determinação de enxofre total no óleo diesel por ICP OES, as amostras foram previamente decompostas por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado. As soluções de referência utilizadas para a curva de calibração foram preparadas em HNO_3 5% (v/v), e as amostras decompostas foram diluídas de forma que a concentração de ácido nítrico residual se igualasse à concentração do ácido nas soluções de calibração. O programa de decomposição do forno de micro-ondas e as condições operacionais do equipamento de ICP OES foram descritos no *item 4.1*.

4.5.3. Avaliação da exatidão dos métodos de determinação de enxofre total

Para avaliar a exatidão das determinações de enxofre total pelo analisador de enxofre e por ICP OES, foi utilizado material de referência certificado fornecido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST SRM 1819a, *Sulfur in Lubricating Base Oils (level III)*, $4022 \pm 17 \text{ mg kg}^{-1}$ de enxofre) e uma solução de referência de enxofre em óleo diesel (SDF-10x-4, AccuStandard, Inc., $1000 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$ de enxofre, EUA). Para o tratamento estatístico dos resultados foi utilizado o programa GraphPad InStat (GraphPad InStat Software Inc., Version 3.00, 1997), adotando o nível de confiança de 95% para todas as avaliações.

4.5.4. Determinação de espécies de enxofre por GC-PFPD

A análise de especificação de enxofre presente nas amostras de óleo diesel, antes e após o tratamento UAOD, foi feita por cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada. Para a identificação dos compostos, o tempo de retenção de cada pico foi comparado com o cromatograma de referência, contendo os doze compostos de referência descritos anteriormente (vide item 4.2 *Reagentes*). As amostras originais, os produtos de reação e as soluções de referência foram diluídos em tolueno. As análises foram feitas com injeção de 1 μ L de solução. As condições de operação do equipamento estão descritas na Tabela 4.

4.6. Determinação da densidade e viscosidade do óleo diesel

A densidade e viscosidade foram determinadas conforme metodologia de referência¹²⁵ nas amostras de óleo diesel antes e após o tratamento de dessulfurização pelo processo proposto. Para tal, alíquotas de aproximadamente 5 mL de óleo diesel foram introduzidas no viscosímetro com o auxílio de uma seringa. As determinações de densidade e viscosidade foram feitas a 20 e 40 °C, respectivamente.

Na Figura 10 é mostrado um fluxograma do sistema UAOD em fluxo contínuo e em batelada, além dos parâmetros avaliados para a oxidação e remoção de enxofre de amostras de óleo diesel. Também estão incluídos os ensaios para determinação de enxofre total e identificação das espécies sulfuradas presentes nas cargas.

¹²⁵ Heillmann, J.; Boulyga, S. F.; *et al.*; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 190-197.

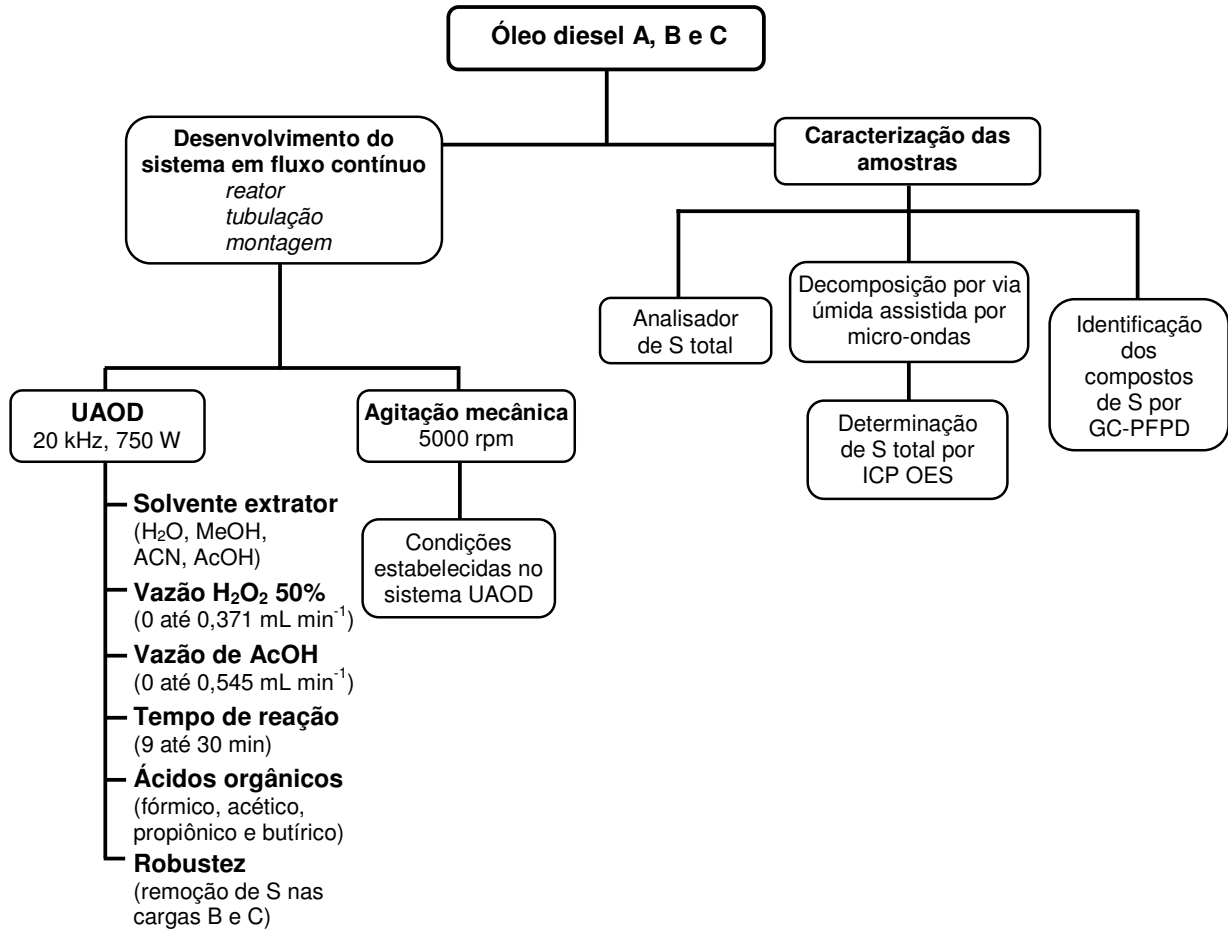


Figura 10. Diagrama simplificado das condições avaliadas no processo UAOD em fluxo contínuo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das cargas de óleo diesel

As três cargas de óleo diesel utilizadas no presente trabalho foram identificadas como óleo diesel A, óleo diesel B e óleo diesel C e serão assim denominadas ao longo do texto. As cargas foram previamente caracterizadas quanto à concentração de enxofre total, sendo as determinações foram feitas por fluorescência no ultravioleta. Os resultados obtidos foram comparados com os valores obtidos na determinação por ICP OES após digestão prévia por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Duas amostras contendo concentrações de referência de enxofre foram utilizadas para avaliar a exatidão das medidas pelas duas técnicas. Os resultados mostrados na Tabela 5 representam a média e o desvio padrão ($n = 3$).

Tabela 5. Concentração de enxofre total nas cargas de óleo diesel e nos padrões de referência determinadas no analisador de enxofre (ANTEK) e ICP OES.

Amostra	S, mg kg ⁻¹		
	Valor certificado	ANTEK	ICP OES
AccuStandard	1000 ± 10	1011 ± 16	993 ± 28
NIST 1819a - III	4022 ± 17	4057 ± 37	3992 ± 103
Óleo diesel A	-	136 ± 5	133 ± 8
Óleo diesel B	-	319 ± 3	316 ± 16
Óleo diesel C	-	377 ± 8	370 ± 12

Os resultados obtidos para a determinação de enxofre total nas cargas de óleo diesel não apresentaram diferença significativa entre as duas técnicas utilizadas (teste *t* Student com nível de confiança de 95%). Além disso, não houve diferença estatística significativa em relação aos valores de referência dos padrões de

referência e os resultados obtidos por fluorescência no ultravioleta e por ICP OES, sendo a concordância entre os resultados na faixa de 99 e 101%.

Além da concentração de enxofre total, parâmetros como nitrogênio total, densidade, viscosidade, acidez e teor de água também foram determinados nas três cargas. Os resultados estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros determinados nas cargas de óleo diesel.

Parâmetro	Óleo diesel A	Óleo diesel B	Óleo diesel C
N, mg kg ⁻¹	143 ± 4	119 ± 3	84,6 ± 2,9
Densidade, g cm ⁻³ (20 °C)	0,8681 ± 0,0001	0,8510 ± 0,0001	0,8481 ± 0,0001
Viscosidade, mm ² s ⁻¹ (40 °C)	3,9147 ± 0,0017	2,7130 ± 0,0017	2,3216 ± 0,0078
Acidez, mg KOH g ⁻¹	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Teor de H ₂ O, %	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Cabe destacar que os resultados obtidos para todos os parâmetros determinados nas cargas de óleo diesel encontram-se de acordo com a legislação nacional em vigor.^{140,141} Dessa forma, tais parâmetros serão considerados como referência para avaliação das propriedades dos óleos após o tratamento pelo processo proposto.

5.1.1. Identificação das espécies de enxofre nas cargas de óleo diesel

A especiação dos compostos sulfurados por GC-PFPD foi feita com a finalidade de identificar as espécies majoritárias presentes nas cargas de óleo e possibilitar a escolha da carga contendo, principalmente, os compostos mais refratários ao hidrotreatamento. Inicialmente, foi feita a injeção individual de uma solução (em tolueno) contendo cada composto para a determinação do respectivo tempo de retenção. Após, foi feita a identificação dos compostos em uma solução de

¹⁴⁰ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Resolução ANP N° 40, de 24 de dezembro de 2008.

¹⁴¹ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Resolução ANP N° 31, de 14 de outubro de 2009.

referência contendo cerca de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de enxofre de cada composto. O cromatograma é mostrado na Figura 11 e foi obtido pela injeção de $1 \mu\text{L}$ da solução contendo os compostos sulfurados de referência.

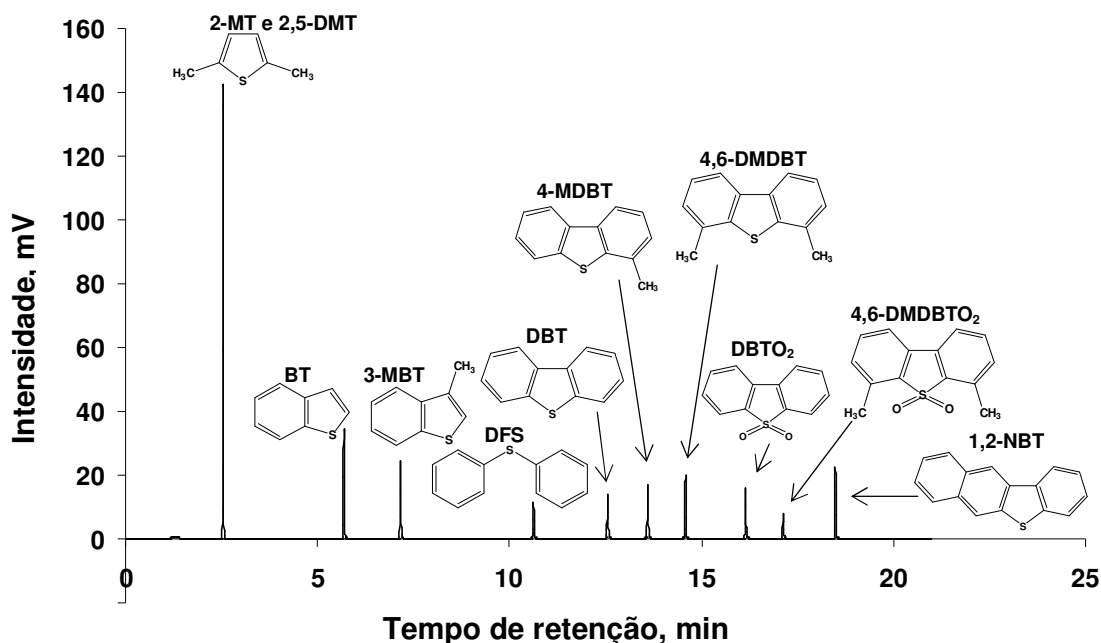


Figura 11. Cromatograma da solução de referência com onze compostos sulfurados, obtido por GC-PFPD (injeção de $1 \mu\text{L}$).

A complexa composição dos combustíveis fósseis pode afetar a identificação dos compostos sulfurados, uma vez que esses podem estar presentes em centenas de formas estruturais, principalmente como derivados aromáticos com substituintes alquílicos.^{142,143} Além disso, a presença de isômeros e a elevada concentração de hidrocarbonetos aromáticos em relação à concentração de enxofre podem causar a coeluição dos compostos, dificultado ainda mais a identificação. A identificação dos compostos foi baseada no tempo de retenção de cada composto de referência mostrado na Figura 11. Desta forma, de acordo com o cromatograma e conforme os trabalhos publicados por Ali *et al.*⁷ e Bacaud *et al.*,³⁹ o cromatograma pode ser

⁷ Ali, M. F.; Al-Malki, A.; *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

³⁹ Bacaud, R.; Cebolla, V. L.; *et al.*; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6005-6014.

¹⁴² Nylén, U.; Delgado, J. F.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 86 (2004) 223-234.

¹⁴³ Du, H.; Ring, Z.; *et al.*; *Catal. Today* 98 (2004) 217-225.

dividido em diversas faixas correspondentes às respectivas famílias de compostos sulfurados em: (i) tiofenos substituídos (C_{1-T} e C_{1+-T}), (ii) benzotiofenos substituídos (C_{1-BT} , C_{2-BT} e C_{3+-BT}), (iii) dibenzotiofeno e metildibenzotiofenos (DBT e C_{1-DBT}), (iv) etil e dimetildibenzotiofenos (C_{2-DBT}) e (v) dibenzotiofenos polissubstituídos (C_{2+-DBT}).

Sendo assim, a determinação das espécies de enxofre presentes nas cargas de óleo diesel foi feita pela injeção de 1 μ L da solução de cada carga diluída 50 vezes (v/v) em tolueno. Os cromatogramas obtidos e a identificação das famílias de compostos sulfurados presentes em cada carga são mostrados nas Figuras 12, 13 e 14.

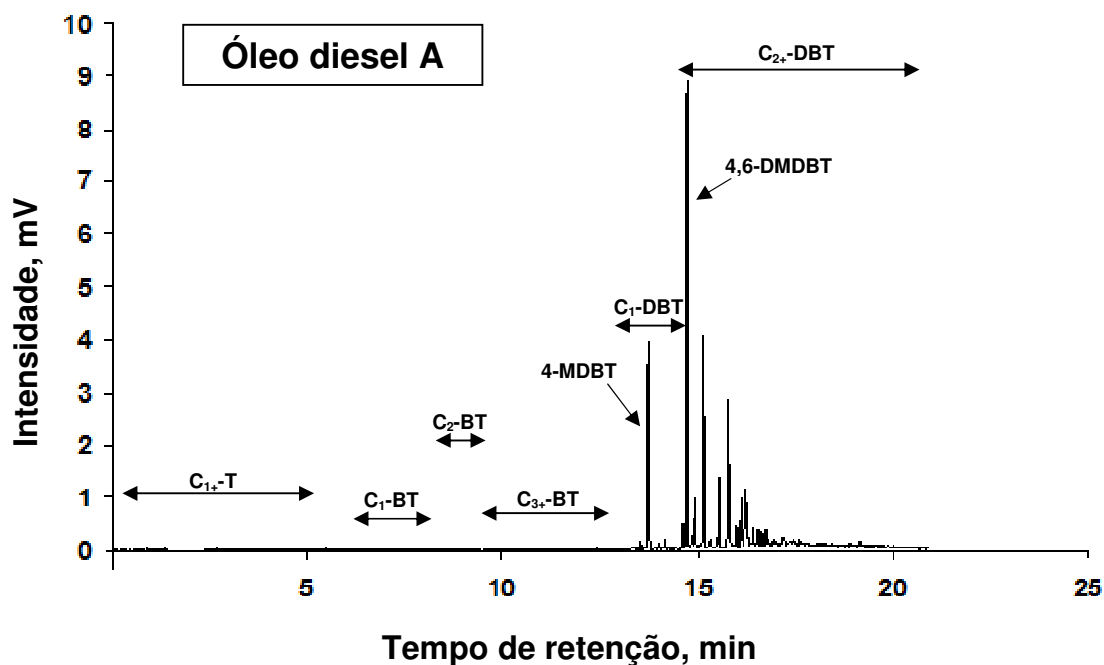


Figura 12. Cromatograma da carga de óleo diesel A obtido por GC-PFPD (injeção de 1 μ L).

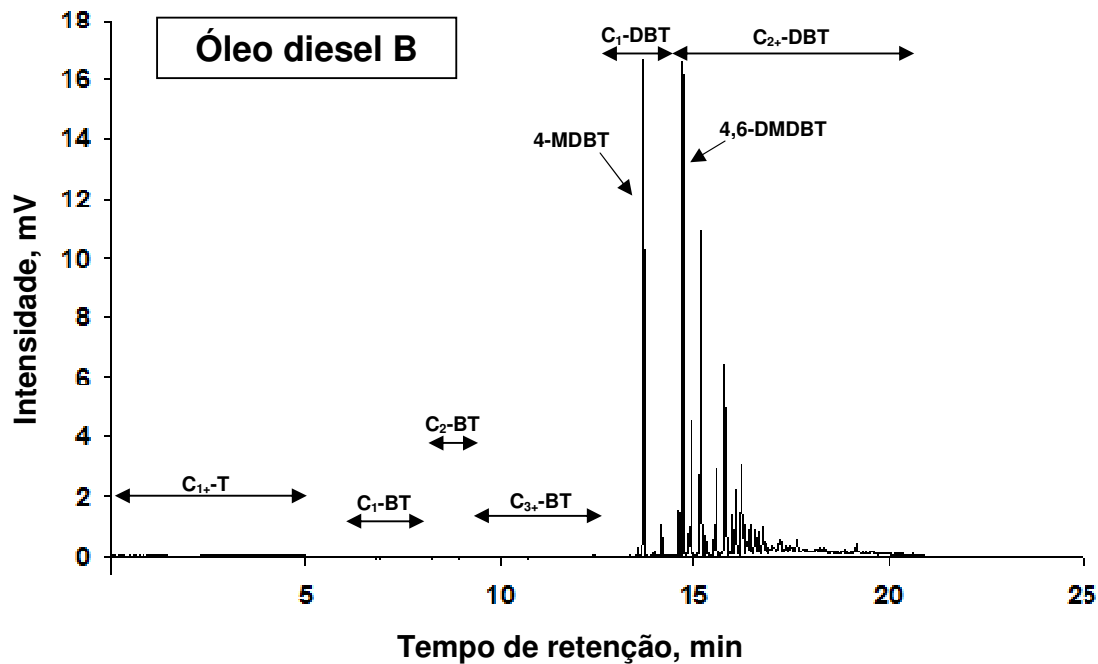


Figura 13. Cromatograma da carga de óleo diesel B obtido por GC-PFPD (injeção de 1 μ L).

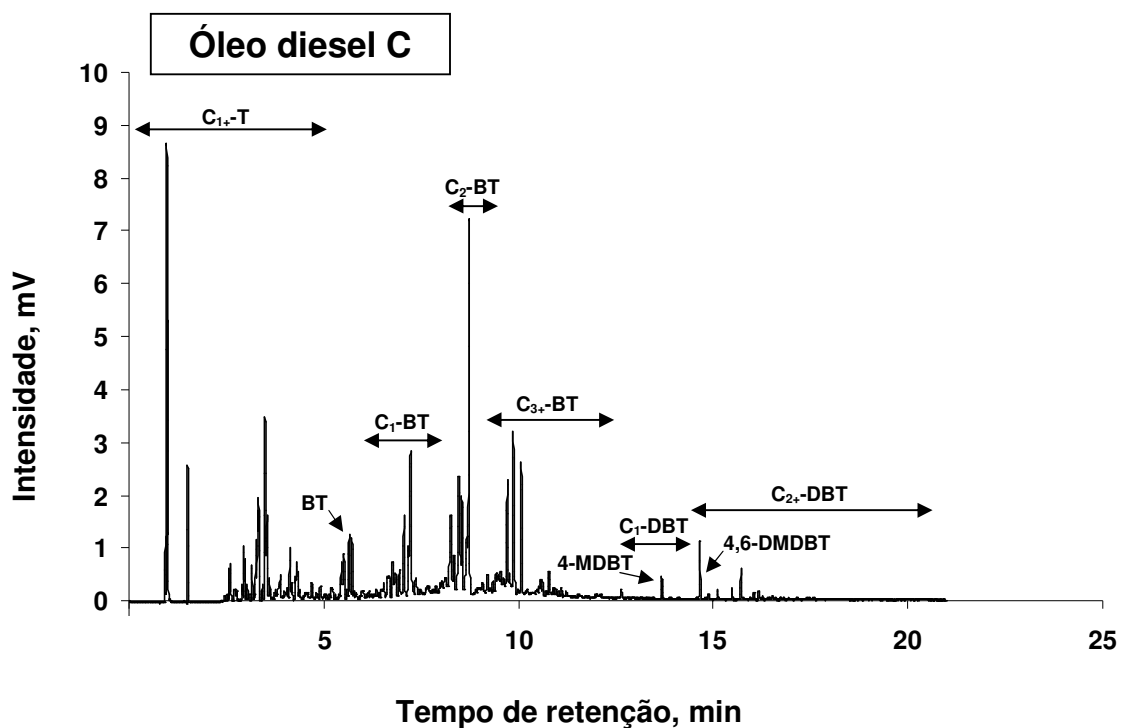


Figura 14. Cromatograma da carga de óleo diesel C obtido por GC-PFPD (injeção de 1 μ L).

Os cromatogramas indicam a presença de diversos compostos sulfurados nas cargas analisadas. Enquanto o óleo diesel A possui em sua constituição majoritariamente compostos derivados do DBT com um ou mais substituintes, os óleos B e C possuem uma composição similar entre si, com predominância dos derivados alquilados do BT. Como a resposta gerada pelo enxofre no detector PFPD depende apenas da sua concentração,¹⁴⁴ independentemente da estrutura na qual ele esteja ligado, é possível concluir que a concentração dos compostos sulfurados mais refratários à HDS, como DBT e seus derivados, é superior no óleo diesel A em relação às demais cargas (todas as cargas foram analisadas na diluição de 50 vezes). Dessa forma, tendo como objetivo a aplicação de um processo oxidativo para remoção dos compostos sulfurados mais resistentes ao hidrotreamento aplicado nas refinarias, optou-se pelo óleo diesel A como carga modelo para o desenvolvimento do processo de dessulfurização oxidativa em fluxo contínuo. Após a otimização das condições avaliadas, as cargas B e C foram submetidas ao processo de tratamento proposto.

5.2. Sistema em batelada

5.2.1. Avaliação do solvente de extração

O estudo do solvente para a etapa de extração foi feito com ácido acético glacial, acetonitrila, água e metanol. A necessidade dessa etapa foi avaliada pela concentração de enxofre remanescente no óleo diesel após o processo UAOD sem a posterior etapa de extração. Foram utilizadas as condições reacionais estabelecidas por Duarte *et al.*¹³⁹, os quais desenvolveram um processo em batelada, empregando sonda de US de 20 kHz, 750 W e 40% de amplitude de vibração, durante 9 min de aplicação de US, a 90 °C. Inicialmente, 25 mL do óleo diesel A foram adicionados ao reator de vidro e deixados em repouso até

¹³⁹ Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.

¹⁴⁴ Jing, H.; Amirav, A.; *J. Chromatogr. A* 805 (1998) 177-215.

estabilização da temperatura (90 °C). A aplicação de US foi iniciada logo após a adição de 2,5 mL de AcOH e 0,5 mL de H₂O₂ 50% (m/m). O volume total de solvente utilizado na etapa de extração foi sempre de 24 mL, divididos em três etapas de 8 mL cada. Esse parâmetro foi adotado a partir de trabalhos desenvolvidos por Ali *et al.*,⁷ Otsuki *et al.*,⁸¹ Haw *et al.*⁹⁹ e Zannikos *et al.*¹⁴⁵ que geralmente sugerem o emprego de um volume de solvente aproximado ou superior à carga de óleo tratado. Os resultados obtidos nos experimentos para os diferentes solventes de extração, bem como para a reação sem extração, estão mostrados na Figura 15.

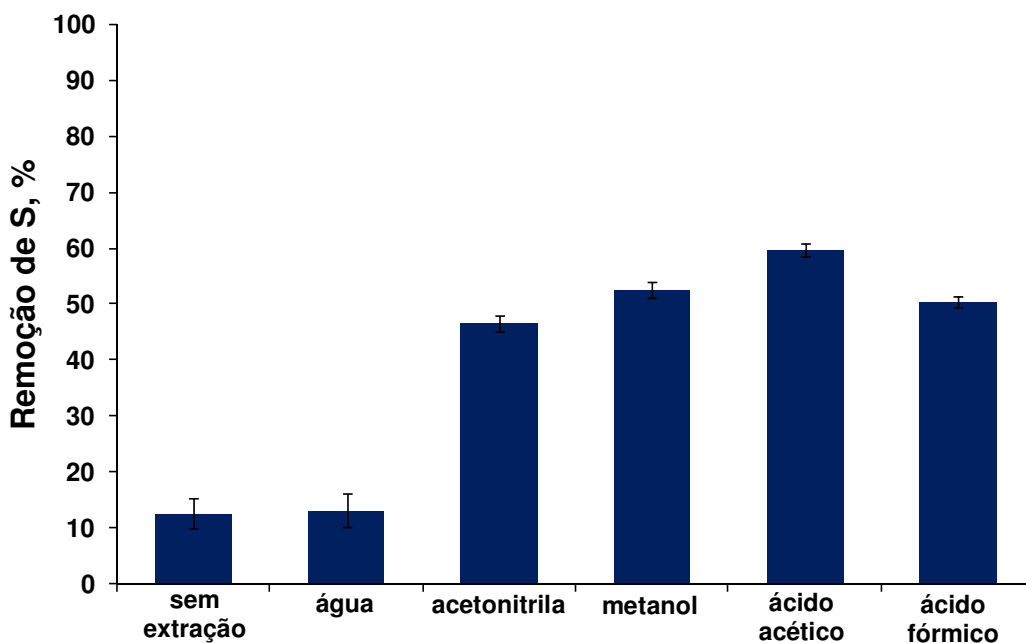


Figura 15. Efeito do solvente utilizado na etapa de extração (3x8 mL) após processo UAOD (n = 3).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 15, a utilização da água como solvente de extração não mostrou efeito adicional na remoção de enxofre quando comparada à etapa sem extração, na qual a remoção foi de cerca de 13%. Com a utilização de acetonitrila como extrator, a remoção de enxofre foi de cerca de 46%, sendo bastante próximo ao resultado obtido com a utilização de ácido fórmico. Além da menor eficiência do ácido fórmico e da acetonitrila entre os solventes orgânicos estudados, a utilização da última pode causar a contaminação do óleo

⁷ Ali, M. F.; Al-Malki, A.; *et al.*; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.

⁸¹ Otsuki, S.; Nonaka, T.; *et al.*; *Energ. Fuel* 14 (2000) 1232-1239.

⁹⁹ Haw, K.-G.; Bakar, W. A. W. A.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1105-1112.

¹⁴⁵ Zannikos, F.; Lois, E.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.

diesel com nitrogênio, conforme reportado por Duarte¹⁴⁶, o que deve ser evitado em virtude do efeito prejudicial dos compostos nitrogenados no petróleo e seus derivados.¹⁴⁷ A remoção de enxofre obtida com a utilização de metanol foi de 52% e o solvente com maior eficiência de extração dos compostos sulfurados foi o ácido acético, com cerca de 60% de remoção. A perda de massa da carga foi de 2% nos ensaios com água, 3, 4, 5 e 7% com metanol, ácido fórmico, acetonitrila e AcOH, respectivamente. Com base nos resultados obtidos, o ácido acético foi escolhido como solvente de extração após o processo UAOD nos experimentos posteriores.

5.3. Sistema UAOD em fluxo contínuo

As condições iniciais para dessulfurização de óleo diesel pelo sistema UAOD em fluxo contínuo foram estabelecidas a partir das condições reacionais descritas no trabalho de Duarte *et al.*¹³⁹ para dessulfurização de um óleo diesel sintético enriquecido com 208 mg kg⁻¹ de enxofre. Foram utilizados óleo diesel, AcOH e H₂O₂ na proporção volumétrica de 25, 2,5 e 0,5, respectivamente, correspondendo à razão molar S:AcOH:H₂O₂ de 1:300:64. A partir dessa proporção volumétrica, as vazões das soluções para o procedimento em fluxo contínuo foram estabelecidas em 3,97, 0,40 e 0,08 mL min⁻¹ para óleo diesel A, AcOH e H₂O₂, respectivamente, e razão molar S:AcOH:H₂O₂ de 1:474:95. O tempo de residência no reator foi inicialmente estabelecido em 9 min.

As soluções foram bombeadas para o reator no instante em que o gerador de ultrassom foi ligado, de forma que a mistura foi submetida à sonicação (750 W, 40% de amplitude, 90 °C) desde a fase de preenchimento do reator. A mistura reacional foi coletada na saída do reator durante 30 min, em alíquotas de 25 mL, de forma a manter a mesma quantidade de óleo diesel para a etapa de extração, assim como no sistema em batelada. Cada alíquota foi posteriormente transferida para funil de separação e submetido à etapa de extração com AcOH (3x8 mL). O experimento foi feito em triplicata e a remoção de enxofre foi de cerca de 59%. Dentre os motivos da

¹³⁹ Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.

¹⁴⁶ Duarte, F. A., Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2009. Tese (Doutorado).

¹⁴⁷ Choudhary, T. V.; Parrott, S.; *et al.*; *Catal. Commun.* 9 (2008) 1853-1857.

baixa eficiência de remoção de enxofre para o óleo diesel A, pode ser citada a presença de compostos nitrogenados, que são passíveis de oxidação com a mistura AcOH/H₂O₂, consumindo os reagentes oxidantes e reduzindo a eficiência de dessulfurização.¹⁴⁸⁻¹⁵¹ Nesse sentido, a seguir serão descritas as condições estudadas e os resultados obtidos para melhorar a eficiência do processo UAOD em fluxo contínuo.

5.3.1. Avaliação da vazão de H₂O₂

Neste estudo, foi avaliado o efeito da vazão de H₂O₂ 50% (m/m) na eficiência de remoção de enxofre. Para a variação desse parâmetro no sistema em fluxo, a razão molar S:AcOH foi mantida constante em 1:474 e a quantidade de H₂O₂ foi avaliada desde a ausência de H₂O₂ até 0,37 mL min⁻¹. A aplicação de US foi mantida durante 30 min (20 kHz, 750 W, 40% de amplitude, 90 °C, 9 min de residência), com coletas subsequentes da mistura reacional a cada 25 mL. Cada alíquota foi posteriormente transferida para funil de separação e submetida à etapa de extração com ácido acético (3x8 mL). A concentração de enxofre na fase óleo foi determinada no analisador de enxofre total. A razão molar de H₂O₂ referente a cada vazão estudada e a remoção de enxofre em cada condição é mostrada na Figura 16.

¹⁴⁸ Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 360 (2009) 205-209.

¹⁴⁹ Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; *et al.*; *Catal. Today* 140 (2009) 192-196.

¹⁵⁰ Caero, L. C.; Jorge, F.; *et al.*; *Catal. Today* 116 (2006) 562-568.

¹⁵¹ Ishihara, A.; Wang, D.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 279 (2005) 279-287.

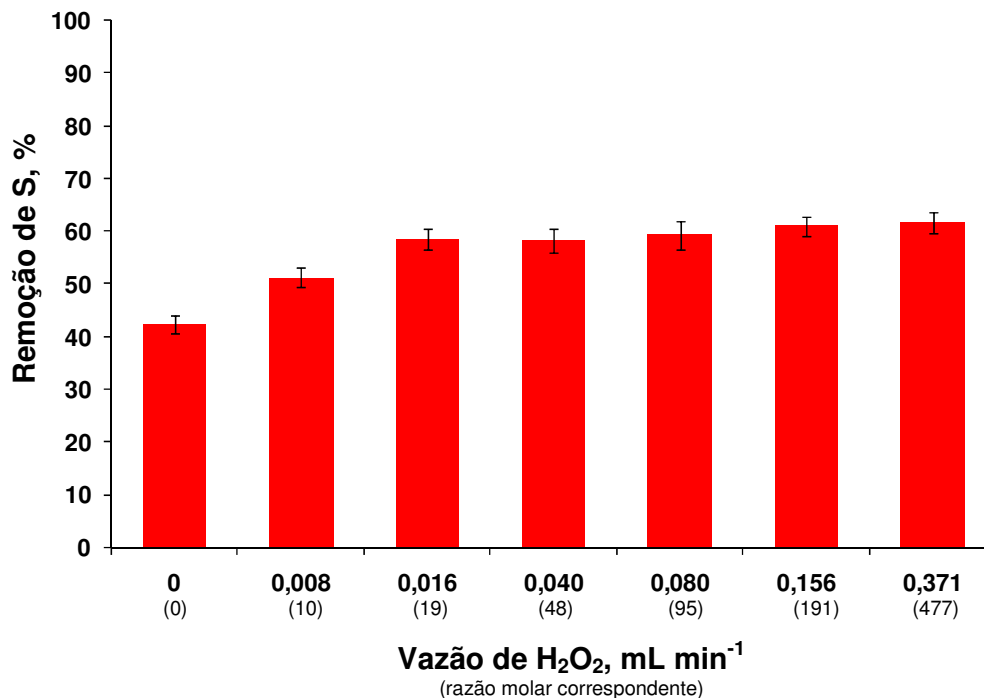


Figura 16. Avaliação da vazão de H₂O₂ para o sistema UAOD em fluxo contínuo (n = 3).

Conforme pode ser observado na Figura 16, no experimento sem adição de H₂O₂ a remoção de enxofre foi de apenas 42%, que corresponde, possivelmente, à extração dos compostos de enxofre com AcOH, evidenciando a necessidade do uso do H₂O₂ na etapa de reação para melhorar a eficiência de remoção. Para a avaliação estatística dos resultados, cada condição foi considerada como um grupo distinto de valores, gerando assim sete grupos de resultados. Com essa avaliação, foi observado que para vazões de H₂O₂ de 0,016 mL min⁻¹ ou superiores, a remoção de enxofre não teve diferença significativa, ficando na faixa de 59 a 62% (o que equivale à concentração de enxofre entre 56,4 e 52,1 mg kg⁻¹ remanescente no óleo diesel, respectivamente). Dessa forma, a vazão de H₂O₂ foi fixada em 0,016 mL min⁻¹, correspondente à razão molar S:H₂O₂ de 1:19, para os experimentos seguintes. Embora o consumo de H₂O₂ tenha sido reduzido em relação a outros trabalhos,^{139,145,152} alguns dos principais motivos relacionados à necessidade de uma

¹³⁹ Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.

¹⁴⁵ Zannikos, F.; Lois, E.; *et al.*; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.

¹⁵² Yazu, K.; Matsumura, A.; *et al.*; *J. Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 251-255.

razão molar com excesso de oxidante (superior à razão estequiométrica S:H₂O₂ de 1:2) são: *i*) a limitação na transferência de massa entre as fases imiscíveis, *ii*) possível decomposição térmica do H₂O₂ em sistemas aquecidos, *iii*) eficiência de geração do perácido e *iv*) reações de oxidação paralelas com compostos nitrogenados, os quais estão presentes em concentração superior à de enxofre na carga de óleo diesel A, e também são oxidados em sistemas empregando a mistura AcOH/H₂O₂.^{89,148,149}

5.3.2. Avaliação da vazão de ácido acético

Após a avaliação da vazão mais adequada de H₂O₂ para a dessulfurização da carga de óleo diesel A, foi feito o estudo da influência da vazão de ácido acético na eficiência de dessulfurização pelo processo UAOD em fluxo contínuo (20 kHz, 750 W, 40% de amplitude, 90 °C, 9 min de residência). Para esse estudo, a razão molar S:H₂O₂ foi mantida em 1:19 e as vazões de AcOH foram estudadas desde a condição sem AcOH, até 0,54 mL min⁻¹, correspondendo a razões molares de S:H₂O₂:AcOH de 1:19:0 até 1:19:664. A vazão total de tratamento foi de 4,45 mL min⁻¹ com tempo de residência de 9 min. A mistura reacional foi coletada durante 30 min na saída do reator, em alíquotas subsequentes de 25 mL. Cada alíquota foi transferida para funil de separação e submetida à etapa de extração com o AcOH (3x8mL). A eficiência de remoção foi obtida a partir da concentração de enxofre remanescente no óleo diesel, determinada no analisador de enxofre total por fluorescência no ultravioleta. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 17.

⁸⁹ Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; *et al.*; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869-874.

¹⁴⁸ Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; *et al.*; *Appl. Catal. A-Gen.* 360 (2009) 205-209.

¹⁴⁹ Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; *et al.*; *Catal. Today* 140 (2009) 192-196.

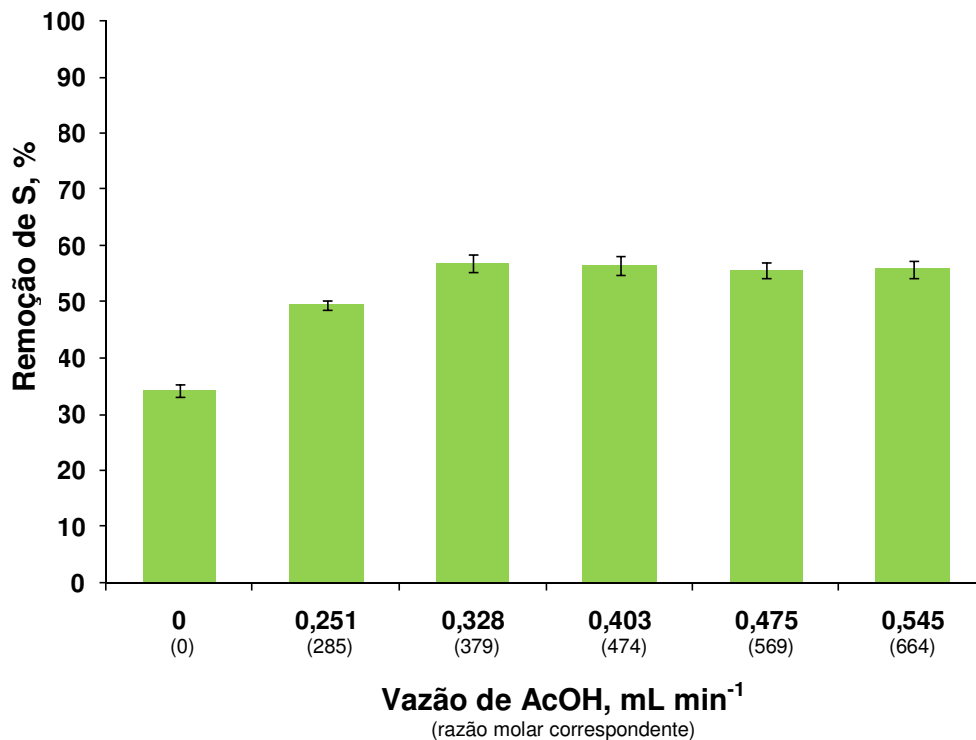


Figura 17. Efeito da vazão de AcOH na eficiência de remoção de enxofre pelo processo UAOD em fluxo contínuo (n = 3).

Como pode ser observado na Figura 17, no experimento em que o óleo diesel foi tratado somente com H_2O_2 , seguido de extração com AcOH, a remoção de enxofre foi de $34,2 \pm 1,2\%$. Conforme mostrado na Figura 17, a remoção aumenta gradativamente até a vazão de $0,328 \text{ mL min}^{-1}$, correspondente à remoção de 57% do enxofre total do óleo diesel A ($58,9 \pm 2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de enxofre remanescente). A remoção permanece praticamente constante a vazões superiores, não sendo observada diferença significativa na remoção de enxofre a partir dessa condição. Dessa forma, a vazão de AcOH foi fixada em $0,328 \text{ mL min}^{-1}$ para os experimentos seguintes com o sistema UAOD em fluxo contínuo (razão molar S:AcOH: H_2O_2 de 1:379:19). Possivelmente, o excesso molar de AcOH em relação ao H_2O_2 (AcOH: H_2O_2 de 20:1) se deve ao fato da taxa de formação do perácido, a qual pode ser aumentada empregando excesso de um dos reagentes. Razões molares de AcOH: H_2O_2 de 10:1 até 30:1 têm sido relatadas na literatura para o preparo do ácido

peracético.^{89,102,103}

5.3.3. Avaliação do tempo de residência da mistura reacional no reator

O efeito do tempo de residência da mistura reacional no reator sob efeito do ultrassom (20 kHz, 750 W, 40% de amplitude de vibração, 90 °C) foi estudado após o estabelecimento das vazões mais adequadas de AcOH e H₂O₂. Tempos de 9 a 30 min foram avaliados nesse estudo, de forma que as vazões de bombeamento do óleo diesel e dos reagentes foram alteradas para cada tempo de residência estudado, mantendo-se, no entanto, a razão molar S:AcOH:H₂O₂ de 1:379:19. Em cada condição, foram coletadas cinco alíquotas de 25 mL de óleo diesel para posterior extração com AcOH (3x8 mL). A concentração de enxofre remanescente no óleo diesel foi considerada para a avaliação da eficiência de dessulfurização nos tempos estabelecidos. Os resultados obtidos para a avaliação do tempo de reação estão mostrados na Figura 18.

⁸⁹ Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; *et al.*; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869-874.

¹⁰² Zhao, X.; Zhang, T.; *et al.*; *J. Mol. Catal. A-Chem.* 271 (2007) 246-252.

¹⁰³ Swern, D.; *Chem. Rev.* 45 (1949) 1-68.

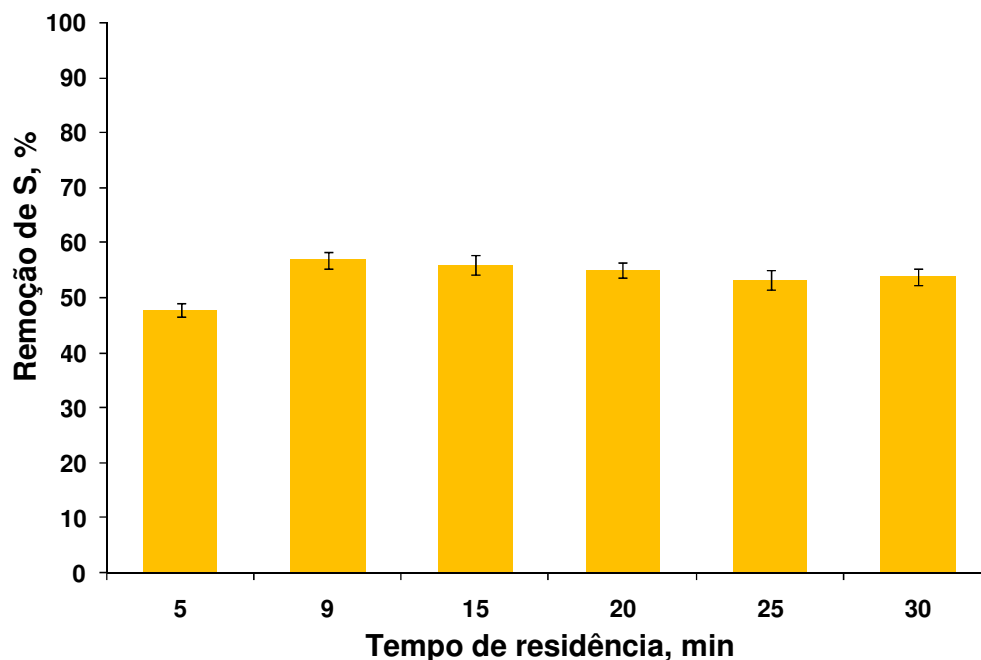


Figura 18. Remoção de enxofre em diferentes tempos de residência da mistura reacional no reator (n = 3).

De acordo com os resultados obtidos, a eficiência de dessulfurização para o tempo de residência de 5 min foi de $48 \pm 2\%$, que corresponde a $71,4 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ de enxofre remanescente no óleo diesel A (42% superior ao limite máximo de enxofre atualmente permitido pela legislação). Dessa forma, tempos de residência maiores do que 5 min foram necessários para uma maior eficiência de dessulfurização do óleo diesel. Como pode ser observado, o incremento de 5 para 9 min no tempo de residência resultou na remoção de 57% do enxofre presente no óleo diesel e, a partir dessa condição, a remoção manteve-se praticamente constante, não sendo observada diferença significativa entre os tempos de 9 até 30 min. A remoção de 57% representa uma concentração de enxofre de cerca de 59 mg kg^{-1} ainda presente no óleo diesel. Apesar dessa concentração ser superior ao limite máximo permitido, o tempo de 9 min foi mantido para os experimentos seguintes.

5.3.4. Efeito da utilização de diferentes ácidos carboxílicos na oxidação dos compostos de enxofre

Após as otimizações previamente discutidas, foi estudado o efeito de diferentes ácidos carboxílicos em combinação com o H_2O_2 50% (m/m) para a oxidação de enxofre pelo processo UAOD em fluxo contínuo. Para esse estudo, foram avaliados, além do ácido acético, o ácido fórmico, ácido propiônico e ácido butírico. As vazões de óleo diesel, ácido carboxílico e H_2O_2 foram ajustadas nas condições previamente estabelecidas em 4,106, 0,328 e 0,016 mL min^{-1} , respectivamente (razão molar S:AcOH: H_2O_2 de 1:379:19), correspondendo a uma vazão total de 4,45 mL min^{-1} e tempo de residência de 9 min. A mistura reacional foi coletada em alíquotas subsequentes de 25 mL na saída do reator, durante todo o período de tratamento com US (20 kHz, 750 W, 40% de amplitude de vibração, 90 °C). Cada alíquota foi transferida para funil de separação e submetida à etapa de extração com 24 mL de AcOH glacial (3x8 mL). Os resultados obtidos para os diferentes ácidos carboxílicos estão mostrados na Figura 19.

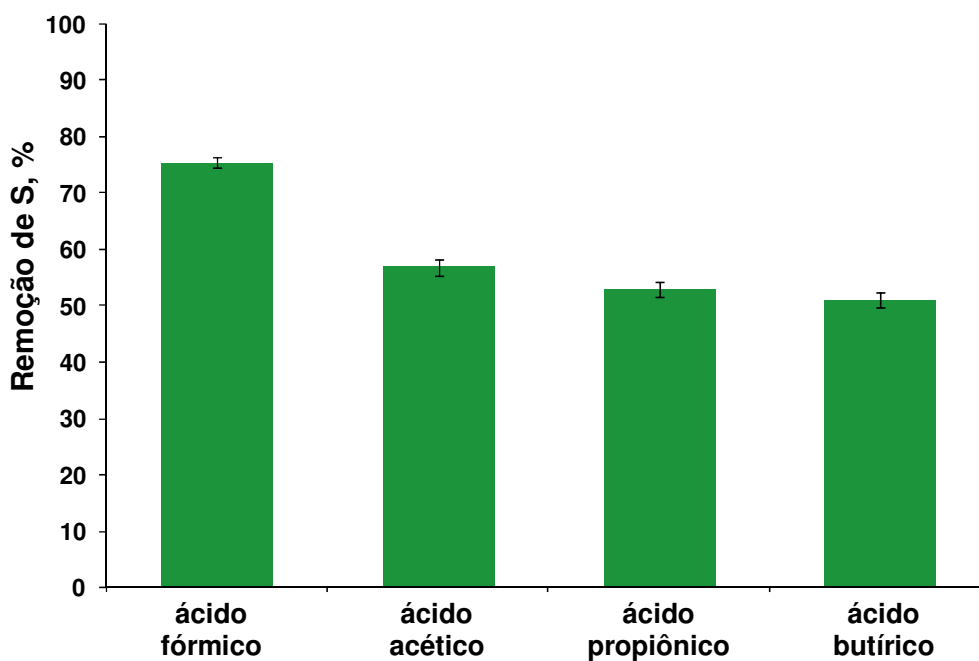


Figura 19. Remoção de enxofre do óleo diesel A utilizando diferentes ácidos carboxílicos na etapa de reação do sistema UAOD em fluxo contínuo (n = 3).

Como pode ser observado na Figura 19, a remoção de enxofre diminui com o aumento da cadeia carbônica do ácido. Esse comportamento era esperado, pois a formação do perácido ocorre de forma mais lenta com o aumento do tamanho da molécula de ácido carboxílico em virtude da diminuição da solubilidade do ácido no H_2O_2 . Além disso, o efeito indutivo dos grupos alquílicos é crescente nos ácidos de cadeia carbônica superior, influenciando na estabilidade do carbocátion formado durante a geração do perácido. A remoção de enxofre no óleo diesel após a dessulfurização oxidativa com utilização de ácido fórmico foi cerca de 20% superior à remoção na mesma carga quando submetida ao tratamento com AcOH. Entretanto, a vazão dos quatro ácidos avaliados foi mantida a mesma durante a reação ($0,328 \text{ mL min}^{-1}$) e, dessa forma, as diferenças de densidade e massa molecular entre os ácidos carboxílicos resultaram em diferentes razões molares, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Remoção de enxofre no óleo diesel A com diferentes ácidos carboxílicos (n = 3).

Ácido carboxílico	Nº de mols (mmol s^{-1})	Razão molar (S:ácido: H_2O_2)	Remoção de S (%)
Ácido fórmico	8,70	1:575:19	$75,4 \pm 1,0$
Ácido acético	5,74	1:379:19	$56,9 \pm 1,5$
Ácido propiônico	4,40	1:291:19	$52,9 \pm 1,2$
Ácido butírico	3,59	1:237:19	$51,0 \pm 1,3$

Essa relação demonstra que, além dos efeitos mencionados anteriormente, foi utilizada uma quantidade em mols de ácido fórmico 52% superior ao número de mols de ácido acético, resultando assim em uma maior eficiência de dessulfurização com o emprego do primeiro ácido. A utilização dos ácidos propiônico e butírico (quantidades 23 e 37% inferiores ao número de mols de AcOH, respectivamente) resultaram em eficiências de remoção de enxofre 7 e 10% inferiores à obtida com AcOH. Além disso, foi observada uma considerável miscibilidade entre as fases óleo diesel e ácido carboxílico, inviabilizando a utilização dos ácidos propiônico e butírico para a etapa de reação.

Um experimento em batelada utilizando a razão molar S:ácido fórmico: H_2O_2 de 1:379:19 foi feito com o objetivo de comparar a eficiência deste em relação ao

AcOH. Enquanto a reação com AcOH, também em batela, resultou em eficiência de dessulfurização de enxofre de 56%, a utilização de ácido fórmico resultou na remoção de 76% do enxofre inicialmente presente na carga de óleo diesel A. Esse efeito está possivelmente associado à maior quantidade de perácido formado *in situ*. É importante destacar ainda que a concentração de enxofre remanescente no óleo diesel após a aplicação do sistema UAOD em fluxo contínuo e utilização de ácido fórmico foi de $33,6 \pm 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$, demonstrando a capacidade desse processo para a produção de combustíveis com teores de enxofre abaixo de 50 mg kg^{-1} .

5.4. Aplicação do processo UAOD para diferentes cargas de óleo diesel

Após a avaliação e otimização dos parâmetros do sistema UAOD em fluxo contínuo (vazão total de $4,45 \text{ mL min}^{-1}$, 9 min de tempo de residência, 90° C , 20 kHz, 750 W, 40% de amplitude de vibração) para remoção de enxofre do óleo diesel A, o processo de dessulfurização com AcOH e ácido fórmico foi aplicado às cargas de óleo diesel B e C, possibilitando a avaliação do processo para cargas com diferentes concentrações de enxofre total e compostos sulfurados distintos. A eficiência de dessulfurização do sistema UAOD em fluxo contínuo para diferentes cargas de óleo diesel é mostrada na Figura 20.

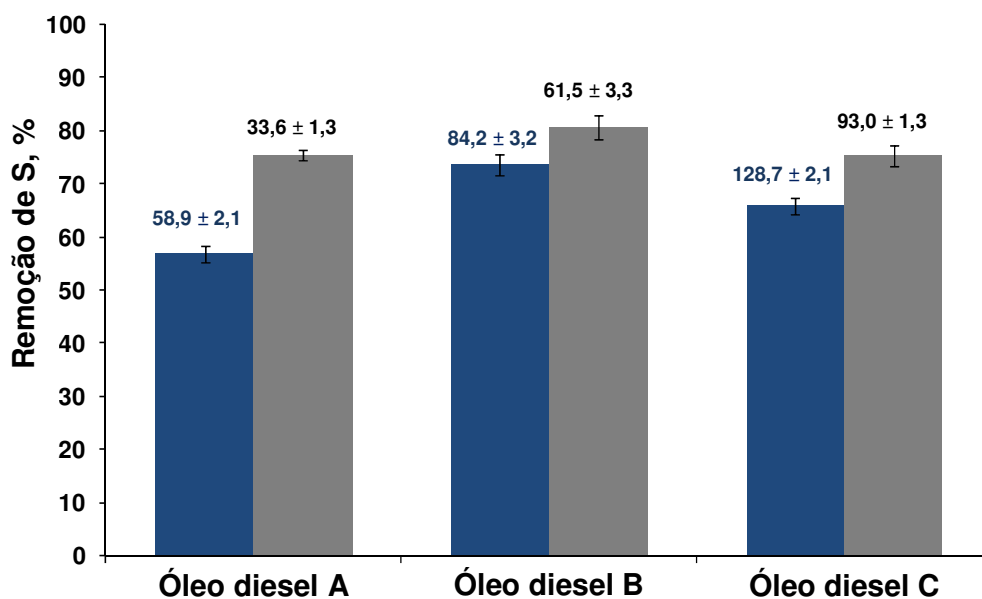


Figura 20. Remoção de enxofre em diferentes cargas de óleo diesel submetidas ao sistema UAOD em fluxo contínuo com AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg⁻¹ (n = 3).

De acordo com os valores da concentração de enxofre remanescente no óleo diesel, mostrados na Figura 20, o comportamento de cada carga frente ao processo UAOD foi distinto. Conforme discutido anteriormente, o excesso (em relação à razão molar) de 52% de ácido fórmico em relação ao AcOH não resultou na mesma eficiência de dessulfurização obtida para o óleo diesel A, pois a concentração de enxofre remanescente nos óleos B e C após o processo UAOD com ácido fórmico foi apenas 27% inferior à concentração de enxofre nos óleos após o mesmo processo com AcOH. Esse comportamento pode ser explicado pela diferença de reatividade entre os compostos sulfurados presentes em cada carga. Além disso, é possível observar nos cromatogramas das cargas B e C (Figuras 12, 13 e 14) a predominância de compostos sulfurados derivados do tiofeno e BT, os quais são menos reativos que o DBT e seus derivados alquilados nos processos oxidativos de dessulfurização.^{81,139} Com o objetivo de avaliar o efeito de uma segunda etapa de dessulfurização, cada carga de óleo diesel foi submetida ao seguinte processo de tratamento:

⁸¹ Otsuki, S.; Nonaka, T.; *et al.*; *Energ. Fuel* 14 (2000) 1232-1239.

¹³⁹ Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; *et al.*; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.

- 1) Etapa 1: processo UAOD em fluxo contínuo com reação a 90 °C, tempo de residência de 9 min, vazões óleo diesel, ácido fórmico/AcOH e H₂O₂ de 4,106, 0,328 e 0,016 mL min⁻¹, respectivamente;
- 2) Etapa 2: extração com solvente (3x8 mL de AcOH);
- 3) Etapa 3: processo UAOD em fluxo contínuo (óleo diesel obtido após a etapa 2) com reação a 90 °C, tempo de residência de 9 min, vazões óleo diesel, ácido fórmico/AcOH e H₂O₂ de 4,106, 0,328 e 0,016 mL min⁻¹, respectivamente;
- 4) Etapa 4: extração com solvente (3x8 mL de AcOH).

Os resultados obtidos após o tratamento das cargas com o segundo processo UAOD estão mostrados na Figura 21.

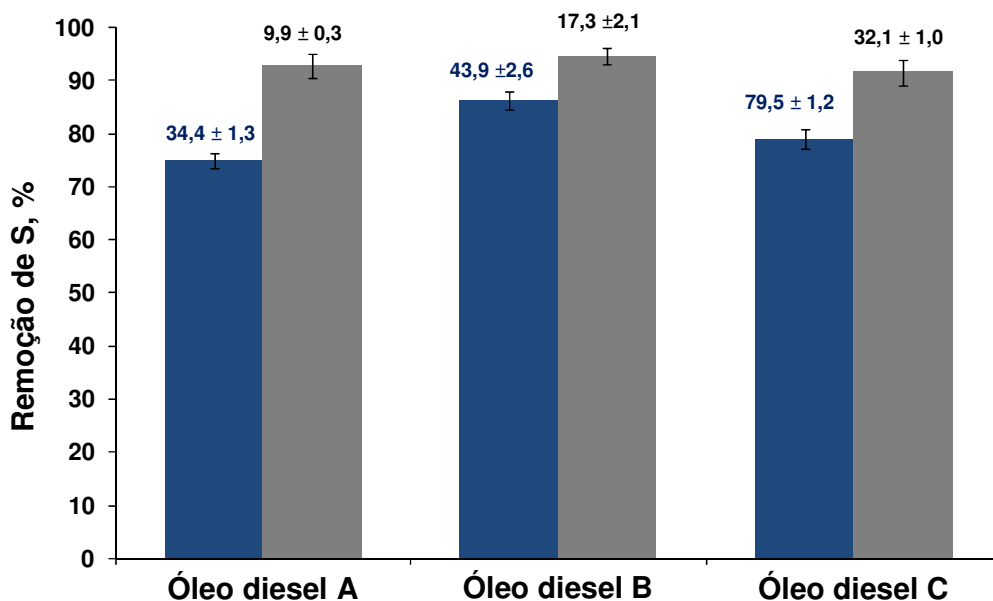


Figura 21. Remoção de enxofre nas cargas A, B e C após dois processos UAOD em fluxo contínuo com AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg⁻¹ (n = 3).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 21, a aplicação de um segundo processo UAOD para o tratamento das cargas possibilitou a redução da concentração de enxofre de todas as cargas em mais de 75% com a utilização de AcOH e em mais de 90% com a utilização de ácido fórmico. Adicionalmente,

conforme foi observado para o tratamento com apenas um processo UAOD, a diferença na eficiência de dessulfurização dos dois ácidos também foi maior para a carga A em relação às demais.

5.4.1. Aplicação do processo de dessulfurização em fluxo contínuo utilizando agitação mecânica

No sentido de avaliar o efeito do ultrassom na eficiência de dessulfurização do processo UAOD em fluxo contínuo, as cargas de óleo diesel foram submetidas a um procedimento nas mesmas condições previamente estabelecidas, mas com substituição do ultrassom por um sistema de agitação mecânica a 5000 rpm. Nesse sentido, cada óleo diesel foi tratado com ácido fórmico/AcOH e H₂O₂ nas vazões de 4,106, 0,328 e 0,016 mL min⁻¹, respectivamente. O tempo de residência foi de 9 min e a reação foi mantida a 90 °C durante o tempo de reação da mistura. Alíquotas de 25 mL da mistura foram coletadas na saída do reator. Após, o óleo diesel foi transferido para funil de separação e submetido à extração com AcOH (3x8 mL). A eficiência de remoção de enxofre em cada carga tratada está mostrada na Figura 22.

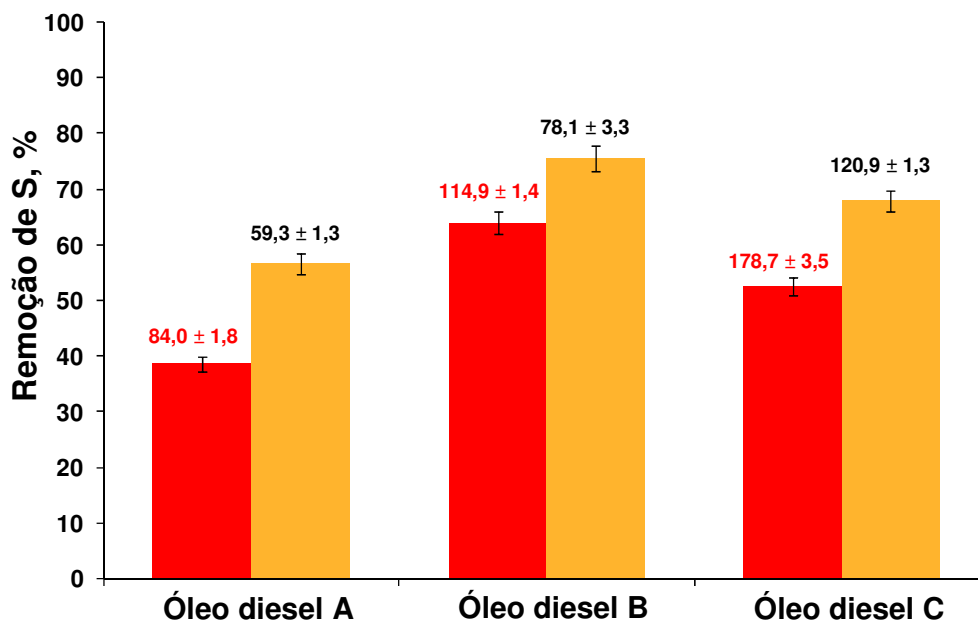


Figura 22. Remoção de enxofre no primeiro processo ODS com agitação mecânica a 5000 rpm e utilização de AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg^{-1} ($n = 3$).

A remoção de enxofre com o processo ODS com agitação mecânica variou entre 39 e 64% para as reações com AcOH e entre 55 e 74% para as reações feitas com ácido fórmico. Para ambos os ácidos, no entanto, a concentração de enxofre remanescente nas cargas foi de 20 a 40% superior à concentração obtida nas mesmas condições de tratamento com o processo UAOD. Esse fato demonstra a influência da energia de ultrassom em acelerar reações químicas, possivelmente pela melhora na transferência de fase entre líquidos imiscíveis, além das condições extremas de temperatura e pressão proporcionadas em pontos localizados da mistura.

Assim como descrito para o processo com ultrassom, o efeito de um segundo tratamento com agitação mecânica a 5000 rpm foi avaliado. A eficiência de remoção de enxofre após o segundo tratamento ODS está mostrada na Figura 23.

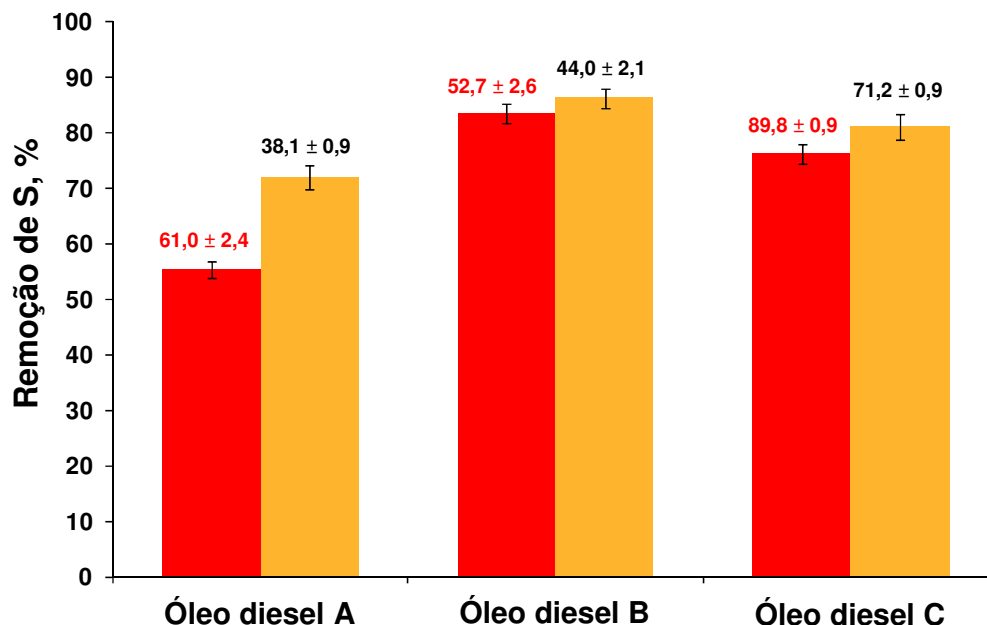


Figura 23. Remoção de enxofre após o segundo processo ODS com agitação mecânica a 5000 rpm e utilização de AcOH (■) e ácido fórmico (■). Os valores acima de cada barra representam a concentração de enxofre remanescente nas cargas de óleo diesel, em mg kg⁻¹ (n = 3).

É possível observar que a aplicação da segunda etapa de reação aumentou a eficiência de dessulfurização nas três cargas estudadas. No entanto, a concentração de enxofre remanescente nas cargas foi de 12 a 74% superior à concentração obtida nas mesmas condições reacionais para o processo UAOD. Além disso, é importante destacar que somente após duas etapas de tratamento com o processo ODS, sob agitação mecânica, foi possível obter cargas de óleo diesel com teores de enxofre aceitáveis, mas ainda próximas ao limite máximo permitido pela legislação.

5.5. Caracterização das cargas de óleo diesel após processo UAOD em fluxo contínuo

Como mencionado anteriormente, os processos oxidativos de dessulfurização modificam a polaridade dos compostos sulfurados, possibilitando a sua remoção dos

combustíveis por métodos convencionais de adsorção e extração.²¹ Nesse sentido, foi avaliado se as propriedades químicas e físicas das cargas dessulfurizadas podem ser afetadas pelo processo UAOD em fluxo contínuo e posterior extração com AcOH (3x8 mL). Em virtude da acidez residual relativamente elevada em todas as cargas de óleo diesel após a etapa de extração com AcOH (cerca de 70 mg KOH g⁻¹), os resultados mostrados na Tabela 8 foram obtidos após a lavagem de uma alíquota de 25 mL de óleo diesel com 5 mL de água. A condição de dessulfurização das cargas avaliadas foi a seguinte: dois processos UAOD, reação a 90 °C, tempo de residência de 9 min, vazões de óleo diesel, ácido fórmico e H₂O₂ de 4,106, 0,328 e 0,016 mL min⁻¹, respectivamente, extração com AcOH (3x8 mL) após cada processo UAOD e posterior lavagem com 5 mL de água.

Tabela 8. Propriedades das cargas de óleo diesel A, B e C após processo UAOD em fluxo contínuo e extração com AcOH (n = 3).

Parâmetro	Óleo diesel A	Óleo diesel B	Óleo diesel C
S, mg kg ⁻¹	9,9 ± 0,3	17,3 ± 2,1	32,1 ± 1,0
Densidade, g cm ⁻³ (20 °C)	0,8675 ± 0,0001	0,8588 ± 0,0003	0,8442 ± 0,0003
Viscosidade, mm ² s ⁻¹ (40 °C)	3,4631 ± 0,0022	3,0187 ± 0,0033	2,3185 ± 0,0038
Acidez, mg KOH g ⁻¹	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Teor de H ₂ O, %	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Os resultados obtidos para as propriedades avaliadas foram bastante próximos aos valores originais (Tabela 6), demonstrando que o processo proposto para a remoção de enxofre de óleo diesel por dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom em fluxo contínuo não causa alterações significativas nas cargas tratadas. As curvas de destilação de combustíveis após o tratamento ODS com emprego da mistura AcOH/H₂O₂ têm sido avaliadas em alguns trabalhos, demonstrando que essa propriedade também permanece inalterada após o tratamento das cargas.^{25,89}

Os compostos sulfurados remanescentes nas cargas A, B e C, tratadas pelo processo UAOD em fluxo contínuo com AcOH, foram identificados por

²¹ Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; *et al.*; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.

²⁵ Dai, Y.; Zhao, D.; *et al.*; *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 264-268.

⁸⁹ Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; *et al.*; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869-874.

GC-PFPD e os cromatogramas obtidos estão mostrados nas Figuras 24, 25 e 26, respectivamente.

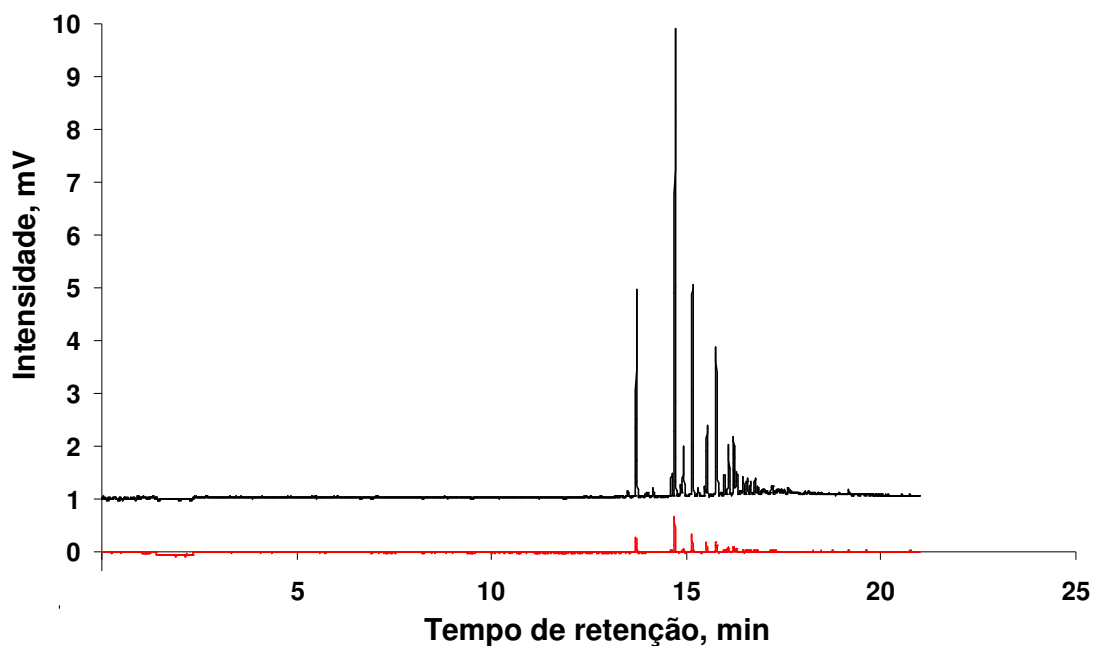


Figura 24. Cromatograma do óleo diesel A sem tratamento (linha preta) e após 2 etapas de reação pelo processo UAOD em fluxo contínuo (linha vermelha).

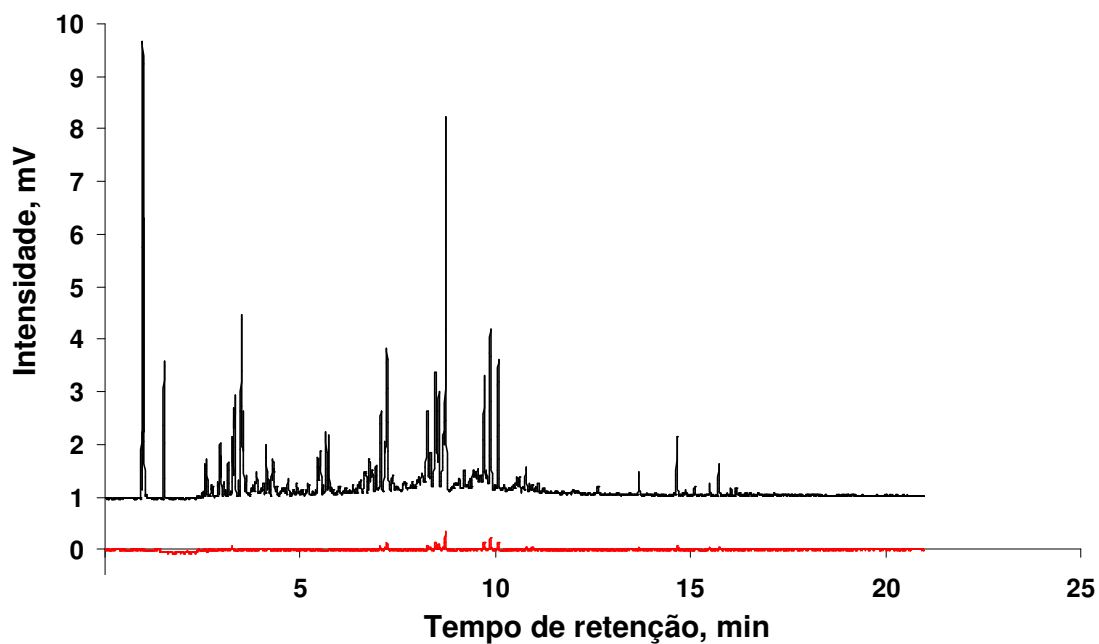


Figura 25. Cromatograma do óleo diesel B sem tratamento (linha preta) e após 2 etapas de reação pelo processo UAOD em fluxo contínuo (linha vermelha).

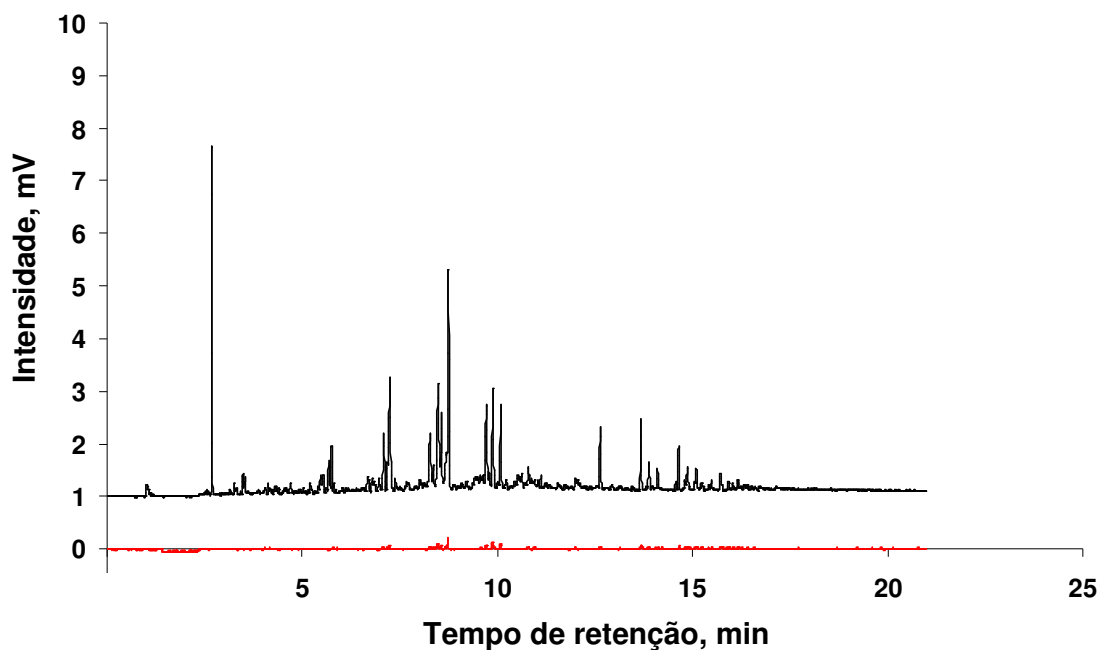


Figura 26. Cromatograma do óleo diesel C sem tratamento (linha preta) e após 2 etapas de reação pelo processo UAOD em fluxo contínuo (linha vermelha).

Devido à falta de compostos de referência, não foi possível a identificação das respectivas espécies sulfuradas oxidadas após o processo UAOD. A intensidade dos sinais das cargas tratadas em relação às cargas originais indica a redução da concentração das espécies de enxofre, comprovada pela determinação de enxofre total.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos na aplicação do sistema UAOD em fluxo contínuo desenvolvido para a dessulfurização de óleo diesel, foi possível observar a aplicabilidade do processo para a remoção de enxofre em cargas de óleo diesel com diferentes quantidades de enxofre total, presentes em estruturas distintas de uma carga para outra, além da presença de compostos nitrogenados.

A influência de vários parâmetros operacionais como solvente de extração, razão molar S:ácidos carboxílicos:H₂O₂, tempo de residência da mistura no reator e fonte de energia para reação (ultrassom e mecânica) na performance do processo UAOD foram estudadas. É válido salientar que as cargas de óleo diesel avaliadas possuem diferentes concentrações de enxofre total, além de compostos sulfurados com estruturas distintas. Enquanto o óleo diesel A possui compostos predominantemente mais refratários ao processo HDS, as outras duas cargas (óleo diesel B e óleo diesel C) possuem maior quantidade de compostos sulfurados mais leves, que são menos reativos pelos processos ODS.

A aplicação do processo proposto nas condições reacionais otimizadas resultou em diferentes eficiências de remoção, as quais foram relacionadas aos diferentes compostos sulfurados presentes em cada amostra. Apesar da eficiência de remoção relativamente alta (80%), a concentração de enxofre remanescente no três óleos estudados ainda foi superior ao limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (máximo de 50 mg kg⁻¹). Nesse sentido, a aplicação de dois processos UAOD, com a utilização de ácido fórmico, possibilitou a obtenção de cargas com teores de enxofre na faixa de 9,9 até 32,1 mg kg⁻¹. Sob as mesmas condições reacionais do tratamento com US, a utilização de agitação mecânica resultou em remoções de enxofre inferiores a 75 e 85%, com uma e duas etapas de tratamento, respectivamente, demonstrando a influência da energia de ultrassom para acelerar reações químicas e melhorar a eficiência de remoção de enxofre.

O sistema UAOD em fluxo contínuo resultou em menor consumo de reagentes em relação a outros processos de oxitratamento descritos na literatura, podendo ser executado mais rapidamente que os processos sem aplicação de US. O processo proposto não requer temperatura e pressão elevadas ou o uso de

catalisadores metálicos, o que pode ser considerado como uma vantagem em relação ao processo HDS.

O progresso atingido com o processo UAOD demonstra a capacidade de remoção dos compostos de enxofre mais refratários à hidrodessulfurização, tornando esse tratamento uma opção complementar à etapa HDS. No entanto, para tornar o processo comercialmente competitivo, torna-se necessária a avaliação econômica para estimativa de custos do processo e viabilidade de construção de uma planta piloto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., CRC Press, Boca Raton, 2006; 955 p.
2. Ancheyta, J.; Rana, M. S.; Furimsky, E.; Hydroprocessing of heavy oil fractions; *Catal. Today* 109 (2005) 1-2.
3. Rana, M. S.; Sámano, V.; Ancheyta, J.; Diaz, J. A. I.; A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua; *Fuel* 86 (2007) 1216-1231.
4. Ancheyta, J.; Rana, M. S.; Furimsky, E.; Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial; *Catal. Today* 109 (2005) 3-15.
5. 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.
6. 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.
7. Ali, M. F.; Al-Malki, A.; El-Ali, B.; Martinie, G.; Siddiqui, M. N.; Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques; *Fuel* 85 (2006) 1354-1363.
8. United States Environmental Protection Agency, Control of Air Pollution From New Motor Vehicles: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements; Final Rule, <http://www.epa.gov>, Janeiro 2001.
9. Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council; Official Journal of the European Union, L 76 (2003) 10-19.
10. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, <http://www.anp.gov.br>, acessado em 10/02/2011.
11. Du, H.; Ring, Z.; Briker, Y.; Arboleda, P.; Prediction of gas chromatography retention times and indices of sulfur compounds in light cycle oil; *Catal. Today* 98 (2004) 217-225.
12. Corro, G.; Sulfur impact on diesel emission control - a review; *React. Kinet. Catal. L.* 75 (2002) 89-106.
13. Guidotti, T. L.; Clough, V. M.; Occupational health concerns of firefighting; *Annu. Rev. Publ. Health* 13 (1992) 151-171.
14. Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A.; Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system; *Energ. Fuel* 19 (2005) 28-34.
15. 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.
16. Mei, H.; Mei, B.; Yen, T. F.; A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization; *Fuel* 82 (2003) 405-414.

17. Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z.; Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems; *Appl. Catal. A-Gen.* 219 (2001) 267-280.
18. Bej, S. K.; Maity, S. K.; Turaga, U. T.; Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies; *Energ. Fuel* 18 (2004) 1227-1237.
19. Shafi, R.; Hutchings, G. J.; Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview; *Catal. Today* 59 (2000) 423-442.
20. Sundararaman, R.; Ma, X.; Song, C.; Oxidative Desulfurization of Jet and Diesel Fuels Using Hydroperoxide Generated in Situ by Catalytic Air Oxidation; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5561-5568.
21. Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; Perez-Presas, P.; Fierro J. L. G.; Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels; *J. Chem. Technol. Biot.* 85 (2010) 879-890.
22. Okamoto, Y.; Hioka, K.; Arakawa, K.; Fujikawa, T.; Ebihara, T.; Kubota, T.; Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co-Mo sulfide catalysts: local structure and intrinsic activity of the active sites; *J. Catal.* 268 (2009) 49-59.
23. Chen, H.; Cai, Y.-B.; Zhang, W.-J.; Li, W.; Methoxylation pathway in biodesulfurization of model organosulfur compounds with *mycobacterium* sp.; *Bioresource Technol.* 100 (2009) 2085-2087.
24. Filippis, P.; Scarsella, M.; Verdone, N.; Oxidative Desulfurization I: Peroxyformic Acid Oxidation of Benzothiophene and Dibenzothiophene; *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4594-4600.
25. Dai, Y.; Zhao, D.; Qi, Y.; Sono-desulfurization oxidation reactivities of FCC diesel fuel in metal ion/H₂O₂ systems; *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 264-268.
26. Wan, M. W.; Yen, T. F.; Portable Continuous Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Unit for Marine Gas Oil; *Energ. Fuel* 22 (2008) 1130-1135.
27. Suslick, K.; Sonochemistry; *Science* 247 (1990) 1439-1445.
28. Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Applied Sonochemistry - The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley, VCH, Verlag, Weinheim, 2002, 293 p.
29. Nauman, E. B.; *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scale Up*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2008, 608 p.
30. Wu, Z.; Ondruschka, B. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application; *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 1027-1032.
31. Cintas, P.; Mantegna, S.; Gaudino, E. C.; Cravotto, G.; A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation. Application to the synthesis of biodiesel; *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 985-989.
32. Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002, 454 p.
33. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants, 1996.
34. Gary, J. H.; Handwerk, G. E.; *Petroleum Refining - Technology and Economics*, 4th ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2001, 441 p.
35. Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2^a ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001, 267 p.

36. Choudhary, T. V.; Structure – reactivity – mechanistic considerations in heavy oil desulfurization; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8363-8370.
37. Kropp, K. G.; Fedorak, P. M.; Can. J.; A review of the occurrence, toxicity, and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum; *Can. J. Microbiol.* 44 (1998) 605-622.
38. 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.
39. Bacaud, R.; Cebolla, V. L.; Membrado, L.; Matt, M.; Pessayre, S.; Gálvez, E. M.; Evolution of sulfur compounds and hydrocarbons classes in diesel fuels during hydrodesulfurization. Combined use of thin-layer chromatography and GC sulfur-selective chemiluminescence-detection; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6005-6014.
40. Song C.; Ma, X. L.; New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization; *Appl. Catal. B-Environ* 41 (2003) 207-238.
41. Song, C.; Ma, X. L.; Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: chemistry and process; *Int. J. Green Energy* 1 (2004) 167-191.
42. Furimsky, E.; Massoth, F. E.; Hydrodenitrogenation of petroleum; *Cataly. Rev.* 47 (2005) 297-489.
43. Teh, C. H.; Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis; *Catal. Today* 98 (2004) 3-18.
44. Fujikawa, T.; Kimura, H.; Kiriya, K.; Hagiwara, K.; Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels; *Catal. Today* 111 (2006) 188-193.
45. Wang, H.; Prins, R.; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni–MoS₂/γ-Al₂O₃; *J. Catal.* 264 (2009) 31-43.
46. Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Lee, J.; Mitsuhashi, K.; Qian, E. W.; Kabe, T.; Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts; *Appl. Catal. A- Gen.* 289 (2005) 163-173.
47. Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G.; Halachev, T.; Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti; *Appl. Catal. B-Environ.* 71 (2007) 223-236.
48. Kim, J. H.; Ma, X.; Song, C.; Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts; *Energ. Fuel.* 19 (2005) 353-364.
49. Bej, S. K.; Maity, S. K.; Turaga, U. T.; Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies; *Energ. Fuel.* 18 (2004) 1227-1237.
50. Cristol, S.; Paul, J.-F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Hutschka, F.; Clémendot, S.; DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study; *J. Catal.* 224 (2004) 138-147.
51. Kwak, C.; Lee, J. J.; Bae, J. S.; Choi, K.; Moon, S. H.; Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts; *Appl. Catal. A-Gen.* 200 (2000) 233-242.
52. Cheng, S.; Yen, T.; Use of ionic liquids as phase-transfer catalysis for deep oxygenative desulfurization; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1400-1401.
53. Baeza, P.; Aguila, G.; Gracia, F.; Araya, P.; Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia; *Catal. Commun.* 9 (2008) 751-755.

54. Reut, S.; Prakash A.; Evaluation of sorbents for thiophene removal from liquid hydrocarbons; *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 217-222.
55. Shalaby, C.; Ma, X.; Zhou, A.; Song, C.; Preparation of Organic Sulfur Adsorbent from Coal for Adsorption of Dibenzothiophene-type Compounds in Diesel Fuel; *Energ. Fuel.* 23 (2009) 2620-2627.
56. Wang, Y.; Yang, R. T.; Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration; *Langmuir* 23 (2007) 3825-3831.
57. Karas, L. J.; Han, Y-Z.; Leyshon, D. W.; Organosulfur oxidation process; WO Patent 2004/083346 A1 (30/09/2004).
58. Favre-Réguillon, A.; Sévignon, M.; Rocault, M.; Schulz, E.; Lemaire, M.; Deep Desulfurization of Diesel Feedstock by Selective Adsorption of Refractory Sulfur Compounds; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9617-9622.
59. Zheng, Y.; Chou, L.; Adsorbents for denitrogenation desulfurization of hydrocarbon oils and methods of producing; US Patent 2009/0107882 A1 (30/04/2009).
60. Blanco-Brieva, G.; Campos-Martin, J. M.; Al-Zahrani, S. M.; Fierro, J. L. G.; Effectiveness of metal-organic frameworks for removal of refractory organo-sulfur compound present in liquid fuels; *Fuel* 90 (2011) 190-197.
61. Yang, R. T.; Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, F. H.; Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions; *Science* 301 (2004) 79-81.
62. Zhang, Z. Y.; Shi, T. B.; Jia, C. Z.; Ji, W. F.; Chen, Y.; He, M. Y.; Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites; *Appl. Catal. B-Environ.* 82 (2008) 1-10.
63. Ania, C. O.; Badosz, T. J.; Sodium on the surface of activated carbons as a factor enhancing reactive adsorption of dibenzothiophene; *Energ. Fuel.* 20 (2006) 1076-1080.
64. Kertesz, M. A.; Riding the sulfur cycle-metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram-negative bacteria; *FEMS Microbiol. Rev.* 24 (1999) 135-175.
65. Kodama, K.; Umehara, K.; Shimizu, K.; Nakatani, S.; Minoda, Y.; Yamada, K.; Identification of microbial products from dibenzothiophene and its proposed oxidation pathway; *Agr. Biol. Chem. Tokyo* 37 (1973) 45-50.
66. van Afferden, M.; Tappe, D.; Beyer, M.; Truper, H. G.; Klein, J.; Biochemical mechanisms for the desulphurisation of coal-relevant organic sulphur compounds; *Fuel* 72 (1993) 1635-1643.
67. Kilbane, J.; Desulfurization of coal: the microbial solution; *Trends Biotechnol.* 7 (1989) 97-101.
68. Tangaromsuk, J.; Borole, A. P.; Kruatrachue, M.; Pokethitiyook, P.; An integrated biodesulfurization process, including inoculum preparation, desulfurization and sulfate removal in a single step, for removing sulfur from oils; *J. Chem. Technol. Biot.* 83 (2008) 1375-1380.
69. Ayala, M.; Tinoco, R.; Hernandez, V.; Bremauntz, P.; Vazquez-Duhalt, R.; Biocatalytic oxidation of fuel as an alternative to biodesulfurization; *Fuel Process. Technol.* 57 (1998) 101-111.
70. Huang, C.; Chen, B.; Zhang, J.; Liu, Z.; Li, Y.; Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids; *Energ. Fuel.* 18 (2004) 1862-1864.
71. Bosmann, A.; Datsevich, L.; Jess, A.; Lauter, A.; Schmitz, C.; Wasseerscheid, P.; Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids; *Chem. Commun.* 23 (2001) 2494-2495.

72. Li, F.; Liu, Y.; Sun, Z.; Chen, L.; Zhao, D.; Liu, R.; Kou, C.; Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with $x\text{Et}_3\text{NHCl}_3 \cdot \text{FeCl}_3$ Ionic Liquids; *Energ. Fuel.* 24 (2010) 4285-4289.
73. Likhanova, N. V.; Guzmán-Lucero, D.; Flores, E. A.; García, P.; Domínguez-Aguilar, M. A.; Palomeque, J.; Martínez-Palou, R.; Ionic liquids screening for desulfurization of natural gasoline by liquid-liquid extraction; *Mol. Divers.* 14 (2010) 777-787.
74. Schmidt, R.; [bmim]AlCl₄ ionic liquid for deep desulfurization of real fuels; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 1774-1778.
75. Lu, L.; Cheng, S.; Gao, J.; Gao, G.; He, M.; Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Ionic Liquid in the Presence of H₂O₂ empregando líquidos iônicos; *Energ. Fuel.* 21 (2007) 383-384.
76. Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, Z. C.; Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 614-622.
77. Zhao, D. S.; Wang, J. L.; Zhou, E. P.; Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H₂O₂; *Green Chem.* 9 (2007) 1219-1222.
78. Gao, H.; Guo, C.; Xing, J.; Zhao, J.; Liu, H.; Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature; *Green Chem.* 12 (2010) 1220-1224.
79. Kulkarni, P. S.; Afonso, C. A. M.; Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges; *Green Chem.* 12 (2010) 1139-1149.
80. Wang, J. L.; Zhao, D. S.; Li, K. X.; Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Brønsted Acid Ionic Liquid; *Energ. Fuel.* 23 (2009) 3831-3834.
81. Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.; Ishihara, A.; Imai, T.; Kabe, T.; Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction; *Energ. Fuel.* 14 (2000) 1232-1239.
82. Cullen, M.; Treatment of crude oil fractions, fossil fuels, and products thereof with sonic energy; US Patent 2006/007081196 B2 (25/07/2006).
83. Gunnerman, R. W.; Continuous process for oxidative desulfurization of fossil fuels with ultrasound and products thereof; US Patent 2002/006500219 B1 (31/12/2002).
84. Zhou, X.; Li, J.; Wang, X.; Jin, K.; Ma, W.; Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine; *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 317-323.
85. 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.
86. 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.
87. Daia, Y.; Qia, Y.; Zhaob, D.; Zhangc, 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.
88. 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.

89. Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; Nazem, M. A.; Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 869-874.
90. Zhou, X.; Gai, H.; Wang, J.; Zhang, S.; Yang, J.; Zhang, S.; Oxidation of Benzothiophenes Using Tert-amyl Hydroperoxide; *Chinese J. Chem. Eng.* 17 (2009) 189-194.
91. Chan, N. Y.; Lin, T.; Yen, T.; Superoxides: alternative oxidants for the oxidative desulfurization process; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 3326-3328.
92. Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G.; Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process; *Angew. Chem. Int. Edit.* 45 (2006) 6962-6984.
93. Al-Shahrani, F.; Xiao, T.; Llewellyn, S. A.; Barri, S.; Jiang, Z.; Shi, H.; Martinie, G.; Green, M. L. H.; Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst; *Appl. Catal. B-Environ.* 73 (2007) 311-316.
94. Matsuzawa, S.; Tanaka, J.; Sato, S.; Ibusuki, T.; Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogenperoxide and ultrasound irradiation; *J. Photoch. Photobio. A* 149 (2002) 183-189.
95. 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.
96. Lanju, C.; Shaohui, G.; Dishun, Z.; Jialin, W.; Oxidation of thiophenes over silica gel using hydrogen peroxide and formic acid; *Energ. Source. A* 30 (2008) 370-376.
97. Zhao, D.; Wang, Y.; Duan, E.; Zhang, J.; Oxidation desulfurization of fuel using pyridinium-based ionic liquids as phase-transfer catalysts; *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1803-1806.
98. Bunthid, D.; Prasassarakich, P.; Hinchiranan, N.; Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H₂O₂/pyrolysis char system; *Fuel* 89 (2010) 2617-2622.
99. Haw, K.-G.; Bakar, W. A. W. A.; Ali, R.; Chong, J.-F.; Kadir, A. A. A.; Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel-acetonitrile system; *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1105-1112.
100. Dehkordi, A. M.; Kiaei, Z.; Sobati, M. A.; Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene; *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 435-445.
101. Clayden, J.; Greevs, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, EUA, 2001, 1490 p.
102. Zhao, X.; Zhang, T.; Zhou, Y.; Liu, D.; Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis; *J. Mol. Catal. A-Chem.* 271 (2007) 246-252.
103. Swern, D.; Organic Peracids; *Chem. Rev.* 45 (1949) 1-68.
104. Yazu, K.; Matsumura, A.; Sato, S.; Oxidative Desulfurization of Naphtha with Hydrogen Peroxide in Presence of Acid Catalyst in Naphtha/Acetic Acid Biphasic System; *J. Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 251-255.
105. Zhou, X.; Zhao, C.; Yang, J.; Zhang, S.; Catalytic Oxidation of Dibenzothiophene Using Cyclohexanone Peroxide; *Energ. Fuel.* 21 (2007) 7-10.
106. 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; *Energ. Fuel.* 21 (2007) 2543-2547.

107. Penrose, R. ; Rusconi, S. J. ; Ultrasonic transducer and horn used in oxidative desulfurization of fossil fuels ; US Patent 2009/02233809 A1 (10/09/2009).
108. Luque de Castro, M. D.; Priego-Capote, F.; Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation; *Trend. Anal. Chem.* 23 (2004) 644-653.
109. Leighton, T. G.; What is ultrasound?; *Prog. Biophys. Mol. Bio.* 93 (2007) 3-83.
110. 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.
111. Nanzai, B.; Okitsu, K.; Takenaka, N.; Bandow, H.; Tajima, N.; Maeda, Y.; Effect of reaction vessel diameter on sonochemical efficiency and cavitation dynamics; *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 163-168.
112. Thompson, L. H.; Doraiswamy, L. K.; Sonochemistry: Science and Engineering; *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215-1249.
113. Mason, T. J.; Ultrasound in synthetic organic chemistry; *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 443-451.
114. Mason, T. J.; *Sonochemistry: the Uses of Ultrasound in Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990, 157 p.
115. Suslick, K. S.; The chemical effects of ultrasound; *Sci. Am.* 2 (1989) 80-86.
116. Mason, T. J.; Lorimer; J. P.; *Applied sonochemistry: uses of ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, 293 p.
117. Mello, P. de A.; Duarte, F. A.; Nunes, M. A. G.; Alencar, M. S.; Moreira, E. M.; Korn, M.; Dressler, V. L.; Flores, É. M. M.; Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock; *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 732-736.
118. Dai, Y.; Qi, Y.; Zhao, D.; Effect of various sono-oxidation parameters on the desulfurization of diesel oil; *Petrol. Chem.* 49 (2009) 436-441.
119. Luis, S. V.; Garcia-Verdugo, E.; *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions*, RSC Green Chemistry N°. 5, The Royal Society of Chemistry, 2010, 202 p.
120. Gunnerman, R. W.; High-throughput continuous-flow ultrasound reactor; US Patent 2009/007559241 B2 (14/07/2009).
121. Cheng, S.; Diesel desulfurization method; US Patent 2010/007758745 B2 (20/07/2010).
122. Glotov, V. N.; Continuous flow sonic reactor; WO Patent 2008/120061 A1 (09/10/2008).
123. Martinie, G. M.; Al-Shahrani, F. M.; Dabbousi, B. O.; Diesel oil desulfurization by oxidation and extraction; US Patent 2010/007744749 B2 (29/06/2010).
124. Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Mehrotra, A. K.; Mansfield, C. T.; Petroleum and coal; *Anal. Chem.* 73 (2001) 2791-2804.
125. 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.
126. Nadkarni, R. A. K.; Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: a critical review of test performance; *Am. Lab.* 32 (2000) 16-25.

127. 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.
128. Glass, J. R.; Moore, E. J.; Automatic coulometric titrator. Application to the determination of sulfur in petroleum by high frequency combustion; *Anal. Chem.* 32 (1960) 1265-1269.
129. Barker, L. R.; Kelly, W. R.; Guthrie, W. F.; Determination of sulfur in biodiesel and petroleum diesel by X-ray fluorescence (XRF) using the gravimetric standard addition method-II; *Energ. Fuel.* 22 (2008) 2488-2490.
130. Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Carvalho, M. F. B.; Bezerra, M. A.; Freire, A. S.; Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions; *Spectrochim. Acta B* 63 (2008) 800-804.
131. Jing, H.; Amirav, A.; Pulsed flame photometric detector – a step forward towards universal heteroatom selective detection; *J. Chromatogr. A* 805 (1998) 177-215.
132. Hua, R.; Li, Y.; Liu, W.; Zheng, J.; Wei, H.; Wang, J.; Lu, X.; Kong, H.; Xu, G.; Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector; *J. Chromatogr. A* 1019 (2003) 101-109.
133. 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.
134. 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.
135. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5453-06, 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.
136. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 7042-04, Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by Stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity), 2004.
137. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 664-04, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2004.
138. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4377-00, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer titration, 2000.
139. Duarte, F. A.; Mello, P. de A.; Bizzi, C. A.; Nunes, M. A. G.; Moreira, E. M.; Alencar, M. S.; Motta, H. N.; Dressler, V. L.; Flores, É. M. M.; Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process; *Fuel* 90 (2011) 2158-2164.
140. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Resolução ANP N° 40, de 24 de dezembro de 2008.
141. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Resolução ANP N° 31, de 14 de outubro de 2009.
142. Nylén, U.; Delgado, J. F.; Järas, S.; Boutonnet, M.; Characterization of alkylated aromatic sulphur compounds in light cycle oil from hydrotreated vacuum gas oil using GC-SCD; *Fuel Process. Technol.* 86 (2004) 223-234.

143. Du, H.; Ring, Z.; Briker, Y.; Arboleda, P.; Prediction of gas chromatographic retention times and indices of sulfur compounds in light cycle oil; *Catal. Today* 98 (2004) 217-225.
144. Jing, H.; Amirav, A.; Pulsed flame photometric detector – a step forward towards universal heteroatom selective detection; *J. Chromatogr. A* 805 (1998) 177-215.
145. Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S.; Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 35-45.
146. Duarte, F. A., Emprego de Ultrassom para a Oxidação e Separação de Compostos Orgânicos Sulfurados em Hidrocarbonetos e Determinação de Enxofre por Técnicas Espectrométricas e Cromatográficas, Programa de Pós-graduação em Química, UFSM, Santa Maria/RS, 2009. Tese (Doutorado).
147. Choudhary, T. V.; Parrott, S.; Johnson, B.; Understanding the hydrodenitrogenation chemistry of heavy oils; *Catal. Commun.* 9 (2008) 1853-1857.
148. Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel; *Appl. Catal. A-Gen.* 360 (2009) 205-209.
149. Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; Jin, C.; The effect of N-containing compounds on oxidative desulphurization of liquid fuel; *Catal. Today* 140 (2009) 192-196.
150. Caero, L. C.; Jorge, F.; Navarro, A.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process; *Catal. Today* 116 (2006) 562-568.
151. Ishihara, A.; Wang, D.; Dumeignil, F.; Amano, H.; Qian, E. W.; Kabe, T.; Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process; *Appl. Catal. A-Gen.* 279 (2005) 279-287.
152. Yazu, K.; Matsumura, A.; Sato, S.; Oxidative Desulfurization of Naphtha with Hydrogen Peroxide in Presence of Acid Catalyst in Naphtha/Acetic Acid Biphasic System; *J. Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 251-255.