Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Débora Gomes Baptista Dionizio

Dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno catalisada por V_2O_5 suportado

Rio de Janeiro

2014

Débora Gomes Baptista Dionizio

Dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno catalisada por V_2O_5 suportado

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof.ª Dra. Cristiane Assumpção Henriques

Dr. Ricardo Scheunemann

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

D592 Dionizio, Débora Gomes Baptista
Dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno catalisada por V_2O_5 suportado. / Débora Gomes Baptista Dionizio. – 2014.
82 f.

Orientador: Cristiane Assumpção Henriques.
Ricardo Scheunemann
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Dessulfurização oxidativa – Teses. 2. Dibenzotiofeno – Teses. 3. Pentoxido de vanadio – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Scheunemann, Ricardo III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 54

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Débora Gomes Baptista Dionizio

Dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno catalisada por V2O5 suportado

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 16 de setembro de 2014.

Banca Examinadora: _____

Prof.ª Dra. Cristiane Assumpção Henriques (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ

_____

Dr. Ricardo Scheunemann (Orientador)

Instituto de Química - UERJ

_____

Prof.ª Dra. Deborah Vargas César
Instituto de Química - UERJ

_____

Dra. Erika Batista Silveira
Instituto Nacional de Tecnologia

_____

Prof.ª Dra. Lucia Regina Raddi de Araújo
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me fortalecer em todos os momentos fáceis e difíceis durante essa caminhada.

Ao meu pai, por TUDO que me ensinou e me fez crescer como ser humano, mesmo que por pouco tempo, mas sem dúvidas, anos suficientes para me tornar quem sou hoje. Para sempre vou te amar.

Às minhas duas mães queridas, Deusdinea e Dinalva, por todo amor, apoio e dedicação. Pela educação que me deram e por me incentivarem a nunca desistir dos meus sonhos.

Às minhas irmãs, Camila, Nathália e Thaynara, por toda força em todas as etapas da minha vida. E por estarem do meu lado em todas as dificuldades pelo qual passei.

À minha avó, Benedicta, por todo amor e companheirismo nos momentos complicados. Que Deus permita que a senhora fique conosco por mais muitos anos.

Ao meu namorado, Eduardo, por todo companheirismo, paciência e amor. Por estar comigo em todos os momentos, desde as horas alegres até mesmo às mais difíceis pelo qual passei até aqui.

Às minhas tias Deusbenita e Deuserlita, por todo carinho e atenção dedicados a mim.

Aos meus primos, Benita, Ruan e Belita, por estarem presentes na minha vida e fazendo com que ela seja cada vez melhor.

Aos meus orientadores, Cristiane Assumpção Henriques e Ricardo Scheunemann, por toda atenção, ajuda e cumplicidade que foi fundamental na elaboração deste trabalho que me levará a uma nova etapa da vida. Obrigada por tudo.

Aos meus eternos bebês, Ana Júlia, Maria Eduarda, Carlos Eduardo e Luíza, por fazerem a minha vida mais feliz.

Às minhas amigas e amigos, Amanda Cecília, Carla Motta, Diana Piedade, Luciene Bernardo, Natália Santiago, Rafael Santana, Viviane Marques, que estão ao meu lado, dividindo conquistas, choros e alegrias, pela amizade que me dedicam, por momentos inesquecíveis e por estarem do meu compartilhando o dom da vida.

Obrigada a todos que fizeram mais uma batalha da minha vida ser vencida.

Destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha; não é algo que se espera, é algo a se conquistar.

William Jennings Bryan

RESUMO

DIONIZIO, Débora Baptista Gomes. *Dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno catalisada por V_2O_5 suportado*. 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

A necessidade de redução da emissão de poluentes, visando diminuir os sérios problemas de poluição atmosférica enfrentados atualmente, é hoje uma das principais preocupações mundiais, provocando o surgimento de leis mais rígidas, que restringem o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Assim, o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes na remoção de enxofre nestes combustíveis tem recebido atenção crescente. Estas tecnologias incluem a extração física com solvente, a adsorção seletiva, processos de redução/oxidação microbiológicos e a dessulfurização oxidativa (ODS). A dessulfurização oxidativa converte os compostos de enxofre em sulfonas que podem ser facilmente separadas por processos físicos. Portanto, a ODS apresenta grande potencial para tornar-se um processo complementar a processo de hidrodessulfurização tradicional na produção de combustíveis altamente dessulfurizados. Neste contexto, este trabalho visou o estudo do desempenho de catalisadores de V_2O_5 suportados em alumina, sílica e sílica-alumina frente à reação de ODS do dibenzotiofeno em presença do peróxido de hidrogênio, como oxidante, e da acetonitrila, como solvente polar aprótico. Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido e caracterizados por difração de raios-X (DRX), análise textural, redução à temperatura programada (TPR-H2), dessorção de amônia à temperatura programa (TPD-NH3) e espectroscopia Raman. O efeito de parâmetros reacionais como quantidade de solvente, relação O/S e concentração de catalisador foram investigados, utilizando a alumina como suporte, visando estabelecer as condições reacionais que levassem a maiores valores de conversão do dibenzotiofeno (DBT). Uma vez estabelecidas estas condições, foi analisado o efeito do teor de V_2O_5 presente no catalisador e, posteriormente, o efeito do suporte catalítico. Os resultados obtidos mostraram a 70 °C razão molar H_2O_2/Sde 16,6, razão carga/solvente igual a 1:1 e 100 mg do catalisador 15 % V_2O_5/SiO_2, a conversão obtida foi de 95%.

Palavras-chave: Dessulfurização oxidativa. ODS. DBT. V_2O_5. Sulfona.

ABSTRACT

DIONIZIO, Débora Baptista Gomes. *Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by supported V_2O_5.* 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The need to reduce the gaseous emissions which causes serious environmental problems is a worldwide concern nowadays. Therefore, stricter laws aiming at to reduce the sulfur content in gasoline and diesel are being adopted in different countries, among them Brazil. Thus, the development of more efficient technologies to remove sulfur in these fuels has received increasing attention. These technologies include the physical extraction with a solvent, selective adsorption, microbiological reduction/oxidation processes and oxidative desulphurization (ODS). The oxidative desulfurization (ODS) converts sulfur compounds into sulfones that can be easily separated by physical processes. Therefore, the ODS has a great potential to become a process complementary to traditional hydrodesulfurization in the production of highly desulfurized fuels. In this context, this work studied the performance of V2O5 catalysts supported on alumina, silica and silica-alumina toward ODS reaction of dibenzothiophene in the presence of hydrogen peroxide as the oxidant, and acetonitrile as polar aprotic solvent. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation and characterized by X-ray diffraction (XRD), textural analysis, temperature programmed reduction (TPR-H2), temperature programmed desorption (TPD-NH3) and Raman spectroscopy. The effect of experimental parameters such as amount of solvent, O/S ratio and catalyst concentration were investigated, using alumina as a support, aiming at establishing the conditions that could lead to the higher conversion of dibenzothiophene (DBT). Once established these conditions, the effect of V2O5 content was investigated and then the effect of catalytic support. The results showed that at 70 °C, H2O2/S molar ratio of 16.6, solvent/diesel ratio equal to 1: 1 and 100 mg of 15% V2O5/SiO2 catalyst, the conversion obtained was 95%.

Keywords: Oxidative desulphurization. ODS. DBT. V_2O_5. Sulfone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Evolução das especificações do teor de enxofre em óleo diesel nos Estados Unidos (EUA), União Europeia (EU), Reino Unido (UK) e África do Sul (SA) ao longo dos anos.....	20
Figura 2-	Cenário 2009-2020 de produção do diesel pela Petrobrás.....	20
Figura 3-	Esquema da reação de hidrodessulfurização do tiofeno.....	22
Figura 4-	Esquema reacional da reação de oxidação do DBT utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.....	27
Figura 5-	Representação esquemática do processo de ODS ilustrando as etapas de extração e oxidação.....	28
Figura 6-	Efeito da natureza dos solventes na remoção do enxofre por ODS.	34
Figura 7-	Mecanismo proposto para a oxidação de compostos organossulfurados por peróxido de hidrogênio e catalisador de Mo/Al_2O_3.....	36
Figura 8-	Rampa de aquecimento para tratamento térmico no TPD-NH_3.....	45
Figura 9-	Sistema de reação.....	47
Figura 10-	Curva de calibração de DBT em n-hexadecano.....	49
Figura 11-	Curva de calibração do DBT em acetonitrila.....	49
Figura 12-	Curva de Calibração do DBTS em acetonitrila.....	50
Figura 13-	Isotermas de fisissorção de N2 a -196 ºC de Al_2O_3 e seus respectivos catalisadores.....	52
Figura 14-	Isotermas de fisissorção de N_2 a -196 ºC de SiO_2; Siral40 e seus respectivos catalisadores.....	52

Figura 15- Difratogramas de Raios X de V_2O_5, Al_2O_3 e catalisadores de vanádiosuportados em alumina..... 54

Figura 16- Difratogramas de Raios X de V_2O_5, Siral40, SiO_2 e seus respectivos catalisadores..... 55

Figura 17- Perfis de TPR-H_2 para o V_2O_5 mássico e para os catalisadores de V_2O_5 suportados em alumina..... 57

Figura 18- Perfis de TPR-H_2 para o V_2O_5 mássico e para os catalisadores 15 % V_2O_5 suportados em sílica e Siral40..... 59

Figura 19- Perfis de dessorção de NH_3 para Al_2O_3; 5%V_2O_5/Al_2O_3; 10%V_2O_5/Al_2O_3; 15%V_2O_5/Al_2O_3..... 61

Figura 20- Perfis de dessorção de NH_3 para SiO_2; 15%V_2O_5/SiO_2,15%V_2O_5/Siral40..... 62

Figura 21- Espectros Raman do sal precursor (NH_3VO_4), V_2O_5 mássico e dos catalisadores de vanádio suportados em alumina..... 65

Figura 22- Espectros de Raman do sal precursor (NH_3VO_4), do V_2O_5 mássico e dos catalisadores de vanádio suportados em SiO_2..... 66

Figura 23- Espectros de Raman do sal precursor (NH_3VO_4), do V_2O_5 mássico e do catalisador de vanádio suportado em Siral 40..... 67

Figura 24- Quantidade de DBT extraído da fase do n-hexadecano para a acetonitrila em função do tempo (T = 70 ºC)..... 69

Figura 25- Quantidade de DBT extraído da fase do n-hexadecano para a acetonitrila em função da temperatura de reação (t = 60 min)..... 69

Figura 26- Remoção de DBT da fase n-hexadecano a 70 ºC na presença de: (a) acetonitrila (50 mL), (b) acetonitrila (50 mL) + H_2O_2 (5 mL), (c) acetonitrila (50 mL) + H_2O_2 (5 mL) + Al_2O_3 (15 mg), (d) H_2O_2 (5 mL) + 15% V_2O_5/Al_2O_3 (150mg)..... 70

Figura 27- Conversão do DBT a diferentes quantidades de catalisador 15%

V_2O_5/Al_2O_3 a 70 ºC, com 4 mL de H_2O_2..... 71

Figura 28- Conversão do DBT na presença de diferentes volumes de H_2O_2 a 70 ºC, com 100 mg do catalisador 15% V_2O5/Al_2O_3..... 72

Figura 29- Mecanismo proposto de oxidação do DBT..... 73

Figura 30- Conversão do DBT em função do teor de V_2O_5 suportado em Al_2O_3, com 1 mL peróxido de hidrogênio e 100 mg de catalisador... 74

Figura 31- Conversão do DBT em função do suporte utilizado (T=70 °C; VH_2O_2 = 1 mL; V_{carga} = 50 mL; $V_{acetonitrila}$ = 50 mL, $m_{catalisador}$ = 100 mg)..... 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Testes com novos solventes utilizando o catalisador mássico de Mo..... 33

Tabela 2- Características texturais dos suportes e dos catalisadores..... 53

Tabela 3- Resultados de TPR-H_2 para os catalisadores e para o V_2O_5 mássico..... 59

Tabela 4- Quantidade de NH_3 quimissorvida nos sítios ácidos dos suportes e catalisadores e temperaturas máximas de dessorção observadas..... 63

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO..... 15

1 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**..... 17

1.1 **Óleo Diesel**..... 17

1.2 **Problemas ambientais relacionados às emissões de enxofre**..... 18

1.3 **Processos de remoção de enxofre**..... 21

1.3.1 Hidrodessulfurização..... 21

1.3.2 Dessulfurização por adsorção..... 23

1.3.3 Biodessulfurização..... 25

1.3.4 Dessulfurização oxidativa (ODS)..... 26

1.3.4.1 Agente oxidante..... 28

1.3.4.2 Solvente extrator..... 31

1.3.4.3 Catalisadores..... 35

2 **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**..... 40

2.1 **Reagentes e solventes**..... 40

2.2 **Preparo dos Catalisadores**..... 41

2.3 **Caracterização dos suportes e catalisadores**..... 41

2.3.1 Análise Textural..... 41

2.3.2 Difratometria de raios X (DRX)..... 42

2.3.3 Redução à temperatura programada (TPR-H_2)..... 43

2.3.4 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3)..... 44

2.3.5 Espectroscopia Raman..... 45

2.4 **Testes Catalíticos**..... 46

2.4.1 Testes preliminares..... 46

2.4.1.1 Testes de extração..... 46

2.4.1.2 Testes em branco..... 47

2.4.2 Testes catalíticos de oxidessulfurização..... 47

2.5 **Quantificação dos produtos de reação**..... 48

3 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 51

3.1 **Caracterização dos catalisadores**..... 51

3.1.1 Análise Textural..... 51

3.1.2 Difratometria de raios X (DRX)..... 53

3.1.3 Redução à temperatura programada (TPR-H_2)..... 56

3.1.4 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3)..... 60

3.1.5 Espectroscopia Raman..... 64

3.2 **Avaliação Catalítica**..... 68

3.2.1 Testes preliminares..... 68

3.2.1.1 Testes de extração..... 68

3.2.1.2 Testes em branco..... 70

3.2.2 Testes catalíticos de oxidessulfurização..... 71

3.2.2.1 Catalisadores suportados em alumina..... 71

3.2.2.2 Avaliação do efeito do suporte..... 75

CONCLUSÕES..... 77

SUGESTÕES PARA PESQUISAS POSTERIORES..... 78

REFERÊNCIAS..... 79

INTRODUÇÃO

O óleo diesel é usado extensivamente como combustível em carros, ônibus, caminhões e outros sistemas de transporte, como locomotivas, navios, equipamentos agrícolas, etc. Este combustível é formado fundamentalmente por hidrocarbonetos, embora, dependendo da origem do petróleo e do processo de refino, possam ser encontrados, em concentrações menores, compostos orgânicos que possuem enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas.

Os motores a diesel são bastante eficientes em comparação a outros combustíveis, como a gasolina, por exemplo. Entretanto, são responsáveis pela emissão de materiais particulados, óxidos de enxofre e nitrogênio, que são nocivos à saúde.

Os óxidos de enxofre formados pela queima dos compostos de enxofre são importantes fontes de poluição atmosférica. Esses óxidos são irritantes e tóxicos aos seres humanos, assim como em contato com a água da chuva geram ácido sulfúrico formando a chamada chuva ácida.

Devido a esses problemas têm sido impostas restrições mais severas aos limites permitidos de enxofre no diesel e na gasolina, o que torna necessária a elaboração de processos para a redução de compostos de enxofre nesses combustíveis. A hidrodessulfurização é um dos processos mais tradicionais de remoção de compostos organossulfurados. Esse processo caracteriza-se pelo emprego de altas temperaturas e pressões e consumo elevado de hidrogênio, elevando os custos do processo para atender aos limites atuais de enxofre no diesel.

Os processos alternativos a hidrodessulfurização incluem extração física com solventes, adsorção seletiva, processos de redução/oxidação microbiológicos e oxidessulfurização catalítica (ODS) (SONG, 2003). A oxidessulfurização catalítica, também conhecida como dessulfurização oxidativa, pode ser realizada sob condições amenas de temperatura e pressão, sem necessidade do uso de hidrogênio (LIU et al, 2008; SRIVASTAVA, 2012). Além disso, os compostos de enxofre refratários ao HDS são mais facilmente convertidos por oxidação (COLLINS et al., 1997). Portanto, a ODS tem um grande potencial para tornar-se um processo complementar para a HDS tradicional na produção de combustíveis diesel altamente dessulfurizados.

Desta forma, o estudo do processo ODS torna-se relevante, sendo importante a avaliação das melhores condições experimentais para a realização do mesmo. Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi a investigação da remoção de enxofre de carga diesel modelo por dessulfurização oxidativa promovida por catalisadores de V_2O_5 suportados. Numa etapa inicial foram investigados os efeitos de parâmetros experimentais como volume de solvente aprótico (acetonitrila), tempo de reação, razão oxidante/S, quantidade de catalisador. Uma vez estabelecidas as melhores condições operacionais foram investigados os efeitos do teor de V_2O_5 impregnado e a do tipo de suporte (SiO_2, Al_2O_3 e SiO_2-Al_2O_3).

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Óleo diesel

As frações denominadas de diesel leve e pesado, básicas para a produção de óleo diesel, são obtidas a partir do refino do petróleo pelo processo inicial de destilação atmosférica. A essas frações podem ser agregadas outras como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo, resultando no produto conhecido como óleo diesel. A quantidade dessas frações incorporadas ao óleo diesel depende da demanda global de derivados de petróleo por parte do mercado consumidor. Sua composição apresenta, basicamente, hidrocarbonetos e, em menores concentrações, compostos orgânicos que possuem enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas (PETROBRAS, 2014).

A volatilidade, a qualidade de ignição (expressa como número ou índice de cetano), a viscosidade, a quantidade de enxofre, o percentual de aromáticos e o ponto de nuvem são propriedades importantes do óleo diesel. A qualidade de ignição do diesel pode ser medida pelo seu número de cetano (NC) ou calculada pelo índice de cetano (IC). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor monocilíndrico, onde se compara o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido. O índice de cetano é calculado através das correlações baseadas em propriedades físicas do combustível, determinadas rotineiramente. Esse índice é função da temperatura de destilação de 50% do produto e da densidade, apresentando boa correlação com o número de cetano (PETROBRAS, 2014; GARY e HANDWERK, 2001).

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Os motores a diesel são de 25 a 40% mais econômicos em combustível, se comparados aos motores a gasolina (ciclo Otto). No entanto, eles são responsáveis pelas emissões de materiais particulados, óxidos de

nitrogênio e enxofre que são nocivos à saúde humana. (PETROBRAS, 2014; STANISLAUS et al.; 2010).

Para melhorar a qualidade do ar, restrições mais severas são impostas ao teor de enxofre e de compostos aromáticos nos combustíveis para motor diesel, sendo que a redução do conteúdo de enxofre e dos aromáticos também reduz as emissões de particulados pelos motores (GARY e HANDWERK, 2001).

Segundo a Resolução da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível), nº 50, de 23.12.2013, art. 2º, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em:

I - Óleo diesel A: combustível, produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel;

II - Óleo diesel B: óleo diesel A ao qual é adicionado biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Esses óleos devem apresentar as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre:

I - Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg;

II - Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

Os dois valores de teor de enxofre permitidos no diesel no Brasil referem-se a duas especificações: diesel metropolitano, utilizado nas regiões com as maiores circulações de veículos e em condições climáticas que não favorecem a dispersão dos gases de combustão, e diesel interior, com especificação de teor de enxofre máximo maior.

1.2. Problemas ambientais relacionados às emissões de enxofre

Um dos poluentes atmosféricos mais comuns é o dióxido de enxofre, que pode ser introduzido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas. A principal fonte natural é a atividade vulcânica, enquanto que a queima de combustíveis fósseis e as atividades industriais, como o refino de petróleo e as indústrias de cimento e metalurgia, são as fontes antropogênicas mais importantes. Em regiões

continentais, a queima da biomassa também é considerada uma fonte de enxofre atmosférico (MARTINS e ANDRADE, 2002).

O diesel combustível contém uma mistura complexa de hidrocarbonetos, com diferentes pesos moleculares e pontos de ebulição, composta principalmente por parafinas e aromáticos, juntamente com pequenas quantidades de compostos orgânicos sulfurados e nitrogenados. A presença de compostos sulfurados no diesel é uma das principais fontes de poluição do ar. Durante a combustão em motores a diesel, os compostos de enxofre formam óxidos de enxofre (SOx) e sulfatos particulados, enquanto os compostos de nitrogênio são oxidados a óxidos de nitrogênio (NOx) (STANISLAUS et al., 2010).

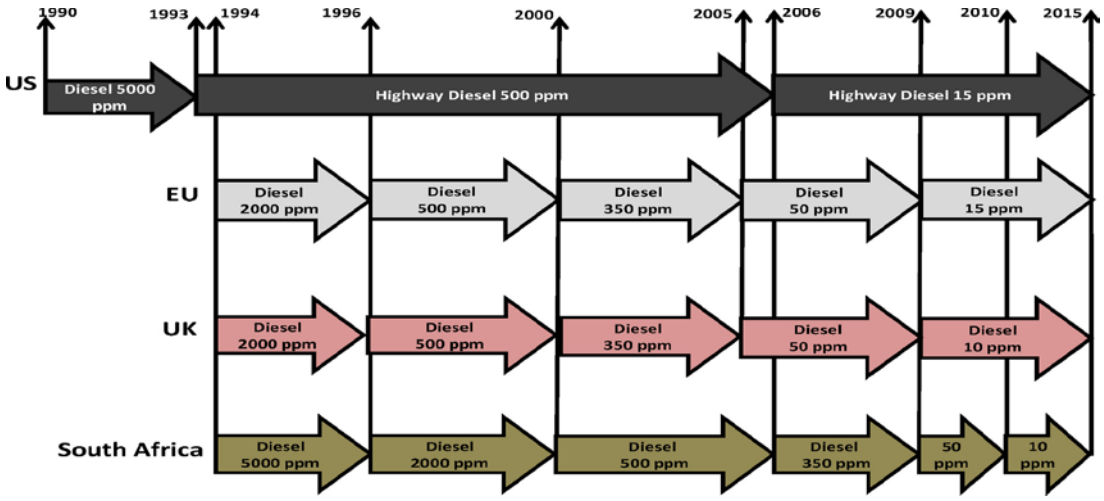
Quanto maiores os níveis de enxofre no diesel, mais significativas serão as emissões de material particulado e de poluentes primários como SO_2 e SO_3, acarretando grandes prejuízos à saúde humana. Os óxidos de enxofre, produzidos no processo de queima do enxofre, como no caso da combustão dos veículos a diesel, são irritantes e tóxicos para os seres humanos. O dióxido de enxofre, em contato com a umidade atmosférica, gera o ácido sulfúrico que contribui consideravelmente para a chuva ácida. A chuva ácida pode acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas, insetos não se desenvolvam. Além disso, pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver (BRASILIA, 2012).

A emissão de óxidos de enxofre na atmosfera é um problema ambiental importante, que foi abordado através da regulamentação dos teores de enxofre presentes na gasolina e no diesel. Combustíveis de baixo teor de enxofre são fundamentais para a diminuição das emissões diretas de material particulado (MP) pelo tráfego nas estradas. A redução dessas emissões é importante, pois materiais como partículas ultrafinas de fuligem causam grandes impactos na saúde e são causadoras de câncer de pulmão. Além disso, o carbono particulado (um importante poluente climático) (UNEP, 2014).

A preocupação com os problemas associados às emissões de SOx ocorre a nível mundial. Assim, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) estipulou que os níveis de enxofre para o diesel deveriam ser reduzidos para 15 ppmS antes de 2014, mesmo valor estabelecido pelo Comitê Europeu de normalização. China e Índia também adotaram o padrão da União Europeia,

enquanto o Reino Unido e África do Sul determinaram níveis menores (10 ppmS) até 2015, conforme ilustrado na Figura 1(OGUNLAJA et al., 2013).

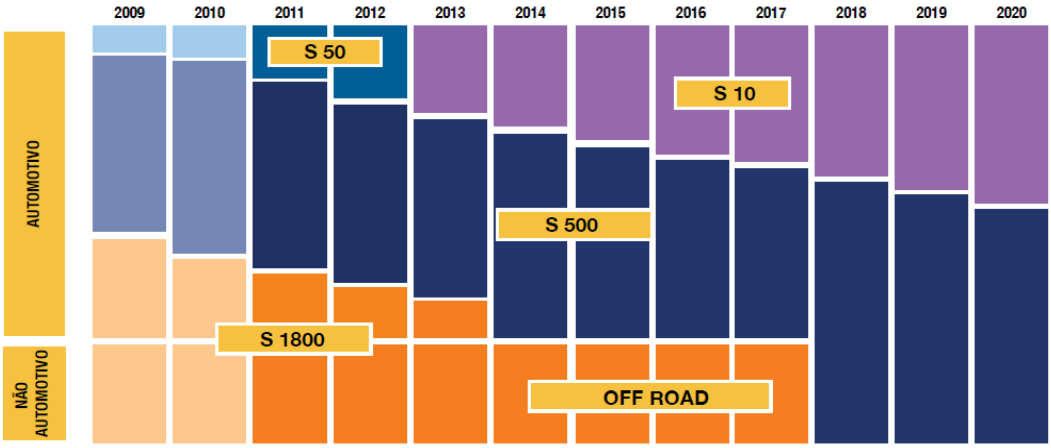
Figura 1 - Evolução das especificações do teor de enxofre em óleo diesel nos Estados Unidos (EUA), União Europeia (EU), Reino Unido (UK) e África do Sul (SA) ao longo dos anos.



Fonte: OGUNLAJA et al., 2013.

De acordo com o cenário 2009-2020 de produção do diesel pela Petrobras, Figura 2, percebe-se o teor máximo de enxofre no diesel está sendo reduzido, restando somente os teores de 10 e 500 mg/kg de enxofre, como regulamentado pela ANP.

Figura 2 - Cenário 2009-2020 de produção do diesel pela Petrobrás



Fonte: BRASILIA, 2012.

1.3. Processos de remoção de enxofre em combustíveis líquidos

O problema da remoção profunda de enxofre tornou-se mais acentuado devido aos limites cada vez mais baixos dos teores de enxofre em combustíveis estabelecidos pela legislação ambiental dos diferentes países, associados ao processamento de óleos cada vez mais pesados, os quais possuem conteúdo elevado de compostos sulfurados (SONG e MA, 2003).

Existe uma diversidade muito grande de alternativas para se reduzir e controlar as emissões de SO_2. Apesar disso, essas alternativas se encaixam em três conceitos básicos de atuação para controle desse poluente:

- a prevenção de sua formação, retirando o enxofre do combustível antes da queima, processo conhecido como dessulfurização do combustível;
- a atuação no processo de combustão de tal forma que um material adsorvente reduza o SO_2 formado, ainda na câmara de combustão;
- a limpeza do gás após a combustão usando material adsorvente, processo conhecido como dessulfurização dos produtos de queima.

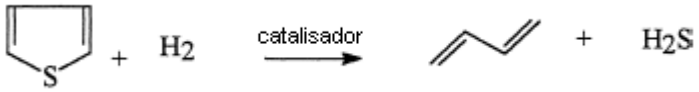
A maneira preferível de controlar a poluição com SO_2 é prevenir a sua formação, ou seja, dessulfurizar o combustível (CARVALHO e LACAVA, 2003).

Em vista do exposto, vários processos vêm sendo desenvolvidos com a intenção de reduzir os compostos de enxofre presente no diesel combustível, como a hidrodessulfurização, dessulfurização por adsorção, biodessulfurização, dessulfurização oxidativa, dentre outros. A seguir, esses processos são comentados.

1.3.1. Hidrodessulfurização

O processo de hidrodessulfurização (HDS) envolve o tratamento catalítico com hidrogênio para converter os compostos de enxofre a ácido sulfídrico (H_2S), como ilustrado na Figura 3. O HDS é eficaz para uma variedade de compostos contendo enxofre que exibem diferentes reatividades para dessulfurização. A reatividade é dependente do ambiente local do átomo de enxofre na molécula e da estrutura da molécula (SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

Figura 3 – Esquema da reação de hidrodessulfurização do tiofeno.



Fonte: SHAFI e HUTCHINGS, 2000, adaptado.

Os compostos de enxofre presentes no diesel podem ser classificados em quatro grupos de acordo com suas reatividades na hidrodessulfurização. O primeiro grupo é formado predominantemente por alquil-benzotiofenos; o segundo, por dibenzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos sem substituintes nas posições 4 e 6; o terceiro, pelos alquil-dibenzotiofenos com somente um substituinte alquila na posição 4 ou 6; o quarto, pelos alquil-dibenzotiofenos com substituintes alquílicos nas posições 4 e 6 (SONG e MA, 2003).

Quando o teor de enxofre total é reduzido para 500 ppm, os compostos de enxofre restantes no óleo são compostos de enxofre do terceiro e do quarto grupo, ou seja, apenas aqueles com baixa reatividade ao HDT. Quando o teor de enxofre total é reduzido a 30 ppm, os compostos de enxofre restantes no óleo são apenas aqueles do quarto grupo, indicando que baixos teores de enxofre são altamente refratários à sua remoção por HDS (SONG e MA, 2003).

Para a produção de diesel com teores de enxofre ultrabaixos (<10 kg/mg), mais que 99% dos compostos de enxofre devem ser removidos durante o hidrotratamento catalítico, incluindo os traços dos compostos menos reativos, alquilDBTs.

O principal problema da hidrodessulfurização profunda dos alquil-DBTs estericamente impedidos são os efeitos inibitórios de suas reatividades causados pela presença de diferentes venenos tais como H_2S, compostos contendo nitrogênio e moléculas aromáticas. Portanto, são necessárias condições severas para se alcançar níveis mais baixos de compostos de enxofre (STANISLAUS et al., 2010).

O uso de maiores temperaturas e pressões, catalisadores mais ativos, maiores tempos de residência, grande volume de catalisadores ou reatores adicionais são necessários para aumentar a eficácia do processo HDS para reduzir o teor de enxofre a níveis ultra baixos (STANISLAUS et al., 2010).

Altas pressões e temperaturas diminuem a vida útil dos catalisadores e consome alta quantidade de H_2, o que resulta em maiores custos. Além do mais, o processo HDS alcançou um estágio em que o aumento de temperatura e pressão não é suficiente para remover os últimos traços de enxofre sem afetar o número de cetanos (CASTILLO et al, 2009; SRIVASTAV e SRIVASTAVA, 2009).

Diante disso, processos alternativos de dessulfurização profunda, que podem ser combinados a HDS, têm sido propostos. Esses processos são:

- Adsorção reativa e extração do átomo de enxofre – remove o enxofre usando metais reduzidos para reagir com o enxofre, formando sulfetos metálicos a temperaturas elevadas sob atmosfera de H_2, sem a hidrogenação de compostos aromáticos;
- Adsorção seletiva de compostos sulfurados – remoção seletiva dos compostos sulfurados por adsorção, sob condições suaves, sem o consumo de hidrogênio;
- Biodessulfurização – ataque aos átomos de enxofre por meio de bactérias através de dessulfurização microbiana;
- Oxidação e extração – compostos sulfurados são oxidados por reação de oxidação em fase líquida, com ou sem radiação ultrassônica, seguida de separação dos compostos oxidados por adsorção.

1.3.2. Dessulfurização por adsorção

O processo de adsorção é baseado na deposição seletiva de um ou mais componentes de um fluido (gás ou líquido), na superfície de um sólido (adsorvente). Portanto, é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase diluída são seletivamente transferidos para a superfície de um sólido.

A dessulfurização por adsorção (ADS) consiste na capacidade de um adsorvente sólido adsorver compostos organossulfurados seletivamente a partir das correntes de refinarias. A ADS pode ser dividida em dois grupos, de acordo com o mecanismo da interação de compostos de enxofre com o adsorvente: dessulfurização por adsorção física e dessulfurização por adsorção reativa (STANISLAUS et al., 2010).

Na dessulfurização por adsorção física, as moléculas de compostos sulfurados interagem com a superfície do sólido e são removidas da fração de combustível em questão sem que ocorram alterações químicas nas mesmas (SRIVASTAV e SRIVASTAVA, 2009).

A metodologia, citada acima, tem sido testada uma variedade de adsorventes baseados em complexos de metais de transição suportados em materiais porosos, zeólitas, metais de transição suportados, mistura de óxidos metálicos, carbono ativado, etc., na dessulfurização de gasolina, diesel e combustível de aviação em condições ambientais (STANISLAUS et al., 2010).

No processo de dessulfurização por adsorção reativa, as moléculas de compostos sulfurados presentes na alimentação são convertidas em H_2S e hidrocarbonetos e, posteriormente, o H_2S é retido pelo adsorvente. Este processo combina a vantagem da HDS catalítica com a dessulfurização adsortiva (SRIVASTAVA, 2012).

Diversas combinações de catalisador-adsorvente, como Cu–ZnO, Ni-Al_2O3, Ni-ZnO, Ni/Al – SiO_2, NiP/SiO_2, Ni – SiO_2, Ni – SBA-15 foram testados no processo de adsorção reativa, entretanto, o melhor desempenho foi observado para o sistema Ni-ZnO (STANISLAUS et al., 2010). O sulfeto de hidrogênio não é liberado para a corrente de produtos e, portanto, evita-se a formação de mercaptanas em função da ocorrência de reações entre o H_2S e olefinas (SONG e MA, 2003).

Uma das vantagens de dessulfurização de combustíveis por adsorção sobre HDS é operação em baixa temperatura. Outro benefício é o H_2abundante nas refinarias para uso no processo de HDS, que é um precioso reagente para geração de energia para aplicações em células de combustível. Além disso, o teor de enxofre do combustível pode ser reduzido a um nível muito baixo devido à remoção do refratário de compostos de enxofre que não pode ser removido facilmente por somente HDS (SRIVASTAVA, 2012).

A dessulfurização por adsorção enfrenta dois grandes desafios: o desenvolvimento de adsorventes com uma capacidade de alta adsorção de compostos de enxofre e encontrar adsorventes que sejam seletivos aos compostos de enxofre refratários na HDS. Além do mais, geralmente, os adsorventes são difíceis de regenerar, muitas vezes exigindo calcinação ou lavagem com solvente (SRIVASTAVA, 2012).

1.3.3. Biodessulfurização

Uma das alternativas para remover enxofre de combustíveis fósseis é por métodos biológicos, utilizando micro-organismos que metabolizam o enxofre em seu crescimento e atividades biológicas (SOLEIMANI et al, 2007).

A biodessulfurização é um processo que remove o enxofre dos combustíveis fósseis usando uma série de reações catalisadas por enzimas. Existem biocatalisadores microbianos capazes de transformar compostos de enxofre encontrados nos combustíveis, inclusive os dibenzotiofenos alquilados que são resistentes à remoção por hidrodessulfurização. No processo de biodessulfurização (BDS), o enxofre presente nos compostos organossulfurados é removido por bactérias sem degradar a cadeia de carbono (SONG e MA, 2003; STANISLAUS et al., 2010).

Para as reações de BDS, células ou extratos de células podem ser usados. No caso de células, antes que a reação de BDS seja executada, as células são cultivadas em um meio de crescimento adequado suplementado com quantidade mínima de compostos orgânicos contendo enxofre. O cultivo continua até o final da fase de crescimento exponencial, quando estas células são colhidas e suspensas em solução tampão contendo compostos orgânicos de enxofre para a BDS. Com o extrato, a reação de BDS é executada em uma mídia de crescimento, complementada com o composto que contém enxofre a ser dessulfurizado. A dessulfurização continua em simultâneo com a divisão celular, que pode ser monitorada usando a densidade óptica de célula (NUHU, 2013).

A maior parte dos trabalhos desenvolvidos na última década centrou-se sobre o metabolismo do enxofre presente em heterocíclicos como o DBT por linhagens de rhodococcus, pseudomonas, bactérias e outras espécies relacionadas. Várias espécies de bactérias metabolizam compostos organossulfurados de três maneiras: clivagem redutora da ligação C–S, clivagem oxidativa da ligação C–S, clivagem oxidativa da ligação C–C. Geralmente, existem duas vias principais para BDS de alquil-DBTs. Uma rota em que o ataque inicial é dirigido contra um dos átomos de carbono e outra em que a catálise inicial é dirigida contra o centro de enxofre (SRISVASTAVA, 2012).

A dessulfurização por micro-organismos é potencialmente vantajosa, pois pode ser realizada a condições de pressão e temperatura suaves, não requerendo o

uso de hidrogênio, gerando economia energética e de capital em relação ao processo HDS. Além disso, em atividades biológicas, biocatalisadores (enzimas) são envolvidos, o que proporciona alta seletividade (SOLEIMANI et al, 2007).

Entretanto, as taxas de biodessulfurização são relativamente baixas em comparação aos requisitos de um processo de hidrotratamento industrial para a produção de diesel com teor de enxofre ultrabaixo. Para que resultados satisfatórios sejam obtidos, alguns pontos devem ser considerados, tais como:

- a estabilidade térmica das enzimas,
- a taxa de transporte do enxofre da fase óleo para a membrana da célula bacteriana,
- a separação eficiente do óleo dessulfurizado,
- a recuperação do biocatalisador (STANISLAUS et al., 2010).

A opção mais atraente no momento para a aplicação industrial do processo de BDS profunda na dessulfurização de diesel é integrá-lo com unidades HDS existentes nas refinarias. O processo de biodessulfurização pode complementar o processo de hidrotratamento, pois os alquil-dibenzotiofenos estericamente impedidos são menos reativos em hidrodessulfurização, mas são os substratos preferenciais para biodessulfurização (STANISLAUS et al., 2010).

Alguns pesquisadores têm proposto que hidrodessulfurização deva ocorrer primeiro e, então, a remoção final dos compostos organossulfurados restantes, que são resistentes ao hidrotratamento, deva ocorrer pela biodessulfurização. Outra alternativa é empregar a biodessulfurização antes de hidrotratamento. Desta forma, uma parcela significativa de compostos organossulfurados, que são resistentes ao hidrotratamento, pode ser removida, permitindo que o processo de hidrotratamento funcione de forma mais eficiente e consuma menos hidrogênio (STANISLAUS et al., 2010).

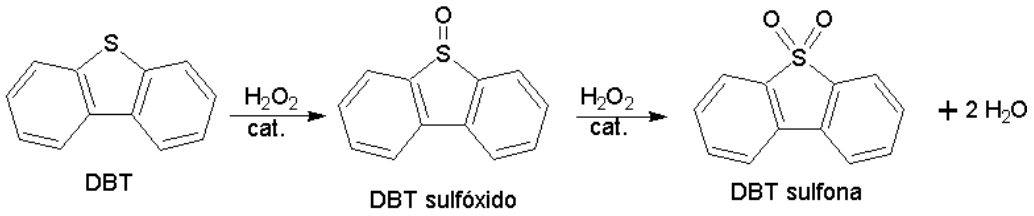
1.3.4. Dessulfurização oxidativa (ODS)

O processo de hidrodessulfurização (HDS) é altamente eficiente na remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos, mas menos eficaz para tiofenos e seus derivados. Assim, os compostos de enxofre que permanecem nos combustíveis de transporte são principalmente benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados

alquilados. Compostos de enxofre, como dissulfitos, são fáceis de hidrodessulfurizar, mas são oxidados lentamente. Por esta razão, o processo ODS pode ser utilizado como um segundo estágio após unidades de HDS existentes, transformando um diesel de baixo teor de enxofre (500 ppm) em diesel com ultra baixo teor de enxofre (< 10 ppm) (GARCÍA e CAERO, 2009).

Na ODS, os compostos sulfurados aromáticos são oxidados pela adição de átomos de oxigênio ao enxofre através da reação com oxidantes apropriados sem quebrar qualquer ligação carbono-enxofre presente, formando um grupo sulfóxido (1-óxido) que posteriormente é oxidado a sulfona (1,1-dióxido) (Figura 4) (SRISVASTAVA, 2012).

Figura 4 - Esquema reacional da reação de oxidação do DBT utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.



Fonte: SANCHEZ et al, 2010, adaptado.

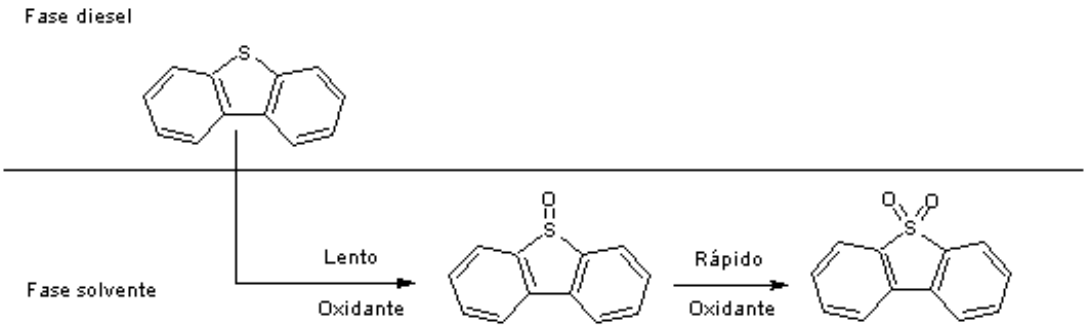
As propriedades do carbono e do enxofre são semelhantes em alguns aspectos, por exemplo, a eletronegatividade de enxofre é muito semelhante à do carbono. Portanto, a ligação carbono-enxofre é praticamente apolar, de modo que compostos contendo enxofre apresentam propriedades bastante semelhantes a aquelas dos hidrocarbonetos correspondentes. Esta é a razão pela qual a solubilidade dos compostos sulfurados e dos hidrocarbonetos é praticamente idêntica independentemente da polaridade do solvente. No entanto, se os compostos sulfurados presentes nos combustíveis forem oxidados aos seus correspondentes sulfóxidos ou sulfonas, sua solubilidade em solventes polares aumenta devido ao aumento no momento de dipolo das moléculas, acrescendo sua polaridade e a consequente solubilidade em solventes polares (JIANG et al., 2011).

A maior vantagem da ODS em comparação com HDS convencional é que o enxofre pode ser removido em fase líquida sob condições de baixas temperaturas

(<120 ºC) e pressão atmosférica. Na ODS, o enxofre pode ser oxidado, por reação de adição eletrofílica de átomos de oxigênio com a participação dos pares eletrônicos não compartilhados do enxofre formando sulfonas. Estas apresentam características muito diferentes dos compostos sulfurados originais, podendo ser facilmente removidas por operações de separação como destilação, extração com solvente, adsorção e decomposição (SANCHEZ et al, 2010; CHICA et al, 2006).

Deve-se observar que diversos processos de oxidação seletiva requerem, além do agente oxidante, um catalisador para garantir que o processo de dessulfurização oxidativa ocorra com taxas e níveis de conversão adequados. Dependendo do agente oxidante utilizado, a imiscibilidade entre a fase orgânica (onde se encontra originalmente o composto sulfurado) e a fase polar (contendo o oxidante) dificulta a ocorrência da reação. Nesse caso, a adição de um solvente polar no qual o oxidante seja solúvel e que seja capaz de extrair o composto sulfurado é fundamental para a ocorrência da reação, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática do processo de ODS ilustrando as etapas de extração e oxidação.



Fonte: CAMPOS-MARTIN et al., 2010, adaptado.

1.3.4.1. Agente oxidante

Muitos oxidantes têm sido investigados, incluindo peroxiácidos orgânicos e inorgânicos, NO_2, terc-butil-hidroperóxido, O_3, etc. (SRISVASTAVA, 2012). Dentre estes, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), apresenta boas características para ser utilizado. Por exemplo, ele apresenta uma elevada quantidade de oxigênio ativo por unidade de massa (47 %), trata-se de um produto comercial frequentemente

utilizado em processos industriais e que produz apenas água como subproduto. No entanto, é necessário um catalisador para que os compostos sulfurados sejam eficientemente oxidados. Além disso, o uso do H_2O_2 como oxidante implica na presença de duas fases líquidas imiscíveis (a apolar, contendo o composto sulfurado, e a polar, aquosa, contendo o H_2O_2), o que exige a presença do solvente capaz de extrair o composto sulfurado da fase apolar de modo a que ele possa ser oxidado pelo H_2O_2 (CAMPOS-MARTIN et al., 2010).

Caero e colaboradores (2005) investigaram a influência do reagente oxidante na dessulfurização oxidativa. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e terc-butil-hidroperóxido (TBHP) foram testados como oxidantes do diesel sintético, utilizando como catalisador óxido de vanádio (10%) suportado em titânia (anatásio). A reação foi investigada em temperaturas na faixa de 30 a 70 ºC, empregando a acetonitrila como solvente, quando o oxidante utilizado foi o H_2O_2. Os autores observaram que tanto a quantidade de enxofre removida quanto a conversão dos compostos em sulfonas foram favorecidas pelo uso do peróxido de hidrogênio, que foi adicionado de forma controlada para evitar o excesso de água na reação. Neste trabalho foi obtida conversão em torno de 99%, a 70°C, com razão diesel/solvente igual a 1,0 e razão O/S de 21,3, utilizando-se o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Em outro trabalho, Caero et al. (2006) analisaram o efeito dos mesmos reagentes oxidante (H_2O_2 e TBHP), na presença dos catalisadores17%V_2O_5/γ-Al_2O_3 ou 11%V_2O_5/TiO_2 (anatásio), a 60 ºC. A acetonitrila foi empregada como solvente apenas quando se empregou o peróxido de hidrogênio como reagente oxidante. Os autores observaram que os melhores resultados com relação à reatividade dos compostos sulfurados presentes na carga de diesel sintético foram obtidos na presença do17%V_2O_5/Al_2O_3 como catalisador empregando o H_2O_2, como agente oxidante. De acordo com os autores, tal fato se deveu à decomposição catalítica do oxidante e à menor inibição experimentada pelo catalisador 11%V_2O_5/Al_2O_3 em presença de água quando comparado ao V_2O_5/TiO_2.

Castillo et al (2009) testaram as propriedades oxidativas de sílicas sintetizadas a diferentes pHs (1 – 10) na remoção do enxofre do DBT (carga modelo). A reação foi testada a diferentes temperaturas: 50, 100, 120, 140 e 160 °C e diferentes solventes: decalina, tetralina, tolueno, heptano e dodecano. A reação foi estudada com o DBT dissolvido em decalina, sendo o sistema mantido sob refluxo por 4 h após a adição do catalisador. As sílicas sintetizadas a pHs entre 3 e 10 não

apresentaram reatividade na reação de ODS do DBT. Entretanto, aquelas sintetizadas em pHs inferiores a 3 proporcionaram remoções significativas de enxofre, na faixa entre 80 e 85%. Quantos aos solventes, a reação só ocorreu na presença de moléculas doadoras de hidrogênio (decalina e tetralina). Os melhores resultados foram obtidos para a reação processando-se a 160 °C, em presença da tetralina, como solvente doador de hidrogênio, e catalisada pela sílica sintetizada em meio fortemente ácido, como agente oxidante. Os resultados de oxidação do DBT nessas condições indicam que a reação é parcialmente promovida pela acidez do catalisador, no entanto há a necessidade de um solvente doador de hidrogênio para que a reação ocorra.

A oxidação dos compostos de enxofre presentes em combustível de aviação e no diesel com baixo teor de enxofre foi estudada por Sundararaman et al. (2010), usando ar como oxidante. Os combustíveis foram submetidos ao contato com ar para produzir hidroperóxidos *in situ* a partir de alquilbenzenos presentes no meio reacional. Foram testados catalisadores de CuO mássico e CuO suportado em alumina (gama) e as temperaturas de reação investigadas foram 100, 120 e 140 °C. Os catalisadores de CuO mássicos apresentaram elevada atividade para a formação *in situ* dos hidroperóxidos, ao contrário do catalisador 12%CuO/Al_2O_3, que não apresentou atividade na geração de hidroperóxidos, sendo o ar como agente oxidante. Foi observado, ainda, que o rendimento do hidroperóxido gerado em situ na oxidação do combustível diminuiu na seguinte sequência de temperaturas: 120 °C > 140 °C > 100 °C. Na presença desse sistema, com o CuO como catalisador, a 120 °C, razão combustível/catalisador igual a 10 (p/p) e combustível/ar igual a 1,25 (v/v), a quantidade de compostos de enxofre oxidados no diesel foi menor que no combustível de aviação. Avaliando a razão molar O/S, o diesel alcançou 82% de compostos sulfurados oxidados em razão molar igual a 20, enquanto que no combustível para aviação, a oxidação completa (100%) dos compostos sulfurados foi obtida na razão O/S igual a 3. Os valores elevados, em relação a razão estequiométrica, igual a 2, se deve a presença de compostos de nitrogênio e poliaromáticos. A diferença observada na razão entre O/S para os dois combustíveis, segundo os autores, pode estar relacionada a presença de compostos de bentiofeno com maior densidade eletrônica no átomo de enxofre no diesel.

Tang et al. (2012) analisaram a dessulfurização oxidativa do DBT utilizando oxigênio molecular como oxidante e isopolioxovanadato $[C_8H_{17}N(CH_3)_3H_3V_{10}O_{28}]$

como catalisador sob condições amenas. A reação do DBT dissolvido em decalina foi conduzida sob borbulhamento de O_2 a 90 °C e os produtos foram analisados a diferentes tempos de reação. De acordo com os resultados obtidos, com aumento da temperatura da reação (80, 90 e 100 °C) a conversão do DBT foi aumentada, alcançando 100% a 100 ºC após 1,25 h de reação.

1.3.4.2. Solvente extrator

Como ilustrado na Figura 5, o processo de dessulfurização oxidativa ocorre em duas etapas. A primeira etapa corresponde à remoção dos compostos sulfurados por extração da fase apolar (fração combustível) para a fase polar (solvente) e a etapa seguinte é a oxidação dos mesmos às sulfonas correspondentes, que ocorre na fase solvente onde se encontra também o agente oxidante.

A natureza do solvente desempenha um papel muito importante em reações catalíticas líquido-líquido, influenciando diretamente nos rendimentos, na formação do subproduto e na cinética de reação. Entretanto, este efeito é extremamente dependente do tipo de catalisador utilizado e da natureza do substrato (SANCHEZ et al., 2010).

Alguns solventes polares hidrossolúveis mais comumente usados são dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (ACN). Os dois primeiros solventes têm uma elevada capacidade de extração de sulfonas, mas possuem ponto de ebulição (300 °C) próximo aos das sulfonas, tornando, portanto, a separação e a reutilização difíceis (SRISVASTAVA, 2012).

A acetonitrila é um solvente apropriado porque é capaz de extrair os produtos de reação além de apresentar baixa tensão superficial, o que facilita a transferência de produtos e reagentes na interface polar-apolar, aumentando, notadamente, a transferência de massa na interface. No entanto, a acetonitrila é parcialmente dissolvida na fase apolar (combustível). Logo, moléculas deste solvente estão presentes na fase de combustível, elevando a concentração de nitrogênio no combustível final. Para contornar esse problema, faz-se necessária uma unidade de separação posterior para remover a fração de ACN transferida para a fase de combustível (SANCHEZ et al., 2010). No entanto, trata-se de uma unidade

de extração convencional, que pode ser integrada facilmente às refinarias (MUZIC e SERTIC-BIONDA, 2013).

Aguiar e colaboradores (2007) estudaram a reação de dessulfurização oxidativa de uma gasolina sintética (DBT dissolvido em isoctano) na presença de diferentes solventes (glicerina, etilenoglicol, etanol, ácido acético, metanol, água e acetonitrila), utilizando o óxido de molibdênio (MoO_3) como catalisador e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Alguns dos solventes foram testados puros e outros em mistura com outro solvente na proporção de 50% em volume. Através dos resultados mostrados na Tabela 1 pode-se observar que o melhor resultado com relação ao percentual de DBT convertido na sulfona correspondente (DBTS) foi obtido quando a acetonitrila foi usada como solvente. Nesse caso foi observada conversão completa do DBT, permanecendo toda a DBTS formada na fase solvente (ACN). Para os demais solventes, os resultados foram significativamente inferiores, porém, também não foi observada a presença de DBT não reagido na fase polar (solvente). Deste modo, independentemente do solvente empregado, a remoção do enxofre presente na carga ocorreu unicamente pela reação de ODS.

Tabela 1 - Testes com diferentes solventes utilizando o catalisador MoO_3 mássico

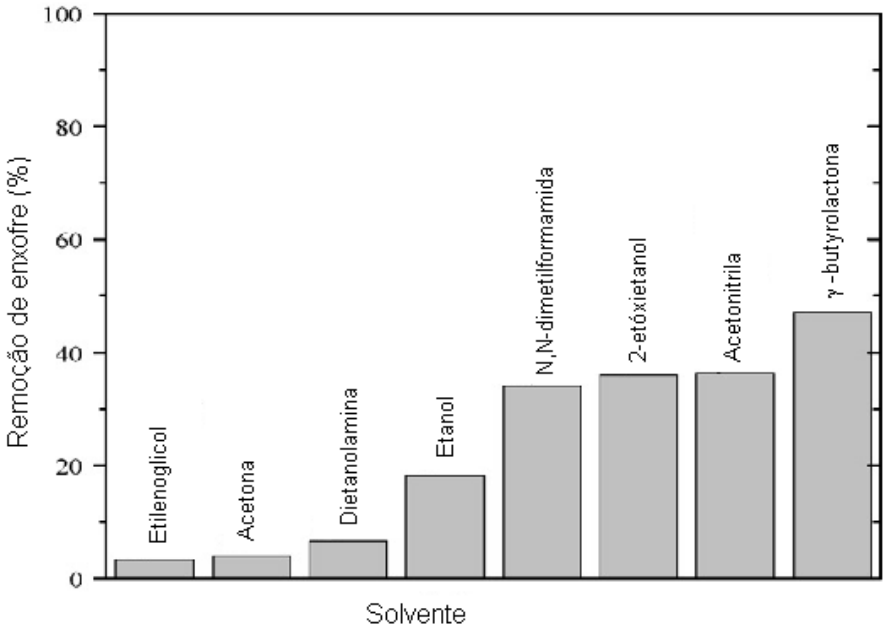
Solvente	% DBT na fase polar	% DBT convertido em DBTS	% total de S extraído do isoctano
Glicerina	0	0	0
Etilenoglicol	0	26	26
Acetonitrila + etilenoglicol	0	12	12
Acetonitrila + ácido acético	0	4	4
Água	0	6	6
Água + etanol	0	3	3
Acetonitrila + metanol	0	6	6

Acetonitrila	0	100	100

Fonte: AGUIAR, 2007, adaptado.

O efeito do solvente na dessulfurização profunda de gasóleo catalisada por 4,4%MoO_3/γ-Al_2O_3e empregando H_2O_2como oxidante foi estudado por García-Gutierrez *et al.*, *(*2008). Foram testados diversos solventes (acetonitrila, etanol,N,N-dimetilformamida, acetona, 2-etóxietanol,γ-butirolactona, dietanolamina, etileno glicol), sendo os melhores resultados de percentual de eliminação de enxofre encontrados para a reação na presença da γ-butirolactona(47%), como ilustrado na Figura 6. De acordo com os autores, o uso de solventes apróticos levaria a melhores resultados. Além disso, para os solventes apróticos estudados (acetona, N,N-dimetilformamida, acetonitrila e γ-butirolactona) foi encontrada uma relação direta entre a constante dielétrica do solvente e o percentual de eliminação do enxofre, Segundo os autores, as espécies nucleofíilicas, envolvidas na reação, seriam mais reativas na presença de solvente aprótico com constante dielétrica elevada do que na presença de solventes capazes de transferir prótons.

Figura 6 – Efeito da natureza dos solventes na remoção do enxofre por ODS.



Fonte: GARCÍA-GUTIÉRREZ et al, 2008, adaptado.

Recentemente, Bakar e colaboradores (2012) analisaram o efeito do solvente, do oxidante e do catalisador na remoção de compostos sulfurados de carga diesel modelo. Foram testados solventes com diferentes polaridades (acetonitrila (ACN), N, N-dimetilformamida (DMF) e 1-metil-2pirrolidona (NMP)), colocando-os em contato com a carga modelo (contendo tiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno) por 30 min a temperatura ambiente. Os oxidantes testados foram ácido peracético (solução de peróxido de hidrogênio (30% p/p H_2O_2) e ácido acético glacial (99%)) e terc-butil-hidroperóxido (TBHP). Foram analisados também diferentes catalisadores óxidos suportados em alumina (Fe, Zn, Co, Sn, Mn e Mo) quanto a eficiência na remoção de compostos sulfurados.

Dentre os solventes testados, o que apresentou maior eficiência foi a DMF, porém este solvente proporcionou a menor recuperação do diesel (95,8%) seguido pela NMP (96,2%) e a ACN (98,6%). Tal observação foi atribuída ao fato de que parte do diesel é extraída para a fase do solvente o que ocasiona sua perda.

O oxidante que proporcionou maior eficácia na oxidação da carga diesel foi o TBHP, devido a melhor solubilização do diesel. Com relação ao desempenho catalítico, a atividade dos catalisadores para oxidação do tiofeno, do dibenzotiofeno e do 4,6-dimetildibenzotiofeno diminuiu na sequência: Mo>Mn>Sn>Fe≈Co>Zn.

Neste trabalho alcançou-se uma remoção acima de 90 % para o DBT, utilizando-se o TBHP como oxidante, a DMF como solvente e o catalisador de 16% MoO_3/Al_2O_3, na razão O/S igual a 3, catalisador/diesel, 1:10, diesel/solvente, 5:1, 30 min de reação a 60 °C.

1.3.4.3. Catalisadores

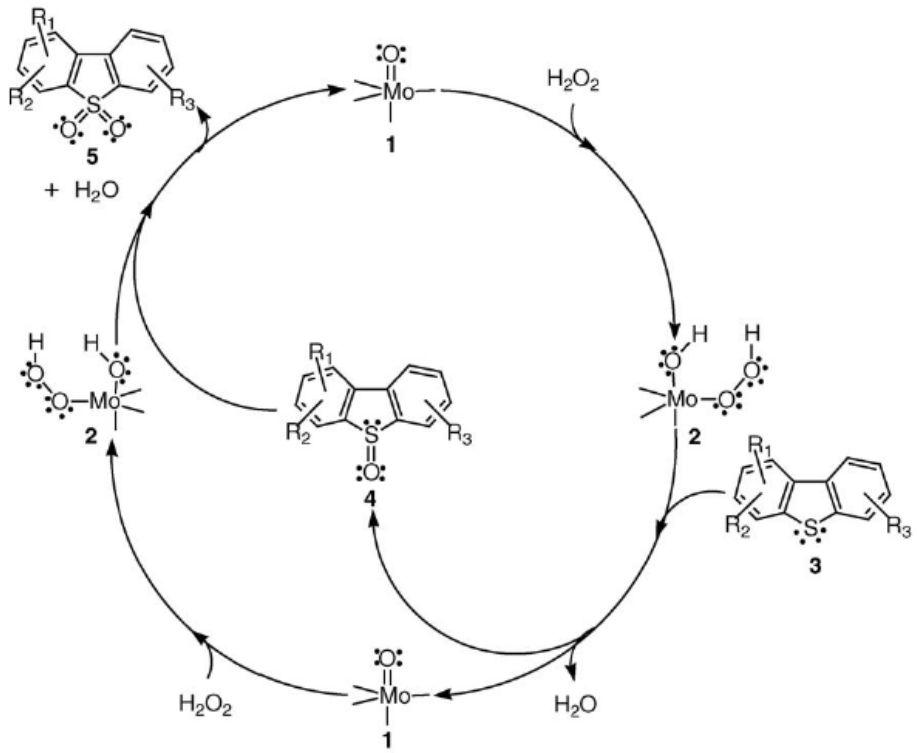
O estudo da oxidação de compostos organossulfurados tem sido realizado com a utilização de vários óxidos metálicos (ou bimetálicos) suportados, tais como MoO_3/Al_2O_3 (GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2008); WO_X/ZrO_2 (RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2004), Bi- MoO_3/Siral (PRASAD et al., 2008); Ti-MCM-41 (CHICA et al., 2006), V_2O_5/Al_2O_3 (GOMEZ-BERNAL et al., 2009; CAERO et al., 2006; CAERO et al., 2008); V_2O_5/TiO_2 (CAERO et al., 2005; CAERO et al., 2006; CAERO et al., 2008.);

V_2O_5/CeO_2; V_2O_5/SiO_2-Al_2O_3; V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2; V_2O_5/NbO_5; V_2O_5/SBA-15 (CAERO et al.; 2008), CoO-MoO_3/Al_2O_3; MoO_3/Pd; MoO_3/Cr_2O_3 (ZAPATA et al. 2005).

A oxidação de compostos de enxofre com hidroperóxidos orgânicos também ocorre na presença de catalisadores e estes são formados por metais de transição em estado de oxidação elevado. Cada vez mais atenção tem sido dada ao V_2O_5 devido à sua variabilidade estrutural e aplicações potenciais nas áreas de catálise, sorção, eletroquímica e fotoquímica (OGUNLAJA et al., 2013). Geralmente, o V_2O_5 mássico não pode ser utilizado como catalisador por causa de sua estabilidade térmica e resistência mecânica, entretanto pode ser utilizado na forma suportada, sendo a escolha do suporte função do tipo de reação a ser catalisada (REEDY e VARMA, 2004).

García-Gutiérrez et al., (2006) examinaram a dessulfurização oxidativa de compostos organossulfurados modelo dissolvidos em n-heptano e de uma amostra de diesel comercial utilizando catalisadores Mo/Al_2O_3, nos quais o molibdênio encontrava-se na forma de hepta e octamolibdatos. O H_2O_2 foi utilizado como oxidante e a acetonitrila como solvente. As reações processaram-se a 60 °C, sob pressão atmosférica. Com este sistema, foi possível a redução do nível de enxofre de 320 kg/mg para 10 kg/mg, após 75 min. de reação. Os autores propuseram um mecanismo para a reação, que é mostrado na Figura 7. Segundo esse mecanismo, espécies de hidroperoximolibdato (2) podem ser formadas por ataque nucleofílico do H_2O_2 aos átomos de Mo (IV) (1) de espécies hepta- e octamolibdatos suportadas na superfície da alumina. Os elétrons são removidos da parte peroxil, aumentando, assim, o caráter eletrofílico dos oxigênios do peróxido. A oxidação do átomo de enxofre nos compostos sulfurados (3) deve proceder por ataque nucleofílico de hidroperoximolibdatos (2) para formar sulfóxidos (4) e regenerar espécies molibdatos (1). Subsequentemente, os sulfóxidos (4) são submetidos a uma posterior oxidação por espécies hidroperoximolibdatos (2) a formar sulfonas (5).

Figura 7 - Mecanismo proposto para a oxidação de compostos organossulfurados por peróxido de hidrogênio e catalisador de Mo/Al_2O_3.



Fonte: GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2008.

Caero et al., (2008) estudaram o processo de ODS para cargas modelo (DBT e seus derivados solubilizados em n-hexadecano) e para uma amostra de diesel real empregando uma série de catalisadores de V_2O_5 suportado em Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, Nb_2O_5, SiO_2 (SBA-15), SiO_2-Al_2O_3 e TiO_2-Al_2O_3, com teores variando de 5 a 22,5%, a 60 °C e pressão atmosférica, utilizando a acetonitrila como solvente extrator e H_2O_2 ou TBHP como agente oxidante. Testes preliminares com os suportes não impregnados indicaram que os mesmos apresentavam baixa atividade catalítica para ODS. Por outro lado, a incorporação do V_2O_5 aos suportes originou catalisadores cuja atividade foi bastante superior à dos suportes, indicando as espécies de vanádio atuam como fase ativa na oxidação de DBTs às suas correspondentes sulfonas.

Os resultados mostraram que a atividade para oxidação dos DBTs às sulfonas correspondentes foi afetada pela natureza do suporte, sendo aqueles suportados em Al_2O_3 ou Nb_2O_5 os mais ativos. Quando a reação foi estudada em

presença do indol, a maior atividade foi observada para o catalisador suportado em TiO_2.

Para todos os catalisadores estudados, a reatividade dos compostos sulfurados apresentou a seguinte ordem DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT, o que indica que o efeito estérico exercido pelos grupos alquil substituintes na molécula do DBT também influencia no caso da reação de ODS. O catalisador 12%V_2O5/TiO_2 foi também avaliado na ODS de cargas de diesel reais (350, 800 e 1005 ppmS), tendo sido observada a redução do nível de enxofre próximo a 99 %.

A remoção total de enxofre (≈ 99 %) foi conseguida utilizando o H_2O_2 como oxidante e o catalisador 12%$V2O_5/TiO_2$. Isso diminuiu de acordo com o suporte utilizado na ordem: alumina > titânia > nióbia > óxidos de Al – Ti misturados > SBA-15.

Prasad e colaboradores (2008) compararam o desempenho de catalisadores contendo 15% de MoO_3 como fase ativa suportado em materiais com diferentes propriedades acidobásicas: Al_2O_3, SiO_2-Al_2O_3 (Siral 1), SiO_2-Al_2O_3 (Siral 5), MgO-Al_2O_3 (Pural MG70), MgO-Al_2O_3 (Pural MG50) e MgO-Al_2O_3 (Pural MG30). A impregnação da fase ativa foi realizada por impregnação ao ponto úmido. Um catalisador 15% MoO_3/Siral 1 promovido com 3% de óxido de bismuto foi também preparado. A reação estudada foi a ODS do 4,6-DMDBT dissolvido numa mistura tolueno/hexano (80:20) e foi realizada a 80 °C, a pressão atmosférica, usando o terc-butil-hidroperóxido como oxidante e sem o uso de solvente. Os resultados mostraram que para os catalisadores suportados em Pural MG, quanto maior o teor de magnésio no suporte, menor a atividade do catalisador, indicando que o aumento da basicidade do suporte tem efeito deletério sobre a atividade catalítica. Por outro lado, os catalisadores suportados em Siral1 e em Siral 5 apresentaram conversão de 4,6-DMDBT igual a 95 %, valor superior ao do catalisador suportado em Al2O3 (84 %), sugerindo que a adição de sílica a alumina melhora o desempenho do suporte, porém o aumento na quantidade de sílica não apresenta vantagem adicional.

Desse modo, os resultados mostraram que a atividade dos catalisadores MoO_3 suportados depende fortemente da natureza e da composição do suporte, sendo que quanto maior a acidez do suporte maior a atividade para a oxidação dos compostos sulfurados a sulfonas. A adição de bismuto como promotor ao catalisador MoO_3/Siral1 aumentou a conversão do 4,6-DMDBT para 100 % em 2 h de reação.

O efeito da adição de solvente ao meio reacional foi investigado com o catalisador Bi-MoO_3/Siral1. Os solventes testados foram decano, tolueno e água, sendo mantidas as demais condições empregadas na reação em ausência do solvente. Os resultados mostraram que quando foi utilizado o TBHP dissolvido em tolueno ou em decano, conversão de 100 % de 4,6-DMDBT foi alcançada após 2 h de reação, enquanto que, em presença da água a conversão não passou de 40 %.

O catalisador Bi-MoO_3/Siral1também foi utilizado para a ODS de uma amostra real (LCO contendo 8000 ppmw de enxofre). O teste catalítico foi realizado a 80 °C, a pressão atmosférica, usando o terc-butilhidroperóxido como oxidante e sem o uso de solvente. Os resultados mostraram que a conversão em sulfonas alcançou 97,6 % após 180 min de reação e que não foi influenciada pela razão TBHP/S (2,5 – 5,0).

Gomez-Bernal et al., (2009) estudaram diferentes métodos de preparação (espalhamento térmico, impregnação úmida e sol gel) para catalisadores de V_2O_5/Al_2O_3, contendo entre 5 e 26 % de V_2O_5, os quais foram testados na reação de ODS do DBT, a 60 °C, sob pressão atmosférica e em presença de H_2O_2 e acetonitrila. Os resultados mostraram que, para baixos teores de vanádio (5 e 10 %), os catalisadores preparados por espalhamento térmico apresentaram maior atividade que os preparados por impregnação ao ponto úmido. Entretanto, para maiores teores de V_2O_5, 15 e 25 %, melhores resultados foram obtidos para os catalisadores preparados por impregnação. Os catalisadores preparados pelo método sol gel apresentaram baixa atividade catalítica, o que foi atribuído à forte interação das espécies de vanádio com a alumina, o que causaria o decréscimo na atividade com o aumento do teor de vanádio. Observou-se também que catalisadores produzidos por impregnação contendo 15 e 20 % de V_2O_5 possuem quantidade de sítios ácidos de Lewis maior que os demais métodos e, provavelmente, isso esteja relacionado a sua atividade catalítica maior.

Conforme observado neste capítulo, o diesel é um combustível amplamente utilizado em diversos tipos de veículos, inclusive em embarcações, locomotivas e maquinas de grande porte. Para a redução da poluição atmosféricas tecnologias devem ser desenvolvidas com o intuito de eliminar substâncias poluentes, como materiais particulados, óxidos de nitrogênio e enxofre.

A hidrodessulfurização é o método tradicional para remoção de enxofre de combustíveis líquidos. Entretanto métodos alternativos vêm sendo estudados. A

dessulfurização oxidativa, tema deste trabalho, apresenta como principais vantagens as condições de operação mais brandas e o fato de não envolver a participação do hidrogênio, tornando o processo promissor economicamente. Além disso, os compostos estericamente impedidos são mais reativos na dessulfurização oxidativa do que na hidrodessulfurização.

Diante das investigações realizadas na literatura referente às características do diesel, peculiaridades do processo de dessulfurização oxidativa dos oxidantes, solventes e catalisadores, o presente trabalho teve por objetivo investigar catalisadores de vanádio suportado na dessulfurização oxidativa do DBT na presença do peróxido de hidrogênio e acetonitrila.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e solventes

Os reagentes químicos e suportes utilizados no desenvolvimento da dissertação foram:

- Acetonitrila (C_2H_3N), fornecido pela MTedia com pureza de 99 %.
- Ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), fornecido pela Sigma-Aldrich com pureza de99%.
- Alumina (γ-Al_2O_3) Pural SB fornecida pela SASOL (Hamburgo, Alemanha).
- Sílica (SiO_2) fornecida pela empresa Petrobrás
- Sílica-alumina (SiO_2-Al_2O_3), Siral 40, fornecida pela SASOL (Hamburgo, Alemanha), com razão mássica Al_2O_3/SiO_2de 60:40.
- Dibenzotiofeno (DBT), $C_{12}H_8S$; fornecido pela Sigma-Aldrich com pureza de 98 %.
- Dibenzotiofenosulfona (DBTS), $C_{12}H_8SO_2$, fornecido pela Sigma-Aldrich com pureza de 97 %.
- Metavanadato de Amônio, NH_4VO_3, pela Sigma-Aldrich com pureza de 99,99 %.
- n-Hexadecano, $C_{16}H_{34}$, fornecido Sigma-Aldrich com pureza de 98%.
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2, fornecido pela Sigma-Aldrich sob a forma de solução aquosa 30%.

2.2. Preparo dos Catalisadores

Inicialmente, o suporte, γ-Al_2O_3foicalcinado a 550 °C por 16 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}, sob atmosfera de ar sintético.

Os catalisadores contendo 5, 10 e 15 % de V_2O_5 em massa foram preparados por impregnação ao ponto úmido no suporte γ-Al_2O_3 previamente calcinado, empregando-se solução de metavanadato de amônio. A quantidade do sal equivalente à quantidade de V_2O_5 a ser incorporada foi dissolvida numa solução 0,1 mol.L^{-1} de ácido oxálico e impregnada ao suporte pelo método de impregnação ao ponto úmido. O material obtido foi seco em estufa a 120 ºC por 12 h e, em seguida, calcinado a 500 ºC por 6 h sob atmosfera de ar sintético, de acordo com a metodologia proposta por Reddy e Varma (2004).

Uma vez selecionado o teor de V_2O_5 mais promissor, foram preparados catalisadores com esse teor de V_2O_5suportados em SiO_2-Al_2O_3 e em SiO_2, utilizando-se o mesmo procedimento descrito acima.

2.3. **Caracterização dos suportes e catalisadores**

Os catalisadores e os suportes foram caracterizados pelas seguintes técnicas: fisissorção de N_2, difratometria de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR-H_2), dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3) e espectroscopia Raman.

2.3.1. Análise textural

A textura do catalisador sólido é essencial para a sua atividade e seletividade. A área específica e o volume de poros fornecem informações sobre o quanto os sítios ativos estão acessíveis aos reagentes. O formato do poro e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica.

A adsorção de N_2 a -196 ºC é frequentemente utilizada para caracterizar materiais porosos, com diâmetros entre 2 – 50 nm, classificados como mesoporosos, e com diâmetros inferiores a 2nm, classificados como microporosos (RODELLA, 2001). Essa técnica permite a obtenção de isotermas de adsorção e dessorção, das quais se extrai informações como a área específica, volume de poros, e distribuição

do tamanho de poros, por meio do tratamento dos dados por modelos matemáticos adequados.

As características texturais dos suportes e catalisadores estudados, tais como área específica BET, volume e distribuição de mesoporos (método BJH), foram determinadas em equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics. A metodologia consistiu, inicialmente, no pré-tratamento térmico das amostras a 300 ºC, sob vácuo de $5x10^{-3}$ torr, por um período de 12 h, seguida das medidas de fisissorção de N_2 à temperatura de -196 ºC.

2.3.2. Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é utilizada frequentemente para a determinação da estrutura e para a identificação de fases cristalinas presentes em amostra de materiais. Além disso, podem ser obtidas informações sobre as quantidades relativas de fases presentes, sobre o tamanho dos cristalitos e sobre a cristalinidade de um material. Pode ser aplicada, ainda, para medir a microdeformação e a tensão em peças de aço, para caracterizar substratos e depósitos metálicos em microeletrônica e para estudar a variação de propriedade dos materiais com a temperatura, pressão e o tipo atmosfera (inerte ou reativa) (SCHMAL, 2011).

De acordo com a Lei de Bragg, os valores de posições dos picos dependem da geometria da rede cristalina e as intensidades dependem das espécies e do arranjo dos átomos dentro da célula. Com isso, essas características podem ser utilizadas como uma espécie de impressão digital de cada estrutura cristalina. A identificação de fases é feita por comparação com difratogramas de fases puras obtidos experimentalmente e/ou calculados. (SCHMAL, 2011).

$$n\lambda = 2\, d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \qquad \text{(Lei de Bragg)}$$

onde: λ = comprimento de onda

d_{hkl} = distância interplanar referente aos planos h, k e l

θ = ângulo de incidência entre planos reticulados

n = ordem de reflexão [n= 1, 2, 3,...].

No presente trabalho a técnica de DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos suportes e catalisadores. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação de CuKα (30 kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo entre 5º < 2θ <80º, com passos de 0,5°.

2.3.3. Redução à temperatura programada (TPR-H_2)

Este método consiste na passagem de um gás redutor (normalmente H_2 diluído com inerte) pelo catalisador com um aumento programado de temperatura. A taxa de redução é medida continuamente pela composição do gás na saída do reator. Dependendo da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador, um ou mais picos, representados pelo consumo de hidrogênio a cada temperatura, podem ser obtidos. Os resultados podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos. A interpretação dos perfis de redução limita-se à temperatura dos picos de redução, numero de picos e consumo do gás redutor (SCHMAL, 2011).

A técnica de redução à temperatura programada permite investigar, através do perfil de redução, a quantidade de hidrogênio consumido para reduzir os catalisadores, assim como, identificar as espécies precursoras da fase ativa e observar a redutibilidade de alguns suportes.

A análise foi realizada em equipamento Autochem 2920 da Micromeritics equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um reator de quartzo aquecido por um forno cerâmico. A amostra foi submetida à secagem, que consistia em passar uma corrente gasosa de Ar a 300 ºC, por 3 h, com taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente para posterior redução até a temperatura de 1000 ºC, sob corrente da mistura 1,6%H_2/Ar (v/v) com taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}.

2.3.4. Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3)

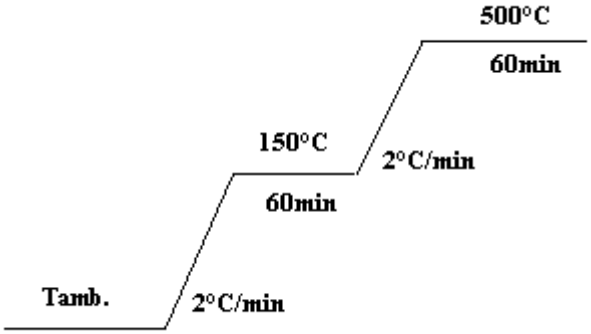
Esta é uma técnica de caracterização superficial de catalisadores e serve para determinar qualitativa e quantitativamente as moléculas adsorvidas irreversivelmente sobre um catalisador, uma superfície sólida porosa ou não ou mesmo sobre cristais e modelos cristalinos. Permite verificar a influência de parâmetros sobre a molécula adsorvida e sobre a cinética do processo. A variação de temperatura é linear no decorrer do tempo. Identificam-se ou medem-se as moléculas dessorvidas com o aumento da temperatura. Obtém-se um perfil que representa a taxa de dessorção das moléculas em função da temperatura. Com este perfil, pode-se identificar e quantificar os sítios superficiais, admitindo que uma molécula se adsorva sobre um átomo ou sitio da superfície, e que seja proporcional à força de adsorção que varia em função da temperatura. A escolha da molécula depende do tipo de superfície e da força ou interação da molécula com a superfície. A análise por TPD de amônia tem por finalidade avaliar a interação e a força de adsorção entre a molécula e a superfície do catalisador (SCHMAL, 2011).

A escolha da amônia para avaliação da acidez dos sítios presentes nas amostras se deve ao fato desta ser uma molécula pequena, apresentar forte basicidade, reagir tanto com sítios ácidos de Brönsted quanto de Lewis e de se dessorver sem sofrer decomposição até a temperatura de 650 °C.

Neste método uma molécula sonda básica (NH_3) é quimissorvida sobre a amostra e, então, a dessorção é realizada, aumentando-se a temperatura controladamente. Durante este aquecimento, as moléculas vão dessorver progressivamente. A análise do gás que evolui da amostra fornece a quantidade dessorvida e, consequentemente, o número de sítios ácidos. O número total de sítios ácidos está relacionado à quantidade de NH_3 quimissorvida, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies.

As análises foram feitas em uma unidade TPD/TPR com detector de condutividade térmica, usando cerca de 200mg de amostra que foram colocadas em um reator de vidro em forma de “U”. Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas para a retirada de impurezas, por meio de aquecimento, sob corrente de hélio a uma vazão de 30 $mL.min^{-1}$, de acordo com a Figura 8.

Figura 8– Rampa de aquecimento para tratamento térmico no TPD-NH_3



Fonte: O autor, 2014.

Terminado o pré-tratamento, a amostra foi resfriada a 150°C para dar inicio à etapa de adsorção, na qual uma corrente de 30 $mL.min^{-1}$ de uma mistura gasosa contendo 2,91% v/v de NH_3 em He atravessava o reator. Após a adsorção, seguia-se a dessorção de NH_3 fisissorvido, nesta temperatura, pela passagem de uma corrente de He na mesma vazão da mistura gasosa NH_3/He. Este procedimento de adsorção e dessorção foi repetido de forma que a amônia fisissorvida fosse quantificada e só então era feita a dessorção de NH_3quimissorvida por meio da passagem de corrente de He (30 $mL.min^{-1}$) através do leito com o catalisador, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10°$C.min^{-1}$ até a temperatura final de 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 1h. A densidade total de sítios ácidos da amostra foi determinada pela diferença entre a quantidade total de amônia adsorvida e a quantidade fisicamente adsorvida a 150 °C.

2.3.5. Espectroscopia Raman

A identificação de grupos químicos na superfície do catalisador é uma das mais importantes aplicações da espectroscopia Raman na caracterização de catalisadores, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial desses grupos influenciam na atividade e seletividade dos catalisadores. No caso de catalisadores de vanádio, a análise das espécies superficiais é essencial para a determinação da dispersão do vanádio e da verificação dos sítios superficiais (GUIDO, 1998).

A espectroscopia Raman é mais adequada do que a espectroscopia no infravermelho para detectar as vibrações moleculares das espécies de óxidos metálicos na superfície dos suportes óxidos na região de números de onda baixos (vibração de ligações de M-O-M e M-O). Por outro lado, tanto a espectroscopia Raman quanto a espectroscopia no infravermelho podem fornecer informações complementares de vibração moleculares sobre as espécies de óxidos metálicos na superfície dos suportes na região de comprimentos de onda mais elevados (vibração de ligações M=O) (WACHS, 1996).

Os espectros Raman dos catalisadores foram coletados a temperatura ambiente em um espectrômetro Raman Horiba modelo LabRAM HR com resolução de 6 cm^{-1}, tempo de integração de 8 s e comprimento de onda do laser de 514 nm, na região de 200 a 1200 cm^{-1}.

2.4. **Testes Catalíticos**

2.4.1. Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados os ensaios para avaliar a extração dos compostos sulfurados pelo solvente acetonitrila e os testes em branco para avaliar a extensão da reação na ausência do solvente e na ausência do catalisador.

2.4.1.1. Testes de extração

Para avaliar o efeito da extração do composto sulfurado pelo solvente polar aprótico (acetonitrila) foram feitos testes utilizando 50 mL de carga diesel modelo (DBT dissolvido em n-hexadecano em concentração de 500 ppm de enxofre). Avaliou-se o tempo de extração (15,30 e 60 min), a temperatura (30, 50 e 70 °C) e a quantidade de solvente extrator adicionado (10,30 e 50 mL).

2.4.1.2. Testes em branco

Os testes em branco foram realizados a 70 °C, nas condições a seguir:

- Carga diesel modelo + acetonitrila + peróxido de hidrogênio;
- Carga diesel modelo + acetonitrila + peróxido de hidrogênio + suporte catalítico (Al_2O_3);
- Carga diesel modelo + peróxido de hidrogênio + catalisador (15%V_2O_5/Al_2O_3).

2.4.2. Testes catalíticos de oxidessulfurização

A dessulfurização oxidativa foi estudada a 70 ºC, sob pressão atmosférica, em um reator batelada de vidro, sob agitação magnética, acoplado a um condensador resfriado por banho termostatizado. O controle da temperatura da reação foi feito pela imersão do reator em banho de óleo de silicone aquecido por uma chapa de aquecimento e agitação, conforme a Figura 9.

Figura 9 – Sistema de reação

Fonte: O autor, 2014.

Na realização dos testes catalíticos, uma mistura do catalisador sólido (50 – 150 mg) com 50 mL de diesel sintético (contendo 500 ppm de enxofre na forma DBT dissolvido em n-hexadecano) foi colocada sob agitação magnética. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se 50 mL de acetonitrila, e, em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio (0,25, 1 e 4 mL) (razão molar H_2O_2/S = 4,2; 16,6 e 66,2).

A reação prosseguiu por duas horas e, em tempos determinados (15, 30, 60 e 120 min), foram coletadas amostras que, após a separação das fases (n-hexadecano e acetonitrila), foram analisadas em cromatógrafo Agilent 7890 GC System com detector de ionização de chama (FID) e coluna HP-5 (63 m x 320 µm x 0,25 µm). As temperaturas do injetor e do detector forma iguais a 300 ºC e as condições de aquecimento da coluna são as que se seguem: 100 ºC – 200 ºC (10º C.min^{-1}); 200 ºC – 250 ºC (5ºC.min^{-1}); 250 ºC – 5 min.

2.5. **Quantificação dos produtos de reação**

A quantificação dos teores de DBT presentes na fase n-hexadecano e na fase acetonitrila e dos teores de DBTS na fase acetonitrila foi determinada utilizando-se o método da padronização externa. Para isso foram preparadas soluções padrão de DBT e DBTS nas concentrações de 50 ppm, 100 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm e 1000 ppm de enxofre para a obtenção das curvas de calibração, que são apresentadas nas Figuras10, 11 e 12. As quantidades de DBT ou DBTS presentes, expressas em termos de teor de enxofre, foram então calculadas a partir das curvas de calibração.

Figura 10 – Curva de calibração de DBT em n-hexadecano

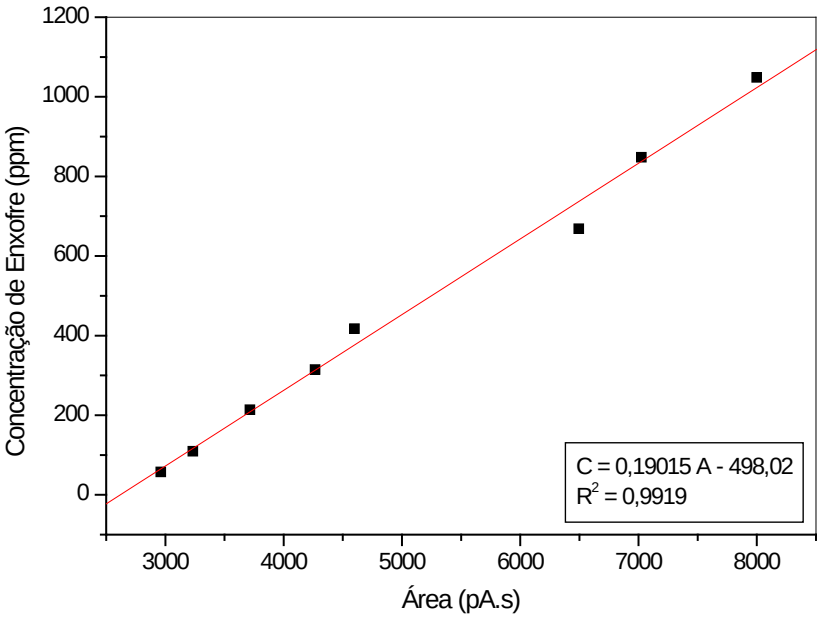


Figura 11 - Curva de calibração do DBT em acetonitrila

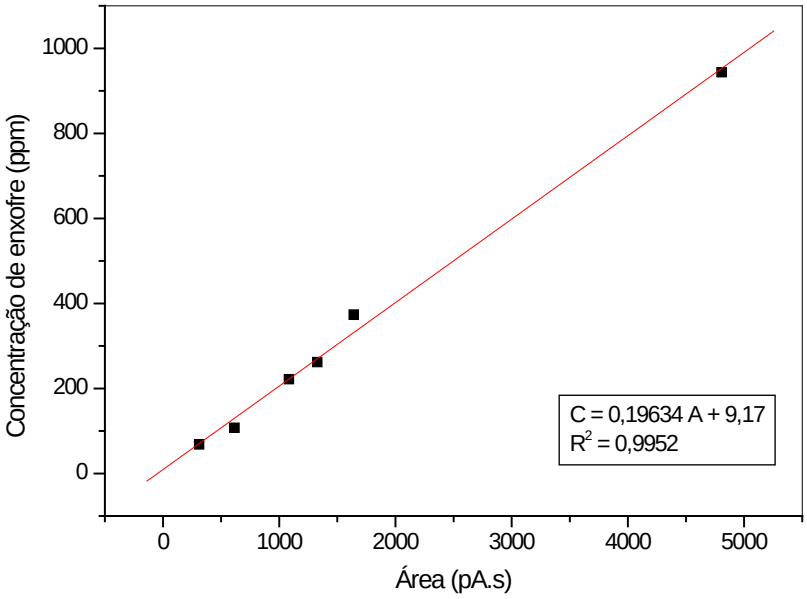
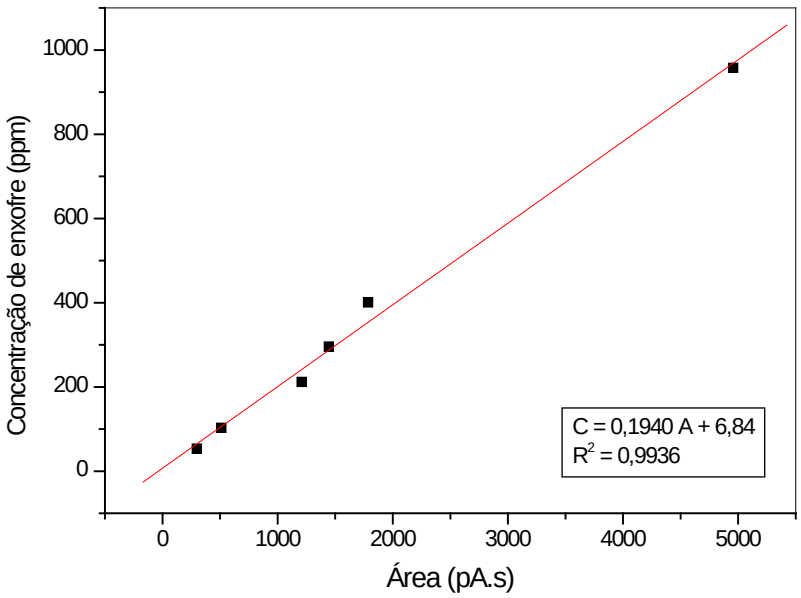


Figura 12– Curva de Calibração do DBTS em acetonitrila.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

3.1.1. Análise Textural

Os resultados da análise textural dos suportes e catalisadores estudados no presente trabalho são apresentados nas Figuras 13 e 14 e na Tabela 2. A análise das isotermas de adsorção física do suporte Al_2O_3 e dos catalisadores 5, 10 e 15% V_2O_5/Al_2O_3, mostradas na Figura 14, e dos suportes SiO_2 e Siral40 e catalisadores 15% V_2O_5/SiO_2 e 15% V_2O_5/Siral40, mostradas na Figura 15, indica que as mesmas podem ser classificadas como do Tipo IV, características de materiais mesoporosos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Para a Al_2O_3 e catalisadores 5, 10 e 15% V_2O_5/Al_2O_3, verifica-se a presença de um ciclo histerese do tipo H1, normalmente associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho uniformemente ordenado (Figueiredo e Ribeiro, 2007). No entanto, no caso dos catalisadores 15% V_2O_5/SiO_2 e 15% V_2O_5/Siral40 e respectivos suportes não foi possível classificar o ciclo de histerese presente de acordo os critérios propostos pela IUPAC.

As principais características texturais das amostras estão apresentadas na Tabela 2. Como sugerido pela análise das isotermas (Figuras 13 e 14), observa-se que a impregnação de até 15% de V_2O_5 na Al_2O_3, não causou efeito considerável sobre a área específica em relação ao suporte, mas ocasionou uma gradativa redução no volume de poros. Por outro lado, a adição de V_2O_5 à sílica e à sílica-alumina (Siral 40) acarretou na diminuição na área específica e no volume de poros, enquanto que o diâmetro médio de poros não se alterou (SiO_2) ou sofreu um pequeno aumento (Siral 40).

Figura 13 - Isotermas de fisissorção de N_2 a -196 ºC de Al_2O_3e seus respectivos catalisadores.

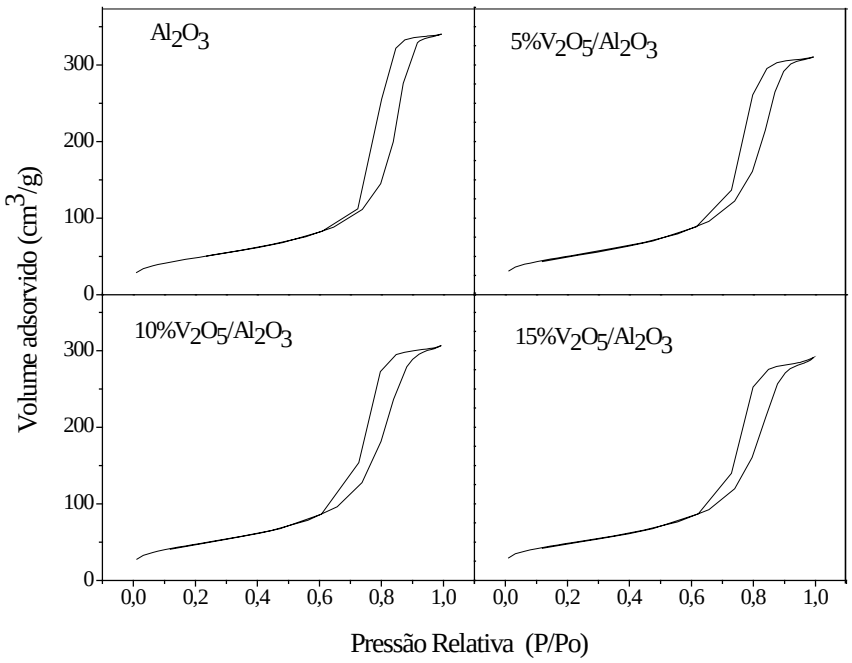


Figura 14 - Isotermas de fisissorção de N_2 a -196 ºC deSiO_2; Siral40 e seus respectivos catalisadores.

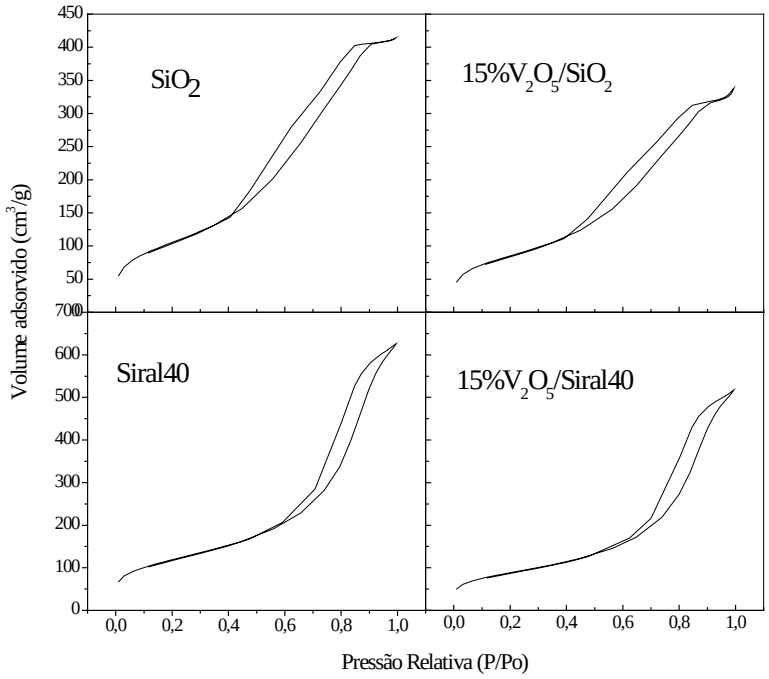


Tabela 2 - Características texturais dos suportes e dos catalisadores.

Amostras	*Área BET* *(m^2/g)*	*Vol. poros* *(cm^3/g)**	*Diâmetro médio de poros (Å)**
Al_2O_3	173	0,524	118
5%V_2O_5/Al_2O_3	179	0,476	106
10%V_2O_5/Al_2O_3	171	0,474	109
15%V_2O_5/Al_2O_3	173	0,443	102
SiO_2	385	0,652	66
15%V_2O_5/SiO_2	310	0,524	66
Siral40	431	0,938	88
15%V_2O_5/Siral40	321	0,780	97

* Método BJH – adsorção – 17 a 3000Å.

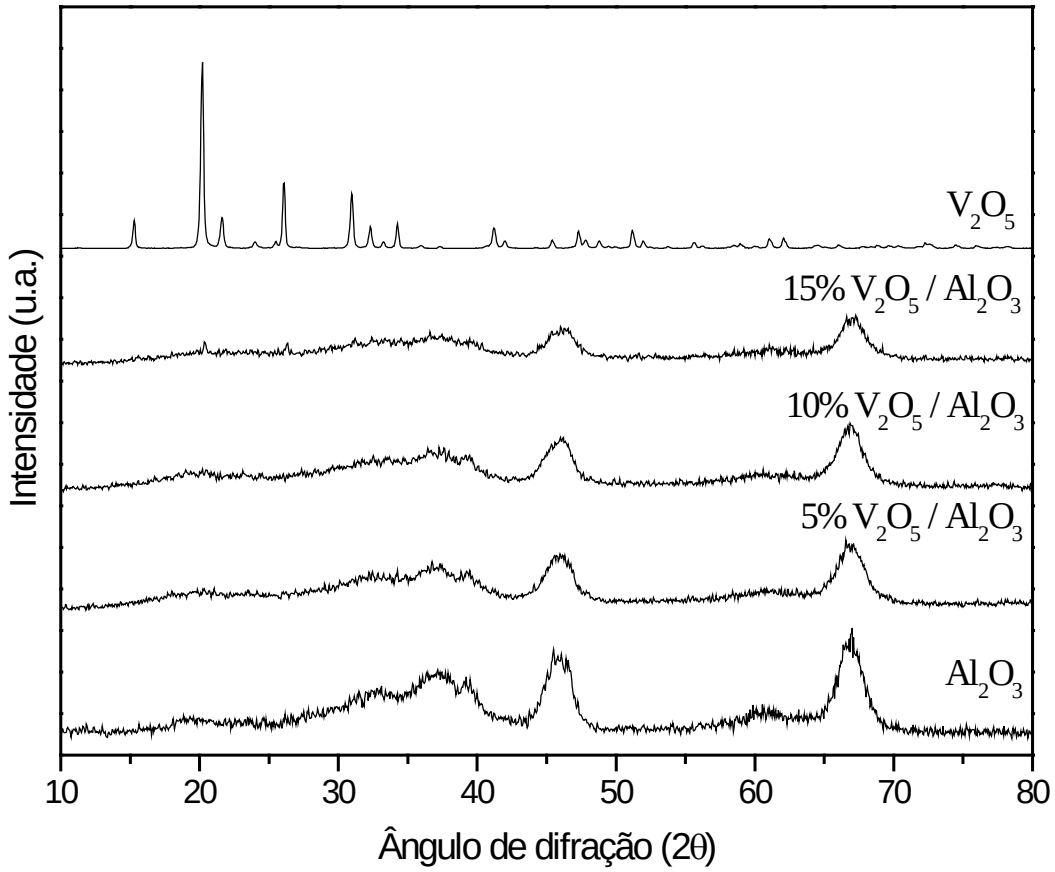
3.1.2. Difratometria de raios X (DRX)

Na Figura 15, são apresentados os resultados de difratometria de raios X para os catalisadores suportados em alumina. Para efeito de comparação, são também apresentados na figura os difratogramas do suporte γ-Al_2O_3 e do V_2O_5 mássico comercial. Nota-se que os catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 apresentaram difratogramas similares aos do suporte, que possui picos principais em 2θ = 36,4º; 46º e 67º, na escala do ângulo de Bragg, característicos da fase γ-Al_2O_3 com baixa cristalinidade (JCPDS-10-0425). Não foram identificados picos característicos do óxido de vanádio, sugerindo que a fase ativa se encontra bem dispersa sobre a superfície do suporte, na forma de pequenos cristais cuja dimensão é inferior ao limite de detecção do equipamento. O mesmo foi constatado por Gomez-Bernal et al. (2009), que não observaram os picos de difração relativos à fase V_2O_5 no caso de catalisadores de vanádio suportados em alumina, com teores entre 5 e 15% de V_2O_5 preparados por impregnação úmida.

Estes resultados confirmam a proposta de Reddy e Varma (2004), assim como de Khodakov et al. (1999), de que, para teores iguais ou inferiores a 15% em massa, o óxido de vanádio é estabilizado por interação com a superfície da alumina, encontrando-se presente sob a forma de partículas muito pequenas e dispersas não

detectáveis por DRX. Porém, diferentemente do observado por esses autores, no presente trabalho não foram observadas alterações significativas nas isotermas de adsorção e na área específica com a incorporação de diferentes teores de vanádio (V_2O_5) ao suporte.

Figura 15 - Difratogramas de Raios X de V_2O_5, Al_2O_3 e catalisadores de vanádio suportados em alumina. O difratograma do V_2O_5 foi dividido por 10.



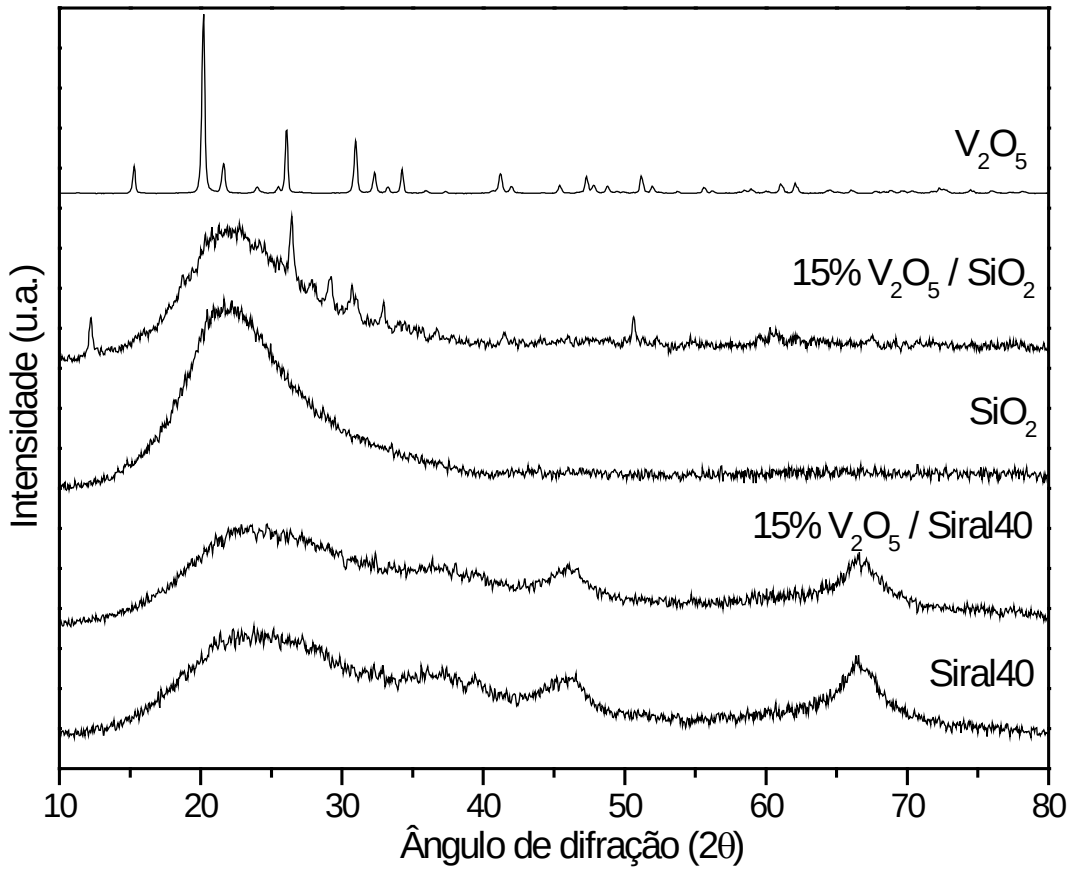
Os difratogramas de raios X dos suportes SiO_2, Siral40 e do V_2O_5 mássico são apresentados na Figura 16, juntamente com aqueles correspondentes aos catalisadores 15%V_2O_5/SiO_2 e 15%V_2O_5/Siral40. O difratograma da SiO_2 mostra a presença de um pico largo com máximo em $2\theta = 22°$, característico da sílica amorfa. Já para o catalisador 15%V_2O_5/SiO_2, ao lado do padrão de difração do suporte, observa-se a presença de picos pouco intensos correspondente à fase V_2O_5, sugerindo que, no caso desse catalisador, a fase ativa encontra-se sob a forma de cristais maiores do que os observados nos outros catalisadores estudados. Segundo Wachs e Weckhuysen (1997), as forças de interação fracas entre as espécies de

vanádio e a superfície da sílica seriam responsáveis pela transformação dessas espécies superficiais em V_2O_5 com maiores tamanhos de cristalito.

Já para o suporte Siral 40, observa-se a presença do pico largo, centrado em 2θ aproximadamente 22º, característico da fase sílica amorfa, e dois picos da baixa intensidade em 2θ iguais a 46 º e a 67º, associados à fase alumina de baixa cristalinidade (JCPDS-10-0425).

A presença do V_2O_5 sob a forma de pequenas partículas altamente dispersas e não detectáveis por DRX foi também inferida para o catalisador 15 % V_2O_5/Siral 40, Figura 16, cujo difratograma mostra apenas os picos associados ao suporte. De acordo com Wachs e Weckhuysen (1997) as espécies de vanádio interagiriam principalmente com a alumina presente no suporte. Embora altamente dispersas, as partículas de V_2O_5 impregnadas reduziram a área específica e o volume de poros do suporte.

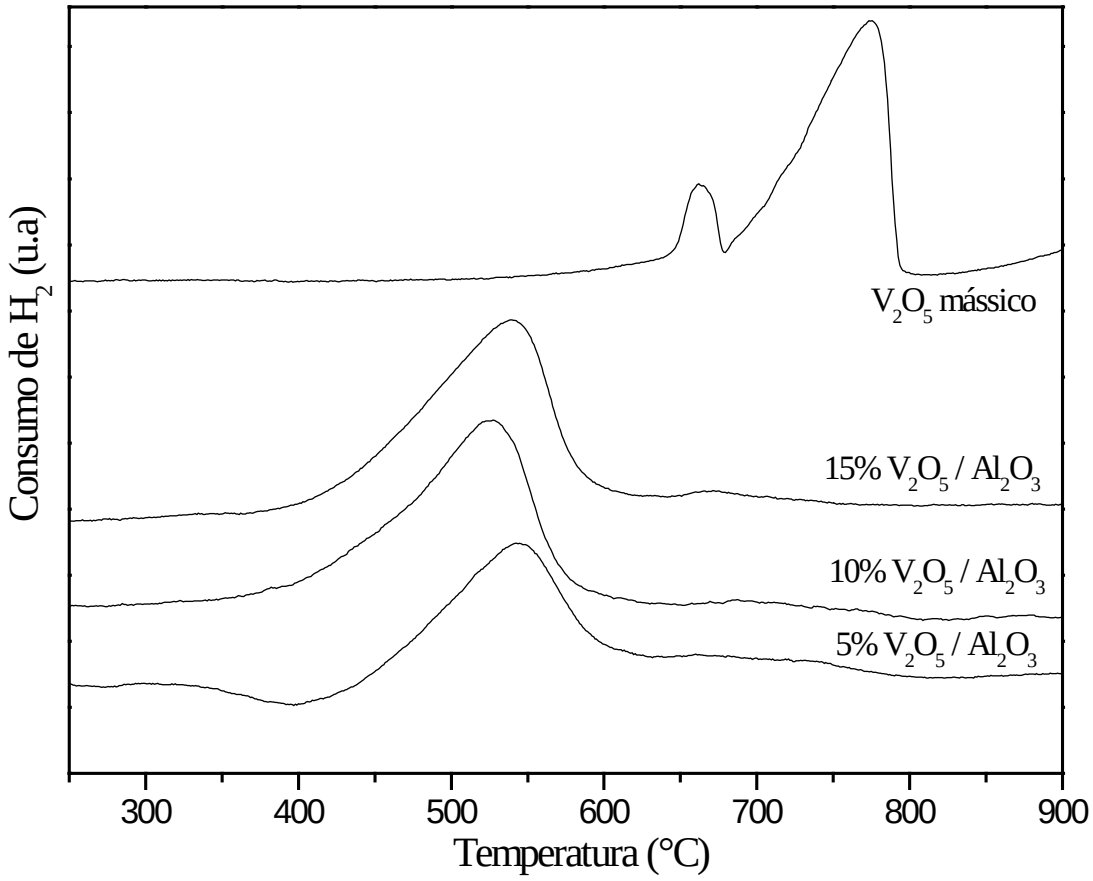
Figura 16 - Difratogramas de Raios X de V_2O_5, Siral40, SiO_2 e seus respectivos catalisadores. O difratograma do V_2O_5 foi dividido por 10.



3.1.3. Redução à temperatura programada (TPR-H_2)

A técnica de redução à temperatura programada foi utilizada para investigar os estados de oxidação das espécies de vanádio depositadas nos suportes, com o objetivo de relacioná-los com a atividade dos catalisadores. Os perfis de TPR do óxido de vanádio (V_2O_5) mássico e dos catalisadores suportados em alumina são mostrados na Figura 17. Para os três catalisadores suportados em alumina, observa-se a presença de um único pico de redução na faixa de temperatura compreendida entre 400 e 650ºC, com máximo em torno de 540 ºC. O consumo de H_2, calculado a partir da integração das áreas sob os picos, aumentou com o aumento do teor de V_2O_5 impregnado, como mostrado na Tabela 3. Para o óxido de vanádio mássico foi observada a presença de dois picos de redução, com máximos em 661 ºC e 775 ºC, enquanto que para o suporte, γ-Al_2O_3, não foi observado consumo de hidrogênio nas condições estudadas.

Figura 17 - Perfis de TPR-H_2 para o V_2O_5 mássico e para os catalisadores de V_2O_5 suportados em alumina.



Reddy e Varma (2004) também relataram a presença de um único pico de redução com máximos na faixa entre 480-500 ºC no caso de catalisadores com teores de V_2O_5 similares aos estudados no presente trabalho. Segundo esses autores, o consumo de H_2 nesta faixa de temperatura estaria associado à redução parcial das espécies V^{+5}superficiais presentes no V_2O_5 monomérico disperso sobre a alumina, com formação de um óxido no qual o vanádio teria estado de oxidação intermediário entre +4 e +5. Ainda de acordo com estes autores, a redução do V^{+5} para V^{+4} e V^{+3} só seria observada em perfis de TPR para teores de V_2O_5 superiores a 15%. No caso do V_2O_5 mássico os autores observaram cinco picos de redução com máximos em redução 631, 643, 663, 755 e 784 °C, correspondentes à redução em etapas das espécies V^{+5} até V^{+3}.

Gomez-Bernal *et al.* (2009) expuseram em seu trabalho que o V_2O_5 mássico exibiu somente um pico de redução bem definido de 450 a 850°C, com temperatura máxima de redução em 645°C, associando este pico a redução da espécie V^{+5} a V^{+3}. Os catalisadores de óxido de vanádio suportados em alumina apresentaram perfis

de redução semelhantes, porém deslocados para temperaturas menores. De acordo com os autores, a diminuição da temperatura de redução do V_2O_5 suportado em relação ao óxido mássico estaria associada à presença de espécies de vanádio que são mais facilmente redutíveis por estarem altamente dispersas na superfície da alumina. Além disso, no óxido mássico, formado por partículas maiores, poderiam ocorrer restrições à difusão do H_2 para o seio das partículas dificultando a redução.

De um modo geral, a comparação dos perfis de redução com dados da literatura deva ser feita com cautela, mesmo para catalisadores com teores similares de vanádio e preparados por procedimentos semelhantes. Isso porque os perfis de redução são afetados pelas condições de redução (pressão parcial de H_2 e taxa de aquecimento, por exemplo), o que se reflete inclusive nos perfis de redução do V_2O_5 mássico. Por exemplo, Reddy e Varma (2009) observaram cinco picos de redução para o V_2O_5 mássico, Koranne et al. (1994) três picos (661, 698 e 860 °C), Gomez-Bernal *et al* (2009) e Roozeboom et al. (1980) um único pico, enquanto dois picos foram observados no presente trabalho.

Na Figura 18, pode-se observar os perfis de TPR-H_2 dos catalisadores de vanádio suportados em sílica e em sílica alumina (Siral40), juntamente com o perfil referente ao óxido mássico. Também para esses suportes não foi observado consumo de H_2.

Figura 18 - Perfis de TPR-H_2 para o V_2O_5 mássico e para os catalisadores 15 % V_2O_5 suportados em sílica e Siral40.

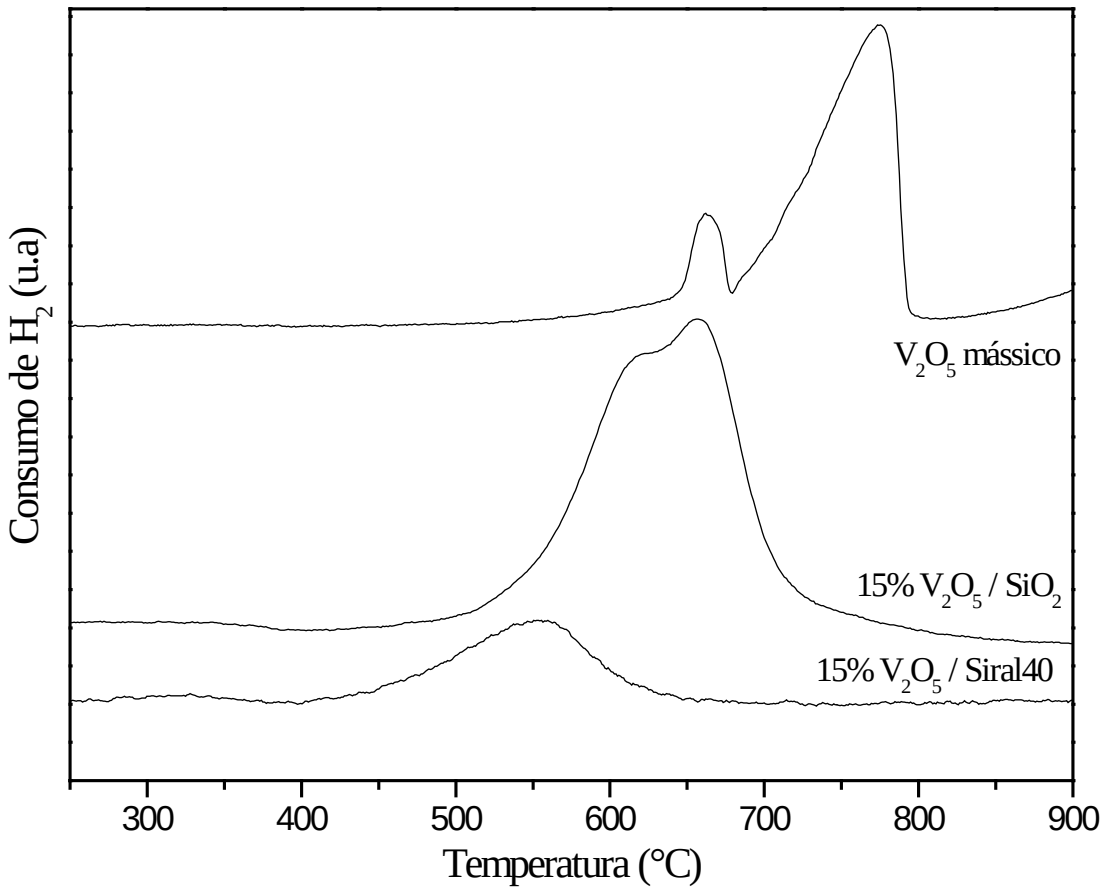


Tabela 3 - Resultados de TPR-H_2 para os catalisadores e para o V_2O_5 mássico.

Amostras	Temperatura máxima de Redução (°C)	Consumo de H_2 ($\mu mol/g_{cat}$)
V_2O_5 mássico	661 / 775	3811,2
5%V_2O_5/Al_2O_3	541	121,7
10%V_2O_5/Al_2O_3	527	371,3
15%V_2O_5/Al_2O_3	539	604,1
15% V_2O_5/SiO_2	618 / 655	1142,9
15% V_2O_5/Siral40	551	274,6

No caso do catalisador suportado em SiO_2, observa-se a presença de dois picos de redução parcialmente resolvidos, com máximos em 618 e 655 ºC, sugerindo a redução em etapa das espécies de V_2O_5 dispersas no suporte. Considerando-se que,de acordo com a literatura, as interações entre as espécies de vanadio e a sílica são mais fracas que as observadas para outros suportes, o deslocamento do perfil de TPR do catalisador 15 % V_2O_5/SiO_2 para temperaturas maiores, quando ao comparado aos catalisadores 15 % V_2O_5/Al_2O_3 e 15 % V_2O_5/Siral 40, poderia estar associado ao maior tamanho de cristais de V_2O_5 nesse catalisador, dificultando a difusão do H_2.De acordo com Koranne *et al*. (1994), estudos realizados com catalisadores de vanádio suportados em sílica com teor de 8,2% em massa de V_2O_5 mostraram três picos de redução em 460, 550, 590 °C, os quais estariam relacionados com a seguinte sequência de redução: $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_3$.

Arena e colaboradores (1997) obtiveram resultados análogos ao presente trabalho para o TPR de H_2do catalisador de vanádio suportado em sílica. O catalisador com teor de 15 % em massa de V_2O_5 apresentou dois picos de redução com máximos em 638 e 730 °C e consumo de H_2 igual a 1132 $\mu mol.g_{cat}^{-1}$. De acordo com este mesmo trabalho, para teores de V_2O_5 maiores que 15% em massa, o perfil de TPR torna-se mais semelhante ao do V_2O_5 mássico, devido à menor dispersão, o que fornece evidências inequívocas de nucleação de VO_4^{3-} em estruturas poliméricas como polivanadatos e clusters de V_2O_5, o que é compatível com os resultados de difratometria de raios X observados no presente trabalho para o catalisador suportado em SiO_2.

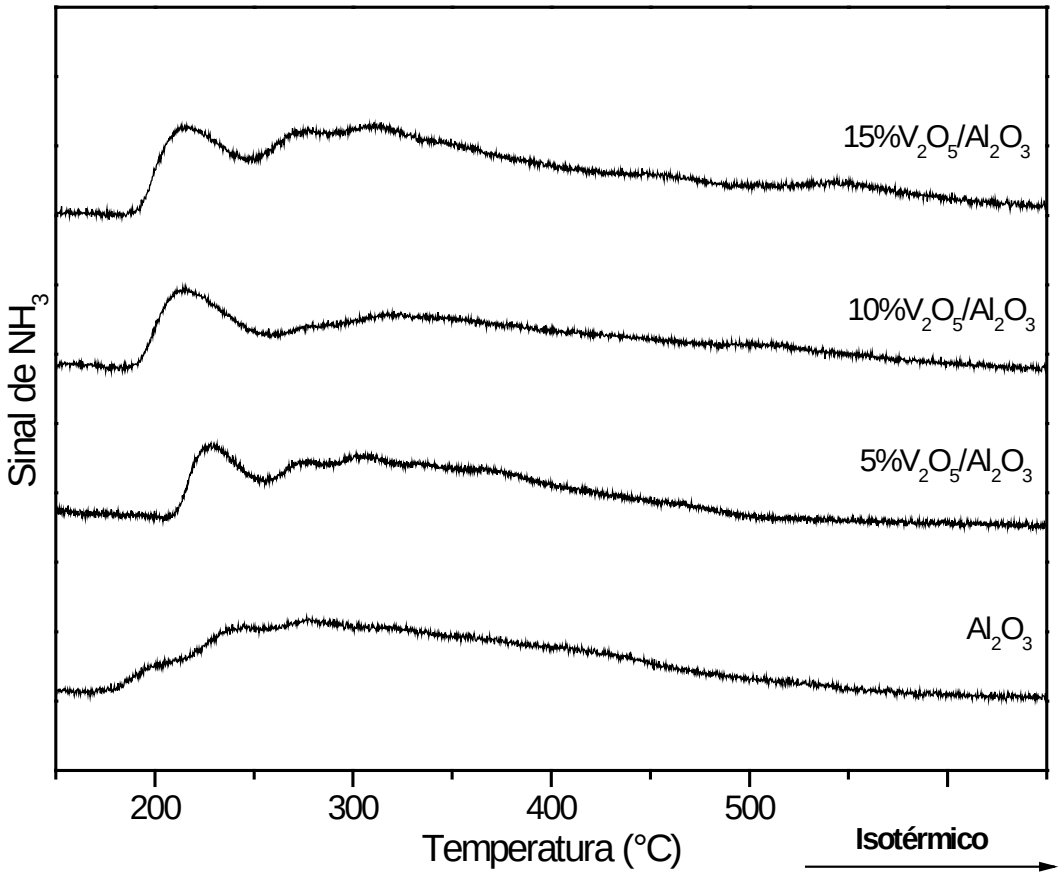
A Figura 18 mostra, para o catalisador suportado em Siral 40, um perfil similar ao observado para os catalisadores suportados em γ-Al_2O_3, com máximo em 551 ºC, o que estaria consistente com a presença do V_2O_5 sob a forma de pequenas partículas altamente dispersas.

3.1.4. Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3)

A Figura 19 mostra os perfis de dessorção da amônia para os catalisadores suportados em γ-Al_2O_3 bem como para o suporte. O perfil de dessorção de NH_3 para

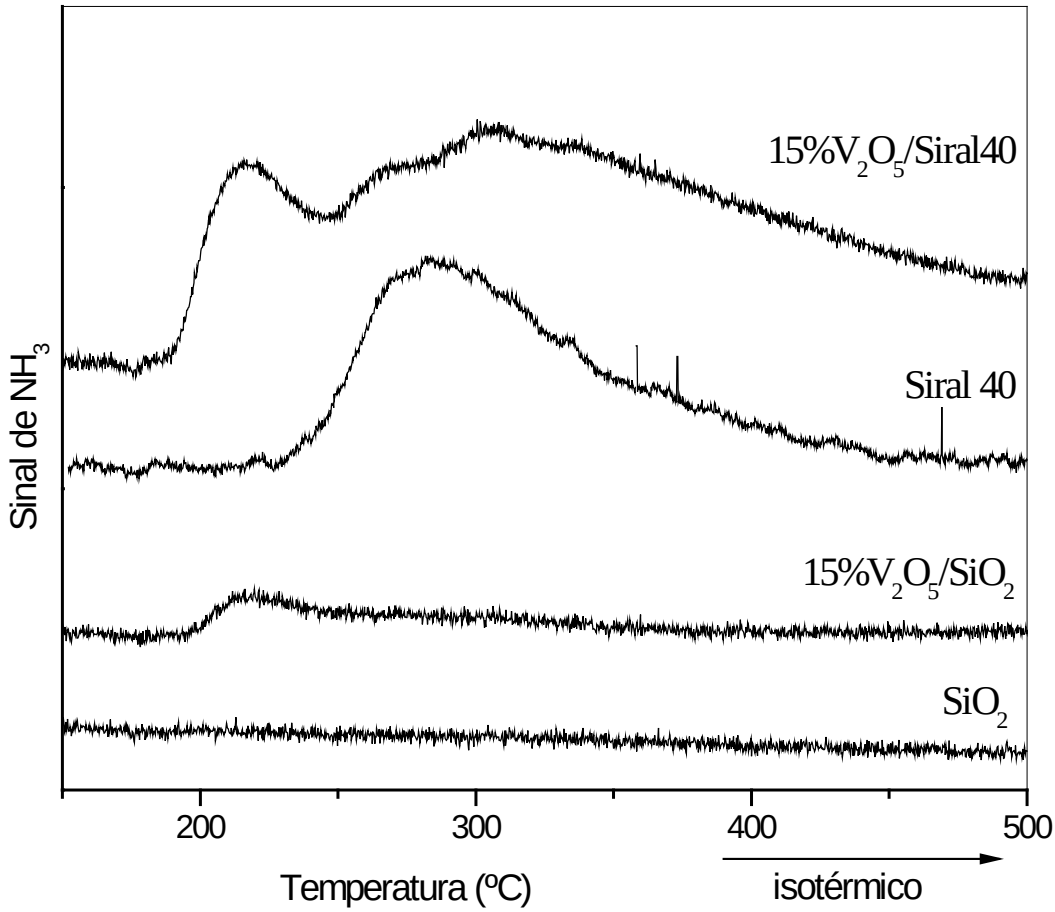
o suporte γ-Al_2O_3 caracteriza-se pela presença de um pico largo abrangendo uma ampla faixa de temperaturas (150-500 ºC), indicando a presença de sítios ácidos com ampla distribuição de forças. A impregnação do V_2O_5 na alumina determinou o aparecimento de um pico pouco intenso, na faixa de temperatura entre 200 -250 ºC, sobreposto ao pico largo do suporte. A presença desse pico indica a criação de sítios ácidos fracos no catalisador associados às espécies de vanádio presentes.

Figura 19 - Perfis de dessorção de NH_3 paraγ-Al_2O_3; 5%V_2O_5/Al_2O_3; 10%V_2O_5/Al_2O_3; 15%V_2O_5/Al_2O_3.



A Figura 20 mostra os perfis de dessorção à temperatura programada da NH_3 para os catalisadores 15 % V_2O_5/SiO_2 e 15 % V_2O_5/Siral 40, bem como para o suportes Siral 40. Observa-se que a SiO_2 não apresenta sítios ácidos com força capaz de quimissorver a amônia. No entanto, a incorporação de 15 % em massa de V_2O_5 determina o aparecimento de uma pequena quantidade de sítios ácidos fracos que dessorvem completamente a amônia até 250 ºC.

Figura 20 - Perfis de dessorção de NH_3 para SiO_2, 15%V_2O_5/SiO_2 e 15%V_2O_5/Siral40.



O perfil de dessorção da sílica-alumina Siral 40, Figura 20, caracteriza-se pela presença de um pico largo com máximo em 282 ºC, indicando também a presença de sítios com ampla distribuição de forças. A incorporação de 15 % de V_2O_5 promove o aparecimento de sítios ácidos fracos (T_{max} = 215 ºC), como observado para os catalisadores suportados em alumina e sílica.

A Tabela 4 apresenta os valores de quantidade de NH_3 quimissorvida, representativa da concentração de sítios ácidos presentes nos materiais estudados.

Tabela 4–Quantidade de NH_3 quimissorvida nos sítios ácidos dos suportes e catalisadores e temperaturas máximas de dessorção observadas

Amostras	T_{max} de dessorção da NH_3 (°C)	NH_3 Quimissorvido (μmol/g)
Al_2O_3	pico largo	354
5%V_2O_5 / Al_2O_3	230	316
10%V_2O_5 / Al_2O_3	215	309
15%V_2O_5 / Al_2O_3	215	401
Siral40	282	443
15%V_2O_5 / Siral40	215	439
SiO_2	-	-
15%V_2O_5 / SiO_2	219	105

Observa-se a seguinte sequência com relação à concentração de sítios para os suportes: Siral 40 >γ-Al_2O_3>>>SiO_2 ($\approx$ 0). Com relação ao efeito da impregnação do V_2O_5, ele variou de acordo com o tipo de suporte. No caso da impregnação de 15% de V_2O_5 em sílica, observou-se o aparecimento de sítios ácidos fracos associados unicamente às espécies de vanádio suportadas, dado o caráter não ácido do suporte. Para a Siral 40, a impregnação com V_2O_5 não alterou significativamente a concentração total de sítios ácidos, porém levou à formação de sítios ácidos fracos. Esses resultados sugerem que as interações entre as espécies de vanádio e o suporte ocorram através dos sítios ácidos do suporte, tendo como resultado global a substituição desses sítios por aqueles associados às espécies de vanádio. Finalmente, no caso da γ-Al_2O_3, a concentração total de sítios foi levemente influenciada pelo teor de V_2O_5 impregnado. Admitindo-se que, como no caso da sílica-alumina, a interação entre as espécies de vanádio e a superfície do suporte envolva os sítios ácidos do suporte, para teores de V_2O_5 até 10 % m/m observa-se uma redução na concentração de sítios, pois a contribuição dos sítios associados às espécies de vanádio introduzidas seria menor do que a quantidade de sítios suprimida. Porém, com o aumento no teor de V_2O_5, esse efeito seria compensado e

a concentração de sítios no catalisador passa a ser levemente superior à do suporte original.

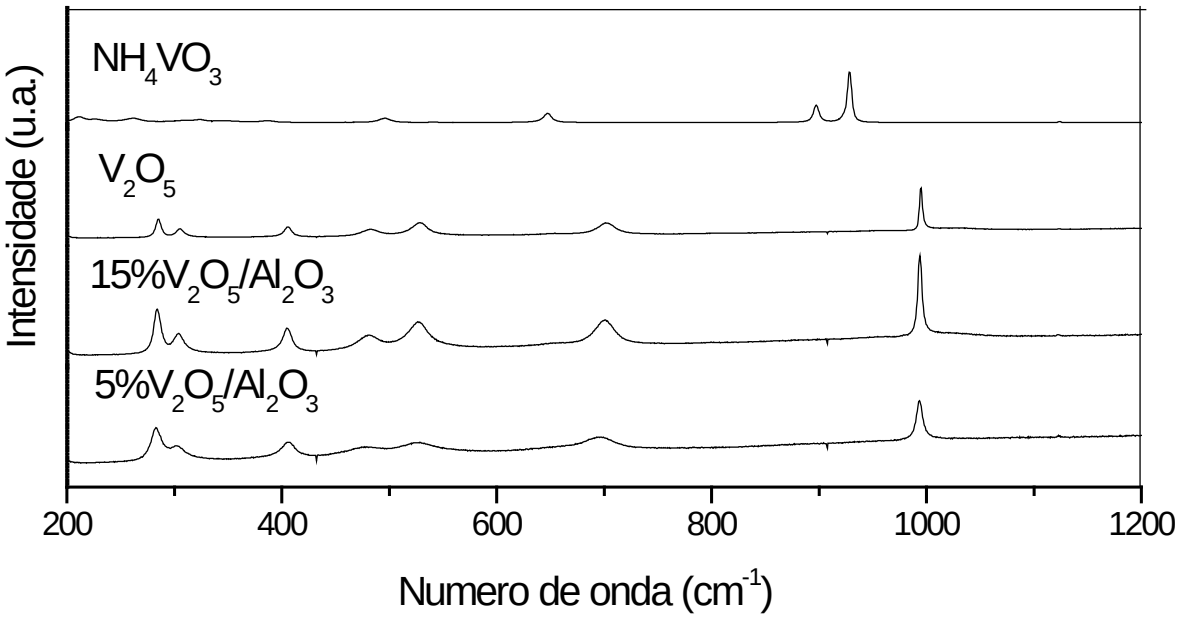
A presença de sítios ácidos de Lewis associados ao V_2O_5 foi inferida por Gómez-Bernal et al. (2009) ao acompanhar, por espectrometria no infravermelho, a adsorção da pivalonitrila por catalisadores V_2O_5/Al_2O_3. Segundo os autores a relação entre o número de sítios ácidos de Lewis associados ao suporte e número de sítios ácidos associados ao V_2O_5 diminui com o aumento do teor de vanádio, confirmando o aumento da contribuição do V_2O_5 ao total de sítios ácidos do catalisador.

3.1.5. Espectroscopia Raman

Segundo Wachs et al. (1996), a espectroscopia Raman é mais adequada que a espectroscopia de absorção no infravermelho para detectar as vibrações das ligações M-O e M-O-M presentes nos óxidos metálicos suportados, as quais são observadas na região de números de onda menores. Por outro lado, para as vibrações associadas às ligações de M=O, observadas em números de onda maiores, a espectroscopia Raman e a de absorção no infravermelho podem prover informações complementares sobre as espécies do óxido metálico na superfície do suporte.

Nas Figuras 21 a 23 são exibidos os espectros Raman dos catalisadores de vanádio suportados em alumina. De forma a facilitar a interpretação, os espectros do sal precursor, metavanadato de amônio (NH_4VO_3) e do V_2O_5 mássico (produto comercial) são apresentados como referência. O espectro do NH_3VO_4 apresenta picos em 929, 897, 648, 495, 258 e 212 cm^{-1}, enquanto que o espectro de V_2O_5 mássico apresenta picos em 995, 703, 529, 481, 404, 305 e 285 cm^{-1}. Resultados semelhantes foram obtidos por Gómez-Bernal e colaboradores (2009).

Figura 21 - Espectros Raman do sal precursor (NH_3VO_4), V_2O_5 mássico e dos catalisadores de vanádio suportados em alumina. O espectro de NH_3VO_4 foi dividido por 8 e o de V_2O_5 por 4.



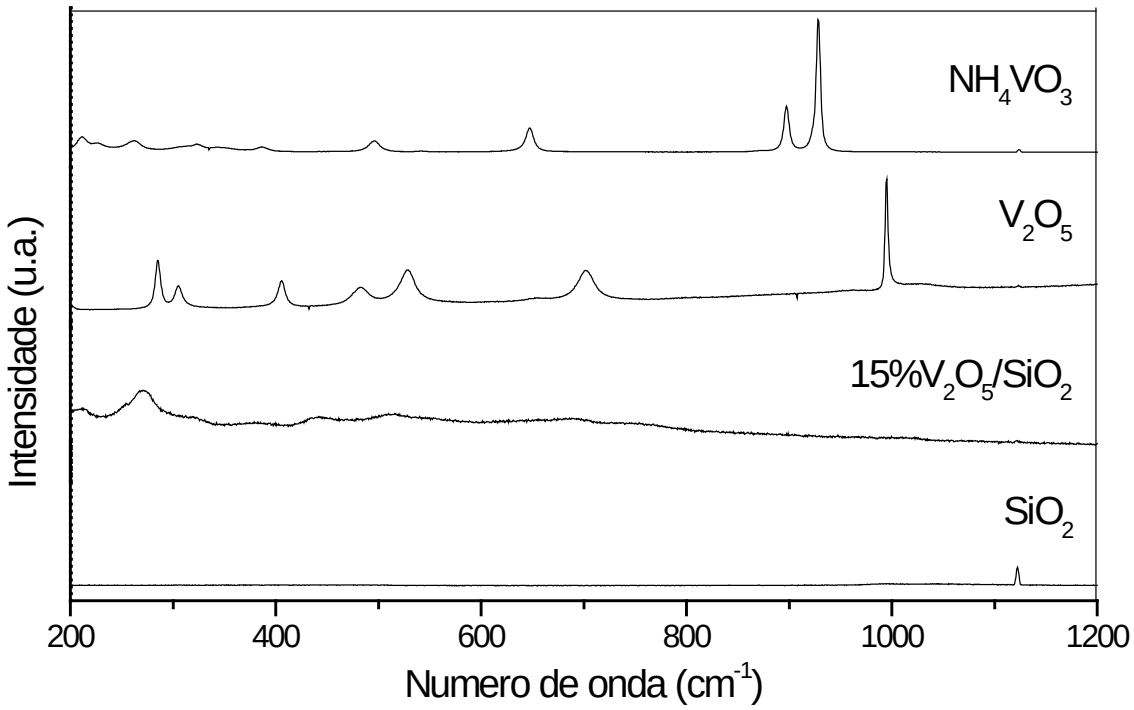
Para os catalisadores 5%V_2O_5/Al_2O_3 e 15%V_2O_5/Al_2O_3, assim como o V_2O_5, os espectros caracterizam-se pela presença de picos bem definidos a 993, 695, 515, 477, 403 e 281 cm^{-1}, característicos de espécies V_2O_5microcristalinas (DEO e WACHS, 1991). Segundo Caero et al. (2008), o pico a 995 cm^{-1} é atribuído à vibração das ligações V=O terminais presentes em V_2O_5 cristalino sugerindo a presença de espécies V_2O_5microcristalinas suportadas. No entanto, de acordo com a literatura, espécies $(VO_4)_x$ superficiais apresentam ligações V=O cujas vibrações originam bandas observadas na faixa entre 980-1030 cm^{-1}(CAERO et al., 2008; WACHS, et al., 1997; DUNN et al., 1999). Este fato, aliado à menor intensidade dos picos de deslocamento Raman, dificulta a identificação inequívoca da presença dessas espécies poliméricas na superfície dos catalisadores. Resultados similares foram relatados por Gomez-Bernal et al (2009) e por Caero et al (2008).

Não foram observados picos referentes ao suporte, uma vez que a alumina não exibe bandas no espectro Raman na região entre 100 e 1000 cm^{-1}, devido à baixa polarização dos átomos à luz e ao caráter iônico da ligação Al – O (WACHS et al., 1996).

Na Figura 22 são apresentados os espectros Raman do catalisador suportado em sílica, juntamente com os espectros dos materiais de referência (V_2O_5 e NH_4VO_3) e do suporte, enquanto a Figura 23 mostra os espectros de referência, do suporte SiO_2-Al_2O_3 e do catalisador 15%V_2O_5/SiO_2-Al_2O_3. O catalisador suportado em SiO_2-Al_2O_3 apresentou perfil de raman similar aos suportados em alumina, com picos referentes a presença de espécies de V_2O_5.

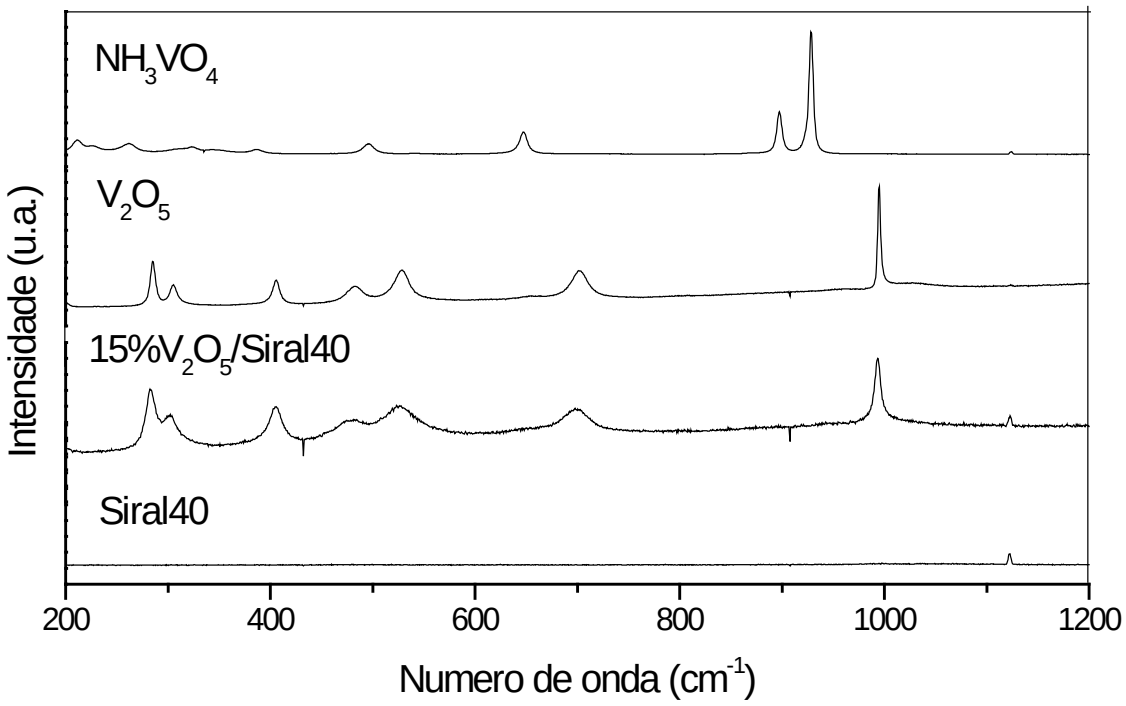
De acordo com Wachs et al.(1997) e Dunn et al.(1999), as espécies óxidas de vanádio superficiais formadas em diferentes suportes (exceto a SiO_2) são essencialmente as mesmas, variando com o teor de vanádio impregnado. Assim, para baixos teores de vanádio, as espécies superficiais predominantes são as unidades VO_4 isoladas, contendo uma ligação V=O terminal e três ligações V-O-suporte. Com o incremento no teor de vanádio, aumentam as quantidades de espécies VO_4 na forma dimerizada ou polimerizada, as quais possuem a ligação V=O terminal, uma ligação V-O-suporte e duas ligações V-O-V que formam as pontes entre elas.

Figura 22 - Espectros de Raman do sal precursor (NH_3VO_4), do V_2O_5 mássico e dos catalisadores de vanádio suportados em SiO_2. O espectro de NH_3VO_4 foi dividido por 8 e o de V_2O_5 por 4.



O catalisador 15%V_2O_5/SiO_2 apresentou um padrão de deslocamento Raman bem diferente dos demais, com a presença de bandas largas e pouco intensas em 264 cm^{-1} (com ombro em 300 cm^{-1}), 430, 512 e 690-750 cm^{-1}. Espectro semelhante foi reportado por Das et al (11), para o catalisador 10 % V_2O_5/SiO_2 exposto ao ambiente (situação similar ao catalisador do presente trabalho). Segundo esses autores, as bandas observadas estariam relacionadas a vibrações das ligações V-O-V. Apesar da ausência da banda referente à vibração V=O, as espécies de vanádio presentes na superfície hidratada devido à exposição ao ambiente, estariam associadas ao V_2O_5 presente em forma de aglomerados.

Figura 23 – Espectros de Raman do sal precursor (NH_3VO_4), do V_2O_5 mássico e do catalisador de vanádio suportado em Siral 40. O espectro de NH_3VO_4 foi divido por 8e o de V_2O_5 por 4.



De acordo com Dunn e colaboradores (1999), vários estudos de Raman *in situ* têm demonstrado que a proporção de ligações V–O–V e ligações V=O terminais aumenta com o grau de cobertura de espécies de vanádio na superfície do suporte, exceto para os catalisadores V_2O_5/S_iO_2, que apenas possuem espécies vanádio isoladas, sem ligações V–O–V.

3.2. **Avaliação catalítica**

3.2.1. Testes preliminares

Preliminarmente aos testes catalíticos, foram realizados testes para avaliação das condições de extração do DBT para a fase acetonitrila e ensaios em branco para avaliar os efeitos do suporte (γ-Al_2O_3), da presença ou não do solvente polar (acetonitrila) e a ocorrência de reação promovida termicamente.

3.2.1.1. Testes de Extração

O solvente polar desempenha um papel importante nos processos de ODS quando o H_2O_2 é usado como oxidante, pois como este é insolúvel em solventes apolares (como o caso do n-hexadecano no presente trabalho), o composto sulfurado deve ser transferido para a fase do solvente polar que é aquela na qual a reação vai ocorrer. Além disso, a presença do solvente reduz as limitações difusivas associadas ao acesso das moléculas reagentes ao interior dos poros dos catalisadores.

Os primeiros testes foram realizados com a intenção de avaliar a extração do DBT da fase n-hexadecano pela acetonitrila. Os testes foram realizados sem o uso de catalisador e do agente oxidante em diferentes tempos de reação (15, 30 e 60 min) e condições de temperatura (30, 50 e 70 ºC), como ilustrado nas Figuras 24 e 25. Observa-se que o tempo e a temperatura de reação não influenciaram o processo de extração e que a melhor condição foi conseguida utilizando-se uma razão acetonitrila / (n-hexadecano + DBT) igual a 1:1 (50 mL de acetonitrila). Neste caso, foi observada extração de cerca de 60% de DBT, num resultado superior ao obtido por Caero et al. (2005) para a extração a 60 ºC.

Figura 24 - Quantidade de DBT extraído da fase do n-hexadecano para a acetonitrila em função do tempo (T = 70 ºC)

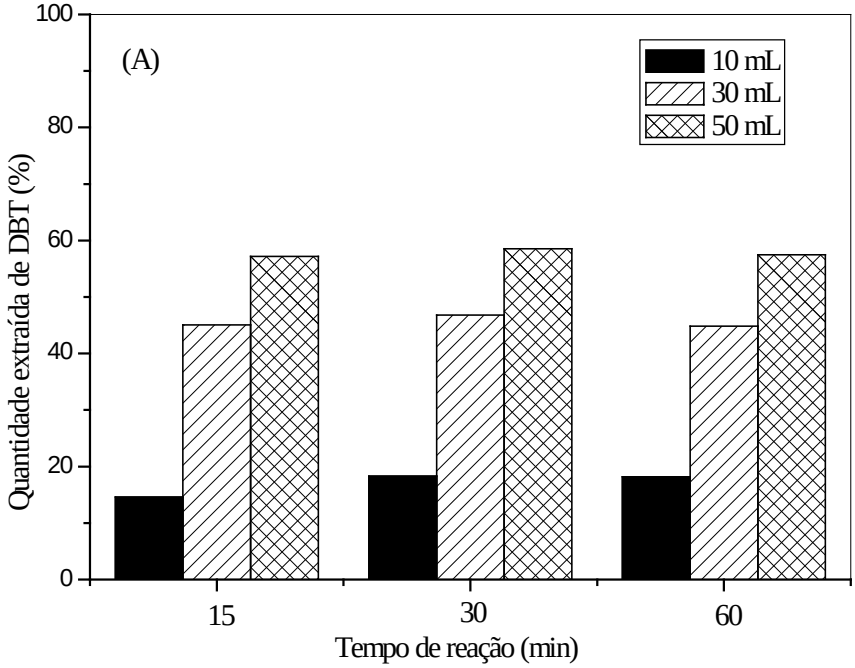
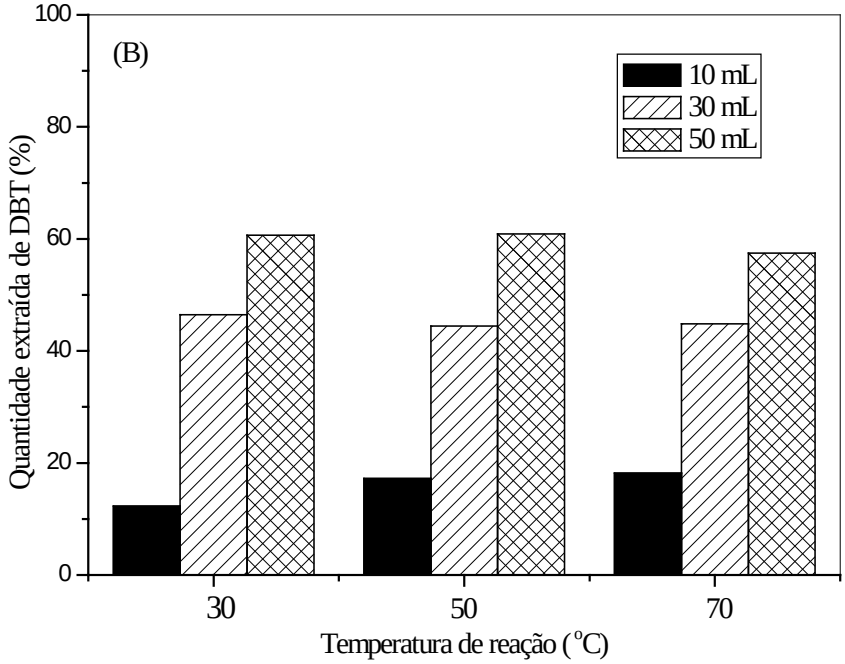


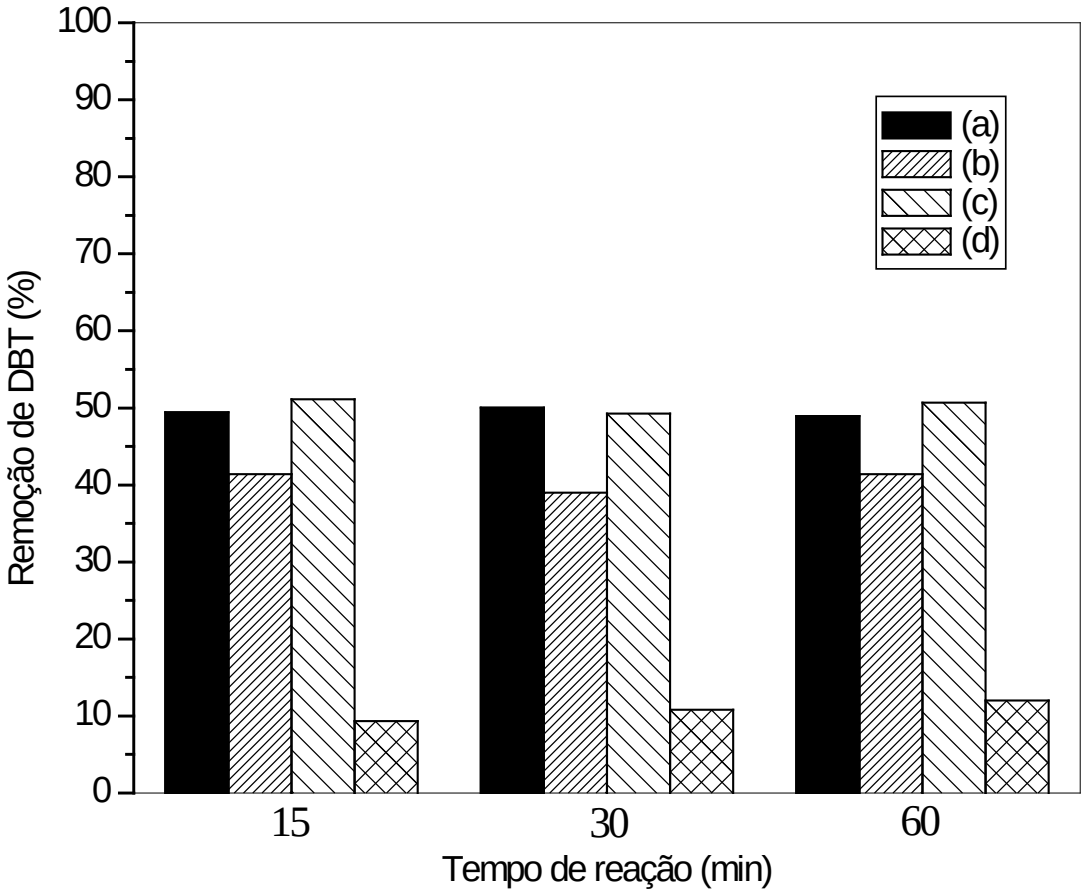
Figura 25 - Quantidade de DBT extraído da fase do n-hexadecano para a acetonitrila em função da temperatura de reação (t = 60 min*).*



3.2.1.2. Testes em branco

A partir do segundo conjunto de testes preliminares, nos testes em branco, cujos resultados são mostrados na Figura 26, observa-se que: (i) a presença do solvente polar (acetonitrila) é fundamental para a ocorrência da reação, uma vez que conversão de DBT de apenas 10 % foi observada para a reação ocorrida na sua ausência; (ii) nas condições estudadas, não foi observada a oxidação do DBT à sulfona correspondente no caso da reação promovida termicamente ou catalisada apenas pelo suporte (γ-Al_2O_3).

Figura 26 - Remoção de DBT da fase n-hexadecano a 70ºC na presença de: (a) acetonitrila (50 mL), (b) acetonitrila (50 mL) + H_2O_2 (5 mL), (c) acetonitrila (50 mL) + H_2O_2 (5 mL) + Al_2O_3 (15 mg), (d) H_2O_2 (5 mL) + 15% V_2O_5/Al_2O_3 (150mg).

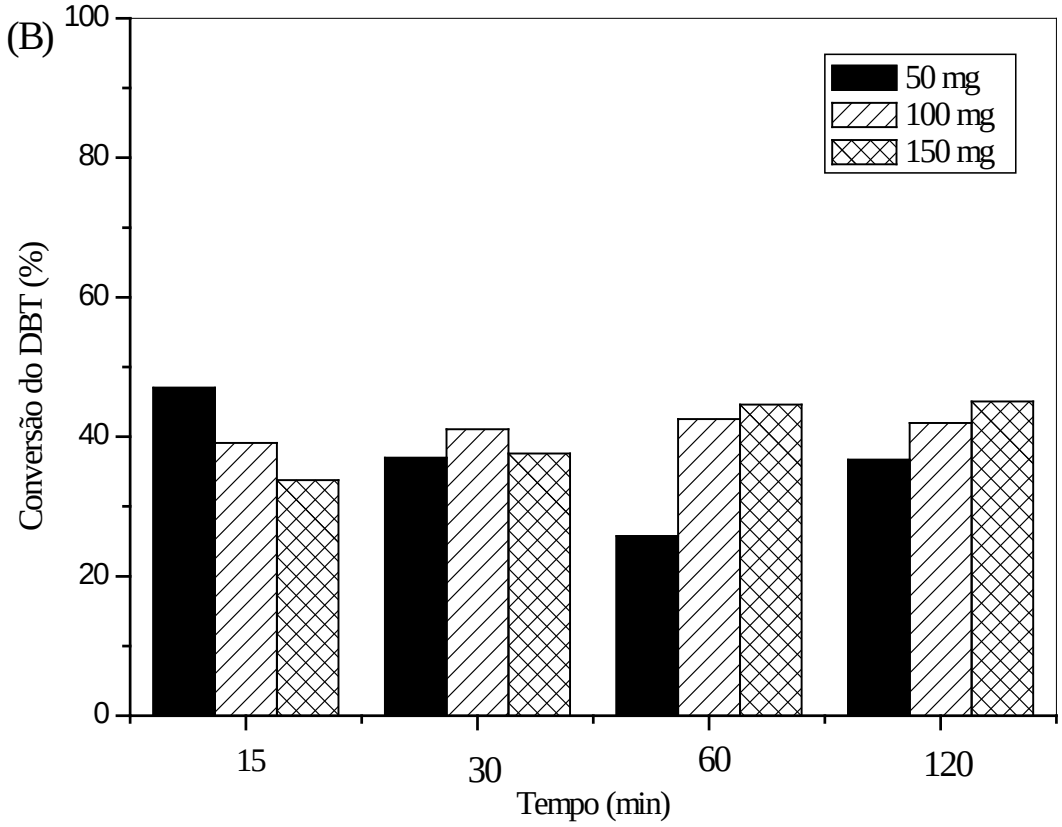


3.2.2. Testes Catalíticos

3.2.2.1. Catalisadores suportados em alumina

Com base nos resultados preliminares, foram realizados os testes catalíticos referentes ao estudo da ODS do DBT. Na Figura 27, são comparadas as conversões de DBT em função da massa de catalisador utilizada, podendo ser notado que a conversão não foi influenciada de forma significativa, particularmente quando na faixa 100 – 150 mg.

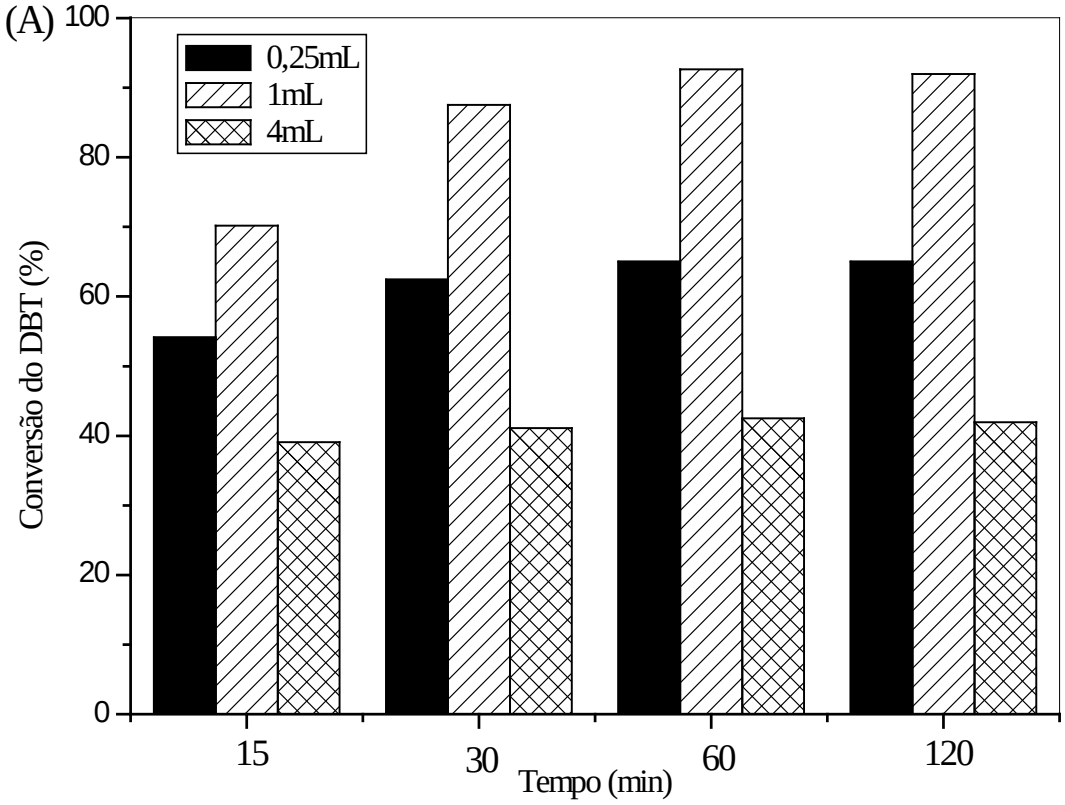
Figura 27 - Conversão do DBT a diferentes quantidades de catalisador 15% V_2O_5/Al_2O_3 a 70 ºC, com 4 mL de H_2O_2.



Na Figura 28, são mostrados os valores de conversão de DBT a sulfona obtidos a 70ºC, com 100 mg do catalisador 15% V_2O_5 para diferentes tempos de reação e volumes de reagente oxidante. Nas condições estudadas, a DBTS

(dibenzotiofenosulfona) foi o único produto de oxidação observado. A presença da sulfona foi detectada apenas na fase acetonitrila, ou seja, não houve extração da mesma para a fase apolar (n-hexadecano).

Figura 28 - Conversão do DBT na presença de diferentes volumes de H_2O_2 a 70 ºC, com 100 mg do catalisador 15% V_2O5/Al_2O_3.

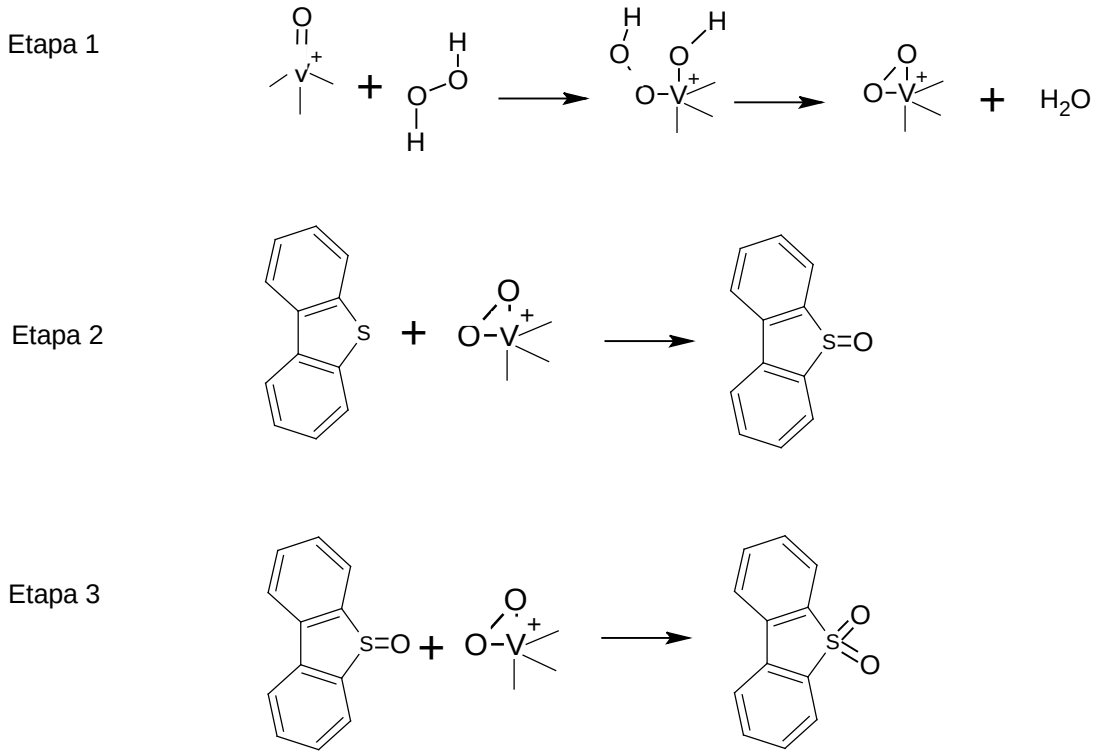


Nota-se que, para os três volumes H_2O_2, 0,25; 1 e 4 mL, correspondendo às razões molares H_2O_2/S iguais a 4,2; 16,6 e 66,2, os maiores valores de conversão foram obtidos utilizando-se 1 mL de peróxido de hidrogênio, ou seja, razão molar 16,6. Conforme verificado por Anisimov e Tarakanova (2009), o excesso de oxidante (H_2O_2) promove a formação de água, o que desacelera a reação, portanto a quantidade de H_2O_2 deve ser limitada.

Observa-se, também, que, em presença de menores volumes do oxidante, a conversão em sulfona foi favorecida pelo aumento do tempo de reação até 60 min e que o posterior aumento deste parâmetro para 120 min não afetou a conversão. Por outro lado, em presença de grande excesso de oxidante, o tempo de reação não teve efeito importante sobre a conversão do DBT.

Considerando-se as observações realizadas nos ensaios preliminares e testes catalíticos, pode ser proposto um esquema reacional (Figura 29) baseado no trabalho de García-Gutiérrez e colaboradores (2008) para reação de oxidação semelhante, utilizando catalisador de óxido de molibdênio suportado em γ-Al_2O_3.

Figura 29 – Mecanismo proposto para a oxidação do DBT catalisada por V_2O_5 suportado



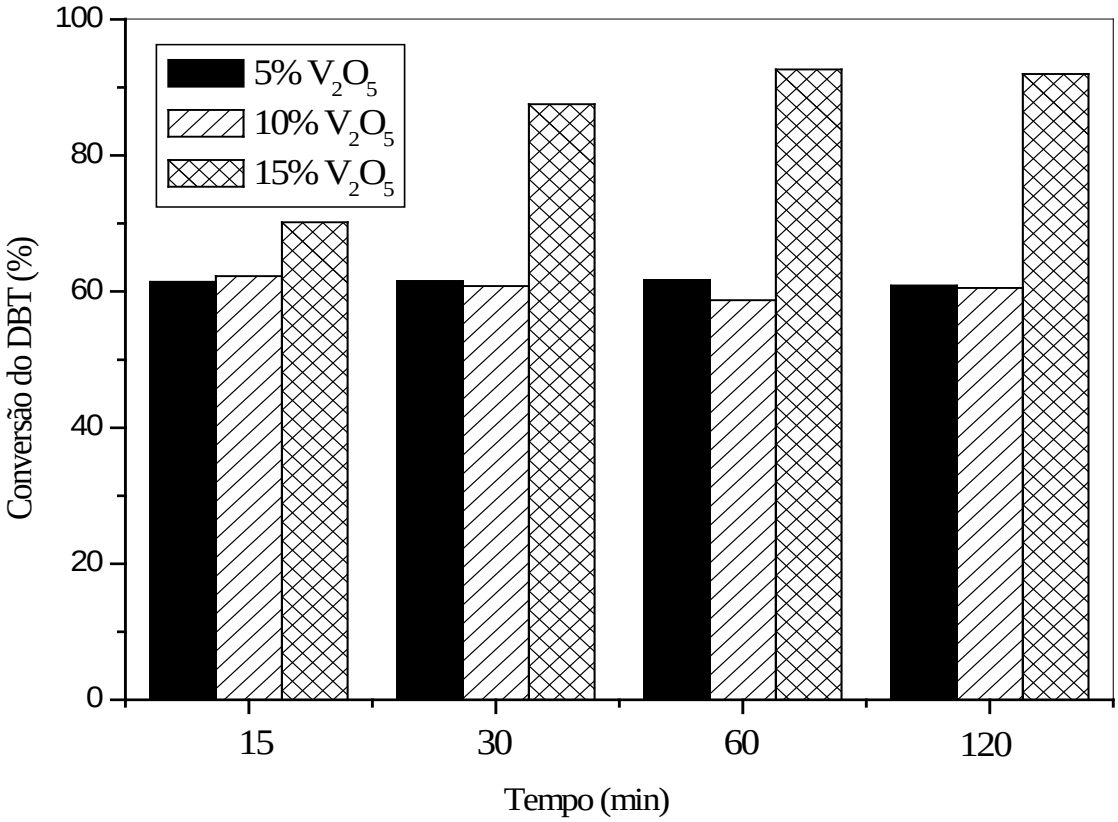
Fonte: GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2008, adaptado.

Segundo o esquema proposto, admite-se que ocorre inicialmente a extração do DBT para a fase acetonitrila, onde a reação de oxidação ocorre segundo as etapas indicadas na Figura 29. Na etapa 1, ocorreria o ataque nucleofílico do H_2O_2 aos átomos de V^{5+} presentes nas espécies superficiais formando as espécies hidroperoxivanadato, que perderiam uma molécula de água formando as espécies monoperoxivanadato, nas quais o grupo peroxi é ativado eletrofilicamente pela coordenação com o átomo de vanádio com valência cinco. Na etapa 2, ocorreria o ataque nucleofílico do átomo de enxofre do DBT ao grupo peroxi das espécies monoperoxivanadato, formando o DBT-sulfóxido e regenerando o grupo vanadato original. Finalmente, na etapa 3, que seria muito rápida frente as demais, ocorreria a

oxidação subsequente do DBT-sulfóxido numa espécie monoperoxivanadato formando a DBT-sulfona.

A Figura 30 compara os valores de conversão do DBT para a reação promovida pelos catalisadores contendo diferentes teores de V_2O_5 suportado em γ-Al_2O_3. Observa-se que o melhor resultado foi observado para o catalisador contendo 15% de V_2O_5, tendo sido alcançadas conversões de 90% no tempo de reação de 60 min.

Figura 30 - Conversão do DBT em função do teor de V_2O_5 suportado em Al_2O_3, com 1 mL peróxido de hidrogênio e 100 mg de catalisador.



Os resultados de caracterização físico-química dos catalisadores suportados em alumina contendo com diferentes teores de vanádio impregnado indicaram que os mesmos apresentaram características texturais (área específica e volume de poros) e ácidas similares, o que sugere essas propriedades não têm influência significativa sobre a atividade para a reação de oxidessulfurização do DBT. Por outro lado, a atividade foi influenciada pela quantidade de fase ativa presente no

catalisador (espécies de V^{5+}, presentes na forma de V_2O_5 microcristalino ou de espécies VO_3 superfíciais) (REDDY e VARMA, 2004).

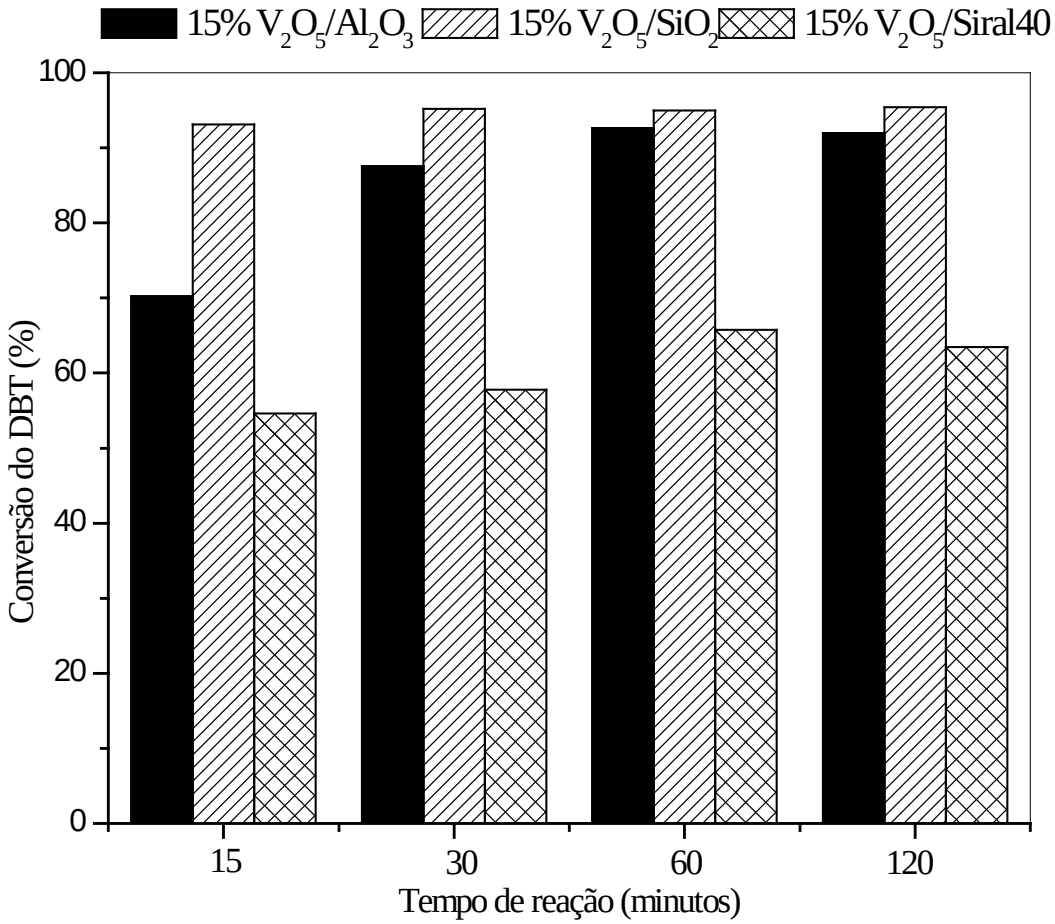
Diante dos testes realizados acima, observou-se que a melhor condição foi aquela na qual foram usados 100 mg de catalisador com teor de 15% de V_2O_5, 1 mL de peróxido de hidrogênio e 50mL de acetonitrila, na qual obteve-se em torno de 90% de conversão do DBT na sulfona correspondente.

3.2.2.2. Avaliação do efeito do suporte

Após o estabelecimento da melhor condição de reação, utilizando os catalisadores suportados em alumina, testou-se os catalisadores suportados em sílica e em sílica-alumina (Siral40) contendo 15 % em massa de V_2O_5, isto é mesmo teor de fase ativa. Os resultados, apresentados na Figura 31, mostram que a maior conversão do DBT (95 %) foi alcançada com o catalisador 15%V_2O_5/SiO_2.

Para tentar compreender o efeito do suporte sobre o desempenho dos catalisadores estudados, procurou-se correlacionar os resultados de conversão com as características físico-químicas dos catalisadores. Nessa perspectiva, verifica-se que não existe uma correlação entre a atividade catalítica e as propriedades texturais (área BET e volume de mesoporos). Por outro lado, constata-se que o catalisador mais ativo é o que apresenta a menor concentração de sítios ácidos, sugerindo que a acidez do suporte não é um fator primordial para a atividade do catalisador na reação de oxidessulfurização. A maior atividade catalítica foi apresentada pelo catalisador 15%V_2O_5/SiO_2 que foi o que apresentou maior consumo de H_2, na análise por TPR. Esse efeito pode estar relacionado a menor interação entre as espécies de vanádio e o suporte (SiO_2), conforme constatado pelo DRX, TPR e pela espectroscopia Raman.

Figura 31 - Conversão do DBT em função do suporte utilizado (T=70 °C; VH_2O_2 = 1 mL; V_{carga} = 50 mL; $V_{acetonitrila}$ = 50 mL, $m_{catalisador}$ = 100 mg)



CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram sintetizados e caracterizados catalisadores à base de vanádio empregando como suportes alumina, sílica e sílica-alumina (Siral40). Os catalisadores preparados foram estudados na dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno formando a sulfonas correspondente.

A incorporação de quantidades de V_2O_5 até 15% na Al_2O_3 e Siral40 não gerou modificações expressivas na estrutura dos catalisadores em relação aos suportes estudados, indicando que a fase ativa encontrava-se bem dispersa sobre o suporte, isso sugere que não há relação entre as características texturais (área BET e volume de poros) e a atividade catalítica.

Diferentemente dos catalisadores suportados em alumina e sílica-alumina, o catalisador 15%V_2O_5/SiO_2 apresenta cristais relacionados a espécies de vanádio maiores, devido às interações mais fracas entre a fase ativa e o suporte, favorecendo o crescimento de cristais maiores, elevando a temperatura de redução, conforme averiguado nos resultados de DRX e TPR. Além disso, nesse mesmo catalisador há aparecimento de sítios ácidos, o que não se observa no suporte.

A extração do DBT da fase do n-hexadecano com acetonitrila é fundamental para a ocorrência da reação quando o peróxido de hidrogênio é utilizado como agente oxidante, pois a oxidação da sulfona acontece na fase contendo acetonitrila e peróxido de hidrogênio. Além disso, a presença do solvente reduz as limitações difusivas associadas ao acesso das moléculas reagentes ao interior dos poros dos catalisadores. Verificou-se também que a temperatura e o tempo de extração não influenciaram no resultado extraído, somente a quantidade do solvente extrator.

A quantidade de oxidante (razão H_2O_2/S) influenciou a conversão do DBT, de modo que o melhor resultado foi igual a 16,6. Contudo, em valores maiores, a conversão é menor, pois o excesso de oxidante ocasiona na formação de água, desacelerando a reação. Entretanto, notou-se que a quantidade de catalisador não causou alterações significativas.

Diante dos testes realizados, foi escolhida uma condição, utilizando o suporte alumina, que maximizasse a conversão do dibenzotiofeno e, esta condição

foi com temperatura a 70 °C razão molar H_2O_2/S de 16,6, razão carga/solvente igual a 1:1 e 100 mg do catalisador 15 % V_2O_5/Al_2O_3.

Após o estabelecimento das condições, utilizando a alumina como suporte, testou-se a sílica e a siral40. A melhor condição obtida (95%) para a conversão do DBT em sua correspondente sulfona foi com reação realizada em 70 °C, com razão molar H_2O_2/S= 16,6, razão carga/solvente= 1:1 e 100 mg do catalisador 15 % V_2O_5/SiO_2. Este catalisador apresenta menor concentração de sítios ácidos, isso indica que a acidez do suporte não é parâmetro substancial na atividade do catalisador.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS POSTERIORES

Pela importância do tema desenvolvido neste trabalho, sugere-se para sua consolidação:

- Investigar as espécies de vanádio presentes no catalisador.
- Explorar maiores teores V_2O_5 suportados ou V_2O_5 mássico na reação de dessulfurização oxidativa.
- Investigar o uso de outros oxidantes, como o tercbutil-hidroperóxido (TBHP), no qual não há necessidade de solvente extrator.
- Analisar a influência de diferentes concentrações de enxofre na carga.
- Avaliar a presença de outros compostos organossulfurados.
- Estudar o efeito de compostos nitrogenados.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução nº 50, de 9 de dezembro de 2013.

AGUIAR, A. C. S.; et al. Remoção de enxofre via dessulfurização oxidativa de gasolina sintética com peróxido de hidrogênio e catalisadores de molibdênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS – PDPETRO, 4, 2007, Campinas (São Paulo). Resumos. São Paulo: ABPG, 2007. p. 1-10. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_4_2_0274-1.pdf> Acesso em: 25 ago. 2014.

ANISIMOV, A. V.; TARAKANOVA, A. V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russ. J. Gen. Chem.*; v. 79; n. 6; p. 1264–1273; 2009.

ARENA, F.; GIORDANO, N.; PARMALIANA, A. Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. *J. Catal.*; v. 167, p. 66–76; 1997.

BAKAR, W. A. W. A.; et al. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Process. Technol.*; v. 101; p. 78–84; 2012.

BRASILIA. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro; 2012. Disponível em: < http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf> Acesso em: 15 dez. 2013.

CAERO, L. C., et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium based catalyst; *Catal. Today*; v. 107–108; p. 564–569; 2005.

_____; et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catal. Today*; v. 133-135; p. 244–254; 2008.

_____. Oxidative desulfurization of synthetic diesel supported catalysts: Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catal. Today*; v. 116; p. 562–568; 2006.

CAMPOS-MARTIN, J. M. Oxidative processes of desulfurization of liquid Fuels. *J. Chem. Technol. Biotechnol., v.* 85; p. 879–890; 2010.

CARVALHO, JR, J. A.; LACAVA, P. T. Emissões em processos de combustão; São Paulo – SP; Edt. UNESP; 53–63; 2003.

CASTILLO, K. et al. Oxidation of dibenzothiophene to dibenzothiophene-sulphone using silica gel. *J. Catal.,* v. 268; p. 329–334; 2009.

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

COLLINS, F. M., LUCY, A. R., SHARP, C. Oxidative desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.; v.*117; p. 397–403; 1997.

DAS, N. et al. Bonding States of Surface Vanadium (V) Oxide Phases on Silica: Structural Characterization by ^{51}lV NMR and Raman Spectroscopy. *J Phys. Chem.*; v. 97; p. 8240–8243; 1993.

DEO, G; WACHS, I. E. Surface oxide-support interaction (SOSI) for surface redox sites. *J. Catal.*; v. 129; p. 307–312; 1991.

DUNN, J. P.; STENGER JR, H. G.; WACHS, I. E. Molecular structure–reactivity relationships for the oxidation of sulfur dioxide over supported metal oxide catalysts. *Catal. Today*; v. 53; p. 543–556; 1999.

FIGUEIREDO, J. l.; RAMOA RIBEIRO, F. *Catálise Heterogênea*. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

GARCIA, O. G.; CAERO, L. C. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catal. Today*; v. 148, p. 42–48, 2009.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L. et al. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al_2O_3-H_2O_2 system: The effect of system parameters on catalytic activity; *Appl. Catal. A*; v. 334; p. 366–373; 2008.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L. et al. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H_2O_2 catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al_2O_3. *Appl. Catal. A*; v. 305; p. 15–20; 2006.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. Petroleum refining: technology and economics. 4.ed. New York: Ed. M. Dekker, 2001, p. 17-23

GOMÉZ-BERNAL, H. G.; CAERO, L. C.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. G. Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel. Catal. Today; v. 142; p. 227–233; 2009.

GUIDO, B. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catal. Today*; v. 41; p. 191–206; 1998.

JIANG, Z. et al. Oxidative desulfurization of fuel oils. *Chin. J. Catal.*; v. 32; p. 707–715; 2011.

KHODAKOV, A. et al. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: supported effect on oxidative dehydrogenation reactions. *J. Catal.;* v. 181; p. 205–216; 1999.

KORANNE, M. M.; GOODWIN JR, J. G.; MARCELIN, G. Characterization of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction. *J. Catal.; v.* 148; p. 369–377; 1994.

LIU, S. et al. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems. *Fuel*; v. 87; p. 422–428; 2008.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Quim. Nova*; v. 25; n. 2; p. 259–272; 2002.

MONTI, D. A. M.; BAIKER A. Temperature-Programmed Reduction: Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *J. Catal.*; v. 83; p. 323–335; 1983.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K. Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compounds from Petroleum Fractions. *Chem. Biochem. Eng. Q.;* v. 27; p. 101–108; 2013.

NUHU, A.A. Bio-catalytic desulfurization of fossil fuels: a mini review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*; v. 12; p. 9–23; 2013.

OGUNLAJA, A. S. et al. The development of catalytic oxovanadium (IV)-containing microspheres for the oxidation of various organosulfur compounds; *Appl. Catal. A*; v. 462– 463; p. 157– 167; 2013.

PETROBRÁS. *Óleo Diesel.* Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraembarcacoes/oleodiesel/!ut/p/c5/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwMLD383A6MgbwNLE0MjAyAAykciybsHezobGJl6uAQFOToZGjgZk6Tb39_TFajbwNXVw9gcaBgh3X4e-bmp-gW5oRHljoqKAB6n_5s!/dl3/d3/L0lDU0lKSWdra0EhIS9JTlJBQUlpQ2dBek15cUEhL1lCSlAxTkMxTktfMjd3ISEvN185TzFPTktHMTA4SE9GMDJSSzA5NDEyMDAwMw!!/?PC_7_9O1ONKG108HOF02RK094120003000000_WCM_CONTEXT=/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/produtos/automotivos/oleo+diesel/caracteristica+do+oleo.> Acesso em: 6 maio 2014.

PRASAD, V.V.D.N. et al. Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. *Catal. Commun.*; v. 9; p. 1966–1969; 2008.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L.F. et al. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catal. Today*; v. 98; p. 289–294; 2004.

REDDY, E. P.; VARMA, R. S. Preparation, characterization, and activity of Al_2O_3-supported V_2O_5 catalysts. *J. Catal.;* v. 221; p. 93–101; 2004.

RODELLA, C. B. Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2. 2001. 155 f. Tese de doutorado (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em: < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-27082001-160300/pt-br.php>. Acesso em: 15 jun. 2013.

ROOZEBOOM, F. et al. Vanadium Oxide Monolayer Catalysts 3: A Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports; *J. Phys. Chem.;* v. 84; p. 2783–2791; 1980.

SANCHEZ, M. C. C. et al. Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. *Catal. Today*; v. 157; p. 390–396; 2010.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catal. Today*; v. 59; p. 423–442; 2000.

SOLEIMANI, M.; BASSI, A.; MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnol. Adv.*; v. 25; p. 570–596; 2007.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, v. 86, p. 211-263, 2003.

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B*; v. 41; p. 207–238; 2003.

SRISVASTAVA; V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. RSC Advances; v. 2; p. 759–783; 2012.

SRIVASTAV, A.; SRIVASTAVA V. C. Adsorptive desulfurization by activated alumina. *J. Hazard. Mat.*; v. 170; p. 1133–1140; 2009.

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

SUNDARARAMAN, R.; MA, X; SONG, C.; Oxidative desulfurization of jet and diesel fuels using hidroperoxide generated in situ by catalytic air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*; v. 49; p. 5561–5568; 2010.

TANG, N. et al. Oxidation of dibenthiophene catalyzed by $C_8H_{17}N(CH_3)_3H_3V_{10}O_{28}$ using molecular oxygen as oxidant. *Chem. Commun.*; v. 48; p. 11647–11649; 2012.

UNEP, *Relatório do grupo de trabalho de enxofre da parceria para combustíveis limpos e veículos (PCFV)*. Disponível em: http://www.unep.org/transport/new/pcfv. Acessado em: 02.06.2014.

WACHS, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catal. Today*; v. 27; p. 437–455; 1996.

WACHS, I. E.; WECKHUYSEN, B. M.; Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Appl. Catal. A*; v. 157; p. 67– 90; 1997.

WECKHUYSEN, B. M., KELLER, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catal. Today*; v. 78; p. 25–46; 2003.

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