

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
ENGENHARIA QUÍMICA

FABIANA LIE TANAKA

**REVISÃO DOS MÉTODOS ALTERNATIVOS À  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO DIESEL: DESAFIOS E  
PERSPECTIVAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO

2018

FABIANA LIE TANAKA

**REVISÃO DOS MÉTODOS ALTERNATIVOS À  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO DIESEL: DESAFIOS E  
PERSPECTIVAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

**Orientador: Prof. Dr. Vilmar Steffen**

**Coorientador: Prof. Dr. Marcel Joly**

FRANCISCO BELTRÃO, 2018

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Revisão dos métodos alternativos à hidrodessulfurização do diesel: desafios e perspectivas.

Fabiana Lie Tanaka

Trabalho de Conclusão de Curso  
Obtenção do título de Engenheiro Químico  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Francisco Beltrão  
Engenharia Química  
Data: 15 de junho de 2018

---

Orientador: Prof. Dr. Vilmar Steffen

---

Membro da Banca Prof. Dr. Marcel Joly  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Membro da Banca Prof(a). Dr(a). Ana Paula Romio  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso”

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que guiou e abençoou toda a trajetória da minha vida, me dando forças para superar dificuldades e lembrando-me sempre da fé e da esperança, tornando possível alcançar meus objetivos.

À minha amada e querida mãe, Tiemi, sempre guerreira, que nunca deixou de me apoiar em nada e sempre foi exemplo de força e perseverança. Nem mesmo a distância a impediu de demonstrar seu amor, apoio e incentivo que foram essenciais para percorrer essa trajetória.

Ao meu amado e querido pai, Shigueru, por sempre me dar apoio, amor e carinho. Por toda sua dedicação a família. Por me aconselhar e me ouvir, e assim juntos superarmos nossos obstáculos.

Ao meu amado namorado, Paulo Turino, que esteve ao meu lado em toda a trajetória, sem se cansar de me apoiar. Por cada noite em claro que esteve comigo e pela paciência que nunca lhe faltou.

A todos os meus amigos e familiares que estiveram comigo e me ajudaram a cumprir mais uma importante etapa da minha vida.

Aos professores da Engenharia Química da UTFPR-FB e a UTFPR-FB que fizeram parte da minha formação pessoal e profissional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vilmar Steffen e ao coorientador Prof. Dr. Marcel Joly que acreditaram na minha capacidade e sempre estiveram prontos a me orientar e guiar nessa etapa.

## RESUMO

Tanaka, Fabiana Lie. Revisão dos métodos alternativos à hidrodessulfurização do diesel: desafios e perspectivas. 2018. 82p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

A combustão de derivados do petróleo, como o diesel, libera gases de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e materiais particulados, causando poluição do ar, chuva ácida e prejudicando a saúde do homem. Em vista disso, as legislações ambientais estão cada vez mais rigorosas quanto ao teor de enxofre permitido nos combustíveis líquidos. A hidrodessulfurização (HDS) é o método comumente empregado pelas refinarias para tratar o diesel. Este método é eficaz para remover compostos sulfurados não aromáticos, como as mercaptanas, sulfetos e dissulfetos, entretanto, é pouco efetivo para remoção de aromáticos heterocíclicos, como os benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT). Por esse motivo, métodos alternativos a HDS tem sido desenvolvidos e estudados. Dentre eles, pode-se destacar a dessulfurização extrativa (EDS), a dessulfurização oxidativa (ODS), a dessulfurização por adsorção (ADS) e a biodessulfurização (BDS). No presente estudo realizou-se uma revisão na literatura dos métodos citados. A partir dos trabalhos revisados foi possível notar que todos demonstraram potencial para capacidade de dessulfurizar o diesel, como também apresentaram diversas limitações. Para ODS, EDS e ADS sugere-se que estes métodos tenham melhor eficiência se utilizados como complemento da hidrodessulfurização. Até o momento nenhum deles está sendo aplicado comercialmente.

**Palavras-chave:** Dibenzotiofenos; Dessulfurização extrativa; Dessulfurização oxidativa; Dessulfurização por adsorção; Biodessulfurização; Hidrodessulfurização.

## ABSTRACT

Tanaka, Fabiana Lie. Revisão dos métodos alternativos à hidrodessulfurização do diesel: desafios e perspectivas. 2018. 82p. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Combustion of petroleum products, such as diesel, releases NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> gases and particulate matter, causing air pollution, acid rain and damaging human health. In view of this, environmental legislation is increasingly tightened on the permitted sulfur content of liquid fuels. Hydrodesulfurization (HDS) is the method commonly used by refineries to treat diesel. This method is effective in removing non-aromatic sulfur compounds, such as mercaptans, sulfides and disulfides. However, it is ineffective for the removal of heterocyclic aromatics, such as benzothiophenes (BT) and dibenzothiophenes (DBT). For this reason, alternative methods to HDS have been developed and studied. Among them, we can highlight extractive desulfurization (EDS), oxidative desulfurization (ODS), adsorptive desulfurization (ADS) and biodesulfurization (BDS). In the present study, a literature review of the cited methods was carried out. From the works reviewed, it was possible to note that all showed potential for the ability to desulfurize the diesel, but also presented several limitations. For ODS, EDS and ADS it is suggested that these methods have better efficiency if used as a complement to the hydrodesulfurization. So far, none of them are being applied commercially.

**Key-words:** Dibenzothiophenes; Extractive desulfurization; Oxidative desulfurization; Adsorptive desulfurization; Biodesulfurization; Hydrodesulfurization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo – 2016. ....	12
<b>Figura 2</b> - Limite máximo de enxofre permitido no diesel, Janeiro de 2014. ....	14
<b>Figura 3</b> - Estruturas moleculares de compostos orgânicos sulfurados encontrados em combustíveis fosseis. ....	14
<b>Figura 4</b> - Reatividade de diversos compostos sulfurados na HDS versus suas estruturas moleculares. ....	15
<b>Figura 5</b> - Fatores internos e externos que influenciam uma refinaria. ....	16
<b>Figura 6</b> - Esquema básico de refino. ....	19
<b>Figura 7</b> - estrutura molecular de alquil benzotiofenos. ....	21
<b>Figura 8</b> - Estrutura molecular de dibenzotiofenos sem substituição nas posições 4 e 6. ....	21
<b>Figura 9</b> - Estrutura molecular de dibenzotiofenos com substituição na posição 4 ou 6. ....	21
<b>Figura 10</b> - Estrutura molecular de dibenzotiofenos com substituição nas posições 4 e 6. ....	22
<b>Figura 11</b> - Rotas de reação dos dibenzotiofenos e seus derivados na HDS. ....	23
<b>Figura 12</b> - Diagrama do fluxo do processo de extração de tiofenos utilizando líquidos iônicos. ....	27
<b>Figura 13</b> - Efeito do tempo de extração na habilidade de dessulfurização de DES. ....	31
<b>Figura 14</b> - Efeito da temperatura de extração na habilidade de dessulfurização de DES. ....	32
<b>Figura 15</b> - Efeito da fração mássica do solvente na habilidade de dessulfurização de DES. ....	32
<b>Figura 16</b> - Reação de oxidação dos dibenzotiofenos e seus derivados. ....	35
<b>Figura 17</b> - Dessulfurização por oxidação catalítica utilizando líquido iônico como solvente e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. ....	36
<b>Figura 18</b> - Influência do solvente extrator na taxa de dessulfurização. ....	37
<b>Figura 19</b> - Mecanismo proposto para um processo de dessulfurização oxidativa/extrativa. ....	38

<b>Figura 20</b> - Cromatografia gasosa do diesel para identificação de compostos sulfurados.....	39
<b>Figura 21</b> - Dessulfurização oxidativa de diesel submetidos a 3 estágios com o uso de diferentes líquidos iônicos. Círculo e linha sólida representam [C <sub>6</sub> 2,4mmpy][NTf <sub>2</sub> ], e círculo vazado e linha pontilhada representam [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ].....	40
<b>Figura 22</b> - Esquema do mecanismo da dessulfurização oxidativa de diesel modelo utilizando líquido iônico suportados.....	41
<b>Figura 23</b> - Esquema da reação de oxidação de dibenzotiofenos com o uso de catalisadores heterogêneos. ....	43
<b>Figura 24</b> - Interação entre metilbenzotiofeno e adsorvente (material de carbono)..	47
<b>Figura 25</b> - Interação do átomo de enxofre com o adsorvente. ....	47
<b>Figura 26</b> - Representação esquemática da hidrogenólise do tiofeno utilizando um adsorvente.....	47
<b>Figura 27</b> - Esquema de um reator de leito fixo utilizado na ADS. ....	48
<b>Figura 28</b> - Representação esquemática da síntese de MOFs.....	53
<b>Figura 29</b> - Representação esquemática de Y-zeólito.....	54
<b>Figura 30</b> - Rotas de metabolismo de degradação de dibenzotiofenos.....	57



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Comparação entre a instalação de uma nova unidade de HDS para obter diesel com 500 ppm e 15 ppm de enxofre, para uma capacidade de 25.000 barris por dia (bpd). .....	17
<b>Tabela 2</b> - Densidades eletrônicas no átomo de enxofre.....	22
<b>Tabela 3</b> - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de EDS.....	33
<b>Tabela 4</b> - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de ODS. ....	45
<b>Tabela 5</b> - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de ADS.....	55
<b>Tabela 6</b> - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de BDS.....	60
<b>Tabela 7</b> - Vantagens e desvantagens dos métodos de dessulfurização do diesel. .	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Carvão ativado  
ADS - Dessulfurização por adsorção  
BDS - Biodessulfurização  
BT – Benzotiofenos  
CNF – Nanofibra de carbono  
DBT – Dibenzotiofenos  
DDS – Dessulfurização direta  
DES – Solvente eutético profundo  
DMDBT – Dimetildibenzotiofeno  
DMF – Dimetilformamida  
DMSO - Dimetilsulfóxido  
DS - Dessulfurização  
EDS – Dessulfurização extrativa  
GLP – Gás liquefeito de petróleo  
HBP - Hidroxibifenil  
HDS – Hidrodessulfurização  
HYD – Hidrogenação  
IL – Líquido iônico  
MBP - Metoxibifenil  
MBT – Metilbenzotiofeno  
MDBT - Metildibenzotiofeno  
MDES – Solventes eutéticos com íon metálico  
MOF – Composto metal-orgânico  
MT - Metiltiofeno  
ODS – Dessulfurização oxidativa  
PEG – Polietileno glicol  
POM – Polioxometalato  
SIL – Líquido iônico suportado  
T – Temperatura  
t – Tempo  
TBAB – Tetra-butil brometo de amônio  
TBAC – Tetra-butil cloreto de amônio

TBHP – Terc-butil hidroperóxido

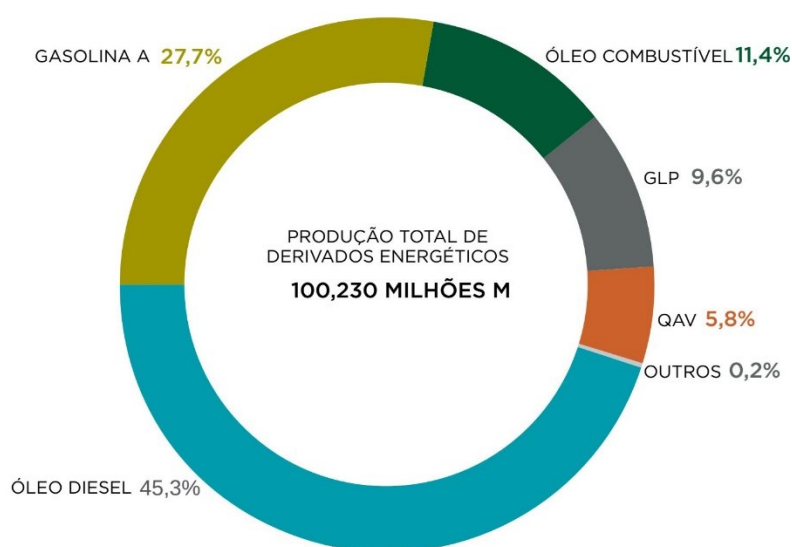
VOC – Composto orgânico volátil

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1 PROBLEMA .....	15
1.2 JUSTIFICATIVA .....	16
1.3 OBJETIVOS .....	18
1.3.1 Objetivo geral .....	18
1.3.2 Objetivos específicos.....	18
<b>2 DIESEL</b> .....	<b>19</b>
<b>3 COMPOSTOS SULFURADOS REFRACTÁRIOS A HDS</b> .....	<b>21</b>
<b>4 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)</b> .....	<b>23</b>
<b>5 MÉTODOS ALTERNATIVOS À HIDRODESSULFURIZAÇÃO</b> .....	<b>25</b>
5.1 DESSULFURIZAÇÃO POR EXTRAÇÃO .....	25
5.2 DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA .....	34
5.3 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO .....	46
5.4 BIODISSULFURIZAÇÃO .....	56
<b>6 DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia para suprir a demanda global energética (GUNAM et al., 2016). No Brasil, a produção de óleo diesel equivale a 45,3% do total de derivados energéticos de petróleo produzidos (ANP, 2017) que são utilizados em veículos automotivos, diversas máquinas agrícolas, de construção e industriais, transporte ferroviário, entre outros (ANP, 2017) (Figura 1).



**Figura 1** - Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo – 2016.  
Fonte: ANP, 2017. Adaptada.

O diesel é derivado do petróleo, um composto natural formado por milhares de componentes, principalmente hidrocarbonetos, contendo compostos de enxofre juntamente com pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos (HSU e ROBINSON, 2007).

A composição do petróleo varia de acordo com sua origem e as refinarias utilizam inúmeros processos físicos e químicos como, destilação, extração, reformas, fracionamentos, hidrogenação e misturas para converter o petróleo bruto em produtos de alto valor (BABICH e MOULIJN, 2003). Os principais produtos são a gasolina, o diesel, óleo combustível, GLP entre outros.

Uma das etapas mais importantes no tratamento do diesel é a sua dessulfurização (DS), processo que consiste na retirada do enxofre do combustível.

A importância de reduzir o teor de enxofre em combustíveis cresce cada vez mais devido às consequências da queima deste composto. A combustão de derivados

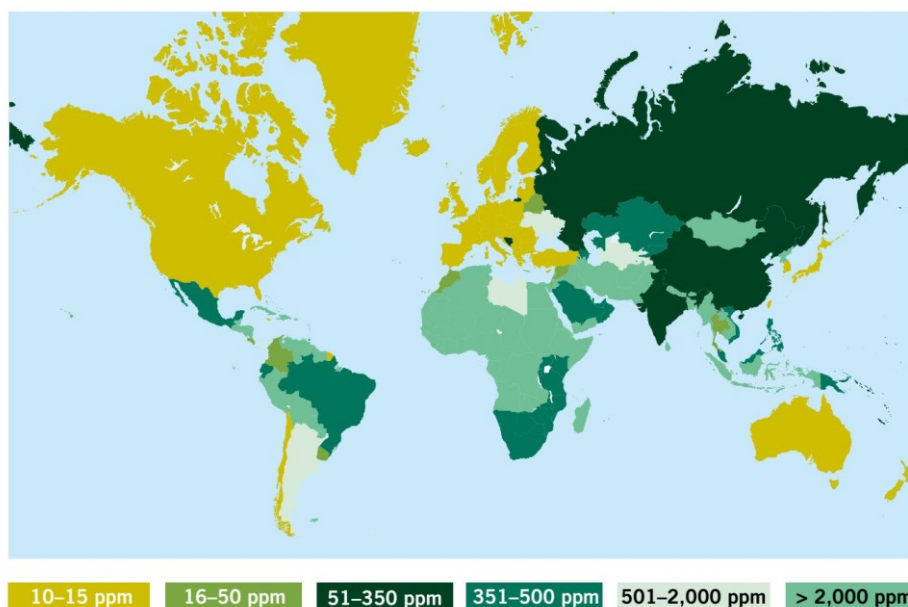
do petróleo (como o diesel, a gasolina) libera  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  e contribui na emissão de material particulado (MOHEBALI e BALL, 2016; STANISLAUS et al., 2010; ZHANG et al., 2009). Dessa forma, a emissão destes gases causa poluição do ar e chuva ácida (GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2008; SOLEIMANI et al., 2007), que é responsável por destruir construções, florestas e envenenar lagos, além de perturbar o equilíbrio natural do meio ambiente diminuindo a diversidade biológica do ecossistema (MOHEBALI e BALL, 2016). Também, há estudos que relacionam o nível elevado de dióxido de enxofre com problemas de saúde, como o câncer de pulmão e problemas respiratórios (POPE III et al., 2002).

Tendo em vista a gama de problemas gerados pela liberação de enxofre no ar, países como o Canadá, os Estados Unidos e as nações Europeias têm feito acordos, desde 1979, para reduzir e monitorar a emissão de dióxido de enxofre no ar (SOLEIMANI et al., 2007). Segundo *Environment and Climate Change Canada* (2013) e Liu et al. (2008), no Canadá e nos Estados Unidos houve uma redução de 500 ppm para 15 ppm de enxofre permitidos para o diesel rodoviário a partir do ano de 2006, sendo que atualmente essa redução se abrange para todos os usos do diesel. Em 2007, o Japão propôs um teor de enxofre de 10 ppm para seu combustível, e em 2010 a Comissão Europeia adotou também um teor de enxofre de 10 ppm para o diesel de uso rodoviário (BU et al., 2011). A Figura 2 apresenta o limite máximo de enxofre permitido no diesel em cada país.

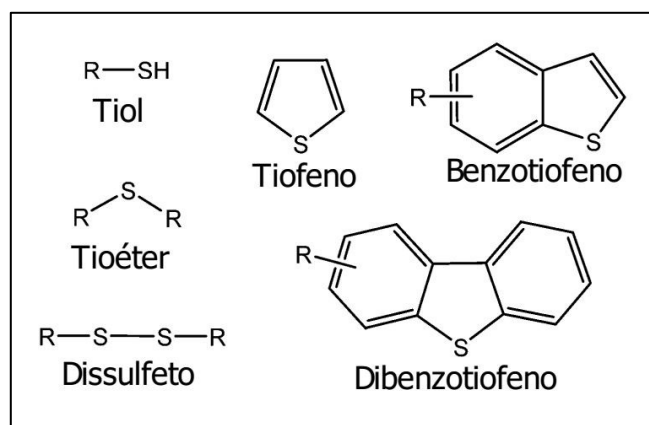
No Brasil, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2018) estão vigentes para uso rodoviário o diesel S10 e o S500 (ou seja, que possam ter até 10 ppm e 500 ppm de enxofre, respectivamente), e para uso não rodoviário o diesel S1800.

O grande desafio das refinarias é obter um teor tão reduzido de enxofre nos combustíveis com menor custo e menor severidade do processo. Atualmente, nas refinarias, é predominante o uso da hidrodessulfurização (HDS) na remoção do enxofre do diesel. Este método consiste em um processo catalítico em que o óleo é aquecido, e é alimentado à um reator, juntamente com hidrogênio e um catalisador, onde há a remoção de compostos sulfurados através da conversão do enxofre em ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (JIANG et al., 2015; CAMPOS-MARTIN et al., 2010). Normalmente, o processo ocorre à elevadas temperaturas e pressões (CAMPOS-MARTIN et al., 2010).

A HDS é eficaz para remover compostos sulfurados não aromáticos como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos e alguns derivados de tiofenos, porém, é um método pouco efetivo para remoção de compostos sulfurados heterocíclicos como os benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados alquilados (GRANGE e VANHAEREN, 1997; BREYSSE et al., 2003; LEE e VALLA, 2017; SONG, 2003), que representam 70% dos compostos sulfurados em todo o petróleo (LE BORGNE e QUINTERO, 2003). A quantidade de enxofre presente no diesel pode variar entre 0,1 e 0,5% (ALAVI e HASHEMI, 2014). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular de diferentes compostos sulfurados.



**Figura 2** - Limite máximo de enxofre permitido no diesel, janeiro de 2014.  
Fonte: OPEC, 2014. Adaptada.

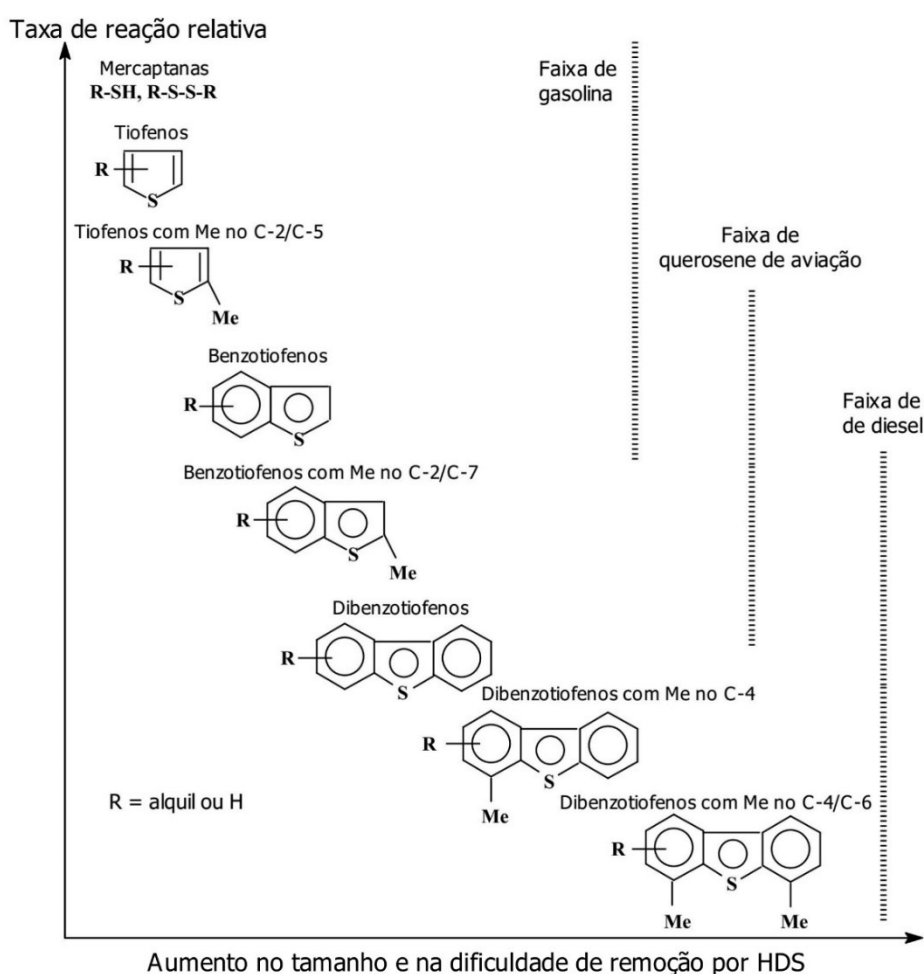


**Figura 3** - Estruturas moleculares de compostos orgânicos sulfurados encontrados em combustíveis fósseis.  
Fonte: ABRO et al., 2014. Adaptada.

Por essa razão, outros métodos de dessulfurização diferentes da HDS vem sendo investigados, como a oxidação (ODS), a adsorção (ADS), a extração (EDS) e a biodessulfurização (BDS). O presente estudo pretende realizar uma revisão na literatura dos métodos alternativos à HDS e comparar suas vantagens e desvantagens em relação a ela.

### 1.1 PROBLEMA

A reatividade dos compostos sulfurados varia de acordo com sua estrutura e o local onde se encontra o átomo de enxofre. Nos destilados médios, como o diesel, a maior parte do enxofre está presente na forma de compostos heterocíclicos condensados, como os benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados (TOLEDO e FILHO, 2005; MA et al., 1994).



**Figura 4** - Reatividade de diversos compostos sulfurados na HDS versus suas estruturas moleculares.

Fonte: SONG, 2002. Adaptada.

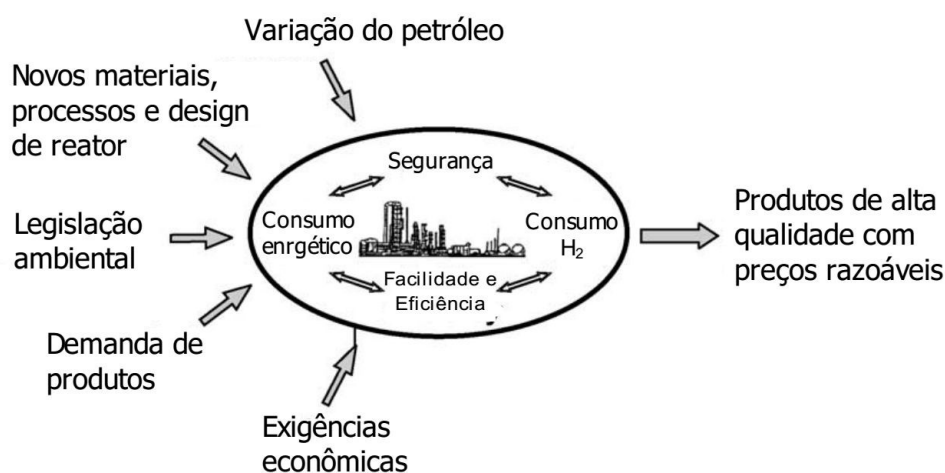


A Figura 4 apresenta a refratariedade à hidrodessulfurização (HDS) de diferentes compostos sulfurados. Nota-se que os compostos com maiores pesos moleculares (dibenzotiofenos e seus derivados) são os menos reativos e os mais refratários a HDS, ou seja, os mais difíceis de serem removidos (AYDIN et al., 2015).

Para obtenção de um diesel com baixo teor de enxofre (<15 ppm), há a necessidade de uma maior severidade no processo, pois os compostos sulfurados remanescentes no diesel com teor de enxofre menor que 500 ppm são em sua maioria DBTs e seus derivados, justamente aqueles que possuem baixa reatividade no processo de HDS (BHANDARI et al., 2006).

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Continuamente as refinarias necessitam de mudanças e melhorias em suas tecnologias devido à fatores internos e externos que limitam seus processos (Figura 5).



**Figura 5** - Fatores internos e externos que influenciam uma refinaria.  
Fonte: BABICH e MOULIJN, 2003. Adaptada.

A qualidade do petróleo varia de acordo com sua origem, porém com o passar do tempo, a qualidade dos óleos que são explorados está cada vez pior (SHAFI e HUTCHINGS, 2000). A quantidade de enxofre nos óleos tem aumentado, e com isso as refinarias tem o desafio de investir em tecnologias para produzir com mais qualidade e com o menor custo possível (SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

Como já mencionado, as leis ambientais estão cada vez mais rigorosas, e para cumpri-las, a HDS tem que operar a condições extremas de temperatura e pressão,

gerando problemas como, a redução do ciclo do catalisador, um consumo maior de hidrogênio, conseqüente aumento na liberação de CO<sub>2</sub>, como também um custo maior de operação e perda na qualidade do combustível, não sendo uma opção muito atrativa para as indústrias (LIU et al., 2008; SONG, 2003).

Segundo a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 2014), a instalação de uma nova unidade de HDS para dessulfurização ultrabaixa do diesel (<15 ppm S) custa quase o dobro da instalação de uma unidade nova de HDS para obter 500 ppm de S (Tabela 1). A US EPA também compara o consumo de hidrogênio, a eletricidade e o custo do catalisador para a instalação de uma nova unidade de HDS para obtenção de diesel com 500 ppm e 15 ppm (Tabela 1).

**Tabela 1** - Comparação entre a instalação de uma nova unidade de HDS para obter diesel com 500 ppm e 15 ppm de enxofre, para uma capacidade de 25.000 barris por dia (bpd).

<b>Critério</b>	<b>500 ppm</b>	<b>15 ppm</b>
Custo (milhões \$)	16 – 21	31 – 42
Consumo de hidrogênio (ft <sup>3</sup> /barril)	147 – 738	240 – 1100
Eletricidade (KwH/barril)	0,2 – 0,4	0,6 – 1,2
Custo do catalisador (\$/bpd)	0,1 – 0,3	0,3 – 0,8

Fonte: US EPA, 2014. Adaptada.

Em vista do aumento da severidade do processo e conseqüente investimento adicional requerido para obter um teor baixo de enxofre (<10 ppm) no diesel através da HDS, processos alternativos à hidrodessulfurização vem sendo desenvolvidos. Estes métodos são desenvolvidos para que possam remover principalmente os compostos sulfurados refratários à HDS em condições de operação brandas (STANISLAUS et al., 2010). Os diferentes métodos propostos são investigados quanto a eficiência de remoção de sulfurados, como também quanto a sua viabilidade técnica e financeira (ITO e VAN VEEN, 2006).

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo geral

Fazer uma revisão a respeito dos métodos que vem se mostrando mais promissores na redução da quantidade de enxofre no diesel, principalmente com respeito aos compostos refratários.

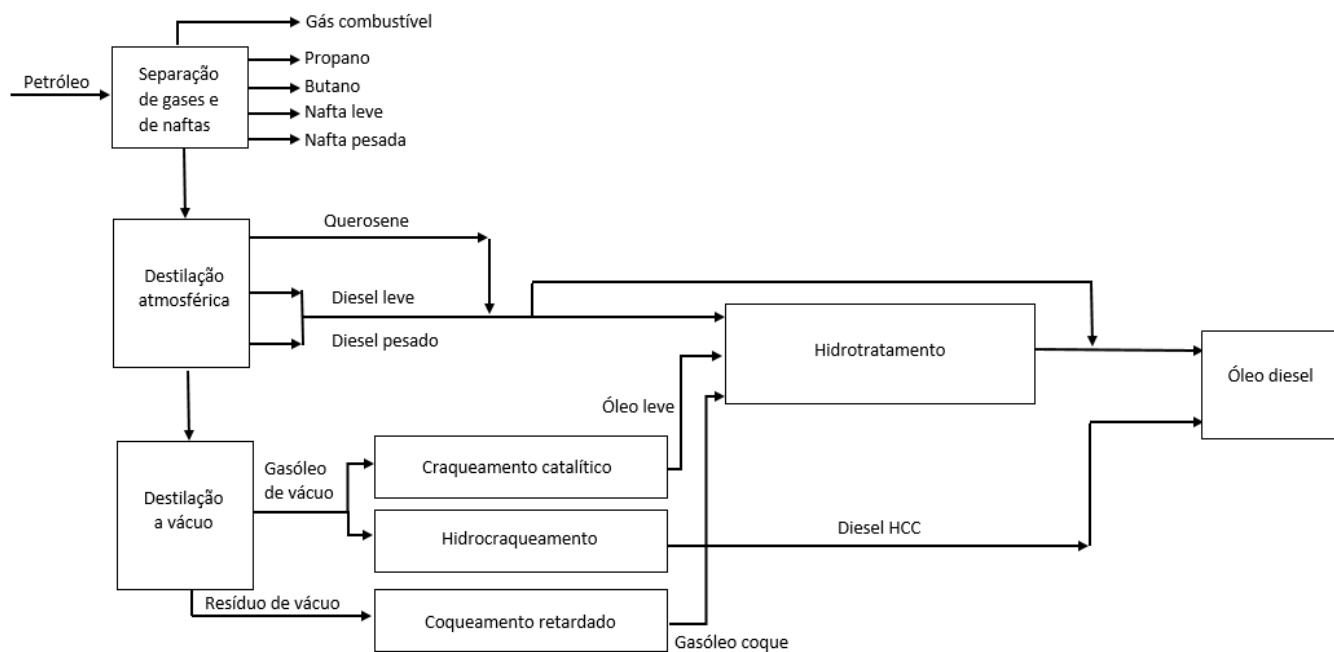
### 1.3.2 Objetivos específicos

- Buscar na literatura os métodos de dessulfurização que vem recebendo maior atenção nas pesquisas científicas;
- Apresentar de forma geral os diferentes métodos que vem sendo estudado;
- Apresentar resultados de trabalhos realizados que utilizaram diferentes métodos de dessulfurização que não seja a hidrodessulfurização;
- Avaliar as vantagens e desvantagens destes métodos alternativos a hidrodessulfurização em relação a ela.

## 2 DIESEL

O óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono. Os hidrocarbonetos parafínicos apresentam as melhores características de combustão, em contrapartida, os aromáticos presentes no óleo são os hidrocarbonetos menos desejáveis, por apresentarem baixa qualidade de ignição (FARAH, 2012). Os naftênicos estão presentes no óleo em quantidades significativas, mas não trazem impactos positivos ou negativos em relação a qualidade. Já os olefínicos, se presentes no diesel, podem levar a problemas de estabilidade (FARAH, 2012).

A produção do diesel, no Brasil e no mundo, é baseada principalmente na junção das correntes diretas da destilação atmosférica (gasóleos leve e pesado) hidrotratadas, com as correntes do coqueamento retardado e craqueamento catalítico estabilizadas por hidrotratamento (WU, 2010). Para a comercialização, o diesel recebe adição de biodiesel (FARAH, 2012). As refinarias brasileiras apresentam, em geral, o esquema básico de refino (Figura 6).



**Figura 6** - Esquema básico de refino.  
Fonte: FARAH, 2012. Adaptada.

Para atingir baixo teor de enxofre (<10 ppm) o processo de hidrodesulfurização passa por diversas mudanças que afetam a qualidade do diesel. As propriedades afetadas são: (i) redução da lubrificidade, (ii) redução da densidade, (iii)

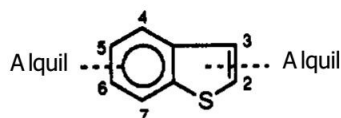
diminuição da condutividade elétrica do óleo, (iv) redução de anti-oxidantes, e (v) degradação das propriedades anti-corrosivas, que geram a necessidade da adição de aditivos, que aumentam o custo de produção (STANISLAUS et al., 2010).

### 3 COMPOSTOS SULFURADOS REFRAATÓRIOS A HDS

Existem diversos compostos sulfurados presentes no diesel com diferentes reatividades em relação a hidrodessulfurização (HDS), e para a melhor compreensão da refratariedade destes compostos ao tratamento, algumas características que influenciam no processo são estudadas.

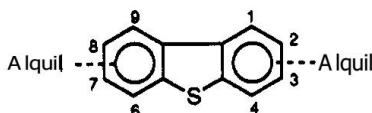
Os compostos sulfurados refratários a HDS, presentes no diesel, são classificados em quatro grupos (MA et al., 1994):

1 - O primeiro grupo consiste na maior parte dos alquil benzotiofenos (BTs) (Figura 7).



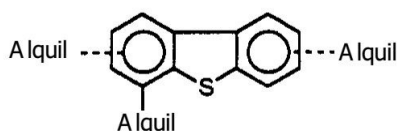
**Figura 7** - Estrutura molecular de alquil benzotiofenos.  
Fonte: MA et al., 1994. Adaptada.

2 - O segundo grupo são os dibenzotiofenos (DBTs) e seus derivados alquilados sem substituição nas posições 4 e 6 (Figura 8).



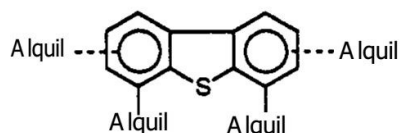
**Figura 8** - Estrutura molecular de dibenzotiofenos sem substituição nas posições 4 e 6.  
Fonte: MA et al., 1994. Adaptada.

3 - O terceiro grupo consiste nos dibenzotiofenos (DBTs) alquilados com um grupo alquil em uma das posições 4 ou 6 (Figura 9).



**Figura 9** - Estrutura molecular de dibenzotiofenos com substituição na posição 4 ou 6.  
Fonte: MA et al., 1994. Adaptada.

4 - O quarto grupo é constituído por dibenzotiofenos (DBTs) alquilados com dois grupos alquil nas posições 4 e 6 (Figura 10).



**Figura 10** - Estrutura molecular de dibenzotiofenos com substituição nas posições 4 e 6.  
Fonte: MA et al., 1994. Adaptada.

Os compostos sulfurados contendo grupos alquil perto do átomo de enxofre são os menos reativos e mais difíceis de serem dessulfurizados (MA et al., 1994; HOUALLA et al., 1980; NAG et al., 1979). A resistência destes compostos à dessulfurização está relacionada com o impedimento estérico causado pelos grupos alquil (HOUALLA et al., 1980). Há duas explicações para a diminuição da reatividade devido aos impedimentos: (i) estes diminuem a reatividade causando dificuldade na interação entre o átomo de enxofre e o sítio ativo catalítico (no processo de HDS) (STANISLAUS et al., 2010), (ii) ou desaceleram a cisão da ligação C-S (BREYSSE et al., 2003).

As densidades eletrônicas dos compostos sulfurados têm sido avaliadas pelos pesquisadores quando estes aplicam os métodos não-hidrodessulfurizativos. Esta característica está relacionada com a reatividade oxidativa e com a capacidade de extração dos compostos sulfurados, que será discutido nas seções 5.1 e 5.2 (JIANG et al., 2011; KIANPOUR e AZIZIAN, 2014). A densidade eletrônica de alguns compostos sulfurados está apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2** - Densidades eletrônicas no átomo de enxofre.

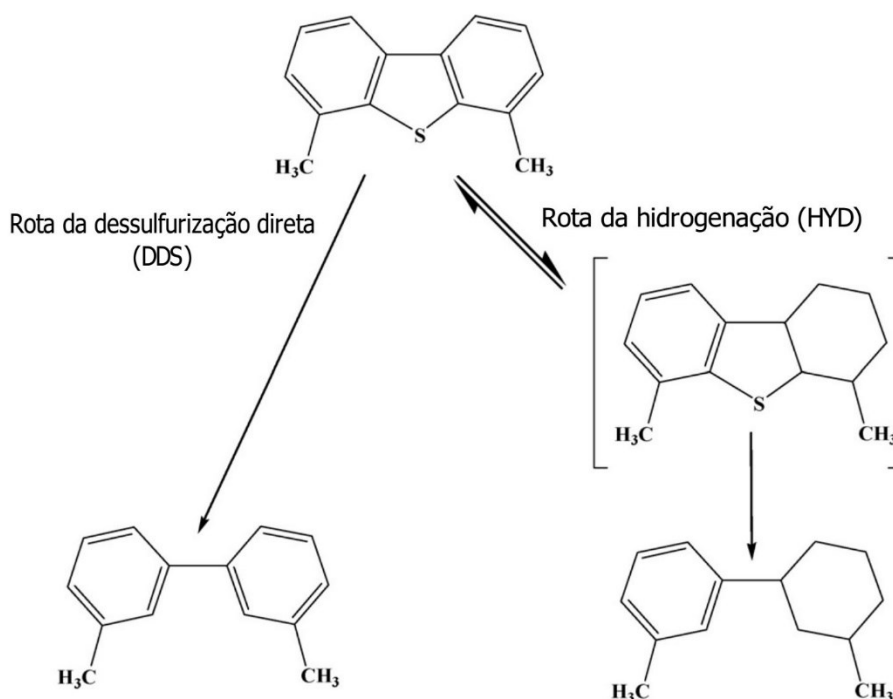
Composto sulfurado	Densidade eletrônica
Metil fenil sulfeto	5,915
Tiofenol	5,902
Difenil sulfeto	5,860
4,6-DMDBT	5,760
4-MDBT	5,759
DBT	5,758
BT	5,739
2,5-DMT	5,716
2-MT	5,706
Tiofeno	5,696

Fonte: OTSUKI et al., 2000. Adaptada.

#### 4 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo convencional utilizado na indústria para retirar o enxofre do diesel. É um processo que ocorre em temperaturas elevadas (300 a 400 °C) e altas pressões (20 a 130 atm) (IBRAHIM et al., 2016). Os catalisadores comumente utilizados na HDS são  $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{Cl}_3$  e  $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{Cl}_3$ , e, em geral, o processo ocorre em reatores de leito com 3 fases distintas, sendo a fase líquida o óleo alimentado, o hidrogênio em fase gasosa e os catalisadores constituem a fase sólida (AYDIN et al., 2015). O processo pode variar entre as refinarias, visto que a carga das correntes de alimentação varia com a qualidade do petróleo e dependem também dos produtos desejados pela indústria.

A hidrodessulfurização de dibenzotiofenos (DBTs) e seus derivados alquilados ocorre por duas rotas principais, sendo elas, a dessulfurização direta (DDS) e a hidrogenação (HYD) (STANISLAUS et al., 2010). Na primeira via, ocorre a remoção direta do átomo de enxofre levando a formação de bifenil, enquanto que a segunda via é caracterizada pela hidrogenação de um dos anéis benzênicos do dibenzotiofeno, levando a formação de tetra-hidrodibenzotiofeno que, posteriormente, é dessulfurizado (formando ciclo-hexilbenzeno) (BREYSSE et al., 2003). A Figura 11 apresenta as duas rotas.



**Figura 11** - Rotas de reação dos dibenzotiofenos e seus derivados na HDS.  
Fonte: STANISLAUS et al., 2010. Adaptada.



Para reduzir o teor de enxofre no diesel de 500 ppm para 10 ppm é necessário que a atividade catalítica seja aumentada e ocorra o aumento da severidade do processo, especialmente elevando a pressão do hidrogênio (BREYSSE et al., 2003).

Para as refinarias, o aumento da severidade implica na construção de novas unidades operando a elevadas condições de pressão, além de aumentar o consumo de hidrogênio, ambas tornando o processo custoso (BREYSSE et al., 2003).

No processo de HDS, a taxa de dessulfurização é rápida no início e depois se torna lenta gradualmente, principalmente para os compostos sulfurados mais refratários (MA et al., 1994). As principais causas disso são a inibição de espécies reativas pelo ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) produzido na HDS, e a inibição causada pelos produtos aromáticos com forte adsorção (MA et al., 1994).

Compostos nitrogenados são fortes inibidores das reações de hidrodessulfurização, em vista disso, propostas de pré-tratamento do diesel para remover o nitrogênio têm sido investigados (CHIARO et al., 2011). Chiaro et al. (2011) observou que a redução de 50% de nitrogenados permitiu que se alcançasse os mesmos níveis de hidrotreamento com uma temperatura de 20 °C inferior àquela utilizada para tratar o diesel original (380 °C).

Apenas aspectos gerais da HDS foram discutidos neste capítulo, outros estudos mais aprofundados sobre a hidrodessulfurização podem ser vistos em López-García et al. (2003), Ferreira et al. (2013), Cotta et al. (1999), Charon-Revellin et al. (2011), Babich e Moulijn (2003), Stanislaus et al. (2010), Srivastava (2012).

## 5 MÉTODOS ALTERNATIVOS À HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Sabe-se que a hidrodessulfurização é o método de redução do teor de enxofre predominante nas refinarias (ABRO et al., 2014). Este método é capaz de atender as especificações e encontrar combustíveis com baixos teores de enxofre (<10 ppm) quando submetido a maiores temperaturas e pressões (SRIVASTAVA, 2012). Como mencionado no presente estudo, o aumento da severidade do processo leva a um aumento do custo do processo, em vista disso, pesquisas são realizadas com o objetivo de minimizar os gastos e atingir as especificações.

Estudos sobre diversos catalisadores e fatores que influenciam na eficiência da HDS têm sido reportados após o início da busca para reduzir o teor de enxofre dos combustíveis, como pode ser visto em Hubaut et al. (2007), da Costa et al. (2005), Vradman et al. (1999), Schmitz et al. (2004).

Embora o processo de HDS tenha dominado a dessulfurização do petróleo nos últimos anos, as restritas especificações motivaram a busca pelo desenvolvimento de novos processos de dessulfurização (ITO e VAN VEEN, 2006).

### 5.1 DESSULFURIZAÇÃO POR EXTRAÇÃO

A dessulfurização por extração (EDS) se baseia no contato entre um solvente e os compostos sulfurados presentes no óleo através da extração líquido-líquido (KAZMI, 2018).

Óleos modelos são frequentemente utilizados em experimentos relacionados a dessulfurização de combustíveis líquidos. Estes óleos são preparados através da mistura de compostos sulfurados (normalmente DBTs, tiofenos, BTs) em n-dodecano, n-heptano, hexadecano, n-octano, entre outros, para representar um combustível real.

A EDS tem sido bastante estudada devido ao fato de que as condições de operação necessárias são mais brandas que na HDS, não necessita de hidrogênio, não requer a utilização de catalisadores, não consome nenhum material durante o processo, além de ser operacionalmente fácil e simples (LIU et al., 2008; REN et al., 2015; AHMED et al., 2015).

Bons extratores devem ter boa habilidade de extração para compostos sulfurados, não contaminar o óleo, não ser tóxico, não ser prejudicial ao meio ambiente e ter estabilidade para ser utilizado várias vezes (DHARASKAR et al., 2013).

Mokhtar et al. (2014) utilizou dimetilformamida (DMF) na EDS de um diesel modelo (contendo 50 ppm de tiofeno, 150 ppm de DBT e 300 ppm de dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), total de 500 ppm S) encontrando uma performance de 90,4%, 96,8% e 77,1% de remoção de enxofre para tiofeno, DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente (condições de operação: extrator/óleo 1:1; T = 29 °C; t = 30 min).

Diversos solventes orgânicos como dimetilformamida (DMF), dimetil-sulfóxido (DMSO), acetonitrila, entre outros compostos orgânicos voláteis (VOC) têm sido relatados no uso da EDS (IBRAHIM et al., 2016; BAN et al., 2013), porém estes compostos trazem limitações devido sua volatilidade, inflamabilidade e toxicidade (WILFRED et al., 2012).

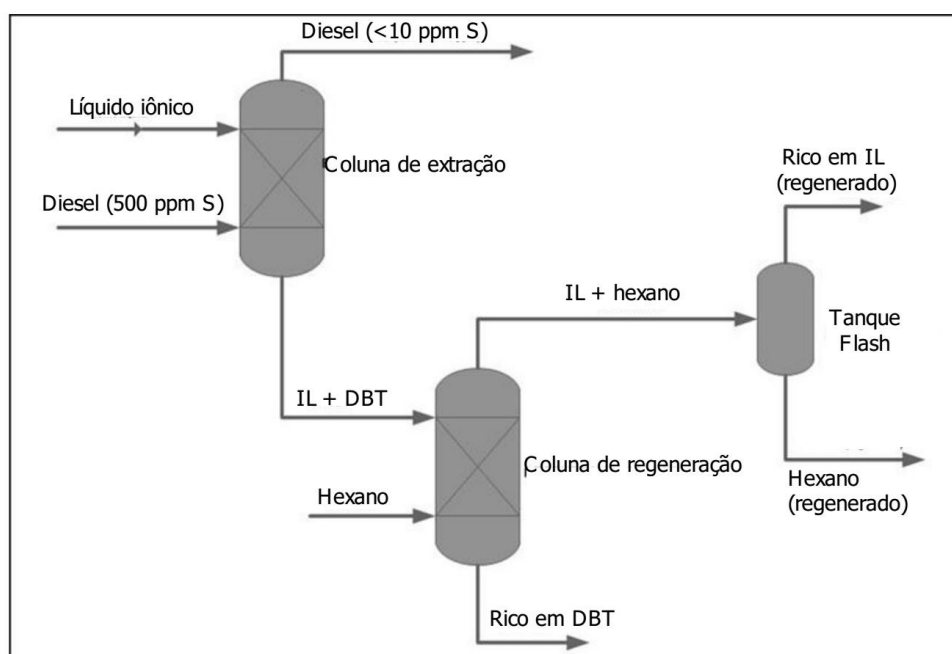
Para superar algumas limitações, o uso de líquidos iônicos (ILs) tem sido bastante estudado na EDS. Líquidos iônicos são frequentemente reportados como agente extratores na dessulfurização do diesel devido algumas de suas propriedades, como imiscibilidade em óleos combustíveis, alta afinidade com compostos sulfurados, não volatilidade, não inflamabilidade (ZHANG e ZHANG, 2002; WANG et al., 2010). Em adição, possuem alta estabilidade térmica e estão no estado líquido a temperaturas inferiores a 100°C (BOSSMANN et al., 2001).

Ren et al. (2015) utilizou diferentes líquidos iônicos à base de metais (sendo o 1-butil-3-metilimidazol (BMIM) o cátion) para extrair compostos sulfurados em um óleo modelo e, posteriormente, realizou a EDS em uma amostra de diesel sob as condições ótimas determinadas em seu estudo. No diesel modelo houve remoção de mais que 90% para todos os diferentes compostos sulfurados (DBT, 2-metil tiofeno, BT e tiofeno) com o solvente [BMIM]HSO<sub>4</sub>/FeCl<sub>3</sub> nas condições ótimas encontradas (500 ppm de enxofre inicial; t = 5 min; T ≈ 27 °C; IL/óleo 1:1). Na amostra de diesel (teor de enxofre inicial 12400 ppm), com as mesmas condições de operação que a utilizada para o diesel modelo, a porcentagem de remoção foi de 99%, em apenas um ciclo.

Dharaskar et al. (2013) utilizou o líquido iônico (IL) de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]BF<sub>4</sub> na dessulfurização por extração de óleo modelo (500 ppm S) e diesel (385,13 ppm S). Para todos os compostos sulfurados analisados (tiofenos, DBT, BT e 3-metiltiofeno (3-MT)) os resultados foram razoáveis (53,8%, 66%, 63,9% e 47,9%, respectivamente, para condições de operação de: t = 30 min; T = 30 °C; extrator/óleo 1:3), sendo a ordem da reatividade DBT>BT>tiofenos>3-MT.

Para o diesel houve remoção 55,8% de compostos sulfurados em apenas um ciclo (Condições de operação:  $t = 30$  min;  $T = 30$  °C; extrator/óleo 1:1).

[BMIM]BF<sub>4</sub> também foi analisado por Kazmi (2018), que encontrou as condições ótimas de dessulfurização como sendo  $T = 40$  °C,  $p = 2$  bar, razão extrator/óleo 3:1. Kazmi (2018) utilizou um simulador de processos afim de determinar os melhores parâmetros para aplicação industrial. O autor demonstrou que para obter um teor <10 ppm de enxofre no diesel seria necessário um número elevado de estágios na coluna (10 estágios), como também um fluxo maior de líquido iônico em relação ao diesel (3:1). A Figura 12 representa um diagrama do processo de extração de tiofenos com o uso de líquidos iônicos proposto por Kazmi (2018).



**Figura 12** - Diagrama do fluxo do processo de extração de tiofenos utilizando líquidos iônicos.  
Fonte: KAZMI, 2018. Adaptada.

Liu et al. (2008) comparou a performance extratora de 8 líquidos iônicos de base ácida. O líquido que obteve melhor performance foi o [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>HMIIm][Tos], sendo este usado para avaliar a retirada de compostos sulfurados de um diesel (contendo 438 ppm S). Comparando o efeito da extração em diferentes compostos sulfurados pode-se dizer que para os tiols, sulfetos e espécies similares a extração foi relativamente pequena, porém, para DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT os resultados foram satisfatórios (condições de operação: líquido iônico/óleo modelo 1:1,  $t = 35$  min,  $T = 80$  °C) (LIU et al., 2008). Para o diesel, a dessulfurização ocorreu em multi-estágios

(5 estágios) onde o teor de enxofre reduziu gradativamente de 438 ppm para 45 ppm após o 5º estágio (condições de operação:  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 25\text{ min}$ ; diesel/líquido iônico 4:1) (LIU et al., 2008).

Com o líquido iônico a base de fosfônio, CYPHOS101-IL, Jha et al. (2016) obteve uma taxa de remoção de DBT de 81,4% em apenas um ciclo (condições de operação:  $t = 60\text{ min}$ ;  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; extrator/óleo 1:3; diesel modelo: 250 ppm DBT inicial). O autor observou que o aumento da temperatura elevou a capacidade de extração de DBT, o que é justificado pelo fato de que maiores temperaturas diminuem a viscosidade do líquido iônico aumentando o contato entre o solvente e o óleo (JHA et al., 2016).

Kianpour et al. (2016) analisou o líquido iônico [TBCMP][Br] a base de fosfônio na dessulfurização extrativa de óleos modelos (contendo 500 ppm de BT, DBT e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)). A eficiência para remover compostos sulfurados diminuiu na ordem  $\text{DBT} > \text{BT} > 4,6\text{-DMDBT}$ , com uma taxa de remoção de 69%, 53% e 40%, respectivamente (condições de operação:  $t = 15\text{ min}$ ;  $T = \text{ambiente}$ , solvente/óleo 1:2). A eficiência extrativa tem relação com a densidade eletrônica dos compostos sulfurados. Quanto maior a densidade eletrônica melhor é a interação deles com o extrator (KIANPOUR e AZIZIAN, 2014). No entanto, quando há impedimentos estéricos, como os grupos metil das posições 4 e 6 do DBT, a eficiência extrativa diminui (KIANPOUR e AZIZIAN, 2014).

Após 4 ciclos, Kianpour et al. (2016) obteve teor de DBT  $< 10\text{ ppm}$ , porém o uso do mesmo solvente em múltiplos ciclos foi inviável devido a significativa diminuição na eficiência extrativa do mesmo. O autor também avaliou a regeneração do solvente, sendo esta possível, entretanto, os métodos comumente reportados não são economicamente desejáveis segundo Kianpour et al. (2016).

Diferentemente de Jha et al. (2016), Kianpour et al. (2016) observou que o aumento da temperatura ( $15^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ) melhorou a eficiência extrativa nos primeiros 5 minutos de processo, porém, após esse tempo houve redução da extração. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o líquido iônico estudado por Kianpour et al. (2016) era de baixa viscosidade, e ILS de baixa viscosidade tem melhor capacidade de extração a temperaturas mais brandas (ABRO et al., 2014).

Yao et al. (2016) reportou o uso de líquidos iônicos magnéticos baseados em guanidínio num processo de dessulfurização por extração. O líquido iônico [TMG]Cl/1,5FeCl<sub>3</sub> demonstrou ótima performance na EDS de um óleo modelo (900

ppm S, sendo eles DBT, BT e tiofenos) que continha tolueno (composto presente em combustíveis que dificultam a remoção do enxofre devido competição). Após 5 minutos de tratamento, o teor de enxofre caiu de 900 ppm para 5,4 ppm (condições de operação:  $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; extrator/óleo 1:2). Em seu estudo, o autor também provou que o líquido iônico magnético mostrou maior seletividade para os compostos sulfurados em relação ao tolueno (YAO et al., 2016).

Líquidos iônicos magnéticos são conhecidos por serem de fácil separação e reutilização (WANG et al., 2012; DÖBBELIN et al., 2011). Após 7 ciclos de regeneração e reutilização,  $[\text{TMG}]\text{Cl}/1,5\text{FeCl}_3$  apresentou uma taxa de remoção de enxofre de 94%. A solubilidade dos líquidos iônicos no óleo é um fator importante para que este seja aplicado na indústria, devido ao fato de que não é desejável a dissolução destes nos combustíveis.  $[\text{TMG}]\text{Cl}/1,5\text{FeCl}_3$  demonstrou baixa solubilidade em óleo, boa regeneração e reutilização, sendo tecnicamente viável sua aplicação industrial.

Os líquidos iônicos apresentam significativos resultados na EDS, porém seu uso para escala industrial se torna limitado devido a sua síntese ser relativamente complexa, sua toxicidade, baixa biodegradabilidade e custo elevado (TANG et al., 2015).

Uma alternativa mais sustentável aos líquidos iônicos relatada na literatura são os solventes eutéticos profundos (DES), conhecidos também como uma nova família dos ILs (ZHANG et al., 2012). Estes são atrativos por possuírem características, como, não toxicidade, baixo custo quando comparado aos ILs e, geralmente, são biodegradáveis (HAYYAN et al., 2013; GANO et al., 2014).

DES são sintetizados a partir de uma mistura de dois ou mais componentes, normalmente com um dos componentes sendo um sal a base de fosfônio quaternário ou amônio, que resultam em um líquido com o ponto de fusão menor que o ponto de fusão de seus compostos constituintes (GANO et al., 2017; ABBOTT et al., 2003).

Tang et al. (2015) investigou o uso de um solvente eutético profundo (DES) contendo íon arenium na aplicação da EDS de óleos modelos (contendo 500 ppm de 3-metil tiofeno, BT e DBT separadamente) e um óleo real (682,05 ppm S). Para os óleos modelos as melhores performances foram de 99,81%, 99,65% e 89,64% para 3-metil tiofeno (3-MT), BT e DBT, respectivamente (condições de operação: razão extrator/óleo 0,06:1;  $t = 10\text{ min}$ ;  $T \approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para o óleo real a remoção de enxofre foi de 92% para as mesmas condições que o óleo modelo.

Rahma et al. (2017) utilizou solventes eutéticos profundos (DES) formados por tetra-butil brometo de amônio (TBAB) e polietileno glicol (PEG) para realizar a EDS em modelos de diesel (500 ppm de DBT e tiofeno) e diesel comercial com diferentes concentrações de enxofre (diesel A = 277 ppm S; diesel B = 248,07 ppm S; diesel C = 48,98 ppm S). Para os modelos de diesel, o solvente TBAB/PEG-600 obteve melhor performance com capacidade de remoção de 82,4% e 62,16% para DBT e tiofeno, respectivamente (condições de operação: DES/óleo 1:1; T = 25 °C; t = 30 min). Houve remoção de 100% de DBT quando realizados 3 estágios com a mesma condição operacional, e o solvente demonstrou boa reciclabilidade perdendo pouca eficiência após ser reciclado 5 vezes. Com o diesel comercial, a melhor remoção foi de 46,75% para o diesel (A) sob as mesmas condições dos modelos de diesel. Após 6 estágios foi conseguido um teor abaixo de 50 ppm para o diesel (A).

A eficiência extrativa de um óleo real é menor que a eficiência extrativa de um óleo modelo pelo fato de que o combustível possui uma complexa estrutura, como também, uma elevada variação de compostos sulfurados presentes neste (RAHMA et al., 2017). Logo, ocorre a co-extração de grande quantidade de hidrocarbonetos, levando a perda significativa de diesel produzido (STANISLAUS et al., 2010).

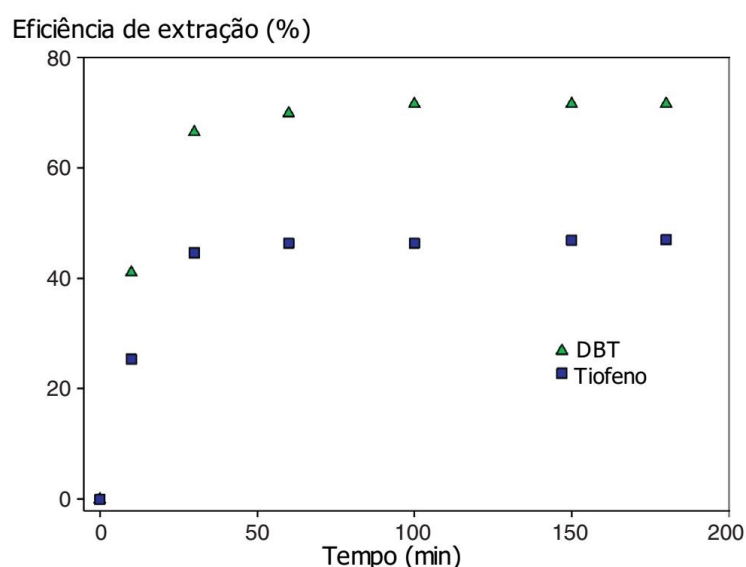
Li et al. (2016a) também estudou solventes eutéticos, da junção de TBAB com diferentes ácidos carboxílicos, como extrator na dessulfurização extrativa de um óleo modelo (500 ppm S, sendo representado por tiofenos, BT e DBT). A capacidade de remoção de TBAB/HCOOH foi de 55,8%, 63,8% e 60% para tiofenos, BT e DBT, respectivamente (condições de operação: extrator/óleo 1:1; t = 30 min; T = 30 °C). Quando aplicado múltiplos estágios a condições ótimas determinadas pelo autor, (condições: extrator/óleo 1:0,5; t = 40 min; T = 30 °C) após 4 estágios foi encontrado teor de enxofre de 8,4 ppm para BT, 8,8 ppm para DBT e 12 ppm para tiofenos. Após 4 reciclagens o solvente teve diminuição significativa de sua eficiência, porém quanto a regenerabilidade ele se mostrou bom, não perdendo suas características quando regenerado. Para o diesel, houve remoção de 70,21% de enxofre sob as mesmas condições ótimas usadas anteriormente pelo autor (após 4 estágios), sendo que a remoção após apenas um estágio não demonstrou eficiência (35,27%).

Li et al. (2016b) estudou solventes eutéticos com íons metálicos (MDES) formados por três componentes, sendo eles, o tetra-butil cloreto de amônio (TBAC), polietileno glicol (PEG) e o composto metálico (MCl<sub>x</sub>). O processo de extração foi analisado em um óleo modelo (1600 ppm DBT). Para o solvente TBAC:PEG:FeCl<sub>3</sub> foi

encontrada uma remoção de 89,53% em apenas um ciclo de EDS (condições de operação:  $t = 15$  min;  $T = 25$  °C; extrator/óleo 1:1). Após ser regenerado e usado em 5 ciclos, TBAC:PEG:FeCl<sub>3</sub> não demonstrou significativa perda na eficiência extrativa.

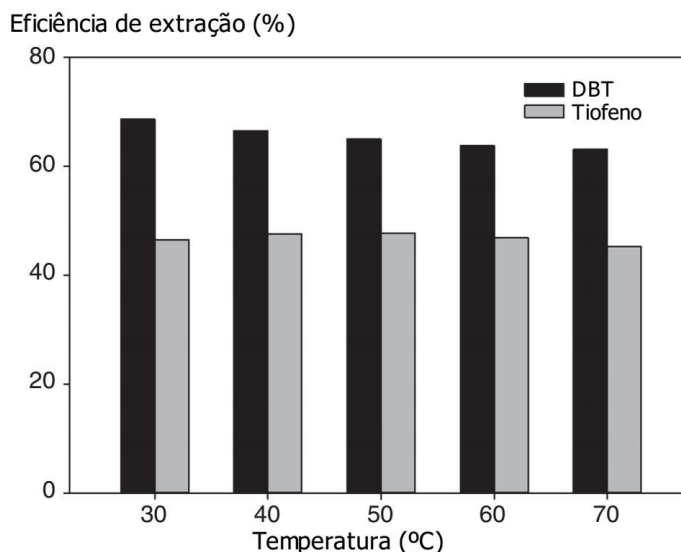
Gano et al. (2017) afirma que a variação de temperatura (30° ~ 70 °C) e a variação de tempo de reação (0 ~ 200 min) tem menor influência na eficiência da dessulfurização de óleos combustíveis do que a fração mássica do solvente (Figuras 13, 14 e 15). O autor estudou um solvente eutético a base de tetra-butil brometo de amônio (TBAB) contendo imidazol na dessulfurização extrativa de óleo modelo (500 ppm S) e diesel comercial obtido de duas estações distintas (estação A: 286 ppm S e estação B: 255 ppm S). Para o diesel comercial (estação A e B) o processo exigiu 5 estágios de extração em batelada para que o teor de enxofre fosse reduzido para menos de 15 ppm (condições de operação:  $T = 30$  °C;  $t = 95$  min; solvente/óleo 1:2).

A aplicação de multiestágios foi escolhida por Gano et al. (2017) devido ao fato de que para se alcançar maiores reduções de enxofre seria necessário o aumento da fração mássica do solvente, o que não é uma alternativa atrativa para a indústria. O solvente TBAB-imidazol mostrou boa regeneração, não demonstrando considerável redução em sua performance extrativa, sendo assim considerado viável seu reciclo na EDS (GANO et al., 2017).

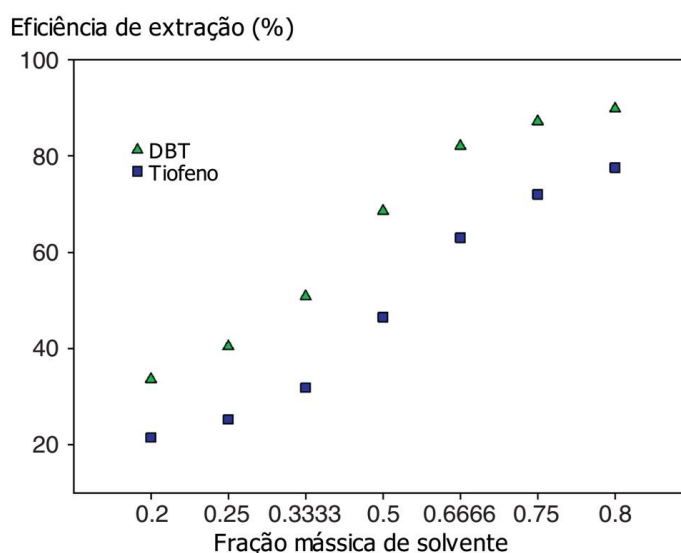


**Figura 13** - Efeito do tempo de extração na habilidade de dessulfurização de DES.  
Fonte: GANO et al. 2017. Adaptada.





**Figura 14** - Efeito da temperatura de extração na habilidade de dessulfurização de DES.  
Fonte: GANO et al. 2017. Adaptada.



**Figura 15** - Efeito da fração mássica do solvente na habilidade de dessulfurização de DES.  
Fonte: GANO et al 2017. Adaptada.

A combinação da extração com a oxidação na dessulfurização de óleos combustíveis é um dos métodos promissoras para aplicação industrial, principalmente por não necessitar de equipamentos especializados no processo, ser de baixo custo e não alterar a qualidade do óleo (ZHAO et al., 2017). Uma das desvantagens do processo é a necessidade de grandes quantidades de solventes extratores (ZHAO et al., 2017).

Zhao et al. (2017) investigou a performance de inúmeros líquidos iônicos como solventes extratores na dessulfurização oxidativa/extrativa, com o  $V_2O_5$  como

catalisador e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como agente oxidante. O solvente [colina][Tf<sub>2</sub>N] obteve remoção de 99,8% de DBT, sendo um dos extratores mais baratos obtidos (condições de operação: T = 22 °C; solvente/óleo 1:1; t = 4 h; óleo modelo: 500 ppm DBT iniciais).

A Tabela 3 mostra a performance de vários solventes extratores no processo de EDS já apresentados neste estudo, como também outros não apresentados, com suas respectivas condições de operação.

**Tabela 3** - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de EDS.

Solvente extrator	Composto sulfurado	Quantidade extraída (%)	T(°C) / t(min)	Extrator/óleo e nº de estágios	Referência
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> HMIIm][Tos]	Diesel (438 ppm S)	89	80 / 25	1:4 e 5	(LIU et al., 2008)
[BMIM]HSO <sub>4</sub> FeCl <sub>3</sub>	DBT (500 ppm) Diesel (12400 ppm)	100 99	≈27 / 5	1:1 e 1	(REN et al., 2015)
DES-T íon arenium (AlCl <sub>3</sub> )	3-MT (500 ppm) BT (500 ppm) DBT (500 ppm) Óleo real (682,05 ppm)	99,81 99,65 89,64 92	≈20 / 10	0,06:1 e 1	(TANG et al., 2015)
TBAB/PEG-600	DBT (500 ppm) Tiofeno (500 ppm) Diesel (277 ppm)	82,4 62,16 46,75	25 / 30	1:1 e 1	(RAHMA et al., 2017)
TBAB/HCOOH	Tiofeno (500 ppm) BT (500 ppm) DBT (500 ppm) Diesel	97,6 98,32 98,24 70,21	30 / 40	1:0,5 e 4	(LI et al., 2016a)
DMF	Tiofeno (50 ppm) DBT (150 ppm) 4,6-DMDBT (300 ppm)	90,4 96,8 77,1	29 / 30	1:1 e 1	(MOKHTAR et al., 2014)
CYPHOS101-IL	DBT (250 ppm)	81,4	30 / 60	1:3 e 1	(JHA et al., 2016)

Solvente extrator	Composto sulfurado	Quantidade extraída (%)	T(°C) / t(min)	Extrator/óleo e nº de estágios	Referência
[TMG]Cl/1,5FeCl <sub>3</sub>	DBT, BT e tiofeno (900 ppm)	99,4	27 / 5	1:2 e 1	(YAO et al., 2016)
[colina][Tf <sub>2</sub> N]	DBT (500 ppm)	99,8	22 /	1:1 e 1	(ZHAO et al., 2017)
	BT (500 ppm)	99,4	240		
	DMDBT (500 ppm)	87,1	22 /		
	Tiofeno (500 ppm)	35	1440		
TBAC:PEG:FeCl <sub>3</sub>	DBT (1600 ppm)	89,53	25 / 15	1:1 e 1	(LI et al., 2016b)
TBAC-imidazol	DBT (500 ppm)	70	30 / 95	1:2 e 1	(GANO et al., 2017)
	Tiofeno (500 ppm)	47		1:2 e 1	
	Diesel comercial (255 ppm)	≈94		1:2 e 5	
[BMIM]BF <sub>4</sub>	Diesel (385,13 ppm)	55,8	30 / 30	1:1 e 1	(DHARASKAR et al., 2013)
	DBT (500 ppm)	73,02			
[TBCMP][Br]	DBT (500 ppm)	69	Ambiente / 15	1:2 e 1	(KIANPOUR et al., 2016)
	BT (500 ppm)	53			
	4,6-DMDBT (500 ppm)	40			

Fonte: Próprio autor.

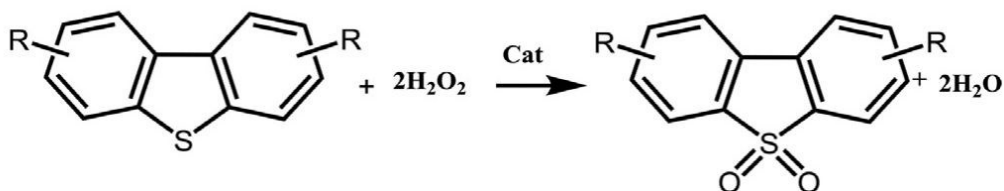
## 5.2 DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

A dessulfurização oxidativa (ODS) demonstra ser um dos métodos promissores devido à sua alta eficiência em remover os compostos sulfurados heterocíclicos em condições brandas de temperatura e pressão, ser mais barata que a hidrodessulfurização, além de não necessitar de dispendiosa quantidade de hidrogênio (ZHANG et al., 2017; BHUTTO et al., 2016).

Na ODS, basicamente, os compostos sulfurados são oxidados, através de um agente oxidante, em seus sulfóxidos e sulfonas correspondentes (Figura 16), e são

removidos do óleo através de extração, adsorção ou destilação (BABICH e MOULIJN, 2003).

A reatividade dos diferentes compostos sulfurados está relacionada com a densidade eletrônica do átomo de enxofre, sendo que os compostos com maior densidade (DTBs e seus derivados alquilados) são os mais reativos na dessulfurização oxidativa (OTSUKI et al., 2000).



**Figura 16** - Reação de oxidação dos dibenzotiofenos e seus derivados.  
Fonte: BHUTTO et al., 2016. Adaptada.

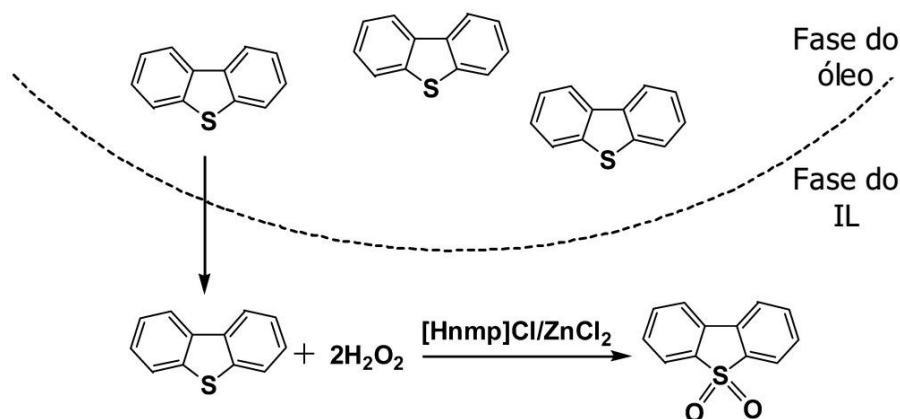
Diferentes tipos de agentes oxidantes têm sido reportados na ODS, como, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), peróxidos orgânicos, ozônio, óxidos de nitrogênio, dentre outros (PAWELEC et al., 2011). Entre eles, o peróxido de hidrogênio é o mais investigado por ter vantagens como, ser de fácil preparação, não gerar subproduto indesejado, possuir atividade catalítica relativamente alta e ser de baixo custo (DEHKORDI et al., 2009; FRAILE et al., 2016).

Diversos catalisadores como ácido acético, pentóxido de vanádio, peroxo complexos de tungstênio e molibdênio, polioxometalatos (POMs), óxidos metálicos, ácidos orgânicos e complexos metálicos, têm sido investigados na ODS (BHUTTO et al., 2016; YANG et al., 2017). Como também há na literatura relatos de diversos solventes polares utilizados na ODS, como acetonitrila, DMF, metanol, DMSO, entre outros (ALI et al., 2009). Porém, como já mencionado no capítulo de dessulfurização extrativa (EDS), estes não são os solventes mais adequados, devido sua volatilidade e por ser prejudicial ao meio ambiente e ao homem (ZHANG et al., 2013).

A remoção dos compostos sulfurados através da oxidação/extração é o método mais reportado na literatura, onde os compostos sulfurados são extraídos pelo contato do óleo com um solvente polar imiscível nele e depois são oxidados (BHUTTO et al., 2016).

O que restringe a ODS é o contato ineficiente do agente oxidante com os compostos sulfurados presentes no óleo (CHEN et al., 2017). Sendo assim, autores têm promovido a oxidação heterogênea para superar este obstáculo (CHEN et al.,

2017). Um dos métodos se baseia no uso de surfactantes para fazer uma condição de reação pseudo-homogênea em óleo/água emulsificada (GAO et al., 2006). E o outro é utilizar um solvente polar, para que o agente oxidante e os compostos sulfurados estejam no mesmo meio e promovam a oxidação (Figura 17) (ZHAO e BAKER, 2015).



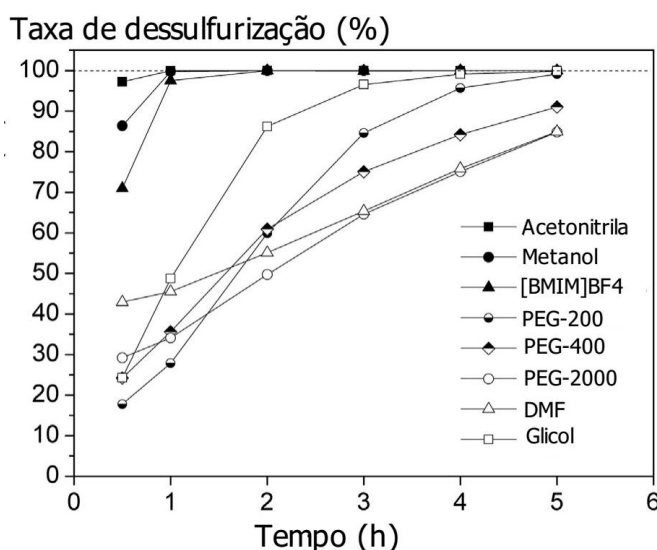
**Figura 17** - Dessulfurização por oxidação catalítica utilizando líquido iônico como solvente e peróxido de hidrogênio como agente oxidante.  
Fonte: CHEN et al., 2015. Adaptada.

Chen et al. (2015) investigou a performance de dessulfurização de líquidos iônicos de ácidos Bronsted-Lewis  $[Hnmp]Cl_x/(ZnCl_2)_y$  em diesel modelo (500 ppm DBT) e diesel (224,6 ppm S), utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Para o diesel modelo houve remoção de 99,9% de DBT após um único ciclo de ODS com o catalisador  $[Hnmp]Cl/(ZnCl_2)$  (condições de operação:  $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 20\text{ min}$ ; O/S 4:1; solvente/óleo 1:3). Para o óleo diesel houve a necessidade de vários estágios para que a performance de remoção se aproximasse da obtida com o diesel modelo. Após 5 estágios, atingiu-se 83,3% de remoção de compostos sulfurados (condições de operação:  $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 20\text{ min}$ ; O/S 50:1; solvente/óleo 1:3). O autor ainda acrescentou uma etapa extra de extração com furfural após 6 estágios obtendo uma taxa de remoção de 97,6% de enxofre, e um diesel com apenas 5,3 ppm S (condições de operação:  $t = 20\text{ min}$ ;  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ; furfural/óleo 1:3). O catalisador foi testado em sua habilidade de reciclagem, mostrando pouca perda na atividade catalítica após 7 ciclos.

Chen et al. (2017) utilizou um poli-líquido iônico a base de fosfotungstato (HPW-PIL) como catalisador, peróxido de hidrogênio como agente oxidante e comparou alguns solventes polares em sua eficiência extrativa (Figura 18). A acetonitrila, o metanol e o  $[BMIM]BF_4$  tiveram o melhor desempenho atingindo a total remoção de

DBT em 1 hora (condições de operação: 10 g de óleo modelo (500 ppm DBT), 2 g de extrator, 0,1 g HPW-PIL, 0,106 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O/S = 6), T = 60°C).

As características ideais de um extrator definem que ele deve ser de baixo custo, baixa viscosidade, não tóxico, não volátil, não inflamável, insolúvel em óleo e livres de heteroátomos que possam contaminar o óleo (DHARASKAR et al., 2013). A acetonitrila e o metanol possuem alta volatilidade e alta solubilidade em óleo, são inflamáveis e tóxicos (WILFRED et al., 2012). O [BMIM]BF<sub>4</sub> é caro, possui heteroátomos que podem vir a contaminar o óleo e é altamente tóxico (ZHAO e BAKER, 2015). Logo, os oligômeros PEG são bons candidatos devido à sua volatilidade insignificante e ser de fácil reciclagem, sendo um extrator promissor para o uso em ODS com extração (CHEN et al., 2017).



**Figura 18** - Influência do solvente extrator na taxa de dessulfurização.  
Fonte: CHEN et al., 2017. Adaptada.

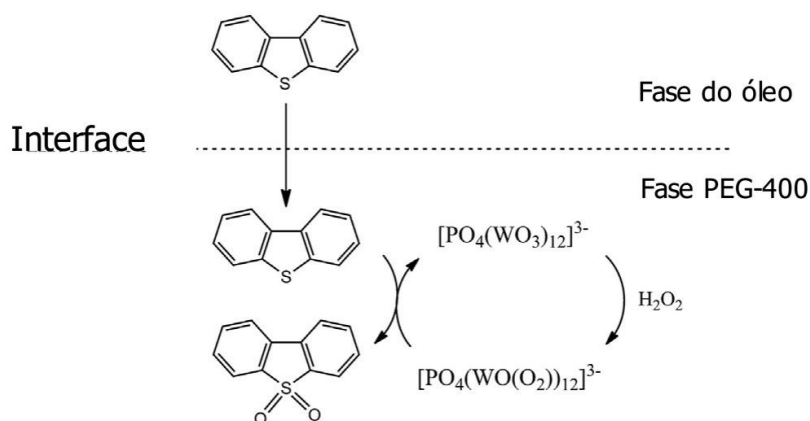
Em seu experimento, Chen et al. (2017) obteve 99,9% de remoção de enxofre do óleo modelo (500 ppm DBT) (condições de operação: 10 g de óleo; 0,1 g HPW-PIL; 2 g de PEG-400; O/S = 20; t = 2 h; T = 80 °C) e 91,5% em um diesel tratado (110 ppm S) (condições de operação: 7 g de diesel; 0,2 g AlCl<sub>3</sub> anidro; t = 30 min; T = 30 °C). No diesel houve a necessidade de realizar uma adsorção com AlCl<sub>3</sub> após oxidação para obter resultados satisfatórios.

O mecanismo proposto por Chen et al. (2017) é formado por 4 etapas: (1) extração dos compostos sulfurados do óleo para a fase do líquido iônico (PEG-400); (2) oxidação do catalisador; (3) reação redox entre o catalisador e o composto

sulfurado; (4) repetição dos passos (2) e (3), sendo que o composto oxidado permanece na fase do líquido iônico (Figura 19).

Como já mencionado no capítulo da EDS, dentre os solventes comumente utilizados na extração, os líquidos iônicos têm ganhado destaque devido suas características, e por ser capaz de atuar como catalisador e extrator na ODS (BHUTTO et al., 2016).

Jiang et al. (2015) sintetizou oito líquidos iônicos à base de amida e avaliou a capacidade dessulfurizativa deles à uma mesma condição de oxidação de benzotiofeno e dibenzotiofeno em um óleo modelo (1000 ppm S), utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Dentre os líquidos iônicos avaliados, o [HCPL][TFA] obteve melhor performance (catalisador/extrator) removendo completamente BT e DBT do óleo modelo sob condições ótimas determinadas pelo autor (condições de operação: solvente/óleo 1:1; O/S 6:1; T = 50 °C; t = 15 min e 5 min para BT e BDT, respectivamente). O líquido iônico [HCPL][TFA] também demonstrou ser um catalisador durável e reciclável para o processo, quando submetido a 3 ciclos mantendo a eficiência dessulfurizativa (JIANG et al., 2015).

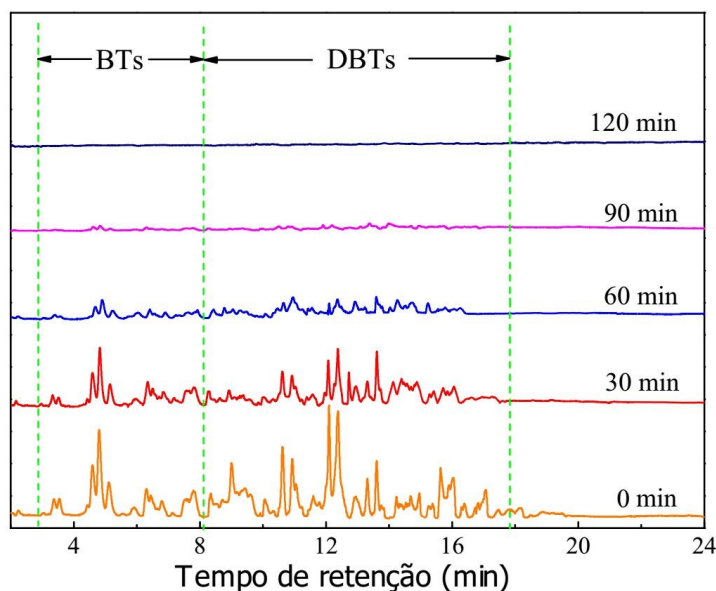


**Figura 19** - Mecanismo proposto para um processo de dessulfurização oxidativa/extrativa.  
Fonte: CHEN et al., 2017. Adaptada.

Jiang et al. (2015) também analisou o [HCPL][TFA] no diesel hidrogenado (659,7 ppm S) e no diesel de corrente direta da destilação (11034 ppm S), obtendo uma taxa de remoção de 98,69% e 99% para o diesel hidrogenado e o diesel de corrente direta, respectivamente, após 2 ciclos de ODS (condições de operação: diesel/solvente 1:1; O/S = 6:1; T = 40 °C e t = 60 min). O teor de enxofre do diesel hidrogenado foi reduzido para 8,62 ppm de enxofre, o que torna atrativa esta aplicação como um complemento para a HDS em um processo de ultra remoção de enxofre.

Porém, devido a dissolução do diesel no líquido iônico, a taxa de recuperação do óleo não foi satisfatória (JIANG et al., 2015).

Zhang et al. (2017) em busca de utilizar um líquido iônico de baixo custo, estável e eficiente, criou o  $[\text{HDBN}]\text{Cl}/n\text{ZnCl}_2$  ( $n=1, 2$  e  $3$ ), composto pelo cátion 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-3-eno (DBN) protonado e pelo ânion  $\text{ZnCl}_2$ . Em seu estudo avaliou a dessulfurização de óleos modelos com quantidades de 500 ppm e 1000 ppm de enxofre (contendo BT, DBT, tiofenos e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT)) e diesel com 559,7 ppm de enxofre por meio da ODS. Em testes realizados por Zhang et al. (2017), o líquido iônico de melhor performance foi o  $[\text{HDBN}]\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ , sendo este um catalisador reciclável e durável, e a melhor condição de operação foi:  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ; O/S 6:1; solvente/óleo 1:5;  $t = 120\text{ min}$ . Após um único ciclo o teor de enxofre caiu de 559,7 ppm para 6,5 ppm, tendo 98,8% de enxofre removido (Figura 20) e 96,3% de diesel recuperado. Este resultado mostrou que não só os compostos sulfurados originais foram removidos, como os produtos da oxidação também foram eliminados, sendo assim o  $[\text{HDBN}]\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$  demonstrou ter uma performance catalítica excelente e uma ótima capacidade extrativa (ZHANG et al., 2017).



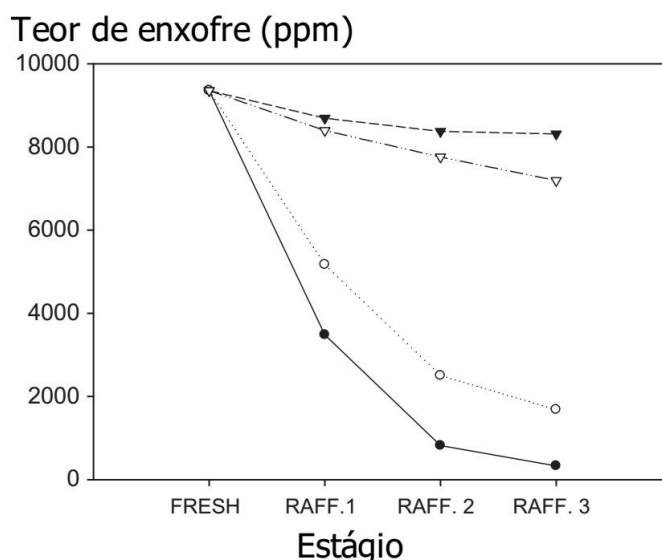
**Figura 20** - Cromatografia gasosa do diesel para identificação de compostos sulfurados.  
Fonte: ZHANG et al., 2017. Adaptada.

Rodríguez-Cabo et al. (2014) aplicou a dessulfurização oxidativa (ODS) em um diesel modelo e um diesel real ( $\approx 9000\text{ ppm S}$ ). Foram testados 4 líquidos iônicos diferentes, sendo o peróxido de hidrogênio o agente oxidante e o ácido acético ( $\text{HOAc}$ ) o catalisador. Para ambas as amostras as condições de operação foram:



solvente/óleo 1:1; O/S 9:1; catalisador/S 9:1;  $T \approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 12 \text{ h}$ . Em ambas as amostras as melhores performances foram dos líquidos  $[\text{C}_6^{2,4}\text{mppy}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , após três ciclos. No óleo modelo,  $[\text{C}_6^{2,4}\text{mppy}][\text{NTf}_2]$  removeu 94% de tiofenos e todo DBT, e  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  removeu 87,1% de tiofenos e todo DBT. No diesel houve remoção de 96,5% e 82% de enxofre por meio dos líquidos  $[\text{C}_6^{2,4}\text{mppy}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , respectivamente (Figura 21). Devido ao menor custo, o autor propôs que o líquido ótimo foi o  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  para ODS do diesel (RODRÍGUEZ-CABO et al., 2014).

Apesar da significativa eficiência dos ILs, sua alta dosagem necessária, assim como, as baixas taxas de difusão causadas por suas viscosidades são as maiores desvantagens do sistema (SAFA et al., 2017). Diante disso, suportes para os líquidos iônicos (SIL) vem sendo estudados, e dentre eles, a sílica é a mais popular devido sua grande área superficial, tamanho de poros ajustáveis e alta estabilidade térmica (SELVAM et al., 2012).



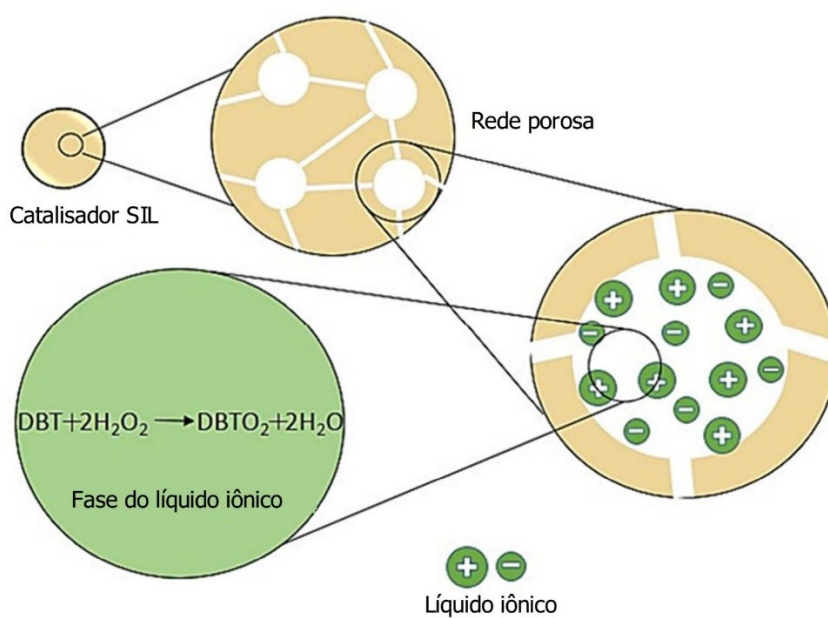
**Figura 21** - Dessulfurização oxidativa de diesel submetidos a 3 estágios com o uso de diferentes líquidos iônicos. Círculo e linha sólida representam  $[\text{C}_6^{2,4}\text{mppy}][\text{NTf}_2]$ , e círculo vazado e linha pontilhada representam  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .  
Fonte: RODRÍGUEZ-CABO et al., 2014. Adaptada.

Safa et al. (2017) avaliou o líquido iônico de ácido de Brønsted  $[\text{Omim}][\text{HSO}_4]$  em um processo de ODS com imobilização de  $[\text{Omim}][\text{HSO}_4]$  em gel de sílica pelo método sol-gel. O diesel utilizado foi um diesel pré-hidratado contendo um teor de enxofre de 746 ppm, e também um diesel modelo contendo BT, DBT, tiofeno e 4,6-DMDBT, tendo um total de 500 ppm de enxofre. O peróxido de hidrogênio foi utilizado

como agente oxidante. No diesel modelo houve boa remoção de enxofre, sendo 99,1% de DBT removidos, no diesel pré-hidratado a desulfurização também foi eficiente, porém apenas 75,7% dos compostos sulfurados totais foram removidos (condições de operação: T = 50 °C; solvente/óleo 1:3; O/S 5:1; t = 50 min, para ambas as amostras).

A eficiência da remoção de enxofre no diesel foi menor devido a grande faixa de compostos sulfurados existentes neste óleo, o que dificulta sua remoção (RAHMA et al., 2017). O suporte de líquido iônico minimizou aspectos como armazenamento, manuseio e descarte de grandes quantidades de líquido iônico, pois, reduziu a quantidade de ILs no processo, sendo este de fácil separação (por gerar um sistema heterogêneo), tornando o processo atrativo para aplicação industrial (SAFA et al., 2017). Além disso, o solvente mostrou boa reusabilidade, tendo perda de eficiência insignificante após 4 usos (SAFA et al., 2017).

O mecanismo de ODS proposto por Safa et al. (2017) supõe que os compostos sulfurados presentes no diesel são inicialmente adsorvidos pela superfície dos catalisadores e penetram em seus poros, onde são extraídos para o filme de líquido iônico e são posteriormente oxidados (Figura 22).



**Figura 22** - Esquema do mecanismo da dessulfurização oxidativa de diesel modelo utilizando líquido iônico suportados.

Fonte: SAFA et al., 2017. Adaptada.

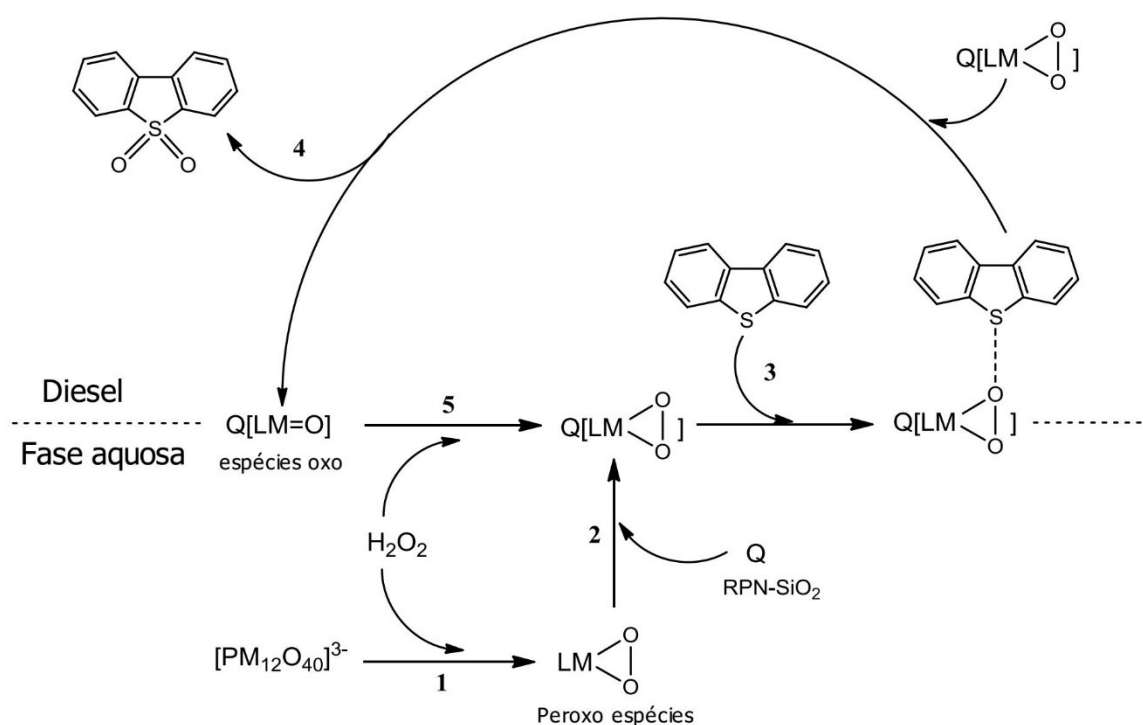
Como já mencionado, em um sistema bifásico (fase aquosa e óleo), o que limita a eficiência na ODS é a resistência de transferência de massa entre a fase aquosa (contendo o agente oxidante e o catalisador) e o óleo (contendo os compostos sulfurados) (BANISHARIF et al., 2017). O uso de agentes de transferência de fase (PTA) ajuda a aumentar a taxa de transferência de massa entre as fases, melhorando a capacidade de dessulfurização (BANISHARIF et al., 2017). Alguns desses agentes são formados por polioxometalatos (POMs), por exemplo.

Craven et al. (2018) utilizou catalisadores heterogêneos POM/RPN-SiO<sub>2</sub> (sendo RPN = (RNH)<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, R = benzil, iso-butil ou iso-propil e POM = PMo, PW ou SiW) para realizar a dessulfurização oxidativa (ODS) em sistema bifásico de um diesel modelo contendo BT, DBT e DMDBT, com peróxido de hidrogênio como agente oxidante, e com o auxílio da sílica fosfatada como suporte. O catalisador de melhor performance foi o PMo/BzPN-SiO<sub>2</sub> que obteve uma conversão de 100% de DBT (condições de operação: DBT/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mol/mol) 1:3, T = 60 °C, t = 3 h). Foi comparado que PMo/BzPN-SiO<sub>2</sub> com o uso da sílica como suporte teve melhor performance que este mesmo catalisador homogêneo já reportado, ou seja, a heterogeneidade possibilitada pelo uso do suporte promoveu vantagens como a fácil separação do catalisador e sua reutilização, se mostrando como um catalisador mais efetivo (CRAVEN et al., 2018).

Segundo o esquema proposto por Craven et al. (2018), POM é degradado em peroxo-POM na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em fase aquosa (1); estas espécies então, são heterogeneizadas a partir de interações com o RPN-SiO<sub>2</sub> (2); depois, peroxo-POM suportado em sílica oxida os compostos sulfurados, na fase do óleo (3); devido a insolubilidade das sulfonas em água, e sua baixa solubilidade em óleo, elas precipitam (4); o catalisador é regenerado por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na fase aquosa (5), completando o ciclo. O diesel é separado do catalisador e sulfonas através de filtração (Figura 23).

Banisharif et al. (2017) estudou a capacidade do catalisador POM de emulsão substituído por vanádio [cetrimônio]<sub>6+x</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>62</sub> (x=1, 3, 5), que foi utilizado como um catalisador anfifílico, na desulfurização oxidativa (ODS) de um diesel modelo (contendo 500 ppm de BT e 500 ppm de DBT) e de um diesel (105 ppm de enxofre). Foi utilizado a extração com acetonitrila para remover os produtos da oxidação do diesel, e o peróxido de hidrogênio foi o agente oxidante. Para melhorar a oxidação, foram adicionados ácido fórmico como co-oxidantes. O catalisador que obteve melhor performance foi o [CTA]<sub>11</sub>P<sub>2</sub>W<sub>13</sub>V<sub>5</sub>O<sub>62</sub>, atingindo uma remoção de enxofre de 97,65%

de DBT e 81,80% de BT e um total de enxofre removido de 88,48% no diesel modelo (nas condições ótimas de: 7,5 g/L catalisador,  $t = 60$  min,  $T = 60$  °C, ácido fórmico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1, O/S = 4). No diesel o teor de enxofre foi reduzido para menos de 10 ppm, sendo um resultado interessante, pois evidencializa que o catalisador de emulsão pode obter alta atividade catalítica em todos os tipos de compostos sulfurados que o diesel contém (ODS realizada na mesma condição ótima que foi realizado com o diesel modelo). A reusabilidade do catalisador também foi testada, sendo este reutilizável por pelo menos 4 vezes sem decair o rendimento (BANISHARIF et al., 2017).



**Figura 23** - Esquema da reação de oxidação de dibenzotiofenos com o uso de catalisadores heterogêneos.

Fonte: CRAVEN, 2018. Adaptada.

Yang et al. (2017) utilizou um polioxometalato (POM) como catalisador heterogêneo, e um poli líquido iônico (PIL) como suporte na dessulfurização oxidativa de BT e DBT em um diesel modelo (contendo 1000 ppm de enxofre) e também em um diesel (contendo 559,7 ppm de enxofre). No diesel modelo, o catalisador PIL-H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub><sup>10-</sup> obteve remoção de 68,9% e 95,5% de BT e DBT, respectivamente (condições de operação:  $T = 30$  °C; O/S 4:1;  $t = 90$  min). Para o diesel, foram encontrados apenas 6,35 ppm de enxofre após ODS combinada com dois ciclos de extração por metanol (condições ótimas de operação:  $T = 50$  °C;  $t = 60$  min; O/S 5:1;

metanol/óleo 1:1). A reusabilidade deste catalisador foi testada obtendo uma performance de 8 ciclos sem mudança na atividade do catalisador.

Outros agentes oxidantes também são utilizados na ODS, porém estes são reportados em menor escala. Sampanthar et al. (2006) utilizou o ar como agente oxidante na ODS, sendo este de baixo custo e ambientalmente bom. A retirada do enxofre do diesel ocorreu à pressão ambiente e temperatura moderada (130~200 °C), em presença de óxidos de metais de transição carregados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi utilizado um diesel não tratado com teor de enxofre entre 430~465 ppm e um diesel modelo com 400 ppm de enxofre, atingindo uma redução de ≈90% para ambas as amostras. A oxidação foi seguida de uma extração com um solvente polar para retirada dos compostos sulfurados do óleo (SAMPANTHAR et al., 2006).

Abdullah et al. (2017) utilizou o terc-butil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante na dessulfurização oxidativa de um diesel comercial (400 ppm S) na presença de óxidos metálicos suportados por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador dopado com ferro Fe/MoO<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteve remoção de 82% de enxofre com o uso do agente extrator dimetilformamida (DMF) (condições de operação: T = 45 °C; t = 30 min; O/S 3:1; solvente/diesel 1:1). Após aplicar uma segunda extração a taxa de remoção aumentou para 96%. Quanto a reutilização do catalisador, este não demonstrou perda significativa na atividade catalítica após 5 ciclos. O agente oxidante TBHP é solúvel em óleo, o que é uma vantagem, porém seu custo elevado não torna seu uso viável para indústria (JIANG et al., 2011).

Semelhante a Abdullah et al. (2017), García-Gutiérrez et al. (2008) também reportou o uso de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador na dessulfurização oxidativa. O autor obteve uma redução do teor de enxofre de 320 ppm para menos de 10 ppm, com o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a acetonitrila como solvente/extrator (condições de operação: T ≈ 60 °C; O/S 11:1; solvente/óleo 1:1; t = 90 min).

A Tabela 4 mostra a performance de dessulfurização oxidativa de alguns sistemas já apresentados no presente estudo.

**Tabela 4** - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de ODS.

<b>Agente oxidante</b>	<b>Catalisador/Solvente</b>	<b>Quantidade extraída (%)</b>	<b>Condições de operação</b>	<b>Referências</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[HCPL][TFA]	100	BT; T = 50 °C; t = 15 min; O/S 6:1; solvente/óleo 1:1; 1 ciclo	(JIANG et al., 2015)
		100	DBT; T = 50 °C; t = 5 min; O/S 6:1; solvente/óleo 1:1; 1 ciclo	
		98,69	Diesel hydrogenado; T = 40 °C; t = 60 min; O/S 6:1; solvente/óleo 1:1; 2 ciclos	
		99	Diesel corrente direta; T = 40 °C; t = 60 min; O/S 6:1; solvent/óleo 1:1; 2 ciclos	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[HDBN]Cl/ZnCl <sub>2</sub>	98,8	Diesel (559,7 ppm); T = 60 °C; t = 120 min; O/S 6:1; solvent/óleo 1:5; 1 ciclo	(ZHANG et al., 2017)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HOAc (ácido acético)/[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	82	Diesel (≈9000 ppm); T = 50 °C; t = 720 min; O/S 9:1; solvente/óleo 1:1; 3 ciclos	(RODRÍGUEZ-CABO et al., 2014)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Hnmp]Cl/ZnCl <sub>2</sub>	99,9	DBT (500 ppm); T = 75 °C; t = 20 min; O/S 4:1; solvente/óleo 1:3; i ciclo	(CHEN et al., 2015)
		83,3	Diesel (224,6 ppm); T = 75 °C; t = 20 min; O/S 50:1; solvente/óleo 1:3; 5 ciclos	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Omim][HSO <sub>4</sub> ]	99,1	DBT (500 ppm) e diesel (746 ppm), respectivamente; T = 50 °C; t = 50 min; O/S 5:1; solvente/óleo 1:3; 1 ciclo	(SAFA et al., 2017)
		75,7		

Agente oxidante	Catalisador/Solvente	Quantidade extraída (%)	Condições de operação	Referências
TBHP	Fe/MoO <sub>3</sub> -PO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / DMF	82	Diesel comercial (400 ppm); T = 45 °C; t = 30 min; O/S 3:1; solvente/óleo 1:1; 1 ciclo	(ABDULLAH et al., 2017)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / acetonitrila	≈96,8	Diesel (320 ppm); T ≈ 60 °C; t = 90 min; O/S 11:1; solvente/óleo 1:1; 1 ciclo	(GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2008)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PIL-H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>42</sub> <sup>10-</sup>	98,9	Diesel (559,7 ppm); T = 50 °C; t = 60 min; O/S 5:1; solvente/óleo 1:1; 1 ciclo	(YANG et al., 2017)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HPW-PIL / PEG-400	99,9	DBT (500 ppm); T = 80 °C; t = 120 min; O/S 20:1; solvente/óleo 1:5; 1 ciclo	(CHEN et al., 2017)

Fonte: Próprio autor.

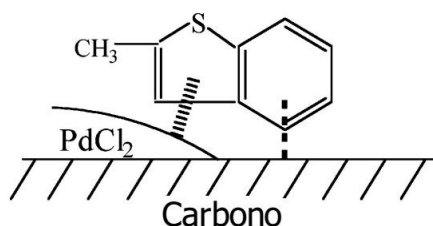
### 5.3 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO

A dessulfurização por adsorção (ADS) é um processo em que compostos sulfurados presentes no diesel são adsorvidos na superfície de um adsorvente sólido e posteriormente são removidos do óleo (ALAVI e HASHEMI, 2014). A ADS pode ser classificada em dois grupos, dependendo da interação que ocorre entre o adsorvente e o composto sulfurado, sendo elas a adsorção reativa e não reativa (IRURETAGOYENA e MONTESANO, 2018).

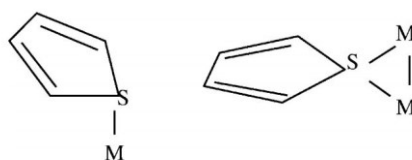
Na adsorção não reativa as interações entre as moléculas dos compostos sulfurados e o adsorvente são fracas, enquanto que na adsorção reativa estas interações entre o átomo de enxofre e os sítios de adsorção são fortes (IRURETAGOYENA e MONTESANO, 2018).

A adsorção do enxofre se baseia em três principais mecanismos: (1)  $\pi$ -complexação, onde ocorre interações entre o elétron  $\pi$  do anel aromático sulfurado e os sítios de adsorção. O anel aromático se adsorve paralelamente a superfície sólida (Figura 24); (2) Interações diretas entre o átomo de enxofre e os sítios de adsorção

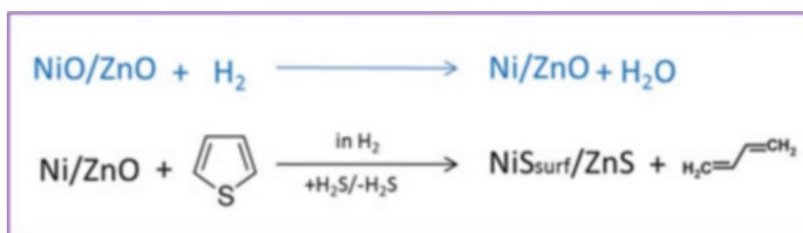
(Figura 25); (3) Incorporação do enxofre em forma de sulfetos metálicos através de uma adsorção reativa (Figura 26) (IRURETAGOYENA e MONTESANO, 2018).



**Figura 24** - Interação entre metilbenzotiofeno e adsorvente (material de carbono).  
Fonte: WANG e YANG, 2007. Adaptada.



**Figura 25** - Interação do átomo de enxofre com o adsorvente.  
Fonte: MA et al., 2002. Adaptada.



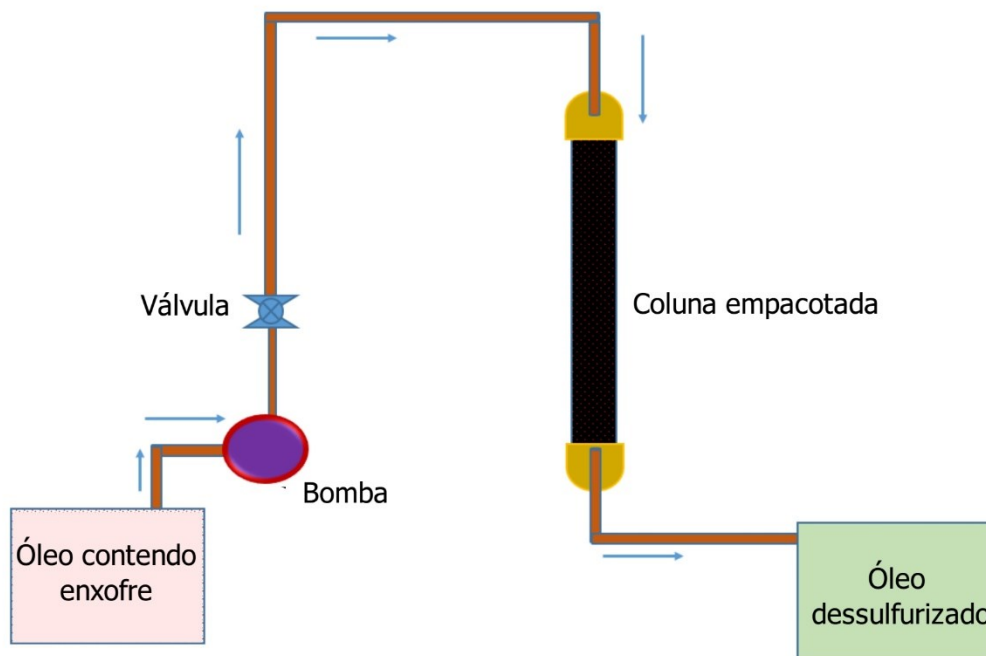
**Figura 26** - Representação esquemática da hidrogenólise do tiofeno utilizando um adsorvente.  
Fonte: BABICH e MOULIJN, 2003. Adaptada por (IRURETAGOYENA e MONTESANO, 2018).

O processo de adsorção tem sido reportado tradicionalmente por batelada (com agitação) ou colunas de leito fixo. Nas colunas de leito fixo o diesel passa através da coluna que contém os adsorventes, sendo que quanto maior o comprimento da coluna, melhor o resultado de adsorção devido a maior área de interação promovida (Figura 27) (DANMALIKI e SALEH, 2016).

Tipicamente, um processo de adsorção em batelada tem quatro etapas: (1) adição do adsorvente na solução de alimentação; (2) boa agitação para melhorar a transferência do soluto da fase líquida para a superfície do adsorvente; (3) separação do adsorvente e do adsorvato (soluto) do volume de solução; (4) remoção do soluto



adsorvido da superfície do adsorvente a partir da utilização de um solvente (ALAVI e HASHEMI, 2014).



**Figura 27** - Esquema de um reator de leito fixo utilizado na ADS.  
Fonte: DANMALIKI e SALEH, 2016. Adaptada.

A adsorção de uma molécula de soluto de uma solução líquida para a superfície de um adsorvente sólido depende de algumas propriedades do soluto, como, tamanho, forma, peso molecular e polaridade (ALAVI e HASHEMI, 2014). Como também, a eficiência do processo depende de propriedades do adsorvente, sendo estas: área superficial, volume do poro, distribuição do tamanho do poro, capacidade de adsorção, seletividade para os compostos sulfurados, durabilidade, dentre outras (BABICH e MOULIJN, 2003; BLANCO-BRIEVA et al., 2011).

Algumas das vantagens da ADS comparada à HDS são as condições de operações brandas (baixa temperatura e pressão próxima a atmosférica), a baixa necessidade de hidrogênio ou oxigênio e o baixo custo (BLANCO-BRIEVA et al., 2011). Além disso, a ADS tem capacidade de remover compostos sulfurados refratários que são dificilmente removidos por HDS (HAJI e ERKEY, 2003).

Muitos estudos têm reportado o desenvolvimento de adsorventes para o uso na dessulfurização de combustíveis líquidos, sendo estes, zeólitos, compostos metal-

orgânicos (MOFs), óxidos metálicos, alumina, gel de sílica, carvão ativado, argilas, resinas, polímeros, nanotubos de carbono dentre outros (ALAVI e HASHEMI, 2014).

Adsorventes ideais devem ser capazes de adsorver compostos sulfurados com rapidez, ser de fácil regeneração e é de vital importância que este seja seletivo, adsorvendo apenas compostos sulfurados aromáticos sem adsorver os demais hidrocarbonetos aromáticos presente no óleo, sendo estes os maiores desafios da ADS (IBRAHIM et al., 2016).

Os carvões ativados (AC) possuem alta capacidade de adsorção para alguns compostos orgânicos e inorgânicos devido sua extensa área de superfície e alta atração física e química entre adsorvente e adsorvato (JOHNS et al., 1999; BAGREEV et al., 2004). Quando comparado com outros adsorventes, como óxidos metálicos, zeólitos e compostos metal-orgânicos (MOFs), o carvão ativado possui vantagens como, boa porosidade (SALEH, 2017a), alta capacidade de adsorção de DBTs devido à sua extensa área superficial que permite a possibilidade de modificações para aumentar os sítios ativos (TRANTAFYLLIDIS e DELIYANNI, 2014) e baixo custo (YU et al., 2015).

Bu et al. (2011) avaliou a performance de vários carvões ativados comerciais de diferentes fontes no processo de adsorção de compostos sulfurados de um diesel (398 ppm S) e um modelo de diesel contendo diversos compostos aromáticos sulfurados (400 ppm S). Comparando a capacidade de adsorção de DBT nos diferentes carvões ativados, Bu et al. (2011) notou que esta é determinada pela estrutura dos poros, o que está de acordo com o que Triantafyllidis e Deliyanni (2014) concluíram quando analisavam diferentes carvões ativados para remoção de 4,6-DMDBT. Segundo Triantafyllidis e Deliyanni (2014), independentemente do tipo e origem do carbono, a morfologia e tamanho dos poros são fatores importantes na adsorção de compostos sulfurados como 4,6-DMDBT. Afirmam ainda, que o mecanismo de adsorção utilizando carvão ativado depende de suas propriedades texturais e superficiais (TRANTAFYLLIDIS e DELIYANNI, 2014).

Bu et al. (2011) obteve capacidade de adsorção de 13,1 mg S/g AC de 4,6-DMDBT no diesel modelo, porém essa adsorção diminuiu para 4 mg S/g AC para compostos sulfurados do diesel ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Esta redução pode ser explicada pelo fato de que os hidrocarbonetos aromáticos presentes no diesel competem com os compostos sulfurados dificultando a adsorção destes (BU et al., 2011).

Haji e Erkey (2003) em seu estudo sobre a seletividade do adsorvente (aerogels de carbono) também obtiveram uma diminuição na capacidade de adsorção quando compararam a quantidade de DBT adsorvidos em um sistema puro (modelo de diesel contendo apenas DBT) com outro sistema contendo DBT e naftaleno. Neste último caso, os compostos de DBT eram adsorvidos em menor quantidade devido a presença de naftaleno (processo a temperatura ambiente) (HAJI e ERKEY, 2003).

Quanto à capacidade de adsorção dos carvões ativados após regeneração, Baltzopoulou et al. (2015) realizou estudos com carvão ativado para dessulfurização de um diesel comercial. Em seus experimentos, o autor percebeu que após 7 ciclos de dessulfurização/regeneração o carvão passou a ter uma performance estável de dessulfurização, porém com uma diminuição de 50% em sua eficiência. Baltzopoulou et al. (2015) também avaliou o processo quanto ao aumento de escala (laboratorial e piloto foram estudadas), e o resultado foi uma redução de 25% na performance da dessulfurização (para escala laboratorial 20 mL diesel tratado/g AC e para piloto 15 mL diesel tratado/g AC, para obter um diesel com 2 ppm de enxofre).

Bu et al. (2011) afirma que o processo de dessulfurização por adsorção envolvendo carvão ativado é realmente muito complexo, mas, apesar das baixas capacidades de adsorção encontradas nos estudos utilizando carvões ativados, estes materiais ainda podem ser considerados como candidatos promissores na dessulfurização, principalmente devido ao seu baixo custo e sua fácil regeneração.

Há diversos relatos de metais ou óxidos metálicos aplicados em suportes como, sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zeólitos e carvões ativados, para aumentar a quantidade de sítios ativos dos adsorventes (SALEH, 2017a). Várias modificações nos carvões ativados têm sido reportadas devido sua capacidade de aumentar a porosidade e área superficial do adsorvente (DANMALIKI e SALEH, 2016; PRAJAPATI e VERMA, 2017).

Saleh et al. (2017b) estudou a capacidade de adsorção de compostos sulfurados (tiofenos (T), BT, DBT, 5-metil-benzotiofeno (MBT), dimetildibenzotiofeno (DMDBT) e 4-metildibenzotiofeno (MDBT)) por meio do uso de carvões ativados (fonte pneu de borracha usado) impregnados com cobalto (Co) e molibdênio (Mo). O AC/MoCo demonstrou ótima adsorção de DBT, MDBT e DMDBT, com remoção de  $\approx 90\%$  destes compostos em 30 minutos de processo (condições de operação: temperatura ambiente; óleo modelo contendo 50 ppm de cada composto sulfurado; capacidade de adsorção:  $\approx 3,5$  mg S/g adsorvente). Em outro trabalho publicado por

Saleh (2017a), o autor também obteve capacidade de adsorção de 3,5 mg S/g para DBT com carvão ativado impregnado com cobre (Cu) e cobalto (Co).

Danmaliki e Saleh (2016) utilizaram carvões ativados (fonte pneu de borracha usado) modificados com cério (Ce) e ferro (Fe) na dessulfurização por adsorção de um óleo modelo (150 ppm S – 50 ppm de tiofeno, 50 ppm BT e 50 ppm DBT). A capacidade de adsorção encontrada por AC/Ce/Fe foi de 16,5 mg S/g, 7 mg S/g e 6,7 mg S/g para DBT, tiofenos e BT, respectivamente (condições de operação: temperatura ambiente, t = 30 min). E nessas mesmas condições, foram removidos ≈80% de DBT e entre 30~40% de tiofenos e BT.

Ambos os experimentos (DANMALIKI e SALEH, 2016; SALEH et al., 2017b) utilizaram o pneu de borracha usado como fonte de carvão ativado. Em seus trabalhos, os autores citam a importância da gestão de resíduos, como o pneu, que não são biodegradáveis e seu descarte tem sido um grande desafio devido a uma série de problemas relacionados a isto. A obtenção do carvão ativado ocorreu por meio da carbonização da matéria prima e posterior ativação do material carbonizado (ROMBALDO, 2008).

Prajapati e Verma (2017) investigaram a performance dessulfurizativa de carvões ativados dopados com níquel (Ni e NiO) e com a implementação de nanofibras de carbono (CNF), em diesel comercial (≈ 115 ppm S) e diesel modelo (800 ppm de DBT e tiofenos). As capacidades de adsorção encontradas para Ni-CNF/ACBs foram 8,1 e 8,2 mg S/g para remoção de DBT no diesel comercial e diesel modelo, respectivamente (condições de operação: t = 4 horas, T = 150 °C). Os autores notaram que a implementação com nanofibras de carbono melhorou a adsorção de compostos sulfurados menores, como, tiofenos.

Posteriormente, Prajapati e Verma (2018) estudaram a capacidade de adsorção de nanofibras de carbono (CNF) dopadas com nanopartículas de níquel (Ni) e cobre (Cu), na remoção de tiofenos (a baixa concentrações: 35, 45 e 70 ppm S). Os autores conseguiram uma capacidade de adsorção de 0,6 mg S/g para o Ni/Cu-CNF, que foi semelhante ao que Sarda et al. (2012) e Dasgupta et al. (2015) encontraram no processo de ADS em condições próximas a Prajapati e Verma (2018) (condições de operação: t = 130 min; T = 30 °C; 35 ppm S iniciais).

Outros materiais de carbono como, aerogel de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, dentre outros, tem sido estudado para aplicação destes em dessulfurização por adsorção (LI et al., 2017).

Li et al. (2017) utilizou materiais de carbono ricos em grupos alquil (ACMs) para avaliar suas performances na dessulfurização de BT, DBT e 3-MT, em óleos modelo (1000 ppm S) e diesel (1000 ppm S). O autor obteve capacidade de adsorção de 21,1 mg S/g e 6,2 mg S/g para o óleo modelo (contendo apenas DBT) e diesel, respectivamente (condições de operação:  $t = 4$  h;  $T \approx 20$  °C). Esta diferença de performance já reportada por diversos autores pode ser causada pela competição entre os compostos aromáticos sulfurados e os não sulfurados. Poli aromáticos como os naftalenos, por exemplo, tem propriedades de adsorção parecidas com DBT e BT, logo, sua presença diminui a performance da ADS para praticamente todos os tipos de adsorventes (LI et al., 2017). Quanto a reciclagem do adsorvente, este foi reutilizado 6 vezes e seu rendimento não demonstrou significativa variação na ADS.

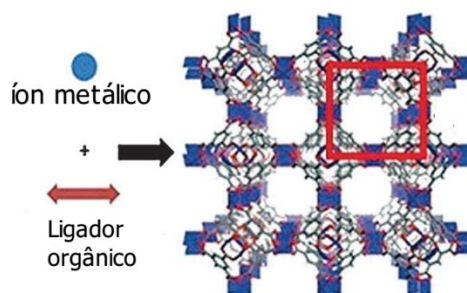
Recentemente, o uso da ODS juntamente com a ADS foi desenvolvido para melhorar a adsorção seletiva. Neste processo, os compostos orgânicos sulfurados são primeiramente oxidados em suas respectivas sulfonas ou sulfetos e depois são adsorvidos por meio do mesmo adsorvente, que atua também como catalisador da oxidação (REN et al., 2016).

Chen et al. (2016) estudou a adsorção das sulfonas de BT e DBT, simulando os produtos da oxidação de BT e DBT, em um diesel modelo utilizando carvão ativado impregnado com íons metálicos de ferro, cobre e níquel ( $\text{Cu}^{2+}/\text{AC}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{AC}$ ,  $\text{Ni}^{2+}/\text{AC}$ ). Comparando as performances do carvão ativado puro e dos impregnados com íons metálicos a capacidade de adsorção dos impregnados foi muito maior que do carvão ativado puro, sendo que sulfonas de DBT foram melhores adsorvidas com uma porcentagem de remoção de 97,8%, 98,3% e 99% para  $\text{Cu}^{2+}/\text{AC}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{AC}$  e  $\text{Ni}^{2+}/\text{AC}$ , respectivamente ( $T = 25$  °C e  $t = 4$  h).

Estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm sido aplicadas na adsorção de compostos sulfurados de combustíveis fósseis devido suas atrativas características, como, grande área específica superficial, ampla abertura dos poros e habilidade em acomodar moléculas adsorvidas (Figura 28) (CHUGHTAI et al., 2015).

Blanco-Brieva et al. (2011) utilizou estruturas metal-orgânicas (MOFs) como adsorventes de compostos sulfurados avaliando suas performances na adsorção de BT, DBT e 4,6-DMDBT em um modelo de combustível líquido. Foram testados basolito F300 ( $\text{C}_9\text{H}_3\text{FeO}_6$ ), basolito A100 ( $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ) e basolito C300 ( $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2$ ). A estrutura que obteve melhor retenção de DBT foi a C300 (condições de operação: 45 g S/kg de C300,  $T \approx 30$  °C, quantidade inicial de 1724 ppm DBT). Apesar da relação

do tamanho do poro com a capacidade adsorvente relatada na literatura, C300 obteve o dobro de capacidade adsorvente em relação a F300, mesmo com a pequena diferença de porosidade existente entre eles.



**Figura 28** - Representação esquemática da síntese de MOFs.  
Fonte: CHUGHTAI et al., 2015. Adaptada.

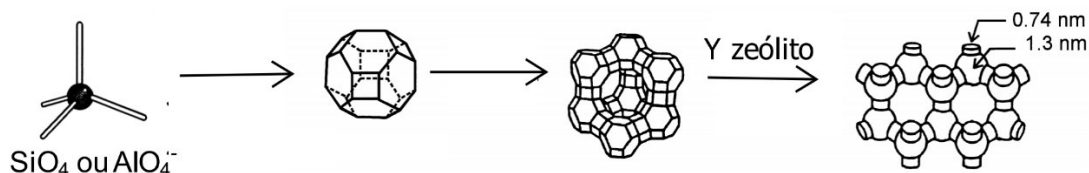
Habimana et al., (2017) utilizou estruturas metal-orgânicas (MOFs) de Cu-BTC (BTC=1,3,5-benzenotricarboxilato) suportadas em montmorilonita (Mt) para aplicar como adsorventes na ADS de tiofenos em óleo modelo (1000 ppm S). Cu-BTC/Mt demonstrou capacidade de adsorção de 28,95 mg S/g e porcentagem de remoção de 76% de enxofre (condições de operação:  $t = 4$  h;  $T = 30$  °C). A reutilização do adsorvente foi aceitável, após 5 usos, a diminuição na capacidade de adsorção foi pequena (de 28,95 mg S/g para 22,72 mg S/g).

MOFs apresentam ótima seletividade adsorvente e capacidade de dessulfurização, porém possui um custo muito elevado, o que os torna inviável economicamente para a indústria (YU et al., 2015).

Outro adsorvente comumente reportado é o zeólito. Estes são estruturas de aluminossilicatos cristalina e são formados por uma rede de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  ligados a oxigênio (IRURETAGOYENA e MONTESANO, 2018). Os Y zeólitos são atrativos para aplicação na ADS devido a interconexão de suas cavidades semelhantes a gaiolas com um sistema amplo de poros 3D, que permitem a acomodação de grandes moléculas, como os dibenzotiofenos (DBT) alquilados (Figura 29) (WEITKAMP, 2000).

Lee e Valla (2017) avaliaram a performance de diferentes Y zeólitos como adsorventes na dessulfurização de um modelo de combustível líquido contendo tiofenos, BT e DBT. Foi demonstrado melhor capacidade de remoção para os DBTs, e as melhores performances foram de Cu-Y e Ce-Y zeólitos que produziram 125 mL/g

e 100 mL/g de combustível livre de DBT, respectivamente (modelo de diesel utilizado contendo 150 ppm DBT).



**Figura 29** - Representação esquemática de Y-zeólito.  
Fonte: WEITKAMP, 2000. Adaptada.

Bhandari et al. (2006) também obteve melhor seletividade para DBT em seu estudo na dessulfurização de um diesel modelo (150 ppm S) contendo BT, DBT e 4,6-DMDBT, com o uso de Ni-Y e Cu-Y zeólitos. A produção foi de 400 mL e 300 mL de diesel livre de enxofre por grama de adsorvente, sendo a capacidade de adsorção de 42 mg S/g e 31 mg S/g de adsorvente para Ni-Y e Cu-Y zeólitos, respectivamente (a temperatura ambiente).

Poli líquidos iônicos tem ganhado bastante atenção dos pesquisadores por causa de suas potenciais aplicações, porém poucos artigos tem reportado seu uso como um adsorvente na ADS (ZHANG et al., 2018). Zhang et al. (2018) analisou poli líquidos iônicos (PIL) suportados por sílica gel na remoção de DBT (1000 ppm). P-VpFePcCl<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> foi o adsorvente que obteve melhor performance com uma capacidade máxima de adsorção de 52,41 mg S/g, removendo 99,8% de DBT (Condições de operação: temperatura ambiente, t = 24 h). Este se mostrou ser um adsorvente promissor devido ao baixo decaimento na capacidade de adsorção após ser reutilizado 10 vezes.

Ren et al. (2016) utilizou TiO<sub>2</sub>/SBA-15 como adsorvente e catalisador na dessulfurização por oxidação/adsorção de um combustível modelo (DBT como representante dos compostos sulfurados). Com uma quantidade inicial de 150 ppm de DBT, a capacidade de dessulfurização foi de 19,3 mg S/g de adsorvente (T = 35 °C e t = 2 h).

Na tabela 5 estão apresentados alguns resultados da ADS presentes na literatura, sendo alguns já mencionados neste presente estudo. Uma comparação direta das capacidades de adsorção não é apropriada, pois esta depende da

concentração inicial de enxofre, dentre outros parâmetros (PRAJAPATI e VERMA, 2017).

**Tabela 5** - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de ADS.

<b>Adsorvente</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg S/g adsorvente)</b>	<b>Composto sulfurado adsorvido</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Referência</b>
Carvão ativado (AC)	15,7			
Cu <sup>2+</sup> /AC	39,8	Sulfona de BT	25	(CHEN et al., 2016)
Fe <sup>3+</sup> /AC	63,7			
Ni <sup>2+</sup> /AC	50,1			
Carvão ativado (AC)	24,2			
Cu <sup>2+</sup> /AC	69,9	Sulfona de DBT	25	(CHEN et al., 2016)
Fe <sup>3+</sup> /AC	51,3			
Ni <sup>2+</sup> /AC	35,2			
AC (fonte madeira)	13,1	4,6-DMDBT (398 ppm)	25	(BU et al., 2011)
	4	Diesel (400 ppm)		
Aerogel de carbono (1)	11,2	DBT (250 ppm)	Ambiente	(HAJI e ERKEY, 2003)
Aerogel de carbono (2)	15,1			
Basolito C300	45	DBT (1724 ppm)	≈30	(BLANCO-BRIEVA et al., 2011)
Ni-Y zeólito	42	BT, DBT e 4,6-DMDBT (150 ppm)	Ambiente	(BHANDARI et al., 2006)
Cu-Y zeólito	31			
AC/MoCo	3,5	DBT, MDBT e DMDBT (50 ppm cada)	Ambiente	(SALEH et al., 2017b)
AC/Ce/Fe	16,5	DBT (50 ppm)		
	7	Tiofeno (50 ppm)	Ambiente	(DANMALIKI e SALEH, 2016)
	6,7	BT (50 ppm)		
Ni-CNF/ACBs	8,2	DBT (800 ppm)	150	(PRAJAPATI e VERMA, 2017)
Ni-ACBs	27,3			



<b>Adsorvente</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg S/g adsorvente)</b>	<b>Composto sulfurado adsorvido</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Referência</b>
Ni-Cu-CNF	0,6	Tiofeno (35 ppm)	30	(PRAJAPATI e VERMA, 2018)
ACM-6	21,1	DBT (1000 ppm)	≈20	(LI et al., 2017)
	6,2	Diesel (1000 ppm)		
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,496	Diesel (325 ppm)	25	(SARDA et al., 2012)
Ni/Y-zeólito	0,39	Diesel (50 ppm)	350	(DASGUPTA et al., 2015)
P-VpFePcCl <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	52,41	DBT (1000 ppm)	Ambiente	(ZHANG et al., 2018)
Cu-BTC/Mt	28,95	Tiofeno (1000 ppm)	30	(HABIMANA et al., 2017)
TiO <sub>2</sub> /SBA-15	19,3	DBT (150 ppm)	35	(REN et al., 2016)

Fonte: Próprio autor.

#### 5.4 BIODIENSOULFURIZAÇÃO

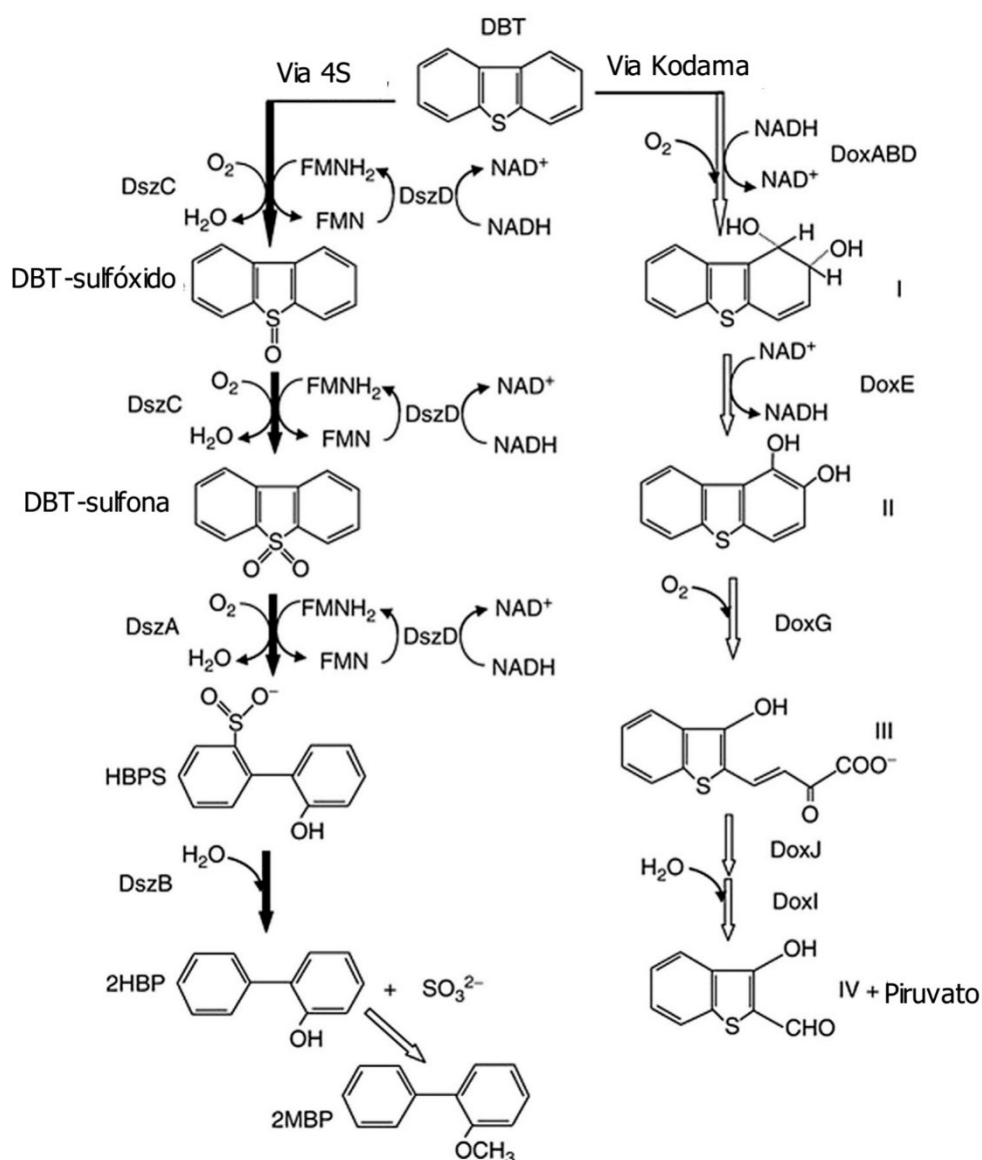
Uma outra alternativa para remover o enxofre do diesel é por métodos biológicos. Microrganismos necessitam de enxofre para seu crescimento e atividades biológicas, sendo assim, dependem que suas enzimas e vias metabólicas consigam o enxofre requerido por meio de diferentes fontes (SOLEIMANI et al., 2007). Comumente o enxofre ocorre nas estruturas de alguns cofatores de enzimas, aminoácidos e proteínas (KERTESZ, 1999; STONER et al., 1990).

Alguns microrganismos conseguem consumir o enxofre de compostos sulfurados, como os DBT, e dessa forma reduzir o teor de enxofre de combustíveis (KERTESZ, 1999).

A biodienufurização (BDS) possui algumas vantagens, como, operar em condições de temperatura e pressão brandas e é um processo altamente seletivo (SOLEIMANI et al., 2007).

A BDS tem sido reportada, principalmente, por duas vias metabólicas aeróbicas: (1) Via Kodama, onde ocorre, inicialmente, a dioxigenação do anel aromático periférico do DBT, seguida da clivagem do anel e posterior formação do 3-

hidroxi-2-formilbenzotiofeno (HFBT) como produto final; (2) Via 4S (via sulfóxido-sulfona-sulfonato-sulfato), onde ocorre a dessulfurização da molécula de DBT através de sucessivas oxidações e formação de 2-hidroxibifenil (2-HBP), sem que ocorra mudanças no esqueleto carbônico (BORDOLOI et al., 2014). Uma extensão da via 4S é a transformação do produto 2-HBP em 2-metoxibifenil (2-MBP) (Figura 30).



**Figura 30** - Rotas de metabolismo de degradação de dibenzotiofenos.  
Fonte: DÍAZ e GARCÍA, 2010. Adaptada.

No caso da via 4S, devido ao esqueleto carbônico manter-se intacto não há mudanças no valor calorífico do combustível, fazendo com que este não perca qualidade (MOHEBALI e BALL, 2008). Porém, esta via é considerada energeticamente cara devido ao fato de não ocorrer a mineralização do esqueleto

carbônico (ou seja, não há liberação ou transformação do material orgânico para material inorgânico) não “devolvendo” a energia investida no processo (MOHEBALI e BALL, 2016).

As enzimas Dsz são as responsáveis por atuar na BDS pela via 4S. Estas ocorrem em pequena quantidade nas bactérias devido a pequena quantidade de enxofre necessária a elas, sendo assim, desenvolve uma baixa taxa de dessulfurização para o ponto de vista industrial (KILBANE, 2006).

Enquanto a via 4S utiliza os compostos sulfurados apenas como fontes de enxofre, a via Kodama faz destes compostos fontes de carbono, convertendo-os em compostos solúveis em água (MONTICELLO et al., 1985).

Os maiores desafios da biodessulfurização (BDS) são o desenvolvimento de um bioprocessamento contínuo e o desenvolvimento de biocatalisadores que tenham uma alta taxa de dessulfurização (MARTÍNEZ et al., 2016).

O custo do cultivo também limita a BDS, sendo assim, encontrar fontes de carbono mais econômicas contribui para que o processo seja mais barato (PAIXÃO et al., 2016). Paixão et al. (2016) utilizou o microorganismo *Gordonia alkanivorans* 1B no consumo de DBT para analisar sua performance na biodessulfurização de óleos combustíveis. Foi utilizada sacarose (devido ao menor custo) juntamente com a enzima para promover sua hidrólise e conseqüentemente disponibilizar a frutose como fonte de carbono. O autor otimizou o processo para que fosse produzida a maior quantidade de frutose e de 2-HBP, e obter o menor custo.

Bordoloi et al. (2014) analisou a biodessulfurização (BDS) de um óleo diesel já hidrodesulfurizado (420 ppm), com o uso de células bacterianas *Achromobacter sp.* Em seu estudo, notou que a dessulfurização ocorreu pela via 4S. Após 24 horas de tratamento, o teor de enxofre mensurado foi de 19 ppm, o que corresponde a uma taxa de redução de enxofre de 1,2 mg de enxofre por g de célula bacteriana por hora (condições de operação: temperatura de incubação de 37 °C; pH(inicial) = 7; glicerol como fonte de carbono). O autor também verificou que não houve comprometimento na qualidade do diesel.

Papizadeh et al. (2017) utilizou a cepa da *Enterobacter sp.* NISOC-03 para avaliar seu consumo de DBT como fonte de enxofre, com diferentes fontes de carbono (glicose, glicerol, etanol e benzoato), numa incubação a 30 °C, pH(inicial) = 6,7. Na presença de glicose, o consumo foi de 19,6% de 0,8 mM de DBT após 240 horas, porém quando o benzoato foi utilizado como fonte de carbono, *Enterobacter sp.*

utilizou cerca de 63,9% de 0,8 mM de DBT, após 12 horas. De acordo com esse consumo de DBT, a quantidade de 2-HBP produzidas encontrada não foi a esperada, logo, o autor concluiu que a bactéria utilizou o produto 2-HBP como fonte de carbono, ou este produto ficou vulnerável a biodegradação.

Gunam et al. (2016) isolou *Agrobacterium tumefaciens* sp. LSU20 para dessulfurizar um óleo modelo (200 ppm DBT). Em seu estudo, avaliou a performance da bactéria em diferentes temperaturas (33, 37, 41, 45 e 49 °C) com a glicose sendo a fonte de carbono e  $\text{pH}(\text{inicial}) = 7$ . Após uma incubação de 96 horas, o autor encontrou uma taxa de remoção de DBT de 76,9% na temperatura de 37 °C, que segundo ele, é a temperatura ótima de enzimas presentes em algumas bactérias capazes de remover enxofre. O pH inicial da cultura também é um fator importante na BDS, sendo este influenciador na atividade enzimática (GUNAM et al., 2016). Diferentemente do obtido por Papizadeh et al. (2017), a melhor fonte de carbono foi a glicose, dentre as fontes comparadas (glicose, sacarose, ácido cítrico e glicerol) por Gunam et al. (2016).

Yu et al. (2006) comparou a biodessulfurização de diesel hidrodessulfurado (259 ppm S) com o tratamento em óleos crus (Fushun, 3210 ppm S e Sudanese, 1237 ppm S) através do metabolismo de *Rhodococcus erythropolis* XP. Segundo o autor, as refinarias poupariam dinheiro se retirassem o enxofre do petróleo bruto antes de ser fracionado. Após 24 horas de tratamento, foi encontrado apenas 14 ppm S no diesel pré-tratado (condições de operação:  $t = 24$  h;  $T = 30$  °C;  $\text{pH} = 7$ ; glicose como fonte de carbono), correspondendo a uma redução de 94,5% de enxofre. Nos óleos crus, houve uma remoção considerável de 62,3% e 47,2% de enxofre no Fushun e Sudanese, respectivamente (condições de operação:  $t = 72$  h;  $T = 30$  °C;  $\text{pH}(\text{inicial}) = 7$ ; glicose como fonte de carbono).

Dejaloud et al. (2017) isolou a bactéria *Ralstonia eutropha* (PTCC1615) e utilizou-a para analisar sua performance no consumo de DBT. Em seu teste com células em crescimento obteve uma taxa de consumo de DBT de 90,7%, para 0,05 mM de DBT inicial (condições de operação:  $t = 24$  h;  $T = 30$  °C;  $\text{pH}(\text{inicial}) = 7$ ; 111 mM de glicose como fonte de carbono).

Silva et al. (2018) utilizou células de *Pseudomonas fluorescens* (UCP 1514) na biodessulfurização de DBT. Em seu estudo obteve uma taxa de remoção de 73% de DBT após 144 horas de processo em batelada (condições de operação:  $T = 37$  °C; 2 mM de DBT inicial), e bifenil como produto da dessulfurização.

Carvajal et al. (2016) estudou a capacidade de biodessulfurização de *Rhodococcus rhodochrous* (ATCC 53968) utilizando suportes de sílica (Si), alumina (Al) e sepiolite (Sep). A maior porcentagem de remoção foi encontrada quando sepiolite foi utilizado como suporte, sendo 80% de remoção de DBT e 56% de 4,6-DMDBT (condições de operação: t = 80 h; T = 25 °C; 100 ppm S iniciais). Com o uso de um adsorvente inorgânico como suporte, alguns fatores como o tamanho da partícula adsorvente e a interação desta com o microorganismo afetam a capacidade dessulfurizativa.

Karimi et al. (2018) utilizou superfícies de nanotubos de carbono incrementadas com polietileno glicol (PEG) como adsorventes para aumentar a capacidade de dessulfurização de *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 e *Gordona rubropertinctus* PTCC 1604. O estudo provou que a presença dos nanotubos de carbono e de PEG aumentou a capacidade de dessulfurização, quando comparado ao processo sem o uso destes, para ambos os microorganismos, sendo esse aumento de 12% e 15% para *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 e *Gordona rubropertinctus* PTCC 1604, respectivamente.

Bhanjadeo et al. (2018) analisou a performance biodessulfurizativa de microorganismos, sendo eles, *Rhodococcus rhodochrous* (MTCC 3552), *Arthrobacter sulfureus* (MTCC 3332), *Gordonia rubropertincta* (MTCC 289), *Rhodococcus erythropolis* (MTCC 3951). A taxa de remoção de DBT (0,5 mM) foi de 98,9%, 99,26%, 99,4% e 99,6%, para os microorganismos citados, respectivamente (em um período de 10 dias de incubação).

Akhtar et al. (2016) mencionou em seu estudo o fato de que o acúmulo de 2-HBP produzidos durante a dessulfurização pode ser a causa da diminuição da taxa de remoção de enxofre devido a inibição do crescimento das células causada por seu efeito tóxico.

A tabela 6 mostra as performances de alguns microorganismos na biodessulfurização de compostos sulfurados apresentados no presente estudo.

**Tabela 6** - Capacidade de dessulfurização do diesel pelo método de BDS.

Microorganismo	Composto sulfurado	Dessulfurização (%)	T(°C) / t(h)	Referência
	Diesel			
<i>Achromobacter sp.</i>	hidrodessulfurizado (420 ppm)	95	37/24	(BORDOLOI et al., 2014)

Microorganismo	Composto sulfurado	Dessulfurização (%)	T(°C) / t(h)	Referência
<i>Enterobacter sp.</i>	DBT (0,8 mM)	63,9	30/12	(PAPIZADEH et al., 2017)
<i>Agrobacterium tumefaciens sp.</i>	DBT (200 ppm)	76,9	37/96	(GUNAM et al., 2016)
<i>Rhodococcus erythropolis XP</i>	Diesel hidrodesulfurizado (259 ppm)	94,5	30/24	(YU et al., 2006)
<i>Ralstonia eutropha</i>	DBT (0,05 mM)	90,7	30/24	(DEJALOUUD et al., 2017)
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	DBT (2 mM)	73	37/144	(SILVA et al., 2018)
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	DBT (100 ppm) 4,6-DMDBT (100 ppm)	80 56	25/80	(CARVAJAL et al., 2016)
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>		98,9		
<i>Arthrobacter sulfureus</i>		99,26		
<i>Gordonia rubropertincta</i>	DBT (0,5 mM)	99,4	X/240	(BHANJADEO et al., 2018)
<i>Rhodococcus erythropolis</i>		99,6		

Fonte: Próprio autor.

## 6 DISCUSSÃO

Os quatro métodos alternativos a hidrodessulfurização apresentados neste estudo foram analisados quanto a capacidade de remoção de compostos sulfurados do diesel. As condições de operação, bem como os fatores que influenciam no processo, foram discutidos por diversos autores a fim de atingir a condição ótima de operação.

Na dessulfurização extrativa os solventes mais reportados foram os líquidos iônicos e os solventes eutéticos. Os líquidos iônicos tornaram-se atrativos por apresentarem características como, não volatilidade, solubilidade para compostos orgânicos/inorgânicos, estabilidade térmica, não inflamabilidade (ZHAO et al., 2005). No entanto, o custo dos líquidos iônicos é elevado (KEDRA-KROLIK et al., 2011), e estudos demonstraram que a redução da proporção de líquido iônico/óleo no processo diminui a eficiência de extração de enxofre (ASUMANA et al., 2010; BHUTTO et al., 2016). Logo, o método requer quantidades significativas de solvente, e a capacidade de regeneração e de reciclagem do solvente podem ser meios de compensar seu alto custo.

Em alguns estudos, a regeneração e reciclagem dos líquidos iônicos não mudaram suas estruturas originais e demonstraram pouca influência na capacidade extrativa (BAN et al., 2013; LI et al., 2016b; GANO et al., 2017). Entretanto, a EDS não é capaz de reduzir o teor de enxofre para porcentagens baixas (<10 ppm) em apenas um estágio, sendo necessário um processo em multi-estágios (ABRO et al., 2014). Quanto a solubilidade do óleo no líquido iônico ou vice-versa, este é um fator que precisa ser melhor investigado, visto que esta característica é relevante para que haja boa recuperação tanto do diesel como do solvente (KULKARNI e AFONSO, 2010; KEDRA-KROLIK et al., 2011).

Os líquidos iônicos de baixa viscosidade demonstraram facilidade na transferência de massa do sistema, requerendo menor tempo para atingir o equilíbrio (ou seja, o processo ocorre mais rapidamente) e baixas condições de temperatura e pressão (ABRO et al., 2014; KIANPOUR et al., 2016). Porém, os estudos são realizados, em sua maioria, em óleos modelos e em escala laboratorial, o que leva a necessidade de mais estudos com diesel para escalas maiores (escala piloto) para que os resultados obtidos se aproximem de um processo industrial (ABRO et al., 2014).

Assim como os líquidos iônicos, os solventes eutéticos profundos têm sido bastante reportados na dessulfurização de óleos combustíveis (WARRAG et al., 2018). Além das características atribuídas aos ILs, os solventes eutéticos possuem uma vantagem de ter menor custo (WAGLE et al., 2018).

Os diferentes tipos de solventes extratores e suas propriedades influenciam na eficiência da EDS, como também as condições de operação contribuem para atingir a melhor performance de dessulfurização. Fatores como tempo de mistura, temperatura, razão mássica, quantidade de estágios, velocidade de mistura entre outros, são frequentemente analisados separadamente no processo de EDS (AHMED et al., 2015). Ahmed et al. (2015) em seu experimento, comprovou a superioridade das análises experimentais por métodos estatísticos e de otimização em relação as análises de fatores realizadas separadamente. Os resultados citados neste presente estudo, se encontram em sua maioria na fase laboratorial, sendo necessário ainda uma análise mais profunda para aplicação industrial.

A técnica de extração com o uso de solventes é comumente utilizada por indústrias petrolíferas para remover enxofre e nitrogênio, onde os solventes são recuperados e reutilizados (BABICH e MOULIJN, 2003; SRIVASTAVA, 2012). No entanto, esta técnica leva a perda de hidrocarbonetos aromáticos, pois devido a pequena diferença na polaridade de compostos aromáticos sulfurados e não sulfurados, ambos acabam sendo extraídos do óleo (ABOTSI e SCARONI, 1989; SHIRAISHI et al., 2002). Uma das alternativas que se demonstrou mais atrativa foi a combinação da oxidação e extração. A oxidação aumenta a polaridade dos compostos sulfurados, o que permite a aplicação da extração seletiva com o uso de solventes orgânicos polares (CAMPOS-MARTIN et al., 2010; WANG et al., 2010).

Na dessulfurização oxidativa/extrativa o peróxido de hidrogênio foi reportado como o agente oxidante mais comumente utilizado, principalmente por não ser prejudicial ao meio ambiente, ser de baixo custo e apresentar maiores porcentagens de oxidação (DEHKORDI et al., 2009). Neste método algumas vantagens como, não necessidade de hidrogênio, baixas temperaturas e pressão e eficiente remoção de compostos sulfurados refratários tornam o processo atrativo (BHUTTO et al., 2016). Segundo Jiang et al. (2011), o capital requerido para uma unidade de ODS é significativamente menor que o requerido por uma unidade de HDS profunda.

Outra vantagem é que a reatividade dos compostos sulfurados na dessulfurização oxidativa é o inverso da reatividade na hidrodessulfurização. Os



compostos com maior densidade eletrônica, como os DBTs e seus derivados alquilados, são mais facilmente removidos do que tiofenos, mercaptanas e dissulfetos (QIAN, 2008). Sendo assim, a alta reatividade dos DBTs na ODS propicia seu uso como um complemento a HDS.

A dessulfurização oxidativa também é reportada na literatura utilizando outros meios de processo, como radiação (ZAYKINA et al., 2002), ultrassom (TU e YEN, 2000), foto-oxidação (TAO et al., 2009), oxidação eletroquímica catalítica (WANG et al., 2007) e plasma (LIU et al., 2001). O método da radiação é viável tecnicamente, entretanto requer o desenvolvimento de um equipamento especial e processo em multi-estágios; o método de foto-oxidação possui muitos problemas que necessitam de melhora para que o processo se torne tecnicamente e economicamente viável; e o método com plasma não é econômico (SRIVASTAVA, 2012). Portanto, o presente estudo optou por discutir os métodos de oxidação catalítica, sendo este o mais reportado na literatura dentre os métodos de oxidação citados.

Muitas empresas se envolveram em processos de patentes para métodos de dessulfurização oxidativa, sendo que 5 desses processos alcançaram o estágio de comercialização, porém até o ano de 2010 nenhum estava em operação (STANISLAUS et al., 2010). Os métodos citados por Stanislaus et al. (2010) são: (i) *Sulphico process*, (ii) *Lyondell chemicals process*, (iii) *Enichem/UOP process*, (iv) *Unipure process*, e (v) *PetroStar process*, e a descrição desses métodos pode ser encontrada em (CULLEN e AVIDAN, 2001; ELLIS, 2009; KARAS et al., 2008; LIOTTA e HAN, 2003; GOSLING et al., 2007; MOLINARI et al., 2005; LEVY, 2003; CHAPADOS et al., 2000).

Na dessulfurização por adsorção houve diversos estudos na literatura com o uso de carvões ativados. Apesar de não apresentar as melhores performances de dessulfurização, o que torna o material atrativo é seu baixo custo e boa capacidade de adsorção para DBTs e seus derivados alquilados (YU et al., 2015).

Os maiores desafios apresentados na ADS são o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo com alta capacidade de remoção de enxofre e que sejam seletivos para compostos sulfurados (STANISLAUS et al., 2010; SRIVASTAVA, 2012). A regeneração dos adsorventes é de vital importância econômica, visto que materiais com boa regenerabilidade geram menos custo para a indústria. Este tratamento frequentemente requer calcinações ou lavagem com solventes (SRIVASTAVA, 2012). Alguns carvões ativados não mostraram boa eficiência após

regeneração, no entanto, são necessários estudos com o aprimoramento desse adsorvente (HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG, 2004; BALZOPPOULOU et al., 2015).

Devido a competitividade de diversos compostos presentes no diesel, a ADS normalmente não apresenta altas capacidades de dessulfurização, sendo assim, o processo necessita de grandes quantidades de adsorventes para se tornar eficiente (BU et al., 2011; SRIVASTAVA, 2012). Em adição, maiores investigações quanto aos tipos de adsorventes e regeneração são necessárias (SCHMITT et al., 2017), como também, estudos em maiores escalas, pois os experimentos relatados são majoritariamente realizados em escala laboratorial e possivelmente a mudança de escala mudará a eficiência encontrada (BALZOPPOULOU et al., 2015).

Um processo de patente foi relatado por Slater (2002) para um método de dessulfurização por adsorção. O método consiste na dessulfurização por adsorção reativa e não opera a condições de operação tão brandas, no entanto espera-se proporcionar a minimização de custos, por reduzir o consumo de hidrogênio no processo (SLATER et al., 2002).

Quanto a biodessulfurização, este método se destaca pela sua baixa produção de gases poluentes e por não comprometer a qualidade do óleo em seu processo (KILBANE, 2006). Apesar de ser muito promissora, esta técnica traz uma série de desvantagens que a torna inviável tecnicamente e economicamente para a comercialização. O seu processo é consideravelmente mais lento quando comparado aos outros métodos discutidos no presente estudo (EDS, ODS e ADS).

Na BDS, uma grande quantidade de biomassa é requerida, sendo que os microorganismos tem que ser mantidos vivos e em condições específicas de pH, temperatura e concentração de oxigênio, o que se torna um desafio levando em consideração a variabilidade das correntes de alimentação encontradas nas refinarias (CAMPOS-MARTIN et al., 2010; SRIVASTAVA, 2012). Em adição, a separação das células com o óleo pode ser, algumas vezes, difícil e mesmo com a imobilização destas células o problema não é eliminado, visto que ocorre a diminuição de suas atividades, como também limita seus tempos de vida (SRIVASTAVA, 2012). Outra inconveniência é o custo gerado com o cultivo da cultura de microorganismo.

Apesar da tentativa de utilizar a engenharia genética para melhorar a biocatálise, nenhuma das aplicações resultaram em uma taxa de dessulfurização

condizente com a necessidade da indústria para que fosse desenvolvida um processo de BDS comercial (KILBANE, 2006; BONIEK et al., 2015).

Na HDS do diesel é possível atingir um teor de 10 ppm de enxofre em um processo de dessulfurização com apenas dois estágios, onde pode-se chegar a 50 ppm de enxofre com um único estágio (SRIVASTAVA, 2012). Para exemplificar, em alguns casos o primeiro estágio consiste em uma hidrogenação convencional com parâmetros de operação moderados, enquanto o segundo estágio exige uma condição mais severa do processo (devido a presença dos compostos sulfurados refratários que permaneceram após o primeiro estágio) (SRIVASTAVA, 2012). Sendo assim, propor a adição de uma unidade de um processo alternativo a HDS para complementá-la é uma opção a ser considerada (SAMPANTHAR et al., 2006; CAMPOS-MARTIN et al., 2010).

Uma das vantagens que todos os métodos alternativos a HDS apresentados neste estudo (EDS, ODS, ADS e BDS) proporcionam, é a operação de processos em condições brandas e a remoção de compostos sulfurados refratários a HDS.

Os métodos de dessulfurização estudados mostraram significativo potencial para uso comercial, mesmo com suas limitações. Claramente tem que se levar em consideração muitos fatores, como a remoção indesejada de outros compostos presentes no diesel, a escala que está sendo realizado o experimento (laboratorial, piloto, etc), a integração do processo nas refinarias, dentre outros aspectos discutidos no presente estudo para implementar os métodos propostos nas refinarias (RODRÍGUEZ-CABO et al., 2014).

Como perspectiva futura dos métodos de dessulfurização apresentados neste estudo, a continuidade na pesquisa para superar as limitações de cada método é requerida. Cada procedimento apresentou vantagens e desvantagens relacionadas a hidrodessulfurização. Para a ODS, EDS e ADS sugere-se que estes sejam mais eficazes se utilizados como complemento a HDS, visto que a substituição total do método viria a acarretar na necessidade de grandes quantidades de agentes oxidantes (na ODS) e de adsorventes (ADS) e baixa recuperação do óleo (na EDS). Em adição, melhores resultados foram apresentados para óleos com menor teor de enxofre inicial (<500 ppm S). A BDS apresenta as maiores limitações, sendo este, o método que requer mais estudos para atender as necessidades da indústria.

A tabela 7 apresenta vantagens e desvantagens dos métodos de dessulfurização do diesel.

**Tabela 7** - Vantagens e desvantagens dos métodos de dessulfurização do diesel.

Método de dessulfurização	Vantagens	Desvantagens
Hidrodessulfurização	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método efetivo para remover compostos não aromáticos (como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos e alguns tiofenos) (GRANGE e VANHAEREN, 1997)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperaturas e pressões elevadas (300 a 400 °C) e (20 a 130 atm) (IBRAHIM et al., 2016)</li> <li>- Elevado consumo de hidrogênio (BREYSSE et al., 2003)</li> <li>- Pouco eficiente para remover compostos sulfurados refratários (como os DBTs e seus derivados alquilados) (SONG, 2002; LIU et al., 2008)</li> </ul>
Dessulfurização extrativa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Condições de operação brandas (AHMED et al., 2015; JHA et al., 2016; LI et al., 2016b; GANO et al., 2017; RAHMA et al., 2017)</li> <li>- Não requer o uso de catalisadores (AHMED et al., 2015)</li> <li>- Não consome nenhum material durante o processo (AHMED et al., 2015)</li> <li>- Método de fácil e simples operação (REN et al., 2015; LI et al., 2016b)</li> <li>- Não requer o uso de hidrogênio (RAHMA et al., 2017; STANISLAUS et al., 2010)</li> <li>- Compostos organossulfurados extraídos podem ser utilizados como matéria-prima (ABRO et al., 2014)</li> <li>- Baixo consumo de energia (LI et al., 2016b; GANO et al., 2017; RAHMA et al., 2017)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa eficiência de remoção de enxofre (LIU et al., 2008; KIANPOUR et al., 2016; GANO et al., 2017)</li> <li>- Co-extração de hidrocarbonetos aromáticos, levando a alta perda de diesel produzido (STANISLAUS et al., 2010)</li> </ul>

Método de dessulfurização	Vantagens	Desvantagens
Dessulfurização oxidativa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Condições brandas de temperatura e pressão (ZHANG et al., 2017; BHUTTO et al., 2016)</li> <li>- Não necessita de hidrogênio (STANISLAUS et al., 2010; SRIVASTAVA, 2012)</li> <li>- Alta reatividade de compostos sulfurados refratários (STANISLAUS et al., 2010)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dificuldade em converter tiofenos (STANISLAUS et al., 2010)</li> <li>- Dissolução do óleo no solvente, causando baixa recuperação de diesel (oxidação/extração) (JIANG et al., 2015)</li> </ul>
Dessulfurização por adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Condições de operação brandas (pressão próxima a atmosférica) (BLANCO-BRIEVA et al., 2011)</li> <li>- Baixa necessidade de hidrogênio (ALAVI e HASHEMI, 2014; STANISLAUS et al., 2010)</li> <li>- Capacidade de remover compostos sulfurados refratários (HAJI e ERKEY, 2003)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa seletividade para os compostos sulfurados (BU et al., 2011; LI et al., 2017)</li> <li>- Baixa capacidade de adsorção (BU et al., 2011; SRIVASTAVA, 2012)</li> </ul>
Biodessulfurização	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Condições de operação brandas (BORDOLOI et al., 2014; PAPIZADEH et al., 2017)</li> <li>- Não influencia na qualidade do óleo (via 4S) (MOHEBALI e BALL, 2008)</li> <li>- Boa seletividade para compostos sulfurados refratários (STANISLAUS et al., 2010)</li> <li>- Não requer o consumo de hidrogênio (STANISLAUS et al., 2010)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa taxa de dessulfurização (MARTÍNEZ et al., 2016)</li> <li>- Custo gerado pelo cultivo do microorganismo (PAIXÃO et al., 2016)</li> <li>- Tempo elevado de processo (GUNAM et al., 2016; SILVA et al., 2018)</li> <li>- Grande quantidade de biomassa requerida (SRIVASTAVA, 2012)</li> <li>- Separação do óleo e microorganismo precisam ser estudadas (STANISLAUS et al., 2010)</li> </ul>

Fonte: Próprio autor.

## 7 CONCLUSÃO

As refinarias estão constantemente em busca de otimizar seus processos devido a variabilidade das características dos petróleos utilizados (precisam processar petróleos de pior qualidade) e necessidade em gerar produtos com melhor qualidade atendendo as legislações ambientais. A hidrodessulfurização é capaz de atender ao baixo teor de enxofre imposto pela lei, contudo, para isso este método requer o aumento da severidade e do custo do processo, sendo esta uma das razões pela qual estudos de métodos alternativos a HDS tem sido relatados. Os métodos apresentados no presente estudo (EDS, ODS, ADS e BDS) demonstraram potencial na capacidade de dessulfurizar o diesel. Porém, todos os processos apresentaram limitações para a comercialização do método. A biodessulfurização não tem se mostrado tecnicamente viável devido ao elevado tempo de metabolismo do enxofre. Na dessulfurização por adsorção as capacidades adsorptivas encontradas não foram satisfatórias, exigindo uma quantidade elevada de adsorventes, e conseqüentemente, o método necessita de mais pesquisas, principalmente em relação a seleção de adsorventes. A dessulfurização oxidativa e a dessulfurização extrativa são os métodos que tiveram mais estudos relatados na literatura, sendo esses os mais promissores para aplicação industrial. Sugere-se que a ODS e EDS sejam mais eficazes se utilizadas como complemento a hidrodessulfurização. Em conclusão, todos os métodos alternativos a HDS citados neste estudo não estão aptos para aplicação industrial, entretanto, visto que alguns resultados de capacidade de dessulfurização foram satisfatórios, é incentivado o desenvolvimento de mais pesquisas na área.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, n. 1, p. 70–71, 2003.
- ABDULLAH, W. N. W.; ALI, R.; BAKAR, W. A. W. A. Effect of calcium and iron doping over MoO<sub>3</sub>-PO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel. **Malaysian Journal of Catalysis**, v. 2, p. 23–27, 2017.
- ABOTSI, G. M. K.; SCARONI, A. W. A review of carbon-supported hydrodesulfurization catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 22, n. 2, p. 107–133, 1989.
- ABRO, R.; ABDELTAWAB, A. A.; AL-DEYAB, S. S.; YU, G.; QAZI, A. B.; GAO, S.; CHEN, X. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. **RSC Adv.**, v. 4, n. 67, p. 35302–35317, 2014.
- AHMED, O. U.; MJALLI, F. S.; WAHAIBI, T. A.; AL-WAHEIBI, Y. M.; ALNASHEF, I. M. Optimum Performance of Extractive Desulfurization of Liquid Fuels Using Phosphonium and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 25, p. 6540–6550, 2015.
- AKHTAR, N.; GHOURI, M. A.; AKHTAR, K. Dibenzothiophene desulfurization capability and evolutionary divergence of newly isolated bacteria. **Archives of Microbiology**, v. 198, n. 6, p. 509–519, 2016.
- ALAVI, S. A.; HASHEMI, S. H. A Review on Diesel Fuel Desulfurization by Adsorption Process. **Proceedings of the International Conference on Chemical, Agricultural, and Biological Sciences, Antalya, Turkey**, p. 2–3, 2014.
- ALI, S. H.; HAMAD, D. M.; ALBUSAIRI, B. H.; FAHIM, M. A. Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy-desulfurization. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 12, p. 5986–5994, 2009.
- ANP. **Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017 - Anuário**. Rio de Janeiro: ANP, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 28 maio. 2018.
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 maio. 2018.
- ASUMANA, C.; YU, G.; LI, X.; ZHAO, J.; LIU, G.; CHEN, X. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 2030, 2010.
- AYDIN, E. CELEBI, A. D.; SILDİR, H.; ARKUN, Y.; CANAN, U.; İS, G.; ERDOĞAN, M. Dynamic modeling of an industrial diesel hydroprocessing plant by the method of continuous lumping. **Computers and Chemical Engineering**, v. 82, p. 44–54, 2015.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607–631, 2003.

BAGREEV, A.; MENENDEZ, J. A.; DUKHNO, I.; TARASENKO, Y.; BANDOSZ, T. J. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 42, n. 3, p. 469–476, 2004.

BALTZOPOULOU, P.; KALLIS, K. X.; KARAGIANNAKIS, G.; KONSTANDOPOULOS, A. G. Diesel Fuel Desulfurization via Adsorption with the Aid of Activated Carbon: Laboratory- and Pilot-Scale Studies. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5640–5648, 2015.

BAN, L. L.; LIU, P.; MA, C-H.; DAI, B. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl<sub>3</sub>/ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, v. 24, n. 8, p. 755–758, 2013.

BANISHARIF, F.; DEGHANI, M. R.; CAMPOS-MARTIN, J. M. Oxidative Desulfurization of Diesel Using Vanadium-Substituted Dawson-Type Emulsion Catalysts. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 5, p. 5419–5427, 2017.

BHANDARI, V. M.; KO, C. H.; PARK, J. G.; HAN, S-S.; CHO, S-H.; KIM, J-N. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 8, p. 2599–2608, 2006.

BHANJADEO, M. M.; RATH, K.; GUPTA, D.; PRADHAN, N.; BISWAL, S. K.; MISHRA, B. K.; SUBUDHI, U. Differential desulfurization of dibenzothiophene by newly identified MTCC strains: Influence of operon array. **PLoS ONE**, v. 13, n. 3, p. 1–13, 2018.

BHUTTO, A. W.; ABRO, R.; GAO, S.; ABBAS, T.; CHEN, X.; YU, G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 84–97, 2016.

BLANCO-BRIEVA, G.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; AL-ZAHRANI, S. M.; FIERRO, J. L. G. Effectiveness of metal-organic frameworks for removal of refractory organo-sulfur compound present in liquid fuels. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 190–197, 2011.

BONIEK, D.; FIGUEIREDO, D.; SANTOS, A. F. B. dos; STOIANOFF, M. A. de R. Biodesulfurization: A mini review about the immediate search for the future technology. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 1, p. 29–37, 2015.

BORDOLOI, N. K.; RAI, S. K.; CHAUDHURI, M. K.; MUKHERJEE, A. K. Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium *Achromobacter* sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 236–244, 2014.

BOSSMANN, A.; DATSEVICH, L.; JESS, A.; LAUTER, A.; SCHMITZ, C.; WASSERSCHIED, P. Deep Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with Ionic Liquids. **Chem. Commun.**, p. 2494–2495, 2001.

BREYSSE, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G.; PESSAYRE, S.; GEANTET, C.; VRINAT, M.; PÉROT, G.; LEMAIRE, M. Deep desulfurization: Reactions, catalysts and



technological challenges. **Catalysis Today**, v. 84, n. 3–4, p. 129–138, 2003.

BU, J.; LOH, G.; GWIE, C. G.; DEWIYANTI, S.; TASRIF, M.; BORGNA, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 207–217, 2011.

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

CARVAJAL, P.; DINAMARCA, M. A.; BAEZA, P.; CAMÚ, E.; OJEDA, J. Removal of sulfur-containing organic molecules adsorbed on inorganic supports by *Rhodococcus Rhodochrous* spp. **Biotechnology Letters**, v. 39, n. 2, p. 241–245, 2016.

CHAPADOS, D.; BONDE, S. E.; GORE, W. L.; BOLBEAR, G.; SKOV, E. Desulfurization by selective oxidation and extract of sulfur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel sulfur requirements. **NPRA Annual Meeting**, 2000.

CHARON-REVELLIN, N.; DULOT, H.; LÓPEZ-GRACÍA, C.; JOSE, J. Kinetic Modeling of Vacuum Gas Oil Hydrotreatment using a Molecular Reconstruction Approach. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 66, n. 3, p. 479–490, 2011.

CHEN, T. C.; AGRIPA, M. L.; LU, M. C.; DALIDA, M. L. P. Adsorption of Sulfur Compounds from Diesel with Ion-Impregnated Activated Carbons. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3870–3878, 2016.

CHEN, X.; GUO, H.; ABDELTAWAB, A. A.; GUAN, Y.; AI-DEYAB, S. S.; YU, G.; YU, L. Brønsted-Lewis acidic ionic liquids and application in oxidative desulfurization of diesel fuel. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 5, p. 2998–3003, 2015.

CHEN, Y.; SONG, H.; MENG, H.; LU, Y.; LI, C.; LEI, Z.; CHEN, B. Polyethylene glycol oligomers as green and efficient extractant for extractive catalytic oxidative desulfurization of diesel. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 20–25, 2017.

CHIARO, S. S. X.; SANTOS, B. M.; ZOTIN, J. L.; FIGUEIREDO, M. A. G. de.; SOUZA, W. C. de.; SOUZA, L. **Influência da remoção de nitrogenados por adsorção no HDT de óleo diesel**. 16 ° CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise. **Anais...**Research Gate, 2011.

CHUGHTAI, A. H.; AHMAD, N.; YOUNUS, H. A.; LAYPKOV, A.; VERPOORT, F. Metal–organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 19, p. 6804–6849, 2015.

COTTA, R. M.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Kinetic and reactor models for hdt of middle distillates. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, n. SUPPL. 1, p. S791–S794, 1999.

CRAVEN, M.; XIAO, D.; KUNSTMANN-OLSEN, C.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; BLANC, F.; STEINER, A.; KOZHEVNIKOV, I. V. Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, n. 2010, p. 82–91, 2018.

CULLEN, M.; AVIDAN, A. **SulphCo - Desulfurization via Selective Oxidation**. [s.l.] Washington D. C. National Petrochemical & Refiners Association, 2001.

DA COSTA, P. et al. Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 520–530, 2005.

DANMALIKI, G. I.; SALEH, T. A. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 914–927, 2016.

DASGUPTA, S.; DIVEKAR, S.; ARYA, A.; GUPTA, P.; CHAUHAN, R.; BHANDAURIA, S.; HANIF, A.; GARG, M. O.; NANOTI, A. A vapor phase adsorptive desulfurization process for producing ultra low sulphur diesel using NiY zeolite as a regenerable adsorbent. **RSC Advances**, v. 5, n. 69, p. 56060–56066, 2015.

DEHKORDI, A. M.; KIAEI, Z.; SOBATI, M. A. Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 3, p. 435–445, 2009.

DEJALLOUD, A.; VAHABZADEH, F.; HABIBI, A. *Ralstonia eutropha* as a biocatalyst for desulfurization of dibenzothiophene. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, n. 7, p. 969–980, 2017.

DHARASKAR, S. A.; WASEWAR, K. L.; VARMA, M. N.; SHENDE, D. Z.; YOO, C. K. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 578–587, 2013.

DÍAZ, E.; GARCÍA, J. L. Genetics Engineering for Removal of Sulfur and Nitrogen from Fuel Heterocycles. In: TIMMIS, K. N. (Ed.). **Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology**. Springer Berlin Heidelberg, 2010.

DÖBBELIN, M.; JOVANOVSKI, V.; LLARENA, I.; MARFIL, L. J. C.; CABAÑERO, G.; RODRIGUEZ, J.; MECERREYES, D. Synthesis of paramagnetic polymers using ionic liquid chemistry. **Polymer Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 1275, 2011.

ELLIS, C. **Ultrasound Cracks, By implementing ultrasound in its oil desulfurization technology, SulphCo not only speeds up and cheapens**. Disponível em: <www.chem.info>.

Environment and Climate Change Canada. Disponível em: <<https://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=0885D2DC-1&offset=5>>. Acesso em: 28 maio. 2018.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FERREIRA, A. S.; NICOLETTI, M. C.; BERTINI, J. R.; GIORDANO, R. C. Methodology for inferring kinetic parameters of diesel oil HDS reactions based on scarce experimental data. **Computers and Chemical Engineering**, v. 48, p. 58–73, 2013.

FRAILE, J. M.; GIL, C.; MAYORAL, J. A.; MUEL, B.; ROLDÁN, L.; VISPE, E.; CALDERÓN, S.; PUENTE, F. Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: On the road to oxidative desulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 680–686, 2016.

GANO, Z. S.; MJALLI, F. S.; AL-WAHAIBI, T.; AL-WAHAIBI, Y.; ALNASHEF, I. M. Solubility of Thiophene and Dibenzothiophene in Anhydrous FeCl<sub>3</sub> - and ZnCl<sub>2</sub> - Based Deep Eutectic Solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 16, p. 6815–6823, 2014.

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

GAO, J.; WANG, S.; JIANG, Z.; LU, H.; YANG, Y.; JING, F.; LI, C. Deep desulfurization from fuel oil via selective oxidation using an amphiphilic peroxotungsten catalyst assembled in emulsion droplets. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1–2, p. 261–266, 2006.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L.; FUENTES, G. A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, M. E.; GARCÍA, P.; MURRIETA-GUEVARA, F.; JIMÉNEZ-CRUZ, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 366–373, 2008.

GOSLING, C. D.; GATAN, R. M.; BARGER, P. T. **Process for producing hydroperoxides, US patent 7297253**, 2007.

GRANGE, P.; VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catalysis Today**, v. 36, n. 4, p. 375–391, 1997.

GUNAM, I. B. W.; IQBAL, M.; ARNATA, I. W.; ANTARA, N. S.; ANGGRENI, A. A. M. D.; SETIYO, Y.; GUNADNYA, I. B. P. Biodesulfurization of Dibenzothiophene by a Newly Isolated Agrobacterium tumefaciens LSU20. **Applied Mechanics and Materials**, v. 855, p. 143–149, 2016.

HABIMANA, F.; SHI, D.; JI, S. Synthesis of Cu-BTC/Mt composites porous materials and their performance in adsorptive desulfurization process. **Applied Clay Science**, v. 152, n. November, p. 303–310, 2017.

HAJI, S.; ERKEY, C. Removal of Dibenzothiophene from Model Diesel by Adsorption on Carbon Aerogels for Fuel Cell Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6933–6937, 2003.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, A.; AL-SAAD, M. A.; ALNASHEF, I. M.; MIRGHANI, M. E. S.; SAHEED, O. K. Are deep eutectic solvents benign or toxic? **Chemosphere**, v. 90, n. 7, p. 2193–2195, 2013.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via  $\pi$ -Complexation. **AIChE Journal**, v. 50, n. 4, p. 791–801, 2004.

HOUALLA, M.; BRODERICK, D. H.; SAPRE, A. V.; NAG, N. K.; de BEER, V. H. J.; GATES, B. C.; KWART, H. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 61, n. 2, p. 523–527, fev. 1980.

HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. **Practical Advances in Petroleum Processing**. vol 1 ed. Springer Science & Business Media, 2007.

HUBAUT, R.; ALTAFULLA, J.; RIVES, A.; SCOTT, C. Characterization and HDS activities of mixed Fe-Mo sulphides supported on alumina and carbon. **Fuel**, v. 86, n. 5–6, p. 743–749, 2007.

IBRAHIM, M. H.; HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. October 2015, p. 1534–1549, 2016.

IRURETAGOYENA, D.; MONTESANO, R. Chapter 5: Selective Removal from Liquid Fuels Using Nanostructured Adsorbents. In: **Nanotechnology in Oil and Gas Industries**. p. 133–150.

ITO, E.; VAN VEEN, J. A. R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 446–460, 2006.

JHA, D.; HAIDER, M. B.; KUMAR, R.; BALATHANIGAIMANI, M. S. Extractive desulfurization of dibenzothiophene using phosphonium-based ionic liquid: Modeling of batch extraction experimental data and simulation of continuous extraction process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 111, p. 218–222, 2016.

JIANG, B.; YANG, H.; ZHANG, L.; ZHANG, R.; SUN, Y.; HUANG, Y. Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide-based ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 89–96, 2015.

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

JOHNS, M. M.; MARSHALL, W. E.; TOLES, C. A. The effect of activation method on the properties of pecan shell-activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1037–1044, 1999.

KARAS, L. J.; GREY, R. A.; LYNCH, M. W. **Desulfurization process US patent 20080047875**, 2008.

KARIMI, E.; YAZDIAN, F.; RASEKH, B.; JEFFRYES, C.; RASHEDI, H.; SEPAHI, A.

A.; SHAHMORADI, S.; OMIDI, M.; AZIZI, M.; BIDHENDI, M. E.; HATAMIAN, A. DBT desulfurization by decorating bacteria using modified carbon nanotube. **Fuel**, v. 216, n. March 2017, p. 787–795, 2018.

KAZMI, B. Desulfurization of the dibenzothiophene (DBT) imidazolium-based ionic liquids (ILs). v. 1, p. 1–11, 2018.

KEDRA-KROLIK, K.; FABRICE, M.; JAUBERT, J. N. Extraction of thiophene or pyridine from n-heptane using ionic liquids. gasoline and diesel desulfurization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 4, p. 2296–2306, 2011.

KERTESZ, M. A. Riding the sulfur cycle - Metabolism of sulfonates and sulfate esters in Gram-negative bacteria. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 24, n. 2, p. 135–175, 1999.

KIANPOUR, E.; AZIZIAN, S.; YARIE, M.; ZOLFIGOL, M. A.; BAYAT, M. A task-specific phosphonium ionic liquid as an efficient extractant for green desulfurization of liquid fuel: An experimental and computational study. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 500–508, 2016.

KIANPOUR, E.; AZIZIAN, S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. **Fuel**, v. 137, p. 36–40, 2014.

KILBANE, J. J. Microbial biocatalyst developments to upgrade fossil fuels. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 305–314, 2006.

KULKARNI, P. S.; AFONSO, C. A. M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. **Green Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1139, 2010.

LE BORGNE, S.; QUINTERO, R. Biotechnological processes for the refining of petroleum. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 2, p. 155–169, 2003.

LEE, K. X.; VALLA, J. A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 359–369, 2017.

LEVY, R. E. Refining: the oxidative route to ULS production. **Petrol. Technol. Quart.**, n. 8, p. 53–58, 2003.

LI, C.; ZHANG, J.; LI, Z.; YIN, J.; CUI, Y.; LIU, Y.; YANG, G. Extraction desulfurization of fuels with 'metal ions' based deep eutectic solvents (MDESs). **Green Chem.**, v. 18, n. 13. p. 3789–3795, 2016a.

LI, J. J.; XIAO, H.; TANG, X. D.; ZHOU, M. Green Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents as Solvents for Extractive Desulfurization. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 7. p. 5411–5418, 2016b.

LI, W.; LI, Y.; CHEN, Y.; LIU, Q.; LU, Y.; MENG, H.; LI, C. Adsorptive Desulfurization

of Diesel Oil by Alkynyl Carbon Materials Derived from Calcium Carbide and Polyhalohydrocarbons. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9035–9042, 2017.

LIOTTA, F. J.; HAN, Y. Z. **Production of ultra-low sulfur fuels by selective hydroperoxide oxidation**, 2003.

LIU, D.; GUI, J.; SONG, L.; ZHANG, X.; SUN, Z. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-specific ionic liquids. **Petroleum Science and Technology**, v. 26, n. 9, p. 973–982, 2008.

LIU, W. Y.; LEI, Z. L.; WANG, J. K. Kinetics and mechanism of plasma oxidative desulfurization in liquid phase. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 1, p. 38–43, 2001.

LÓPEZ-GARCÍA, C.; ROY-AUBERGER, M.; CHAPUS, T.; BACO, F. Analysis and kinetic modeling in ULSD hydrotreating. **ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints**, v. 48, n. 2, p. 681–682, 2003.

MA, X. L.; SAKANISHI, K. Y.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur-compounds in diesel fuel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 2, p. 218–222, 1994.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. v. 77, p. 107–116, 2002.

MARTÍNEZ, I.; MOHAMED, M. E. S.; ROZAS, D.; GARCÍA, J. L.; DÍAZ, E. Engineering synthetic bacterial consortia for enhanced desulfurization and revalorization of oil sulfur compounds. **Metabolic Engineering**, v. 35, p. 46–54, 2016.

MOHEBALI, G.; BALL, A. S. Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels. **Microbiology**, v. 154, n. 8, p. 2169–2183, 2008.

MOHEBALI, G.; BALL, A. S. Biodesulfurization of diesel fuels - Past, present and future perspectives. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 110, p. 163–180, 2016.

MOKHTAR, W. N. A. W.; BAKAR, W. A. W. A.; ALI, R.; KADIR, A. A. A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1542–1548, 2014.

MOLINARI, D.; BALDIRAGHI, F.; GOSLING, C.; GATAN, R. **Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources**. DGMK/SCI Conference. Milão: 2005.

MONTICELLO, D. J.; BAKKER, D.; FINNERTY, W. R. Plasmid-mediated degradation of dibenzothiophene by *Pseudomonas* species. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 49, n. 4, p. 756–760, 1985.

NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrodesulfurization of

polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoOMoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The relative reactivities. **Journal of Catalysis**, v. 57, n. 3, p. 509–512, 1979.

OPEC. **Organization of the petroleum exporting countries - World oil outlook**. Vienna, Austria, 2014.

OTSUKI, S.; NONAKA, T.; TAKASHIMA, N.; QIAN, W.; ISHIHARA, A.; IMAI, T.; KABE, T. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 6, p. 1232–1239, 2000.

PAIXÃO, S. M.; AREZ, B. F.; ROSEIRO, J. C.; ALVES, L. Simultaneously saccharification and fermentation approach as a tool for enhanced fossil fuels biodesulfurization. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 397–405, 2016.

PAPIZADEH, M.; ROAYAEI ARDAKANI, M.; MOTAMEDI, H. Growth-phase dependent biodesulfurization of Dibenzothiophene by *Enterobacter* sp. strain NISOC-03. **University of Tehran**, v. 3, n. 1, p. 101–111, 2017.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Retracted article: Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 23, 2011.

POPE III, C. A.; BURNETT, R. T.; THUN, M. J.; CALLE, E. E.; KREWSKI, D.; THURSTON, G. D. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. **The Journal of the American Medical Association**, v. 287, n. 1, p. 132–141, 2002.

PRAJAPATI, Y. N.; VERMA, N. Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture. **Fuel**, v. 189, p. 186–194, 2017.

PRAJAPATI, Y. N.; VERMA, N. Fixed bed adsorptive desulfurization of thiophene over Cu/Ni-dispersed carbon nanofiber. **Fuel**, v. 216, n. July 2017, p. 381–389, 2018.

QIAN, E. W. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process - Oxidative desulfurization of distillate-. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 51, n. 1, p. 14–31, 2008.

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

REN, T. J.; ZHANG, J.; HU, Y. H.; LI, J. P.; LIU, M. S.; ZHAO, D. S. Extractive desulfurization of fuel oil with metal-based ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, n. 9, p. 1169–1173, 2015.

REN, X.; MIAO, G.; XIAO, Z.; YE, F.; LI, Z.; WANG, H.; XIAO, J. Catalytic adsorptive desulfurization of model diesel fuel using TiO<sub>2</sub>/SBA-15 under mild conditions. **Fuel**, v.

174, p. 118–125, 2016.

RODRÍGUEZ-CABO, B.; RODRÍGUEZ, H.; RODIL, E.; ARCE, A.; SOTO, A. Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 882–889, 2014.

ROMBALDO, C. F. S. **Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir da borracha de pneu usado**. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2008.

SAFA, M.; MOKHTARANI, B.; MORTAHEB, H. R.; HEIDAR, K. T.; SHARIFI, A.; MIRZAEI, M. Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel Using a Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported on Silica Gel. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 10196–10205, 2017.

SALEH, T. A. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2123–2132, 2017a.

SALEH, T. A.; AL-HAMMADI, S. A.; TANIMU, A.; ALHOOSHANI, K. Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 779–787, 2017b.

SAMPANTHAR, J. T.; XIAO, H.; DOU, J.; NAH, T. Y.; RONG, X.; KWAN, W. P. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 1–2, p. 85–93, 2006.

SARDA, K. K.; BHANDARI, A.; PANT, K. K.; JAIN, S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZSM-5 extrudates. **Fuel**, v. 93, p. 86–91, 2012.

SCHMITT, C. C.; TAKESHITA, E. V.; CHIARO, S. S. X.; YAMAMOTO, C. I. Adsorção como um processo complementar à Hidrodessulfurização na redução da emissão de SO<sub>x</sub> pela queima de óleo diesel. **Engevista**, p. 437–446, 2017.

SCHMITZ, C.; DATSEVITCH, L.; JESS, A. Deep desulfurization of diesel oil: Kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 14, p. 2821–2829, 2004.

SELVAM, T.; MACHOKE, A.; SCHWIEGER, W. Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials - A topical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 445–446, p. 92–101, 2012.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3, p. 423–442, 2000.

SHIRAISHI, Y.; HIRAI, T.; KOMASAWA, I. Oxidative Desulfurization Process for Light Oil Using Titanium Silicate Molecular Sieve Catalysts. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, n. 12, p. 1305–1311, 2002.

SILVA, T. A. L.; SCHWARTZ, M.; SOUZA, P. M.; GARRARD, I.; CAMPOS-TAKAKI,



G. M.; TAMBOURGI, E. B. Desulfurization of Dibenzothiophene by *Pseudomonas fluorescens* Leading to the Production of Desulfurization of Dibenzothiophene by *Pseudomonas Biphenyl fluorescens* ( UCP 1514 ) Leading to the Production of Biphenyl. 2018.

SLATER, P.; JOHNSON, B.; KIDD, D. Phillips'S zorb - diesel sulfur removal technology. **NPRA: Annual Meeting papers**, p. 9, 2002.

SOLEIMANI, M.; BASSI, A.; MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 6, p. 570–596, 2007.

SONG, C. New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra- Clean Gasoline and Diesel Fuels: An Overview. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 47, n. 2, p. 438–444, 2002.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1–4, p. 211–263, 2003.

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

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

STONER, D. L.; WEY, J. E.; BARRETT, K. B.; JOLLEY, J. G.; WRIGHT, R. B.; DUGAN, P. R. Modification of water-soluble coal-derived products by dibenzothiophene-degrading microorganisms. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 9, p. 2667–2676, 1990.

TANG, X. D.; ZHANG, Y. F.; LI, J. J.; ZHU, Y. Q.; QING, D. Y.; DENG, Y. X. Deep Extractive Desulfurization with Arenium Ion Deep Eutectic Solvents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 16, p. 4625–4632, 2015.

TAO, H.; NAKAZATO, T.; SATO, S. Energy-efficient ultra-deep desulfurization of kerosene based on selective photooxidation and adsorption. **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1961–1969, 2009.

TOLEDO, E. C. V. DE; FILHO, R. M. **Multi-Feed HDT Reactor High Performance Operation**. 18th World Petroleum Congress. 2005.

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; DELIYANNI, E. A. Desulfurization of diesel fuels: Adsorption of 4,6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 406–414, 2014.

TU, S. P.; YEN, T. F. The Feasibility Studies for Radical-Induced Decomposition and Demetalation of Metalloporphyrins by Ultrasonication. **Energy and Fuels**, v. 14, n. 6, p. 1168–1175, 2000.

US EPA, U. S. E. P. A. **Chapter 7 - Estimated costs of low-sulfur fuels**, 2014.

VRADMAN, L.; LANDAU, M. .; HERSKOWITZ, M. Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed. **Catalysis Today**, v. 48, n. 1–4, p. 41–48, 1999.

WAGLE, D. V.; ZHAO, H.; DEAKYNE, C. A.; BAKER, G. A. A Quantum Chemical Evaluation of Deep Eutectic Solvents for the Extractive Desulfurization of Fuel. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, p. acssuschemeng.8b00224, 2018.

WANG, J.; YAO, H.; NIE, Y.; ZHANG, X.; LI, J. Synthesis and characterization of the iron-containing magnetic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 169, p. 152–155, 2012.

WANG, J.; ZHAO, D.; LI, K. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2527–2529, 2010.

WANG, W.; WANG, S.; LIU, H.; WANG, Z. Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation. **Fuel**, v. 86, n. 17–18, p. 2747–2753, 2007.

WANG, Y.; YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption on Carbon-Based Sorbents and Ultrasound-Assisted Sorbent Regeneration. n. 21, p. 3825–3831, 2007.

WARRAG, S. E. E.; POTOTZKI, C.; RODRIGUEZ, N. R.; ANNALAND, M. V. S.; KROON, M. C.; HELD, C.; SADOWSKI, G.; PETERS, C. J. Oil desulfurization using deep eutectic solvents as sustainable and economical extractants via liquid-liquid extraction: Experimental and PC-SAFT predictions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 467, p. 33–44, 2018.

WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175–188, 2000.

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

WU, Y. **Molecular Management for Refining Operations**. 279p. 2010.

YANG, H.; JIANG, B.; SUN, Y.; ZHANG, L.; HUANG, Z.; SUN, Z.; YANG, N. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by mesoporous polyoxometallate-based polymeric hybrid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, n. a, p. 63–72, 2017.

YAO, T.; YAO, S.; PAN, C.; DAI, X.; SONG, H. Deep Extraction Desulfurization with a Novel Guanidinium-Based Strong Magnetic Room-Temperature Ionic Liquid. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 6, p. 4740–4749, 2016.

YU, B.; XU, P.; SHI, Q.; MA, C. Deep Desulfurization of Diesel Oil and Crude Oils by a Newly Isolated Rhodococcus erythropolis Strain Deep Desulfurization of Diesel Oil

and Crude Oils by a Newly Isolated *Rhodococcus erythropolis* Strain. v. 72, n. 1, p. 54–58, 2006.

YU, M.; ZHANG, N.; FAN, L.; ZHANG, C.; HE, X.; ZHENG, M.; LI, Z. Removal of organic sulfur compounds from diesel by adsorption on carbon materials. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 27–43, 2015.

ZAYKINA, R. F.; ZAYKIN, Y. A.; MAMONOVA, T. B.; NADIROV, N. K. Radiation methods for demercaptanization and desulfurization of oil products. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, n. 3–6, p. 621–624, 2002.

ZHANG, J.; HE, K.; GE, Y.; SHI, X. Influence of fuel sulfur on the characterization of PM10 from a diesel engine. **Fuel**, v. 88, n. 3, p. 504–510, 2009.

ZHANG, J.; SUN, S.; BIAN, Y.; LI, W.; LIU, R.; ZHAO, D. Adsorptive desulfurization of metal phthalocyanine functionalized poly-ionic liquids grafted to silica gel. **Fuel**, v. 220, n. November 2017, p. 513–520, 2018.

ZHANG, L.; WANG, J.; SUN, Y.; JIANG, B.; YANG, H. Deep oxidative desulfurization of fuels by superbase-derived Lewis acidic ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 445–453, 2017.

ZHANG, M.; ZHU, W.; XUN, S.; LI, H.; GU, Q.; ZHAO, Z.; WANG, Q. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with POM-based hybrid materials in ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 328–336, 2013.

ZHANG, Q.; VIGIER, K. de O.; ROYER, S.; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108, 2012.

ZHANG, S.; CONRAD ZHANG, Z. Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. **Green Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 376–379, 2002.

ZHAO, H.; BAKER, G. A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 3, p. 262–279, 2015.

ZHAO, H.; BAKER, G. A.; ZHANG, Q. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction. **Fuel**, v. 189, p. 334–339, 2017.

ZHAO, H.; XIA, S.; MA, P. Use of ionic liquids as “green” solvents for extractions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 10, p. 1089–1096, 2005.