

Efeito da energia de ultrassom na oxidação de compostos sulfurados para remoção de enxofre de óleo diesel

Paola de A. Mello (PG)¹, Cezar A. Bizzi (PG)¹, Matheus A. G. Nunes (PG)¹, Márcia Bertê (IC)¹, Edson I. Muller (PQ)¹, Fábio A. Duarte (PQ)², Valderi L. Dressler (PQ)¹, Érico M. M. Flores (PQ)^{1*}
*flores@quimica.ufsm.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

² Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal de Rio Grande, 96201-900, Rio Grande, RS, Brasil

Palavras Chave: ultrassom, dessulfurização oxidativa, óleo diesel, GC-PFPD.

Introdução

A ocorrência natural de compostos sulfurados em petróleo e derivados está diretamente relacionada à emissão de material particulado e gases formadores de chuva ácida durante a queima de combustíveis.¹ A hidrodesulfurização, processo convencional utilizado para remoção de enxofre, possui eficiência limitada, mesmo em condições extremas (400 °C, 100 atm de H₂ e catalisadores metálicos). Em virtude das especificações impostas pelos órgãos ambientais às refinarias, restringindo os teores desses contaminantes, várias tecnologias têm sido propostas como alternativas para a remoção de enxofre dos combustíveis. A dessulfurização oxidativa está entre as novas tecnologias desenvolvidas e consiste na oxidação dos compostos sulfurados (Fig. 1), seguida de uma etapa de extração empregando adsorventes ou solventes polares.²

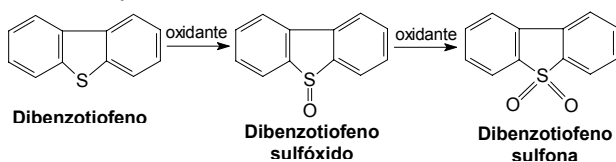


Figura 1. Oxidação do dibenzotiofeno.

O ultrassom (US) é uma fonte de energia para reações químicas que, através do efeito de cavitação, proporciona ao meio reacional condições locais extremas de temperatura e pressão, que permitem a formação de intermediários ativos instantaneamente. Tais propriedades são empregadas em diferentes processos químicos, principalmente, para acelerar e melhorar os rendimentos de reações químicas. No presente trabalho é proposto o uso de US para auxiliar na oxidação de compostos sulfurados com vistas à remoção de enxofre de óleo diesel.

Resultados e Discussão

Uma fração de óleo diesel hidrotratado foi enriquecida com benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) para os estudos de oxidação. Ultrassom (20 kHz, 750 W) foi aplicado na mistura contendo óleo diesel, ácido acético glacial e H₂O₂ 50% (m/m) durante 1-

30 min a 90 °C.² Após a separação das fases óleo e aquosa, o óleo diesel foi extraído com metanol. A identificação dos compostos oxidados foi feita por cromatografia a gás com detector fotométrico de chama pulsada (Tabela 1).

Tabela 1. Eficiência na oxidação de enxofre para diferentes compostos sulfurados.

Composto	Conversão (%)
BT	65,0 ± 2,5
DBT	96,3 ± 0,7
4,6-DMDBT	98,6 ± 1,6
BT+ DBT+4,6-DMDBT	85,8 ± 3,2

Uma elevada eficiência de oxidação foi obtida a partir de 9 min de US. Benzotiofeno mostrou-se mais resistente à oxidação, enquanto moléculas de estrutura mais complexa, como o 4,6-DMDBT, foram mais facilmente oxidadas. Para o processo utilizando US, o tempo de reação foi cerca de 6 vezes menor em relação ao processo sob as mesmas condições reacionais, na ausência de US.³ Ainda, a aplicação do processo a amostras reais de óleo diesel mostrou elevada eficiência de remoção dos compostos sulfurados.

Conclusões

O processo de oxidação assistido por US mostrou-se eficiente para a remoção de S presente em amostras de óleo diesel (>90%). O tempo de reação foi reduzido significativamente, passando de 1 h como observado em trabalhos que não empregam US, para 9 min. A redução na quantidade de reagentes, a ausência de catalisadores metálicos, o uso de temperaturas mais baixas e pressão atmosférica são as principais vantagens do processo proposto.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS CENPES-PETROBRAS.

¹ Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Product Analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002, 454 p.

² Mello, P. de A.; Duarte, F. A.; Nunes, M. A. G.; Alencar, M. S.; Moreira, E. M.; Korn, M.; Dressler, V. L.; Flores, É. M. M.; *Ultras. Sonochem.* **2009**, 16, 732.

³ Zannikos, F.; Lois, E.; Stourmas, S.; *Fuel Process. Technol.* **1995**, 42, 35.