

Tese de Doutorado

PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO TENSOATIVOS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL

Katherine Carrilho de Oliveira

Natal, janeiro de 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO TENSOATIVOS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL

Katherine Carrilho de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Natal/RN, janeiro de 2019

Katherine Carrilho de Oliveira

**PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO TENSOATIVOS
PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DO DIESEL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal/RN, janeiro de 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Katherine Carrilho de.

Processos de oxidação e extração líquido-líquido utilizando tensoativos para remoção de enxofre do diesel / Katherine Carrilho de Oliveira. - 2019.

121 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2018.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

1. Diesel - Tese. 2. Dibenzotiofeno - Tese. 3. Dessulfurização oxidativa - Tese. 4. Tensoativo - Tese. 5. Extração líquido-líquido - Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621.436

Katherine Carrilho de Oliveira

**PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E EXTRAÇÃO
UTILIZANDO TENSOATIVOS PARA REMOÇÃO DE
ENXOFRE DO DIESEL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 20/12/2018



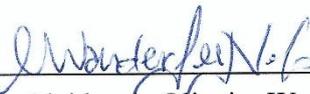
Prof^ª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Coorientador - UFRN



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Membro interno – UFRN



Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto
Membro externo ao programa – UFRN



Prof^ª. Dra. Tamyris Thaise Costa de Souza
Membro externo à instituição – UNIFESSPA



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite
Membro externo à instituição - UFERSA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esse trabalho e ter me dado muito força e muita luz.

À professora doutora Tereza Neuma de Castro Dantas, pela amizade, dedicação e orientação durante a realização desse trabalho e por me proporcionar crescimento individual e profissional.

Ao professor doutor Afonso Avelino Dantas Neto, o meu agradecimento pela orientação e pela amizade.

Aos professores Eduardo Lins de Barros Neto, Humberto Neves, Osvaldo Chiavone, Domingos Fabiano, Jackson Araújo, Gilson Gomes, José Luis por todo o auxílio e apoio durante a execução dessa tese.

Ao professor Alcides, por todo o suporte no laboratório e por todos os ensinamentos passados ao longo desses anos.

Aos professores do PPGEQ, por todo o conhecimento passado e paciência com os alunos.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos: Rayana, Yasmine, Gregory, Ticyanny, Arthur, Kaio, Cláudio, Kaline Arruda, pelo apoio e troca de conhecimentos.

À Laíze e Juliana, pela ajuda na execução dos experimentos e pelo apoio.

Aos meus amigos da UFRN para a vida: Laís, Dudu, Daniel e Tamiris, por me ajudarem em todas as fases dessa caminhada e pela amizade que com certeza levaremos para toda a vida.

Aos amigos e amigas: Iane, Adolfo, Keka, Lianne, Teresa, Renatinha, Duda e Marcelo.

À Marcell, por todo o apoio, paciência, incentivo, amor e carinho dedicados.

Ao NUPEG (Thyrone, Batista, Paulino, Cristiane) e ao NUPPRAR (especialmente a Larissa).

À banca que, gentilmente, se disponibilizou e se deslocou para participar e colaborar com esse trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, à Petrobras (Eng. Breno) e ao PRH-14, pela contribuição no desenvolvimento de estudos na área de combustíveis.

Aos ASG's do Instituto de Química, Dona Selma, Pedro, Karina, o irmão, ao funcionário Seu Alberto e a ASG do NUPEG Luzineide por toda a contribuição em manter e organizar os laboratórios.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo auxílio financeiro.

OLIVEIRA, Katherine Carrilho. Processos de oxidação e extração líquido-líquido utilizando tensoativos para remoção de enxofre do diesel. Tese de Doutorado. Natal/RN: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, UFRN, 2019.

RESUMO:

O enxofre é um dos principais contaminantes dos combustíveis derivados de petróleo, estando presente principalmente em óleos provenientes de campos maduros, como a maioria dos campos brasileiros *onshore*. A emissão do enxofre na forma dos SO_x originados na queima de combustíveis, como o diesel, afeta a qualidade do ar e traz riscos para a saúde humana. O enxofre, quando presente em grandes quantidades, também promove a corrosão dos motores, reduzindo sua vida útil. Em 2013, a Resolução nº 50/2013 da ANP aprovou as novas especificações para o óleo diesel, tornando obrigatória a comercialização, em todo o país, dos óleos diesel A (sem adição de biodiesel) e B (com adição de biodiesel) com um teor máximo de enxofre de 500 ppm. A remoção de enxofre é, portanto, de interesse para a indústria de refino. A dessulfurização oxidativa seguida pela extração líquido-líquido (ECODS) é uma das técnicas mais promissoras para a remoção do enxofre heterocíclico (refratário), principalmente os dibenzotiofenos (DBT) e os dimetildibenzotiofenos (DMDBT), utilizando condições brandas de operação e com custo reduzido. Neste contexto, o presente trabalho estudou a aplicação da dessulfurização oxidativa do diesel, seguida da extração líquido-líquido utilizando tensoativos não iônicos. Foram obtidos os parâmetros relacionados à extração líquido-líquido e à reação de oxidação com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ácido acético (CH₃COOH) como catalisador. Os parâmetros reacionais, como temperatura, tempo, concentrações de peróxido e de ácido, e a utilização de um catalisador sólido na reação foram avaliados através de um planejamento experimental fracionário 2⁶⁻². A concentração de enxofre no diesel comercial foi reduzida de 1200 ppm para 220 ppm após uma etapa de oxidação (80 °C; 2,5 h; 700 rpm; razão mássica H₂O₂/CH₃COOH de 0,5; razão mássica H₂O₂/diesel de 0,75; sem a adição de catalisador sólido) e uma etapa de extração utilizando Ultralex NP110 (razão mássica tensoativo/diesel de 0,5; 10 min; 25 °C). Para um combustível modelo de n-dodecano com 1200 ppm de DBT, a concentração final, após ser submetido ao mesmo procedimento anterior, foi abaixo de 3 ppm. Portanto, a oxidação e a subsequente extração com tensoativo provaram ser eficazes na dessulfurização do diesel.

Palavras-chave: diesel, dibenzotiofeno, dessulfurização oxidativa, tensoativo, extração líquido-líquido.

OLIVEIRA, Katherine Carrilho. Oxidation and liquid liquid extraction process using surfactants for diesel fuel desulfurization. Doctoral Thesis. Natal/RN: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, UFRN, 2019.

ABSTRACT:

Sulfur is one of the main contaminants of petroleum-based fuels and is present mainly in oils from mature fields, situation of most Brazilian onshore fields. The emission of sulfur in the form of SO_x is generated from the burning of these fuels, such as diesel, and affects the air quality and human health. Sulfur, when present in large quantities, also promotes corrosion of engines, reducing its lifespan. In 2013, the resolution 50/2013 from ANP has adopted new specifications for diesel, becoming mandatory nationwide the commercialization of diesel (without addition of biodiesel) and B (with addition of biodiesel) containing a maximum sulfur content of 500 ppm. Therefore, the removal of sulfur has a great attention of the petrochemical industry. Solvent extraction combined with oxidative desulfurization (ECODS) is one of the most promising techniques for sulfur heretocycles removal such as dibenzothiophene (DBT) and dimethyldibenzothiophene (DMDBT). In this context the present work studied the application of oxidative desulfurization of diesel (1200 ppm of sulfur), followed by liquid-liquid extraction using non-ionic surfactants. Were obtained the parameters related to liquid-liquid extraction and to the oxidation reaction using hydrogen peroxide (H₂O₂) and acetic acid (CH₃COOH) as a catalyst. The reactional parameters of temperature, time, peroxide and acid concentrations and use of a catalyst on the reaction were evaluated using a 2⁶⁻² fractional factorial design. The sulfur concentration were reduced from 1200 ppm to 220 ppm after one oxidative desulfurization step (80 °C; 2.5 h; 700 rpm; H₂O₂/CH₃COOH mass ratio = 0.5; H₂O₂/diesel mass ratio = 0.75; without solid catalyst) and one liquid-liquid extraction step using Ultranex NP110 (surfactant/diesel mass ratio = 0.5; 10 min; 25 °C). Although for a model fuel containing 1200 ppm of DBT in n-dodecane the concentration, under the same conditions, were reduced to below 3 ppm. Therefore, the oxidation and subsequent extraction with surfactant have proven to be effective in desulfurization of diesel.

Keywords: diesel, dibenzothiophene, oxidative desulfurization, surfactants, liquid-liquid extraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Evolução das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo (2008-2017).	20
Figura 2.2. Produção de derivados de petróleo, energéticos e não energéticos (2008-2017). .	21
Figura 2.3. Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo (2017).	22
Figura 2.4. Evolução do percentual de enxofre no óleo cru dos Estados Unidos (1985-2017).	23
Figura 2.5. Esquema das moléculas de tensoativos e suas classificações.	26
Figura 2.6. Representação esquemática das micelas inversas (a), micelas diretas (b) e micela bicontínua em meio apolar (c).	28
Figura 2.7. Classificação dos diagramas líquido-líquido em: (a) tipo 1; (b) tipo 2; (c) tipo 3; (d) tipo 4.	34
Figura 4.1. Gráfico de barras para os tensoativos testados utilizando o diesel com 1200 ppm de enxofre e 300 ppm de enxofre.	61
Figura 4.2. Relação entre o BHL dos tensoativos e o percentual de extração para o diesel com 1200 ppm de enxofre e com 300 ppm de enxofre.	62
Figura 4.3. Gráfico, em escala logarítmica, da intensidade do espalhamento $I(q)$ com o vetor espalhamento q para: (a) Ultranex NP110 e NP150 com n-dodecano; (b) Ultranex NP110 e NP150 com n-dodecano e 1200 ppm de DBT.	64
Figura 4.4. Esquema da organização dos sistemas micelares com a especificação dos comprimentos característicos d e ξ	65
Figura 4.5. Resultado da extração, em etapa única, do enxofre presente nas amostras de diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre, utilizando o tensoativo Ultranex NP110.	71
Figura 4.6. Linhas de equilíbrio experimentais e calculadas pelo NRTL para o sistema Ultranex NP110 (1) + enxofre (2) + diesel (3) a 25 °C e seus respectivos pontos de mistura (\square).	73
Figura 4.7. Curva de distribuição para o sistema Ultranex NP110 (1) + enxofre (2) + diesel (3) a 25 °C.	74
Figura 4.8. Seletividade (β) e fator de extração (E) em função da fração mássica de enxofre inicial, para o sistema Ultranex NP110 e diesel 1200 ppm de enxofre.	75
Figura 4.9. Teste de Othmer-Tobias (a) e Hand (b) para os dados experimentais obtidos com o Ultranex NP110 e o diesel com 1200 ppm de enxofre.	76

Figura 4.10. Resultado da extração em etapa única para o tensoativo Ultranex NP110 e o combustível sintético com 1200 ppm de DBT.	77
Figura 4.11. Remoção de enxofre do diesel com 1200 ppm de enxofre após a oxidação.	89
Figura 4.12. Mecanismo proposto para a reação de oxidação de compostos sulfurados.	90
Figura 4.13. Gráfico do $\ln(C_0/C_t)$ com o tempo para a dessulfurização oxidativa do diesel a 40, 60 e 80 °C.	92
Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius para as constantes cinéticas obtidas a 40, 60 e 80 °C.	93
Figura 4.15. Múltiplos estágios de extração com o Ultranex NP110 utilizando o diesel oxidado nas condições do ensaio 8.	96
Figura 4.16. Cromatograma do diesel com 1200 ppm de enxofre.	98
Figura 4.17. Cromatograma do n-dodecano com 1200 ppm de DBT.	99
Figura 4.18. Cromatograma do diesel enriquecido com DBT.	100
Figura 4.19. Cromatograma do diesel oxidado com ácido acético.	101
Figura 4.20. Cromatograma do diesel oxidado com ácido acético e DAC.	102
Figura 4.21. Cromatograma do diesel não oxidado após a extração com Ultranex NP110. ..	103
Figura 4.22. Cromatograma do diesel oxidado sem DAC após a extração com Ultranex NP110.	103
Figura 4.23. Cromatograma do diesel oxidado com DAC após a extração com Ultranex NP110.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Características dos tensoativos não iônicos utilizados na extração líquido-líquido.	47
Tabela 3-2. Níveis assumidos para os fatores estudados na reação de oxidação do óleo diesel para o planejamento fracionário.	54
Tabela 3-3. Matriz do planejamento fracionário 2^{6-2}	54
Tabela 4-1. Caracterização dos tensoativos e dos combustíveis quanto à densidade e à viscosidade a 25 °C e ao BHL.	59
Tabela 4-2. Estruturas dos tensoativos escolhidos e percentual de extração do enxofre utilizando diesel com 300 e 1200 ppm.	60
Tabela 4-3. Coeficiente angular (a) e linear (b) e coeficiente de correlação (R^2) para os sistemas utilizando o diesel com 300 e 1200 ppm de enxofre.	62
Tabela 4-4. Parâmetros a_2 , c_1 , c_2 e b do modelo de Teubner-Strey, valor da função objetivo (F. O.) obtida na estimação dos parâmetros e os comprimentos característicos (d e ξ) e fator anfifílico (fa) calculados.	65
Tabela 4-5. Solubilidades do diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre nos tensoativos estudados.	66
Tabela 4-6. Seletividade (β), coeficiente de distribuição (m), razões S/F mínima $(S/F)_{\min}$ e máxima $(S/F)_{\max}$ para os oito tensoativos e as amostras de óleo diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre.	68
Tabela 4-7. Variação da razão S/F para o diesel com 300 ppm de enxofre e 1200 ppm de enxofre.	70
Tabela 4-8. Dados experimentais do ELL para o sistema Ultralex NP110 (1) + enxofre (2) + diesel (3) a 25 °C.	72
Tabela 4-9. Parâmetros do modelo NRTL, desvio padrão dos resíduos (RMSD) e valor da função objetivo (F.O.).	74
Tabela 4-10. Constantes e coeficiente de correlação para as equações de Othmer-Tobias e Hand.	76
Tabela 4-11. Avaliação da adição de catalisador ácido na reação de oxidação do óleo diesel com 1200 ppm de enxofre.	80
Tabela 4-12. Influência da utilização do DAC e OCS nos percentuais de remoção do enxofre do diesel com 1200 ppm.	81

Tabela 4-13. Remoção do enxofre presente no diesel 1200 ppm após a reação de oxidação (AE), após a oxidação e extração (DE) e remoção na extração, utilizando um planejamento fracionário 2^{6-2}	83
Tabela 4-14. Estimativa dos efeitos, erro padrão e valor-p na dessulfurização oxidativa do diesel para o planejamento fracionário 2^{6-2}	85
Tabela 4-15. Análise de variância para a dessulfurização oxidativa do diesel para o planejamento fracionário 2^{6-2} para a remoção antes da extração (AE).....	86
Tabela 4-16. Remoção após a oxidação e após a extração para o processo simultâneo utilizando o Ultranex NP110 e o diesel com 1200 ppm de enxofre para diferentes razões tensoativo/diesel.	88
Tabela 4-17. Resultados do percentual de remoção antes da extração (AE), depois da extração (DE) e na extração para o combustível sintético e real oxidados nas condições do ensaio 8. .	88
Tabela 4-18. Constantes cinéticas (k_{eff}) obtidas para as reações de dessulfurização oxidativa a 40, 60 e 80 °C e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).	92
Tabela 4-19. Número de mols de H_2O_2 , ácido peracético e enxofre nas fases aquosa ácida e oleosa, respectivamente, durante a reação de dessulfurização oxidativa do diesel com 1200 ppm de enxofre.	94
Tabela 4-20. Ciclos de extração utilizando o diesel oxidado nas condições do ensaio 8 do planejamento fracionário e Ultranex NP110.	95
Tabela 4-21. Reutilização do tensoativo Ultranex NP110 na extração líquido-líquido utilizando o diesel 1200 ppm oxidado nas condições do ensaio 8.	96
Tabela 4-22. Tempos de retenção, área e percentual de área dos componentes de enxofre presentes no diesel com 1200 ppm.	98
Tabela 4-23. Tempos de retenção, área e percentual de área dos componentes de enxofre presentes no diesel oxidado com ácido acético.	101
Tabela 4-24. Tempos de retenção, área e percentual de área dos componentes de enxofre presente no diesel oxidado com ácido acético e DAC.	102

LISTA DE SIGLAS

ACN – Acetonitrila

AE – Antes da extração líquido-líquido

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ATF – Agente de transferência de fases

BDS – Biodessulfurização

C/TA – Razão cotensoativo/tensoativo

DAC – Cloreto de dodecilamina

DBT – Dibenzotiofeno

DE – Depois da extração líquido-líquido

DMDBT – Dimetildibenzotiofeno

DMF - Dimetilformamida

E – Extrato

EDS – *Extractive desulfurization* (Dessulfurização extrativa)

ECODS – *Extractive and Catalytic Oxidation Desulfurization System* (Sistema de dessulfurização oxidativa catalítica e extrativa)

EO – Etoxilações

F – Alimentação da solução que contém o soluto

fa – Fator anfífilico

FA – Fase aquosa

FO – Fase orgânica

F.O. – Função objetivo

HDS – Hidrodessulfurização

HDT – Hidrotratamento

IL – *Ionic Liquid* (Líquido iônico)

m – Coeficiente de distribuição

M – Ponto de mistura

MeOH – Metanol

NMP – N-metilpirrolidona

NRTL – *Non Random Two Liquid*

OCS – Óleo de coco saponificado

ODS – *Oxidative Dessulfurization* (Dessulfurização oxidativa)

PSO – *Particle Swarm Optimization* (Otimização por enxame de partícula)

R – Refinado

RMSD – *Root Mean Square Deviation* (Desvio padrão dos resíduos)

S – Solvente

SAXS – *Small Angle X-Ray Scattering* (Espalhamento de raios-X a baixo ângulo)

S/F – Razão de alimentação entre o solvente e a solução que contém o soluto

TA - Tensoativo

β – Seletividade

μ – Viscosidade dinâmica

ν – Viscosidade cinemática

P – Poise

cP – centipoise

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
2. Aspectos Teóricos e Estado da Arte.....	20
2.1. Introdução.....	20
2.2. Óleo diesel.....	20
2.2.1. Processos utilizados na remoção de enxofre do óleo diesel.....	23
2.2. Tensoativos.....	25
2.3. Extração líquido-líquido.....	28
2.3.1. Equilíbrio líquido-líquido.....	31
2.4. Estado da Arte.....	35
2.4.1. Introdução.....	35
2.4.2. Dessulfurização extrativa.....	35
2.4.3. Dessulfurização oxidativa.....	37
3. Metodologia.....	46
3.1. Introdução.....	46
3.2. Materiais.....	46
3.2.1. Equipamentos.....	46
3.2.2. Reagentes.....	46
3.3. Métodos.....	48
3.3.1. Análise de enxofre.....	48
3.3.2. Caracterização dos tensoativos e combustíveis.....	48
3.3.3. Escolha do tensoativo para o processo de extração.....	49
3.3.4. Caracterização do extrato obtido na extração líquido-líquido utilizando SAXS.....	50
3.3.5. Solubilidade do diesel nos tensoativos.....	52
3.3.6. Variação da razão tensoativo/diesel (S/F).....	52
3.3.7. Estudo do equilíbrio líquido-líquido.....	52

3.3.8.	Extração de enxofre de um combustível sintético	52
3.3.9.	Dessulfurização Oxidativa.....	53
3.3.9.1.	Escolha dos catalisadores	53
3.3.9.2.	Otimização dos parâmetros da reação de oxidação.....	53
3.3.9.3.	Oxidação e extração simultâneos	55
3.3.9.4.	Oxidação do combustível sintético	55
3.3.9.5.	Cinética da dessulfurização oxidativa	55
3.3.10.	Estudo do processo de Extração Líquido-líquido	56
3.3.10.1.	Ciclos de extração e reutilização do tensoativo	56
3.3.10.2.	Bateladas de extração líquido-líquido.....	56
3.3.10.3.	Tempo de agitação	56
3.3.11.	Caracterização dos compostos de enxofre por cromatografia gasosa.....	56
4.	Resultados e Discussões	58
4.1.	Introdução	58
4.2.	Escolha do tensoativo	58
4.3.	Variação da razão tensoativo/diesel (S/F).....	70
4.4.	Tempo de agitação	72
4.5.	Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).....	72
4.5.1.	Teste da qualidade dos dados de ELL	75
4.6.	Extração de enxofre de um combustível sintético	76
4.7.	Dessulfurização Oxidativa.....	78
4.7.1.	Escolha do catalisador ácido	79
4.7.2.	Estudo da utilização de um agente de transferência de fases (ATF).....	81
4.7.3.	Otimização da dessulfurização oxidativa	81
4.7.4.	Oxidação e extração simultâneas.....	87
4.7.5.	Oxidação do combustível sintético.....	88
4.8.	Cinética da dessulfurização oxidativa.....	89
4.9.	Parâmetros da extração líquido-líquido	94

4.9.1. Ciclos de extração (extração múltipla) e reutilização do tensoativo	94
4.9.2. Bateladas de extração líquido-líquido	97
4.10. Caracterização dos compostos de enxofre por cromatografia gasosa	97
4.11. Considerações finais.....	104
5. Conclusões.....	109
Referências	111

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. Introdução

Em todo o mundo, as regulamentações ambientais com relação aos combustíveis para transporte estão se tornando mais rígidas no que diz respeito à redução da poluição do ar e seus impactos na saúde pública (STANISLAUS; MARAFI; RANA, 2010).

A qualidade do petróleo bruto, em termos da concentração de contaminantes, vem decaindo devido as reservas estarem mais antigas e cada vez mais profundas resultando em produtos derivados com qualidades inferiores, especialmente com altas concentrações de enxofre, aumentando os custos e os desafios da indústria de refino para lidar com essas matérias-primas com características diferentes.

O enxofre está entre os constituintes naturais dos combustíveis (gasolina e diesel), juntamente com o nitrogênio e o oxigênio. Dentre esses, o enxofre se apresenta em maior concentração e é responsável pela emissão de materiais particulados como a fuligem e gases como os SO_x. A fuligem constitui a fumaça preta de escape característica dos motores diesel e é um dos principais contribuintes para a poluição do ar proveniente dos processos de combustão e pode gerar alterações climáticas devido a sua influência na transferência de radiação (KIM; MASIELLO; HAHN, 2008).

Em função desses aspectos, a resolução n° 50/2013 da ANP, foi estabelecida a comercialização exclusiva no setor de transportes do Brasil, do óleo diesel A (com adição de biodiesel) e B (sem adição de biodiesel) com 10 ppm e 500 ppm de enxofre (BRASIL, 2013).

O método atual utilizado para a remoção de enxofre de combustíveis é a hidrodessulfurização (HDS) que é um processo catalítico baseado em altas temperaturas e altas pressões. Com isso, a HDS se torna uma alternativa onerosa para a remoção dos compostos cíclicos e heterocíclicos como o benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados, especialmente o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). A dessulfurização a partir de concentração mais baixas (de 500 ppm para < 10 ppm de enxofre) são limitadas, em grande parte, pelo DMDBT que é um dos componentes de enxofre menos reativos (SRIVASTAVA, 2012).

Com isso, foi necessário o desenvolvimento de novas alternativas e processos para a remoção de enxofre dos combustíveis como a adsorção, extração, oxidação e os bioprocessos. Dentre eles, os processos de oxidação combinados à extração ou adsorção são considerados os mais promissores (JIANG et al., 2011).

A dessulfurização oxidativa é um processo no qual os compostos de enxofre presentes no diesel são transformados nos seus respectivos sulfóxidos e suas respectivas sulfonas. Esses

componentes, quando oxidados seletivamente, são mais facilmente removidos por métodos de extração como a extração líquido-líquido e a adsorção e não prejudicam a qualidade do combustível (CAMPOS-MARTIN et al., 2010).

A extração líquido-líquido é um método de separação de componentes presentes em uma fase líquida utilizando um solvente apropriado. O solvente deve ser escolhido com base nos requisitos mínimos de seletividade, coeficiente de distribuição, eficiência de remoção, possibilidade de reutilização e de regeneração (PERRY E GREEN, 2008).

Devido as últimas regulamentações ambientais que exigem combustíveis cada vez mais limpos, o desenvolvimento de novas alternativas com baixo custo e eficiência elevada para a remoção de compostos sulfurados em baixas e altas concentrações se tornam importantes tanto do ponto de vista ambiental como econômico. Este trabalho propõe a junção das propriedades dos tensoativos com a extração líquido-líquido conjugada com a oxidação visando o desenvolvimento de uma nova metodologia de extração do enxofre do óleo diesel que seja eficiente e economicamente viável.

Esta tese contém cinco capítulos que abordam desde os aspectos principais necessários à compreensão do trabalho até às contribuições científicas alcançadas. O Capítulo 1 é constituído pela introdução geral; o Capítulo 2 trata dos aspectos teóricos dos temas abordados neste trabalho e o estado da arte com os principais trabalhos publicados na literatura que serviram de embasamento teórico; o Capítulo 3 apresenta os materiais, métodos e técnicas utilizadas; no Capítulo 4 tem-se os resultados obtidos na fase experimental juntamente com as discussões decorrentes; no Capítulo 5 apresenta-se as conclusões finais; e, por último as referências consultadas.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

2. Aspectos Teóricos e Estado da Arte

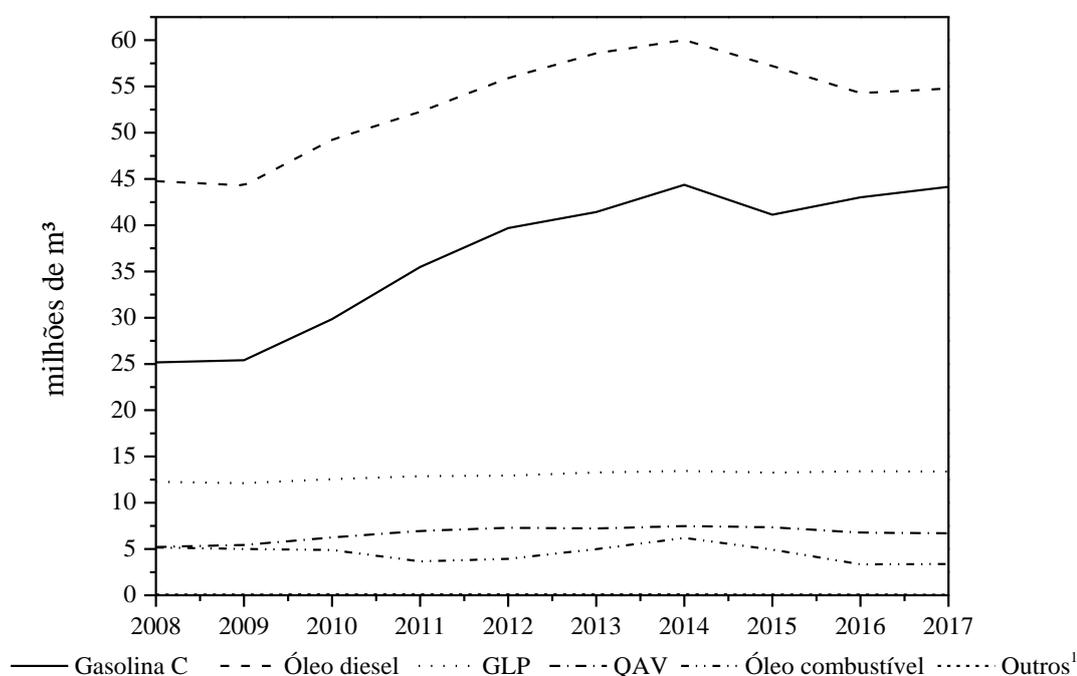
2.1. Introdução

Nos aspectos teóricos serão abordados os principais assuntos necessários para a compreensão do trabalho. Para isso, tem-se uma breve contextualização acerca do óleo diesel, dos tensoativos, da extração líquido-líquido e do equilíbrio líquido-líquido.

2.2. Óleo diesel

O óleo diesel é um dos principais combustíveis derivados do petróleo sendo utilizado mundialmente como importante fonte energética no setor de transportes. No Brasil, o óleo diesel é o principal combustível derivado de petróleo comercializado (Figura 2.1) tendo seu consumo estimado em mais de 54 milhões de m³ nos anos de 2016 e 2017. Isso se deve principalmente ao consumo pelos veículos pesados como ônibus de transporte coletivo e caminhões de carga.

Figura 2.1. Evolução das vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados de petróleo (2008-2017).



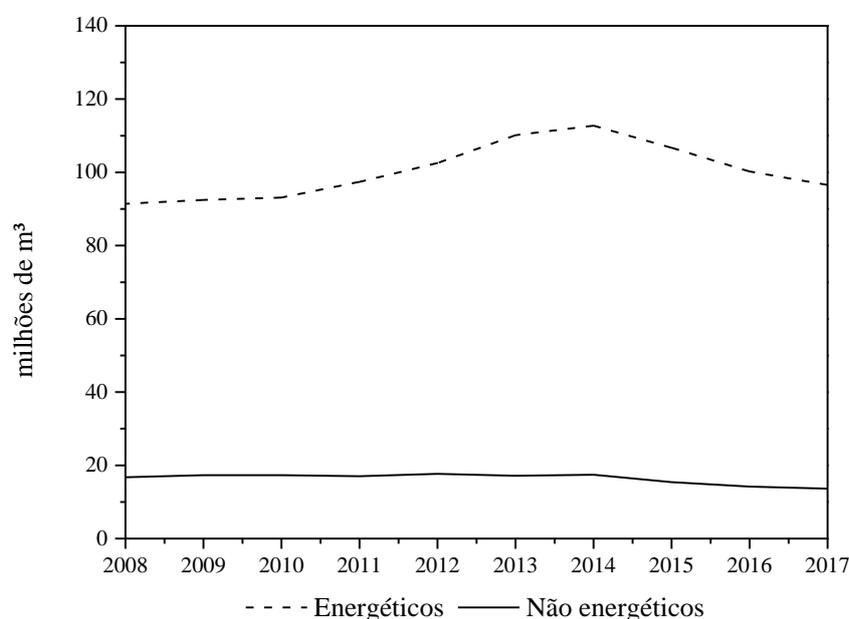
¹Inclui gasolina de aviação e querosene iluminante.

Fonte: (ANP, 2018).

Para atender a demanda de consumo dos combustíveis derivados do petróleo, as refinarias precisam acompanhar essa tendência, gerando a necessidade de investimento nas unidades já existentes ou em novas unidades de conversão e tratamento.

Observa-se pela Figura 2.1 que houve um aumento no consumo do óleo diesel, entre os anos de 2009 e 2014, relacionado ao crescimento econômico gerado no país. Seguindo a tendência do aumento do consumo tem-se um aumento (Figura 2.2) na produção dos derivados de petróleo energéticos que são constituídos por gasolina A (proveniente do refino sem a adição de etanol), QAV, óleo diesel, GLP, óleo combustível e outros.

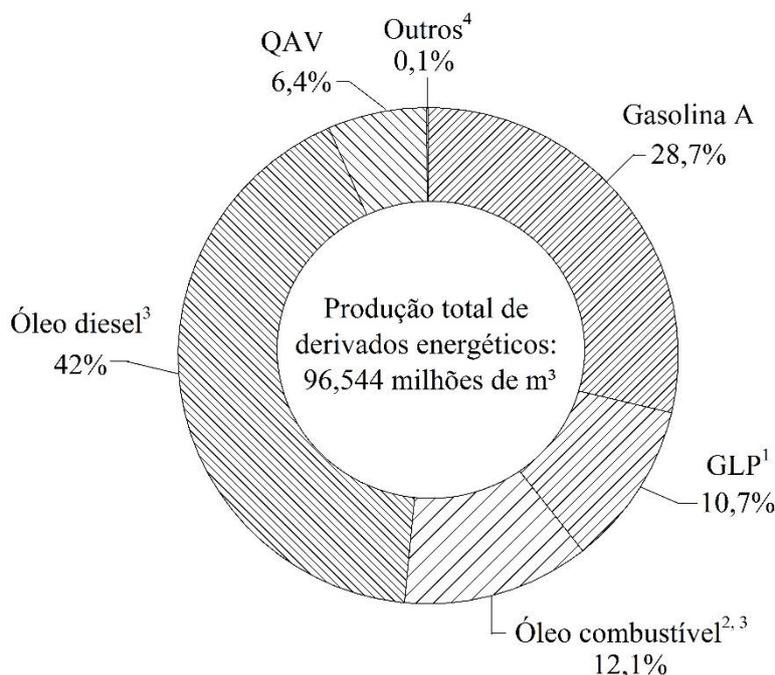
Figura 2.2. Produção de derivados de petróleo, energéticos e não energéticos (2008-2017).



Fonte: (ANP, 2018).

Dentre a produção de derivados de petróleo energéticos tem-se o óleo diesel que representou 42% da produção total de derivados no ano de 2017, seguido pela gasolina com 28,7% (Figura 2.3).

Figura 2.3. Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo (2017).



¹Refere-se à mistura propano/butano. ²Não inclui o óleo combustível produzido para consumo próprio nas refinarias.

³Inclui componentes destinados à produção de óleo combustível marítimo em alguns terminais aquaviários.

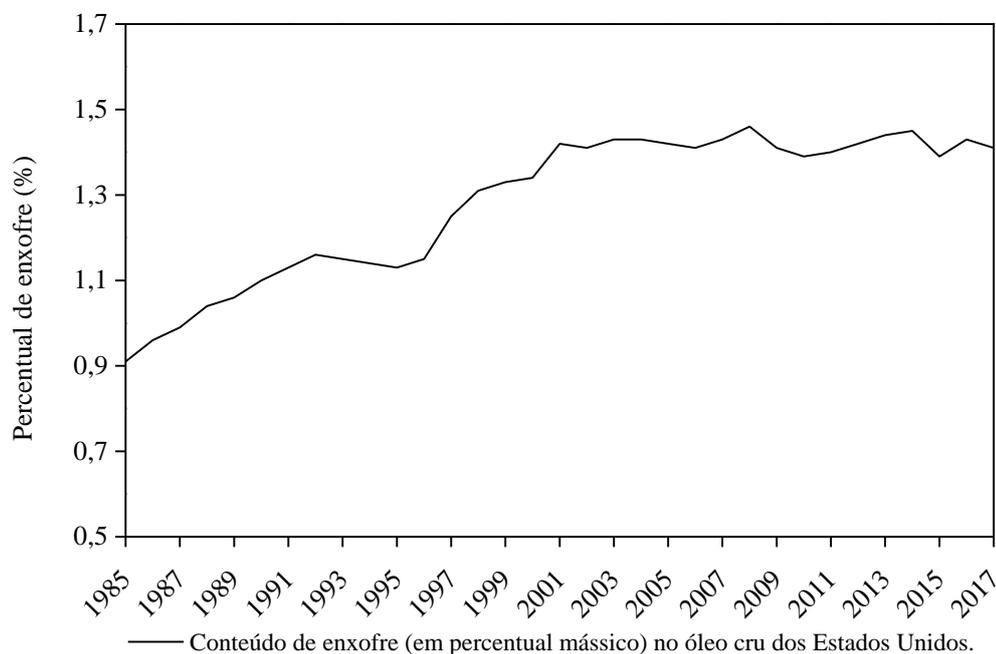
⁴Inclui gasolina de aviação, querosene iluminante e outros energéticos.

Fonte: (ANP, 2018).

Devido ao alto consumo do óleo diesel, não só no Brasil, como no mundo, há uma preocupação inerente aos danos ambientais causados pela queima deste combustível. Essa preocupação está principalmente relacionada aos altos teores de enxofre e nitrogênio que passam para essa corrente da destilação durante o processo de refino e que, durante a queima, geram compostos nocivos à população e ao meio ambiente. Esses contaminantes são provenientes do óleo bruto e encontram-se em maiores concentrações nos petróleos extraídos a partir de poços profundos. Segundo Demirbas, Alidrisi e Balubaid (2015), as principais características do petróleo que afetam o preço de mercado são o grau API e a concentração de enxofre. Isso se deve principalmente ao fato de que petróleos com maiores concentrações de enxofre resultarão, também, em combustíveis com maiores concentrações de enxofre, exigindo mais dos processos de refino além da sua alta corrosividade e toxicidade.

Em relação à concentração de enxofre no óleo bruto, observa-se uma tendência na redução da sua qualidade conforme apresentado na Figura 2.4 que mostra a evolução do percentual mássico de enxofre no óleo cru dos Estados Unidos.

Figura 2.4. Evolução do percentual de enxofre no óleo cru dos Estados Unidos (1985-2017).



Fonte: (EIA, 2017)

Percebe-se que há uma tendência da matéria prima das refinarias em se tornarem mais pesadas e há uma demanda cada vez maior por derivados com menores concentrações de enxofre. Essa maior demanda por combustíveis com menores concentrações de contaminantes se deve às maiores restrições ambientais com relação ao teor máximo permitido.

A resolução n° 50 da ANP de 2013 (BRASIL, 2013) estabeleceu a concentração máxima permitida de enxofre no óleo diesel. Para efeitos dessa resolução foram especificados como sendo o óleo diesel A o combustível destinado aos veículos do ciclo diesel de uso rodoviário sem a adição de biodiesel e o óleo diesel B que seria o óleo diesel A com a adição do biodiesel, de acordo com a legislação vigente. Com relação ao teor de enxofre, estabeleceu-se duas nomenclaturas, S10 para os combustíveis com até 10 mg/kg (ppm) de enxofre e S500 com até 500 mg/kg de enxofre, se tornando obrigatória a comercialização do óleo diesel dentro dessas especificações em todo o território brasileiro. Antes dessa resolução eram comercializados óleos com limites de até 1800 mg/kg, 500 mg/kg e 50 mg/kg de enxofre.

2.1.1. Processos utilizados na remoção de enxofre do óleo diesel

O processo empregado na eliminação do enxofre ou de compostos que contém enxofre de correntes oriundas do refino é chamado de dessulfurização de combustíveis.

Um dos processos mais utilizados para redução da concentração de enxofre de óleo diesel é o hidrotreatamento (HDT) que quando se refere a remoção de compostos organossulfurados é chamado de hidrodessulfurização (HDS). A HDS é um processo catalítico no qual a remoção de enxofre ocorre mediante a conversão dos organossulfurados em ácido sulfídrico (H_2S) sob temperaturas de 300 a 400 °C, pressões absolutas de 30 a 130 atmosferas e presença de catalisador. Os catalisadores mais utilizados consistem de uma base de alumina impregnada com cobalto e molibdênio e, em determinadas aplicações, com cobalto e níquel (SHAH, 2017). As condições utilizadas durante a HDS dependem das características da corrente de alimentação, correntes com maiores concentrações de enxofre necessitam de condições mais severas de operação.

Devido às condições necessárias a HDS e ao recorrente envenenamento dos catalisadores durante o processo, novas técnicas para remoção de enxofre vêm sendo estudadas. Dentre elas citam-se a biodessulfurização (BDS), adsorção, dessulfurização oxidativa (ODS) e dessulfurização extrativa (EDS). Estas técnicas podem ser utilizadas para substituir a HDS ou como processo complementar (IBRAHIM et al., 2017).

Na biodessulfurização são utilizados microorganismos que necessitam de enxofre para sobreviver consumindo, assim, o enxofre presente no combustível. Esse processo apresenta vantagens devido ao baixo capital necessário para investimento e custos operacionais, pequena emissão de gases de efeito estufa e a possibilidade de obtenção de enzimas específicas para o DBT e seus derivados alquilados. Como desvantagens pode-se citar o maior tempo requerido de operação quando comparado aos processos reacionais, a necessidade de grandes quantidades de biomassa e a sensibilidade dos microorganismos para utilização nas refinarias (SRIVASTAVA, 2012; CHEN et al., 2013).

Na dessulfurização utilizando a adsorção, tem-se um adsorvente ativo suportado em um meio poroso inerte, que fornece uma alta área superficial para a adsorção dos compostos de enxofre. A adsorção ocorre quando os compostos de enxofre ficam retidos no sólido, sendo separados do combustível. Pode ser utilizada separadamente ou como técnica complementar no processo de hidrodessulfurização ou de dessulfurização oxidativa (SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2009).

A dessulfurização oxidativa (ODS) é um processo que consiste em basicamente dois passos: a oxidação dos compostos de enxofre produzindo os respectivos sulfóxidos e as respectivas sulfonas, seguida da remoção (de maneira simples) desses compostos utilizando extração líquido-líquido ou adsorção. A reação normalmente ocorre em condições de baixas

temperatura e pressão e sem a utilização de oxidantes caros tornando o processo viável financeiramente (PALAIC et al., 2015).

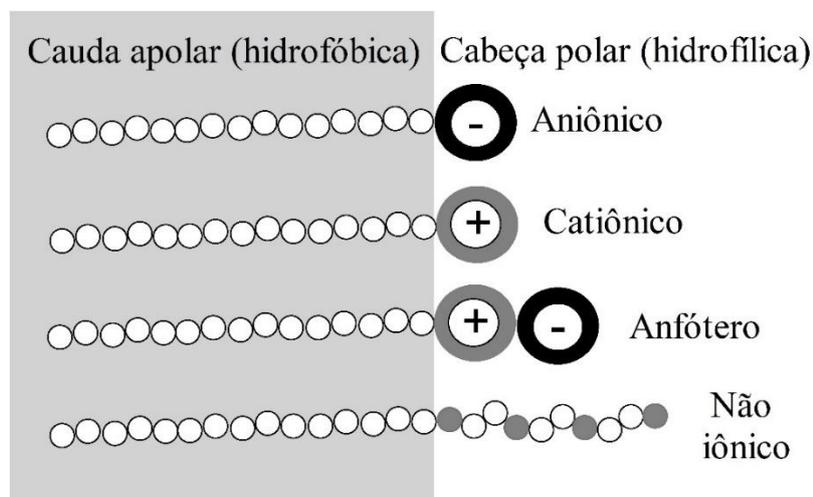
Na dessulfurização extrativa (EDS) utiliza-se um solvente seletivo aos compostos de enxofre, que possa ser reaproveitado com ou sem tratamento e que não seja tóxico. É uma operação que ocorre, normalmente, em condições ambiente e que envolve baixo gasto energético. É uma técnica que também pode ser utilizada para a remoção direta dos compostos de enxofre, no combustível sem modificação, ou em conjunto com a oxidação (GANO et al., 2015).

2.2. Tensoativos

Os tensoativos (agentes ativos de superfície) são substâncias que têm a propriedade de se adsorver nas superfícies e interfaces alterando as energias livres superficiais e interfaciais. As interfaces representam o limite entre duas fases imiscíveis e as superfícies são interfaces nas quais uma das fases é um gás (ROSEN, 2004). Essa propriedade é característica dos tensoativos, que possuem uma porção apolar e uma porção polar, conferindo caráter anfifílico à molécula (TADROS, 2005). A porção polar constitui o que se chama de cabeça do tensoativo (hidrofílica) e a porção apolar corresponde a cauda do tensoativo (hidrofóbica).

Uma classificação geral bastante utilizada para os tensoativos se refere a natureza do grupo hidrofílico que compõe a cabeça do tensoativo. Essa classificação divide os tensoativos em quatro categorias, sendo elas: tensoativos catiônicos, aniônicos, anfóteros e não iônicos. Os tensoativos aniônicos apresentam carga negativa na parte hidrofílica e são os mais utilizados para aplicações industriais devido ao seu baixo custo de produção. Os tensoativos catiônicos apresentam carga positiva na região hidrofílica e os mais comuns são os sais de amônio quaternário. Os tensoativos anfóteros apresentam grupos catiônicos e aniônicos nos quais em pH ácido se apresentam como tensoativos catiônicos e em pH básico como tensoativo aniônico. Os tensoativos não iônicos não apresentam uma carga iônica aparente e dentre os mais utilizados tem-se os álcoois etoxilados, aminas graxas etoxiladas e os nonilfenóis etoxilados. Na Figura 2.5 tem-se um esquema que representa a estrutura do tensoativo e suas classificações de acordo com a região hidrofílica.

Figura 2.5. Esquema das moléculas de tensoativos e suas classificações.



Fonte: Autor.

Uma outra forma de classificar os tensoativos é de acordo com a afinidade relacionada à cauda apolar e à cabeça polar através do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL). Essa escala semi empírica foi proposta por Griffin (1949), e é baseada na porcentagem relativa entre os grupos hidrofílicos e lipofílicos nas moléculas dos tensoativos. Essa porcentagem relativa diz respeito ao tamanho e à força desses grupos opostos. Assim, para tensoativos mais lipofílicos tem-se um maior efeito da cauda do tensoativo, quando comparado com a cabeça, fazendo com que sua afinidade ao óleo seja maior com relação à água, podendo resultar em emulsões do tipo água em óleo quando utilizado como agente emulsificante. Esse comportamento resulta em baixos valores para o BHL. Para tensoativos mais hidrofílicos a cabeça do tensoativo apresenta maior efeito, comparado à cauda do tensoativo tanto em força iônica como em tamanho fazendo com que tenha maior afinidade com a água, formando emulsões do tipo óleo em água e resultando em altos valores de BHL.

O BHL não é a mesma coisa que a solubilidade, porém esses dois conceitos estão relacionados. Tensoativos com baixos valores de BHL tendem a ser mais solúveis em óleo e os tensoativos com altos valores de BHL tendem a ser mais solúveis em água. Porém, é possível que dois tensoativos com valores semelhantes de BHL apresentem solubilidades distintas (GRIFFIN, 1949).

De acordo com Tadros (2005) os tensoativos com valores de BHL entre 3 e 6 formam emulsões do tipo água em óleo e tensoativos com valores de BHL entre 8 e 18 formam emulsões do tipo óleo em água.

As emulsões são dispersões formadas por dois líquidos imiscíveis nas quais um deles constitui a fase dispersa e o outro a fase contínua. Essas dispersões são formadas através de

agitação vigorosa ou, em alguns casos, pela adição de um emulsificante. Os emulsificantes podem ser, por exemplo, moléculas simples ou íons, tensoativos (não iônicos, iônicos, misturas entre eles), polieletrólitos, fases líquidas cristalinas e partículas sólidas. Nesses sistemas tem-se gotículas de líquido dispersas em um meio líquido contínuo. Na classe das emulsões pode-se citar as microemulsões que são dispersões transparentes de dois líquidos imiscíveis com diâmetros de partícula entre 10 e 100 nm que são geralmente obtidas da mistura dos componentes. Normalmente as microemulsões utilizam agitações brandas para serem formadas enquanto que as macroemulsões (diâmetros de partícula superiores a 100 nm) exigem agitação mais intensa (ROSEN, 2004). Além disso, as macroemulsões são opacas ou com aspecto leitoso e as microemulsões são transparentes ou translúcidas. Porém, a melhor definição e comparação entre as microemulsões e macroemulsões baseia-se nos aspectos termodinâmicos relacionados a sua formação, uma vez que as macroemulsões não se formam espontaneamente e são termodinamicamente instáveis enquanto que as microemulsões apresentam estabilidade termodinâmica e são formadas espontaneamente (TADROS, 2005).

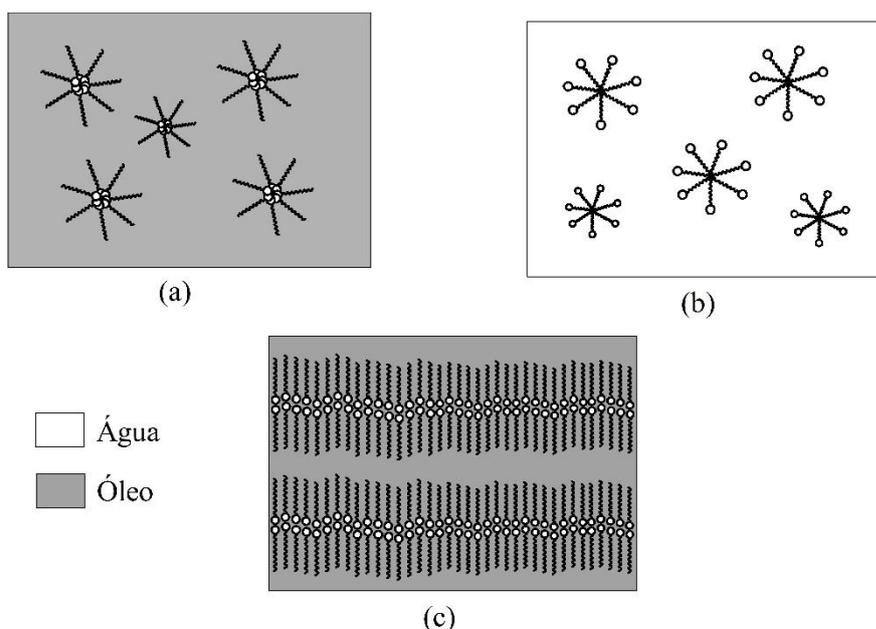
As microemulsões geralmente são preparadas apenas com um tensoativo, com mais de um tensoativo ou com uma mistura de um tensoativo com um cotensoativo. Essas combinações são utilizadas para fornecer condições adequadas a determinada finalidade baseando-se no balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas decorrente da mistura entre as fases em proporções variadas.

Devido à dupla afinidade dos tensoativos e às inúmeras possibilidades de formação de sistemas decorrentes da propriedade emulsificante, tem-se que tensoativos e microemulsões podem ser aplicados com eficiência em processos para remoção seletiva de contaminantes de matrizes aquosas ou orgânicas sem que haja solubilização total do diluente (CASTRO DANTAS et al., 2009; DANTAS et al., 2018; MELO et al., 2015).

Os tensoativos, quando presentes em concentrações acima da concentração micelar crítica (c.m.c.), tendem a formar estruturas organizadas conhecidas como micelas. As micelas podem ser formadas em sistemas ternários contendo um solvente polar e um apolar e em sistemas binários contendo apenas o tensoativo e o solvente. Em ambos os casos as micelas podem ser do tipo direta ou inversa dependendo da orientação da cauda e da cabeça do tensoativo no meio. Em soluções aquosas os tensoativos formam o que se chama de micela direta, na qual as cabeças dos tensoativos estão orientadas para a solução e as caudas para o centro da micela. Em soluções não aquosas tem-se as micelas inversas nas quais as cabeças encontram-se orientadas para o centro da micela e as caudas para o solvente apolar. Também podem ser formadas, em soluções aquosas ou não aquosas, as micelas bicontínuas no qual a forma da estrutura de repetição

depende do meio em que está contida. Em solventes apolares a estrutura de repetição encontra-se com as caudas voltadas para o meio contínuo e em solventes polares tem-se as cabeças direcionadas para o meio contínuo. Um esquema dessas orientações é apresentado na Figura 2.6, na qual a estrutura bicontínua está representada em meio apolar.

Figura 2.6. Representação esquemática das micelas inversas (a), micelas diretas (b) e micela bicontínua em meio apolar (c).



Fonte: Autor.

Durante o processo de micelização, cada estrutura apresenta um comportamento característico. Para micelas inversas tem-se que a força motriz para a sua formação em solventes orgânicos é a interação dipolo-dipolo entre as cabeças dos tensoativos (TADROS, 2005). Em alguns casos podem ser formadas ligações de hidrogênio também entre as cabeças dos tensoativos (ATTWOOD; FLORENCE, 1985).

Um parâmetro referente ao processo de micelização é conhecido como número de agregação. Esse número de agregação fornece a informação de quantos monômeros de tensoativo ficam agregados para formar a micela (MYERS, 2006). Segundo Attwood e Florence (1985), o número de agregação (n) em meios orgânicos é menor que em meios aquosos, normalmente não ultrapassando 5 monômeros por micela.

2.3. Extração líquido-líquido

Um dos problemas mais frequentes encontrados na engenharia química é a separação de componentes de uma solução líquida. Existem inúmeras técnicas na engenharia para efetivar

essa separação, porém devido às propriedades das misturas algumas técnicas se tornam inviáveis.

A extração líquido-líquido é uma técnica de separação que pode ser operada de diversas maneiras, todas elas envolvendo a distribuição de uma substância entre dois líquidos imiscíveis. A solução original pode ser lavada com um segundo líquido, imiscível com o solvente original da solução, dissolvendo preferencialmente o soluto. A solução original pode ser resfriada ou aquecida para o aparecimento de duas fases nas quais as concentrações de soluto em cada fase serão diferentes. Pela necessidade de se recuperar os componentes após a separação é preferível que a operação ocorra apenas de forma física (sem que haja interação química entre os componentes). Em operações mais complexas, podem ser adicionados à solução original dois líquidos mutuamente imiscíveis, onde cada um deles irá dissolver preferencialmente um componente diferente da solução original (extração fracionada). Em ocasiões menos frequentes podem ocorrer simultaneamente reação química e extração (TREYBAL, 1951).

Nessa operação é essencial que a mistura líquida de alimentação seja imiscível ou pouco miscível no solvente e, na sua forma básica, envolve três estágios. O primeiro é fazer com que a mistura de alimentação entre em contato com o solvente, a segunda é que a mistura alimentação/solvente seja separada em duas fases e a terceira é a remoção e a recuperação do solvente (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

No estudo dos fatores necessários para o projeto de processos de extração, citam-se quatro principais: as relações de equilíbrio de fases que descrevem a distribuição de concentrações das substâncias entre as fases insolúveis, as taxas de extração e difusão que dependem inicialmente do equilíbrio do sistema assim como das características físicas dos fluidos, dos balanços de massa que descrevem as quantidades das várias substâncias envolvidas no processo e das capacidades e desempenho característicos do equipamento (TREYBAL, 1951).

A separação entre os dois líquidos ocorre em duas fases distintas: uma fase extrato rica em soluto e outra fase refinado pobre em soluto.

O processo de transferência do soluto para a fase líquida pode estar inserido em três categorias. A primeira seria a transferência do soluto devido a sua maior solubilidade no solvente do que no diluente (fase líquida de alimentação). A segunda seria a transferência ocorrer pela fase solvente ter um maior fluxo mássico ou estar em uma quantidade menor que o soluto. Por último, tem-se a transferência ocorrendo devido à uma reação química entre o soluto e o solvente. O primeiro caso é o mais comum sendo necessário o conhecimento de quanto solúvel é o soluto no solvente. No segundo caso é preciso conhecer o tempo necessário para que a transferência aconteça (ERWIN, 2016).

A escolha do solvente é uma das etapas mais importantes da extração líquido-líquido, pois ele deve ser imiscível ou parcialmente miscível na corrente de alimentação, deve ter boa estabilidade para evitar degradações devido à temperatura ou pH, baixa pressão de vapor e ponto de congelamento para facilitar o armazenamento, tensão superficial tal que não seja muito alta permitindo a difusão e nem muito baixa para impedir a formação de emulsão, densidade em torno de 10% diferente da alimentação para facilitar a separação e viscosidade mediana para facilitar a circulação e evitar o arraste da fase dispersa (PERRY E GREEN, 2008).

Além de todas essas variáveis, o solvente deve permitir uma boa distribuição do soluto e ter alta seletividade. Esses parâmetros são avaliados pelo fator de extração E , coeficiente de distribuição (ou partição) m e pela seletividade β .

O coeficiente de distribuição (m) caracteriza a capacidade da fase extrato em carregar o soluto da alimentação e determina o número de estágios teóricos necessários para transferir o soluto da alimentação para o extrato. Analogamente à destilação ele representa a razão entre a inclinação da curva de equilíbrio com a inclinação da reta de operação pelo método de McCabe-Thiele. Pode ser expresso pela Equação (2.1):

$$m = \frac{\text{quantidade de soluto no extrato}}{\text{quantidade de soluto no refinado}} \quad (2.1)$$

na qual, se m for igual a zero o soluto não é extraído pelo solvente então, quanto maior o valor de m mais o soluto é extraído pelo solvente.

O fator de extração (E) é definido como a razão entre a concentração de soluto na fase extrato e a concentração de soluto na fase refinado após atingir o equilíbrio em um único estágio de contato. É uma medida do potencial termodinâmico do solvente em extrair o soluto sendo uma função da composição e da temperatura. Para um processo de extração padrão o coeficiente de distribuição pode estar relacionado com o fator de extração pela Equação (2.2):

$$E = m \left(\frac{F}{S} \right) \quad (2.2)$$

onde F é o volume ou vazão da alimentação e S é o volume ou vazão do solvente.

Quanto maior for o valor de E mais econômico é o processo, pois permite a operação com a menor quantidade de solvente possível (menor razão solvente/alimentação) e a maior concentração de soluto no extrato.

Segundo Perry e Green (2008), para um processo ser viável o fator de extração (E) deve ser no mínimo 1,3. Com isso, é possível calcular o valor para a razão mínima S/F na qual o fator de extração será igual a 1,3.

A seletividade (β), também chamada de fator de separação, pode ser definida como a habilidade do solvente em extrair um componente específico da alimentação comparado a outros componentes (TREYBAL, 1951). É representada pela Equação (2.3):

$$\beta = \frac{w_{SE} w_{DR}}{w_{SR} w_{DE}} \quad (2.3)$$

onde w_{SE} é a fração mássica de soluto no extrato; w_{DR} é a fração mássica do diluente no refinado; w_{SR} é a fração mássica de soluto no refinado; e w_{DE} é a fração mássica de diluente no extrato.

Um processo comercial de extração líquido-líquido normalmente envolve duas ou mais operações auxiliares utilizadas para tratar o extrato e o refinado para isolar um componente específico, recuperar o solvente para reciclo no extrator e remover componentes indesejados do processo. A recuperação do solvente normalmente é feita por destilação ou precipitação do componente para reaproveitamento em outras operações.

Nas operações de extração líquido-líquido, assim como nas operações de absorção e destilação, são determinados o número de estágios teóricos necessários à operação. Cada estágio, também conhecido como estágio de equilíbrio, representa o contato entre as duas fases líquidas transferindo o soluto entre elas. Normalmente, para um processo de extração viável são necessários de 1 a 8 estágios (PERRY E GREEN, 2008).

2.3.1. Equilíbrio líquido-líquido

No estudo do equilíbrio líquido-líquido é importante o conhecimento do coeficiente de atividade (γ) no qual torna-se possível a caracterização do componente de interesse no solvente, em termos da interação entre o solvente e o soluto (GRACIA-FRADIQUE et al., 2002).

A análise dos dados de equilíbrio entre as fases permite o conhecimento da operação unitária no sentido de dificuldade ou facilidade da sua realização.

Durante a transferência de dn_i mols de uma substância entre duas fases nas mesmas temperatura e pressão, a mudança na energia livre de Gibbs (G) pode ser representada pela Equação (2.4):

$$dG = (\mu_i^{\text{II}} - \mu_i^{\text{I}})dn_i \quad (2.4)$$

onde μ_i^{II} e μ_i^{I} representam os potenciais químicos da substância i nas fases extrato e refinado, respectivamente.

O estado de equilíbrio pode ser caracterizado pela minimização da energia livre de Gibbs à temperatura, pressão e composição do componente j constante, assim tem-se que a primeira derivada da função seria igual a zero como mostra a Equação (2.5):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = 0 \quad (2.5)$$

Com isso, a partir das Equações (2.4) e (2.5) tem-se que a condição de equilíbrio é a igualdade dos potenciais químicos entre as fases. Considerando duas fases, extrato (subscrito E) e refinado (subscrito R), no equilíbrio a igualdade dos potenciais químicos é descrita pela Equação (2.6):

$$\mu_i^E = \mu_i^R \quad (2.6)$$

O potencial químico mede a variação da energia interna de um sistema por mol de substância transferida a volume e entropia constantes (WALAS, 1985).

Levando em consideração um estado de referência tem-se que a energia livre de Gibbs (G) para um componente de uma mistura é descrita pela Equação (2.7):

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.7)$$

em que o sobrescrito 0 indica o estado de referência (normalmente adotado como sendo 1 atm e 25 °C), R é a constante universal dos gases e a_i é a fugacidade relativa ou atividade.

A atividade é definida como sendo a razão entre a fugacidade nas condições de estudo e a fugacidade no estado de referência. O coeficiente de atividade é representado pela Equação (2.8):

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (2.8)$$

O coeficiente de atividade é igual a um para soluções ideais e para soluções não ideais pode ser determinado através de correlações específicas.

No estudo do equilíbrio de misturas pode-se aplicar um princípio geral da igualdade das fugacidades nas fases extrato e refinado. Essa igualdade resulta na Equação (2.9):

$$f_i^E = f_i^R \quad (2.9)$$

Substituindo as fugacidades pelo coeficiente de atividade escreve-se a Equação (2.10):

$$\gamma_i^E x_i^E = \gamma_i^R x_i^R \quad (2.10)$$

Essa descrição confirma que a distribuição de um soluto entre duas fases em equilíbrio ocorre de maneira não ideal, já que se relaciona com os coeficientes de atividade e que, se fosse ideal, teríamos a igualdade das composições nas duas fases.

O cálculo do coeficiente de atividade em função das composições pode ser realizado utilizando modelos termodinâmicos baseados na energia livre de Gibbs em excesso de forma empírica como os modelos de Margules ou Van Laar (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986), outros utilizam o conceito de composição local como os modelos de Wilson (WILSON, 1964) e NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968). Além desses tem-se os modelos baseados na mecânica estatística como o UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) e os baseados na ideia de contribuição de grupos como o UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1977) e ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979).

Nos sistemas contendo dois líquidos é comum o cálculo do coeficiente de atividade utilizando o modelo NRTL (*Non Random Two Liquids*). Esse modelo é baseado no pressuposto de que existe uma não aleatoriedade associada às moléculas presentes em uma fase líquida multicomponente. A não aleatoriedade ocorre devido às interações moleculares que geram regiões microscópicas com composição diferente da composição global. As Equações (2.11), (2.12) e (2.13) representam o modelo NRTL:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_k G_{ki} X_k} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} X_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k X_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} X_k} \right] \quad (2.11)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (2.12)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (2.13)$$

onde A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} , α_{ij} são parâmetros ajustáveis do modelo. O A e B estão relacionados com a energia da interação entre as moléculas i e j, sendo o B utilizado quando se estuda a influência da temperatura. O α_{ij} relaciona-se ao grau de não aleatoriedade da mistura.

A obtenção desses parâmetros é feita através da minimização de uma função objetivo através de métodos numéricos. Stragevitch (1997), implementou na linguagem de programação Fortran, um código utilizando o Método Simplex Modificado (NELDER; MEAD, 1965) para minimizar a função objetivo (FO) apresentada na Equação (2.14) para a obtenção dos parâmetros do modelo e das composições calculadas:

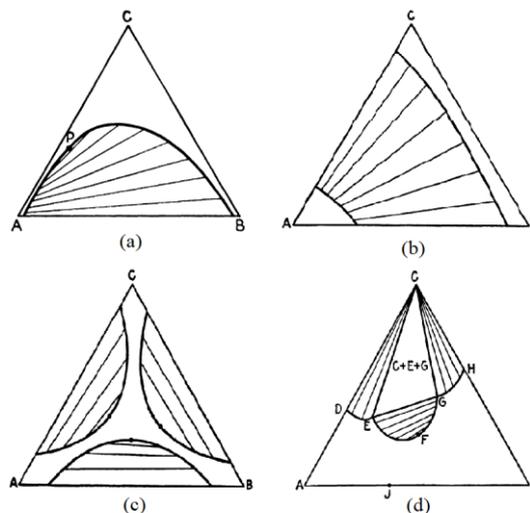
$$(2.14)$$

$$FO = \sum_k^D \sum_i^M \sum_j^N \left\{ (x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc})^2 + (x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc})^2 \right\}$$

Na Equação (2.14), D é o número de diferentes temperaturas, M é o número de linhas de equilíbrio, N é o número de componentes, o sobrescrito *exp* representa os dados experimentais e os sobrescritos *calc* representa os dados calculados a partir do modelo para as fases I e II (refinado e extrato). Esse programa chama-se TML-LLE 2.0.

Para a representação dos dados de equilíbrio de sistemas ternários, utilizam-se diagramas triangulares ou retangulares. Os sistemas que apresentam interesse para a extração líquido-líquido são aqueles nos quais há alguma imiscibilidade entre as fases. Baseado nisso, Treybal (1951) classificou os sistemas em quatro tipos de acordo com a relação entre as fases. No sistema do tipo 1 há a formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis, no tipo 2 tem-se a formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis, no tipo 3 tem-se a formação de três pares de líquidos imiscíveis e no tipo 4 tem-se a formação de fases sólidas. Uma representação geral dessa classificação utilizando diagramas triangulares é apresentada na Figura 2.7.

Figura 2.7. Classificação dos diagramas líquido-líquido em: (a) tipo 1; (b) tipo 2; (c) tipo 3; (d) tipo 4.



Fonte: (Treybal, 1951).

Para avaliar a qualidade dos dados de equilíbrio obtidos pode-se aplicar as correlações de Othmer-Tobias e de Hand. A linearidade destas correlações indica o grau de qualidade dos dados de acordo com o ajuste obtido.

As correlações de Othmer-Tobias e de Hand (TREYBAL, 1951) são de natureza empírica e semi-empírica e, são representadas, na sua forma linear, pelas Equações (2.15) e (2.16), respectivamente.

$$\ln\left(\frac{1-w_{BB}}{w_{BB}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-w_{AA}}{w_{AA}}\right) \quad (2.15)$$

$$\ln\left(\frac{w_{CB}}{w_{BB}}\right) = a + b \ln\left(\frac{w_{CA}}{w_{AA}}\right) \quad (2.16)$$

Em que w se refere a fração mássica, A representa o diluente, B o solvente e C o soluto e a e b são os coeficientes linear e angular, respectivamente, dos modelos.

2.4. Estado da Arte

2.4.1. Introdução

O presente estado da arte apresenta os principais trabalhos que utilizaram a extração líquido-líquido na remoção de enxofre em fases orgânicas e a oxidação catalítica do enxofre seguida ou não de uma etapa de extração.

2.4.2. Dessulfurização extrativa

A dessulfurização extrativa consiste em uma extração líquida, no qual o soluto (composto sulfuroso contaminante) é removido da fase orgânica utilizando solventes que possuam características desejadas, tanto em termo de processo quanto do ponto de vista do meio ambiente. Essa metodologia é baseada no fato dos compostos orgânicos de enxofre serem mais solúveis do que o hidrocarboneto em solventes apropriados. Uma das grandes vantagens da utilização desse método é a sua aplicabilidade a baixas temperatura e pressão (ZAID; KAIT; MUTALIB, 2017).

Como em todo e qualquer processo de extração, para que seja eficiente é necessário que o solvente seja cuidadosamente escolhido para que atenda aos requisitos mínimos. Dentre esses requisitos tem-se um alto valor para o coeficiente de distribuição e seletividade, possibilidade de regeneração e reutilização com perda de eficiência reduzida, deve ser insolúvel no combustível e o combustível deve ser insolúvel ou pouco solúvel no solvente além de ser estável quimicamente e não ser tóxico (EßER; WASSERSCHIED; JESS, 2004).

Um solvente que vem sendo bastante utilizado em processos de extração são os líquidos iônicos (ILs) que são sais fundidos com ponto de fusão inferior a 100 °C e apresentam estrutura iônico-covalente. Esses materiais ganharam bastante destaque quando passaram a ser sintetizados com foco na estabilidade ao ar e à umidade e, em seguida, passaram a ser funcionalizados para aplicações específicas (YU et al., 2011).

Baseado nisso, Zhang, Zhang e Zhang (2004) sintetizaram líquidos iônicos de dois tipos (um imidazol e outro hidrocloreto de trimetilamina) e aplicaram na remoção de enxofre de combustíveis sintéticos e reais. Para um combustível sintético formado com n-dodecano e DBT, foram obtidos 12% de remoção do enxofre e para uma gasolina contendo 820 ppm de enxofre foram obtidos 20% de remoção.

Eßer, Wasserscheid e Jess (2004) testaram a aplicação de 6 líquidos iônicos na dessulfurização extrativa de óleo diesel. Inicialmente fizeram experimentos utilizando um combustível sintético com 500 ppm de DBT. Para a extração foi utilizada uma razão S/F = 1, temperatura ambiente e 15 min de mistura. Os coeficientes de distribuição variaram de 0,7 a 4 $\text{mg(S)kg(IL)}^{-1}/\text{mg(S)kg(óleo)}^{-1}$. Para um diesel real contendo de 200 a 400 ppm de enxofre foram obtidos coeficientes de distribuição variando de 0,1 a 0,8. Esses resultados demonstraram a diferença entre se trabalhar com uma matriz sintética e um diesel real. Nesse trabalho foi proposta a integração da dessulfurização extrativa a uma planta de tratamento de óleo diesel já existente. A integração se daria antes do processo de hidrodessulfurização para a remoção de compostos de nitrogênio e após o processo de hidrodessulfurização para a remoção dos compostos de enxofre remanescentes.

Madriz et al. (2013) reportaram um processo hidrocatalítico desenvolvido em microemulsão reversa utilizando micro-ondas. Foram utilizados catalisadores de cobalto e níquel com molibdênio suportados em alumina e sintetizados em laboratório. O procedimento foi testado em três contaminantes do óleo cru, sal tetrasódico de ftalocianina tetrasulfonada de níquel (II) (NiPcTSNa_4), tetrafenilporfirina de níquel (NiTPP) e tiofeno. A remoção dos metais ficou em torno de 85% e 60%, respectivamente, enquanto que a remoção de enxofre do tiofeno foi superior a 90%. Utilizando uma amostra de óleo pesado a dessulfurização ficou em torno de 59% e a remoção dos compostos orgânicos que contêm níquel e vanádio foi maior que 35% e 47%, respectivamente.

Ban et al. (2013) utilizaram um combustível sintético composto por n-octano e 200 ppm de enxofre para avaliar o percentual de remoção de enxofre utilizando líquidos iônicos com diferentes dosagens de cloreto de ferro III. Para o líquido iônico com a menor razão molar (0,5) do sal metálico, a remoção foi de 24,4%, chegando a 99,5% de remoção com o aumento da razão molar para 2,5.

Através desses trabalhos é possível observar a baixa eficiência na remoção de enxofre utilizando apenas a extração líquido-líquido sem a utilização de catalisadores e em baixas razões S/F.

2.4.3. Dessulfurização oxidativa

Devido à baixa eficiência na remoção de enxofre de combustíveis utilizando apenas a extração líquido-líquido sem a presença de catalisadores e a necessidade de altas razões entre o solvente e o combustível para atingir percentuais de remoção mais elevados, estudou-se a possibilidade de aplicação de um processo auxiliar (oxidação do combustível) para aumentar a eficiência da extração do enxofre.

A eficiência da hidrodessulfurização depende principalmente das formas como o enxofre é encontrado no óleo diesel. Quando o enxofre está presente, em sua maioria, na forma de tiofenos ou sulfetos aromáticos são necessárias altas temperatura e pressão para a remoção desses compostos. Devido a isso, houve a intensificação das pesquisas na área da dessulfurização de combustíveis nos anos de 1970 buscando-se alternativas para a hidrodessulfurização. A alternativa proposta consistia de duas etapas: uma oxidação seletiva dos compostos orgânicos de enxofre para seus respectivos sulfóxidos ou suas respectivas sulfonas seguida da decomposição térmica do produto da oxidação (ATTAR; CORCORAN, 1978).

Inicialmente era utilizado o oxigênio molecular como agente oxidante e, na maioria dos casos, a reação ocorria em meio básico. Esse procedimento atingiu o objetivo de remover o enxofre de combustíveis sem precisar utilizar o hidrogênio, porém durante a etapa de decomposição térmica eram necessários 500 °C o que levava à um indesejado craqueamento térmico do restante das moléculas do combustível (BLOCK, 1978).

Com isso, iniciaram-se os estudos utilizando outros agentes oxidantes e buscando novas metodologias para a remoção dos produtos da oxidação. Algumas dessas novas metodologias se baseavam no fato de que os compostos de enxofre são um pouco mais polares que os hidrocarbonetos fazendo com que possam ser removidos seletivamente utilizando solventes ou adsorventes.

Zannikos, Lois e Stournas (1995) misturaram um gasóleo com um volume igual de ácido acético e aqueceram até 90 °C. Em seguida, uma solução de H₂O₂ foi adicionada e a mistura foi deixada sob agitação por 30 min. Os autores perceberam que uma porção do enxofre já era removido na etapa de oxidação sem que houvessem impactos negativos nas propriedades do combustível. Após a oxidação o combustível era submetido a uma etapa de extração utilizando solventes como o metanol, n-metilpirrolidona (NMP) e n-n-dimetilformamida (DMF) atingindo percentuais de remoção superiores a 90%.

Shiraishi et al. (2002) investigaram um processo de dessulfurização e desnitrogenação para óleos leves baseado na oxidação química dos compostos de enxofre e nitrogênio presentes utilizando peróxido de hidrogênio e ácido acético. Os compostos de enxofre e nitrogênio foram dissolvidos em n-tetradecano e xileno, depois foram oxidados sob condições moderadas. Apenas com o processo de oxidação, o nitrogênio foi reduzido para valores menores que 22% da concentração de alimentação, mas, o enxofre não atingiu a concentração requerida de 0,05%. Isso aconteceu pois as sulfonas produzidas na oxidação tem alta hidrofobicidade, permanecendo no óleo. Com isso, a remoção dos compostos de enxofre foi realizada por extração líquido-líquido com uma mistura azeotrópica de acetronitrila/água. A concentração de enxofre foi reduzida para valores inferiores a 0,05% mantendo uma alta recuperação do óleo.

Yu et al. (2005) estudaram a oxidação do dibenzotiofeno (DBT) presente no diesel utilizando peróxido de hidrogênio e carvão ativado como catalisador. Observaram que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à eficiência catalítica para a oxidação do DBT e que, quanto menor o pH (menor que 2) da solução aquosa, melhor a oxidação. A adição de ácido fórmico promoveu a oxidação. A adsorção do DBT no carvão se mostrou bastante dependente dos grupos carboxílicos presentes. Com a oxidação utilizando peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e o carvão ativado reduziu-se a concentração de enxofre de um diesel comercial de 800 ppm para 142 ppm. Após uma segunda adsorção com o carvão ativado a concentração foi reduzida para 16 ppm. Com isso, 98% do enxofre pode ser removido do diesel com 96,5% de recuperação do óleo. O carvão pode ser reutilizado após lavagem simples com água, perdendo capacidade catalítica após três ciclos.

Zapata et al. (2005) oxidaram uma mistura de tiofeno, BT e DBT em hexadecano com peróxido de hidrogênio utilizando Pd suportado, Cr_2O_3 , óxidos de manganês não suportados e um catalisador comercial Co-Mo/ Al_2O_3 . O agente extratante foi a acetonitrila e a temperatura de reação foi de 60 °C. Baseado na conversão de cada composto orgânico de enxofre, a ordem de eficiência dos catalisadores foi: Pd suportada > $\text{Cr}_2\text{O}_3 \approx$ óxidos de manganês \approx Co-Mo/ Al_2O_3 . A decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio competiu com a dessulfurização oxidativa, porém, com um curto tempo de reação (10 min) conversões de aproximadamente 60-70% para o tiofeno foram alcançadas.

Chica, Corma e Dómine (2006) oxidaram uma mistura de compostos de enxofre (tiofeno, 2-metiltiofeno, benzotiofeno, 2-metilbenzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno) e um diesel industrial hidrotratado (~300ppm de enxofre), com terc-butil hidroperóxido utilizando peneiras moleculares como catalisadores metálicos (Ti-MCM-41, TS-1, MoO_3 suportado em Al_2O_3). Os catalisadores foram

caracterizados e os que obtiveram os melhores resultados foram aplicados na reação de dessulfurização oxidativa em um reator de leito fixo. A reação foi conduzida a temperaturas entre 80 e 100 °C, pressão atmosférica, razão entre o fluxo mássico e a massa de catalisador entre 51,5 e 134 h⁻¹, massa de catalisador 0,1 g, razão molar oxidante/enxofre igual a 6. Observaram que quanto maior o tamanho do poro do catalisador maior a eficiência da oxidação e que além dos aspectos morfológicos é importante a otimização das propriedades da adsorção para a escolha do melhor catalisador. Todos os compostos de enxofre podem ser oxidados utilizando um peróxido orgânico como oxidante e materiais mesoporosos a base de titânio como catalisadores. Além disso, os catalisadores podem ser regenerados por lavagem com metanol. Esse trabalho mostrou a possibilidade do uso da ODS (dessulfurização oxidativa) nessas condições como processo auxiliar ao hidrotratamento.

Gao et al. (2006) estudaram um catalisador anfifílico reciclável, composto por ânions de peróxido de tungstênio e cátions de sais quaternários de amônio depositados na interface das gotas de emulsão, para oxidação dos compostos de enxofre presentes no diesel em condições brandas. Todas as moléculas de enxofre presentes no diesel podem ser completamente oxidadas em sulfonas no sistema de emulsão A/O (H₂O₂ em diesel). A concentração de enxofre caiu de 500 ppm para menos de 1 ppm após a extração com rendimento de aproximadamente 98%, utilizando um combustível real. O catalisador anfifílico além de catalisar a reação atua como um agente emulsificante para estabilizar as gotas da emulsão e pode ser separado e reciclado.

Sampanthar et al. (2006) estudaram a utilização de catalisadores de óxidos de manganês e cobalto suportados na alumina para a oxidação das impurezas de enxofre presentes no diesel transformando-as em suas respectivas sulfonas a pressão atmosférica e temperaturas variando de 130 a 200 °C. As sulfonas foram removidas por extração utilizando solventes polares (ACN, DMF, NMP e MeOH) resultando numa concentração inferior a 40-60 ppm. O diesel utilizado era comercial (*Shell Petroleum Corporation*) com 430-465 ppm de enxofre. A maioria dos compostos refratários se tornam mais reativos para a HDS na sua forma oxidada. A reatividade a oxidação das impurezas do diesel seguia a ordem: trialquil-dibenzotiofeno substituído > dialquil-dibenzotiofeno substituído > monoalquil-dibenzotiofeno substituído > dibenzotiofeno.

Al-Shahrani et al. (2007) realizaram uma dessulfurização oxidativa (ODS) simplificada utilizando um sistema composto por um catalisador com tungstênio (Na₂WO₄), solução de H₂O₂ 30% e ácido acético (CH₃CO₂H). Também foram realizados ensaios combinando a ODS com extração por metanol que reduziu a concentração de enxofre de um

diesel comercial de 1100 ppm para 40 ppm. Utilizando um diesel sintético a conversão do DBT e do 4,6-DMDBT em sulfonas foi de 100% a 70 °C e com menos de uma hora.

Jiang et al. (2009) sintetizaram e caracterizaram decatungstos tipo tensoativo para utilizar como catalisadores na oxidação do dibenzotiofeno (DBT), benzotiofeno (BT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A melhor condição da reação para o DBT (99,6% de conversão) alcançada foi: razão DBT:catalisador: H_2O_2 igual a 1:0,01:3, temperatura de 60 °C e duração de 0,5 h. Os decatungstos sintetizados apresentam em sua estrutura uma cadeia carbônica longa de sal quaternário de amônio (que o caracteriza como tensoativo) e confere maior eficiência ao catalisador. Para a conversão do BT foi alcançada uma conversão de 99,6% com duração de 3,25 h e 99,4% de conversão do 4,6-DMDBT com 1,25 h a 60 °C e pressão atmosférica. A separação das sulfonas foi realizada com n,n-dimetilformamida (DMF) que reduziu a concentração de enxofre de 1000 para 4 ppm. Para diesel comercial a remoção de enxofre chegou a 93,5% após cinco extrações consecutivas.

Haw et al. (2010) desenvolveram um catalisador a base de carvão ativado granular e funcionalizado para a dessulfurização oxidativa de diesel comercial utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante. A remoção do enxofre oxidado foi realizada através de extração com acetonitrila. As melhores condições encontradas foram com temperatura de 50 °C, pressão atmosférica, 0,5 g de carvão ativado, razão molar peróxido/enxofre de 3, razão molar ácido acético/enxofre de 2, três ciclos de oxidação com 1 hora para cada ciclo, utilizando acetonitrila como solvente para a extração. A concentração de enxofre foi reduzida de 2189 ppm para 190 ppm, resultando em 91,3% de enxofre total removido.

Yu et al. (2011) estudaram a dessulfurização oxidativa do diesel por seis líquidos iônicos (ILs) ácidos funcionais que atuam como catalisador e como agente extratante, sendo uma solução de H_2O_2 com 30% em peso o agente oxidante. Os ILs utilizados compreenderam tanto ácidos de Lewis como ácidos de Bronsted com diferentes grupos ácidos ligados ao cátion. Ambos os líquidos iônicos ácidos de Lewis e Bronsted obtiveram uma eficiência de 100% de remoção de DBT em diesel sintético. Ao aplicar em diesel comercial a eficiência foi reduzida para 87,7% com uma concentração inicial de enxofre reduzida e para concentrações elevadas a remoção não foi satisfatória, assim, concluíram que os ILs ácidos podem ser aplicados como uma técnica complementar ao hidrotratamento.

Zhu et al. (2013) sintetizaram um líquido iônico auto-emulsionável com propriedades específicas para a aplicação na dessulfurização oxidativa de um combustível sintético contendo DBT, BT e 4,6-DMDBT (concentração de enxofre de 500 ppm, 250 ppm e 250 ppm, respectivamente) com peróxido de hidrogênio em meio aquoso. No processo de dessulfurização

foi descoberta uma nova emulsão aquosa catalítica formada por peróxido de hidrogênio e o líquido iônico. A emulsão não só atua como meio extratante para os compostos orgânicos sulfurados e serve de catalisador para o peróxido de hidrogênio como também providencia um micro-ambiente propício à conversão dos compostos de enxofre em sulfonas pela formação das emulsões. Com isso, essa emulsão apresenta duas funções no processo de emulsificação: a de tensoativo e a de meio dispersante. Os valores de remoção de enxofre total foram na faixa de 98%.

Fressancourt-Collinet et al. (2013) aplicaram sistemas microemulsionados no equilíbrio de WIII baseados em tungstato de dialquildimetilamônio como tensoativo e catalisador (BCS) para promover a oxidação de olefinas, tiofenos e sulfetos. Os BCS são usualmente um sal quaternário de amônio com dupla cauda e duas cadeias alquil equilibradas eletrostaticamente por um contrâion catalítico. Atuam como tensoativo e catalisador assim como o tensoativo e eletrólito.

Zhang et al. (2014) utilizaram um sistema catalítico para a oxidação do benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) ou 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) presentes em um combustível sintético (o estudo foi conduzido com os compostos separadamente). A catálise foi realizada utilizando um material híbrido ($[Bmim]_3PW_{12}O_{40}$) suportado em sílica (SiO_2). O catalisador foi sintetizado através da reação do $H_3PW_{12}O_{40}$ com o brometo de 1-butil-3-metilimidazol. Os resultados mostraram que o catalisador com 20% de $[Bmim]_3PW_{12}O_{40}$ exibiu uma alta atividade catalítica atingindo conversões do DBT, 4,6-DMDBT e BT de 100%, 100% e 71,6%, respectivamente, a 50 °C e pressão atmosférica com uma razão molar de H_2O_2/DBT de 3,0 e tempo total de reação de 100 min. O catalisador foi reciclado por filtração e reutilizado por sete vezes sem redução significativa da atividade. O catalisador reutilizado recupera a sua atividade oxidativa apenas por secagem a 100 °C por 4 horas. A dessulfurização por oxidação catalítica e extração (ECODS) foi capaz de remover 98,2%, após extração com dimetilformamida (DMF), dos compostos de enxofre presentes em um óleo diesel comercial hidrotratado com concentração de enxofre de 445 mg/L.

Martinie, Al-Shahrani e Dabbousi (2014) patentearam um processo de oxidação na presença de catalisador seguida de extração líquido-líquido para remoção de enxofre no diesel. São utilizados agentes oxidantes aquosos na presença de catalisadores e, em seguida, os compostos oxidados são removidos por extração com uma mistura de solvente polar e água. O diesel após o hidrotratamento é armazenado em um tanque que alimenta a parte inferior de um reator em coluna juntamente com o oxidante aquoso e o catalisador que são alimentados no topo da coluna a partir de um tanque de armazenamento (processo em contracorrente). A reação

ocorre em condições bifásicas, o óleo diesel e a solução aquosa do agente oxidante que pode ser peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou peroxissulfato de sódio com catalisadores sólidos. Em seguida tem-se uma extração líquido-líquido contínua por um solvente polar em meio aquoso. O solvente rico em soluto é recuperado em um evaporador flash e o último estágio é a remoção dos traços de enxofre ainda presentes no diesel em uma coluna de adsorção.

Chamack, Mahjoub e Aghayan (2015) sintetizaram um catalisador com ácido 11-molibdênio-vanádio fosfórico suportado em sílica mesoporosa (SBA-15) modificada com zircônia e aplicaram na dessulfurização oxidativa de um diesel modelo com 500 mg/L de benzotiofeno, dibenzotiofeno ou 4,6-DMDBT. O agente oxidante utilizado foi o terc-butil hidroperóxido (TBHP) em solução com concentração mássica de 70%. Após a reação, o óleo foi filtrado e levado para análise. Os percentuais de remoção chegaram a, aproximadamente, 98%.

Chen et al. (2015) sintetizaram uma série de líquidos iônicos (ILs) ácidos de Bronsted-Lewis com cloreto de zinco e n-metilpirrolidona ($[\text{Hnmp}]\text{Cl}_x/(\text{ZnCl}_2)_y$, x:y de 2:1 a 1:2) e investigaram a dessulfurização oxidativa de um diesel sintético composto de n-octano e DBT e um diesel real. Os ILs são usados como extratante e catalisador e H_2O_2 30% foi utilizado como oxidante. Os resultados obtidos com o diesel sintético chegaram a 99,9% em apenas um estágio enquanto que com o diesel real atingiu menos de 38% em um estágio, chegando a 83% após cinco estágios. Foi possível atingir 97,6% de remoção no diesel real utilizando mais uma extração, após as outras cinco, com furfural.

Mohammed, Almilly e Al-Ali (2015) utilizaram um diesel produzido através do processo convencional de HDS para produzir um combustível com baixa concentração de enxofre. Foram aplicadas as técnicas de oxidação, com H_2O_2 e ácido acético como catalisador, e extração por solvente utilizando acetonitrila (ACN) e n-metil-2-pirrolidona (NMP). Temperatura, velocidade de agitação, razão oxidante/diesel sintético, razão catalisador/oxidante e a razão solvente/diesel sintético foram os parâmetros estudados, assim como o tipo de solvente. O maior percentual de remoção atingido foi de 98,5% utilizando NMP como solvente enquanto que para a ACN foi de 95,8%. As condições que resultaram nas maiores eficiências de remoção foram: velocidade de agitação de 350 rpm, temperatura de 50 °C, razão oxidante/diesel sintético igual a 1, razão catalisador/oxidante igual a 0,5 e razão solvente/diesel sintético igual a 1. Essas condições foram aplicadas a um diesel comercial (1000 ppm de enxofre) e resultaram em 64,4% de remoção para a ACN e 75% para a NMP.

Nos anos de 2017 e 2018 inúmeros trabalhos foram publicados trazendo como enfoque principal a utilização de líquidos iônicos na remoção de enxofre de combustíveis reais

(ELWAN et al., 2017; GANO et al., 2017; GAO et al., 2018; PALOMEQUE-SANTIAGO et al., 2018; SEFOKA; MULOPO, 2017; WANG et al., 2018).

Gano et al. (2017) utilizaram solventes eutéticos na dessulfurização extrativa de óleo diesel comercial. As amostras de óleo diesel utilizadas continham 286 e 255 ppm de enxofre e apresentaram remoções de 47% e 48%, respectivamente, após uma etapa de extração a 30 °C, 95 min e S/F = 0,5. Eles concluíram que a eficiência de remoção do enxofre depende mais da razão S/F do que da temperatura e do tempo de extração. Após 5 estágios de extração foi possível a redução do enxofre do óleo diesel comercial de 255 para 15 ppm.

Gao et al. (2018) estudaram a utilização de líquidos iônicos como catalisadores e solventes durante a dessulfurização oxidativa com o H₂O₂ como agente oxidante. Após a etapa de dessulfurização oxidativa foi utilizada a extração por solventes. Os autores realizaram o trabalho baseado na utilização de um diesel real, chamando a atenção para a necessidade de mais estudos com matrizes reais uma vez que apresentam resultados bem diferentes quando comparados aos combustíveis sintéticos. Após 5 etapas de oxidações sucessivas, o percentual de remoção do enxofre variou entre 68,2 e 84,7%. Para um combustível com 2000 ppm de enxofre após uma etapa da dessulfurização oxidativa seguida de uma etapa de extração líquido-líquido utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente foram obtidos 81,3% de remoção de enxofre. Os autores também realizaram uma comparação econômica entre a utilização do método proposto e a hidrodessulfurização. Para a dessulfurização oxidativa utilizando líquidos iônicos o maior custo operacional seria do processo de regeneração dos líquidos iônicos e dos solventes utilizados.

A utilização de tensoativos na dessulfurização de combustíveis é pouco estudada, tendo apenas alguns artigos relacionados a biodessulfurização de óleos pesados ou combustíveis sintéticos (FENG et al., 2006; HAN et al., 2000; LI; JIANG, 2013; MIAO-DONG et al., 2006) e um com aplicação direta dos tensoativos na dessulfurização de óleo pesado (ZUBAIDI et al., 2015).

Zubaidi et al. (2015) utilizaram os tensoativos Tween 20, Tween 40, Tween 85 e um desemulsificante comercial como solventes na extração de enxofre de óleo pesado. Foi realizada a adição do desemulsificante e diferentes quantidades de tensoativo ao óleo pesado que foi agitado em alta velocidade e, em seguida, adicionaram água e a mistura foi deixada em repouso a temperatura ambiente para separação das fases. Após a separação das fases o óleo foi centrifugado e levado para análise da concentração de enxofre. Os percentuais de remoção de enxofre obtidos foram de 35,32%, 33,41% e 34,02% utilizando 5% dos tensoativos Tween 20 e Tween 40 e 10% do Tween 85, respectivamente.

Baseado nos trabalhos encontrados na literatura, tem-se que os tensoativos foram pouco estudados para aplicação em processos de remoção de enxofre de combustíveis, sendo assim, esse trabalho irá contribuir aos estudos nessa área utilizando os tensoativos como solventes para dessulfurização de óleo diesel.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. Metodologia

3.1. Introdução

Neste capítulo, apresentam-se os materiais utilizados na extração líquido-líquido e na reação de oxidação, bem como a metodologia experimental envolvida nesses dois processos.

3.2. Materiais

3.2.1. Equipamentos

A seguir, são discriminados os principais equipamentos utilizados na realização deste trabalho.

- Agitador magnético com aquecimento (Gehaka, modelo AA - 1840);
- Agitador de tubos tipo Vortex (Phoenix, modelo AP 56);
- Analisador de enxofre e nitrogênio (ANTEK, modelo 9000NS);
- Analisador de tamanho de partícula (Brookhaven Instruments, modelo 90Plus);
- Balança analítica (Precisa, modelo 240 A);
- Centrífuga microprocessada (QUIMIS, modelo Q222TM216);
- Cromatógrafo gasoso com detector FPD (Thermo Scientific, Trace GC Ultra);
- Densímetro automático (Rudolph Research Analytical, modelo DDM 2911);
- Reômetro (Anton Paar, modelo MCR 302);
- SAXSess (Anton Paar).

3.2.2. Reagentes

O óleo diesel S-10 com 10 ppm de enxofre e o com 1200 ppm de enxofre foram fornecidos pela refinaria Clara Camarão, localizada em Guamaré, Rio Grande do Norte, Brasil. Não havia adição de biodiesel e o combustível com 1200 ppm de enxofre não passou por tratamentos prévios e o diesel S-10 já havia passado pela unidade de hidrotreatamento.

Para a extração líquido-líquido, foram utilizados oito tensoativos não iônicos descritos na Tabela 3-1.

Tabela 3-1. Características dos tensoativos não iônicos utilizados na extração líquido-líquido.

Tensoativo	Nome	BHL	Marca
Ultramina TA150	Amina graxa etoxilada (EO = 15)	14	Oxiteno
Ultramina TA200	Amina graxa etoxilada (EO = 20)	14	Oxiteno
Ultranex NP110	Nonilfenol etoxilado (EO = 11)	13,7	Oxiteno
Ultranex 150	Nonilfenol etoxilado (EO = 15)	15	Oxiteno
Triton X114	Éter terc-octilfenílico de polietilenoglicol (8)	12,4	Acros Organics
Triton X100	Éter terc-octilfenílico de polietilenoglicol (10)	13,5	Acros Organics
Tween 80	Monooleato de polioxietileno (20) sorbitano	15	Acros Organics
Alkest TW20	Monolaurato de polietileno glicol (20) sorbitano	16,7	Oxiteno

Fonte: Autor.

Foram utilizados o n-dodecano (Aldrich, anidro, >99%) e o dibenzotiofeno (Aldrich, 98%) como padrões para o diesel sintético.

Para a reação de oxidação, foram utilizados ácido acético glacial P.A. (Dinâmica), ácido fórmico P.A. (Dinâmica) e peróxido de hidrogênio 30% (Vetec).

Na síntese dos tensoativos iônicos, que foram utilizados como catalisadores na reação de oxidação, utilizou-se dodecilamina 99% P.A. (Sigma), ácido clorídrico 37% (Vetec), álcool etílico (Êxodo Científica), óleo de coco degomado, hidróxido de sódio perolado 98% P.A. (QEEL).

Nas determinações titulométricas, foram empregados: dicromato de potássio 99% P.A. (Synth), tiosulfato de sódio 98% P.A. (CRQ), oxalato de sódio P.A. (Synth), permanganato de potássio 99% P.A. (Dinâmica), iodeto de potássio P.A. 99% (Synth), amido solúvel (CQ), ácido sulfúrico P.A. (Vetec).

3.3. Métodos

3.3.1. Análise de enxofre

Para avaliar todas as metodologias utilizadas na remoção de enxofre, foi utilizado o analisador de enxofre por fluorescência no ultravioleta Antek 9000 NS. A técnica analítica seguiu a norma ASTM D5453 e foram analisadas as fases extrato e refinado quanto ao teor de enxofre total em ppm (mg/L). Para avaliar o percentual de extração (E), foi utilizada a Equação (3.1).

$$E(\%) = \frac{C_{S,0} - C_{S,f}}{C_{S,0}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde $C_{S,0}$ é a concentração de enxofre inicial no diesel (ppm); $C_{S,f}$ é a concentração de enxofre final no diesel (ppm).

3.3.2. Caracterização dos tensoativos e combustíveis

Os oito tensoativos não iônicos e os dois combustíveis escolhidos para serem utilizados nos testes de extração foram caracterizados quanto à densidade (g/cm^3) e à viscosidade aparente (cP).

Para a densidade, foi utilizado um densímetro automático da Rudolph Research Analytical, modelo DDM2911, a 25 °C e com incerteza de $\pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$. A técnica de medição é baseada no princípio do tubo em U oscilante, no qual a amostra é introduzida por uma seringa num tubo de vidro em U, a temperatura constante, até que ele esteja totalmente preenchido e livre de bolhas de ar. Em seguida, inicia-se a medida da amostra, que é excitada e vibra na sua frequência característica. A partir da determinação da frequência de vibração e de uma conversão matemática a densidade é obtida. Essa metodologia foi utilizada tanto para os tensoativos quanto para os combustíveis.

Para a medida da viscosidade aparente dos tensoativos não iônicos, foi utilizado um reômetro Anton Paar, modelo MCR 302, com o copo DG 26.7. Os valores da viscosidade aparente foram obtidos na taxa de 100 s^{-1} .

Para a viscosidade dos combustíveis, foi utilizado o método de escoamento capilar através de um viscosímetro de Cannon Fenske, de acordo com a norma ASTM D445. A medida foi realizada avaliando-se o tempo no qual o líquido escoar por um tubo em U, saindo de um bulbo de medição através da passagem por um capilar. Para isso, foi utilizado um viscosímetro de Cannon Fenske (n° 150) e 10 mL de amostra. O viscosímetro estava imerso em um banho de água à temperatura constante de 25 °C. As medidas foram realizadas 8 vezes para cada

amostra. O cálculo da viscosidade foi realizado com referência à viscosidade da água. Inicialmente, calcula-se a viscosidade cinemática segundo a Equação (3.2).

$$v_{\text{amostra}} = v_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{\rho_{\text{amostra}} t_{\text{amostra}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.2)$$

em que v_{amostra} é a viscosidade cinemática calculada da amostra (cm^2/s); $v_{\text{H}_2\text{O}}$ é a viscosidade cinemática da água ($0,00893 \text{ cm}^2/\text{s}$); ρ_{amostra} é a densidade da amostra (g/cm^3); $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ é a densidade da água ($0,997 \text{ g}/\text{cm}^3$); e t_{amostra} e $t_{\text{H}_2\text{O}}$ são os tempos (em s) obtidos para o escoamento da amostra e da água, respectivamente, pelo capilar utilizado. Todas as propriedades são avaliadas na temperatura da medida ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

A partir do valor da viscosidade cinemática, calcula-se o valor da viscosidade aparente (dinâmica) através da Equação (3.3).

$$\mu = v \times \rho \quad (3.3)$$

sendo v a viscosidade cinemática calculada pela Equação 3.2; μ a viscosidade aparente (P); e ρ a densidade (g/cm^3).

3.3.3. Escolha do tensoativo para o processo de extração

Foram realizados ensaios de extração líquido-líquido utilizando os tensoativos não iônicos apresentados na Tabela 3-1 como solventes e dois combustíveis: óleo diesel com 1200 ppm de enxofre (sem tratamento prévio); e uma solução do diesel com 1200 ppm de enxofre e do óleo diesel S-10, resultando numa concentração de 300 ppm, simulando um diesel hidrotratado. Para isso, foram utilizados tubos de ensaio do tipo falcon (15 mL) com uma razão mássica 1:2 tensoativo/diesel. Os parâmetros de agitação e centrifugação foram estabelecidos baseados em ensaios preliminares, assim a agitação foi realizada por agitadores de tubo do tipo Vortex durante 30 segundos, seguida de centrifugação por 5 minutos a 1600 rpm. Após a centrifugação, foram retiradas alíquotas das fases extrato e refinado e levadas para análise de enxofre. Para o percentual de extração foram apresentados o desvio padrão das análises realizadas em triplicata e para os demais parâmetros o valor obtido foi baseado no valor médio.

Além disso, também foram avaliados os parâmetros: seletividade, coeficiente de partição (m) e as razões de alimentação S/F mínimo e máximo referentes à extração líquido-líquido.

3.3.4. Caracterização do extrato obtido na extração líquido-líquido utilizando SAXS

Foi analisado o comportamento do sistema formado pelo tensoativo não iônico e pela fase oleosa. Para isso, utilizou-se o n-dodecano para simular o diesel sem o enxofre e o n-dodecano com 1200 ppm de dibenzotiofeno simulando o diesel real. O comportamento foi avaliado através de análises de espalhamento de raio-X de baixo ângulo (SAXS) utilizando o equipamento SAXSess (Anton Paar) com radiação de cobre de comprimento de onda de 0,1542 nm, voltagem de 40 kV e corrente com 50 mA, no qual a amostra era inserida em um capilar de quartzo. O tempo de duração da análise foi de 1 hora a 25 °C com a amostra a 700 mm de distância do detector. A imagem foi lida pelo Cyclone Plus (Perkin Elmer) e revelada pelo programa Optiquant (Perkin Elmer).

Através da análise foi obtida uma curva de espalhamento que é um gráfico da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q . O espalhamento é a resultante do contraste entre as densidades eletrônicas dos componentes da amostra. A partir dos dados de espalhamento fez-se a modelagem dos dados experimentais utilizando o modelo de Teubner-Strey, através da Equação (3.4):

$$I(q) = \frac{1}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} + b \quad (3.4)$$

em que a_2 , c_1 e c_2 são parâmetros do modelo e b é um valor que representa os dados que não se ajustaram muito bem ao modelo, normalmente associado a altos valores de q (SCHUBERT et al., 1994).

A função de correlação que originou a Equação (3.4) é dada pela Equação (3.5):

$$\gamma(r) = \frac{d}{2\pi r} e^{-r/\xi} \text{sen}\left(\frac{2\pi r}{d}\right) \quad (3.5)$$

na qual r é a distância entre dois pontos que resultaram em alguma flutuação na constante dielétrica e d e ξ são dois comprimentos característicos das microemulsões que representam o arranjo alternado entre os domínios água e óleo (periodicidade) e a perda de organização de longo alcance (comprimento de correlação), respectivamente (TEUBNER; STREY, 1987). Esses comprimentos podem ser relacionados com a Equação (3.4) através da transformada de Fourier da Equação (3.5) resultando nas Equações (3.6) e (3.7) que representam os comprimentos característicos em função dos parâmetros do modelo.

$$\xi = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{1/2} + \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-1/2} \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{2\pi} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{1/2} - \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-1/2} \quad (3.7)$$

A partir dos coeficientes também se define o fator anfifílico (fa) que representa a força anfifílica do sistema como um parâmetro uniforme e independente da escala utilizada para cada microemulsão estudada (SCHUBERT et al., 1994). Esse fator é calculado de acordo com a Equação (3.8).

$$fa = \frac{c_1}{(4a_2c_2)^{1/2}} \quad (3.8)$$

Com no qual quanto maior o valor de fa menor é a anfifilicidade do sistema. Schubert et al. (1994), descreveram que sistemas com valores de fa próximo a -1 tem alta anfifilicidade e apresentam uma fase lamelar de cristal líquido como predominante. Valores um pouco maiores de fa (uma pequena redução na anfifilicidade) indicam sistemas isotrópicos e bem estruturados, citado pelo autor como sendo “boas” microemulsões. Para fa igual a zero tem-se o ponto de Lifshitz no qual c_1 é igual a zero. Aumentando fa chega-se ao ponto de desordem no qual fa é igual a 1 e, acima desse valor, tem-se os pontos triplos. Os pontos de Lifshitz e de desordem não caracterizam transições de fase macroscópicas, mas demarcam a transição de misturas fracamente ligadas para microemulsões genuínas.

A estimação dos parâmetros a_2 , c_1 , c_2 e b foi realizada utilizando dois métodos de otimização: um heurístico e, em seguida, um determinístico. O método heurístico escolhido foi o *Particle Swarm Optimization* (PSO) ou método de enxame de partículas e o método determinístico foi o método simplex de Nelder-Mead ou de busca direta. Inicialmente era realizada a minimização da função objetivo utilizando o método de enxame de partículas e, quando era encontrado o melhor para a função, esse valor era iniciado no método de busca direta conseguindo reduzir o valor da função objetivo. A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados apresentada na Equação (3.9):

$$F.O. = \sum_{i=0}^n (y_{i,calc} - y_{i,exp})^2 \quad (3.9)$$

onde n é o número de pontos obtidos na análise, $y_{i,calc}$ é o valor do $I(q)$ calculado pelo modelo e $y_{i,exp}$ é o valor do $I(q)$ encontrado durante a análise.

A linguagem de programação utilizada foi o Python depurada no programa PyCharm e foram utilizadas as bibliotecas *pyswarm* (pso) para o *Particle Swarm Optimization* e *scipy.optimize* (minimize) para o simplex de Nelder-Mead.

3.3.5. Solubilidade do diesel nos tensoativos

Foram realizados ensaios para avaliar a solubilidade do diesel em cada um dos tensoativos. Para isso, foram pesados 5 g do tensoativo em tubos de ensaio e titulou-se o diesel até que o sistema apresentasse turbidez. Por último, o tubo foi pesado para se obter a massa de diesel necessária para que houvesse a separação das fases. Com esse valor, calculou-se a solubilidade (S) em g de diesel/g de tensoativo. Repetiu-se esse procedimento para os oito tensoativos e os dois combustíveis.

3.3.6. Variação da razão tensoativo/diesel (S/F)

Estudou-se a variação da razão tensoativo/diesel (S/F) utilizando-se os tensoativos com maiores percentuais de remoção de enxofre. Foram utilizadas cinco razões diferentes: (1,0; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05) para os dois combustíveis em estudo (diesel com 1200 ppm de enxofre e diesel com 300 ppm de enxofre). O procedimento da extração seguiu a mesma metodologia descrita no item 3.2.3.

3.3.7. Estudo do equilíbrio líquido-líquido

Para o tensoativo que apresentou o melhor resultado de extração, foi realizado um estudo do equilíbrio líquido-líquido. Para isso, foram utilizadas as razões S/F de 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0, sendo plotadas as linhas de equilíbrio. A modelagem matemática foi realizada utilizando o modelo de coeficiente de atividade NRTL através do programa TML_LLE 2.0 (STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1997). Para avaliar a qualidade dos dados experimentais obtidos, foram aplicadas as correlações de Othmer-Tobias e de Hand.

3.3.8. Extração de enxofre de um combustível sintético

Para avaliar a diferença entre a utilização de um combustível real e um combustível sintético, foi preparada uma solução modelo contendo n-dodecano e dibenzotiofeno (DBT). Para o preparo de 50 mL da solução foram utilizados 0,5373 g de DBT, resultando numa solução com 1200 ppm de enxofre total.

3.3.9. Dessulfurização Oxidativa

3.3.9.1. Escolha dos catalisadores

Inicialmente, foram realizados ensaios com o objetivo de escolher o catalisador ácido e um agente de transferência de fase (ATF) sólido que seriam utilizados nas reações de oxidação. Para isso, testou-se a utilização do ácido acético e do ácido fórmico como catalisadores ácidos (FARSHI; SHIRALIZADEH, 2015) e como ATF o óleo de coco saponificado (OCS) e o cloreto de dodecilamina (DAC).

A síntese do óleo de coco saponificado seguiu a metodologia descrita por Nascimento (2014) e a síntese do cloreto de dodecilamina, a metodologia proposta por Fernandes (2016).

A reação de dessulfurização oxidativa foi realizada em um balão de 3 bocas de vidro borossilicato com capacidade de 100 mL, acoplado a um sistema de refluxo. O balão foi imerso em banho de óleo para controle da temperatura. Foi utilizado um aquecedor com agitador magnético, com controle digital de agitação e temperatura. A temperatura do banho era aferida através de um termostato com incerteza de $\pm 0,2$ °C. A temperatura no interior do balão foi controlada por um termômetro digital (incerteza de $\pm 0,1$ °C) acoplado a uma das bocas do balão. Na outra boca, era feita a adição dos reagentes. A metodologia utilizada consistiu em colocar em contato o óleo diesel, o ácido e o ATF e ajustar a temperatura reacional desejada. Ao ser atingido o valor desejado, era feita a adição do peróxido de hidrogênio e iniciava-se a contagem do tempo. Ao final da reação o balão era retirado do banho e, quando atingida a temperatura ambiente, a fase superior era retirada e filtrada com sulfato de sódio anidro.

A partir da fase superior, uma pequena alíquota era retirada e analisada quanto ao percentual de enxofre, e a outra parte era utilizada nas extrações utilizando-se o tensoativo.

3.3.9.2. Otimização dos parâmetros da reação de oxidação

Neste trabalho, foi aplicado um planejamento experimental fracionário do tipo 2^{6-2} . No planejamento, foram estudadas 6 variáveis com dois níveis, totalizando 16 experimentos e mais um ensaio em triplicata no ponto central.

Um planejamento fracionário é uma opção interessante, uma vez que permite a avaliação dos efeitos das variáveis principais com a mesma segurança em relação a um planejamento completo, utilizando um número de ensaios reduzidos.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória e a escolha dos níveis foi baseada nos trabalhos publicados por Ali et al. (2009) e Mohammed et al. (2015) e em testes

preliminares, resultando nos valores apresentados na Tabela 3-2. A matriz com o número total de experimentos está apresentada na Tabela 3-3.

Tabela 3-2. Níveis assumidos para os fatores estudados na reação de oxidação do óleo diesel para o planejamento fracionário.

Fatores	Níveis	Codificação
X ₁ : Temperatura (°C)	40; 60 e 80	-1, 0 e +1
X ₂ : Tempo (h)	0,5; 1,5 e 2,5	-1, 0 e +1
X ₃ : Agitação (rpm)	300, 500 e 700	-1, 0 e +1
X ₄ : H ₂ O ₂ /ác. acético	0,5; 1,0 e 1,5	-1, 0 e +1
X ₅ : H ₂ O ₂ /diesel	0,25; 0,5 e 0,75	-1, 0 e +1
X ₆ : Massa do ATF (g)	0,00; 0,15 e 0,30	-1, 0 e +1

Fonte: Autor.

Tabela 3-3. Matriz do planejamento fracionário 2⁶⁻².

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	-1
3	-1	1	-1	-1	1	1
4	1	1	-1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1
7	-1	1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	-1	1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1	1
10	1	-1	-1	1	1	1
11	-1	1	-1	1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	1
16	1	1	1	1	1	1
17	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0

Fonte: Autor.

Os dados obtidos foram inseridos no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados e para a obtenção dos efeitos das variáveis para cada resposta em estudo e escolha do ponto ótimo.

3.3.9.3. Oxidação e extração simultâneos

Foi realizado um teste seguindo a metodologia proposta por Ali et al. (2009), na qual é feita a adição do solvente durante a reação de oxidação. No caso desse trabalho, o tensoativo não iônico foi adicionado diretamente na reação de oxidação, sem a adição do tensoativo catiônico. O procedimento seguiu a mesma metodologia descrita no item 3.2.8.1, sendo retirada uma alíquota para análise do teor de enxofre total.

3.3.9.4. Oxidação do combustível sintético

Foi realizada a reação de oxidação do combustível sintético nas mesmas condições do diesel real e seguindo o procedimento descrito no item 3.2.8.1 a fim de avaliar a diferença entre eles.

3.3.9.5. Cinética da dessulfurização oxidativa

Para a determinação da cinética da reação de dessulfurização oxidativa, foram utilizadas três temperaturas (40, 60 e 80 °C) e, em cada temperatura, variou-se o tempo em 5, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 minutos para a reação de dessulfurização oxidativa com o diesel real.

A partir dos dados obtidos, foram calculadas as constantes cinéticas e a energia de ativação para o processo.

A avaliação da cinética foi feita com base no teor de enxofre total da fase oleosa para todos os tempos em estudo e, também, foi avaliada a quantidade (em mols) de peróxido de hidrogênio e ácido peracético presentes na fase aquosa para os tempos de 10, 30, 90 e 150 min.

O método de quantificação utilizado foi o titulométrico, empregando a técnica de permanganometria e iodometria para determinação de peróxido de hidrogênio e ácido peracético, respectivamente.

Na permanganometria, ou titulação com permanganato de potássio (KMnO_4) padronizado, utiliza-se uma solução 0,1 N de KMnO_4 padronizada de acordo com a metodologia descrita por Morita (2007). A amostra foi diluída com água destilada numa razão 1:5 e, então, 1 mL foi retirado, ao qual foram adicionados 10 mL de ácido sulfúrico 10%. Desta solução, foram retirados 4 mL, que foram titulados com a solução de KMnO_4 até que tivesse o aparecimento de uma cor rosa persistente, e então, foram adicionados 3 g de iodeto de potássio (KI) fazendo com que a cor se tornasse marrom. Prosseguiu-se com uma titulação utilizando

uma solução 0,01 M de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), também padronizada segundo a metodologia de Morita (2007). A titulação ocorreu até que a cor marrom da solução inicial se tornasse amarela. Em seguida, foram adicionados 2 mL de uma solução aquosa 1 g/L de amido solúvel e continuou-se a titulação com o tiosulfato de sódio até que a cor azul desaparecesse. Esse procedimento é conhecido por iodometria.

3.3.10. Estudo do processo de Extração Líquido-líquido

3.3.10.1. Ciclos de extração e reutilização do tensoativo

Foram realizados 8 ciclos de extração utilizando novas cargas de tensoativo com razão S/F de 0,5. Além disso, fez-se a reutilização do tensoativo por 4 ciclos de extração para avaliar até que ponto o tensoativo ainda apresentava eficiência.

3.3.10.2. Bateladas de extração líquido-líquido

Foi avaliada a utilização do processo de extração em uma única etapa ou em etapas consecutivas. Para isso, foram realizadas uma extração com razão tensoativo/diesel = 0,5 e duas extrações consecutivas utilizando uma razão de 0,25.

3.3.10.3. Tempo de agitação

Para avaliar a influência do tempo de agitação na eficiência de extração do tensoativo variou-se o tempo de 30, 60, 120, 300 e 600 segundos, utilizando-se o agitador Vortex a 3800 rpm.

3.3.11. Caracterização dos compostos de enxofre por cromatografia gasosa

Para as análises de cromatografia gasosa foi utilizado o equipamento Trace GC Ultra da Thermo Scientific equipado com detector seletivo FPD, com filtro para enxofre e coluna CP Sil PONA CB (50 m x 0,21 mm x 0,5 μm). A programação do forno foi feita da seguinte maneira: início a 100 °C por 1 minuto, em seguida uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até 150 °C, permanecendo por 1 minuto e, por último, outra rampa, a 5 °C/min, até 280 °C e permanecendo por 12 minutos, resultando em 45 minutos de corrida. Foram mantidas as temperaturas do injetor em 280 °C, da base do detector em 250 °C e da célula do detector em 140 °C. Foi utilizada uma razão de *split* de 30, com volume de injeção de 1 μL e fluxo de argônio (gás de arraste) de 0,7 mL/min. Os fluxos do ar sintético e hidrogênio foram de 115 mL/min e 90 mL/min, respectivamente. O método utilizado foi adaptado de Lü et al. (2006).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e Discussões

4.1. Introdução

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo, que teve como objetivo compreender e otimizar o processo de remoção do enxofre do diesel utilizando a dessulfurização oxidativa seguida da extração líquido-líquido.

A primeira parte do trabalho contempla a escolha e a caracterização dos tensoativos e dos combustíveis utilizados e o estudo da extração líquido-líquido. Em seguida, fez-se um estudo sobre a dessulfurização oxidativa como uma etapa anterior à extração líquido-líquido visando o aumento da eficiência do processo. Na dessulfurização oxidativa, foi realizada uma otimização das principais variáveis envolvidas e um estudo cinético. Por último, avaliou-se a reutilização do tensoativo e caracterizou-se o combustível por cromatografia gasosa utilizando-se um detector seletivo (FPD).

4.2. Escolha do tensoativo

Os tensoativos selecionados foram caracterizados quanto à densidade, à viscosidade e ao balanço hidrofílico lipofílico (BHL). A densidade e a viscosidade foram obtidas a 25 °C. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1. Caracterização dos tensoativos e dos combustíveis quanto à densidade e à viscosidade a 25 °C e ao BHL.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade aparente (cP)	BHL*
Diesel (1200 ppm)	0,8520	6,325**	-
Diesel (300 ppm)	0,8334	3,074**	-
n-dodecano + DBT (1200 ppm)***	0,7515	0,959**	-
Ultramina TA150	1,0266	195	14
Ultramina TA200	1,0435	241	14
Ultranex NP110	1,0602	213	13,7
Ultranex NP150	1,0739	314	15
Triton X114	1,0526	291	12,4
Triton X100	1,0627	281	13,5
Tween 80	1,0755	517	15
Alkest TW20	1,1007	379	16,7

* Valor fornecido pelo fabricante; **Obtida através do viscosímetro capilar; *** Mistura utilizada como combustível sintético.

Fonte: Autor.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 4-1, os tensoativos escolhidos apresentam diferenças nos parâmetros estudados com relação às amostras de óleo diesel. Pela diferença de densidade, pode-se concluir que os tensoativos são adequados para aplicação como solventes na extração líquido-líquido com o óleo diesel.

Com relação à viscosidade, os tensoativos com menores valores tendem a apresentar melhores resultados na extração líquido-líquido, pois, para baixas viscosidades, uma maior taxa de transferência de massa pode ser alcançada. Desse ponto de vista, o melhor tensoativo seria a Ultramina TA150. Para os combustíveis, percebe-se que o valor da viscosidade decresce seguindo a ordem diesel 1200 ppm > diesel 300 ppm > n-dodecano + DBT. Nessa ordem, a transferência de massa seria favorecida pela baixa viscosidade no n-dodecano + DBT e tende a ser mais difícil para o diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre. Essa diferença de valor entre o combustível sintético e o diesel real também demonstra o quão diferentes eles são. Assim, a utilização do combustível sintético não traz uma representação tão fiel do combustível real no ponto de vista da viscosidade. Já para a densidade, essa diferença não é tão expressiva.

Para os valores de BHL, foram escolhidos tensoativos com valores altos para que não solubilizassem excessivamente o óleo, porém não muito altos (próximos de 20) para que ainda

apresentassem alguma afinidade pela fase óleo. Dessa maneira, os valores escolhidos estão na faixa de 12,4 a 16,7.

Na Tabela 4-2, tem-se os resultados obtidos para a extração líquido-líquido de enxofre presente em óleos diesel com aproximadamente 300 ppm (288,4 ppm) e 1200 ppm (1178,16 ppm) utilizando-se os oito tensoativos. As extrações foram realizadas a 25 °C, com razão tensoativo/diesel (S/F) igual a 0,5.

Tabela 4-2. Estruturas dos tensoativos escolhidos e percentual de extração do enxofre utilizando diesel com 300 e 1200 ppm.

Tensoativo	Estrutura	Extração (%)	
		Diesel 300 ppm	Diesel 1200 ppm
Ultramina TA150 (n = 15)		39,83 ± 1,30	16,07 ± 0,82
Ultramina TA200 (n = 020)		37,60 ± 2,35	13,30 ± 1,14
Ultranex NP110 (n = 11)		39,39 ± 1,07	15,57 ± 0,39
Ultranex NP150 (n = 15)		37,69 ± 2,14	12,64 ± 0,08
Triton X114 (n = 7-8)		42,26 ± 0,04	16,56 ± 0,18
Triton X100 (n = 9-10)		41,36 ± 0,04	15,56 ± 0,19
Tween 80 (w + y + z = 20)		36,63 ± 2,25	12,51 ± 0,21
Alkest TW20 (w + y + z = 20)		32,30 ± 2,50	9,26 ± 0,16

Fonte: Autor.

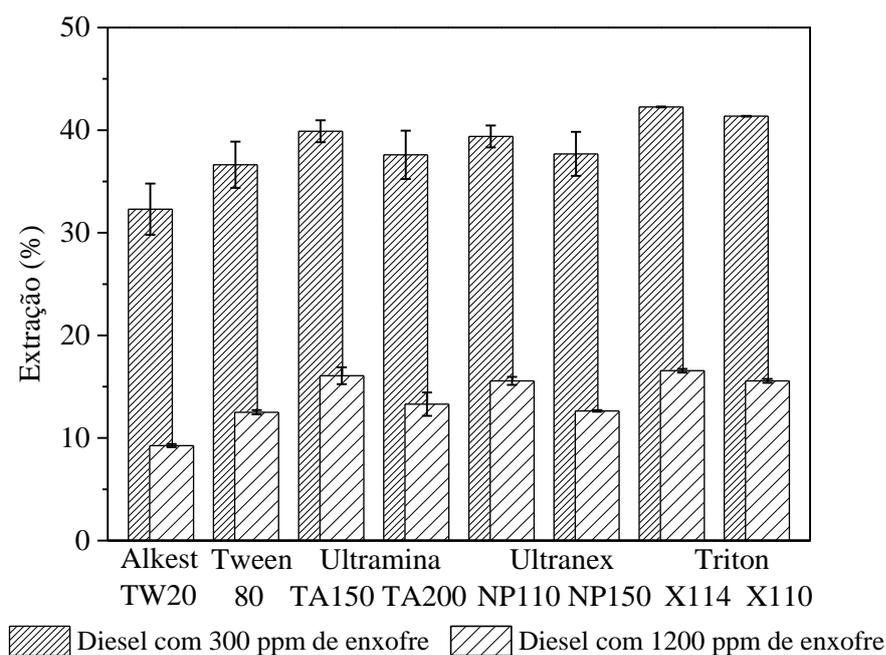
Observa-se pela Tabela 4-2 que os tensoativos com menores números de etoxilações apresentaram melhores resultados para a extração do enxofre nas amostras de diesel. As etoxilações compõem o que se chama de cabeça do tensoativo ou região hidrofílica, já que o grupo etóxi confere certa polaridade à molécula. Percebe-se que tensoativos com menores impedimentos estéricos apresentaram maiores eficiências. Além disso, as estruturas que apresentavam uma região com maior densidade de carga (anel aromático, nitrogênio)

apresentaram melhor resultado. Isso se deve, principalmente, à maior afinidade dos compostos de enxofre pela região mais polar da molécula.

Para o diesel com menor concentração de enxofre, observa-se maiores percentuais de remoção, possivelmente devido a maior solubilização do enxofre pelo tensoativo e o aumento do contato entre eles facilitado pela maior quantidade de óleo diesel. Sampanthar et al. (2006) utilizaram um óleo diesel real com 430 ppm de enxofre e conseguiram remoções entre 27 e 49% utilizando solventes orgânicos (DMF, NMP, AcN e MeOH) numa proporção de 2,5 diesel/solvente.

Para visualizar melhor os resultados da remoção de enxofre, foram plotados gráficos de barras para o diesel com 1200 (Figura 4.1).

Figura 4.1. Gráfico de barras para os tensoativos testados utilizando o diesel com 1200 ppm de enxofre e 300 ppm de enxofre.

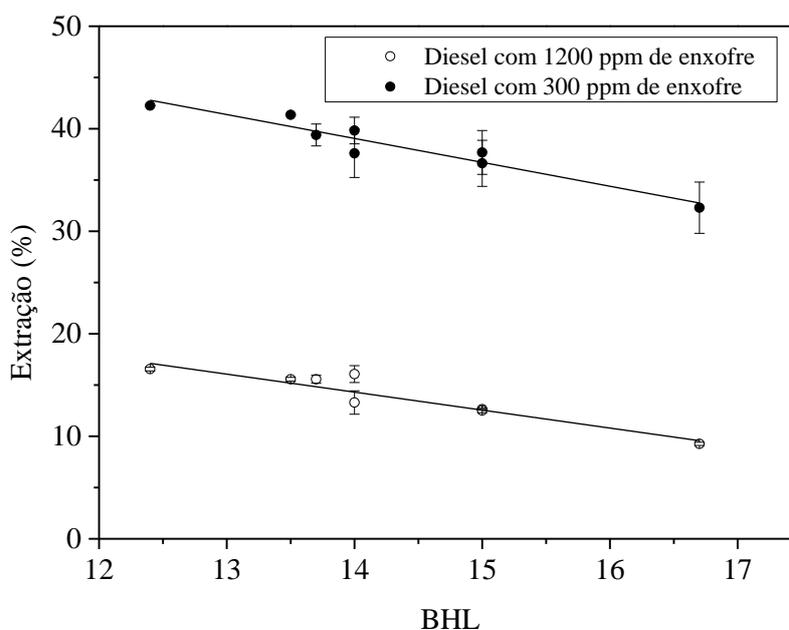


Fonte: Autor.

Para os dois combustíveis, mostrados na Figura 4.1, os tensoativos Triton X114 e X100, Ultranex NP110 e Ultramina TA150 apresentaram os maiores percentuais de extração. Os percentuais de remoção, para esses tensoativos, oscilaram em torno de 7 pontos percentuais para o diesel com 1200 ppm de enxofre e 17 pontos percentuais para o diesel com 300 ppm de enxofre, sendo o Triton X114 o tensoativo com o maior percentual de extração em ambos os casos.

Pode-se ainda relacionar o percentual de extração com o BHL dos tensoativos utilizados. Essa relação encontra-se demonstrada na Figura 4.2.

Figura 4.2. Relação entre o BHL dos tensoativos e o percentual de extração para o diesel com 1200 ppm de enxofre e com 300 ppm de enxofre.



Fonte: Autor.

Observa-se (Figura 4.2) que o percentual de extração e o BHL podem ser relacionados por uma função linear. O coeficiente angular (a) e linear (b) obtidos para cada caso e o coeficiente de correlação (R^2) encontram-se apresentados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3. Coeficiente angular (a) e linear (b) e coeficiente de correlação (R^2) para os sistemas utilizando o diesel com 300 e 1200 ppm de enxofre.

	a	b	R^2 (%)
Diesel com 300 ppm de enxofre	-2,33	71,69	90,45
Diesel com 1200 ppm de enxofre	-1,75	38,86	97,34

Fonte: Autor.

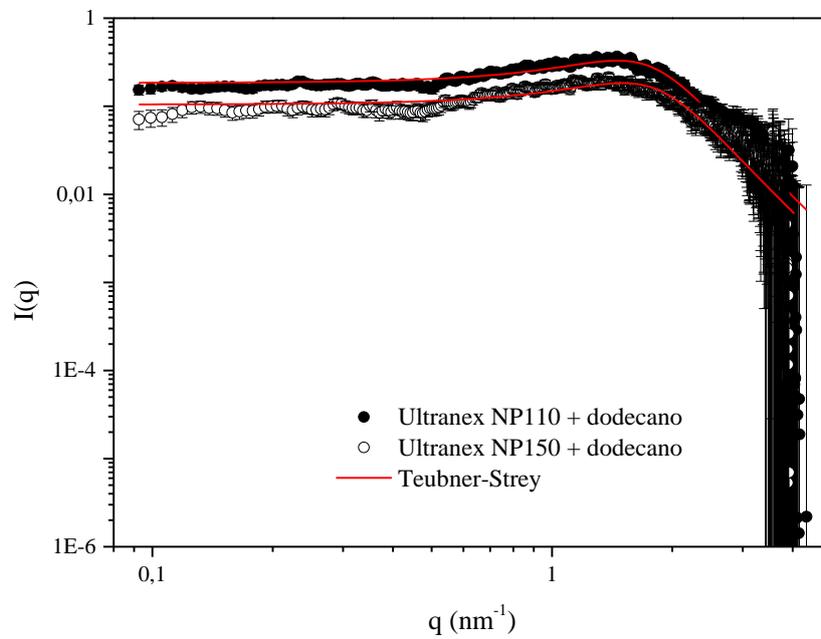
Em sistemas tensoativo/solvente não aquosos, em condições adequadas e acima de certa concentração, há a formação de micelas. O fator limitante e a força motriz para a formação dessas micelas são o impedimento estérico ocasionado pelos grupos hidrocarbônicos do tensoativo e a atração entre os grupos polares, respectivamente (ATTWOOD; FLORENCE, 1985).

O posicionamento na micela de solutos polares, como é o caso dos compostos de enxofre, é entre as cabeças do tensoativo. Tensoativos com menores BHL têm menor tamanho de cadeia e, conseqüentemente, maior número de agregação permitindo um posicionamento mais favorável dos compostos de enxofre entre as moléculas de tensoativo.

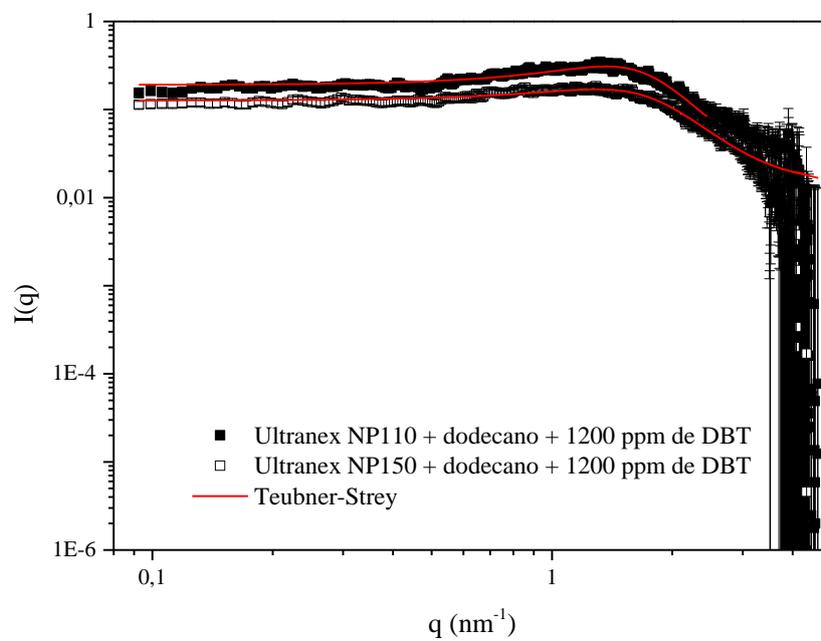
Quando há uma redução da hidrofiliçidade da molécula de tensoativo (redução dos grupos polares e do BHL) há um aumento no número de agregação. Para os tensoativos não iônicos etoxilados quando se aumenta o número de etoxilações na molécula e, conseqüentemente, se aumenta o BHL há uma redução no número de agregação. Em soluções não aquosas esse fato pode ser explicado pela menor afinidade da cabeça do tensoativo pelo meio externo apolar fazendo com que as micelas sejam formadas rapidamente e, conseqüentemente, menos monômeros sejam necessários para a formação da micela. Esse aumento do caráter polar da cabeça do tensoativo também faz com que as interações entre elas sejam mais fortes, reduzindo o espaçamento entre os agregados.

Para avaliar esse comportamento foram realizadas análises de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) na mistura tensoativo/óleo resultante do processo de extração líquido-líquido (fase extrato) usando n-dodecano com e sem o dibenzotiofeno (DBT). Na Figura 4.3 tem-se o gráfico do espalhamento obtido experimentalmente para as amostras de Ultralex NP110 e NP150 com n-dodecano e com o n-dodecano com 1200 ppm de DBT, chamado de sintético, e a curva obtida pelo modelo de Teubner-Strey.

Figura 4.3. Gráfico, em escala logarítmica, da intensidade do espalhamento $I(q)$ com o vetor espalhamento q para: (a) Ultranex NP110 e NP150 com n-dodecano; (b) Ultranex NP110 e NP150 com n-dodecano e 1200 ppm de DBT.



(a)



(b)

Fonte: Autor.

Percebe-se através das Figura 4.3 (a) e (b) que o modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais e, a partir dele, foram calculados os parâmetros a_2 , c_1 , c_2 e b , e foram calculados os comprimentos d e ξ . Os dados obtidos pela implementação dos métodos de otimização no cálculo dos parâmetros encontram-se na Tabela 4-3.

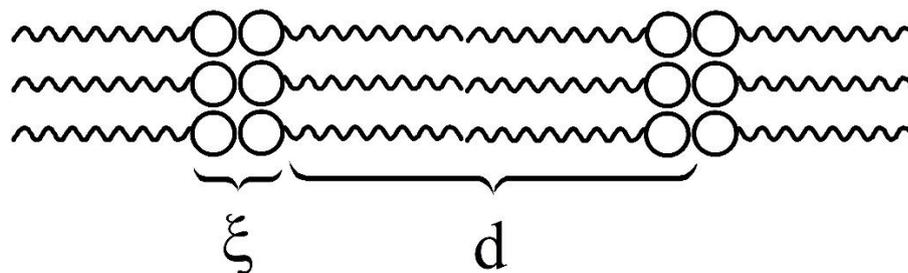
Tabela 4-4. Parâmetros a_2 , c_1 , c_2 e b do modelo de Teubner-Strey, valor da função objetivo (F. O.) obtida na estimação dos parâmetros e os comprimentos característicos (d e ξ) e fator anfifílico (fa) calculados.

	a_2	c_1	c_2	b	F. O.	ξ (nm)	d (nm)	fa
Ultranex NP110 + n-dodecano	5,966	-2,799	0,685	0,017	0,166	1,484	3,977	-0,692
Ultranex NP150 + n-dodecano	10,759	-4,643	1,075	0,013	0,105	1,411	3,851	-0,683
Ultranex NP110 + sintético	5,621	-2,404	0,647	0,013	0,151	1,355	4,053	-0,631
Ultranex NP150 + sintético	8,893	-2,908	0,866	0,014	0,039	1,145	4,021	-0,524

Fonte: Autor.

Através dos dados apresentados na Tabela 4-4, observa-se que, de acordo com os valores encontrados para o fator anfifílico (fa), tem-se que todos os sistemas se comportam como sistemas bicontínuos, com duas fases coexistindo de maneira periódica (SCHUBERT, et al., 1994). Uma fase seria representada pela interação entre as cabeças do tensoativo e a outra a interação da cauda com o meio orgânico. Na Figura 4.4 tem-se um esquema da organização dos sistemas com a representação dos comprimentos característicos d e ξ .

Figura 4.4. Esquema da organização dos sistemas micelares com a especificação dos comprimentos característicos d e ξ .



Fonte: Autor.

Observa-se pela Figura 4.4 que o comprimento d é representado pela distância de repetição quase-periódica entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas na solução e o ξ é representado pela

espessura da parte hidrofílica, caracterizada pelo grau de etoxilação do tensoativo e pelo enxofre, quando presente na solução.

De acordo com os dados da Tabela 4-4, para o Ultranex NP110 tanto o comprimento d quanto o ξ apresentaram valores maiores que para o Ultranex NP150 tanto em solução apenas com o n-dodecano, como quando em solução com o n-dodecano com 1200 ppm de DBT. Isso significa que, de fato, o aumento do grau de etoxilação faz com que as moléculas fiquem mais juntas, desfavorecendo a agregação do enxofre. Quando se compara, para o mesmo tensoativo, as fases óleo com e sem o DBT observa-se que, com o DBT, há um pequeno aumento no comprimento d , justamente por ter mais moléculas na mistura ocupando também a região hidrofóbica. Já o comprimento ξ reduziu devido a maior contração das cabeças do tensoativo devido a presença do enxofre. Já observando o valor de f_a tem-se um aumento quando há a presença do DBT no sistema e, assim, uma redução da anfifilicidade. Essa redução provavelmente associada a diminuição do espaçamento ξ que está relacionado a parte hidrofílica e aumento do espaçamento d que leva em consideração a parte hidrofóbica.

Os valores de b apresentaram ordem de grandeza na faixa 10^{-2} que significa que poucos dados não se ajustaram ao modelo proposto. Os valores para a função objetivo (F.O.) também apresentaram valores baixos o que significa que a soma da diferença entre todos os valores obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo ao quadrado ficou na faixa de 10^{-1} .

Foram realizados testes de solubilidade para os oito tensoativos e as amostras de diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre. Os resultados expressos em g de diesel/g de tensoativo encontram-se na Tabela 4-5.

Tabela 4-5. Solubilidades do diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre nos tensoativos estudados.

Tensoativo	Solubilidade (g diesel/g tensoativo)	
	Diesel 1200 ppm	Diesel 300 ppm
Ultramina TA150	0,1814	0,2499
Ultramina TA200	0,0989	0,1196
Ultranex NP110	0,0798	0,1073
Ultranex NP150	0,0613	0,0512
Triton X114	0,1137	0,1457
Triton X100	0,0515	0,0758
Tween 80	0,1774	0,1306
Alkest TW20	0,0412	0,0451

Fonte: Autor.

A partir dos dados da Tabela 4-5, percebe-se que, dentre os tensoativos estudados, as amostras de óleo diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre foram mais solúveis na Ultramina TA150. A menor solubilidade foi observada para o Alkest TW20, seguido do Triton X100 e do Ultranex NP150. Para os tensoativos etoxilados (Ultramina, Ultranex e Triton), tem-se uma maior solubilidade quanto menor é o grau de etoxilação, para ambos os combustíveis. Ao se reduzir a concentração de enxofre no diesel, tem-se um aumento da solubilidade do óleo no tensoativo, exceto para o Ultranex NP150 e para o Tween 80.

Os tensoativos com menores impedimentos estéricos na cauda tiveram maiores solubilidades. A Ultramina tem uma cadeia linear e saturada sendo mais fácil para os hidrocarbonetos presentes no óleo diesel de solubilizarem no tensoativo. Quando se adiciona uma cadeia aromática, que é o caso do Triton e Ultranex, tem-se uma redução da solubilidade. O Ultranex apresenta apenas carbonos primários na cauda tendo um menor impedimento estérico que o Triton que apresenta carbonos terciários. Com isso, tem-se uma maior solubilidade para o Ultranex quando comparado ao Triton. Entre o Tween e o Alkest tem-se que o primeiro, por possuir uma maior cadeia apolar, apresentou maior solubilidade. O Alkest que tem uma cauda apolar menor quando comparada a do Tween teve uma menor solubilidade.

Gao et al. (2009) obtiveram solubilidades para o diesel em três líquidos iônicos variando de 6,1 a 9,5 %. Entre os três líquidos iônicos, a variação era apenas com relação ao número de grupos alquil das moléculas: para um maior número de grupos alquil, maior a solubilidade, o que foi atribuído à maior hidrofobicidade da molécula. Um comportamento semelhante, porém, de caráter contrário, foi observado para os tensoativos etoxilados. Nesse caso, aumentando-se o grau de etoxilação, há um aumento na hidrofília da molécula devido ao seu maior caráter polar e, conseqüentemente, um aumento da lipofobicidade. Esse aumento da lipofobicidade faz com que menos combustível seja solubilizado pelos tensoativos com maiores graus de etoxilações. Além disso, os valores encontrados pelos autores estão compatíveis com os valores encontrados para o Ultranex NP110 e NP150, Triton X100 e Alkest TW20 utilizando o diesel com 1200 ppm de enxofre. Para o Ultranex, a solubilidade apresentou valores próximos entre os dois graus de etoxilação e, mesmo o menor grau de etoxilação tendo uma solubilidade maior do óleo diesel, sua utilização é compensada pelo maior percentual de extração do enxofre obtido.

Shinoda e Arai (1965) estudaram a solubilização de hidrocarbonetos em tensoativos não iônicos etoxilados do tipo nonilfenol éter polioxietileno em hexadecano, heptano e ciclohexano. Ao aumentar o grau de etoxilação dos tensoativos a solubilidade a esses hidrocarbonetos foi

reduzida, comportamento semelhante ao observado para os tensoativos estudados no óleo diesel.

Com relação à solubilidade do tensoativo no óleo diesel, observou-se que todos os tensoativos são insolúveis. Esse resultado foi obtido para a maior massa possível de óleo diesel e a menor gota de tensoativo. Esse resultado é positivo, uma vez que o refinado é composto apenas por diesel e enxofre, não sendo necessária uma etapa posterior para remoção do tensoativo do combustível.

Além do percentual de remoção, outros fatores importantes com relação à escolha do melhor agente extratante foram avaliados. Na Tabela 4-6, tem-se os valores para a seletividade (β), coeficiente de distribuição (m), razões S/F mínima $(S/F)_{\min}$ e máxima $(S/F)_{\max}$ para os oito tensoativos em estudo, utilizando-se as amostras de óleo diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre.

Tabela 4-6. Seletividade (β), coeficiente de distribuição (m), razões S/F mínima $(S/F)_{\min}$ e máxima $(S/F)_{\max}$ para os oito tensoativos e as amostras de óleo diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre.

Tensoativo	Diesel 1200 ppm				Diesel 300 ppm			
	β	m	$(S/F)_{\min}$	$(S/F)_{\max}$	β	m	$(S/F)_{\min}$	$(S/F)_{\max}$
Ultramina TA150	3,03	0,46	2,79	5,51	6,70	1,34	0,97	4,00
Ultramina TA200	4,02	0,36	3,59	10,11	11,91	1,27	1,02	8,36
Ultranex NP110	5,62	0,41	3,13	12,53	14,07	1,36	0,96	9,32
Ultranex NP150	5,51	0,32	4,08	16,30	26,63	1,29	1,00	19,51
Triton X114	4,35	0,44	2,93	8,79	11,78	1,49	0,87	6,86
Triton X100	7,86	0,38	3,37	19,41	21,04	1,48	0,88	13,19
Tween 80	2,52	0,38	3,42	5,64	10,60	1,22	1,06	7,66
Alkest TW20	5,63	0,22	5,83	24,27	24,26	1,04	1,25	22,18

Fonte: Autor.

De acordo com a Tabela 4-6 observa-se que os coeficientes de distribuição (m) variaram de 0,22 a 0,46 para o diesel com 1200 ppm de enxofre e de 1,04 a 1,49 para o diesel com 300 ppm de enxofre. Nesse estudo tem-se o enxofre como soluto, o diesel como o diluente e o tensoativo como o solvente. Após o contato entre as fases tem-se o refinado que é a fase rica em diluente e o extrato que é a fase rica em solvente. Como o coeficiente de distribuição indica a afinidade do solvente pelo soluto em relação ao diluente percebe-se que os tensoativos removeram quantitativamente mais enxofre (com relação a concentração total) do diesel com 300 ppm de enxofre que do diesel com 1200 ppm de enxofre.

Analisando a Tabela 4-6, tem-se que as seletividades apresentaram maiores valores para os tensoativos com as menores solubilidades do diesel (Alkest TW20, Triton X100, Ultranex NP150). Isso se dá porque a seletividade não está relacionada somente a distribuição do soluto entre as fases extrato e refinado, mas também à solubilidade do diluente (diesel) no extrato. Para o diesel com 1200 ppm de enxofre, a maior seletividade foi encontrada para o Triton X100 ($\beta = 7,86$), que, apesar de não apresentar a menor solubilidade do diesel dentre os tensoativos estudados, teve a melhor combinação entre coeficiente de distribuição alto e solubilidade baixa. Para o diesel com 300 ppm de enxofre, a maior seletividade foi encontrada para o Ultranex NP150 ($\beta = 26,63$), que também apresentou baixa solubilidade do diesel e boa distribuição do enxofre na fase extrato. Apesar da maior solubilidade do diesel ter sido encontrada em alguns tensoativos quando utilizado o diesel com 300 ppm de enxofre, devido à maior distribuição do enxofre no extrato, todas as seletividades foram maiores quando comparadas às seletividades para o diesel com 1200 ppm de enxofre.

Para um processo de extração líquido-líquido ser possível, é necessário que o solvente apresente seletividade ao soluto maior que 1. Dessa forma, uma seletividade maior que 1 representa o requisito teórico mínimo para eficiência da extração e, conseqüentemente, um enriquecimento do solvente com o soluto em estudo.

Como todos os valores para a seletividade foram maiores que 1, o processo de extração do enxofre do diesel utilizando os tensoativos estudados parece promissor. Quanto mais próximo de 1 for o valor da seletividade, maior será o equipamento necessário, mais extrações e estágios serão requeridos e, com isso, maior será o custo de investimento e operação.

Já valores do coeficiente de distribuição inferiores a 1 indicam a necessidade de se aumentar a afinidade do enxofre pelo tensoativo através de modificações químicas, como a oxidação desse componente, por exemplo. A eficiência de extração também pode ser aumentada nos casos em que $m < 1$ ajustando-se o fator de extração. O fator de extração relaciona o coeficiente de distribuição com a razão S/F. Segundo Perry e Green (2008) um processo comercial deve ser dimensionado para operar com o fator de extração entre 1,3 e 5. A partir disso, foram calculadas as razões mínimas de S/F para atingir um fator de extração igual a 1,3 e as razões S/F máximas que indicam o limite de operação.

Observa-se, na Tabela 4-6, que os tensoativos apresentaram razões S/F mínimas variando de 2,79 a 5,83 para o diesel com 1200 ppm de enxofre e de 0,87 a 1,25 para o diesel com 300 ppm de enxofre. Quanto menor a razão S/F mínima menos solvente é requerido para atingir o fator de extração de 1,3. A razão S/F máxima, que está relacionada com a solubilidade do diluente no solvente, apresentou maiores valores para os tensoativos com menores

solubilidades, já que permitem um limite de operação maior. Essa razão representa o máximo de solvente e alimentação que podem ser utilizados para que o solvente não dilua toda a alimentação. Em aplicações práticas escolhe-se um valor economicamente viável entre esses dois limites.

4.3. Variação da razão tensoativo/diesel (S/F)

Nessa etapa foram utilizados os tensoativos que apresentaram os melhores valores de percentual de extração em cada classe de tensoativo (Ultranex, Ultramina e Triton), excluindo o Alkest TW20 e Tween 80 que apresentaram os menores valores de percentual extração utilizando a razão tensoativo/diesel de 0,5. Para a avaliação da influência da razão S/F no percentual de extração foram escolhidas as razões de alimentação de: 1:20; 1:10; 1:5; 1:2; 1:1. A Tabela 4-7 apresenta os percentuais de extração com a variação da razão S/F para os três tensoativos em estudo utilizando diesel com 300 ppm e com 1200 ppm de enxofre.

Tabela 4-7. Variação da razão S/F para o diesel com 300 ppm de enxofre e 1200 ppm de enxofre.

Razão S/F	Extração (%)					
	Ultranex NP110		Ultramina TA150		Triton X114	
	300 ppm	1200 ppm	300 ppm	1200 ppm	300 ppm	1200 ppm
1	50,45 ± 1,21	24,40 ± 0,68	51,27 ± 1,42	25,31 ± 1,05	53,58 ± 0,35	27,76 ± 0,56
0,5	39,39 ± 1,07	15,57 ± 0,39	39,83 ± 1,30	16,07 ± 0,82	42,26 ± 0,04	16,56 ± 0,18
0,2	27,24 ± 1,39	8,59 ± 0,31	28,35 ± 1,29	8,98 ± 0,85	32,98 ± 0,28	9,10 ± 0,17
0,1	17,44 ± 0,78	5,91 ± 0,28	17,96 ± 0,85	6,19 ± 0,62	20,23 ± 0,15	6,23 ± 0,12
0,05	11,53 ± 0,35	3,24 ± 0,21	12,62 ± 0,48	3,38 ± 0,39	15,55 ± 0,07	3,57 ± 0,08

Fonte: Autor.

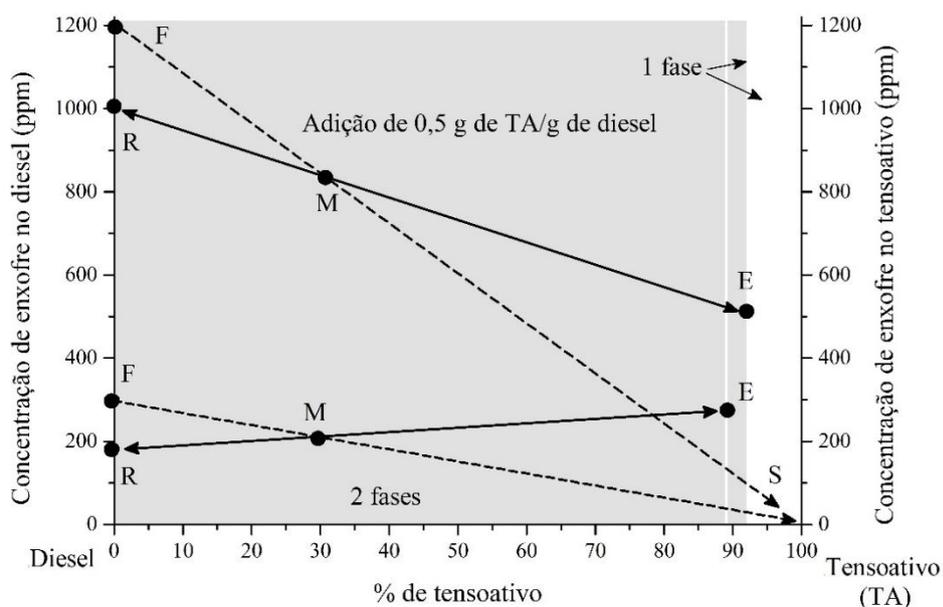
Analisando a Tabela 4-7, percebe-se que, quantitativamente, o aumento da extração com o aumento da razão S/F apresenta a mesma tendência para as duas concentrações de enxofre. Entre os tensoativos, também há uma uniformidade nos valores encontrados, uma vez que, para a mesma concentração de enxofre, todos apresentaram valores semelhantes.

O tensoativo escolhido para as demais etapas do estudo foi o Ultranex NP110, que apresentou o menor aumento da fase tensoativo (menor solubilidade do diesel no tensoativo), bom resultado de remoção e de seletividade.

Para ilustrar o processo de extração líquido-líquido do Ultranex NP110 utilizando o diesel com 1200 ppm e com 300 ppm de enxofre, foi obtido um gráfico que relaciona as

concentrações de enxofre no diesel e no tensoativo (solvente), em ppm, e a concentração de diesel no tensoativo, em %, após o processo de extração líquido-líquido. A ilustração encontra-se na Figura 4.5.

Figura 4.5. Resultado da extração, em etapa única, do enxofre presente nas amostras de diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre, utilizando o tensoativo Ultranex NP110.



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 4.5, tem-se a redução da concentração de enxofre no refinado em comparação com a alimentação tanto para o diesel com 1200 ppm de enxofre quanto com 300 ppm de enxofre. Observa-se também a adição de tensoativo (solvente) puro no processo utilizando uma razão 0,5. A solubilidade cruzada do diesel no tensoativo está indicada pela região de uma única fase que representa 0,0798 g do diesel por g de tensoativo, para o diesel com 1200 ppm, e 0,1074 g do diesel por g de tensoativo, para o diesel com 300 ppm de enxofre. A região mais escura indica o domínio no qual a separação se torna possível, sendo, para o diesel com 300 ppm de enxofre, representado pela parte escura após a linha branca. O ponto M representa o ponto de mistura entre a alimentação (F) e o solvente (S) e a linha de equilíbrio composta em suas extremidades pelas composições do extrato (E) e do refinado (R). Pelo sentido da linha de equilíbrio, tem-se que a distribuição do enxofre é favorecida na fase diesel para o tensoativo com 1200 ppm de enxofre e, para o diesel com 300 ppm enxofre, tem-se uma maior concentração no extrato que no refinado. Com isso tem-se que a linha de equilíbrio para o diesel 1200 ppm apresenta comportamento desfavorável e, para o diesel 300 ppm, comportamento favorável nas condições do estudo.

4.4. Tempo de agitação

Foram realizados ensaios de extração utilizando o Ultranex NP110, variando o tempo de agitação, para verificar a influência na transferência de massa entre as fases. A agitação foi realizada em agitadores do tipo Vortex (Phoenix, AP 56) a 3800 rpm. Variou-se o tempo em 30, 60, 120, 300 e 600 segundos. Os experimentos foram realizados utilizando o diesel com 1200 ppm de enxofre e com razão S/F = 0,5.

Observou-se que o tempo de agitação não tem influência significativa no processo em estudo. A transferência de massa total já ocorre nos primeiros segundos da extração. Sendo assim, foram mantidos os 30 segundos de agitação para os demais experimentos.

4.5. Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Para o tensoativo Ultranex NP110, foram obtidas nove linhas de equilíbrio a 25 °C, com o diesel contendo 1200 ppm de enxofre. Essas linhas de equilíbrio foram resultado da variação da razão de alimentação para o sistema em estudo. Os resultados obtidos em termos da fração mássica (w) para o tensoativo (1) e para o enxofre (2) e da seletividade (β) encontram-se na Tabela 4-8. A fração mássica para o componente 3 seria a diferença entre w_1 e w_2 .

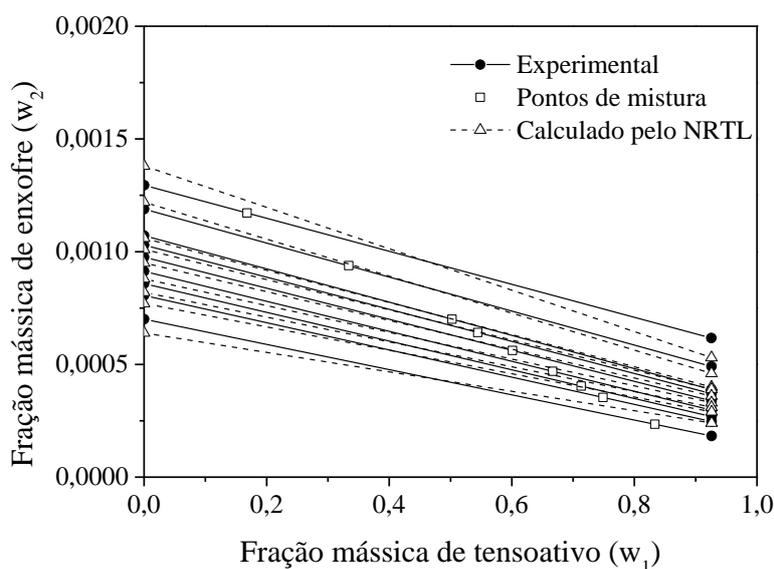
Tabela 4-8. Dados experimentais do ELL para o sistema Ultranex NP110 (1) + enxofre (2) + diesel (3) a 25 °C.

Ponto de mistura		Dados de equilíbrio líquido-líquido					β
		Fase rica em tensoativo		Fase rica em diesel			
100. w_1	100. w_2	100. w_1	100. w_2	100. w_1	100. w_2		
16,80	0,1171	92,56	0,0617	0,0	0,1295	6,45	
33,54	0,0904	92,57	0,0491	0,0	0,1189	5,59	
50,24	0,0701	92,58	0,0389	0,0	0,1071	4,92	
54,45	0,0641	92,58	0,0370	0,0	0,1029	4,86	
60,11	0,0562	92,59	0,0338	0,0	0,9755	4,69	
66,66	0,0469	92,59	0,0297	0,0	0,9132	4,40	
71,31	0,0404	92,59	0,0268	0,0	0,8578	4,24	
74,89	0,0354	92,60	0,0247	0,0	0,8057	4,14	
83,34	0,0235	92,60	0,0183	0,0	0,7006	3,53	

Fonte: Autor.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4-8, as linhas de equilíbrio foram desenhadas. Foi escolhido um diagrama em coordenadas cartesianas para a representação, já que as concentrações são baixas, tornando a visualização difícil em um diagrama ternário. O gráfico que apresenta as linhas de equilíbrio experimentais e calculadas pelo NRTL encontra-se na Figura 4.6.

Figura 4.6. Linhas de equilíbrio experimentais e calculadas pelo NRTL para o sistema Ultranex NP110 (1) + enxofre (2) + diesel (3) a 25 °C e seus respectivos pontos de mistura (□).



Fonte: Autor.

Pela Figura 4.6, observa-se que todas as linhas de equilíbrio apresentam a mesma tendência, com a concentração de enxofre no refinado sempre superior à concentração de enxofre no extrato. Com isso, são classificadas como desfavoráveis. Percebe-se que o NRTL conseguiu descrever razoavelmente bem os dados experimentais, com exceção da primeira e da última linha de equilíbrio, que apresentaram maior desvio.

O modelo termodinâmico NRTL já foi utilizado por inúmeros autores para descrever os dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando hidrocarbonetos, tiofeno, dibenzotiofeno, metildibenzotiofeno e líquidos iônicos (CHERUKU; BANERJEE, 2012; KRÓLIKOWSKI; WALCZAK; DOMAŃSKA, 2013; MARCINIAK; WLAZŁO; GAWKOWSKA, 2016; OLIVEIRA; AZNAR, 2010).

A Tabela 4-9 apresenta os parâmetros obtidos para o modelo NRTL, o valor do desvio padrão dos resíduos e da função objetivo (F.O.).

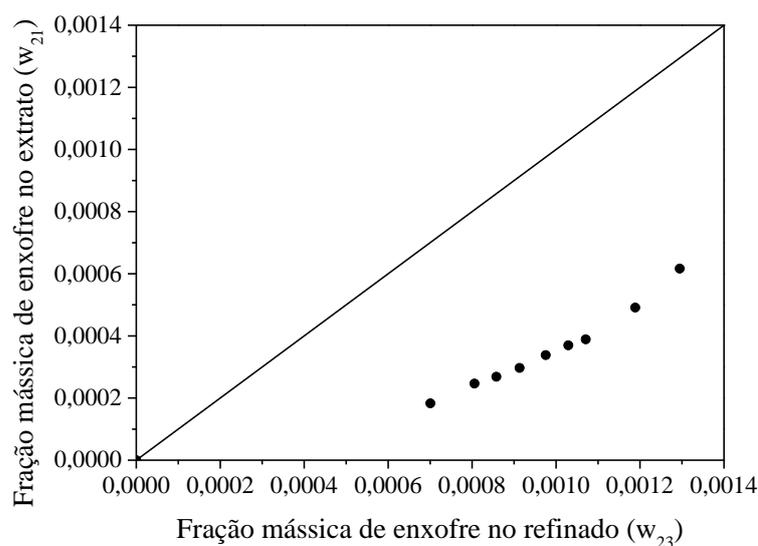
Tabela 4-9. Parâmetros do modelo NRTL, desvio padrão dos resíduos (RMSD) e valor da função objetivo (F.O.).

i	j	A_{ij}	A_{ji}	α_{ij}	RMSD (%)	F.O.
1	2	4451,7	-104,93	0,36	$0,37128 \times 10^{-2}$	$0,1861 \times 10^{-1}$
1	3	9191,7	-400,49	0,31		
2	3	521,99	3159,4	0,20		

Fonte: Autor.

A partir dos dados de equilíbrio, foi possível a obtenção da curva de distribuição do enxofre nas fases tensoativo e diesel após atingido o equilíbrio. Essa curva relaciona a fração mássica do enxofre na fase extrato (w_{21}) e a fração mássica do enxofre na fase refinado (w_{23}) e encontra-se na Figura 4.7.

Figura 4.7. Curva de distribuição para o sistema Ultranex NP110 (1) + enxofre (2) + diesel (3) a 25 °C.

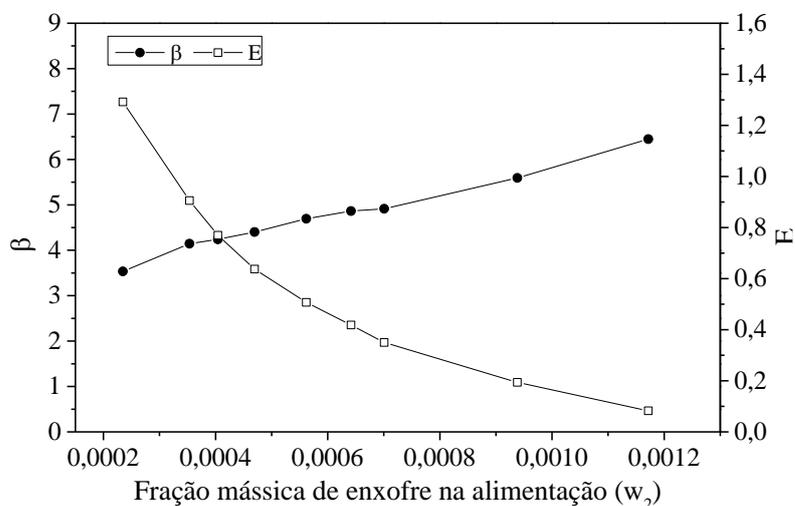


Fonte: Autor.

Pela Figura 4.7 e pelos dados de solubilidade, que indicam que o diesel e o tensoativo são parcialmente miscíveis, temos que o sistema estudado se aproxima do comportamento de sistemas do tipo II. Nesse sistema, a curva de distribuição não chega a encostar na reta de 45° devido à solubilidade mútua. Além disso, todos os pontos localizam-se abaixo da reta de 45°, indicando que há mais soluto no refinado do que no extrato.

Na Figura 4.8, tem-se um gráfico que relaciona a seletividade (β) e o fator de extração (E) com a fração mássica de enxofre inicial para o sistema Ultranex NP110 e diesel com 1200 ppm de enxofre.

Figura 4.8. Seletividade (β) e fator de extração (E) em função da fração mássica de enxofre inicial, para o sistema Ultranex NP110 e diesel 1200 ppm de enxofre.



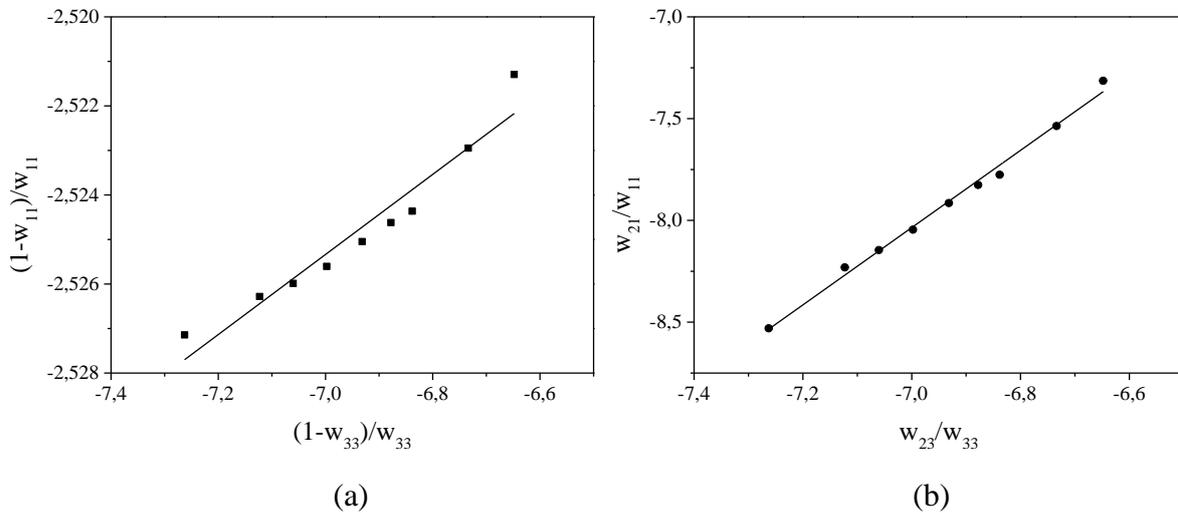
Fonte: Autor.

Através da análise da Figura 4.8, percebe-se o comportamento do sistema através da análise da seletividade (β) e do fator de extração (E) variando com a concentração de enxofre na alimentação. Como os dados foram obtidos através da variação da razão S/F, observa-se que maiores razões resultam em maiores fatores de extração e menores seletividades, já que a quantidade de tensoativo seria superior à quantidade de diesel. Com relação à seletividade, tem-se que menores razões S/F apresentaram maiores valores devido ao maior valor do coeficiente de distribuição, já que a razão entre a fração mássica do diesel no refinado e do diesel no extrato é praticamente constante. O fator de extração (E) decresce com o aumento da fração mássica do enxofre na alimentação devido à redução da razão S/F. Esse parâmetro apresentou valor viável (acima de 1,3) para a menor fração mássica de enxofre que representa a maior razão S/F. Nesse caso, torna-se pouco interessante devido à grande quantidade de tensoativo requerida.

4.5.1. Teste da qualidade dos dados de ELL

A fim de verificar a qualidade dos dados de ELL obtidos, foram realizados os testes de Hand e Othmer-Tobias. Na Figura 4.9, são apresentados os gráficos obtidos juntamente com a linearização e, na Tabela 4-10, tem-se as constantes obtidas para as equações e os respectivos coeficientes de correlação.

Figura 4.9. Teste de Othmer-Tobias (a) e Hand (b) para os dados experimentais obtidos com o Ultranex NP110 e o diesel com 1200 ppm de enxofre.



Fonte: Autor.

Tabela 4-10. Constantes e coeficiente de correlação para as equações de Othmer-Tobias e Hand.

Teste	Parâmetros		R ²
	a	b	
Hand	5,2537	1,8984	0,9921
Othmer-Tobias	-2,462	0,0089	0,9251

Fonte: Autor.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4-10, percebe-se que a correlação de Hand apresentou um coeficiente de correlação superior à correlação de Othmer-Tobias. Esse resultado já era esperado, uma vez que a correlação de Othmer-Tobias representa melhor os dados de sistemas do tipo I (DOZ; BONATTI; SÓLIMO, 2003). Como o sistema em estudo apresenta mais características de sistemas do tipo II, a correlação de Hand seria a mais indicada. Devido ao elevado valor do coeficiente de correlação, pode-se dizer que os dados experimentais apresentaram boa qualidade.

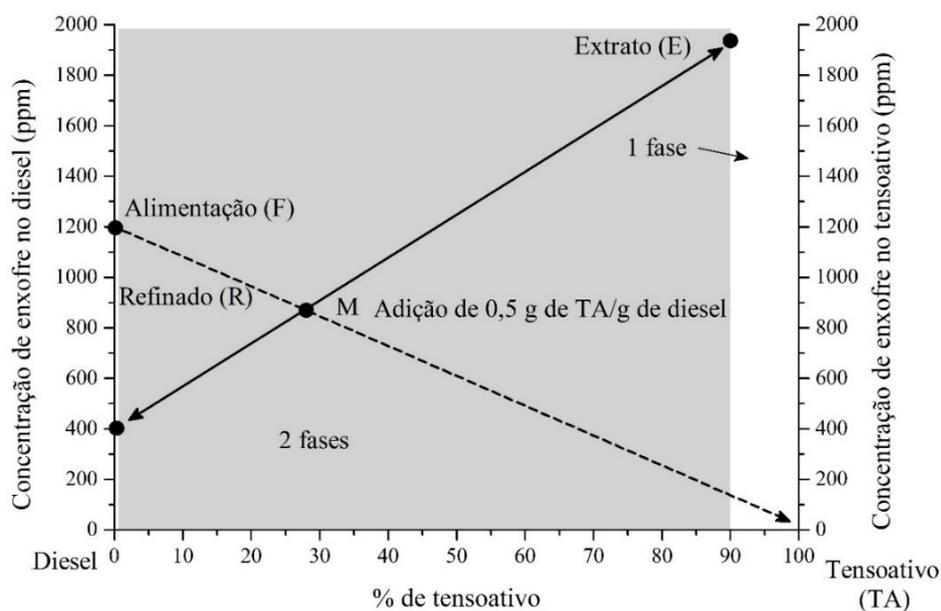
4.6. Extração de enxofre de um combustível sintético

Foi realizado um teste de extração de enxofre utilizando um combustível sintético composto por n-dodecano e dibenzotiofeno (DBT) com 1200 ppm de enxofre total. Para o ensaio, foi utilizado o tensoativo Ultranex NP110 na razão de extração 0,5.

O resultado obtido foi de 66,25% de remoção de enxofre com um coeficiente de distribuição (m) de 3,52. A razão $(S/F)_{\min}$ é 0,37, a razão $(S/F)_{\max}$ é 9,72 e a seletividade (β) foi 37,79. O coeficiente de distribuição, a remoção e a seletividade apresentaram valores superiores quando comparados aos obtidos com o diesel real, mesmo a concentração de enxofre inicial sendo a mesma. Isso se dá devido à grande diversidade de compostos presentes no diesel real, fazendo com que a remoção seja dificultada e reduzida. A razão $(S/F)_{\min}$ para o combustível sintético foi bem inferior e, com isso, seria necessário menos solvente quando comparado ao diesel real. A razão $(S/F)_{\max}$ apresentou valor semelhante à extração com o diesel real e bem distante do valor de $(S/F)_{\min}$, indicando que há uma grande faixa de operação para esse sistema.

A partir dos dados da extração, foi obtido o gráfico (Figura 4.10) que relaciona as concentrações de enxofre no combustível sintético e no tensoativo (solvente), em ppm, e a concentração do tensoativo, em %.

Figura 4.10. Resultado da extração em etapa única para o tensoativo Ultranex NP110 e o combustível sintético com 1200 ppm de DBT.



Fonte: Autor.

A partir da Figura 4.10 foi possível realizar uma comparação do processo de extração entre o diesel real e o combustível sintético. Para o combustível sintético percebe-se que a inclinação da linha de equilíbrio apresentou sentido favorável à extração, uma vez que a concentração do enxofre no extrato foi maior que a concentração de enxofre no refinado. Isso indica que, para esse caso, o soluto tem mais afinidade pelo solvente do que pelo diluente.

Comparando a Figura 4.10 com a Figura 4.5, pode-se ver a diferença entre trabalhar com uma matriz real, que possui uma infinidade de componentes, e com uma matriz sintética.

Para o valor do coeficiente de partição baseado nas concentrações em ppm (K_N), Eßer, Wasserscheid e Jess (2004) encontraram valores variando de 4,0 a 0,7 utilizando líquidos iônicos, razão IL/combustível modelo igual a 1, temperatura ambiente, 15 min, concentração do DBT no n-dodecano igual a 500 ppm. O valor encontrado neste trabalho para o coeficiente de distribuição (m) encontra-se dentro da faixa encontrada por aqueles autores.

Observando o percentual de remoção encontrado utilizando tensoativos, percebe-se que, para condições de extração semelhantes (razão S/F = 1,0, 25 °C e 15 min), Elwan et al. (2017) atingiram um percentual de remoção de 31,4% utilizando líquidos iônicos (IL) em um combustível sintético composto por n-dodecano e com 1000 ppm de DBT. Alterando a razão IL/combustível modelo para 0,5, o tempo para 90 min e a temperatura para 60 °C, foram obtidos 68,9%. Isso mostra que os tensoativos possuem uma eficiência para remoção do DBT em n-dodecano superior a alguns líquidos iônicos, demonstrando sua aplicabilidade. Já para Wang et al. (2018) o maior percentual de remoção de DBT (1000 ppm) em n-octano foi de 15,4% utilizando 40 °C, IL/combustível modelo = 0,1.

Wilfred et al. (2012) chegaram a 66,1% de remoção de DBT (8701 ppm) em n-dodecano, também utilizando líquido iônico. O coeficiente de partição calculado foi 2,01 para 30 °C, 20 min, razão IL/combustível de 1 e 400 rpm. Já Domanska e Wlazlo (2014) testaram 21 líquidos iônicos e encontraram percentuais de remoção de dibenzotiofeno em heptano que variaram entre 17 e 78%. Os valores encontrados foram próximos dos valores encontrados neste trabalho, porém utilizando mais solvente.

Com relação à seletividade, segundo Perry e Green (2008) a maioria dos processos comerciais operam com seletividades em torno de 20 ou maiores, exceto em alguns casos como por exemplo, a remoção de aromáticos de hidrocarbonetos alifáticos, que normalmente tem valores abaixo de 10. Baseado nesse parâmetro tem-se que o processo de remoção do DBT em n-dodecano utilizando o Ultralex NP110 seria viável comercialmente.

4.7. Dessulfurização Oxidativa

Para aumentar a solubilidade dos compostos de enxofre pelo tensoativo, foram realizadas reações de oxidação. Essas reações tiveram o objetivo de modificar a composição química do combustível através da adição de oxigênio aos compostos de enxofre, fazendo com que se tornem mais facilmente removíveis pelo tensoativo.

Na dessulfurização oxidativa, inicialmente foi avaliada a influência do catalisador ácido; em seguida, adicionou-se um catalisador sólido (ATF); por último, realizou-se a otimização do processo através de um planejamento experimental. A eficiência obtida durante essas etapas foi avaliada de três formas: através da remoção de enxofre apenas na etapa de oxidação (antes da extração), da remoção de enxofre apenas na etapa de extração líquido-líquido e a remoção de enxofre total (depois da oxidação e da extração). As equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente, representam o cálculo utilizado para cada etapa.

$$\text{Remoção antes da extração (AE)} = \frac{C_{s,0} - C_{s,AE}}{C_{s,0}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Remoção na extração} = \frac{C_{s,AE} - C_{s,DE}}{C_{s,AE}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\text{Remoção depois da oxidação e da extração (DE)} = \frac{C_{s,0} - C_{s,DE}}{C_{s,0}} \times 100 \quad (4.3)$$

onde $C_{s,0}$ é a concentração de enxofre (ppm) inicial; $C_{s,AE}$ é a concentração de enxofre (ppm) após a etapa de dessulfurização oxidativa; $C_{s,DE}$ é a concentração de enxofre (ppm) após a etapa de extração líquido-líquido utilizando o Ultralex NP110.

4.7.1. Escolha do catalisador ácido

Foram feitos ensaios oxidando-se o diesel com 1200 ppm de enxofre na presença de diferentes catalisadores ácidos. Testou-se o ácido fórmico e o ácido acético como catalisadores, tendo como agente oxidante o peróxido de hidrogênio. Para avaliação do efeito da adição dos catalisadores ácidos, foi feita uma reação nas mesmas condições sem a utilização dos catalisadores. As condições da reação foram: 50 °C, 500 rpm, razão $H_2O_2/\text{diesel} = 1$, razão ácido/ $H_2O_2 = 0,5$ e 120 min. Para a extração, foi utilizado o Ultralex NP110 com razão S/F de 0,5. Os resultados obtidos para a extração apenas na etapa reacional (AE), apenas na etapa da extração líquido-líquido (remoção na extração) e a total (DE) encontram-se na Tabela 4-11.

Tabela 4-11. Avaliação da adição de catalisador ácido na reação de oxidação do óleo diesel com 1200 ppm de enxofre.

Catalisador	AE (%)	Remoção na extração (%)	DE (%)
Ác. fórmico	11,38	68,98	72,51
Ác. acético	11,76	47,43	53,61
Nenhum	0,58	29,50	29,91

Fonte: Autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4-11, percebe-se que há remoção do enxofre presente no diesel apenas com a etapa de oxidação. É possível observar também que o ácido fórmico apresentou o maior resultado de remoção na extração e, conseqüentemente, de remoção total (DE). Os valores de remoção após a oxidação (AE) para o ácido fórmico e para o ácido acético foram semelhantes. Já para a etapa da extração líquido-líquido utilizando o Ultranex NP110, percebe-se que, para o ácido fórmico, o percentual de remoção foi aproximadamente 20% maior. Isso é decorrente do fato de haver uma maior oxidação dos compostos de enxofre com a utilização do ácido fórmico. Quando não são utilizados catalisadores ácidos, os percentuais de remoção são bem reduzidos.

Apesar do ácido fórmico apresentar maior percentual de remoção, a sua utilização se torna um pouco complicada devido à sua maior toxicidade e instabilidade. Com isso, o ácido acético foi escolhido como catalisador ácido para o processo de oxidação em estudo. Outros autores também avaliaram a utilização do ácido acético como uma boa alternativa ao ácido fórmico (ALI et al., 2009; RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2004).

Para comparar os resultados obtidos com o diesel real e com o combustível sintético, foi realizada uma reação nas mesmas condições utilizando o ácido acético com a solução sintética de n-dodecano + DBT com 1200 ppm de enxofre. Apenas com a reação de oxidação, foi possível remover 55,75% do enxofre presente na solução inicial. Na etapa de extração, utilizando o Ultranex NP110 com razão S/F de 0,5, foi possível obter um percentual de remoção de 70,30%, resultando em um percentual de remoção total de 86,86%. Esses valores são bem superiores quando comparados ao diesel real, mostrando mais uma vez a complexidade do combustível real quando comparado a um combustível sintético.

4.7.2. Estudo da utilização de um agente de transferência de fases (ATF)

Utilizando as mesmas condições descritas no item 4.7.1 e com o ácido acético como catalisador, foram realizados ensaios utilizando o tensoativo aniônico OCS e o catiônico DAC (0,1 g) para avaliar a eficiência como ATF na reação de oxidação. Ambos os tensoativos foram sintetizados em laboratório. A extração desses pontos foi realizada com o Ultralex NP110 na razão S/F de 0,5. Os resultados obtidos para a remoção após a oxidação, após a extração com o tensoativo e a total encontram-se apresentados na Tabela 4-12.

Tabela 4-12. Influência da utilização do DAC e OCS nos percentuais de remoção do enxofre do diesel com 1200 ppm.

Catalisador sólido (ATF)	AE (%)	Remoção na extração (%)	DE (%)
Sem catalisador	11,76	47,43	53,61
DAC	11,01	48,09	53,81
OCS	10,16	45,89	51,39

Fonte: Autor.

A partir dos resultados da Tabela 4-12, percebe-se que o ensaio com o DAC apresentou percentuais de remoção levemente superiores aos demais. Esse comportamento provavelmente se deve ao fato de o DAC ser um sal de amina com 12 carbonos, apresentando uma estrutura homogênea, enquanto que o OCS é constituído por uma mistura de sabões de ácidos graxos de diferentes tamanhos de cadeia e, também, de compostos insaturados, tornando o meio mais heterogêneo. Com isso, gera competições entre os sítios ativos do OCS e os componentes do diesel. Apesar da diferença percentual ser pouca com relação ao resultado obtido sem a presença do catalisador o DAC será estudado, a fim de verificar se juntamente com os demais parâmetros reacionais haveria influência do catalisador sólido, na otimização da dessulfurização oxidativa.

4.7.3. Otimização da dessulfurização oxidativa

No processo de oxidação do óleo diesel, pode-se citar 6 variáveis principais, sendo elas: temperatura, tempo, velocidade de agitação, razão peróxido de hidrogênio/ácido acético, razão peróxido de hidrogênio/diesel e a presença do catalisador sólido como agente de transferência de fases.

Para avaliar a influência desses parâmetros sem utilizar um número muito alto de experimentos, optou-se por um planejamento fracionário do tipo 2^{6-2} , resultando em 16

experimentos mais o ponto central em triplicata. Com isso, tem-se um planejamento com resolução IV.

Nesse planejamento, o ATF escolhido foi o tensoativo catiônico cloreto de dodecilamina (DAC) sintetizado em laboratório.

Na Tabela 4-13, estão apresentados os valores das variáveis decodificadas nas quais tem-se que: X_1 é a temperatura em °C, X_2 é o tempo reacional em h, X_3 é a velocidade de agitação em rpm, X_4 é a razão peróxido de hidrogênio/ácido acético, X_5 é a razão peróxido de hidrogênio/diesel e X_6 é a massa de catalisador sólido utilizado como agente de transferência de fases. Como resultado tem-se o percentual de remoção obtido com a dessulfurização oxidativa (AE), com a dessulfurização oxidativa seguida da extração líquido-líquido utilizando o tensoativo Ultranex NP110 e razão S/F = 0,5 (DE) e o percentual de remoção apenas na etapa de extração líquido-líquido (Remoção na extração). Os resultados obtidos com a etapa de extração líquido-líquido foram acrescentados apenas para entendimento do processo completo, não sendo utilizados nas análises estatísticas.

Tabela 4-13. Remoção do enxofre presente no diesel 1200 ppm após a reação de oxidação (AE), após a oxidação e extração (DE) e remoção na extração, utilizando um planejamento fracionário 2^{6-2} .

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	AE (%)	DE (%)	Remoção na extração (%)
1	40	0,5	300	0,5	0,25	0,00	20,24	40,62	25,55
2	80	0,5	300	0,5	0,75	0,00	47,40	65,94	35,25
3	40	2,5	300	0,5	0,75	0,30	42,51	67,47	43,42
4	80	2,5	300	0,5	0,25	0,30	40,81	75,63	58,83
5	40	0,5	700	0,5	0,75	0,30	34,25	52,37	27,56
6	80	0,5	700	0,5	0,25	0,30	32,85	63,70	45,95
7	40	2,5	700	0,5	0,25	0,00	29,50	53,67	34,28
8	80	2,5	700	0,5	0,75	0,00	60,05	81,70	54,20
9	40	0,5	300	1,5	0,25	0,30	13,99	30,15	18,79
10	80	0,5	300	1,5	0,75	0,30	16,90	48,34	37,83
11	40	2,5	300	1,5	0,75	0,00	13,79	45,63	36,94
12	80	2,5	300	1,5	0,25	0,00	13,50	67,88	62,87
13	40	0,5	700	1,5	0,75	0,00	12,05	38,72	30,32
14	80	0,5	700	1,5	0,25	0,00	11,47	48,73	42,08
15	40	2,5	700	1,5	0,25	0,30	9,47	41,92	35,85
16	80	2,5	700	1,5	0,75	0,30	26,47	70,76	60,24
17	60	1,5	500	1,0	0,50	0,15	23,28	59,94	47,78
18	60	1,5	500	1,0	0,50	0,15	25,56	58,46	44,20
19	60	1,5	500	1,0	0,50	0,15	21,24	59,74	48,89

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4-13, observa-se que o ponto 8 apresentou o melhor valor para a remoção de enxofre antes (60,05%) e após a extração (81,70%) utilizando os níveis superiores para a temperatura (X₁), tempo (X₂), agitação (X₃) e H₂O₂/diesel (X₅) e inferiores para a razão H₂O₂/ác. (X₄) e catalisador (X₆).

Para menores temperaturas, observa-se que o catalisador já apresenta mudança significativa na remoção após a extração líquido-líquido, tendo o ponto 3 o maior percentual de remoção total (67,47%) a 40 °C. Isso indica que, a menores temperaturas, o catalisador tem efeito mais significativo como agente de transferência de fases, fazendo com que aumente a

conversão do enxofre em sulfonas. Essas sulfonas são mais facilmente removidas pelo tensoativo utilizado na extração líquido-líquido.

Observando os valores de remoção apenas na etapa de extração, percebe-se que há um aumento comparado ao percentual de remoção obtido antes de realizar a reação de oxidação que foi de 15,57% para o diesel com 1200 ppm de enxofre, chegando-se a 62,87% de remoção para o diesel oxidado nas condições do ensaio 12. Verifica-se que, nesse ponto, a remoção apenas na etapa de oxidação foi baixa (13,50%), sendo a maior parte do enxofre removida durante a etapa de extração líquido-líquido. Isso pode ser devido à baixa velocidade de agitação e às menores quantidades de peróxido e ácido, que não foram suficientes para promover uma maior remoção na etapa de oxidação, porém foram eficientes na conversão do enxofre em sulfonas. Um comportamento semelhante foi observado no ensaio 16, no qual a menor remoção na etapa de oxidação foi causada pela menor quantidade de ácido com relação ao ponto 8, por exemplo. Mas, apesar disso, na etapa da extração houve uma remoção de 60,24% do enxofre.

Para o ensaio 8, que obteve o maior percentual de remoção total, a seletividade calculada para a etapa de extração líquido-líquido foi de 26,17 e o coeficiente de distribuição foi 2,23. Esses valores são bem superiores aos encontrados antes da etapa de dessulfurização oxidativa e tornam o processo viável de acordo com os valores mínimos já estabelecidos anteriormente, de 20 para a seletividade e de 1 para o coeficiente de distribuição. Esse aumento na seletividade e no coeficiente de distribuição fez com que a razão S/F_{\min} passasse a ser 0,58 e a razão S/F_{\max} a 10,71, deixando o processo mais econômico.

As análises estatísticas foram realizadas apenas com os valores de remoção antes da extração (AE), já que estes dependem unicamente das variáveis envolvidas no planejamento experimental. Os valores após a extração envolvem o processo de extração líquido-líquido que, por sua vez, está relacionado a outras variáveis. A partir das análises estatísticas realizadas com o software *Statistica 7.0*, foi possível obter a estimativa dos efeitos, erro padrão e valor-p que auxiliam na identificação das variáveis mais significativas para o processo de dessulfurização oxidativa. Os resultados obtidos para um intervalo de confiança de 95% estão apresentados na Tabela 4-14.

Tabela 4-14. Estimativa dos efeitos, erro padrão e valor-p na dessulfurização oxidativa do diesel para o planejamento fracionário 2⁶⁻².

Efeitos	Estimativas dos efeitos	Erro padrão	Valor-p
Média	26,0700	± 0,496	-
Temperatura (X ₁)	9,2063	± 1,082	0,0135*
Tempo (X ₂)	5,8670	± 1,082	0,0324*
Agitação (X ₃)	0,8711	± 1,082	0,5052
H ₂ O ₂ /ác. (X ₄)	-23,7449	± 1,082	0,0021*
H ₂ O ₂ /diesel (X ₅)	10,1988	± 1,082	0,0111*
Catalisador (X ₆)	1,1563	± 1,082	0,3971
(X ₁)(X ₂)+(X ₃)(X ₅)	2,1816	± 1,082	0,1813
(X ₁)(X ₃)+(X ₂)(X ₅)	2,1855	± 1,082	0,1808
(X ₁)(X ₄)+(X ₅)(X ₆)	-4,4438	± 1,082	0,0545
(X ₁)(X ₅)+(X ₂)(X ₃)+(X ₄)(X ₅)	2,8479	± 1,082	0,1191
(X ₁)(X ₆)+(X ₄)(X ₅)	-5,0054	± 1,082	0,0437*
(X ₂)(X ₄)+(X ₃)(X ₆)	-3,6668	± 1,082	0,0771
(X ₂)(X ₆)+(X ₃)(X ₄)	-0,5531	± 1,082	0,6600

* significativo ao nível de confiança de 5% de probabilidade, $p = 0,05$.

Fonte: Autor.

Analisando os valores da remoção AE apresentados na Tabela 4-14, é possível perceber que, para os efeitos principais, a agitação (X₃) e o catalisador (X₆) não foram significativos (valor-p > 0,05) no processo estudado considerando o intervalo de confiança igual a 95%. Para os efeitos de interação, apenas (X₁)(X₆)+(X₄)(X₅) foi significativo. Nesse caso, como a interação das variáveis (X₁)(X₆) se confunde com a interação (X₄)(X₅), tem-se que a última tem maior probabilidade de ser significativa. Isso ocorre pois há uma maior probabilidade de se ter uma interação significativa quando os efeitos principais que a compõem são significativos. Com isso, tem-se que a temperatura, o tempo, a razão H₂O₂/ác., a razão H₂O₂/diesel e a interação entre os últimos apresentam influência significativa no processo estudado.

Analisando o tipo de influência que essas variáveis tiveram sob a resposta, observa-se que a temperatura, a razão H₂O₂/ác., o tempo e a interação (X₄)(X₅) tiveram influências positivas de acordo com os valores dos efeitos. A razão H₂O₂/diesel teve influência negativa.

Isso significa que, aumentando-se a temperatura, o tempo e a razão $H_2O_2/ác.$ e reduzindo-se a razão $H_2O_2/diesel$, há um aumento no percentual de remoção de enxofre.

Continuando as análises estatísticas, foi realizada a avaliação da variância obtida no processo de dessulfurização oxidativa observada através do planejamento fracionário em estudo. Para isso, foi utilizada a metodologia que envolve o erro puro através das fontes de variação da regressão e dos resíduos. Os resultados obtidos através do teste encontram-se apresentados na Tabela 4-15.

Tabela 4-15. Análise de variância para a dessulfurização oxidativa do diesel para o planejamento fracionário 2^{6-2} para a remoção antes da extração (AE).

Fonte de variação	Somas quadráticas	Graus de liberdade	Médias quadráticas	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado} (13,5;3,2)
Regressão	3461,217	13	266,247	26,697	4,655
Resíduos	49,865	5	9,973		
Falta de ajuste	40,501	3	13,501	2,883	19,160
Erro puro	9,364	2	4,682		
Total	3511,082	18			
R^2	0,986				

Fonte: Autor.

Através da análise de variância apresentada na Tabela 4-15, observa-se que o coeficiente de regressão (R^2) apresentou valor de 0,986, o que significa que 98,6% da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão, ficando apenas 1,4% para os resíduos. Esse valor pode ser considerado um bom indicativo de que os dados estão bem ajustados aos valores apresentados para os efeitos das variáveis estudadas. Pela realização do teste F, pode-se perceber que, através da fonte de variação da regressão e resíduos, o valor do F calculado é, aproximadamente, 5,7 vezes superior ao valor do F tabelado utilizando-se 95% de confiança, distribuição bicaudal e graus de liberdade do numerador e denominador iguais a 13 e 5, respectivamente. Com isso, pode-se afirmar que o modelo obtido é significativo. Através da fonte de variação da falta de ajuste e do erro puro, tem-se um indicativo se o modelo obtido é preditivo. Para o caso em estudo, percebe-se que o F calculado foi, aproximadamente, 6,6 vezes inferior ao F tabelado para 95% de confiança, distribuição bicaudal e graus de liberdade do numerador e denominador iguais a 3 e 2, respectivamente. Conclui-se, assim, que os efeitos apresentados na Tabela 4-15 fazem uma descrição adequada do processo.

Julião et al. (2017) testaram a dessulfurização oxidativa de um diesel real sem tratamento prévio com 2300 ppm de enxofre. Para a reação, utilizaram 50 °C, 6 horas, catalisador sólido PW11Zn, líquido iônico BMIMPF₆ e H₂O₂ como oxidante. Obtiveram um percentual de remoção de 9,5% após a oxidação e, acrescentando uma etapa de extração líquido-líquido com acetonitrila como solvente, chegaram a 35% de remoção. Esse valor foi inferior ao obtido para o processo proposto nesse trabalho, além de utilizar mais reagentes (catalisador sólido, líquido iônico e solvente orgânico).

Gao et al. (2018) utilizaram um diesel real com 225 ppm de enxofre e as condições de oxidação como segue: IL/diesel = 0,5; 75 °C; razão O/S = 40, 3 horas, H₂O₂ como oxidante. O percentual de dessulfurização atingido foi de 43,7%. Após a etapa de oxidação, foi utilizada uma etapa de extração líquido-líquido. As condições da extração líquido-líquido foram razão solvente/combustível = 0,5; 30 min; 25 °C. Utilizando gama-butirolactona como solvente, o percentual de remoção do enxofre após a extração líquido-líquido foi de 81,9%. Esse percentual de remoção foi bem semelhante aos 81,7% obtidos neste trabalho, porém, esses autores utilizaram mais reagentes, já que o líquido iônico participa da reação de oxidação e a gama-butirolactona é que foi utilizada como solvente na extração líquido-líquido.

Diante do apresentado, observa-se que os tensoativos podem ser utilizados como solventes para a etapa de extração líquido-líquido posterior à etapa de dessulfurização oxidativa.

4.7.4. Oxidação e extração simultâneas

Testou-se a utilização do tensoativo não iônico diretamente na reação de oxidação a fim de se avaliar a eficiência de um processo de oxidação e extração simultâneo. Para isso, foram utilizadas as condições de oxidação descritas para o ponto 8 do planejamento 2⁶⁻², acrescentando-se uma razão Ultralex NP110/diesel de 1 e de 0,5. Para a razão Ultralex NP110/diesel = 0,5, foi acrescentada uma etapa de extração posterior também utilizando razão 0,5 para avaliar a influência. Na Tabela 4-16, tem-se os valores para a remoção após a reação e para a remoção após a etapa de extração dos sistemas com o tensoativo e sem o tensoativo.

Tabela 4-16. Remoção após a oxidação e após a extração para o processo simultâneo utilizando o Ultranex NP110 e o diesel com 1200 ppm de enxofre para diferentes razões tensoativo/diesel.

Sistema	AE (%)	DE (%)
Ultranex NP110/diesel = 1	75,46	-
Ultranex NP110/diesel = 0,5	67,24	86,16
Sem tensoativo	60,05	81,70

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4-16, observa-se que foi obtido um percentual de remoção de 75,46% no processo, utilizando-se uma razão tensoativo/diesel = 1, diretamente na reação de oxidação. Esse valor é superior aos 60,05% de remoção de enxofre obtidos após a reação de oxidação do diesel (sem passar pelo processo de extração), porém inferior aos 81,70% obtidos realizando-se a oxidação e em seguida a extração. Ao se utilizar uma razão 0,5, tem-se um percentual de remoção superior ao caso sem o tensoativo e inferior à razão 1. Adicionando-se uma etapa de extração após a reação de oxidação com a razão 0,5, verifica-se que foram atingidos 86,16%. Esse valor é superior a utilização da etapa única com razão 1, indicando que o processo consecutivo apresenta maior eficiência. Com isso, conclui-se que o processo de oxidação seguido da extração é mais eficiente para o sistema em estudo.

4.7.5. Oxidação do combustível sintético

Foi realizada a oxidação do combustível sintético, composto por n-dodecano e 1200 ppm de DBT, nas mesmas condições do ensaio 8. Para fins comparativos, a Tabela 4-17 apresenta os resultados obtidos para a remoção antes da extração (AE), depois da oxidação e extração (DE) e da remoção na extração utilizando o combustível sintético e o diesel real.

Tabela 4-17. Resultados do percentual de remoção antes da extração (AE), depois da extração (DE) e na extração para o combustível sintético e real oxidados nas condições do ensaio 8.

Combustível	AE (%)	DE (%)	Remoção na extração (%)
Sintético	97,15	100	100
Real	60,05	81,70	54,20

Fonte: Autor.

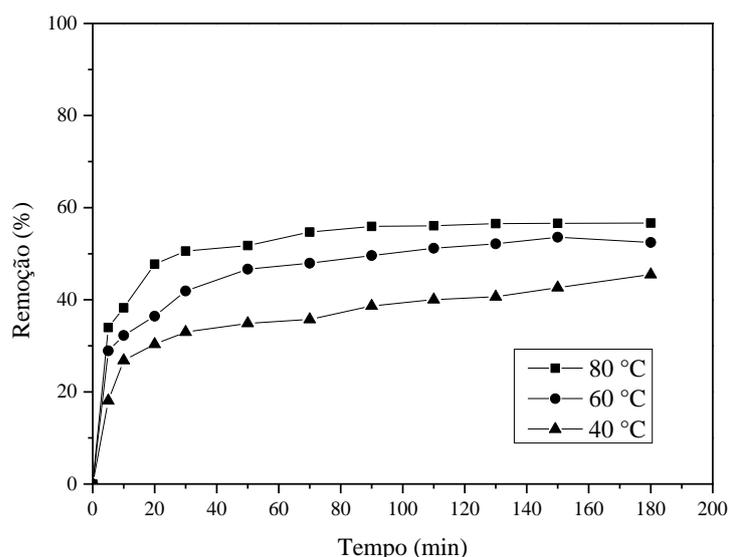
Pela Tabela 4-17, observa-se que apenas com a etapa de oxidação foi possível remover 97,15% do enxofre presente no combustível sintético. Com uma etapa de extração utilizando o Ultranex NP110 na razão S/F = 0,5 atingiu-se 100% de remoção do DBT. Para o diesel real, os

valores são inferiores, atingindo-se quase a metade da eficiência na etapa da extração. Porém, com a oxidação seguida da extração com o Ultranex NP110 e razão S/F = 0,5 tem-se 81,70% de remoção.

4.8. Cinética da dessulfurização oxidativa

A partir do melhor ponto obtido no planejamento experimental (ensaio 8), foi avaliada a cinética da dessulfurização oxidativa e a sua influência na extração líquido-líquido. A Figura 4.11 apresenta a remoção de enxofre com o tempo variando de 5 a 180 min após a reação de oxidação a 700 rpm, sem catalisador sólido, razão H_2O_2 /ác. acético = 0,5, razão H_2O_2 /diesel = 0,75 e temperaturas de 40, 60 e 80 °C.

Figura 4.11. Remoção de enxofre do diesel com 1200 ppm de enxofre após a oxidação.

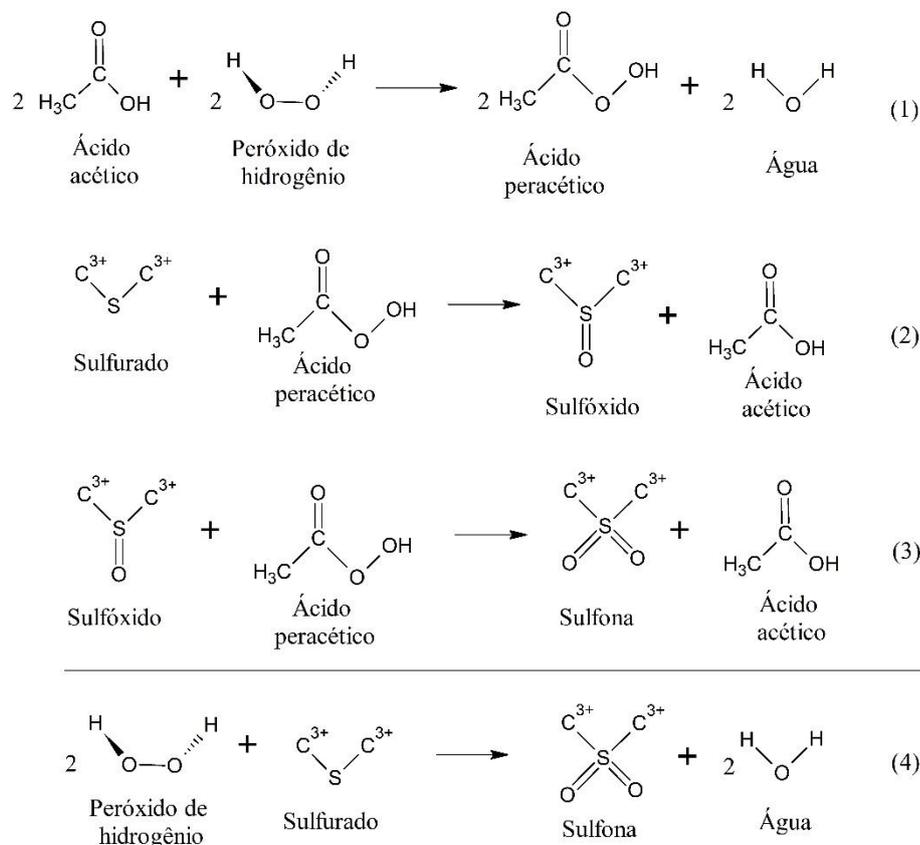


Fonte: Autor.

Analisando a Figura 4.11, percebe-se que há um aumento da remoção com o aumento da temperatura para todos os tempos analisados. Para 80 °C, observa-se que, após 70 min de reação, tem-se 54,7% de remoção e, a partir desse ponto, não há um aumento expressivo da remoção chegando-se com 180 min, a 56,65%. A 60 °C, essa tendência é observada a 110 min, quando já foram obtidos 51,20% de remoção crescendo, a 180 min, a apenas 52,44%. A 40 °C, esse comportamento já não é observado, já que a remoção continua aumentando até os 180 min que foi o tempo máximo utilizado nesse estudo.

Uma aproximação para o mecanismo proposto da reação de oxidação realizada, com base em estudos anteriores e nas espécies químicas envolvidas, está apresentada na Figura 4.12.

Figura 4.12. Mecanismo proposto para a reação de oxidação de compostos sulfurados.



Fonte: Autor.

Nesse mecanismo (Figura 4.12), tem-se, na reação (1), a formação do ácido peracético através da reação do ácido acético com o peróxido de hidrogênio. O ácido peracético é um oxidante mais forte que o peróxido de hidrogênio, reagindo com os compostos sulfurados presentes no diesel. A primeira reação entre o composto sulfurado e o ácido peracético, reação (2), forma o sulfóxido. Em seguida, o sulfóxido reage como uma nova molécula de ácido peracético, reação (3), dando origem a sulfona. Essa sulfona é mais facilmente removida durante a reação de dessulfurização oxidativa e os compostos remanescentes são extraídos, também com mais facilidade, pelo solvente na etapa de extração líquido-líquido. A reação global é apresentada na reação (4) e mostra que a relação estequiométrica entre o composto de enxofre e o peróxido de hidrogênio segue a razão 1:2.

A partir desse mecanismo, tem-se que a lei de potência escrita para a reação global seria representada pela Equação (4.4),

$$-r_A = k[S]^\alpha [H_2O_2]^\beta \quad (4.4)$$

em que r_A é a taxa de reação química, $[S]$ e $[H_2O_2]$ são as concentrações do sulfurado e do peróxido, α e β indicam a ordem da reação para cada componente, respectivamente, e k é a constante cinética.

Um excesso de oxidante é usualmente requerido, acima da relação estequiométrica que seria de dois de H_2O_2 para um de enxofre. Alguns fatores são responsáveis por essa característica, como: problemas de transferência de massa entre as fases aquosas e oleosa, a decomposição térmica do H_2O_2 em água e oxigênio e reações de oxidação paralelas com o nitrogênio que também está presente no diesel (DEHKORDI; SOBATI; NAZEM, 2009; HAGHIGHAT MAMAGHANI; FATEMI; ASGARI, 2013). Como foi utilizado peróxido em excesso e a mudança na concentração do peróxido é muito menor com relação à mudança na concentração de enxofre, a reação pode ser considerada como sendo de pseudo primeira ordem. Assim, a lei de potência pode ser aproximada pela Equação (4.5):

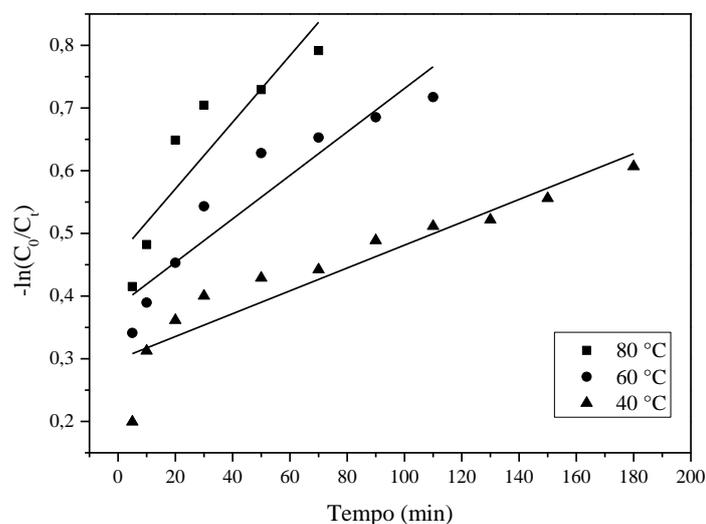
$$-r_A \approx k_{\text{eff}}[S]^\alpha \quad (4.5)$$

em que k_{eff} é a constante de reação efetiva e que pode ser representada pela Equação (4.6).

$$k_{\text{eff}} = k[H_2O_2] \quad (4.6)$$

Alguns pesquisadores mostraram que a reação de oxidação de compostos de enxofre é, normalmente, descrita como de primeira ou pseudo-primeira ordem (CHOI, 2013; JIN et al., 2017; SAFA et al., 2017; ZEELANI; PAL, 2016). Dessa forma, para a obtenção das constantes cinéticas, faz-se a linearização dos dados cinéticos. Para isso, foram utilizados os dados de concentração para as três temperaturas, nos tempos referentes ao período antes de ser atingido o equilíbrio. Com isso, para 80 °C, foram utilizados os tempos de 5 a 70 min; para 60 °C, de 5 a 110 min; e, para 40 °C, todos os tempos. O gráfico que apresenta esses dados linearizados para reações de primeira ordem está apresentado na Figura 4.13.

Figura 4.13. Gráfico do $\ln(C_0/C_t)$ com o tempo para a dessulfurização oxidativa do diesel a 40, 60 e 80 °C.



Fonte: Autor.

Analisando os dados apresentados na Figura 4.13, observa-se que houve um baixo ajuste ao comportamento linear. Isso pode estar associado ao fato de o peróxido estar em excesso no sistema, porém não o suficiente para que a ordem com relação ao peróxido fosse 0. Com isso, a reação se comportaria como pseudo-primeira ordem em relação ao enxofre, mas teria ordem global diferente de 1.

Apesar do baixo ajuste ao comportamento linear, foram obtidas as constantes cinéticas para todas as temperaturas. Os dados das constantes e dos coeficientes de correlação encontram-se na Tabela 4-18.

Tabela 4-18. Constantes cinéticas (k_{eff}) obtidas para as reações de dessulfurização oxidativa a 40, 60 e 80 °C e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Temperatura (°C)	k_{eff} (min^{-1})	R^2
40	0,00182	0,8536
60	0,00347	0,8714
80	0,00532	0,7538

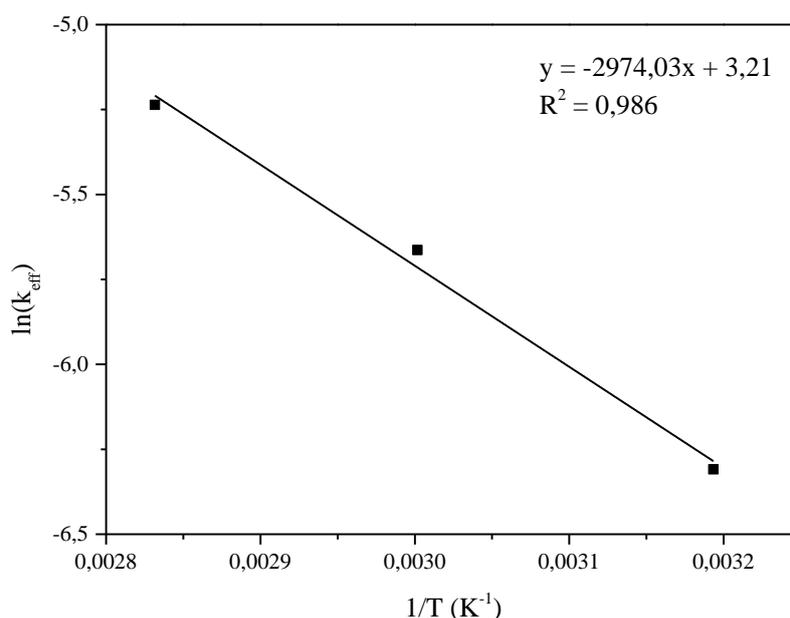
Fonte: Autor.

Observa-se, pela Tabela 4-18, que as constantes cinéticas variaram de 0,005 a, aproximadamente, $0,002 \text{ min}^{-1}$, sendo o maior valor referente à maior temperatura. Luna et al. (2017) encontraram constantes cinéticas para a oxidação do DBT que variaram de 0,001 a $0,15 \text{ min}^{-1}$. Já Zhu et al. (2013) encontraram constantes cinéticas de $0,00212$ e $0,00798 \text{ min}^{-1}$ para a reação de oxidação do benzotiofeno em n-octano a 40 e 60 °C, respectivamente. Kong, Li e

Wang (2004) encontraram ordens de reação para o tiofeno em n-octano na faixa de 0,023 a 0,0038 min⁻¹ para concentrações de catalisador variando de 20 a 5 g/L, respectivamente. A partir desses estudos observa-se que os valores encontrados neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza, apresentando coerência com os dados apresentados pela literatura.

A partir das constantes cinéticas e das temperaturas, é possível obter o gráfico de Arrhenius para uma reação de primeira ordem. Os dados de ln(k) versus 1/T encontram-se na Figura 4.14.

Figura 4.14. Gráfico de Arrhenius para as constantes cinéticas obtidas a 40, 60 e 80 °C.



Fonte: Autor.

A partir da equação da reta obtida através da Figura 4.14, o valor da energia de ativação pode ser encontrado como sendo igual a 24,73 kJ/mol. Kong, Li e Wang (2004) encontraram uma energia de ativação de 29,86 kJ/mol para a oxidação do tiofeno em n-octano. Jose, Sengupta e Basu (2011), também oxidando o tiofeno, só que em iso-octano, encontraram uma energia de ativação de 28,67 kJ/mol. Os dois trabalhos utilizaram catalisadores sólidos durante a reação de oxidação. O valor da energia de ativação encontrada para esse trabalho está de acordo com esses estudos anteriores.

A fim de avaliar como seria o consumo de peróxido com o tempo, foram realizadas titulações das fases aquosas ácidas das reações para quantificar o número de mols do peróxido de hidrogênio e do ácido peracético e, assim, entender como ocorre especificamente a reação em estudo. Para isso, foram utilizadas as fases aquosas das reações a 80 °C nos tempos 10, 30,

90 e 150 min. A quantidade de enxofre em mol também foi avaliada nos mesmos pontos. Os resultados encontrados para o diesel real estão apresentados na Tabela 4-19.

Tabela 4-19. Número de mols de H₂O₂, ácido peracético e enxofre nas fases aquosa ácida e oleosa, respectivamente, durante a reação de dessulfurização oxidativa do diesel com 1200 ppm de enxofre.

Tempo (min)	Número de mols x 100		
	Fase aquosa		Fase óleo
	H ₂ O ₂	Peracético	Enxofre
0	5,68 ± 0,059	-	0,035
10	4,42 ± 0,047	1,13 ± 0,005	0,022
30	4,42 ± 0,047	0,86 ± 0,036	0,017
90	2,58 ± 0,033	0,90 ± 0,013	0,015
150	1,63 ± 0,033	0,83 ± 0,108	0,015

Fonte: Autor.

Analisando o resultado apresentado na Tabela 4-19, observa-se que, para o diesel real, o número de mols do peróxido de hidrogênio na fase aquosa ácida permanece constante até 30 min. Isso indica que, nesse período da reação, o comportamento da dessulfurização oxidativa aproxima-se mais da reação de pseudo-primeira ordem, na qual há um excesso de peróxido de hidrogênio que faz com que a quantidade de enxofre aumente, e a concentração de peróxido de hidrogênio se mantenha constante. Aos 90 e 150 min de reação, já se observa uma redução no número de mols de peróxido de hidrogênio, indicando que possivelmente há uma perda de massa por evaporação, o que faz com que o excesso se torne menor, se distanciando do comportamento de pseudo-primeira ordem.

Pelo número de mols de enxofre (Tabela 4-19), vê-se que, quando se torna constante, há uma redução nas concentrações de peróxido de hidrogênio e ácido peracético, indicando que a conversão máxima já foi atingida e há apenas perda dos reagentes. Entre 10 e 30 min, tem-se uma redução do número de mols do ácido peracético, indicando que, possivelmente, há a reação entre o ácido peracético e o enxofre.

4.9. Parâmetros da extração líquido-líquido

4.9.1. Ciclos de extração (extração múltipla) e reutilização do tensoativo

Foram realizados 8 ciclos de extração em corrente cruzada com o tensoativo Ultratex NP110 utilizando o diesel oxidado nas condições do ensaio 8 do planejamento experimental

2⁶⁻², para avaliar a capacidade de remoção a baixas concentrações de enxofre. Para cada ciclo, foi utilizado o refinado proveniente do ciclo anterior com uma nova carga de tensoativo, a uma razão de alimentação (S/F) igual a 0,5. Na Tabela 4-20, tem-se os valores para a remoção total, que representa o percentual de remoção de enxofre com base no diesel de partida (1200 ppm de enxofre), o coeficiente de distribuição (m) e a remoção parcial, que indica o quanto foi removido com base no diesel proveniente do estágio anterior, para os ciclos de 2 a 8, e com base no diesel após a reação de oxidação para o 1º ciclo.

Tabela 4-20. Ciclos de extração utilizando o diesel oxidado nas condições do ensaio 8 do planejamento fracionário e Ultralex NP110.

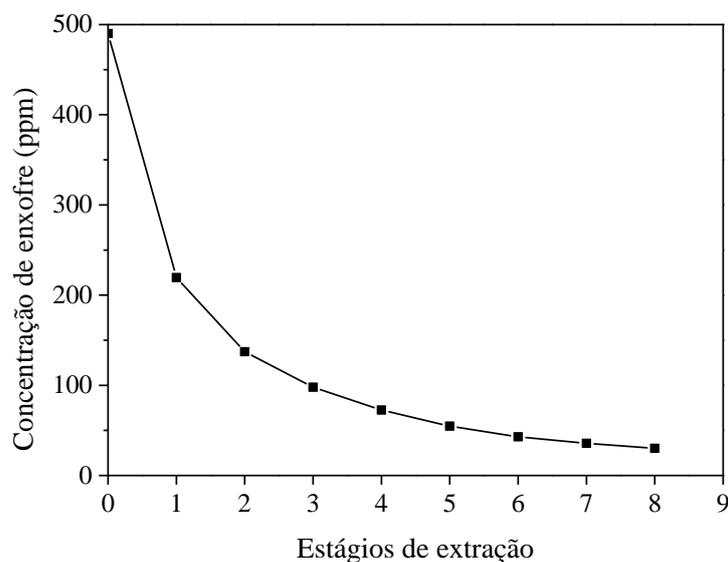
Ciclo	Remoção total (%)	m	Remoção parcial (%)
1º	81,70	2,53	54,20
2º	88,57	1,29	40,98
3º	91,84	0,89	28,63
4º	93,95	0,79	25,90
5º	95,44	0,73	24,59
6º	96,43	0,64	21,77
7º	97,02	0,48	16,58
8º	97,49	0,45	15,66

Fonte: Autor.

Observa-se, pela Tabela 4-20, que foi possível chegar a 97,49% de remoção no oitavo ciclo de extração, que corresponde a um diesel com 29,07 ppm de enxofre. O tensoativo, mesmo com baixas concentrações de enxofre no diesel, ainda consegue remover o enxofre, porém é necessária uma alta carga para atingir maiores percentuais de remoção. Essa necessidade de uma maior carga é evidenciada pelos valores do coeficiente de distribuição (m), que se apresentam decrescentes, indicando que, para se atingir um fator de extração adequado, seria necessário aumentar a razão de alimentação (S/F). A remoção parcial também indica que à medida que a concentração de enxofre diminui, a eficiência de remoção pelo tensoativo também é reduzida.

A Figura 4.15 apresenta os 8 estágios de extração e a redução da concentração de enxofre partindo da concentração após a etapa de dessulfurização oxidativa.

Figura 4.15. Múltiplos estágios de extração com o Ultranex NP110 utilizando o diesel oxidado nas condições do ensaio 8.



Fonte: Autor.

À medida que a concentração de enxofre diminui, observa-se (Figura 4.15) que a remoção de enxofre se torna menor e tende a ficar praticamente constante. Para atingir uma concentração inferior a 30 ppm, foram necessários 8 estágios de extração utilizando o Ultranex NP110 partindo do diesel oxidado nas condições do ensaio 8 do planejamento 2^{6-2} . Rahma et al. (2017) conseguiram reduzir a concentração de enxofre de um diesel comercial, inicialmente com 277 ppm de enxofre, para menos que 50 ppm após 6 ciclos de extração utilizando um solvente eutético numa razão 1:1 entre o solvente e a alimentação.

Um segundo teste realizado foi o da reutilização do tensoativo proveniente do primeiro ciclo de extração. Os resultados para a remoção total (oxidação seguida de extração) e para a remoção apenas na etapa de extração estão apresentados na Tabela 4-21.

Tabela 4-21. Reutilização do tensoativo Ultranex NP110 na extração líquido-líquido utilizando o diesel 1200 ppm oxidado nas condições do ensaio 8.

Ciclo	Remoção total (%)	Remoção na extração (%)
1°	81,70	54,20
2°	67,64	28,30
3°	66,57	25,92
4°	58,93	8,98

Fonte: Autor.

Com os resultados apresentados na Tabela 4-21, é possível perceber que, utilizando o mesmo tensoativo com novas cargas de diesel oxidado, ainda é possível remover mais de 60% do enxofre do diesel no segundo e terceiro ciclos, e quase isso no quarto ciclo. Comparando os valores obtidos apenas com a etapa de extração observa-se uma redução de 52,17% da eficiência até o 3º ciclo e de, aproximadamente, 82% no quarto ciclo. Isso mostra que o tensoativo é capaz de ser reutilizado sem regeneração até o terceiro ciclo tendo sua eficiência reduzida pela metade. Para contornar essa redução e melhorar a reutilização do tensoativo, pode-se utilizar uma corrente de *make up* com tensoativo ainda não utilizado e, com isso, manter a remoção em percentuais mais elevados.

4.9.2. Bateladas de extração líquido-líquido

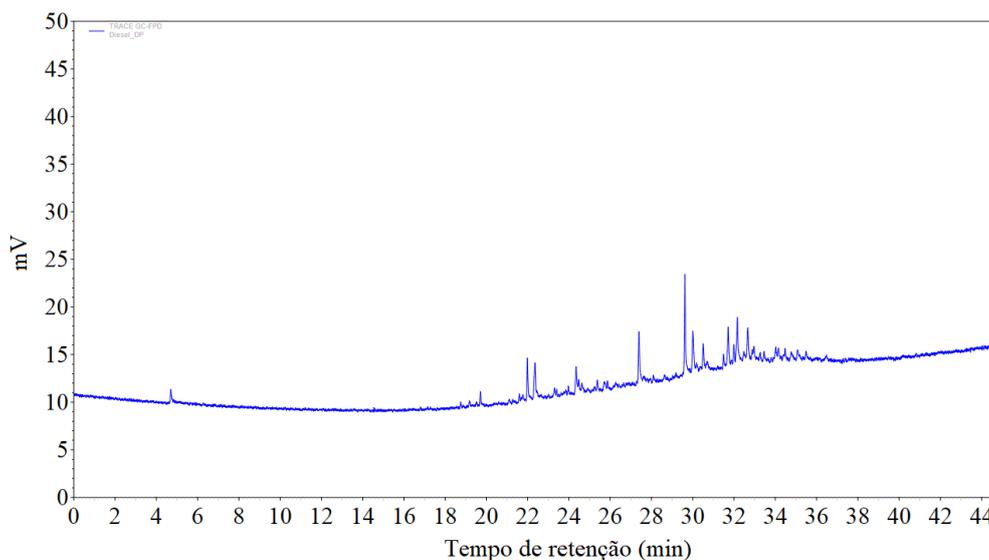
Realizou-se um ensaio para testar se a operação apresentava maior rendimento quando executada com uma maior razão S/F em batelada única ou com menor razão S/F utilizando duas bateladas. A alimentação foi feita com o diesel oxidado nas condições do ensaio 8 do planejamento experimental 2⁶⁻² e com o tensoativo Ultranex NP110.

Para o ensaio em batelada única usando a razão S/F = 0,5, houve 81,70% de remoção. Para o ensaio com duas bateladas, usou-se a razão S/F = 0,25 em cada ensaio e foram obtidos 75,91% de remoção na primeira batelada e 80,86% na segunda. Sendo assim, observa-se que a utilização do ensaio em uma única batelada na razão S/F = 0,5 se torna mais viável para o processo em estudo.

4.10. Caracterização dos compostos de enxofre por cromatografia gasosa

Foram realizadas análises utilizando cromatografia gasosa com detector FPD (seletivo a enxofre) para caracterizar o diesel com 1200 ppm, o diesel após a dessulfurização oxidativa e após a extração. Na Figura 4.16, tem-se a caracterização do diesel com 1200 ppm de enxofre utilizado e, na Tabela 4-22, os tempos de retenção dos picos principais e as áreas e o percentual de área de cada componente de enxofre.

Figura 4.16. Cromatograma do diesel com 1200 ppm de enxofre.



Fonte: Autor.

Tabela 4-22. Tempos de retenção, área e percentual de área dos componentes de enxofre presentes no diesel com 1200 ppm.

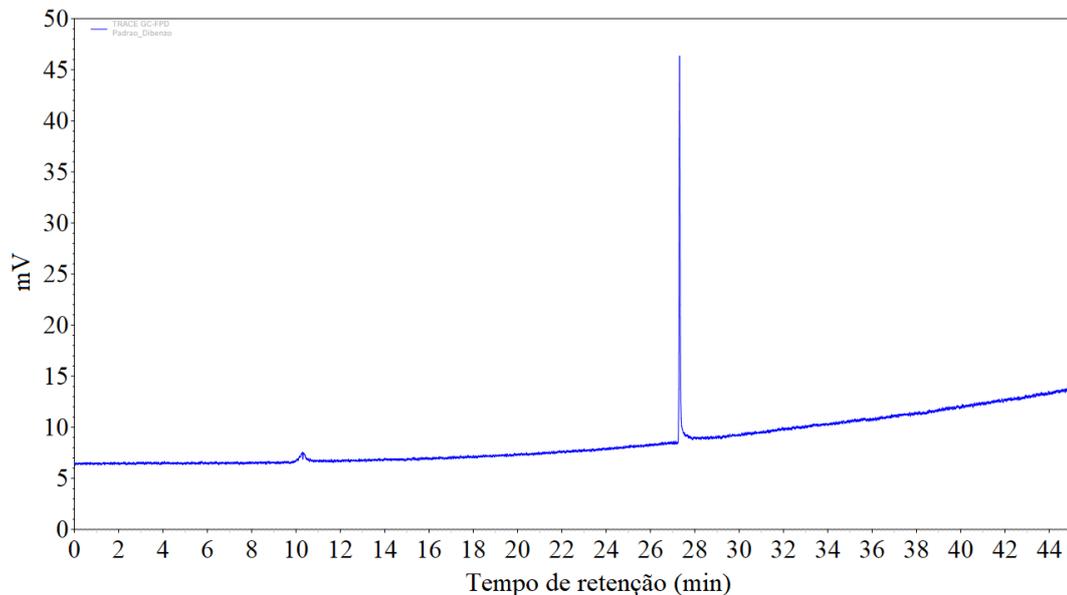
Tempo de retenção (min)	Área	% Área	Tempo de retenção (min)	Área	% Área
4,705	76620	1,498031	32,162	367155	7,178409
19,705	68512	1,339508	32,482	141234	2,761328
21,985	219508	4,291697	32,67	325879	6,371403
22,355	212730	4,159178	32,967	154602	3,022692
24,348	145340	2,841606	33,087	88826	1,736676
24,477	88149	1,72344	33,272	125597	2,455602
24,627	73342	1,433942	33,462	122051	2,386273
25,742	72848	1,424283	34,023	180646	3,531889
27,385	313471	6,128809	34,155	129169	2,52544
29,618	474139	9,2701	34,473	180594	3,530873
30,003	270184	5,282486	34,772	142007	2,776441
30,502	153221	2,995691	35,08	102922	2,012273
30,702	96692	1,890468	35,178	83032	1,623395
31,49	76253	1,490856	35,488	126947	2,481997
31,72	257600	5,036451	36,483	117490	2,297099
31,988	127953	2,501665			

Fonte: Autor.

No cromatograma (Figura 4.16), é possível observar a quantidade de diferentes compostos de enxofre presentes no diesel com 1200 ppm. Foram apresentados na Tabela 4-22 os picos com as maiores áreas no intervalo de tempo de retenção de 4,705 a 36,483 min. Observa-se que foram identificados 31 picos e que os picos referentes aos tempos de retenção de 27,385, 29,618, 32,162 e 32,670 min indicam compostos que estão presentes em maior quantidade na amostra.

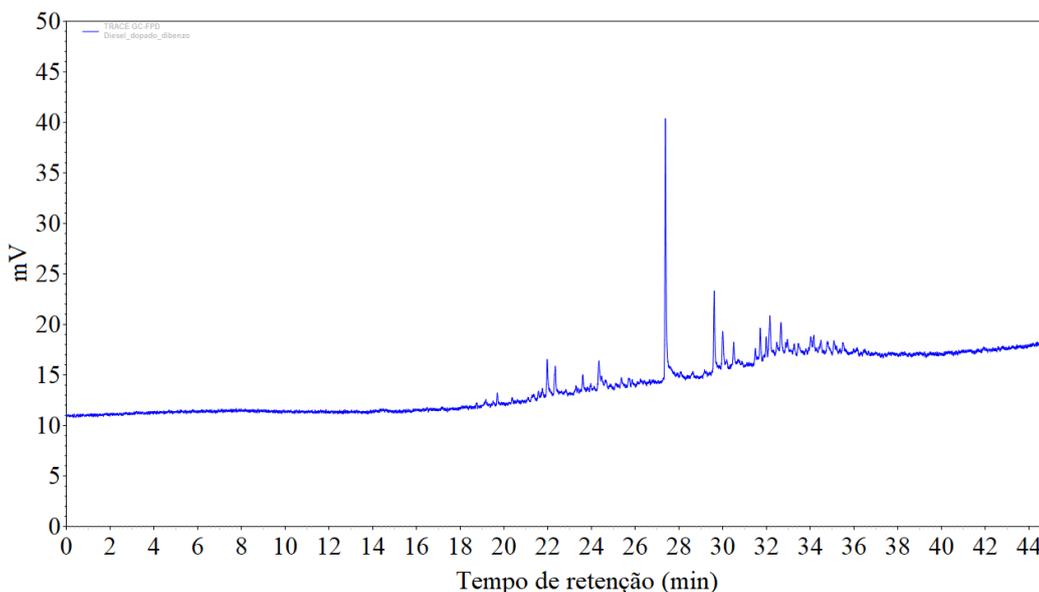
Com o objetivo de se ter uma ideia sobre a distribuição desses compostos de enxofre, realizou-se a análise do n-dodecano com 1200 ppm de DBT e do diesel dopado com o DBT. Os cromatogramas referentes ao n-dodecano com o DBT e ao diesel dopado com o DBT estão apresentados nas Figuras 4.17 e 4.28, respectivamente.

Figura 4.17. Cromatograma do n-dodecano com 1200 ppm de DBT.



Fonte: Autor.

Figura 4.18. Cromatograma do diesel enriquecido com DBT.

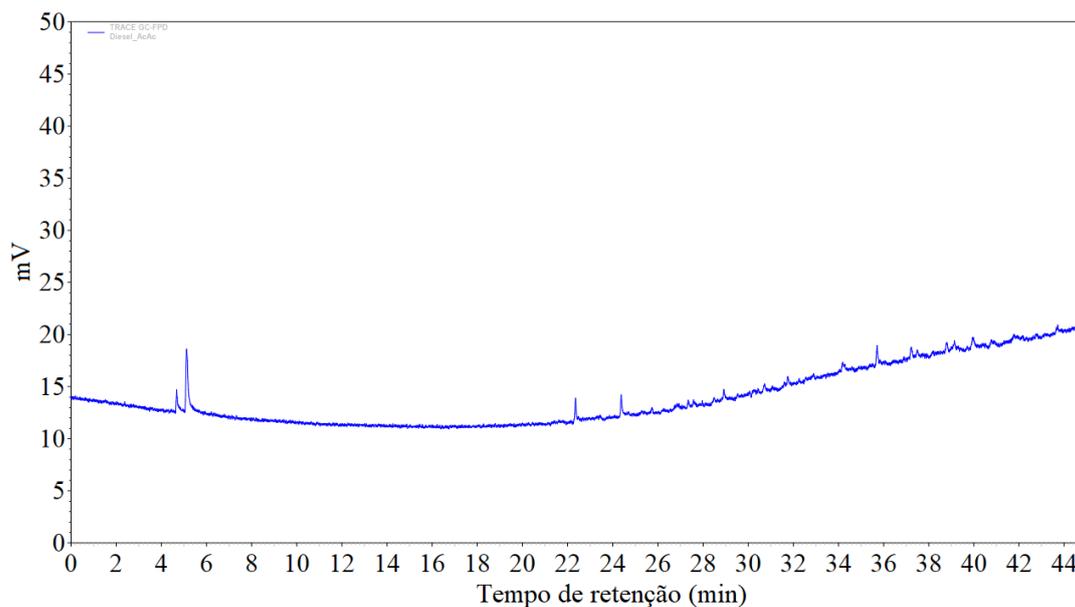


Fonte: Autor.

A partir da análise das Figuras 4.17 e 4.18, confirma-se que o pico do DBT se encontra no tempo de, aproximadamente, 27,380. Com isso, tem-se que, antes do tempo de retenção de 27,380 min, os componentes são mais leves que o DBT, como, por exemplo, os benzotiofenos e outros compostos similares, e, após esse tempo, tem-se componentes mais pesados que o DBT, provavelmente os DBT substituídos. O pico referente ao tempo de retenção entre 4 e 5 min observado na Figura 4.16 não foi observado nesse cromatograma devido à pequena quantidade presente.

Em seguida, prosseguiu-se com a análise do diesel oxidado. Para isso, foi utilizado o diesel oxidado a 60 °C, razão peróxido/diesel de 0,5, razão ácido acético/peróxido de 1, com agitação de 500 rpm por 2 horas. O cromatograma e os tempos de retenção, área e percentual de área para os compostos com picos com áreas significativas obtidos encontram-se na Figura 4.19 e na Tabela 4-23.

Figura 4.19. Cromatograma do diesel oxidado com ácido acético.



Fonte: Autor.

Tabela 4-23. Tempos de retenção, área e percentual de área dos componentes de enxofre presentes no diesel oxidado com ácido acético.

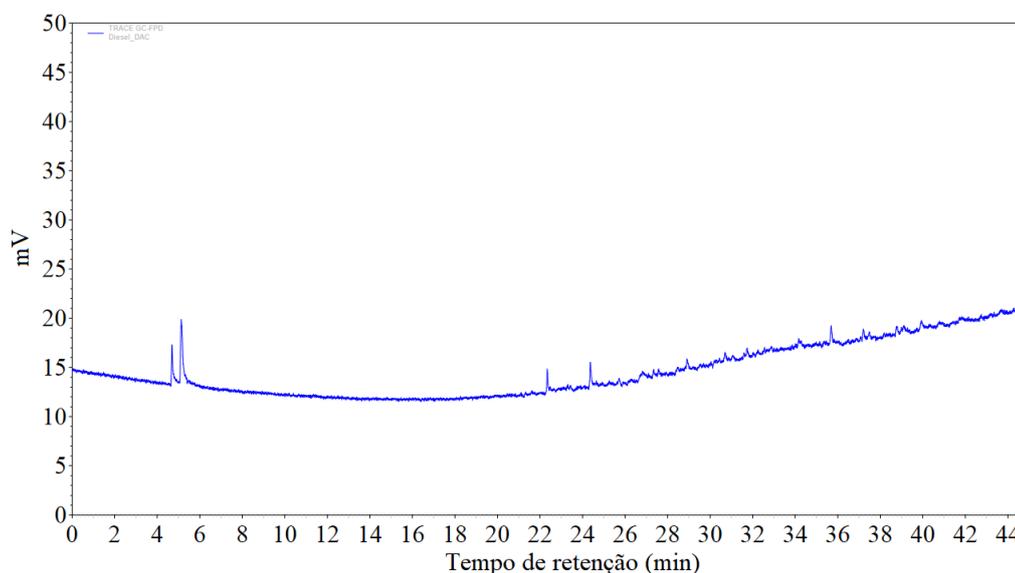
Tempo de retenção (min)	Área	% Área
4,677	129981	11,668
5,120	458406	41,150
22,350	117073	10,509
24,373	153398	13,770
35,708	153781	13,805
37,225	101342	9,097

Fonte: Autor.

Analisando a Figura 4.19 e a Tabela 4-23, observa-se que houve uma diminuição significativa no número de picos, além do aparecimento de outros com tempo de retenção bem baixo. O primeiro pico com tempo de 4,677 min provavelmente refere-se ao tiofeno e o pico a 5,120 min, ao tiofeno oxidado, baseando-se no resultado obtido por Bunthid, Prasassarakich e Hinchiranan (2010) em condições similares. Percebe-se que o tiofeno praticamente não é removido pela reação de oxidação, sendo apenas transformado na sua respectiva sulfona e no sulfóxido.

Para avaliar a influência da presença do catalisador DAC na reação de oxidação, foi realizada a análise nas mesmas condições utilizadas para o ácido acético, apenas acrescentando 0,1 g de DAC. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.20 e na Tabela 4-24.

Figura 4.20. Cromatograma do diesel oxidado com ácido acético e DAC.



Fonte: Autor.

Tabela 4-24. Tempos de retenção, área e percentual de área dos componentes de enxofre presente no diesel oxidado com ácido acético e DAC.

Tempo de retenção (min)	Área	% Área
4,690	257315	15,443
5,132	604836	36,301
22,340	118245	7,097
24,363	165965	9,961
26,817	100856	6,053
28,910	155236	9,317
30,705	129848	7,793
35,695	133883	8,035

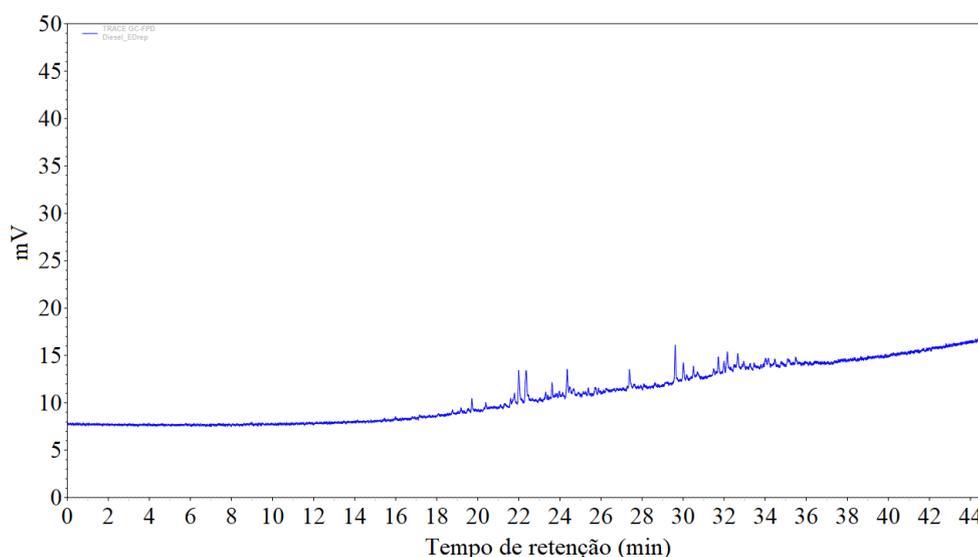
Fonte: Autor.

Comparando-se o resultado obtido com o DAC (Figura 4.20) e só com o ácido acético (Figura 4.19) nota-se que eles apresentaram semelhança quanto aos picos obtidos. Analisando a Tabela 4-24, percebe-se que, para o diesel oxidado com o DAC, há a presença de 8 picos significativos, enquanto que, sem o DAC tem-se 6 picos. Isso significa que a presença do DAC

reduz a remoção na etapa de dessulfurização oxidativa, porém aumenta a oxidação do tiofeno, já que a área no tempo 5,132 min foi maior. Já a extração do tiofeno (4,69 min) foi menor na presença do DAC.

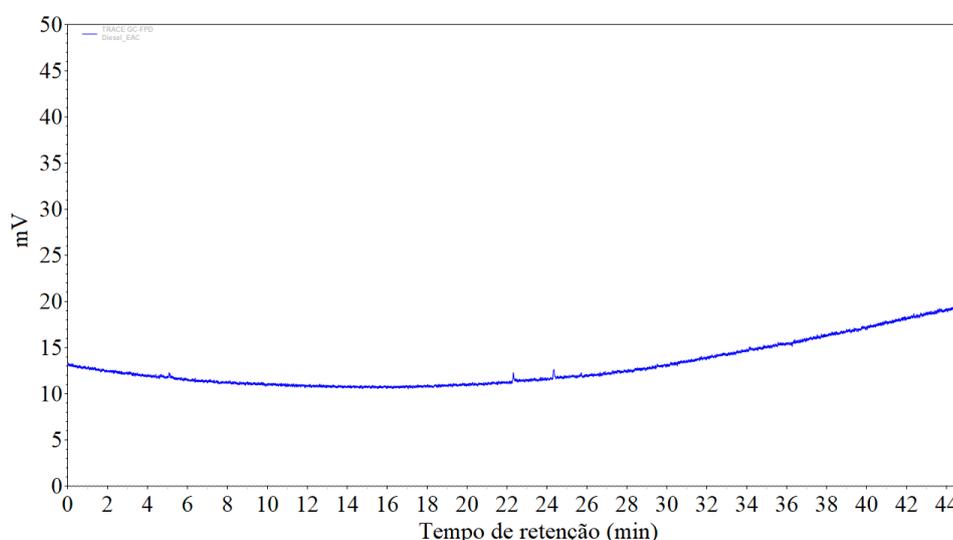
Realizou-se a mesma análise após a extração utilizando o Ultranex NP110, com razão S/F = 0,5, a fim de avaliar a remoção dos compostos de enxofre. Foram utilizados os combustíveis não oxidados (Figura 4.21) e após a oxidação com e sem DAC (Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente).

Figura 4.21. Cromatograma do diesel não oxidado após a extração com Ultranex NP110.



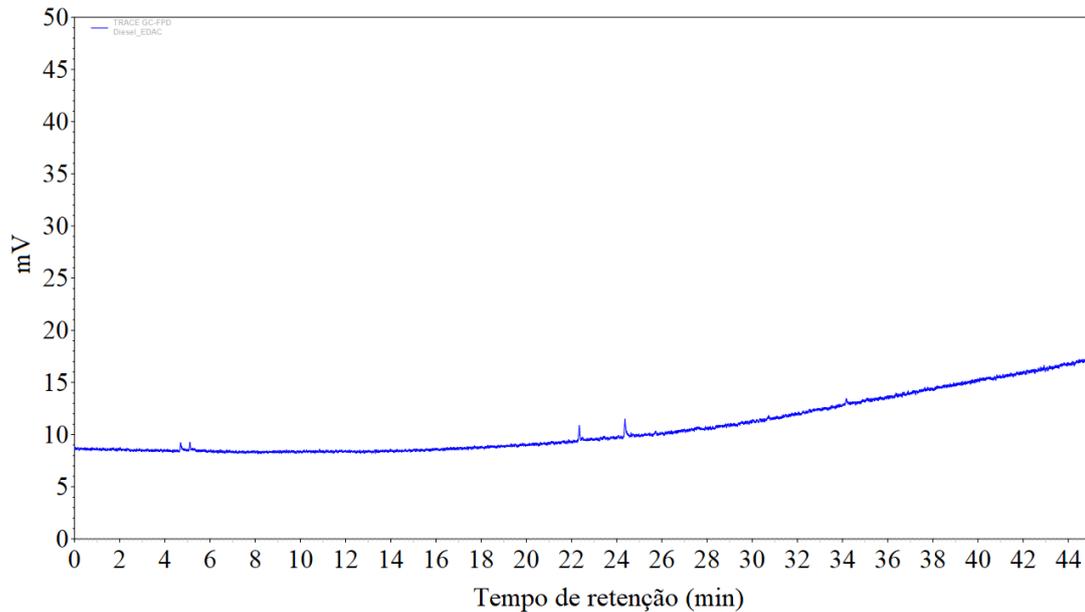
Fonte: Autor.

Figura 4.22. Cromatograma do diesel oxidado sem DAC após a extração com Ultranex NP110.



Fonte: Autor.

Figura 4.23. Cromatograma do diesel oxidado com DAC após a extração com Ultranex NP110.



Fonte: Autor.

Observa-se que, apenas com a extração com o tensoativo Ultranex NP110 e sem a oxidação, ocorre a redução dos compostos de enxofre (Figura 4.21), porém ainda temos uma quantidade significativa após o processo. Já para o diesel oxidado, é perceptível a redução nos picos, sendo que, para o processo sem a presença do DAC (Figura 4.22) o resultado indica uma presença menor dos compostos de enxofre quando comparado ao processo realizado na presença do DAC (Figura 4.23).

Assim, o processo de oxidação altera a composição dos compostos de enxofre do óleo diesel, reduz a sua concentração e torna a extração com tensoativos mais eficaz.

Os cromatogramas apresentaram respostas similares aos resultados descritos por Hassan et. al. (2013), também utilizando o detector seletivo FPD com amostras de diesel.

4.11. Considerações finais

A partir dos resultados obtidos através deste estudo, pode-se obter algumas considerações:

- Com base nas propriedades dos tensoativos e dos combustíveis (densidade, viscosidade, BHL), a utilização de tensoativos não iônicos para extração de enxofre do óleo diesel é possível.

- Analisando a influência do BHL dos tensoativos no percentual de extração observou-se um comportamento linear no qual tem-se menores percentuais de remoção para maiores valores de BHL, tanto para o diesel com 300 ppm de enxofre como para o diesel com 1200 ppm de enxofre. Esse comportamento foi analisado utilizando o SAXS no qual foi possível perceber que, para uma mistura composta por n-dodecano e 1200 ppm de dibenzotiofeno, os tensoativos Ultranex NP110 e NP150 formam estruturas bicontínuas. O tensoativo com menor BHL apresentou mais espaço entre as cabeças do tensoativo conseguindo assim acomodar de forma mais favorável o enxofre quando comparado com o tensoativo com maior BHL.
- Por meio dos ensaios de extração líquido-líquido utilizando amostras de óleo diesel com 1200 e 300 ppm de enxofre, foi possível observar a eficiência dos tensoativos não iônicos como solventes para extração em fase orgânica. Foi escolhida como melhor condição a utilização do Ultranex NP110 com razão S/F = 0,5.
- O estudo do equilíbrio líquido-líquido mostrou que, sem a utilização de um tratamento prévio, a extração de enxofre da amostra contendo 1200 ppm de enxofre seria desfavorável e, ao contrário, a extração de enxofre da amostra com 300 ppm seria favorável, concluindo-se que a concentração de enxofre na amostra é fator determinante para a eficiência do método.
- A previsão das linhas de equilíbrio do diesel com 1200 ppm de enxofre e do Ultranex NP110 utilizando o NRTL se mostrou adequada para 6 das 9 linhas de equilíbrio estudadas. Os dados apresentaram consistência segundo o teste de Hand.
- Com o acréscimo de uma etapa de dessulfurização oxidativa antes da extração líquido-líquido com o Ultranex NP110, o percentual de remoção de enxofre aumentou de 15,57% para 81,70% utilizando uma única etapa de extração líquido-líquido.
- O estudo utilizando o combustível sintético composto por n-dodecano e DBT (1200 ppm) mostrou a diferença entre se trabalhar com um combustível sintético e com um combustível real, pois há uma interferência significativa dos demais componentes do diesel real. Foi obtida uma remoção de enxofre, apenas utilizando a etapa de extração líquido-líquido, de 66,25% para o combustível sintético, enquanto que, para o combustível real, esse percentual foi de apenas 15,57%. Além disso, quando se realizou a etapa de oxidação seguida da extração líquido-líquido, o

percentual de remoção de enxofre para o combustível sintético foi de 100% e, para o diesel real, foi de 81,70%.

- O estudo da dessulfurização oxidativa utilizando catalisador ácido mostrou que o ácido fórmico apresentou maior eficiência que o ácido acético.
- Para o catalisador sólido, o DAC e o OCS apresentaram valores bem próximos sendo o DAC escolhido para ser utilizado na otimização do processo.
- Através do planejamento experimental fracionário 2^{6-2} , foi possível a otimização da dessulfurização oxidativa, obtendo-se como melhores condições: 80 °C, 2,5 h, 700 rpm, H_2O_2 /ác. acético = 0,5, H_2O_2 /diesel = 0,75 e ausência de catalisador sólido.
- O estudo da cinética da dessulfurização oxidativa do óleo diesel com 1200 ppm de enxofre mostrou que o equilíbrio é atingido a, aproximadamente, 70 min para 80 °C, 110 min para 60 °C e mais de 180 min para 40 °C. As constantes cinéticas encontradas foram de 0,00182, 0,00347 e 0,00532 min^{-1} para 40, 60 e 80 °C, respectivamente. A energia de ativação foi de 24,78 kJ/mol. Um distanciamento do comportamento de pseudo-primeira ordem foi observado através da quantificação do número de mols de H_2O_2 e de ácido peracético na fase aquosa da reação.
- Utilizando o ponto otimizado da dessulfurização oxidativa encontrado através do planejamento experimental, foram estudados os ciclos de extração e a reutilização do tensoativo, chegando-se a 97,49% de remoção de enxofre no 8º ciclo e uma redução de 81,70% para 58,93% na remoção total reutilizando-se o tensoativo por 4 extrações. Avaliando apenas a etapa de extração, tem-se que a reutilização seria viável até o 3º ciclo reduzindo sua eficiência em 52,17%. Isso mostra que o tensoativo pode ser reutilizado, sem ser regenerado.
- A utilização de apenas uma batelada de extração se mostrou mais eficiente do que se realizando duas extrações com a metade do solvente.
- O tempo de agitação não teve influência significativa no processo de extração líquido-líquido.
- A utilização de microemulsão se mostrou um pouco mais eficiente que a extração utilizando o tensoativo puro na mesma proporção. Isso mostra que são necessários mais estudos para otimizar a utilização de microemulsão como solvente para remoção de enxofre de óleo diesel.
- A caracterização do diesel com 1200 ppm de enxofre utilizando a cromatografia gasosa com detector seletivo a enxofre (FPD) evidenciou os processos que ocorrem

durante a etapa de extração líquido-líquido, da oxidação e da extração após a oxidação. Foi possível identificar cerca de 31 picos de compostos de enxofre no óleo diesel sem tratamento e a redução para basicamente dois picos de baixa intensidade após a extração utilizando o diesel oxidado, confirmando a eficiência do processo.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a remoção de enxofre do óleo diesel utilizando extração líquido-líquido tendo como solvente tensoativos não iônicos, podendo-se concluir que:

- Baseado nas características (densidade, viscosidade e BHL) dos tensoativos não iônicos e dos combustíveis a utilização de tensoativos como solventes para a remoção de enxofre de óleo diesel comercial sem tratamento prévio é possível, porém apresentam eficiência reduzida quando utilizados em etapa única.
- A concentração inicial de enxofre presente no diesel é fator determinante para a eficiência da extração líquido-líquido, uma vez que, para o diesel com 300 ppm de enxofre, a eficiência de remoção foi de 39,39% e, para o diesel com 1200 ppm de enxofre, foi de 15,57% utilizando o mesmo tensoativo, Ultranex NP110.
- Menores etoxilações (e BHL) favorecem a remoção do enxofre, pois quando em solução apresentam estruturas com maiores espaçamentos entre as cabeças do tensoativo permitindo uma acomodação mais favorável dos compostos de enxofre.
- Adicionando a etapa de oxidação com ácido acético e peróxido de hidrogênio há um aumento na eficiência de remoção de 15,57% para 81,70%
- A eficiência do ácido fórmico como catalisador ácido na dessulfurização oxidativa é maior, porém é menos indicado devido a sua toxicidade. Já a utilização dos catalisadores sólidos cloreto de dodecilamina (DAC) e o óleo de coco saponificado (OCS) apresentaram pouca eficiência.
- No estudo cinético houve um distanciamento do comportamento de pseudo-primeira ordem associado ao número de diferentes compostos de enxofre presente no diesel, sendo a energia de ativação de 24,78 kJ/mol indicando que a reação é lenta.
- Com a reutilização do tensoativo Ultranex NP110 quatro vezes, o percentual de remoção reduziu de 81,70% para 58,93%.
- Utilizando 8 estágios na extração foram obtidos 97,49% de remoção de enxofre.
- Com o combustível sintético formado por n-dodecano e 1200 ppm de dibenzotiofeno foram obtidos 66,25% de remoção do enxofre antes da oxidação e 100% adicionando a etapa prévia de oxidação.

Por fim, pode-se concluir que a extração de enxofre do óleo diesel real utilizando a dessulfurização oxidativa seguida da extração líquido-líquido, com tensoativos não iônicos como solvente, é eficiente, constituindo-se em uma alternativa simples para a remoção de enxofre do diesel.

REFERÊNCIAS

Referências

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1 jan. 1975.

AHMED RAHMA, W. S.; MJALLI, F. S.; AL-WAHAIBI, T.; AL-HASHMI, A. A. Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 120, p. 271–283, 1 abr. 2017.

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. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 311–316, 2007.

ALI, S. H.; HAMAD, D. M.; ALBUSAIRI, B. H.; FAHIM, M. A. Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy-desulfurization. **Energy & fuels**, v. 23, n. 12, p. 5986–5994, 2009.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Rio de Janeiro: ANP, 2018.

ARAOS, M. U.; WARR, G. G. Structure of nonionic surfactante micelles in the ionic liquid ethylammonium nitrate. **Langmuir**, v. 24, p. 9354–9360, 2008.

ATTAR, A.; CORCORAN, W. H. Desulfurization of Organic Sulfur Compounds by Selective Oxidation. 1. Regenerable and Nonregenerable Oxygen Carriers. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 17, n. 2, p. 102–109, jun. 1978.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology**. USA: Champamn and Hall, 1985.

BAN, L.-L.; LIU, P.; MA, C.-H.; DAI, B. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, v. 24, n. 8, p. 755–758, 1 ago. 2013.

BLOCK, E. **Reactions of organosulfur compounds**. 1.ed. Academic Press, 1978.

BUNTHID, D.; PRASASSARAKICH, P.; HINCHIRANAN, N. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H₂O₂/pyrolysis char system. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2617–2622, 1 set. 2010.

BRASIL. **Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis**. ANP - Resolução nº 50, 2013.

CAMPOS-MARTIN, J. M.; CAPEL-SANCHEZ, M. C.; PEREZ-PRESAS, P.; FIERRO, J. L. G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 7, p. 879–890, 2010.

CASTRO DANTAS, T. N.; OLIVEIRA, K. R.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1464–1470, 2009.

CHAMACK, M.; MAHJOUR, A. R.; AGHAYAN, H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 94, p. 565–572, 2015.

CHEN, T.-C.; SHEN, Y.-H.; LEE, W.-J.; LIN, C.-C.; WAN, M.-W. An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires. **Journal of Cleaner Production**, v. 39, p. 129–136, 2013.

CHEN, X.; GUO, H.; ABDELTAWAB, A. A.; GUAN, Y.; AL-DEYAB, S. S.; YU, G.; YU, L. Bronsted-Lewis acidic ionic liquids and application in oxidative desulfurization of diesel fuel. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 2998–3003, 2015.

CHERUKU, S. K.; BANERJEE, T. Liquid–Liquid Equilibrium Data for 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate–Thiophene–Diesel Compound: Experiments and Correlations. **Journal of Solution Chemistry**, v. 41, n. 5, p. 898–913, 2012.

CHICA, A.; CORMA, A.; DÓMINE, M. E. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 299–308, 2006.

CHOI, K.-H. Composition and process for the removal of sulfur from middle distillate fuels. US 8426336 B2. 2013.

- DANTAS, T. N. C.; NASCIMENTO, Y. Í. F.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; MARANHÃO, T. A. Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals, **Desalination and Water Treatment**, v. 111, p. 329-337, 2018.
- DE LUNA, M. D. G.; WAN, M.-W.; GOLOSINDA, L. R.; FUTALAN, C. M.; LU, M.-C. Kinetics of Mixing-Assisted Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene in Toluene Using a Phosphotungstic Acid/Hydrogen Peroxide System: Effects of Operating Conditions. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9923–9929, 2017.
- DEHKORDI, A. M.; SOBATI, M. A.; NAZEM, M. A. Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 5, p. 869–874, 2009.
- DEMIRBAS, A.; ALIDRISI, H.; BALUBAID, M. A. API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 93–101, 2015.
- DOMAŃSKA, U.; WLAZŁO, M. Effect of the cation and anion of the ionic liquid on desulfurization of model fuels. **Fuel**, v. 134, p. 114–125, 15 out. 2014.
- DOZ, M. B. G.; BONATTI, C. M.; SÓLIMO, H. N. Liquid–liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K: Systems containing 2,2,4-trimethylpentane, toluene, methanol, and water, or 2,2,4-trimethylpentane, toluene, ethanol, and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 205, n. 1, p. 53–67, 2003.
- EßER, J.; WASSERSCHEID, P.; JESS, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. **The Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 316–322, 2004.
- EIA. **U.S. Sulfur Content (Weighted Average) of Crude Oil Input to Refineries (Percent)**, 2017.
- ELWAN, H. A.; ZAKY, M. T.; FARAG, A. S.; SOLIMAN, F. S.; EZEL DEAN HASSAN, M. A coupled extractive-oxidative process for desulfurization of gasoline and diesel fuels using a bifunctional ionic liquid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 549–555, 2017.
- ERWIN, D. **Projeto de Processos Químicos Industriais**. 2. ed. Porto Alegre/RS: Bookman, 2016.

FARSHI, A.; SHIRALIZADEH, P. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method. **Petroleum & Coal**, v. 57, n. 3, p. 295–302, 2015.

FENG, J.; ZENG, Y.; MA, C.; CAI, X.; ZHANG, Q.; TONG, M.; YU, B.; XU, P. The surfactant tween 80 enhances biodesulfurization. **Applied and environmental microbiology**, v. 72, n. 11, p. 7390–7393, 2006.

FERNANDES, J. E. A. Síntese de tensoativos aminados e estudo das suas influências na molhabilidade de rochas carbonáticas. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC**. Amsterdam: Elsevier, 1977.

FRESSANCOURT-COLLINET, M.; HONG, B.; LECLERCQ, L.; ALSTERS, P. L.; AUBRY, J. M.; NARDELLO-RATAJ, V. Acidic three-liquid-phase microemulsion systems based on balanced catalytic surfactant for epoxidation and sulfide oxidation under mild conditions. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 355, p. 409–420, 2013.

GANO, Z. S.; MJALLI, F. S.; AL-WAHAIBI, T.; AL-WAHAIBI, Y.; ALNASHEF, I. M. Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl₃-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 93, p. 10–20, 2015.

GANO, Z. S.; MJALLI, F. S.; AL-WAHAIBI, T.; AL-WAHAIBI, Y.; ALNASHEF, I. M. Desulfurization of liquid fuel via extraction with imidazole-containing deep eutectic solvent. **Green Processing and Synthesis**, v. 6, n. 5, p. 511–521, 2017.

GAO, H.; LI, Y.; WU, Y.; LUO, M.; LI, Q.; XING, J.; LIU, H. Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2690–2694, 2009.

GAO, J.; WANG, S.; JIANG, Z.; LU, H.; YANG, Y.; JING, F.; LI, C. Deep desulfurization from fuel oil via selective oxidation using amphiphilic peroxotungsten catalyst assembled in emulsion droplet. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, p. 261–266, 2006.

GAO, S.; LI, J.; CHEN, X.; ABDELTAWAB, A. A.; YAKOUT, S. M.; YU, G. A combination desulfurization method for diesel fuel: Oxidation by ionic liquid with extraction by solvent. **Fuel**, v. 224, p. 545–551, 2018.

GRACIA-FRADIQUE, J.; BROCCOS, P.; PIÑERO, A.; AMIGO, A. Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data. **Langmuir**, v. 18, p. 3604–3608, 2002.

GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB”. **The Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 1, p. 311–326, 1949.

HAGHIGHAT MAMAGHANI, A.; FATEMI, S.; ASGARI, M. Investigation of Influential Parameters in Deep Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene with Hydrogen Peroxide and Formic Acid. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2013, p. 1–10, 2013.

HAN, J.-W.; PARK, H.-S.; KIM, B.-H.; SHIN, P.-G.; PARK, S.-K.; LIM, J.-C. Potential Use of Nonionic Surfactants in the Biodesulfurization of Bunker-C Oil. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 189-196, 2000.

HASSAN, S. I.; EL-DIN, O. I. S.; TAWFIK, S. M.; EL-ATY, D. M. A. Solvent extraction of oxidized diesel fuel: Phase equilibrium. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 127–132, 2013.

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 biphasic diesel-acetonitrile system. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1105–1112, 2010.

IBRAHIM, M. H.; HAYYAN, M.; HASIM, M. A. HAYYAN, A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1534–1549, 2017.

JIANG, X.; LI, H.; ZHU, W.; HE, L.; SHU, H.; LU, J. Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H₂O₂ as oxidant. **Fuel**, v. 88, p. 431–436, 2009.

JIANG, Z.; LÜ, H.; ZHANG, Y.; LI, C. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 5, p. 707–715, 2011.

- JIN, W.; TIAN, Y.; WANG, G.; ZENG, D.; XU, Q.; CUI, J. Ultra-deep oxidative desulfurization of fuel with H₂O₂ catalyzed by molybdenum oxide supported on alumina modified by Ca⁺². **RSC Advances**, v. 7, p. 48208-48213, 2017.
- JOSE, N.; SENGUPTA, S.; BASU, J. K. Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 626–632, 2011.
- JULIÃO, D.; VALENÇA, R.; RIBEIRO, J. C.; DE CASTRO, B.; BALULA, S. S. Efficient eco-sustainable ionic liquid-polyoxometalate desulfurization processes for model and real diesel. **Applied Catalysis A: General**, v. 537, p. 93–99, 2017.
- KIM, K.; MASIELLO, K.; HAHN, D. Reduction of soot emissions by iron pentacarbonyl in isooctane diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 154, n. 1–2, p. 164–180, 2008.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of Vapor-liquid Equilibria by the ASOG Method**. Tóquio: Elsevier, 1979.
- KONG, L.; LI, G.; WANG, X. Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Oxidation of Thiophene over TS-1 Using H₂O₂ Under Mild Conditions. **Catalysis Letters**, v. 92, n. 3/4, p. 163–167, 2004.
- KRÓLIKOWSKI, M.; WALCZAK, K.; DOMAŃSKA, U. Solvent extraction of aromatic sulfur compounds from n-heptane using the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 65, p. 168–173, 2013.
- LI, W.; JIANG, X. Enhancement of bunker oil biodesulfurization by adding surfactant. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 29, n. 1, p. 103–108, 2013.
- LÜ, H.; GAO, J.; JIANG, Z.; JING, F.; YANG, Y.; WANG, G.; LI, C. Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆] catalyst assembled in emulsion droplets. **Journal of Catalysis**, v. 239, n. 2, p. 369–375, 2006.
- MADRIZ, L.; CARRERO, H.; DOMÍNGUEZ, J. R.; VARGAS, R.; FERNÁNDEZ, L. Catalytic hydrotreatment in reverse microemulsion under microwave irradiation. **Fuel**, v. 112, p. 338–346, 2013.
- MARCINIAK, A.; WLAZŁO, M.; GAWKOWSKA, J. Ternary (liquid + liquid) equilibria of {bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide based ionic liquids + butan-1-ol + water}. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 94, p. 96–100, 2016.

- MARTINIE, G. D.; AL-SHAHRANI, F. M.; DABBOUSI, B. O. Process for oxidation conversion of organosulfur compounds in liquid hydrocarbon mixtures, US 8715489 B2, 2014.
- MELO, K. R. O.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS NETO, A. A.; OLIVEIRA, M. R.; BARROS NETO, E. L. Chromium extraction by microemulsions in two- and three-phase systems. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 949–956, 2015.
- MIAO-DONG, W.; WEI, L.; YAO, S.; DA-HUI, W.; HAI, F. Effects of surfactant on biodesulfurization by *Corynebacterium* sp. ZD-1 in the presence of organic phase. **Journal of Zhejiang University - SCIENCE A**, v. 7, p. 371–375, 2006.
- MOHAMMED, W. T.; ALMILLY, R. F. K.; AL-ALI, S. B. A. Desulfurization of diesel fuel by oxidation and solvent extraction. **Journal of Engineering**, v. 21, p. 87–102, 2015.
- MORITA, T.; ASSUMPTÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.
- MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006).
- NASCIMENTO, Y. I. Extração de metais (K, Mg, Ba, Ca, Cr, Mn, Li, Fe) de água produzida sintética utilizando sistema microemulsionado. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2014.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- OLIVEIRA, L. H. DE; AZNAR, M. Liquid–Liquid Equilibrium Data in Ionic Liquid + 4-Methyldibenzothiophene + n-Dodecane Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 19, p. 9462–9468, 2010.
- PALAIĆ, N.; SERTIĆ-BIONDA, K.; MARGETA, D.; PODOLSKI, Š. Oxidative desulphurization of diesel fuels. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 3, p. 323–327, 2015.
- PALOMEQUE-SANTIAGO, J. F.; LÓPEZ-MEDINA, R.; OVIEDO-ROA, R.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J.; MORA-VALLEJO, R.; MONTOYA-DE LA FUENTE, J. A.; MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M. Deep oxidative desulfurization with simultaneous oxidative

denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, p. 326–337, 2018.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. ed. USA: McGraw-Hill, 2008.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 2. ed. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

RAHMA, W. S. A.; MJALLI, F. S.; AL-WAHAIBI, T.; AL-HASHMI, A. A. Polymeric-based deep eutectic solvents for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 120, p. 271–283, 2017.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; MURRIETA-GUEVARA, F.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L.; SAINT MARTÍN-CASTAÑÓN, R.; MARTÍNEZ-GUERRERO, M. D. C.; MONTIEL-PACHECO, M. D. C.; MATA-DÍAZ, R. Desulfurization of middle distillates by oxidation and extraction process. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 1–2, p. 129–139, 2004.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1 jan. 1968.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Chemical Engineering v. 2: Particle Technology and Separation Process**. 5. ed. USA: Butterworth-Heinemann, 2002.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 3 ed. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

SAFA, M. A.; AL-SHAMARY, T.; AL-MAJREN, R.; BOURESLI, R.; MA, X. Reactivities of Various Alkyl Dibenzothiophenes in Oxidative Desulfurization of Middle Distillate with Cumene Hydroperoxide. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 7464–7470, 2017.

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. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 85–93, 2006.

SCHUBERT, K.-V.; STREY, R.; KLINE, S. R.; KALER, E. W. Small angle neutron scattering near Lifshitz lines: Transition from weakly structured mixtures to microemulsions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 5343–5355, 1994.

SEFOKA, R. E.; MULOPO, J. Assessment of the desulfurization of FCC vacuum gasoil and light cycle oil using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium octylsulfate. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 373–381, 2017.

SHAH, Y. T. **Chemical energy from natural and synthetic gas**. USA: CRC Press, 2017.

SHIRAIISHI, Y.; TACHIBANA, K.; HIRAI, T.; KOMASAWA, I. Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4362–4375, 2002.

SILVA, A. C. M. Microemulsões aplicadas ao tratamento de Óleos isolantes. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, V. C. Adsorptive desulfurization by activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 1133–1140, 2009.

SRIVASTAVA, V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **RSC Advances**, v. 2, n. 3, p. 759–783, 2012.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 41–52, 1997.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. United Kingdom: Wiley-VCH, 2005.

TEUBNER, M.; STREY, R. Origin of scattering peak in microemulsions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, p. 3195–3200, 1987.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 1 ed. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1951.

WALAS, S. M. **Phase Equilibria In Chemical Engineering**. Kansas: Butterworth-Heinemann, 1985.

WANG, J.; ZHANG, L.; SUN, Y.; JIANG, B.; CHEN, Y.; GAO, X.; YANG, H. Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 81–88, 2018.

WILFRED, C. D.; KIAT, C. F.; MAN, Z.; BUSTAM, M. A.; MUTALIB, M. I. M.; PHAK, C. Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, v. 93, n. 1, p. 85–89, 2012.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.

YU, G.; LU, S.; CHEN, H.; ZHU, Z. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. **Carbon**, v. 43, p. 2285–2294, 2005.

YU, G.; ZHAO, J.; SONG, D.; ASUMANA, C.; ZHANG, X.; CHEN, X. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by acidic ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 11690–11697, 2011.

ZAID, H. F. M.; KAIT, C. F.; MUTALIB, M. I. A. Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent. **Fuel**, v. 192, p. 10–17, 2017.

ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 1, p. 35–45, 1995.

ZAPATA, B.; PEDRAZA, F.; VALENZUELA, M. A. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide. **Catalysis Today**, v. 106, p. 219–221, 2005.

ZEELANI, G. G.; PAL, S. L. Efficient Catalytic Oxidative Desulfurization (CODS) of model fuel with H₂O₂ Catalyzed by HPA/SiO₂ under mild conditions. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 03, p. 1251-1256, 2016.

ZHANG, J.; WANG, A.; WANG, Y.; WANG, H.; GUI, J. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: Catalysis of an amphipathic hybrid material supported on SiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 65–70, 2014.

ZHANG, S.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z. C. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 614-622, 2004.

ZHU, W.; ZHU, G.; LI, H.; CHAO, Y.; ZHANG, M.; DU, D.; WANG, Q.; ZHAO, Z. Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 70–76, 2013.

ZUBAIDI, I. A.; MARJAN, G. L.; CHEKKATH, H.; HAMAD, Z.; HASSIBA, A. A.; CHEICKH, L. Y. E.; SAIF, J. Novel Desulfurization Process of Heavy Fuel Oil Using Surfactant. **6th International Conference on Environmental Science and Technology**, v. 84, p. 143–146, 2015.