



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

“Matrizes inorgânicas dopadas com metais de transição: preparo, caracterização e aplicação como catalisadores na dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos”



Autor: Thenner Silva Rodrigues

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Patrícia A. Robles-Dutenhefner



Fevereiro de 2013



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Thenner Silva Rodrigues

“Matrizes inorgânicas dopadas com metais de transição: preparo, caracterização e aplicação como catalisadores na dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Patrícia A. Robles-Dutenhefner

Ouro Preto, Fevereiro de 2013

Àqueles que acreditam que o trabalho ainda é a melhor maneira de se obter êxito.

Agradecimentos

À minha família, Ivanilda, Tuno, Lathoya e Suzy, pelo amor e pela paciência.

Ao Anderson por tudo, especialmente pelo companheirismo de sempre.

À Prof^a. Patrícia Robles, por ter me aceitado como seu aluno, pelas “Aventuras empreendedoras” de grande sucesso, as quais me deram a oportunidade de crescer em vários aspectos; pelas muitas e muitas horas de “Sessão divã” e pela ajuda sempre que precisasse.

Aos demais familiares; tios, primos e avós pelo incentivo.

Aos meus queridos amigos; Geruza, Leandro, Virgínia, Daniel, Walisson, Gabriella, Matheus, Paloma, Ângela, D. Maria, Sr. Zé, PH, Sr. Antônio, principalmente pela presença, ainda que na ausência.

Às alunas/amigas/companheiras/etc... do Laboratório de Catálise da UFOP, Isabela, Débora, Juliana, Rayane, Pâmela e Talita pela amizade e por tudo o que vivemos juntos. Em especial à Isabela pela ajuda de bom grado, a qual foi de grande valia.

Ao Prof. Humberto Fajardo, pelas várias horas de discussão que muito contribuíram para o desenvolvimento não somente deste trabalho.

Ao Prof. Anderson Dias, pelas inúmeras conversas e por dividir conosco suas experiências.

Ao Prof. Geraldo Magela Costa, pelas diversas análises de DRX.

Ao Prof. Sérgio Fernandes, pelas análises de GC/MS.

A todos os professores e funcionários da REDEMAT, em especial à Ana, pela ajuda sempre que solicitada.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram não somente com este trabalho,
muito obrigado!

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

*“O único lugar onde o sucesso vem antes do
trabalho é no dicionário.”*

Albert Einstein

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPITULO 2 - OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1. Dessulfurização oxidativa com H₂O₂ em solução aquosa	6
3.2. Dessulfurização oxidativa com H₂O₂/Ácidos orgânicos	9
3.2. Dessulfurização oxidativa com tBOOH	11
3.3. Dessulfurização oxidativa com oxigênio molecular (O₂)	13
3.4. Validação das análises quantitativas	16
3.5. Catalisadores heterogêneos	17
3.6. Preparo de catalisadores heterogêneos	19
3.6.1. <i>O processo sol-gel.....</i>	<i>19</i>
3.6.2. <i>Matrizes mesoporosas ordenadas.....</i>	<i>21</i>
3.6.3. Matrizes mesoporosas híbridas	23
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1. Reagentes	25
4.2. Síntese dos catalisadores	25
4.2.1. <i>Síntese dos catalisadores a base de SiO₂.....</i>	<i>25</i>
4.2.2. <i>Síntese dos catalisadores a base de TiO₂</i>	<i>25</i>
4.2.3. <i>Síntese dos catalisadores a base de SiO₂-TiO₂.....</i>	<i>26</i>
4.2.4. <i>Síntese das matrizes SiO₂, TiO₂ e SiO₂-TiO₂.....</i>	<i>26</i>
4.3. Caracterização das Amostras	27
4.3.1. <i>Difração de raios X.....</i>	<i>27</i>
4.3.2. <i>Análises de adsorção/dessorção de N₂</i>	<i>27</i>
4.3.3. <i>Análises de redução à temperatura programada com H₂</i>	<i>27</i>
4.4. Testes catalíticos: dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido.....	28
4.4.1. <i>Emprego de oxidantes em fase líquida</i>	<i>28</i>
4.4.2. <i>Emprego de oxigênio molecular como oxidante.....</i>	<i>29</i>

CAPÍTULO 5. RESULTADOS	30
5.1. <i>Caracterização das Amostras</i>	30
5.1.1. <i>Difração de raios X.....</i>	31
5.1.2. <i>Análises de redução à temperatura programada (H₂-TPR).....</i>	34
5.1.3. <i>Análises de adsorção/dessorção de N₂ (BET/BJH)</i>	39
5.2. <i>Testes catalíticos: dessulfurização oxidativa.....</i>	46
5.2.1 <i>Avaliação do efeito de variáveis de processo</i>	46
5.2.2. <i>Dessulfurização oxidativa com tBOOH.....</i>	50
5.2.3. <i>Dessulfurização oxidativa com H₂O₂.....</i>	54
5.2.4. <i>Dessulfurização oxidativa com H₂O₂/Ácido acético.....</i>	57
5.2.5. <i>Dessulfurização oxidativa oxigênio molecular - O₂.....</i>	61
5.2.6. <i>Avaliação da lixiviação dos constituintes metálicos dos catalisadores</i>	65
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXO I.....	80
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	86

Lista de Figuras

Figura 1.1. Diferentes compostos sulfurados presentes no petróleo	1
Figura 1.2. Formação do ácido sulfúrico a partir da queima de compostos de enxofre.....	2
Figura 1.3. Esquema empregado na hidrodessulfurização de hidrocarbonetos	4
Figura 1.4. Esquema empregado na dessulfurização oxidativa de hidrocarbonetos	4
Figura 3.1. Proposta mecanística para ODS por H ₂ O ₂ catalisada óxidos de metais de transiçã	6
Figura 3.2. Oxidação de compostos sulfurados por H ₂ O ₂ utilizando catalisadores anfifílicos ..	7
Figura 3.3. Oxidação de compostos sulfurados por perácidos carboxílicos gerados <i>in situ</i>	9
Figura 3.4. Proposta mecanística para ODS por tBOOH catalisada óxidos de metais de transição	13
Figura 3.5. Oxidação de DBT's por O ₂ na presença de aldeídos	14
Figura 3.6. Proposta mecanística para ODS por O ₂ catalisada por poli-oxometalatos	16
Figura 3.7. Síntese do p-xileno utilizando metanol, tolueno e catalisadores heterogêneos ¹	18
Figura 3.8. Representação crescimento da cadeia polimérica de sílica pelo processo sol-gel.	20
Figura 3.9. Esquema do preparo das matrizes mesoporosas a base de SiO ₂	22
Figura 3.10. Imagem de MET de uma membrana mesoporosa ordenada de carbono	22
Figura 4.1. Unidade catalítica de bancada empregada na remoção de DBT	28
Figura 4.2. Unidade catalítica de bancada empregada na remoção de DBT	29
Figura 5.1 Imagens dos catalisadores sintetizados.....	30
Figura 5.3. Difratoformas de raios X dos catalisadores a base de TiO ₂	32
Figura 5.4. Difratoformas de raios X dos catalisadores a base de SiO ₂ -TiO ₂	33
Figura 5.5. Perfis de H ₂ -TPR dos suportes a base de SiO ₂ , TiO ₂ e SiO ₂ -TiO ₂	34
Figura 5.6. Perfis de H ₂ -TPR dos Catalisadores dopados com Cromo	35
Figura 5.7. Perfis de H ₂ -TPR dos Catalisadores dopados com Cromo	37
Figura 5.8. Perfis de H ₂ -TPR dos Catalisadores dopados com Cromo	38
Figura 5.9. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores a base de SiO ₂	41
Figura 5.10. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores a base de SiO ₂	41
Figura 5.11. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores a base de TiO ₂	42
Figura 5.12. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores a base de TiO ₂	43
Figura 5.13. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores a base de SiO ₂ -TiO ₂ .	44
Figura 5.14. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores a base de SiO ₂ -TiO ₂	45
Figura 5.15. Efeito da temperatura na remoção de DBT	46

Figura 5.16. Oxidação de DBT e BT catalisada por Cr/SiO ₂ -TiO ₂	48
Figura 5.17. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com tBOOH	50
Figura 5.18. Formação do dibenzossulfóxido e dibenzossulfona a partir do DBT	51
Figura 5.19. Produto obtido nos ensaios de ODS	51
Figura 5.20. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com H ₂ O ₂	54
Figura 5.21. Oxidação de DBT por perácido acético gerado <i>in situ</i>	57
Figura 5.22. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com H ₂ O ₂ / Ácido acético	58
Figura 5.23. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com oxigênio molecular - O ₂ ..	61
Figura 5.24. Influência do benzaldeído na remoção de DBT com O ₂	62
Figura 5.25. Oxidação de DBT por perácido acético gerado <i>in situ</i>	63
Figura 5.26. Avaliação da lixiviação dos constituintes metálicos dos catalisadores: Testes de reciclo	66
Figura 5.1. Curva analítica de calibração para o DBT	81

Lista de Tabelas

Tabela III.1. Fator E para diferentes tipos de indústrias químicas	17
Tabela III.2. Principais tipos de sílicas mesoporosas e suas propriedades texturais.....	23
Tabela V.1. Características texturais obtidas por adsorção/dessorção de N ₂	39
Tabela V.2. Efeito do dopante na área superficial específica dos catalisadores	40
Tabela V.3. Efeito da razão molar O/S na remoção de DBT	47
Tabela V. 4. Densidades de elétrons nos átomos de enxofre	49
Tabela V. 5. Dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido na presença de tBOOH.....	53
Tabela V.6. Dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido na presença de H ₂ O ₂	56
Tabela V.7. Dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido na presença de H ₂ O ₂ / Ácido acético.....	60
Tabela V.8. ODS na presença de oxigênio molecular - O ₂	63
Tabela V.1. Concentrações de DBT obtidas via pesagem direta e curva de calibração	82
Tabela V.2. Concentrações de DBTO ₂ obtidas via pesagem direta e curva de calibração antes e depois de uma simulação de um ensaio de ODS	84
Tabela V.3. Concentrações de DBTO ₂ obtidas via pesagem direta e curva de calibração antes e depois de uma simulação de um ensaio de ODS	85
Tabela V.4. Concentrações de DBT em iso-octano antes e depois da extração com acetonitrila	85

Lista de notações

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ - molibdato de amônio tetrahidratado
4,6-DMDBT - 4,6 dimetildibenzotiofeno
BET - Brunauer-Emmett-Teller
BJH - Barrett-Joyner-Halenda
BT - benzotiofeno
 $\text{CeCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de Cério (III) heptahidratado
 $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de Cromo (III) hexahidratado
CTAB - Brometo de hexadecil trimetil amônio
DBT - dibenzotiofeno
DBTO - sulfóxido de DBT
DBTO₂ - dibenzossulfona
DRX - difração de raios X
EtOH - etanol
GC/FID - cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama
H₂ - gás hidrogênio
H₂O₂ - peróxido de hidrogênio
H₂-RTP - redução à temperatura programada de hidrogênio
H₂S - sulfeto de hidrogênio
HDS - Hidrodessulfurização
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
MCM-41 - Mobil Cristaline Material N° 41
N₂ – gás nitrogênio
O₂ - oxigênio molecular
ODS - dessulfurização oxidativa
ppt - partes por trilhão
SO_x - óxidos de enxofre
tBOH - álcool terc-butílico
tBOOH - terc-butil hidroperóxido
TEOS - tetraetoxisilano
TIOT - Tetraisopropil ortotitanato
TMOS - tetrametoxisilano
TPA - 12-tungstofosfórico

Resumo

A remoção de compostos sulfurados de combustíveis tem atraído muito interesse de pesquisadores nos últimos anos, impulsionados pela crescente rigidez das legislações ambientais, pois a queima destes compostos gera óxidos de enxofre (SO_x), causadores de impactos ambientais como a chuva ácida. Diante disso, tecnologias de dessulfurização de combustíveis têm sido desenvolvidas, como por exemplo, a dessulfurização oxidativa (ODS), na qual os compostos sulfurados são oxidados e posteriormente removidos através da extração com solventes polares imiscíveis nos combustíveis.

Neste trabalho o foco foi o desenvolvimento de matrizes inorgânicas a base de SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com altas áreas superficiais e estreita faixa de tamanho de poros, dopadas com os metais de transição cromo, cério e molibdênio; para utilização como catalisadores heterogêneos em reações de ODS de uma matriz simulada de combustível líquido empregando-se dibenzotiofeno (DBT) como composto sulfurado modelo, iso-octano como matriz simulada de combustível líquido; e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), terc-butil hidroperóxido (tBOOH) e oxigênio molecular (O_2) como oxidantes finais do processo.

Os materiais foram caracterizados por análises de difração de raios X (DRX), as quais indicaram que os dopantes inseridos nas matrizes de SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ encontram-se provavelmente homogênea dispersos nas superfícies das mesmas; análises de redução à temperatura programada de hidrogênio ($\text{H}_2\text{-RTP}$), as quais indicaram a presença de fases redutíveis dos constituintes dos catalisadores e fortes interações destas fases com as matrizes dos catalisadores; por medidas de área superficial (Método BET) e distribuição de tamanho de poros (método BJH) via isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , as quais revelaram elevadas áreas superficiais e estreitas faixas de distribuição de tamanho de poros para os catalisadores a base de SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Os catalisadores obtidos mostraram-se ativos nos processos de ODS com os diferentes oxidantes e diferenças na atividade catalítica foram observadas entre os catalisadores com diferentes suportes e/ou fases ativas. Em muitos processos executados alcançou-se a oxidação completa do DBT e o único produto observado foi a dibenzossulfona (DBTO_2), a qual por apresentar alta polaridade, foi totalmente removida do combustível por extração com acetoneitrila.

Palavras-Chave: dessulfurização oxidativa, materiais mesoporos ordenados, metais de transição, combustíveis líquidos.

Abstract

The removal of sulfur compounds from fuel has attracted much interest of researchers in recent years, stimulated by the increasing rigidity of environmental laws because the burning of these compounds generates sulfur oxides (SO_x), causing environmental impacts such as acid rain. Therefore, fuel desulfurization technologies have been developed, for example, oxidative desulfurization (ODS), which the sulfur compounds are oxidized and subsequently removed by extraction with polar solvents immiscible fuels.

The aim of this work was to develop the inorganic matrices based on SiO_2 , TiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ at high surface areas and narrow range pore size, doped with transition metals such as chromium, cerium and molybdenum, for use as heterogeneous catalysts in ODS reactions of a simulated matrix liquid fuel employing dibenzothiophene (DBT) as a model sulfur compound, iso-octane as simulated matrix liquid fuel, and hydrogen peroxide (H_2O_2), tert-butyl hydroperoxide (tBOOH) and molecular oxygen (O_2) as oxidizing of the process.

The materials were characterized by analysis of X-ray diffraction (XRD), which showed that the dopant inserted into matrices of SiO_2 , TiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ are probably homogeneously dispersed on the surfaces thereof; analysis of temperature-programmed reduction of Hydrogen ($\text{H}_2\text{-RTP}$), which indicated the presence of reducible constituents phases of the catalysts and the strong interactions of these phases with matrices of catalysts, for surface area measurement (BET method) and pore size distribution (BJH method) via adsorption-desorption isotherms of N_2 , which revealed high surface areas and narrow range of pore size distribution for the catalysts based on SiO_2 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

The catalysts obtained were active in the ODS processes with the different oxidizers and catalytic activity differences were observed among the catalysts with different matrices and/or active phases. In many executed processes the complete oxidation of DBT was achieved and the only product observed was the dibenzothiophene sulfone (DBTO_2), which, due to its high polarity, has been completely removed from the fuel by acetonitrile extraction.

Keywords: oxidative desulfurization, ordered mesoporous materials, transition metals, liquid fuels.

Capítulo 1. Introdução

A importância da dessulfurização de combustíveis

O teor de enxofre presente no petróleo não é constante e este valor pode variar de 0,05 a 14% em peso, porém, geralmente este valor se encontra na faixa de 1 a 4% em peso. O átomo de enxofre, por sua vez, apresenta-se sob diversas formas, como por exemplo, sulfeto de hidrogênio, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, dentre outros compostos, conforme ilustrado na Figura 1.1 ^[1].

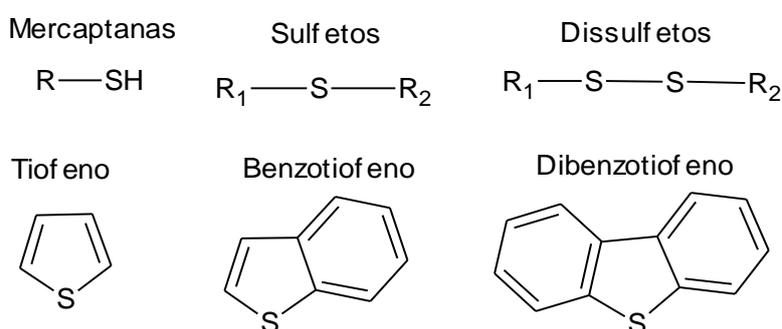


Figura 1.1. Diferentes compostos sulfurados presentes no petróleo

A remoção de compostos sulfurados de combustíveis de origem petroquímica tem ganhado grande importância nos últimos anos, uma vez que as exigências ambientais relacionadas às emissões de gases SO_x , os quais são formados na combustão de componentes sulfurados presentes nos combustíveis. Por exemplo, nos EUA o teor de enxofre da maioria dos combustíveis foi limitado de 500ppm a 15ppm em 2006. Na Europa este teor, em 2005, foi limitado de 350 a 50ppm e em 2009 este nível foi baixado para 10ppm, seguindo esta mesma tendência, o Japão reduziu este limite de 500 para 50ppm em 2004 e planeja reduzir ainda mais esse limite para 15ppm nos próximos anos ^[2,3]. No Brasil este teor é atualmente limitado a 50ppm desde 2009 com perspectivas de redução nos próximos anos ^[4].

Este cenário restritivo é justificado pelo fato de que tais gases (SO_x) são causadores de impactos ambientais como, por exemplo, a chuva ácida, caracterizada pela precipitação de ácidos como o ácido sulfúrico juntamente com a chuva. Este fenômeno, por sua vez, é o causador de diversos problemas, os quais abrangem desde doenças como bronquite, asma e rinite, doenças cardiovasculares dentre outras. Além de provocar mutações genéticas e alterações em plantas, desmatamento de florestas, é causadora da acidificação do solo e da

água provocando mortandade e o desequilíbrio das espécies de plantas e animais ^[1, 5-8]. A formação do ácido sulfúrico a partir da queima de compostos sulfurados está ilustrada na Figura 1.2.

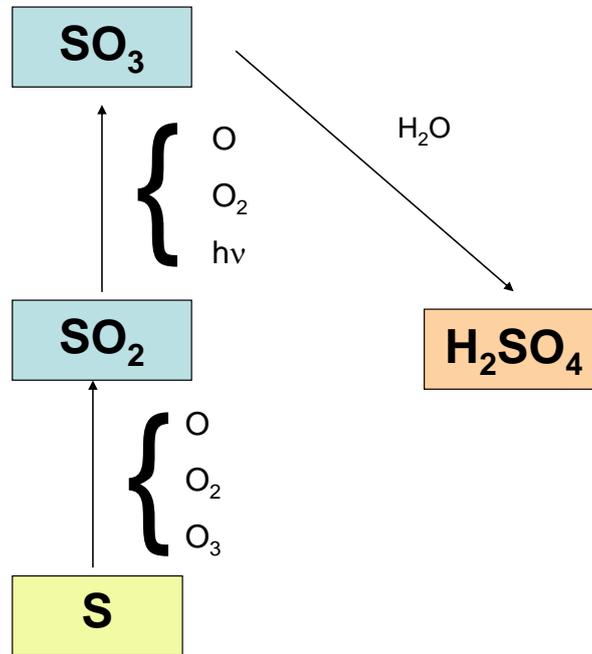


Figura 1.2. Formação do ácido sulfúrico a partir da queima de compostos de enxofre

Outros fatores industriais também justificam a necessidade dos processos de dessulfurização de combustíveis, dentre eles pode-se citar a redução ou mesmo a eliminação da corrosão durante o processo de refino, a produção de insumos com um nível aceitável odor, o aumento do desempenho e da estabilidade dos combustíveis, envenenamento dos catalisadores utilizados tanto em veículos no tratamento de gases de escape, quanto nos processos de refino do petróleo na produção do próprio combustível, além da menor emissão de gases SO_x ^[8].

Tecnologias de dessulfurização de combustíveis petroquímicos

Ao longo dos últimos anos as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento dos processos de dessulfurização tomaram rumos diversos devido ao grande número de variáveis processuais envolvidas e a complexidade das mesmas. Estes rumos, por sua vez, englobam linhas de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de equipamentos mais eficientes e com maiores tempos de vida, otimização das variáveis experimentais de modo a obter condições de operação que atendam às necessidades das empresas ou do mercado ditadas pelas legislações

ambientais vigentes ^[9-13]; além do desenvolvimento de catalisadores e/ou adsorventes com propriedades melhoradas que apresentem elevadas atividades nos processos de dessulfurização alcançando altos rendimentos e seletividades podendo ser reutilizados no processo diversas vezes ^[14-19].

As principais tecnologias de dessulfurização desenvolvidas e utilizadas industrialmente são:

Hidrodessulfurização (HDS)

A hidrodessulfurização foi a primeira tecnologia instituída como ferramenta para remoção de enxofre de combustíveis de origem petroquímica e ainda é a dominante deste mercado. O processo de HDS, conforme ilustrado na Figura 1.3, consiste na reação catalítica entre o gás hidrogênio (H_2) e os compostos sulfurados presentes na matéria-prima sob condições severas de temperatura e pressão (320-380°C, 60-100 atm) produzindo sulfeto de hidrogênio (H_2S), o qual é recolhido no topo do reator, separado-se dos hidrocarbonetos. Este processo possui um elevado desempenho e pode reduzir o teor de enxofre no combustível a níveis em torno de 50ppm ^[1,8]. Porém, apesar de ter sido bastante explorada e desenvolvida ao longo dos últimos anos, os vários problemas a ela relacionados, como por exemplo, a necessidade de reatores resistentes a elevadas pressões e temperaturas exigidas pelo processo e resistentes também à corrosão, além da utilização de hidrogênio, o qual também é um combustível e a decomposição dos compostos sulfurados com alto impedimento estérico traz ao foco das pesquisas uma busca por otimizações neste processo e tecnologias alternativas à HDS. Ainda mais, a abordagem utilizando o processo de hidrodessulfurização é relativamente ineficaz na remoção de tiofenos aromáticos, como o benzotiofeno (BT), DBT e 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), provavelmente devido à falta de contato entre o átomo de enxofre e o sítio metálico dos catalisadores. Além disso, os processos de HDS consomem quantidades significativas de hidrogênio e requerem altas pressões (60-100 atm) para atingir níveis altos de dessulfurização. E, decorrente da demanda, o aumento dos reatores também acarreta o aumento de consumo de hidrogênio ^[20-25].

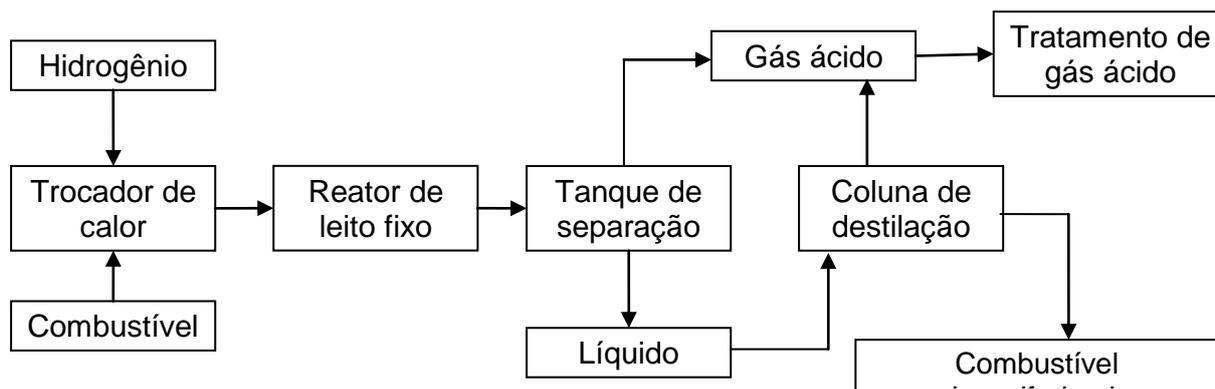


Figura 1.3. Esquema empregado na hidrodessulfurização de hidrocarbonetos

Dessulfurização oxidativa ou oxidessulfurização (ODS)

Surgiu na década de 1990 para ser empregada após a HDS como uma etapa de “polimento” responsável pela adequação do combustível às normas legais vigentes. Consiste na oxidação de compostos sulfurados dando origem a espécies de maiores polaridades como sulfitos, sulfatos, sulfóxidos e sulfonas, os quais podem ser removidos a partir de um processo de extração utilizando um solvente de maior polaridade que seja imiscível no óleo original, conforme ilustrado na Figura 1.4. Para isso podem ser utilizados oxidantes como o oxigênio molecular, peróxidos e outros agentes oxidantes sendo também empregados catalisadores para uma melhor eficiência do processo. Os elementos principais neste processo são a ausência de hidrogênio, o qual é um reagente de difícil manipulação, e o alto potencial para a oxidação de sulfetos impedidos estericamente, como por exemplo, 4,6-DMDBT ^[6,7, 26-29].

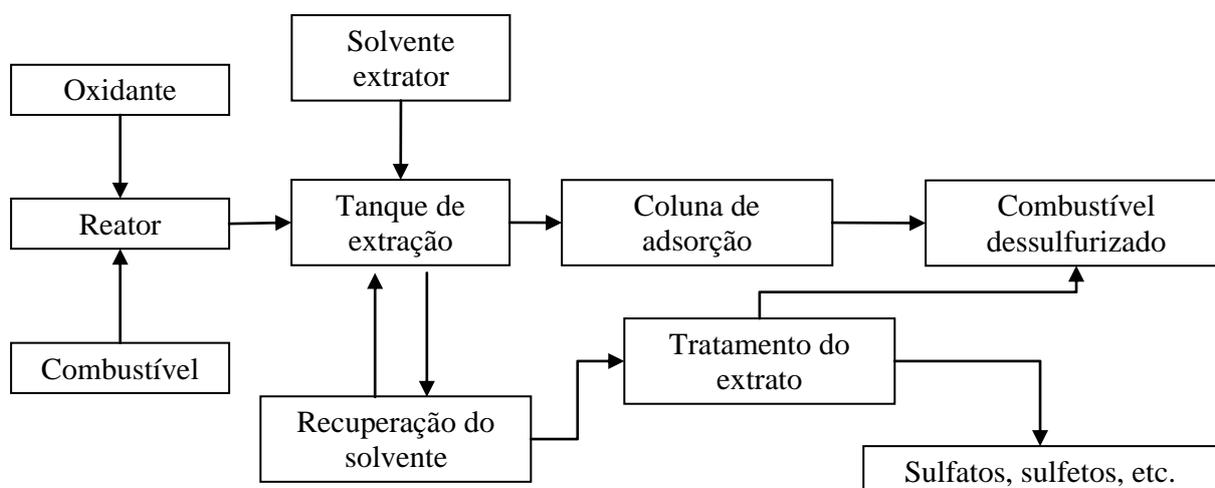


Figura 1.4. Esquema empregado na dessulfurização oxidativa de hidrocarbonetos

Capítulo 2 - Objetivos

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de materiais compósitos através do preparo de matrizes mesoporosas ordenadas de elevadas áreas superficiais a base de sílica, titânia e misturas destes componentes ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), dopadas com os metais de transição cromo, cério e molibdênio visando a utilização destes compósitos como catalisadores heterogêneos na remoção oxidativa de enxofre sob a forma de DBT presente em uma matriz simulada de combustível líquido de origem petroquímica.

Os objetivos específicos são:

- I) Desenvolver e caracterizar matrizes mesoporosas a base de SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com alta área superficial contendo os metais de transição cromo, cério e molibdênio como dopantes.
- II) Utilização do surfactante brometo de hexadecil trimetil amônio (CTAB) para controle da distribuição do tamanho de poros visando à obtenção de matrizes com altas áreas superficiais.
- III) Estudo do comportamento catalítico dos compósitos obtidos em reações de dessulfurização oxidativa, remoção de DBT.
- IV) Avaliação da atividade catalítica dos metais cromo, cério e molibdênio nas diferentes matrizes (TiO_2 , SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) para avaliação do papel da matriz.
- V) Estudar a influência das variáveis experimentais dos processos como a natureza da fase metálica ativa, temperatura, tempo e relação molar oxidante/substrato, buscando a otimização do processo de dessulfurização.

Capítulo 3 – Revisão da literatura

3.1. Dessulfurização oxidativa com H_2O_2 em solução aquosa

Nos estudos destinados ao desenvolvimento de tecnologias de dessulfurização de combustíveis líquidos de origem petroquímica são empregados muitos tipos de agentes oxidantes, no entanto, diversos estudos têm sido realizados empregando-se o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante final do processo de ODS [30-35]. O peróxido de hidrogênio por sua vez, é considerado um agente oxidante muito promissor, especialmente em termos de seletividade, segurança, impacto ambiental e economia do processo. Contudo, questões como a complexidade e diversidade de composição da mistura de hidrocarbonetos devem ser consideradas, pois a eficiência do processo de ODS pode ser influenciada por estes fatores [36].

A proposta mecanística para as oxidações de DBT's catalisadas óxidos de metais de transição, conforme ilustrado pela Figura 3.1, envolve primeiramente a formação de espécies hidroperóxidos metálicos ativas através do ataque nucleofílico de H_2O_2 ao centro metálico. O hidroperóxido metálico gerado promove a oxidação do enxofre dando origem ao sulfóxido correspondente, o qual é prontamente oxidado por outra espécie do hidroperóxido metálico, formando a sulfona correspondente e uma espécie do catalisador original regenerado [37-39].

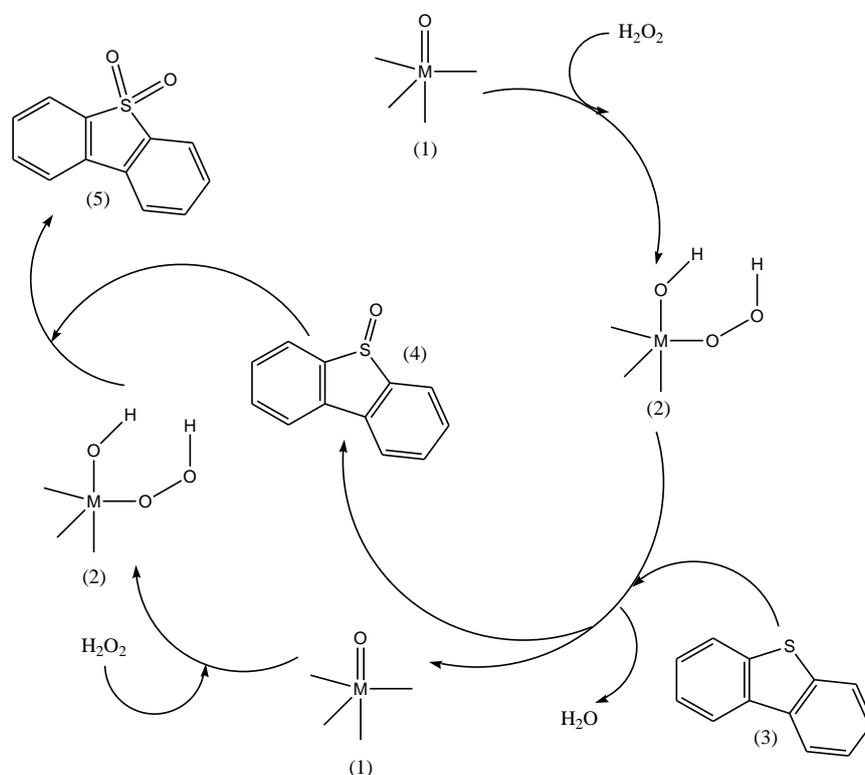


Figura 3.1. Proposta mecanística para ODS por H_2O_2 catalisada óxidos de metais de transição [37-39]

Embora muitos trabalhos na literatura relativos ao processo ODS utilizem H_2O_2 em solução aquosa como oxidante, a baixíssima solubilidade do H_2O_2 aquoso em hidrocarbonetos é um obstáculo nestes sistemas, pois a reação apenas ocorre na interface solução aquosa/hidrocarboneto ^[40]. Uma estratégia para superar as limitações imposta pela baixa solubilidade do H_2O_2 aquoso em hidrocarbonetos é o uso de um solvente, no qual o H_2O_2 aquoso seja solúvel e que este solvente seja imiscível no hidrocarboneto havendo a formação de duas fases líquidas e durante o processo de ODS, extração simultânea dos compostos de enxofre oxidados sob ação de catalisadores, preferencialmente anfifílicos ^[41-46].

Conforme ilustrado na Figura 3.2, neste tipo de processo o mecanismo primeiramente envolve a formação de uma emulsão metaestável entre o H_2O_2 em solução aquosa e o combustível com o auxílio do próprio catalisador como um agente tensoativo e agitação vigorosa da mistura. Posteriormente há a oxidação do DBT para o respectivo sulfóxido de DBT (DBTO), o qual é prontamente oxidado a sulfona DBTO₂ ^[47].

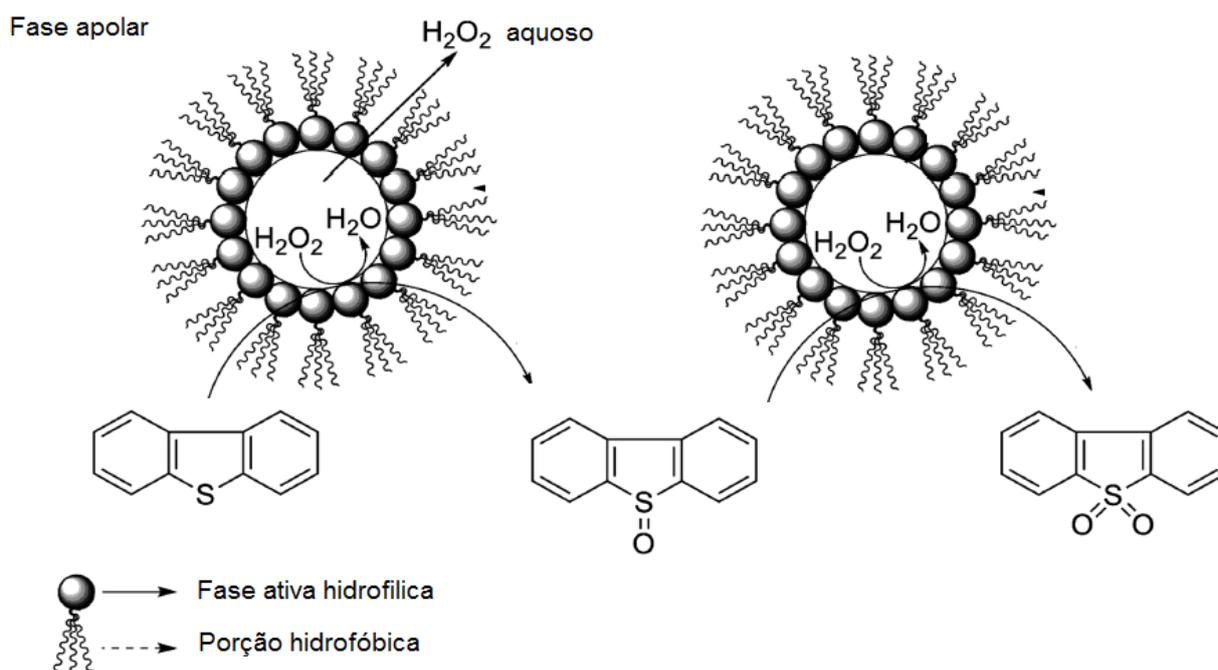


Figura 3.2. Oxidação de compostos sulfurados por H_2O_2 utilizando catalisadores anfifílicos

Como exemplo deste tipo de estratégia, reportou-se um sistema de ODS montado para dessulfurização de um combustível real de origem Malaia, neste sistema observou-se a oxidação de cerca de 60% do enxofre após 1h de refluxo na presença de um catalisador a base de carvão ativado funcionalizado com ácido fosfórico. Utilizaram-se diferentes relações

molares H_2O_2 /enxofre, temperatura de 50°C e pressão atmosférica ^[42]. Na avaliação de um peroxotungstênio, um catalisador iônico capaz de formar emulsões estáveis o na presença de um sal de amônio quaternário, observou-se a completa oxidação do DBT presente em n-octano à sulfona correspondente na presença de solução aquosa de H_2O_2 a 30wt % com relação molar H_2O_2 /DBT = 3, temperatura de 35°C e pressão atmosférica após 2h de reação ^[41]. Foi reportado um estudo da eficiência de catalisadores a base de Mo e W suportados em sílica funcionalizada com um sal de amônio quaternário para obtenção de um catalisador anfifílico, neste estudo foi observada a oxidação quantitativa do enxofre na forma de DBT presente em hexadecano à dibenzossulfona, utilizando-se o catalisador de Mo, relação molar H_2O_2 /DBT = 10 a 80°C , tal resultado é relevante, contudo a grande demanda do agente oxidante tende a inviabilizar o processo economicamente, além do fato de tratar-se de um catalisador contendo uma porção orgânica, a qual pode ser sensível à oxidação e/ou temperaturas elevadas ^[48]. Também foi reportado um sistema bifásico constituído de n-octano/acetonitrila, no qual o DBT foi totalmente oxidado na presença do ácido 12-tungstosfórico (TPA) como catalisador do processo. Neste trabalho apenas a dibenzossulfona foi formada ^[49]. Em outro trabalho a atividade catalítica de um titanossilicato ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) foi avaliada na oxidação de tiofeno presente em n-octano utilizando-se razão molar de H_2O_2 /tiofeno = 4 e temperatura de 60°C . Neste sistema observou-se a remoção quantitativa do enxofre em 3h reação ^[34].

Embora a alternativa de utilização de solventes e catalisadores anfifílicos tenham se mostrado boas alternativas para a dessulfurização de combustíveis utilizando H_2O_2 aquoso, certos trabalhos reportaram sistemas de ODS de grande eficiência sem a utilização destes componentes, como por exemplo, o estudo da atividade catalítica de óxidos metálicos suportados e não suportados como Co-Mo, Cr_2O_3 , Pd- Al_2O_3 , Pd-MgO- Al_2O_3 , Pd-ZrO₂, Mn_3O_4 na oxidação de diferentes compostos sulfurados presentes em isooctano. Neste trabalho foram alcançados elevados valores de conversão de tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno em apenas 20 minutos de reação a 60°C e razão molar de H_2O_2 /enxofre = 2, com destaque para o catalisador Pd-MgO- Al_2O_3 , o qual apresentou o melhor desempenho no processo de ODS avaliado ^[35]. Em um estudo empregando V_2O_5 como catalisador avaliou-se a reatividade de diferentes compostos sulfurados e o efeito de parâmetros, tais como temperatura, solvente e a quantidade de reagente oxidante no dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de diesel contendo diferentes compostos sulfurados. Neste trabalho foram observados valores elevados de remoção para todos os sulfurados presentes a pressão atmosférica, temperatura de 30 a 70°C e relação molar H_2O_2 /S = 2,13 ^[50]. No processo empregando WO_x/ZrO_2 como catalisador foi observada a completa remoção do DBT presente em n-heptano em apenas 15 minutos de

reação utilizando 0,2mL de H₂O₂ a 60°C, nota-se que a rapidez na qual o processo é executado e a temperatura relativamente baixa são fatores extremamente positivos. Contudo, a proporção molar H₂O₂/DBT excede em mais de 10 vezes a proporção estequiométrica, o que pode inviabilizar o processo economicamente ^[51].

3.2. Dessulfurização oxidativa com H₂O₂/Ácidos orgânicos

Outra alternativa para o desenvolvimento de sistemas de ODS de elevada eficiência é a oxidação dos componentes sulfurados presentes nos combustíveis sob ação de compostos perácidos, os quais são agentes oxidantes muito poderosos e capazes de oxidar compostos de enxofre, como os tiofenos aromáticos, por exemplo. Os perácidos, por sua vez, são espécies altamente reativas e corrosivas, e por esta razão a produção de tais espécies *in situ* (ou seja, no meio reacional) através da reação entre o peróxido de hidrogênio e um ácido carboxílico, em geral, o ácido fórmico ou ácido acético, configura-se como uma excelente alternativa para ODS empregando-se este sistema ^[42, 52-56]. A formação de compostos perácidos, bem como a oxidação de compostos sulfurados por este oxidante é geralmente descrita conforme ilustrado na Figura 3.3.

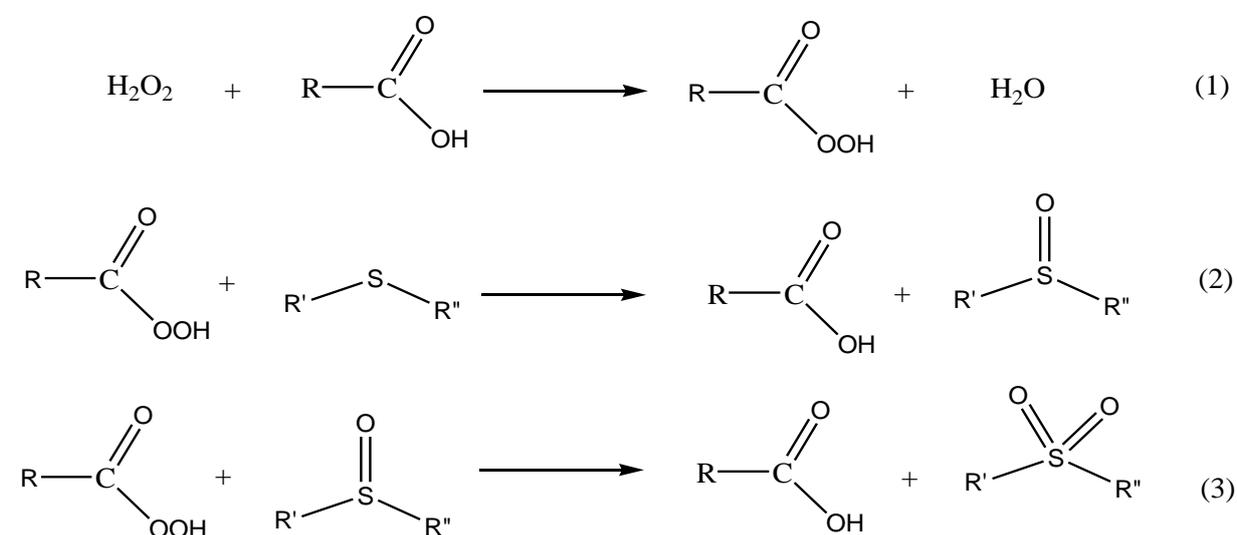


Figura 3.3. Oxidação de compostos sulfurados por perácidos carboxílicos gerados *in situ*

Certamente os primeiros estudos de oxidação de compostos de enxofre presentes em combustíveis foram realizados com a inserção direta dos perácidos no meio reacional. No

entanto, observou-se que desta forma houve uma grande quantidade demandada do agente oxidante, inviabilizando o processo economicamente. Desta forma, foi necessário o uso de catalisadores como sais de metais de transição e sais de tungstênio, os quais são muito ativos e seletivos na oxidação de compostos de enxofre com perácidos. Porém, esta rota foi praticamente abandonada em função da periculosidade, dificuldade de manuseio e estoque, dentre outras características dos perácidos, além da utilização de catalisadores solúveis de difícil recuperação e grande toxicidade. Portanto, o foco das pesquisas voltou-se para o desenvolvimento de sistemas de ODS, nos quais o perácido desejado fosse gerado *in situ* ^[33, 57].

Seguindo esta rota, um estudo reportou a dessulfurização de um querosene não hidrotratado que alcançou valores satisfatórios (acima de 80%) de remoção de enxofre sem a utilização de catalisadores ^[58]. Ainda sem catálise, foi reportado um sistema de oxidação de DBT em n-octano, no qual a completa remoção do DBT foi alcançada a 50°C, razão volumétrica de H₂O₂/combustível sintético de 1:1 e de ácido acético/H₂O₂ de 1:2. Neste trabalho também foi avaliado o sistema empregando o ácido fórmico que, nas mesmas condições experimentais mostrou-se menos eficiente que o ácido acético. Nota-se claramente que o fato de não utilizar-se catalisadores neste processo é uma questão que o diferencia dos demais. Porém, a utilização de H₂O₂ em razão volumétrica de H₂O₂/combustível de 1:1 e de ácido acético/H₂O₂ de 1:2 inviabiliza totalmente a aplicação deste sistema em escala industrial. Pois as quantidades H₂O₂ e de ácido acético demandadas são absurdas e o menos da metade do volume útil do reator empregado seria preenchido com o combustível a ser dessulfurizado ^[56]. No processo utilizando ácido fórmico, porém na presença de carvão ativado como catalisador do processo, observou-se uma remoção de 85% do enxofre na forma de DBT presente em n-octano a 85°C, pressão atmosférica e relação molar O/S igual a 5. Neste trabalho a atividade catalítica foi atribuída às espécies de oxigênio ativo presentes na superfície de carbono, ocorrendo então a oxidação do DBT no instante no qual este fosse adsorvido sobre a superfície de carbono ^[59]. No estudo da oxidação de DBT e DMDBT presentes em n-octano catalisada por Na₂WO₄, observou-se que a partir de 50°C, tais compostos eram totalmente oxidados com a razão molar enxofre: H₂O₂: ácido acético de 1:10:87. Tal resultado também possui grande relevância, porém a proporção de H₂O₂/ supera em 10 vezes a proporção estequiométrica e a quantidade de ácido acético demandada é muito elevada ^[33].

3.2. Dessulfurização oxidativa com tBOOH

Nos processos anteriormente citados, os quais empregam H_2O_2 como oxidante, requerem a utilização de co-solventes polares devido à baixa solubilidade do H_2O_2 em hidrocarbonetos. Desta forma, são formadas duas fases líquidas imiscíveis nas quais o agente oxidante e substrato encontram-se cada um numa fase distinta limitando a ocorrência da reação à apenas a interface entre as fases, o que implica na diminuição da eficiência global do processo ^[60].

Os hidroperóxidos orgânicos, tais como terc-butil hidroperóxido, são agentes oxidantes solúveis em hidrocarbonetos líquidos e sua utilização em processos de ODS pode minimizar as dificuldades impostas pela baixa solubilidade do H_2O_2 em hidrocarbonetos. Além disso, quando o terc-butil hidroperóxido é usado como agente oxidante há a formação do terc-butanol como subproduto da reação, este por sua vez, aumenta a octanagem do combustível, não havendo a necessidade de purificação do mesmo ^[61]. O terc-butil hidroperóxido tem sido bastante empregado como agente oxidante em diversos processos ODS, dos quais muitos deles foram desenvolvidos e executados com grande eficiência ^[62-64].

Como exemplo, pode-se citar a oxidação dos compostos modelo contendo enxofre (tiofeno, 2-metiltiofeno, benzotiofeno, 2-metilbenzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, e 4,6-dimetildibenzotiofeno) presentes em n-decano. Neste trabalho foram avaliados diferentes metais suportados em peneiras moleculares. Os melhores resultados foram observados utilizando os catalisadores MoO_x/Al_2O_3 e Ti-MCM-41 em condições relativamente amenas de operação, contudo os catalisadores apresentaram rápida desativação devido à lixiviação dos metais dopantes para o meio reacional ^[8]. No estudo do desempenho de catalisadores contendo Mo, Mn, Sn, Fe, Co e Zn suportados em Al_2O_3 na dessulfurização oxidativa de um modelo de diesel, observou-se que tais catalisadores foram ativos no processo de ODS, com destaque para o Mo/Al_2O_3 , com o qual se alcançou valores acima de 80% de remoção dos componentes sulfurados com relação molar tBOOH/enxofre = 3 a 60°C. Estes resultados mostram-se interessantes, pois a temperatura do processo é relativamente baixa bem como a relação molar tBOOH/enxofre, contudo não houve a oxidação completa do enxofre presente o que limita o emprego deste processo para obtenção de combustíveis com níveis muito baixos de enxofre. Além disso, neste trabalho avaliou-se as atividades de catalisadores de MoO_3/Al_2O_3 dopados com TiO_2 , V_2O_5 e WO_3 , sendo que o catalisador $WO_3/MoO_3/Al_2O_3$ mostrou-se o mais ativo no processo de ODS estudado ^[65]. Outro trabalho reportou o estudo de oxidação de compostos sulfurados modelo (DBT, 4,6-DMDBT e C3-DBT) na presença de um catalisador de MoO_3/Al_2O_3 . Observou-se que a atividade de oxidação dos compostos de

enxofre foi aumentada quando a relação molar oxidante/enxofre foi aumentada até 15 e a atividade diminuiu para proporções maiores que 15 inviabilizando a execução deste processo em escala industrial, considerando-se a grande demanda do agente oxidante mesmo havendo a completa remoção do enxofre. Além disso, neste trabalho foi observado que as moléculas oxidadas podem ser removidas por adsorção sobre a superfície de sílica gel à temperatura ambiente. O melhor resultado observado nos ensaios de ODS realizados foi a redução do nível de enxofre de 80 para menos de 5ppm após a oxidação/adsorção ^[66]. No estudo empregando catalisador V_2O_5/Al_2O_3 observou-se a oxidação de benzotiofeno à sulfona correspondente em temperatura ambiente, porém em relação molar tBOOH/BT igual a 15. A atividade catalítica de V_2O_5/Al_2O_3 , por sua vez foi atribuída à alta capacidade de adsorção do tBOOH sobre a superfície do catalisador que em contato com as espécies também adsorvidas de BT, muito provavelmente através do átomo de enxofre, reagem à temperatura ambiente produzindo as sulfonas correspondentes sem a observação de vestígios do sulfóxido correspondente ^[67]. Na avaliação dos catalisadores de MoO_3 , $NiMo$, $CoMo$, $NiCoMo$, CrO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 e ZrO_2 suportados em Al_2O_3 na oxidação de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT e BT presentes em um querosene proveniente da Cosmo Petroleum Corporation, foram observados que os catalisadores MoO_3/Al_2O_3 , $NiMo/Al_2O_3$ e WO_3/Al_2O_3 mostraram-se os mais ativos na remoção de enxofre, embora não tenha sido observada a completa remoção de enxofre do combustível ^[68].

A proposta mecanística para a oxidação de DBT's por tBOOH, conforme ilustrado na Figura 2.4, envolve primeiramente a oxidação do DBT presente no combustível por uma espécie de tBOOH produzindo respectivo sulfóxido tendo como subproduto o álcool terc-butílico (tBOH). O sulfóxido formado reage em seguida com outra espécie de tBOOH para formar dibenzossulfona e outra espécie do o álcool terc-butílico ^[68].

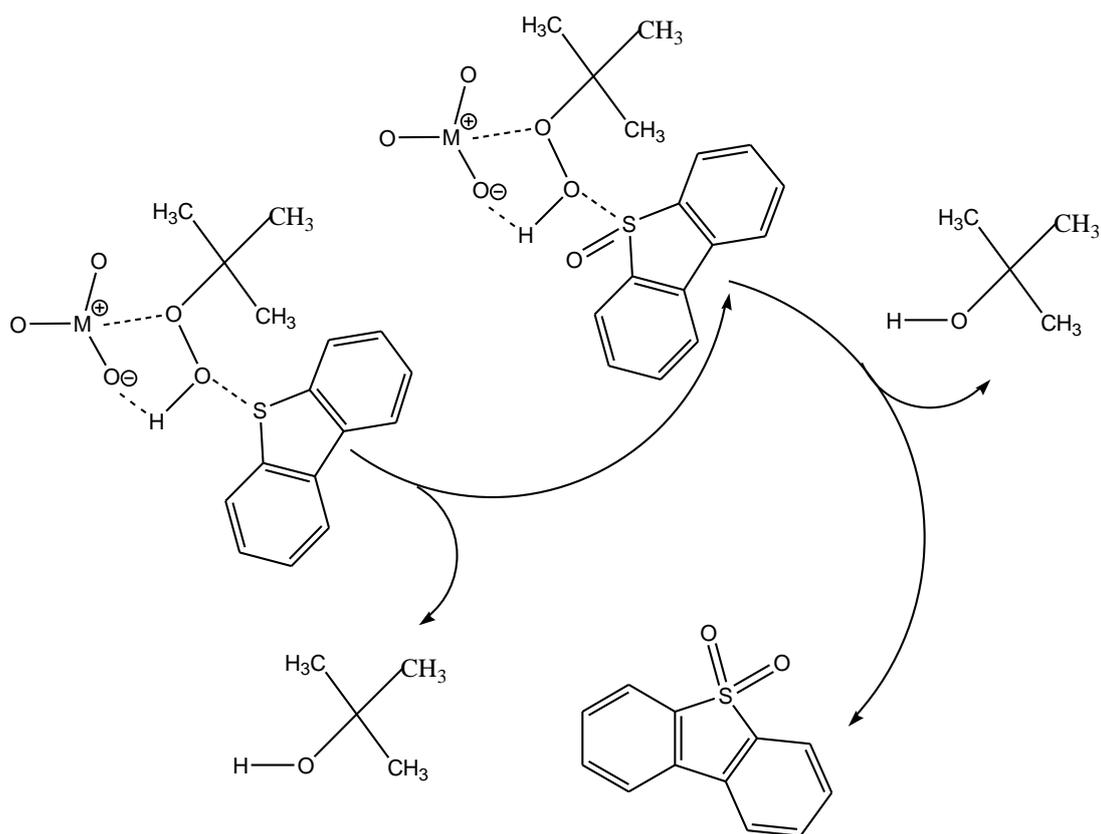


Figura 3.4. Proposta mecanística para ODS por tBOOH catalisada óxidos de metais de transição ^[68]

3.3. Dessulfurização oxidativa com oxigênio molecular (O₂)

Os sistemas para remoção de enxofre apresentados até então se mostram muito atraentes, pois em geral, são executados rapidamente e seletivamente sob condições muito suaves de temperatura e pressão. No entanto, para processos em grande escala, o armazenamento e utilização de peróxidos e hidroperóxidos são de grande perigo e alto custo ^[6]. Desta forma, a utilização de oxigênio molecular como oxidante em processos de ODS é, sem dúvida, uma excelente alternativa, pois tal oxidante configura-se como um agente mais seguro, econômico e ambiental benigno ^[69-70].

Assim como nos demais processos de dessulfurização de combustíveis, com a utilização de oxigênio molecular, os compostos sulfurados são oxidados às sulfonas correspondentes na presença de catalisadores e, na maioria dos casos na presença de “aldeídos de sacrifício” como co-oxidantes, os quais transferem o O₂ de fase gasosa para a fase líquida através de sua oxidação para compostos perácidos, conforme ilustrado na Figura 2.5 ^[6, 72]. Porém, as

principais desvantagens relacionadas à esta rota são o custo dos aldeídos co-oxidantes e a perda de combustível durante a separação dos ácidos orgânicos formados como subprodutos do processo [72].

Existem poucos relatos na literatura sobre processos de ODS utilizando O₂ como agente oxidante, justamente pelo grande desafio de desenvolver um catalisador satisfatoriamente ativo e reutilizável capaz de promover a oxidação de compostos sulfurados sob condições brandas de temperatura e pressão. Um trabalho reportado na literatura, no qual se utiliza o sistema de dessulfurização oxidativa empregando-se sais de cobalto (II), manganês (II), níquel (II) e cobre (I) como catalisadores, além de diferentes aldeídos de sacrifício como n-octanal, n-hexanal, n-decanal, benzaldeído e cinamaldeído como co-oxidantes foram observados valores elevados de conversão do DBT presente em benzeno. Os melhores resultados foram observados nos sistemas Co(OAc)₂/n-octanal, CoCl₂/n-octanal, Mn(OAc)₂/n-octanal e Co(OAc)₂ n-hexanal, com os quais o DBT foi completamente oxidado em apenas 15 minutos de reação a 40°C sob pressão atmosférica de oxigênio. Este processo é, sem dúvida, extremamente interessante, pois há a conversão completa do DBT presente no combustível em condições brandas de temperatura e pressão em apenas 15 minutos de processo. Contudo, a utilização de sais de metais de transição de difícil recuperação e reutilização dá ao sistema um caráter de pouco favorável técnico e ambientalmente. O único produto observado neste trabalho foi a dibenzossulfona, a qual foi facilmente removida do óleo sintético através da adsorção da sulfona em um leito de sílica e alumina [6].

Neste tipo de sistema a oxidação de DBT's com o oxigênio molecular na presença de um aldeído pode proceder através das duas etapas seguintes: a primeira é a oxidação do aldeído para o respectivo perácido e a segunda etapa, por sua vez, corresponde à oxidação dos DBT's às sulfonas correspondentes pelos perácidos produzidos formando o ácido orgânico correspondente como subproduto [6].

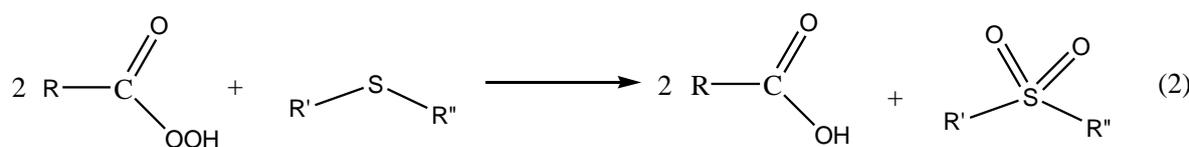
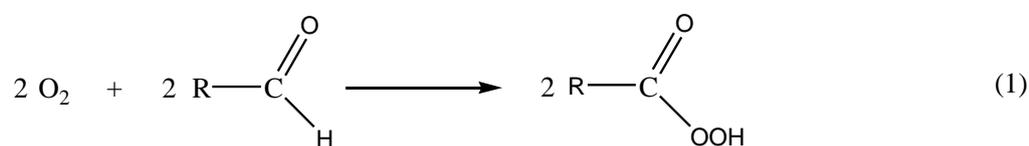


Figura 3.5. Oxidação de DBT's por O₂ na presença de aldeídos

No trabalho no qual se avaliou a oxidação de benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetil dibenzotiofen na presença de um catalisador do tipo de Anderson- $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_5IMo_6O_{24}$, verificou-se a completa conversão dos DBT's às sulfonas correspondentes sem a utilização de um aldeído como co-oxidante. Neste trabalho a completa conversão de DBT's em decalina a 80°C e pressão de O_2 atmosférica foi atingida ao final de 8h de reação. Verificou-se que as atividades dos catalisadores de Anderson, os quais são anfífilos, dependem dos cátions de amônio quaternário de sua composição. Observa-se que neste trabalho há a conversão completa dos DBT's em uma temperatura relativamente baixa e pressão atmosférica de O_2 e sem a adição de um aldeído de sacrifício. Tais fatos são interessantes, mas o emprego de um catalisador provavelmente termo lábil e de difícil obtenção podem inviabilizar o processo em questão ^[73]. A oxidação de dibenzotiofeno com oxigênio molecular também foi verificada utilizando o catalisador ferro tetranitroftalocianina ($FePc(NO_2)_4$). Neste estudo a conversão de DBT em decalina foi 99% a 100°C e pressão de oxigênio de 0,3 MPa. Os catalisadores, $FePc(NO_2)_3NH_2$ e $FePc(NH_2)_4$ também foram avaliados na remoção de DBT e verificou-se que a atividade catalítica destas ftalocianinas diminui na ordem de $FePc(NO_2)_4 > FePc(NO_2)_3NH_2 > FePc(NH_2)_4$, indicando que o grupo doador de elétrons tem um efeito negativo sobre as propriedades catalíticas ^[72]. No estudo utilizando-se o catalisador $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_7[PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2]$ foi verificada a oxidação completa de dibenzotiofeno presente em decalina com 100% de seletividade para formação da dibenzossulfona a 90° C, pressão atmosférica de oxigênio em 6h de reação. Nos dois últimos estudos as considerações feitas em relação ao primeiro sistema são cabíveis: embora haja a conversão completa dos DBT's em temperaturas e pressões de O_2 relativamente baixas e sem a adição de um aldeído de sacrifício, o emprego de catalisadores provavelmente termolábeis e de difícil obtenção pode inviabilizar o processo de ODS ^[74].

A proposta mecanística (Figura 2.6) sugere que a oxidação do DBT por O_2 à sulfona correspondente pode ocorrer através reação entre um hidroperóxido de titânio formado a partir da reação entre o catalisador e o O_2 . Nesta etapa o catalisador é regenerado e é formado o dibenzossulfóxido, o qual é posteriormente oxidado por outra espécie do hidroperóxido de titânio formando a dibenzossulfona e novamente uma espécie do catalisador original regenerado ^[74].

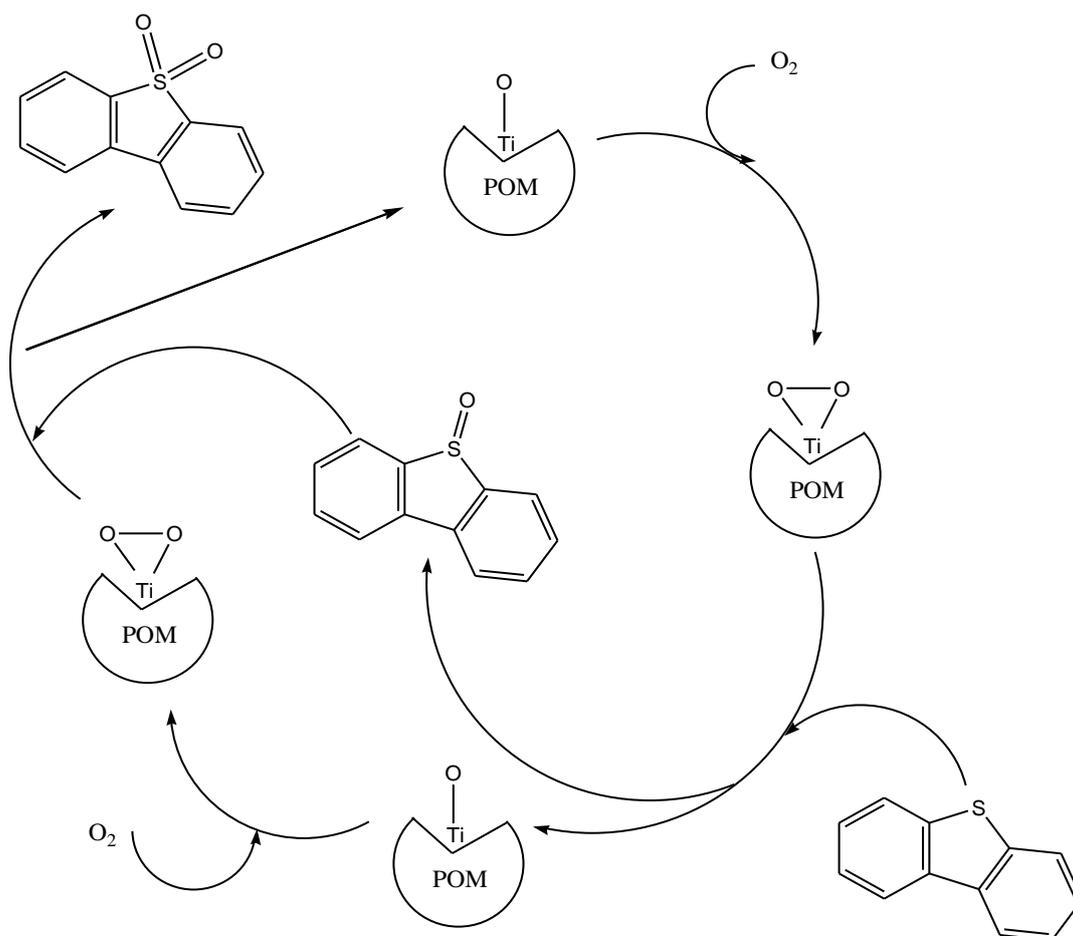


Figura 3.6. Proposta mecanística para ODS por O_2 catalisada por poli-oxometalatos ^[74]

3.4. Validação das análises quantitativas

Nas indústrias petroquímicas e nas pesquisas acadêmicas voltadas para o estudo e desenvolvimento de tecnologias de dessulfurização, a determinação precisa do teor de enxofre nos combustíveis é uma questão de extrema importância para o controle de qualidade do combustível e avaliação da eficiência dos processos de remoção de enxofre. Desta forma, validação do método analítico é indispensável para garantir que tal método forneça informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, evitando decisões errôneas e prejuízos financeiros ^[75].

A determinação de compostos sulfurados em combustíveis é realizada por diversas técnicas como a fluorescência de raios X ^[76], microcoulombometria ^[77], e cromatografia de troca iônica ^[78] e cromatografia gasosa ^[79]. As técnicas de cromatografia gasosa (GC), por sua vez vêm se ganhando grande espaço na determinação de compostos sulfurados, pois é uma

técnica relativamente simples e com grande capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas, dentre outras, fornecendo resultados precisos em nível de até partes por trilhão (ppt). Nesta técnica há geralmente a utilização de um padrão interno (composto conhecido adicionado na mesma concentração em todos os padrões da curva de calibração), o qual é responsável pela correção de efeitos como a baixa reprodutibilidade na injeção das amostras e a diferença entre os fatores de resposta dos componentes da amostra ^[80].

3.5. Catalisadores heterogêneos

Ao longo dos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de modificar diversos processos químicos industriais comercialmente importantes devido à crescente preocupação com questões econômicas e ambientais ^[81]. Uma questão que tem despertado forte interesse é a utilização de substâncias nocivas em muitos processos industriais gerando assim um grande volume de resíduos e efluentes tóxicos. O grande desafio da química moderna, portanto, é maximizar a eficiência dos processos minimizando custos, uma vez que a indústria química atual, na maioria de seus processos, produz uma quantidade maior do que aceitável de subprodutos. Como exemplo deste cenário a Tabela 3.1, mostra os fatores E, razão entre a massa dos produtos secundários e a massa produto desejado (em kg), de alguns setores industriais. Observa-se que em todos os setores este fator é elevado e, para as refinarias de petróleo, por exemplo, na produção de 1kg do produto desejado, há a produção de 0,1kg de produtos secundários que necessitam de tratamento, seja 10% do total da massa de produto corresponde a resíduos, efluentes e subprodutos ^[81-84].

Tabela III.1. Fator E para diferentes tipos de indústrias químicas

Tipo de indústria	Produção (ton/ano)	Fator E
Refinarias de Petróleo	Dezenas de milhões	0,1
Química Pesada	Centenas de milhares	1 a 5
Química Fina	Milhares	5 a 50
Química farmacêutica	Centenas	25 a 100

Neste sentido, a utilização da catálise heterogênea pode desempenhar um papel chave no desenvolvimento de processos ambientalmente corretos em diversas áreas, como por exemplo, na química de petróleo pela substituição de catalisadores ácidos líquidos por materiais sólidos. Tais sólidos, por sua vez, podem adquirir diferentes propriedades estruturais, texturais e físico-químicas, as quais podem definir a eficiência destes sólidos como catalisadores ^[85-87]. Como exemplo de tais propriedades pode-se citar:

1. Alta área superficial, cujo aumento contribui com a maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos presentes nestes materiais.
2. Tamanho de poros de ordem próxima à maioria das moléculas dos reagentes empregados em processos industriais, permitindo o acesso destas moléculas aos sítios ativos internos do catalisador.
3. A presença de canais, os quais podem conferir ao sistema uma maior seletividade, conforme ilustrado na Figura 3.7. Observa-se que na reação entre o metanol e tolueno podem-se obter os isômeros orto, meta e p-xileno, contudo há o direcionamento da reação no sentido da formação preferencial do p-xileno.

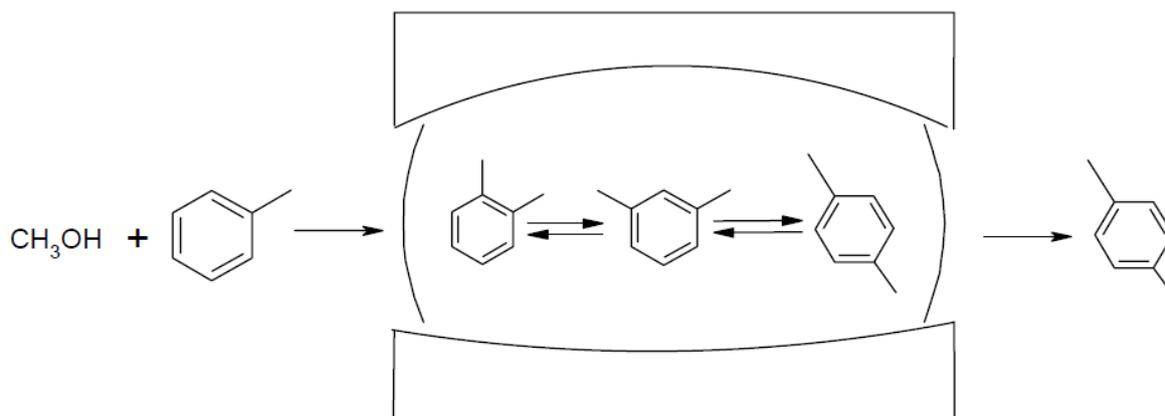


Figura 3.7. Síntese do p-xileno utilizando metanol, tolueno e catalisadores heterogêneos ^[87]

Como exemplos de catalisadores heterogêneos podem-se citar as matrizes sólidas sobre as quais podem ser incorporados (suportados) sítios ativos como metais de transição. Tais catalisadores podem obtidos por diferentes métodos, os quais são determinantes nas propriedades dos materiais obtidos e, conseqüentemente, nas suas aplicações. Dentre os

principais suportes utilizados pode-se destacar a sílica, titânia, alumina, zircônia, etc. e alguns óxidos mistos como $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, os quais apresentam uma ampla gama de aplicações devido alta estabilidade térmica e química, além de elevadas áreas superficiais específicas ^[87-88]. Dentre os dopantes há uma infinidade de combinações de um ou mais compostos. Porém, no que diz respeito às reações de dessulfurização oxidativa há o emprego principalmente de metais de transição como Ti, Mo, Fe, V, W, Re, Ru ^[9].

3.6. Preparo de catalisadores heterogêneos

3.6.1. O processo sol-gel

O processo sol-gel é um método de preparação de materiais sólidos por via úmida (ou seja, em solução) e à temperatura ambiente, este por sua vez, foi descoberto em 1846 por Ebelmann contribuindo para a evolução da polimerização inorgânica ^[89]. A primeira utilização industrial deste processo foi em 1939 pela empresa Scott Glass com o objetivo de depositar camada finas de diferentes óxidos sobre a superfície de vidros. Paralelamente Kistler descobriu que após a secagem do gel em condições supercríticas, a estrutura do mesmo era mantida, permitindo a obtenção de sólidos de elevadas porosidades (superior a 95%) para a construção de isolantes térmicos e acústicos. Desde então se observou a grande utilização do processo sol-gel para produção de componentes para as mais diversas aplicações ^[90].

Uma aplicação promissora do processo sol-gel é a obtenção de catalisadores do tipo “metal-suportados”, os quais são comumente obtidos através da impregnação úmida de um metal sobre uma superfície de um suporte sólido, como por exemplo, a sílica. Embora esta rota seja amplamente utilizada na indústria, a fraca interação entre dopante/suporte permite que ocorra o fenômeno de lixiviação da fase ativa para o meio reacional, quando as reações são executadas em fase líquida. No caso do processo sol-gel, há a possibilidade da incorporação da fase ativa na estrutura do catalisador durante a síntese do suporte, de tal forma que a interação entre dopante/suporte seja aumentada prevenindo a ocorrência do fenômeno de lixiviação da fase ativa para o meio reacional durante a utilização do catalisador ^[91].

Conforme ilustrado na Figura 3.8, inicialmente tem-se uma solução de um alcóxido metálico, o qual consiste de um metal ou elemento metalóide cercado por vários ligantes reativos. Este alcóxido, por sua vez, através de reações de hidrólise e condensação promove a evolução de uma rede inorgânica e a formação de uma suspensão coloidal do tipo sol.

Posteriormente esta rede tridimensional é formada em contínua fase líquida, a qual corresponde a uma colóide do tipo gel. Tal etapa é também conhecida como “gelação do sol” ou “transição sol-gel”. Finalmente, há a etapa de extração do solvente dando origem ao gel seco ou “xerogel”. Os géis úmidos podem ser submetidos a diversos tratamentos térmicos obtendo géis secos com diferentes propriedades [92].

Compostos alcóxidos metálicos são amplamente mais utilizados para a obtenção de sólidos pelo processo sol-gel pelo fato de reagirem facilmente com a água. E os alcóxidos mais extensamente utilizados são os alcoxissilanos (alcóxidos de silício) como o tetrametoxissilano (TMOS) e o tetraetoxissilano (TEOS). Entretanto alcóxidos de outros metais como alumínio e titânio, são também comumente utilizados no processo sol-gel misturados ou não ao TEOS para obtenção de sólidos [93]. A Figura 2.8 ilustra o crescimento da cadeia polimérica de sílica pelo processo sol-gel.

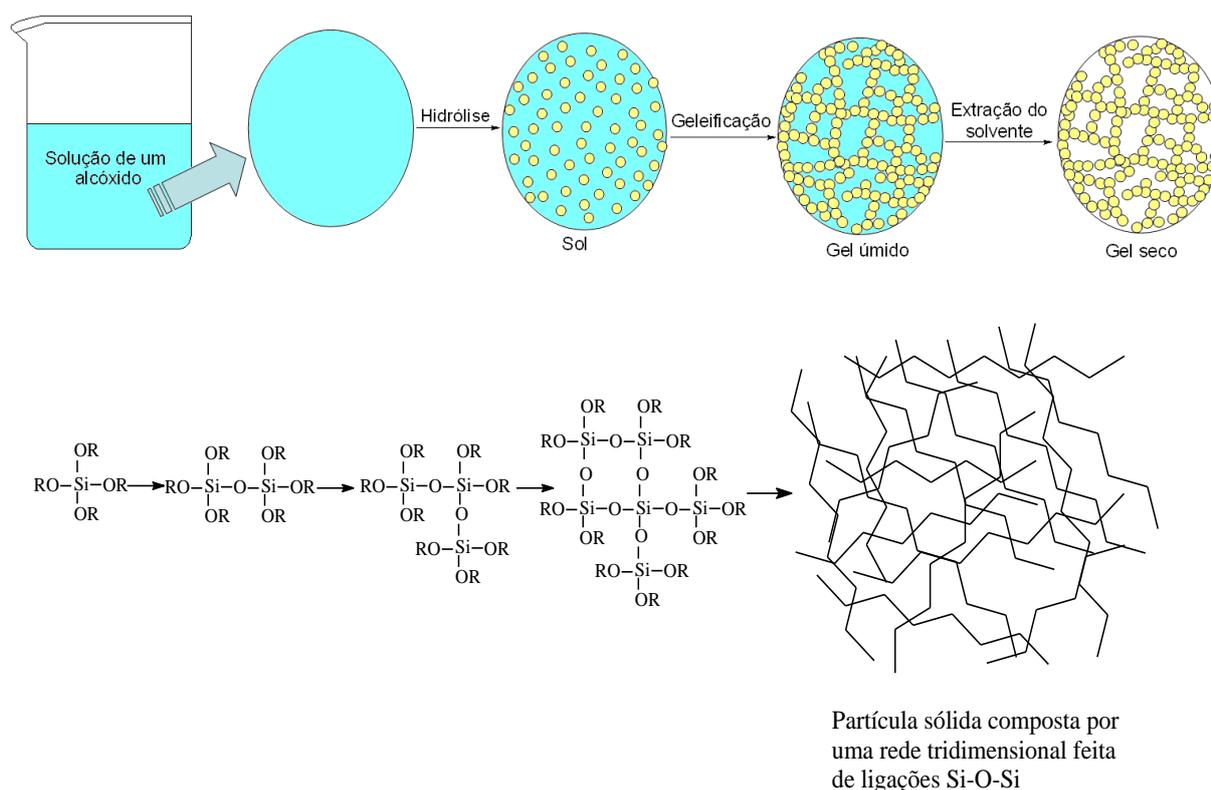


Figura 3.8. Representação crescimento da cadeia polimérica de sílica pelo processo sol-gel

3.6.2. Matrizes mesoporosas ordenadas

De acordo com a definição da IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles possuem o diâmetro dos poros na faixa de 2 a 50nm. Materiais com diâmetro dos poros abaixo de 2nm são definidos como microporosos e materiais com diâmetro dos poros acima de 50nm são definidos como macroporosos ^[94].

O primeiro material mesoporoso que se têm relatos foi produzido e patenteado em 1969 pela Mobil Oil Corporation. Em 1992 foi obtido um material semelhante a base de sílica com características novas que deu início a uma extensa pesquisa no assunto. Este material, o MCM-41 (Mobil Cristaline Material N° 41), apresentou canais unidimensionais hexagonais e uma distribuição de tamanho de poro muito estreita ^[95]. Esta descoberta é considerada um dos grandes avanços na engenharia de materiais, após esta houve um grande progresso no desenvolvimento de muitos materiais mesoporosos baseados na síntese do MCM-41 original ^[96-98].

Materiais mesoporosos, por sua vez, podem ser obtidos através de diversas rotas, como por exemplo, por policondensação hidrolítica (processo sol-gel modificado) de um alcóxido metálico em meio aquoso na presença de um tensoativo ou surfactante que atua como um modelador da geometria e tamanho do poro. Conforme ilustrado na Figura 3.9, primeiramente há a policondensação do alcóxido metálico dando origem a uma rede tridimensional composta pelo óxido do respectivo metal ao redor da micela formada pelo surfactante, sem destruí-la. Após esta etapa, a mistura resultante tem o surfactante removido, por exemplo por calcinação, dando origem a materiais extremamente porosos, cujos poros são do mesmo tamanho, geralmente com a organização do tipo hexagonal e com áreas superficiais específicas muito elevadas (normalmente entre 500 - 1500m²/g), conforme ilustrado na Figura 3.10 ^[99-101].

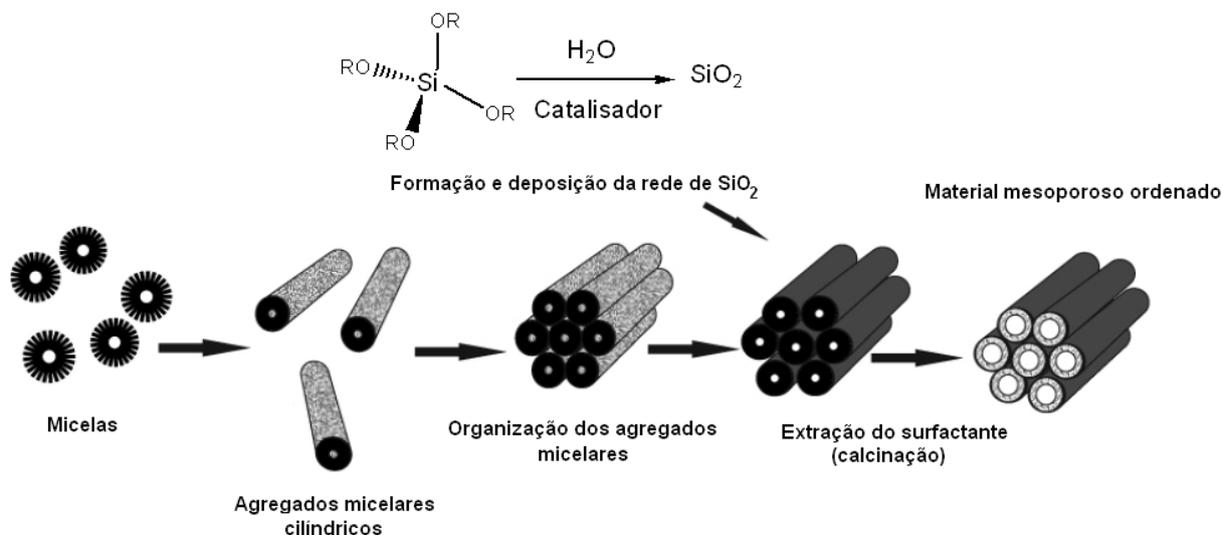


Figura 3.9. Esquema do preparo das matrizes mesoporosas a base de SiO₂

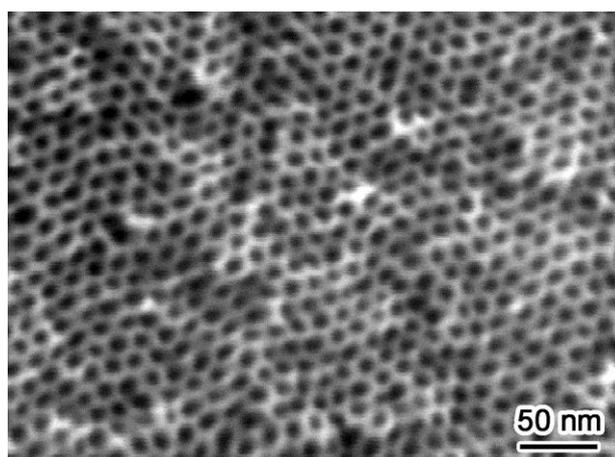


Figura 3.10. Imagem de MET de uma membrana mesoporosa ordenada de carbono

Desta forma, com a possibilidade de obtenção de materiais com excelentes propriedades texturais, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos campos. Entre eles, a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, SBA-15, tem sido sintetizada utilizando surfactantes comerciais em forte meio ácido resultando em uma rede hexagonal de mesoporos apresentando aproximadamente 6,0 nm de diâmetro, maior que o valor de 3,0 nm característico da estrutura do MCM-41^[96, 102]. A Tabela 3.2 expõe alguns tipos de materiais mesoporosos ordenados e suas características texturais intrínsecas.

Tabela III.2. Principais tipos de sílicas mesoporosas e suas propriedades texturais

Material mesoporoso	Espessura da parede (nm)	Área superficial a 550°C (m²/g)	Volume de poro a 550°C (cm³/g)
MCM-41	0.97	1128	0.95
MCM-48	0.93	1433	1.14
HMS	1.07	1021	0.81
FSM-16	0.99	1172	0.78
KIT-1	1.07	1059	0.88
SBA-15	2.97	632	0.63

Exemplo de catalisadores heterogêneos muito empregados industrialmente são as zeólitas, as quais são utilizadas como catalisadores ácidos, básicos e redox. No entanto, estes materiais possuem algumas limitações, a principal delas é o fato de se tratarem de sólidos microporosos. E desta forma, quando empregadas em reações cujos substratos são moléculas grandes há a dificuldade na transferência de massa dos reagentes envolvidas, especialmente em sistemas nos quais as reações são executadas em fase líquida como é o caso de muitos processos industriais ^[103]. As tentativas para melhorar a difusão dos reagentes para os sítios catalíticos têm-se tomado diferentes rumos e a mais amplamente explorada é o aumento do tamanho dos poros das zeólitas através da redução do tamanho do cristal e também a obtenção de novos materiais com diâmetro de poros superiores, meso ou macroporosos ^[104-106].

3.6.3. Matrizes mesoporosas híbridas

O suporte de um catalisador é um componente que desempenha um papel muito importante sobre as propriedades catalíticas de um sólido, pois este pode definir a atividade e seletividade do catalisador. E considerando catalisadores do tipo metal-suportado as propriedades catalíticas de um determinado metal podem ser melhoradas através da utilização de um suporte adequado ^[107].

Muitos estudos têm sido realizados utilizando sílica, alumina, titânia, zircônia, dentre outros compostos como suportes de diversos catalisadores para aplicações em reações químicas. Porém, a possibilidade de melhora das propriedades de um catalisador através da composição de duas ou mais funcionalidades em um mesmo material trouxe ao foco da pesquisa o desenvolvimento de suportes constituídos por óxidos mistos, tais como SiO₂-TiO₂,

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, dentre outras combinações, fundamentado na consideração de que um melhor catalisador pode ser obtido através da combinação de componentes com propriedades ou funções distintas, como por exemplo, alta área superficial, acidez, potencial redox, etc. ^[108-109].

Um exemplo de combinação de óxidos é o sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, com o qual foi observado um aumento na interação metal-suporte em catalisadores dopados, uma vez que o TiO_2 apresenta uma forte interação com diferentes óxidos de metais de transição ^[110]. Além disso, há trabalhos na literatura que relatam que o titânio altamente disperso em sílica pode melhorar a interação entre metais e o suporte de SiO_2 , aumentando a capacidade de dispersão dos metais sobre o SiO_2 ^[111-113].

Por outro lado, como mostrado em diversos trabalhos, o TiO_2 , especialmente a fase anatásio, apresenta atividade catalítica em reações de oxidação envolvendo compostos peróxidos, hidroperóxidos e perácidos ^[114].

Desta forma, a presença deste componente, especialmente em alta dispersão e alta área superficial, pode aumentar a atividade catalítica de materiais empregados em reações de oxidação utilizando os agentes anteriormente citados, além de aumentar a interação metal/suporte evitando o fenômeno de lixiviação da fase metálica ativa.

Capítulo 4. Materiais e Métodos

4.1. Reagentes

Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich® e utilizados sem tratamento prévio. Acetonitrila (99,8%), ácido acético ($\geq 99.7\%$), benzaldeído ($\geq 99.5\%$), solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30% wt), solução aquosa de terc-butil hidroperóxido (tBOOH - 70% wt.), iso-octano (99%), benzotiofeno (BT - 98%), benzossulfona (BTO₂ - 97%), dibenzotiofeno (DBT - 98%), dibenzossulfona (DBTO₂ - 97%), dodecano ($\geq 99\%$), (R)-(-)-Carvona (98%), Tetraetil ortosilicato (TEOS - $\geq 99\%$), etanol (EtOH - $\geq 99.5\%$), Cloreto de Cromo (III) hexahidratado (CrCl₃ x 6H₂O - $\geq 99\%$), Cloreto de Cério (III) heptahidratado (CeCl₃ x 7H₂O - $\geq 99.9\%$), molibdato de amônio tetra hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4H₂O - $\geq 99.9\%$), Tetraisopropil ortotitanato (TIOT - 99.999%), Brometo de Hexadecil trimetil amônio (CTAB - $\geq 99\%$) e isopropanol (99.5%).

4.2. Síntese dos catalisadores

4.2.1. Síntese dos catalisadores a base de SiO₂

Os catalisadores foram preparados pelo processo sol-gel, no qual a inserção dos metais Cromo, Cério e Molibdênio foi realizada durante a síntese da matriz inorgânica de SiO₂ na porcentagem de 5% p/p dos respectivos metais. Como precursores de Cr, Ce e Mo, foram utilizados CrCl₃.6H₂O, CeCl₃.7H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O, respectivamente.

Na síntese dos catalisadores utilizou-se uma razão molar de H₂O/TEOS igual a 5 e de EtOH/TEOS igual a 2,7, o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na razão molar de CTAB/TEOS igual a 0,28. Os géis resultantes foram secos a 110°C por 24h e os materiais foram calcinado em forno tubular a 550°C por 2h com taxa de aquecimento de 5°C/min sob atmosfera de ar.

4.2.2. Síntese dos catalisadores a base de TiO₂

Os catalisadores foram preparados pelo processo sol-gel, no qual a inserção dos metais Cromo, Cério e Molibdênio foi realizada durante a síntese da matriz inorgânica de TiO₂ na

porcentagem de 5% p/p dos respectivos metais. Como precursores de Cr, Ce e Mo, foram utilizados $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Na síntese dos catalisadores utilizou-se uma razão molar de EtOH/TIOT igual a 2,7, o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na razão molar de CTAB/TIOT igual a 0,28. As soluções resultantes foram incubadas à temperatura ambiente em frascos sem vedação por 24h. Os géis resultantes foram secos a 110°C por 24h e os materiais foram calcinado em forno tubular a 550°C por 2h com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de ar.

4.2.3. Síntese dos catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Os catalisadores foram preparados pelo processo sol-gel, no qual a inserção dos metais Cromo, Cério e Molibdênio foi realizada durante a síntese da matriz inorgânica de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ na porcentagem de 5% p/p dos respectivos metais. Como precursores de Cr, Ce e Mo, foram utilizados $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Na síntese dos catalisadores utilizou-se uma razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ igual a 5 e de EtOH/TEOS igual a 2,7, além da adição de TIOT de modo a obter TiO_2 na porcentagem de 15% p/p. Utilizou-se também o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na razão molar de CTAB/TEOS igual a 0,28. Os géis resultantes foram secos a 110°C por 24h e os materiais foram calcinado em forno tubular a 550°C por 2h com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de ar.

4.2.4. Síntese das matrizes SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

A sínteses das matrizes de SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ foram dadas exatamente nas mesmas condições que foram empregadas na obtenção dos materiais nos quais tais matrizes são dopadas, porém sem a adição do precursor metálico. Os géis resultantes foram secos a 110°C por 24h e os materiais foram calcinado em forno tubular a 550°C por 2h com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de ar.

4.3. Caracterização das Amostras

4.3.1. Difração de raios X

As análises de difração de raios X de pó (XRD) foram realizadas no laboratório de difração de raios X do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, sob responsabilidade do Prof. Dr. Geraldo Magela Costa. Foi utilizado um difratômetro modelo Shimadzu 6000 empregando radiação Fe K α 1 (1.93604Å), velocidade angular de varredura 3°/min e faixa angular de análise 7 a 70°.

4.3.2. Análises de adsorção/dessorção de N₂

As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas no laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, sob responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Patricia A. Robles-Dutenhefner. As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂, equipamento Autosorb Quantachrome-NOVA-1200 de nitrogênio a -196°C. As amostras foram pré tratadas a 300°C por 2 h, sendo então desgaseificadas a vácuo. Os valores das áreas de superfícies específicas e do diâmetro médio de poros foram determinados a partir da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A distribuição de tamanho dos poros e os diâmetros médios dos mesmos foram determinados através das isotermas de adsorção utilizando o modelo proposto por Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.3. Análises de redução à temperatura programada com H₂

As análises de redução à temperatura programada de hidrogênio (H₂-TPR) foram realizadas no laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, sob responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Patricia A. Robles-Dutenhefner. Utilizou-se um equipamento ChemBET-TPR/TPD – Quantachrome Corporation, sob fluxo de 95 mL/min de H₂/N₂ 5% e taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1100°C. As amostras foram pré tratadas a 200°C por 2h sob fluxo de He.

4.4. Testes catalíticos: dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido

4.4.1. Emprego de oxidantes em fase líquida

Os ensaios nos quais se utilizaram os agentes oxidantes em fase líquida (peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e terc-butil hidroperóxido (tBOOH)) foram realizados em um reator de vidro montado sob um sistema de agitação magnética contendo um termopar para o controle da temperatura dos ensaios de ODS, conforme ilustrado na Figura 4.1.

Em um teste típico utilizou-se 0,13mmol/L de catalisador, 5,0mL de uma solução de DBT em iso-octano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm) e 50 μ L de dodecano como padrão interno e 5,0mL de acetonitrila como solvente extrator.



Figura 4.1. Unidade catalítica de bancada empregada na remoção de DBT

A determinação da percentagem de DBT removida, bem como os produtos formados durante os ensaios foram realizadas por cromatografia gasosa (Equipamento Shimadzu 2014, coluna capilar Carbowax 20 M, detector FID) utilizando curvas de calibração para o substrato e os produtos utilizando dodecano como padrão interno.

O produto obtido durante os ensaios de remoção de DBT foi determinado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Equipamento Shimadzu QP2010-PLUS, 70 eV) e também por GC/FID (Equipamento Shimadzu 2014, coluna capilar Carbowax 20 M, detector FID) através da coinjeção de uma solução do padrão do produto.

4.4.2. Emprego de oxigênio molecular como oxidante

Os ensaios no quais se utilizaram oxigênio molecular como agente oxidante foram realizados numa autoclave de aço inox montada sobre um sistema de agitação magnética contendo um termopar para o controle da temperatura dos testes, conforme ilustrado na Figura 4.2.

Em um teste típico utilizou-se 0,13mmol/L de catalisador, 20 mL de uma solução de DBT em isoctano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm), 200 μ L de dodecano como padrão interno e 250 μ L de benzaldeído.



Figura 4.2. Unidade catalítica de bancada empregada na remoção de DBT

A determinação da percentagem de DBT removida, bem como dos produtos formados foram realizadas por cromatografia gasosa (Equipamento Shimadzu 2014, coluna capilar Carbowax 20 M, detector FID) utilizando curvas de calibração para o substrato e o produto utilizando dodecano como padrão interno.

O produto obtido durante os ensaios de remoção de DBT foi determinado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Equipamento Shimadzu QP2010-PLUS, 70 eV) e também por GC/FID (Equipamento Shimadzu 2014, coluna capilar Carbowax 20 M, detector FID) através da coinjeção de uma solução do padrão do produto.

Capítulo 5. Resultados

5.1. Caracterização das Amostras

Foram obtidos sólidos com diferentes colorações (Figura 5.1). Os materiais a base de SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (ausentes dos metais cromo, cério e molibdênio) apresentaram coloração branca, típica dos óxidos que os constituem ^[115-117]. Nos catalisadores contendo o metal cromo foram observadas as colorações verde (Cr/SiO_2) e marrom (Cr/TiO_2), típicas do óxido de cromo (III) ^[118], cuja diferença pode ser atribuída às interações entre o dopante e os suportes de cada catalisador. Observou-se que o catalisador $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresentou uma coloração amarelo-esverdeada, a qual sugere a presença de uma mistura dos óxidos de cromo (III) e (VI) ^[91].

Os catalisadores a base de cério apresentaram-se como sólidos amarelos e amarelo-pálido, tais colorações, por sua vez são típicas do óxido de cério (IV) ^[119], já os catalisadores a base de molibdênio apresentaram-se como sólidos de coloração azulada, a qual é típica do óxido de molibdênio (VI) ^[120]; e diferença na coloração entre os materiais dopados com os mesmos metais pode ser atribuída às diferentes interações estabelecidas entre o dopante e os suportes de cada catalisador.

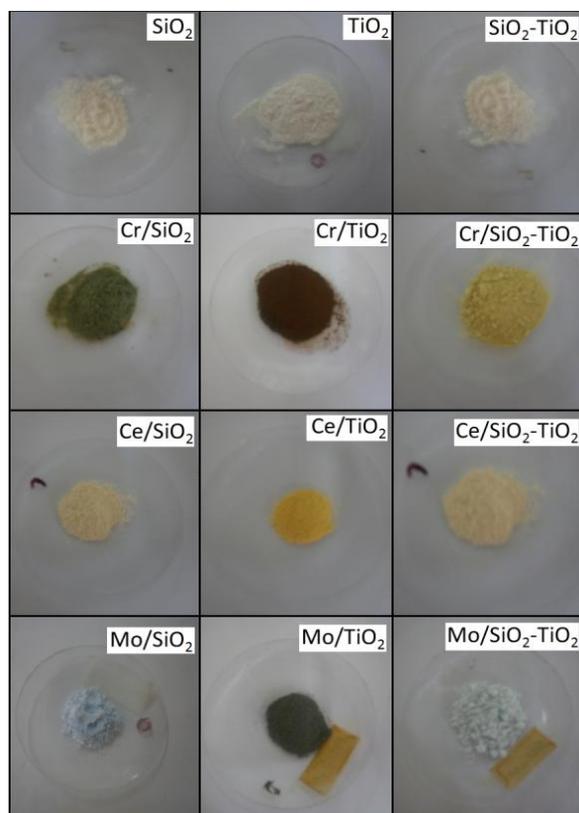


Figura 5.1 Imagens dos catalisadores sintetizados

5.1.1. Difração de raios X

Catalisadores a base de SiO_2

Nas análises de difração de raios X dos catalisadores a base de SiO_2 (Figura 5.2) foi observado que todos materiais apresentaram um pico largo e intenso em cerca de $2\Theta = 28^\circ$, devido à natureza amorfa de sílica, constituinte majoritário destes materiais ^[121].

Dentre os catalisadores dopados, as amostras de Ce/SiO_2 e Mo/SiO_2 não apresentaram picos relativos quaisquer fases cristalinas de seus constituintes, indicando que os cristais dos dopantes não foram formados sobre a superfície do material. Além disso, a inexistência destes picos sugere que as espécies dos dopantes estão homogeneamente distribuídas nas matrizes dos materiais. Apenas o catalisador Cr/SiO_2 apresentou picos relativos às fases de Cr: três picos da fase Eskolaite - Cr_2O_3 , que embora tenha sido verificada, sua baixa intensidade remete à pequena quantidade de cristais superficiais deste componente ^[122].

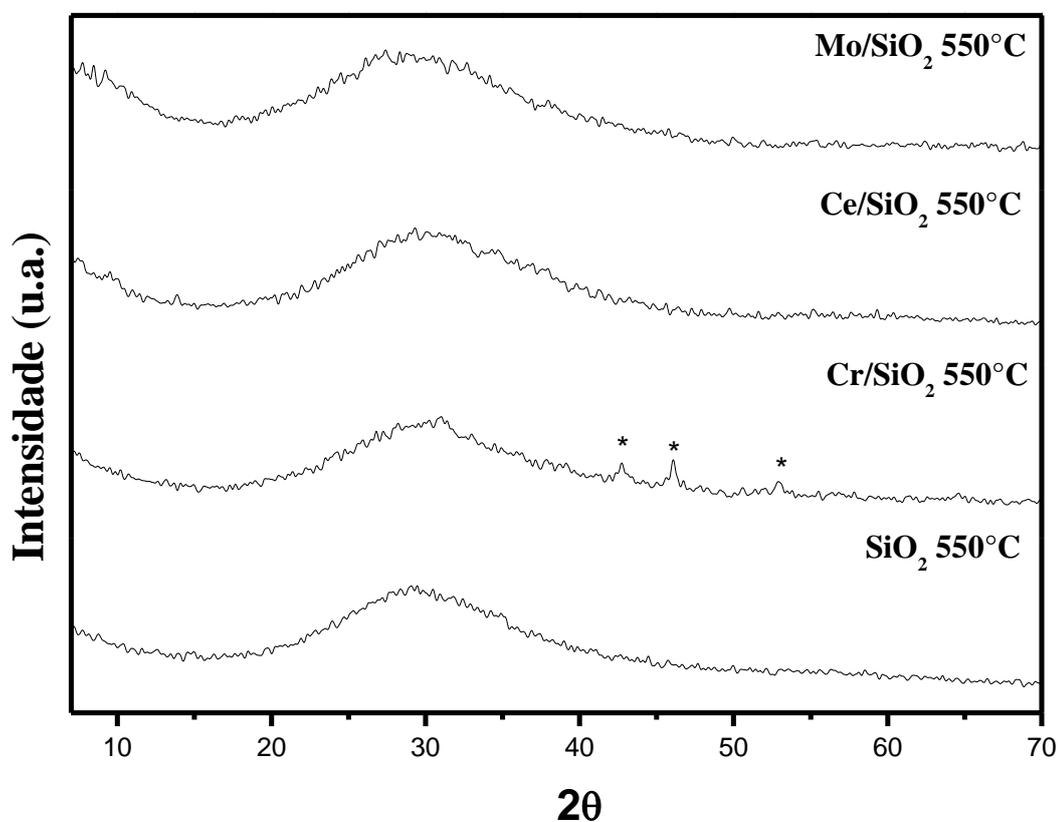


Figura 5.2 Difrátogramas de raios X dos catalisadores a base de SiO_2 (*Eskolaite: Cr_2O_3)

Catalisadores a base de TiO₂

Nas análises de difração de raios X dos catalisadores a base de TiO₂ (Figura 5.3) todos os catalisadores apresentaram picos relativos à fase cristalina Anatásio, a qual é constituída por óxido de titânio (TiO₂).

Nos perfis de difração dos catalisadores dopados não foram observados picos relativos às fases cristalinas dos dopantes e, assim como nos catalisadores à base de SiO₂, sugere-se a não formação de cristais dos dopantes sobre a superfície dos materiais, bem como a distribuição homogênea das espécies dos dopantes sobre as matrizes dos catalisadores ^[122].

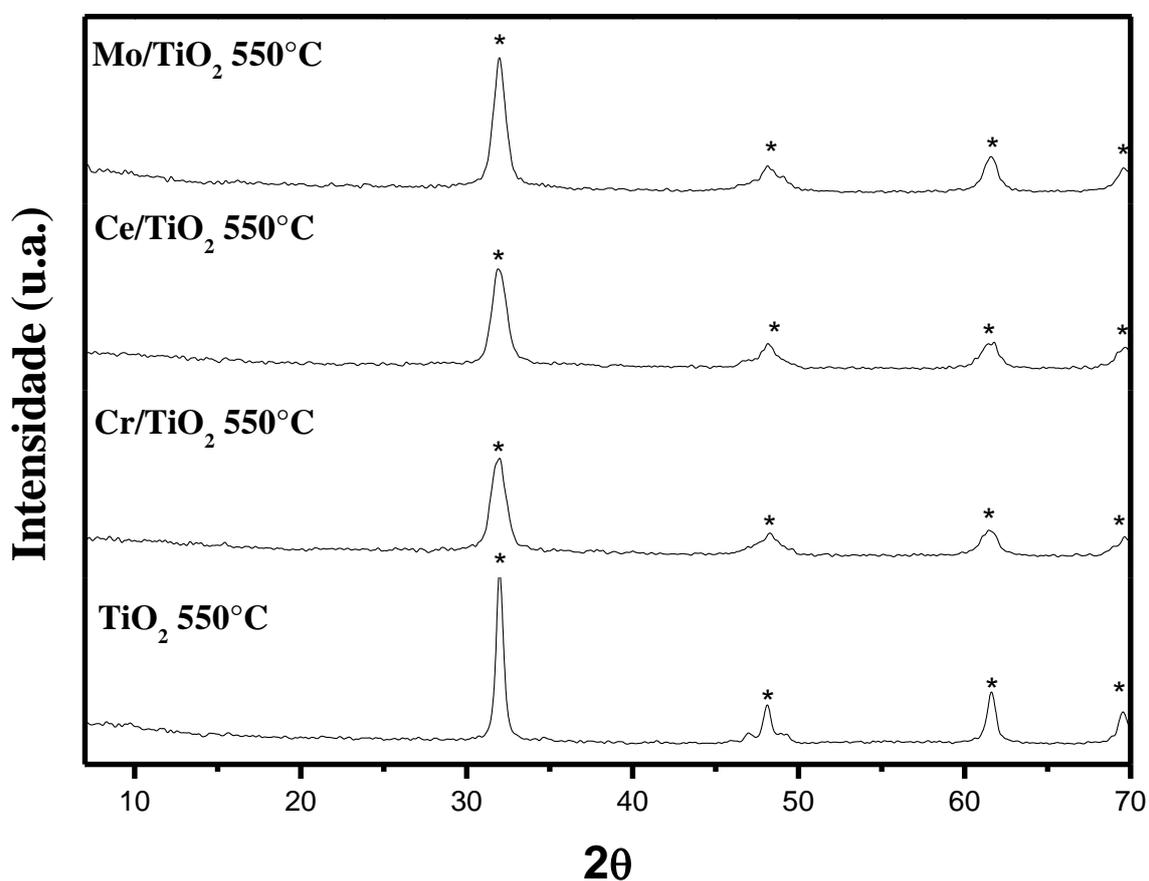


Figura 5.3. Difratoogramas de raios X dos catalisadores a base de TiO₂ (*Anatásio: TiO₂)

Catalisadores a base de SiO₂- TiO₂

Nas análises de difração de raios X dos catalisadores a base de SiO₂-TiO₂ (Figura 5.4) foram observados padrões de difração semelhantes aos catalisadores a base de SiO₂, dado que todos os materiais a base de SiO₂-TiO₂ apresentaram um pico largo e intenso em cerca de $2\Theta = 28^\circ$, devido à natureza amorfa de sílica, a qual também é o constituinte majoritários destes materiais ^[121]. E os catalisadores dopados não apresentaram picos relativos às fases cristalinas dos constituintes, também sugerindo que os cristais dos dopantes não foram formados sobre a superfície do material e a distribuição homogênea das espécies dos dopantes nas matrizes dos materiais ^[122].

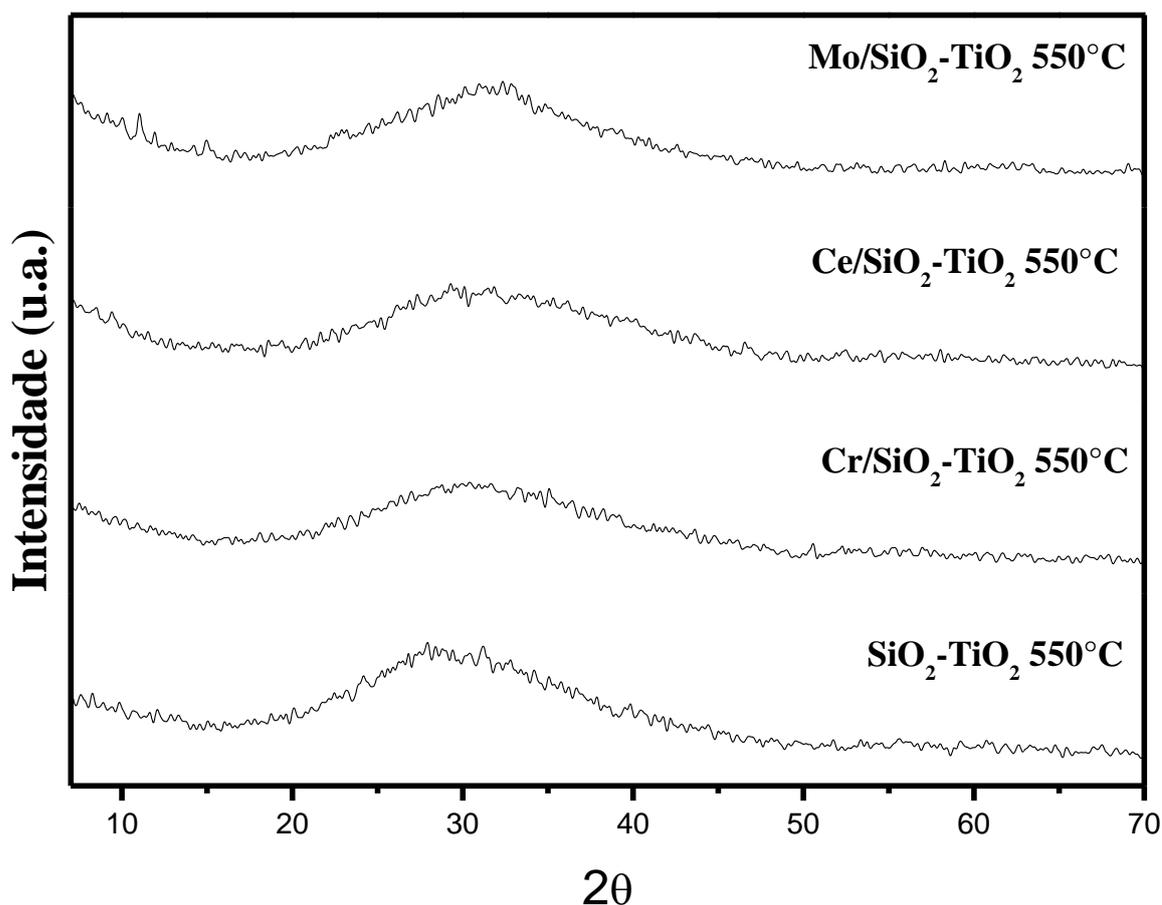


Figura 5.4. Difratomogramas de raios X dos catalisadores a base de SiO₂-TiO₂

5.1.2. Análises de redução à temperatura programada (H₂-TPR)

Suportes a base de SiO₂, TiO₂ e SiO₂-TiO₂

Nas análises de H₂-TPR dos suportes a base de SiO₂, TiO₂ e SiO₂-TiO₂ (Figura 5.5), a amostra de SiO₂ não apresentou picos de consumo de H₂ sendo estável até 1100°C. No perfil de H₂-TPR de TiO₂ observou-se um pico de consumo de H₂ próximo a 850°C atribuído à redução do TiO₂ ^[123]. Na análise de SiO₂-TiO₂ foi observado um pequeno pico de consumo de H₂ próximo a 750°C também atribuído à redução de TiO₂ e a sua baixa intensidade indica a forte interação entre o TiO₂ e o suporte de SiO₂ ^[123-124].

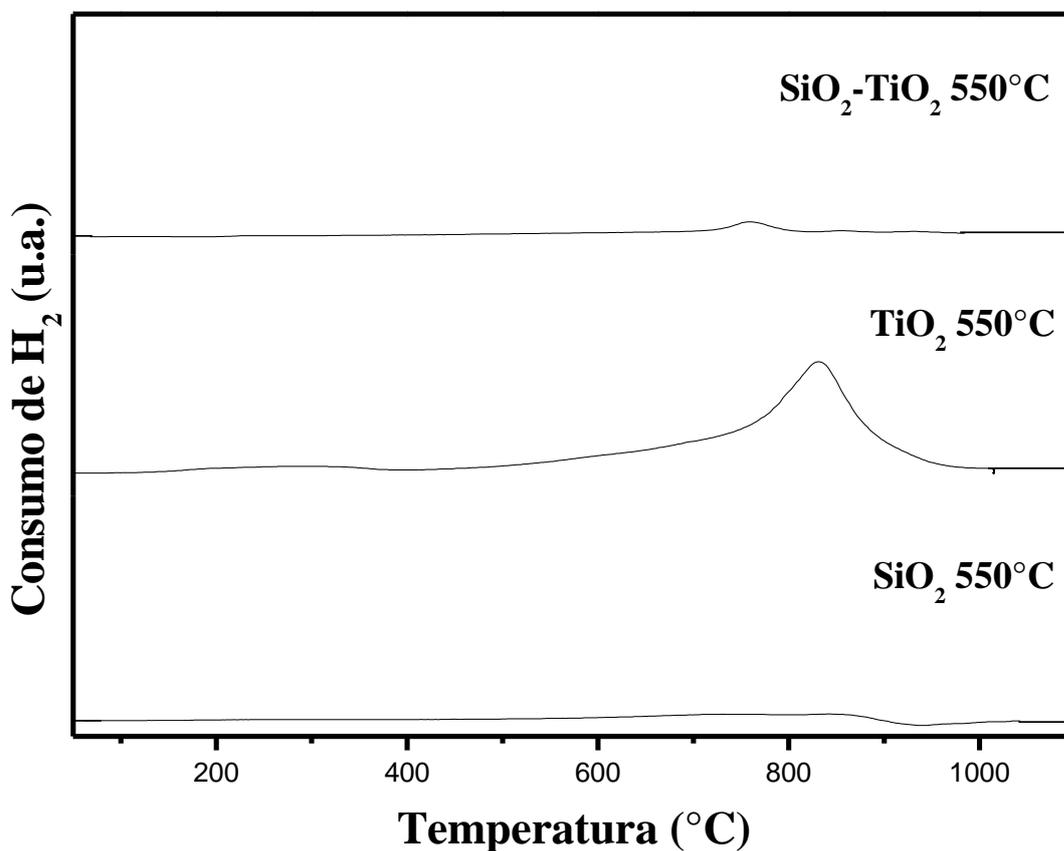


Figura 5.5. Perfis de H₂-TPR dos suportes a base de SiO₂, TiO₂ e SiO₂-TiO₂

Catalisadores dopados com Cromo

Nas análises dos catalisadores dopados com cromo (Figura 5.6), observou-se que os perfis de H₂-TPR de todos os catalisadores apresentaram apenas um pico de consumo de H₂. Para os catalisadores Cr/SiO₂ e Cr/TiO₂ tais picos podem ser atribuídos provavelmente apenas à redução de Cr³⁺ a Cr⁰. A diferença de temperaturas de redução pode ser atribuída à interação das espécies de Cr³⁺ com as matrizes de SiO₂ e TiO₂. Para Cr/SiO₂-TiO₂ o pico observado pode ser atribuído à redução de espécies de Cr⁶⁺ para Cr³⁺, Ti⁴⁺ para Ti⁰ e Cr³⁺ para Cr⁰. A hipótese de a presença de Cr⁶⁺ em Cr/SiO₂-TiO₂ baseia-se na cor amarelo claro do material obtido, a qual é típica de fases de Cr⁶⁺ [91, 125].

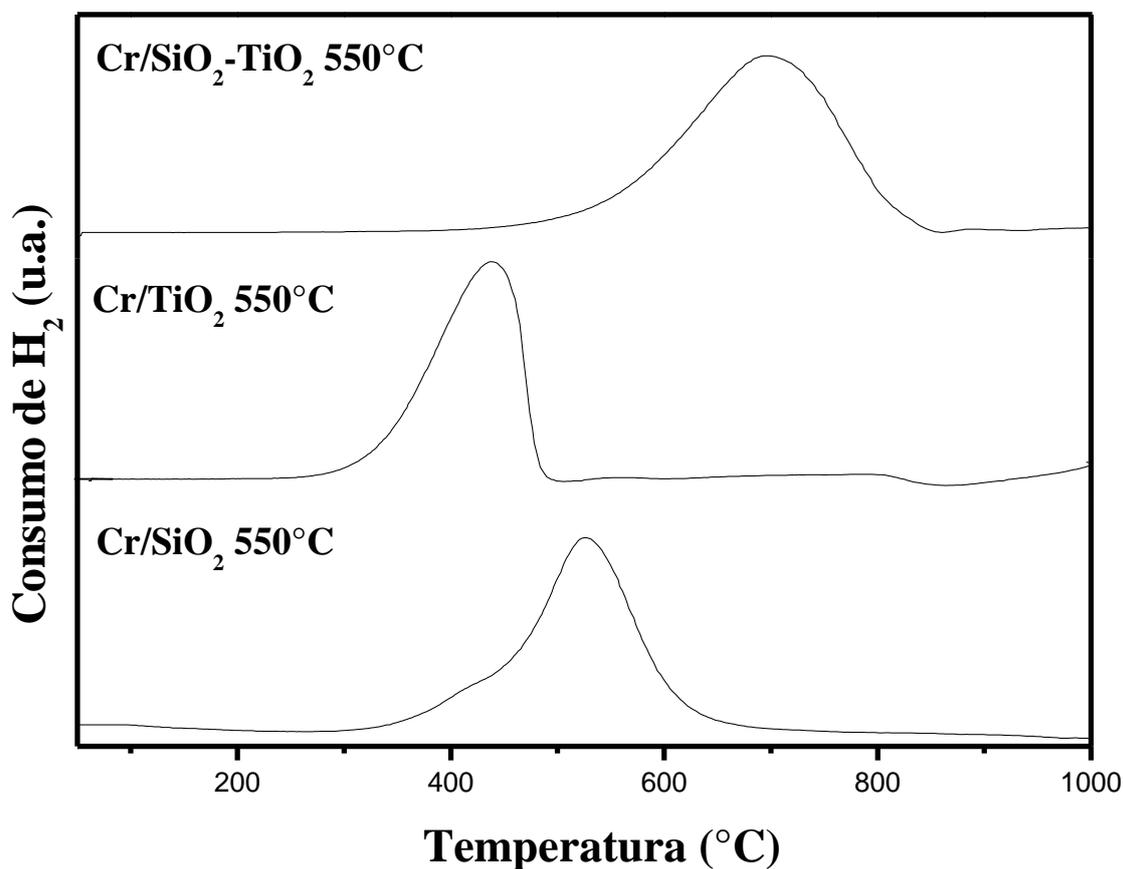


Figura 5.6. Perfis de H₂-TPR dos Catalisadores dopados com Cromo

Catalisadores dopados com Cério

De acordo com a literatura, o perfil de uma amostra contendo óxidos de cério pode apresentar de um a três picos de consumo de H_2 . O primeiro pico, próximo a $450^\circ C$, é geralmente atribuído à redução de CeO_2 presentes na superfície do material, um segundo pico próximo a $580^\circ C$, o qual é geralmente atribuído à redução de óxidos de cério não estequiométricos de composição CeO_x . E um terceiro pico a $920^\circ C$, geralmente atribuído à redução do CeO_2 “*bulk*” para Ce_2O_3 ^[126-129].

Nas análises de H_2 -TPR dos catalisadores dopados com cério (Figura 5.7) observou-se que o catalisador Ce/SiO_2-TiO_2 não apresentou picos de consumo de H_2 sendo estável até $1100^\circ C$ indicando uma forte interação entre as espécies de Ce e TiO_2 com o suporte de SiO_2 . No perfil de H_2 -TPR de Ce/TiO_2 observou-se dois pequenos picos de consumo de H_2 sendo o primeiro pico (próximo de $450^\circ C$) devido, provavelmente, ao cério mais acessível ao H_2 e o segundo pico, em temperatura mais elevada (próximo a $800^\circ C$), devido à presença de cério no interior dos poros do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H_2 , maior interação com o suporte ^[130]. No perfil de H_2 -TPR de Ce/SiO_2 observou-se apenas um pico de consumo de H_2 sendo (próximo a $800^\circ C$), o qual também pode ser atribuído à redução de óxidos de cério presente no interior dos poros do material e com forte interação com o suporte.

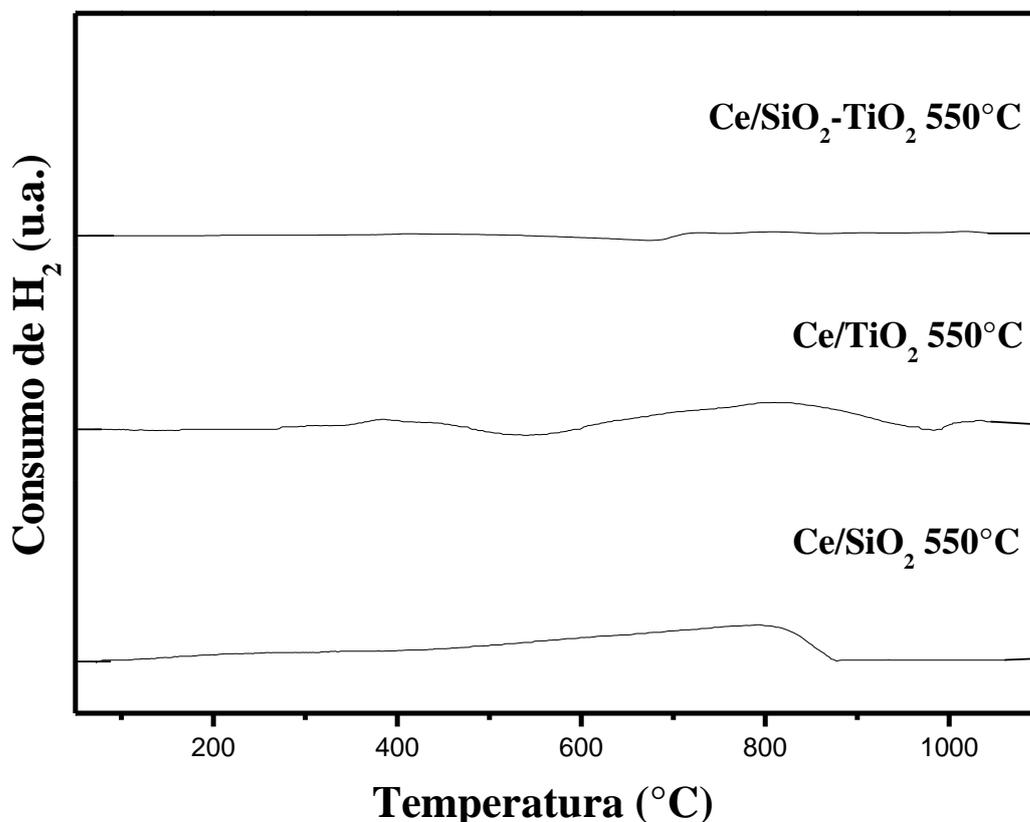


Figura 5.7. Perfis de H₂-TPR dos Catalisadores dopados com Cromo

Catalisadores dopados com Molibdênio

De acordo com a literatura em análises de H₂-TPR de catalisadores metal-suportado contendo óxido molibdênio (materiais termicamente tratados acima de 300°C sob atmosfera oxidante sem redução posterior), os picos de redução a temperaturas elevadas (acima de 800°C) são atribuídos à redução das espécies de MoO₃ com forte interação com o suporte. Enquanto que picos de redução observados em menores temperaturas (cerca de 550°C) são decorrentes das espécies MoO₃ fracamente ligadas ao suporte ou pequenos *clusters* MoO₃ [131-133].

Nas análises de H₂-TPR dos catalisadores dopados com molibdênio (Figura 5.8) observou-se que todos os catalisadores apresentaram pelo menos um pico de redução a uma temperatura mais elevada (acima de 800°C), os quais são atribuídos provavelmente à redução

de MoO_3 com forte interação com o suporte. Contudo, no perfil de TPR do catalisador Mo/TiO_2 observa-se um pico de redução em cerca 580°C , o qual também é atribuído à provável redução de espécies de MoO_3 com menores interações com o suporte de TiO_2 [131-133].

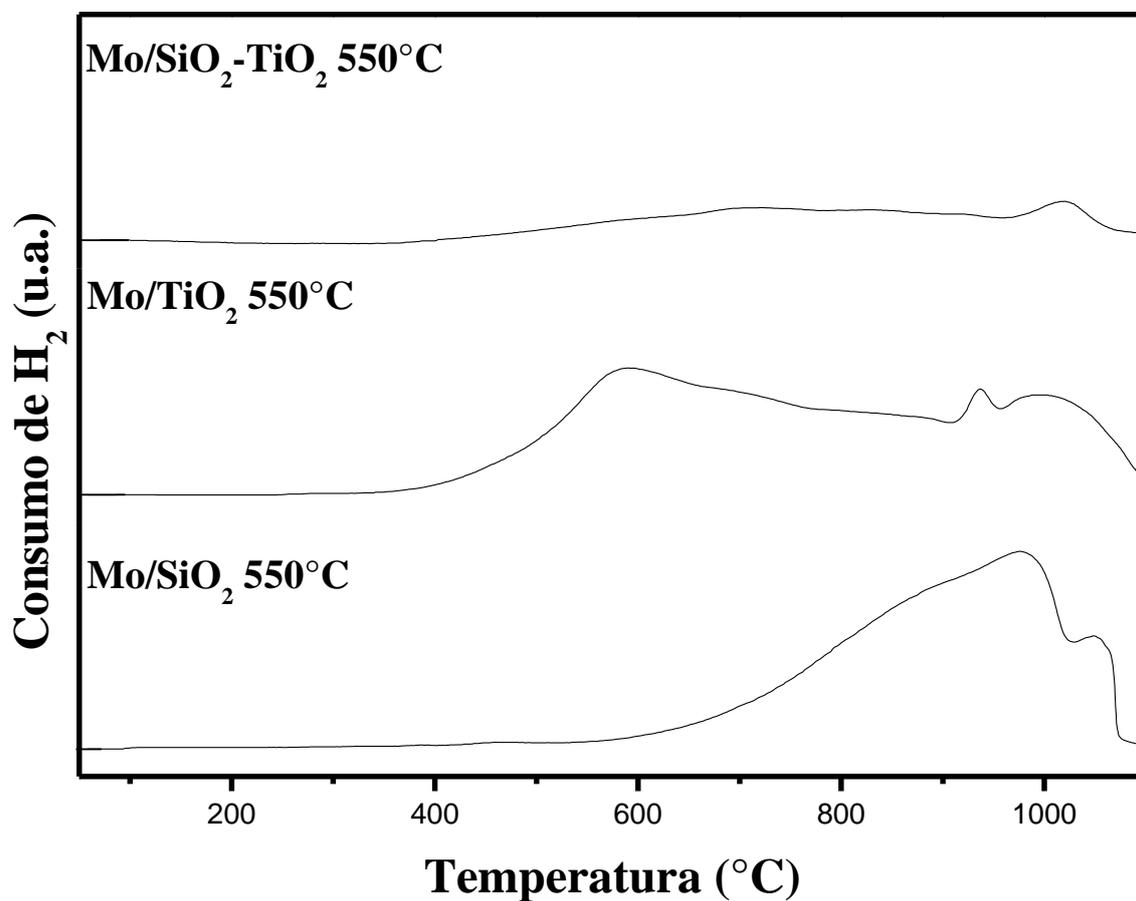


Figura 5.8. Perfis de H_2 -TPR dos Catalisadores dopados com Cromo

5.1.3. Análises de adsorção/dessorção de N₂ (BET/BJH)

Os resultados obtidos nas análises de adsorção/dessorção de N₂ estão apresentados nas Tabelas V.1 e V.2.

Inicialmente, observa-se que, dentre os suportes, o maior valor de área superficial foi apresentado pelo material a base de SiO₂ (1410m²/g). O material SiO₂-TiO₂ apresentou uma área superficial de 1145m²/g a diminuição em relação à SiO₂ é provavelmente devido à incorporação de TiO₂ em sua estrutura, o qual é um componente cuja área é superficial é conhecidamente inferior à SiO₂ e o TiO₂ desenvolvido neste trabalho apresentou uma área superficial de 198m²/g.

Observa-se uma diminuição da área superficial nos catalisadores dopados com metais em comparação aos suportes não dopados. Esta diminuição pode ser atribuída à precipitação de fases dos constituintes metálicos (Cr, Ce e Mo) no interior dos poros destes materiais.

O diâmetro médio dos poros dos catalisadores a base de SiO₂ e SiO₂-TiO₂ apresentaram valores entre 3,0 a 3,8nm. Os quais são típicos de materiais mesoporosos ordenados, como o MCM-41, por exemplo [99-101]. Já os catalisadores a base de TiO₂, apresentaram poros de dimensões superiores na faixa de 5,6 a 12,4nm.

Tabela V.1. Características texturais obtidas por adsorção/dessorção de N₂

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
SiO ₂	1410	1,4	3,6
TiO ₂	198	1,0	7,8
SiO ₂ -TiO ₂	1145	0,8	3,4
Cr/SiO ₂	1378	0,8	3,4
Cr/TiO ₂	179	0,5	9,6
Cr/SiO ₂ -TiO ₂	1208	0,6	3,0
Ce/SiO ₂	1228	0,9	3,8
Ce/TiO ₂	92	0,4	12,4
Ce/SiO ₂ -TiO ₂	910	0,8	3,4
Mo/SiO ₂	1250	1,3	3,8
Mo/TiO ₂	166	0,4	5,6
Mo/SiO ₂ -TiO ₂	952	0,9	3,8

Dentre os catalisadores dopados, os maiores valores de área superficial foram observados na presença do metal cromo, seguido do metal molibdênio e finalmente pelo metal cério (Tabela V.2).

Tabela V.2. Efeito do dopante na área superficial específica dos catalisadores

Suporte	Dopante			
	Ausente	Cromo	Cério	Molibdênio
SiO ₂	1410	1378	1228	1250
TiO ₂	198	179	92	166
SiO ₂ -TiO ₂	1145	1208	910	952

Catalisadores a base de SiO₂

Conforme ilustrado na Figura 5.9, todos os catalisadores a base de SiO₂ apresentaram isotermas de adsorção-dessorção do tipo IV com *loop* de histerese do tipo H1, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), indicando uma mesoporosidade, geometria de poros cilíndrica uniforme e conectividade dos poros ^[91, 134-139].

De acordo com a literatura, a inflexão da isoterma de adsorção-dessorção reflete o preenchimento de N₂ nos interior dos mesoporos, sendo que poros maiores são preenchidos a uma maior pressão relativa (P/P_0) (onde P é a pressão de N₂ e P₀ é a pressão de saturação de N₂) e poros menores em menores pressões relativas. Além disso, inflexões nítidas e acentuadas da isoterma indicam a uniformidade da distribuição de tamanho dos poros ^[134-139].

Desta forma, para os catalisadores a base de SiO₂, nos quais observaram-se inflexões acentuada a baixas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,4$), pode-se inferir uma grande uniformidade dos poros, bem como pequenos diâmetros dos mesmos. Tal fato pode ser facilmente observado na Figura 5.10, a qual ilustra a distribuição dos tamanhos dos poros para os materiais a base de SiO₂. Observa-se que todos os catalisadores a base de SiO₂ apresentaram distribuições do tamanho de poros estreitas e monomodais com diâmetro médio de poros com máximos entre 3,4 e 3,8nm. Além disso, os materiais dopados com metais de transição apresentaram faixas de distribuição de tamanho de poros mais estreitas em relação ao suporte não dopado de SiO₂ com a seguinte ordem de uniformidade de poros: Cr/SiO₂ > Ce/SiO₂ > Mo/SiO₂ > SiO₂.

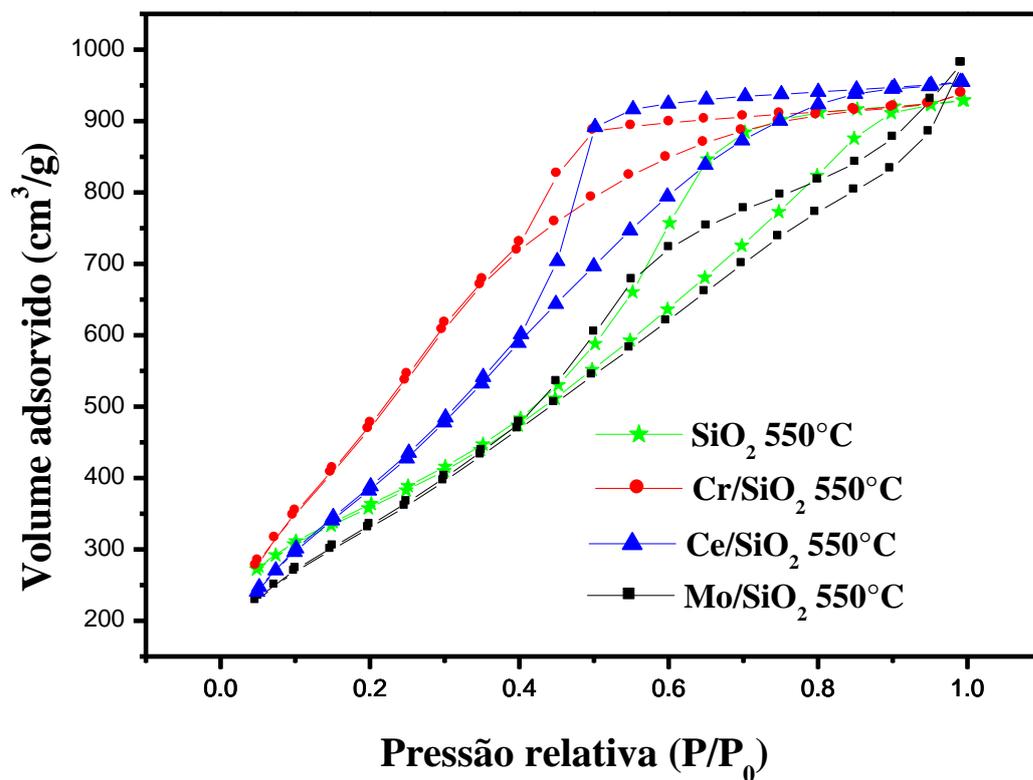


Figura 5.9. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores a base de SiO_2

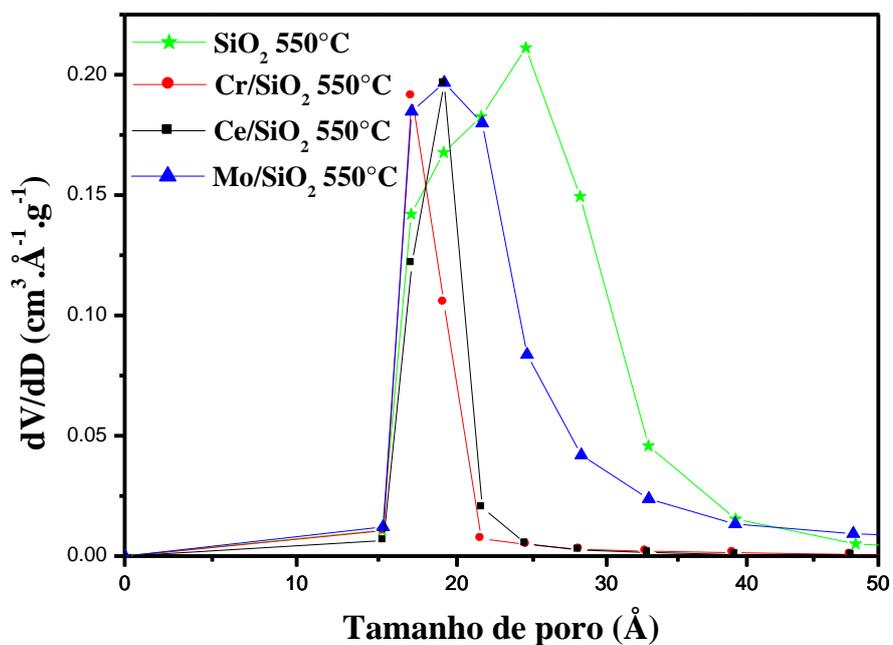


Figura 5.10. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores a base de SiO_2

Catalisadores a base de TiO₂

Nas análises dos catalisadores a base de TiO₂ (Figura 5.11) observa-se que as isotermas de adsorção-dessorção também corresponde a isotermas do tipo IV com *loop* de histerese do tipo H1, também indicando mesoporosidade, geometria de poros cilíndrica uniforme e conectividade dos poros, assim como os materiais a base de SiO₂ [91, 134-139].

Contudo, para todos catalisadores a base de TiO₂, as inflexões, embora acentuadas, ocorrem em altas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,7-0,9$), indicando a presença de poros com maiores diâmetros.

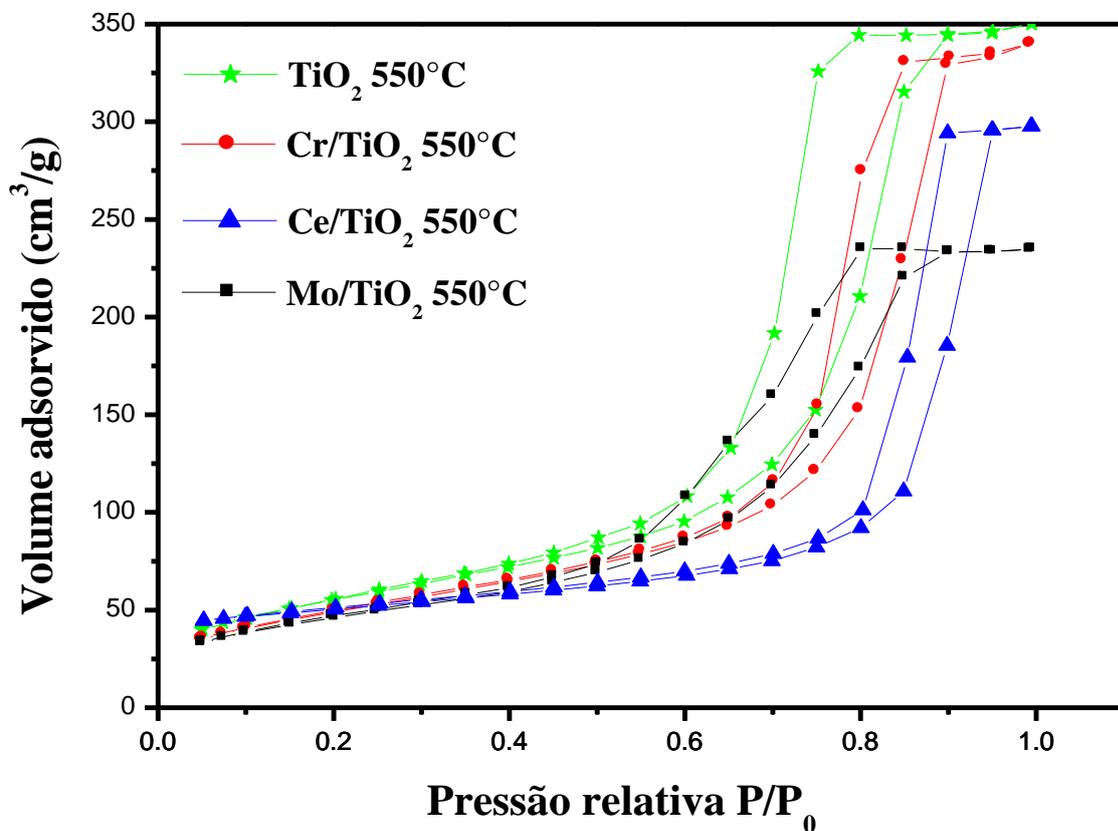


Figura 5.11. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores a base de TiO₂

Analisando-se a Figura 5.12, observa-se que os catalisadores TiO₂ e Cr/ TiO₂ apresentaram distribuições do tamanho de poros estreitas e monomodais com diâmetro médio de poros com máximos 7,8 e 9,6nm, respectivamente. O catalisador Ce/TiO₂, também apresentou uma distribuição monomodal, porém muito ampla e com máximo em 12,4nm. O

catalisador Mo/TiO₂ apresentou um perfil de distribuição do tamanho de poros bimodal e com máximos em 5,6 e 8,6nm. A uniformidade de poros dos catalisadores a base de TiO₂ seguiu a seguinte ordem : TiO₂ > Cr/TiO₂ > Mo/TiO₂ > Ce/TiO₂, diferentemente dos catalisadores a base de SiO₂.

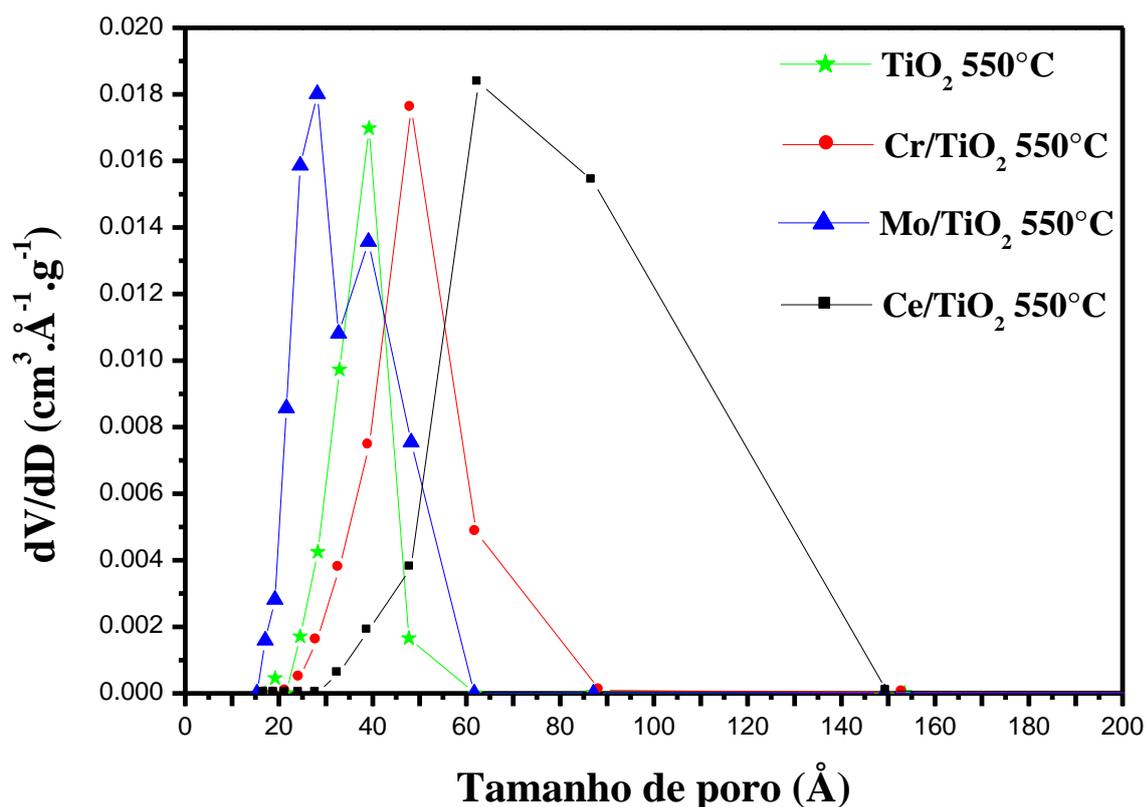


Figura 5.12. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores a base de TiO₂

Catalisadores a base de SiO₂-TiO₂

Nas análises dos catalisadores a base de SiO₂-TiO₂ (Figura 5.13) observa-se que as isotermas de adsorção-dessorção correspondem a isotermas do tipo IV, indicando mesoporosidade textural. Contudo, foram observadas diferenças entre os *loops* de histerese: SiO₂-TiO₂ e Mo/SiO₂-TiO₂ *loops* de histerese do tipo H1; e Cr/SiO₂-TiO₂ e Ce/SiO₂-TiO₂ apresentaram *loops* de histerese do tipo H4 também. Tais diferenças podem ser atribuídas aos diferentes metais presentes nas estruturas de cada catalisador ^[91, 134-139].

Todos os catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresentaram inflexões acentuada a baixas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,4$), indicando a grande uniformidade dos poros, bem como pequenos diâmetros dos mesmos.

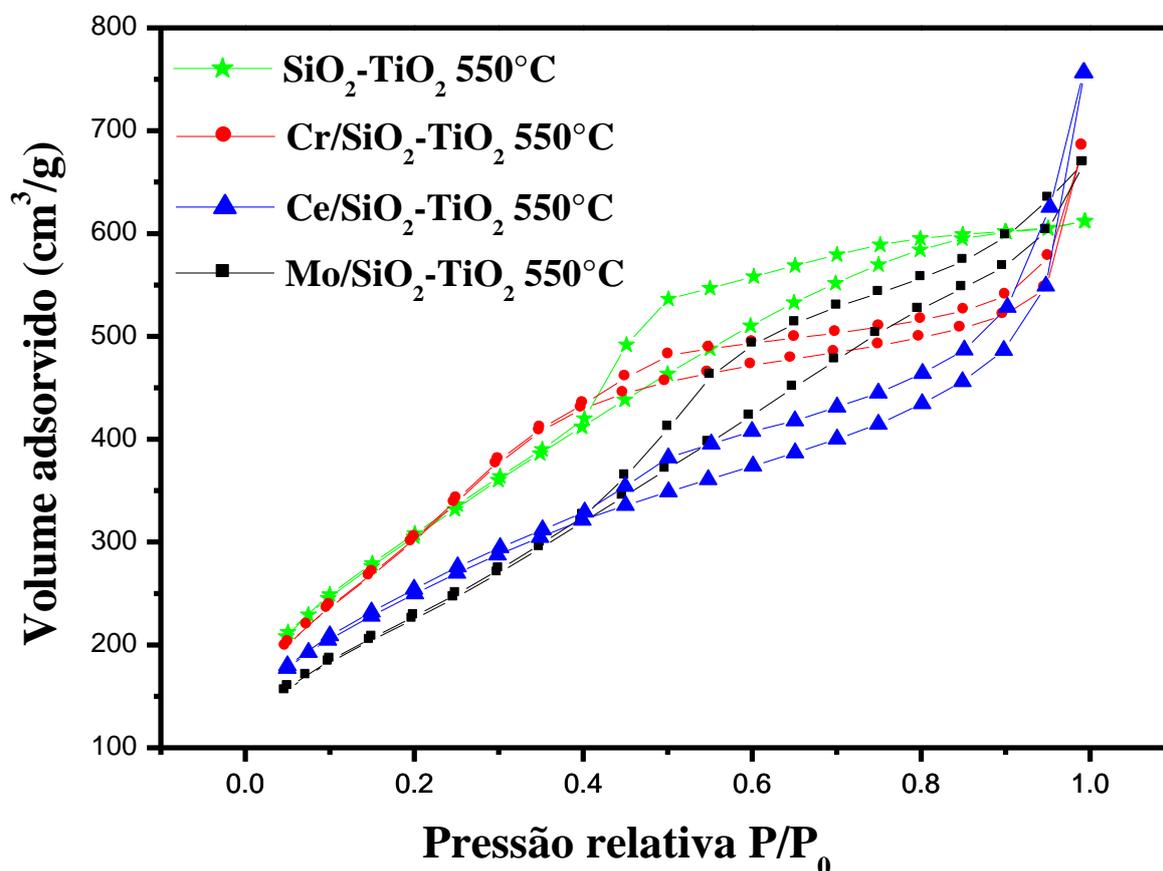


Figura 5.13. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Conforme ilustrado na Figura 5.14, todos os catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresentaram distribuições do tamanho de poros estreitas e monomodais com diâmetro médio de poros com máximos entre 3,4 e 3,8nm. Além disso, contrariamente aos catalisadores a base de SiO_2 , os catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ dopados com metais de transição apresentaram faixas de distribuição de tamanho de poros mais amplas em relação ao suporte não dopado de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ com a seguinte ordem de uniformidade de poros: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{Ce/SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{Mo/SiO}_2\text{-TiO}_2$.

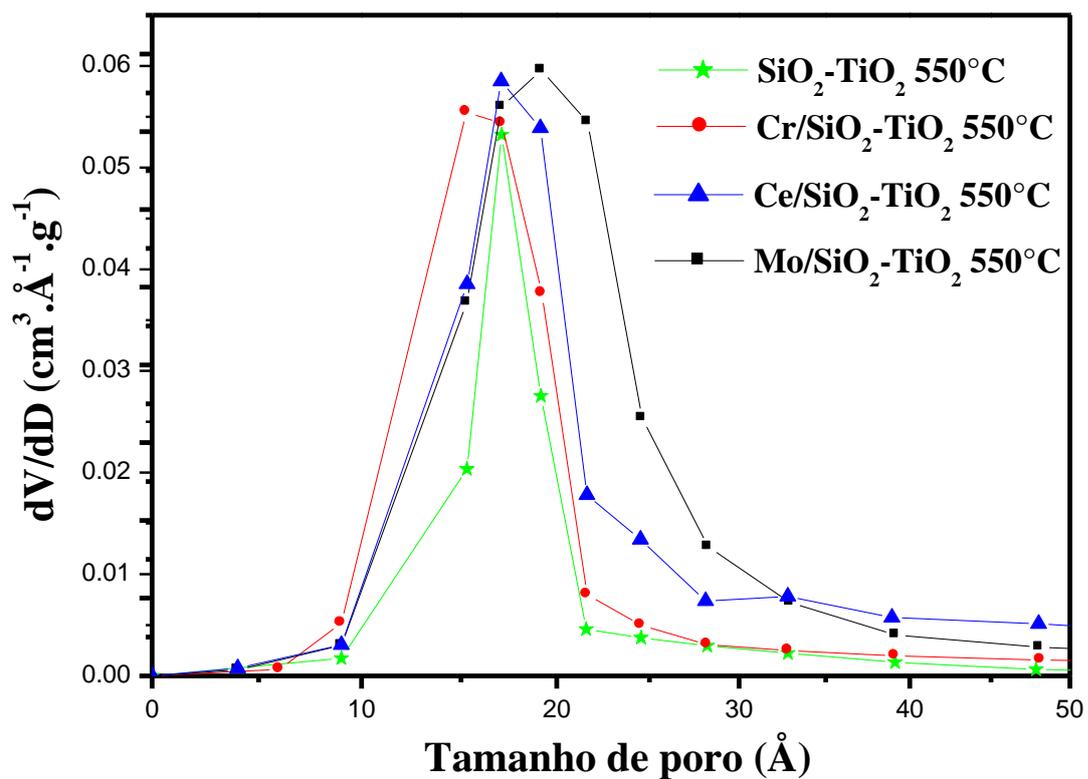


Figura 5.14. Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores a base de SiO₂-TiO₂

5.2. Testes catalíticos: dessulfurização oxidativa

Os desempenhos dos catalisadores preparados foram avaliados frente a um processo de dessulfurização oxidativa de um combustível líquido sintético composto por iso-octano contendo dibenzotiofeno (DBT) ou benzotiofeno (BT) a 1000ppm de enxofre (31,2mmol/L).

Foram executados ensaios avaliando-se diferentes parâmetros, tais como: diferentes oxidantes, co-oxidantes, variação de temperaturas e variação nas razões molares oxidante/enxofre, de modo a obter condições otimizadas do processo de dessulfurização.

5.2.1 Avaliação do efeito de variáveis de processo

Efeito da temperatura

A Figura 5.15 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de ODS em diferentes temperaturas (40°C, 60°C, 80°C e 100°C). Como esperado, Foi observado um aumento na taxa de reação e na conversão final de DBT com o aumento da temperatura de reação de 40°C a 80°C. No entanto, a 100°C houve a diminuição na taxa de reação e na conversão final de DBT devido provavelmente à decomposição do tBOOH em produtos secundários indesejáveis e de menor reatividade diminuindo a eficiência do processo de dessulfurização. Além disso, a reação a temperaturas superiores a 80°C pode levar à oxidação do próprio combustível diminuindo sua qualidade [140].

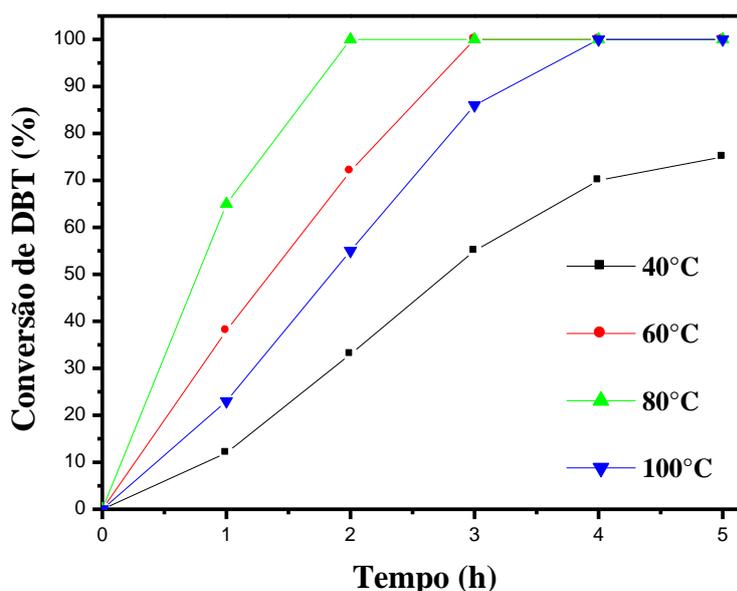


Figura 5.15. Efeito da temperatura na remoção de DBT

Efeito da relação molar oxidante/enxofre (O/S)

Os resultados obtidos nos ensaios de influência da relação molar O/S estão apresentados na Tabela V.3. Foram testadas as relações molares de 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 e foi observado que com o aumento da relação molar houve um aumento na taxa de reação e na conversão final de DBT. Este comportamento é explicado com base no aumento da concentração de oxidante disponível para promover a oxidação do DBT à sulfona correspondente ^[141].

Foi observado que, para o catalisador Cr/SiO₂-TiO₂, na relação molar igual a 10 houve a conversão completa do DBT em apenas 2 horas de reação e na relação molar igual a 5 ocorreu em 3 horas. Porém, as quantidades de tBOOH utilizadas nestes ensaios excederam a proporção estequiométrica, com isso o processo utilizando a relação molar igual a 2 mostra-se mais atrativo, pois a conversão completa do DBT é alcançada em 3 horas de reação com uma demanda inferior de oxidante, aumentando a viabilidade técnica e econômica do processo.

Tabela V.3. Efeito da razão molar O/S na remoção de DBT ^a

Catalisador	T (h)	Razão molar O/S			
		1,0	2,0	5,0	10,0
Cr/SiO ₂ -TiO ₂		Conversão ^b (%)			
	1	42	65	68	89
	2	51	81	98	100
	3	60	100	100	-
Cr/SiO ₂	4	69	-	-	-
	1	3	10	15	62
	2	8	13	26	74
	3	8	22	31	77
	4	8	24	31	78

^a Condições da reação: 0,13mmol/L de catalisador, 80°C, 5 mL de solução de DBT em isooctano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm), 50µL de dodecano como padrão interno

^b determinado por cromatografia a gás

Efeito da diferença estrutural de compostos sulfurados

Para a avaliação do efeito da diferença estrutural de compostos sulfurados na eficiência do processo de ODS, utilizou-se dibenzotiofeno (DBT) e benzotiofeno (BT) como compostos sulfurados modelo. Os ensaios foram executados utilizando-se $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$ como catalisador, tBOOH na relação molar O/S igual a 2 e 80°C .

Conforme ilustrado na Figura 5.16, observa-se que no ensaio utilizando-se DBT há uma maior taxa de reação e conversão final do composto sulfurado em relação ao ensaio utilizando-se o BT.

Analisando a Tabela V.4, observa-se que a densidade eletrônica no átomo de enxofre presente na molécula de DBT é maior do que na molécula de BT, devido provavelmente ao maior número de elétrons ressonantes na estrutura do DBT, a qual possui um anel aromático a mais que o BT ^[52, 66]. Este comportamento já foi observado em outros trabalhos e indica que a taxa de reação e conversão final destes compostos aumentam com a densidade eletrônica sobre átomo de enxofre.

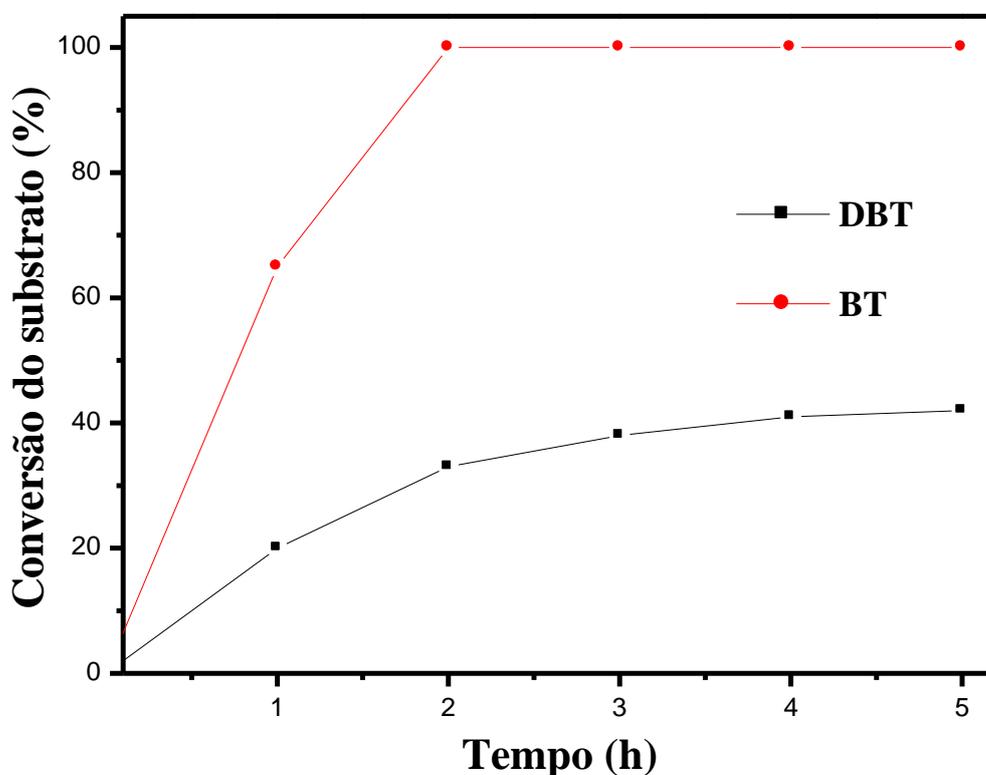
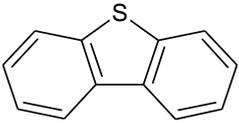
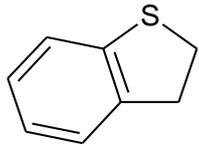


Figura 5.16. Oxidação de DBT e BT catalisada por $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$

Tabela V. 4. Densidades de elétrons nos átomos de enxofre ^[50]

Composto Sulfurado	Estrutura	Densidade eletrônica
Dibenzotiofeno		5.758
Benzotiofeno		5.739

5.2.2. Dessulfurização oxidativa com tBOOH

Em todos os ensaios de ODS utilizando tBOOH observou-se a formação apenas da dibenzossulfona como produto de oxidação do DBT, a qual por apresentar maior polaridade, pôde ser completamente removida através da extração com acetonitrila. Conforme ilustrado na Figura 5.17, há a conversão do DBT à sulfona correspondente e o consumo do tBOOH formando tBOH, o qual coeluiu juntamente com o iso-octano, impossibilitando sua identificação.

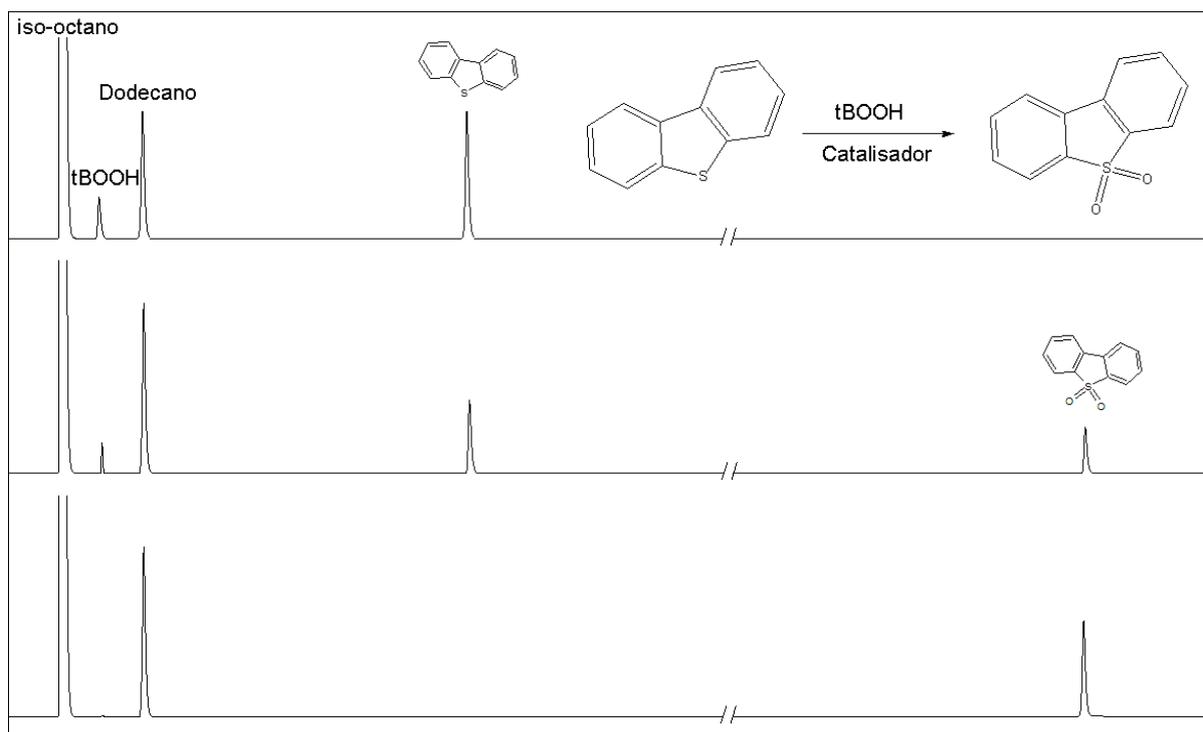


Figura 5.17. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com tBOOH

A proposta reacional para oxidação de DBT's utilizando tBOOH (Figura 5.18) envolve a formação de um sulfóxido como intermediário, o qual é prontamente oxidado levando a formação da sulfona correspondente. Há poucos relatos na literatura nos quais há identificação de sulfóxidos em processos de ODS e esta identificação está, na maioria das vezes, relacionada com sistemas de baixa conversão do substrato (abaixo de 30%)^[68].

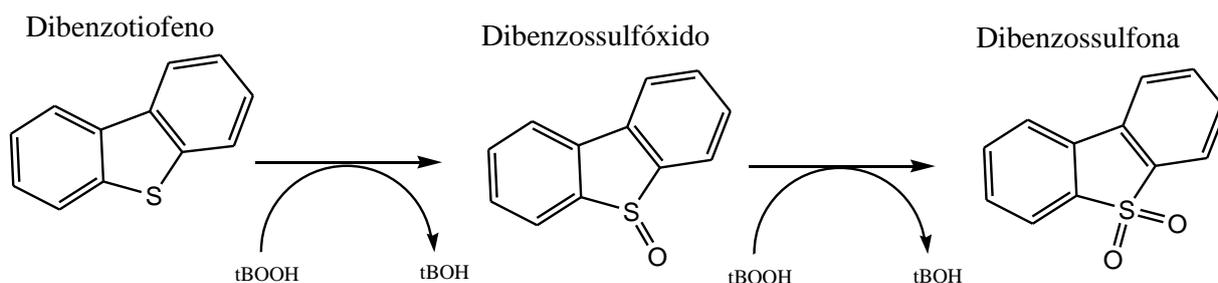


Figura 5.18. Formação do dibenzossulfóxido e dibenzossulfona a partir do DBT

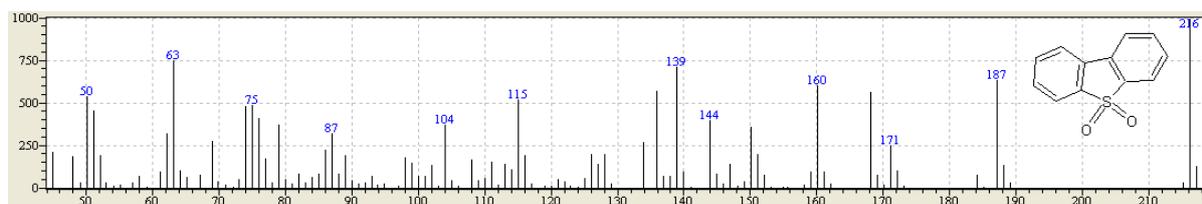


Figura 5.19. Produto obtido nos ensaios de ODS

Os resultados obtidos nos ensaios de dessulfurização oxidativa utilizando tBOOH como oxidante final do processo estão dispostos na Tabela V.5.

Observou-se que na ausência de catalisador houve uma baixa conversão de DBT (Apenas 11% em 15 horas de reação).

Na presença de SiO_2 observou-se um aumento na conversão final de DBT para 35%. Já na presença de TiO_2 o valor de conversão foi de 51%. Tal aumento pode ser atribuído à capacidade do TiO_2 de catalisar reações de oxidação que envolvem peróxidos ou hidroperóxidos conforme relatado na literatura ^[142]. Na reação utilizando $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, observou-se um aumento considerável em relação ao SiO_2 e TiO_2 , alcançando uma conversão de 72% do DBT, tal aumento pode ser atribuído ao fato de que, de acordo com as análises de DRX e BET, em $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ as partículas de TiO_2 podem estar homogeneamente distribuídas em uma matriz de elevada área superficial e, portanto, mais disponíveis para catalisar a oxidação do DBT.

Dentre os catalisadores dopados com metais de transição, os melhores resultados foram observados para os catalisadores suportados em $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para todos os metais, com destaque para o sistema utilizando-se $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$, com o qual alcançou-se a completa oxidação do DBT em 2h de reação. Tal resultado pode ser atribuído à presença de Cr (VI), conforme indicado pela coloração do material e pelas análises de $\text{H}_2\text{-TPR}$, o qual segundo a literatura, possui elevada atividade catalítica em reações de oxidação com tBOOH ^[143].

Para os catalisadores dopados com cromo e molibdênio, após $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se catalisadores suportados em SiO_2 . Esta tendência pode ser atribuída ao fato de que, conforme indicado pelas análises de DRX e BET, os metais cromo e molibdênio presentes em SiO_2 , possivelmente estão homoganeamente dispersos sobre a matriz cuja área superficial é elevada e, portanto, mais disponíveis para catalisar a oxidação do DBT. A menor conversão de DBT observada para Cr/TiO_2 e Mo/TiO_2 pode ser atribuída à possibilidade de encapsulamento dos metais pelo suporte de TiO_2 e pela diminuição da área superficial dos catalisadores devido à dopagem, a qual pode levar à precipitação de fases de Cr e Mo no interior dos poros destes materiais. Para os catalisadores dopados com molibdênio, após $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se catalisadores suportados em TiO_2 , que embora seja um suporte de área superficial muito inferior, contribuiu para o aumento da atividade catalítica do molibdênio.

Tabela V. 5. Dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido na presença de tBOOH ^a

T (h)	Branco ^d	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂ - TiO ₂	Cr/SiO ₂	Cr/TiO ₂	Cr/TiO ₂ ^e	Cr/SiO ₂ - TiO ₂	Ce/SiO ₂	Ce/TiO ₂	Ce/SiO ₂ - TiO ₂	Mo/SiO ₂	Mo/TiO ₂	Mo/SiO ₂ - TiO ₂
	Conversão ^b (%)													
1	9	26	28	45	16	24	23	64	17	18	51	48	41	55
2	11	26	49	72	22	24	23	100	18	34	53	50	41	57
3	11	27	50	72	28	24	25	-	25	41	55	50	45	58
4	11	28	51	72	47	24	26	-	25	41	55	54	50	60
5	11	32	51	72	47	26	28	-	25	42	55		51	65
10	11	35	51	72	47	26	28	-	-	-	-	-	-	-
15	11	35	51	72	47	26	28	-	-	-	-	-	-	-

^a Condições da reação: 0,13mmol/L de catalisador, 5 mL de solução de DBT em isoctano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm), relação molar inicial de tBOOH/DBT = 1, 50µL de dodecano como padrão interno

^b determinado por cromatografia a gás

^c Adição de 1 mol equivalente de tBOOH após 1 de reação

^d Reação na ausência de catalisador

^e Adição de 1 mol equivalente de tBOOH após 2 de reação

5.2.3. Dessulfurização oxidativa com H₂O₂

Assim como nos ensaios empregando tBOOH, nos ensaios de ODS utilizando H₂O₂ como oxidante final, ocorreu apenas a formação da dibenzossulfona.

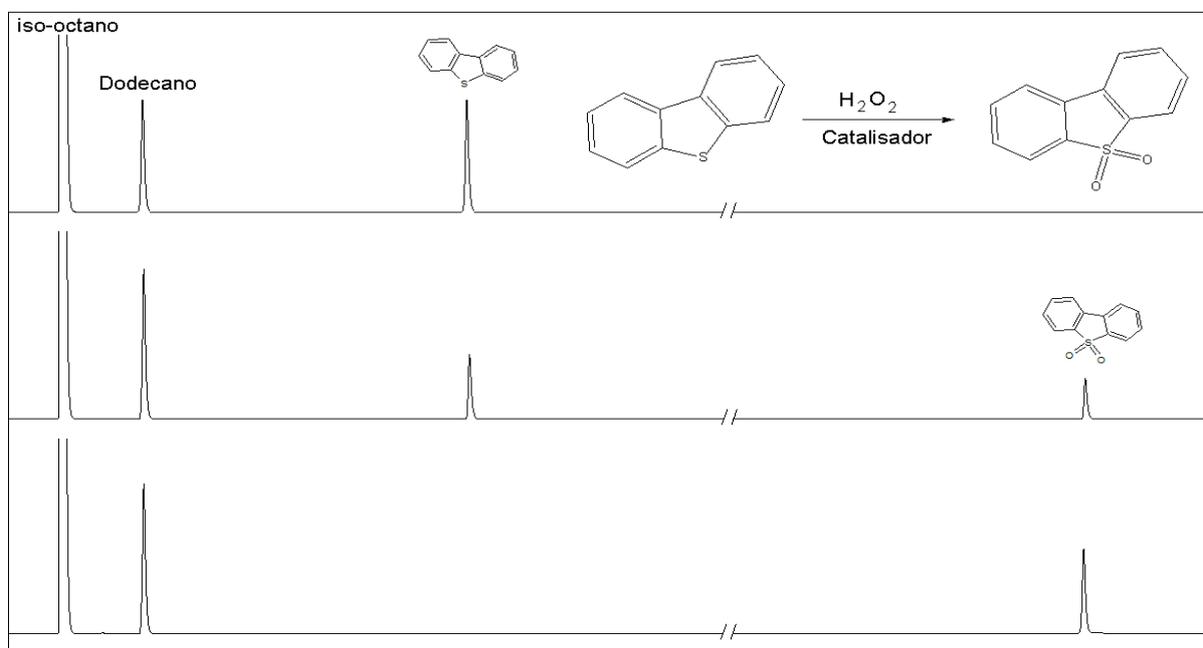


Figura 5.20. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com H₂O₂

Nos resultados obtidos nos ensaios de dessulfurização oxidativa utilizando-se H₂O₂ como oxidante final do processo (Tabela V.6) observou-se menores valores de remoção de DBT em relação aos resultados obtidos empregando-se tBOOH como oxidante, devido provavelmente ao fato de que empregando-se H₂O₂ há a formação de duas fases líquidas imiscíveis nas quais oxidante e substrato encontram-se cada um numa fase distinta limitando a ocorrência da reação à apenas a interface entre as fases diminuindo a eficiência global do processo ^[40]. Na presença de tBOOH este fenômeno não é observado devido ao fato do tBOOH ser um oxidante solúvel em hidrocarbonetos como o iso-octano ^[61].

Além disso, observa-se que na ausência de catalisador houve uma baixa conversão de DBT (Apenas 8% em 20 horas de reação).

Na presença dos suportes não dopados, os resultados obtidos seguiram a mesma tendência observada no sistema utilizando tBOOH como oxidante, no qual a atividade catalítica seguiu a seguinte ordem: SiO₂ < TiO₂ < SiO₂-TiO₂. Na reação utilizando SiO₂ observou-se uma conversão final de DBT de 13%, na presença de TiO₂ a conversão de DBT

foi de 33% e na reação utilizando-se $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a conversão de DBT foi de 45% ao final de 20h de reação. O aumento na conversão de DBT observado na presença dos catalisadores contendo TiO_2 , pode ser atribuído à capacidade deste componente de catalisar reações de oxidação envolvendo peróxidos ^[142]. E a diferença observada entre TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pode ser atribuída à melhor distribuição das partículas de TiO_2 na matriz de elevada área superficial de SiO_2 , conforme indicado pelas análises de DRX e BET.

Nos ensaios realizados com os catalisadores dopados com metais de transição, os melhores resultados foram observados na presença dos catalisadores a base de molibdênio, seguido pelos catalisadores dopados com cério e finalmente os catalisadores a base de cromo.

Avaliando-se a influência do suporte na conversão de DBT, nota-se que para todos os metais, os melhores resultados foram observados para os catalisadores suportados em $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, seguidos pelos catalisadores suportados em SiO_2 e finalmente os catalisadores suportados em TiO_2 . Esta tendência pode ser atribuída ao fato de que, conforme indicado pelas análises de DRX e BET, os metais de transição presentes em $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e SiO_2 , possivelmente estão homoganeamente dispersos sobre tais matrizes cujas áreas superficiais são elevadas, ao passo que em TiO_2 , tais metais estão presentes em um suporte de área superficial muito inferior, podendo inclusive estar encapsulados pela matriz e, portanto, indisponíveis para catalisar a oxidação do DBT. A diferença observada entre os catalisadores a base de SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pode ser atribuída ao fato de que, mesmo possuindo uma menor área superficial, a melhor distribuição das partículas de TiO_2 na matriz de SiO_2 provavelmente contribuiu para o aumento da atividade catalítica dos materiais a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Nos ensaios utilizando-se catalisadores a base de SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ observou-se que a presença dos metais de transição contribuiu para o aumento da atividade catalítica dos materiais. Porém, isto não foi observado para os catalisadores a base de TiO_2 , nos quais a presença dos dopantes cromo e cério diminuíram a atividade catalítica dos materiais. Apenas o catalisador Mo/TiO_2 apresentou maior atividade catalítica em relação ao suporte de TiO_2 e tal fato pode ser atribuído à grande capacidade do metal molibdênio de catalisar oxidações de DBT's na presença de H_2O_2 ^[64, 108, 110].

Tabela V.6. Dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido na presença de H₂O₂^a

T (h)	Branco ^d	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂ - TiO ₂	Cr/SiO ₂	Cr/TiO ₂	Cr/SiO ₂ - TiO ₂	Ce/SiO ₂	Ce/TiO ₂	Ce/SiO ₂ - TiO ₂	Mo/SiO ₂	Mo/TiO ₂	Mo/SiO ₂ - TiO ₂
	Conversão ^b (%)												
1	0	5	15	27	1	1	24	10	8	46	50	34	43
2	0	7	17	27	9	8	32	21	11	46	58	39	48
3	0	8	25	31	18	14	33	25	13	53	60	41	58
4	1	10	26	34	20	16	33	28	14	50	65	50	69
5	1	11	27	39	21	17	38	30	15	48	65	51	69
10	2	12	33	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	7	13	33	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	8	13	33	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Condições da reação: 0,13mmol/L de catalisador, 5 mL de solução de DBT em isoctano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm), relação molar inicial de H₂O₂/DBT = 1, 50μL de dodecano como padrão interno

^b determinado por cromatografia a gás

^c Adição de 1 mol equivalente de H₂O₂ após 1 de reação

^d Reação na ausência de catalisador

5.2.4. Dessulfurização oxidativa com H₂O₂/Ácido acético

Inicialmente observa-se que todos os resultados obtidos utilizando o sistema H₂O₂/Ácido acético (Tabela V.7) foram superiores ao sistema empregando apenas o H₂O₂ como oxidante. Tal fato pode ser atribuído à formação do perácido acético, o qual é um agente oxidante muito poderoso capaz de oxidar compostos de enxofre tal como o DBT. O perácido acético, por sua vez, pode ser produzido *in situ* (no meio reacional) através da reação entre o peróxido de hidrogênio e ácido acético. O perácido formado, por sua vez promove a oxidação do DBT a DBTO₂ ^[52-57], conforme ilustrado na Figura 5.21.

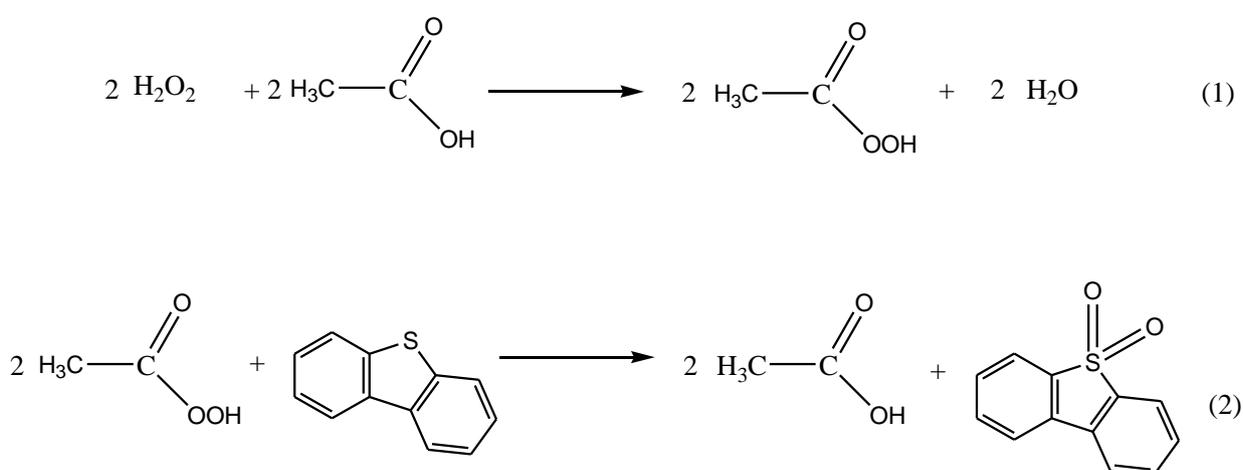


Figura 5.21. Oxidação de DBT por perácido acético gerado *in situ*

Conforme ilustrado pela Figura 5.22, nas reações de oxidação de DBT empregando-se o sistema H₂O₂/Ácido acético, o único produto observado foi a dibenzossulfona.

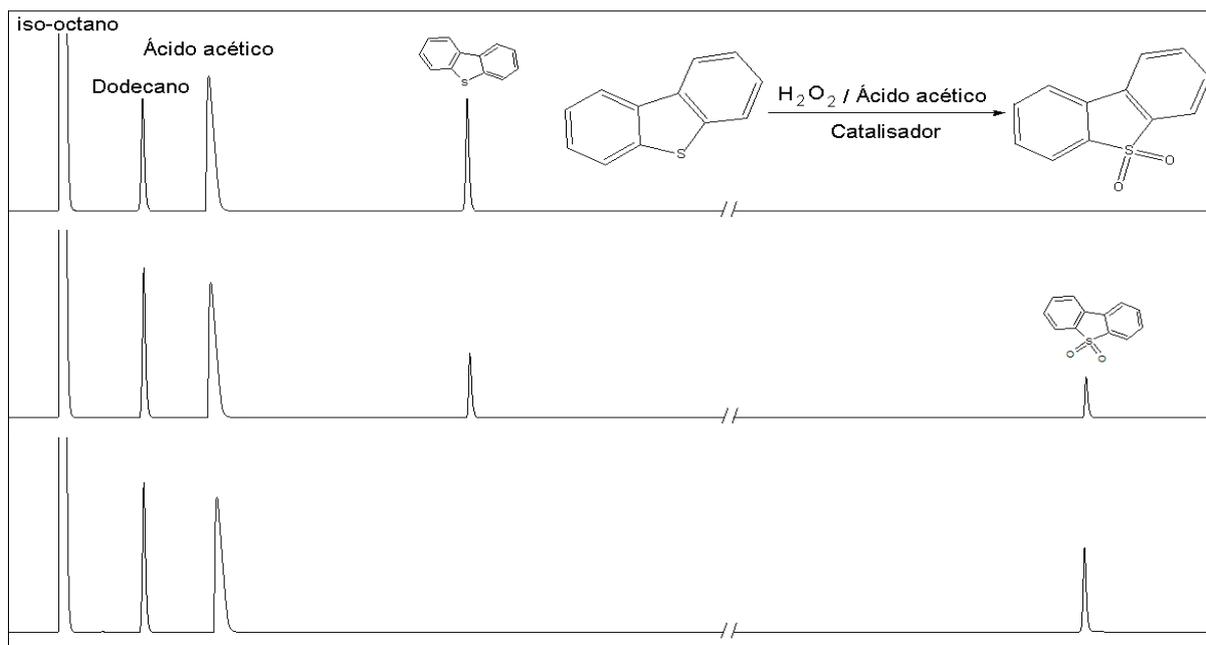


Figura 5.22. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com H_2O_2 / Ácido acético

Na reação executada na ausência de catalisador observou-se uma conversão de DBT de 18% em 20 horas. Na presença dos suportes não dopados a atividade catalítica seguiu a seguinte ordem: $SiO_2 < TiO_2 < SiO_2-TiO_2$, com conversões de DBT de 36, 63 e 70%, respectivamente. O aumento observado na conversão de DBT para os catalisadores a contendo TiO_2 também pode ser atribuído à capacidade do TiO_2 de catalisar reações de oxidação envolvendo peróxidos, hidroperóxidos e perácidos ^[142]. E a diferença observada entre TiO_2 e SiO_2-TiO_2 também pode ser atribuída à melhor distribuição das partículas de TiO_2 na matriz de elevada área superficial de SiO_2 .

Dentre os catalisadores dopados com metais de transição, os melhores resultados também foram observados utilizando-se os catalisadores a base de molibdênio, seguido pelos catalisadores dopados com cério e finalmente os catalisadores a base de cromo. Porém, não foi observada uma diferença significativa entre os resultados obtidos utilizando-se os catalisadores dopados com cromo e cério, ao passo que na presença dos catalisadores dopados com molibdênio, a conversão quase completa do DBT foi alcançada em apenas 1h de reação.

Em relação à influência do suporte na conversão de DBT, os melhores resultados também foram observados utilizando-se os catalisadores a base de SiO_2-TiO_2 , seguidos pelos catalisadores a base de SiO_2 e finalmente os catalisadores a base de TiO_2 . E assim, como no sistema utilizando-se H_2O_2 , esta tendência pode ser atribuída ao fato de que os metais

presentes nos suportes de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e SiO_2 , cujas áreas superficiais são elevadas, possivelmente estão homogeneamente dispersos sobre os mesmos, ao passo que em TiO_2 , um suporte de área superficial muito inferior, tais metais podem estar encapsulados pela matriz e, portanto, indisponíveis para catalisar a oxidação do DBT.

Entre os catalisadores Cr/TiO_2 e Ce/TiO_2 observa-se que não há diferença significativa entre os resultados obtidos comparativamente ao suporte de TiO_2 . Porém, o catalisador Mo/TiO_2 apresentou maior atividade catalítica em relação ao suporte de TiO_2 e tal fato pode ser atribuído à grande capacidade do molibdênio em catalisar oxidações de DBT's na presença de H_2O_2 , como mencionado anteriormente ^[64, 108, 110].

Tabela V.7. Dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível líquido na presença de H₂O₂/ Ácido acético ^a

T (h)	Branco ^d	SiO ₂	TiO ₂	TiO ₂ - SiO ₂	Cr/SiO ₂	Cr/TiO ₂	Cr/SiO ₂ - TiO ₂	Ce/SiO ₂	Ce/TiO ₂	Ce/SiO ₂ - TiO ₂	Mo/SiO ₂	Mo/TiO ₂	Mo/SiO ₂ - TiO ₂
	Conversão ^b (%)												
1	8	23	40	42	26	49	90	8	50	93	99	97	98
2	10	23	48	51	28	47	100	16	53	100	100	100	100
3	10	31	51	58	28	50	100	25	61	100	100	100	100
4	11	32	60	63	31	55	100	38	33	100	100	100	100
5	12	35	63	68	41	60	100	45	65	100	100	100	100
10	17	36	63	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	18	36	63	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	18	36	63	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Condições da reação: 0,13mmol/L de catalisador, 5 mL de solução de DBT em isoctano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm), relação molar inicial de H₂O₂/DBT = 1, relação molar H₂O₂/ ácido acético = 5, 50μL de dodecano como padrão interno

^b determinado por cromatografia a gás

^c Adição de 1 mol equivalente de H₂O₂ após 1 de reação

^d Reação na ausência de catalisador

5.2.5. Dessulfurização oxidativa oxigênio molecular - O₂

Na avaliação da atividade catalítica dos materiais a base de SiO₂-TiO₂ frente a oxidação de DBT na presença de oxigênio molecular (O₂) como oxidante, a dibenzossulfona também foi o único produto observado em todos os ensaios, esta por sua vez, foi completamente removida do combustível sintético por a extração líquido-líquido com acetonitrila como solvente extrator. Conforme ilustrado na Figura 5.23, a conversão do DBT à sulfona correspondente é observada, bem como o consumo do benzaldeído (co-oxidante ou “aldeído de sacrifício”) com a formação do ácido benzóico como subproduto.

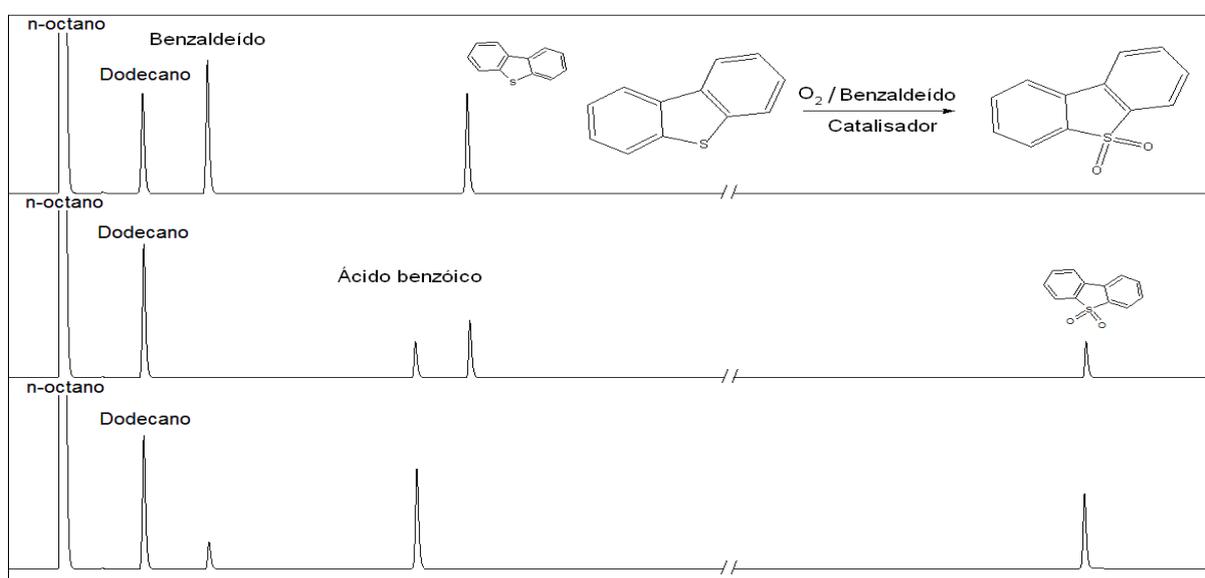


Figura 5.23. Cromatogramas referentes ao processo de ODS com oxigênio molecular - O₂

Conforme ilustrado pela Figura 5.24, a presença do benzaldeído é limitante para execução do processo de ODS na presença de O₂ nas condições de operação utilizadas. Nota-se que, utilizando-se o catalisador Cr/SiO₂-TiO₂ a 100°C e 5atm de O₂, na ausência do benzaldeído ocorre pequena conversão de DBT (5% ao final de 15h), ao passo que na presença do aldeído, o DBT é completamente oxidado em apenas 3h de reação. Tal fato é de grande importância, pois se trata de uma rota inédita de oxidação de DBT's com O₂: emprego de óxidos metálicos suportados na oxidação de DBT' s com oxigênio molecular.

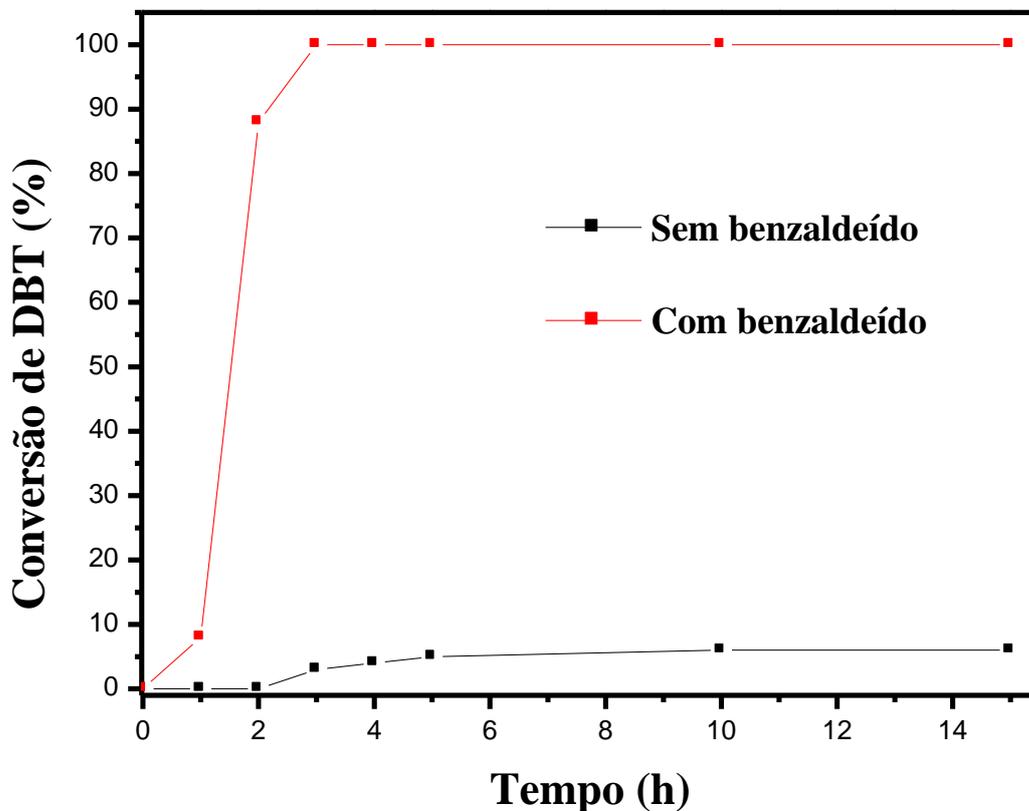


Figura 5.24. Influência do benzaldeído na remoção de DBT com O₂

No sistema de dessulfurização proposto com a utilização de O₂ e benzaldeído, o DBT presente no combustível sintético foi oxidado à sulfona correspondente na presença de catalisadores a base de SiO₂-TiO₂ dopados com os metais cromo, cério e molibdênio. A oxidação do DBT, por sua vez é atribuída à formação do perácido benzóico, o qual é formado *in situ* através da reação entre o benzaldeído (co-oxidante ou “aldeído de sacrifício”). Tal perácido oxida o DBT ao sulfóxido correspondente, o qual é prontamente convertido à dibenzossulfona por outra espécie do perácido havendo a formação de ácido benzóico como subproduto, o qual também é produzido através da reação entre o aldeído benzóico e oxigênio molecular, conforme ilustrado na Figura 5.25 [6, 71].

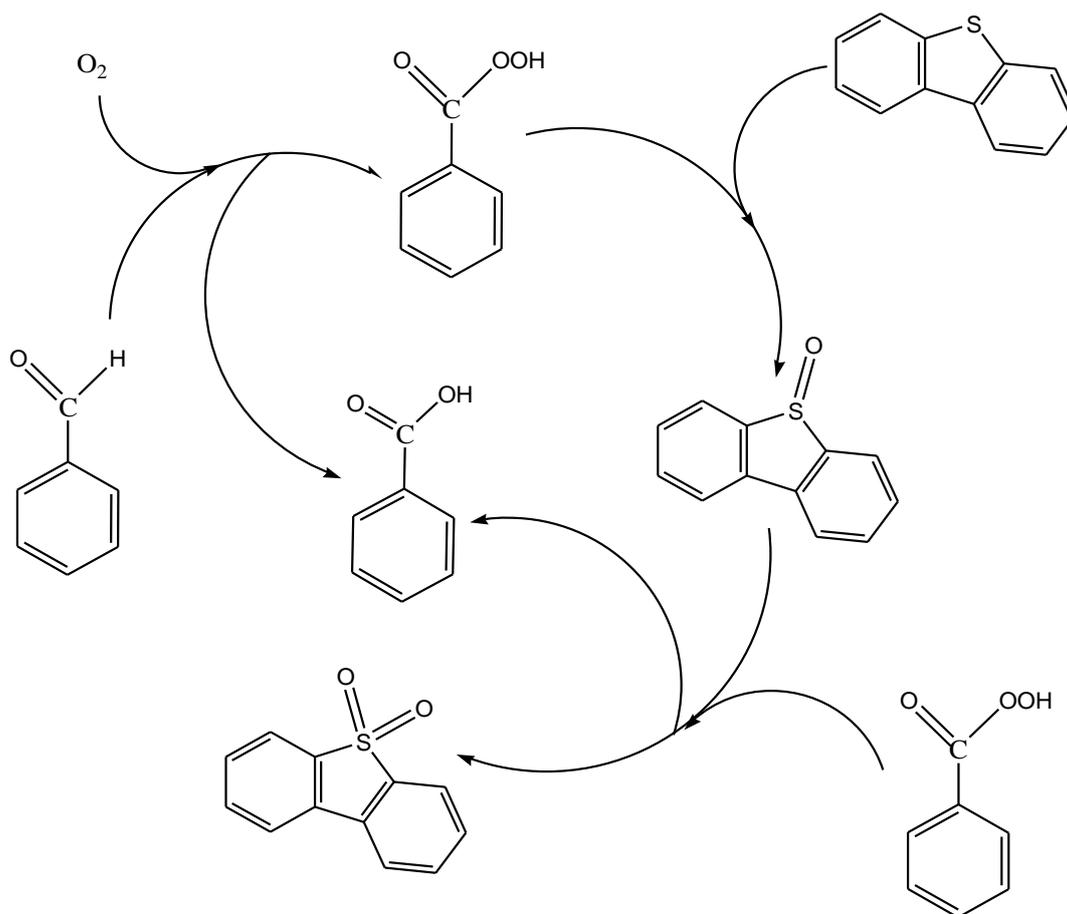


Figura 5.25. Oxidação de DBT por peróxido acético gerado *in situ*

Os resultados obtidos nos ensaios de ODS empregando O_2 e benzaldeído, como oxidante e co-oxidante, respectivamente, estão dispostos na Tabela V.8.

No ensaio realizado na ausência de catalisador observa-se uma baixa conversão de DBT (Apenas 1% em 15 horas de reação). E na presença do suportes não dopados de SiO_2-TiO_2 , apenas 2% do DBT presente foi oxidado. Porém, utilizando-se os catalisadores dopados com os metais de transição, observou-se que na presença de Cr/SiO_2-TiO_2 e Ce/SiO_2-TiO_2 , houve a oxidação completa do DBT à $DBTO_2$ e na presença de Mo/SiO_2-TiO_2 , houve uma conversão final de DBT de 85% em 15h de reação. Tal diferença pode ser atribuída às propriedades intrínsecas de cada metal, os quais apresentaram atividades catalíticas distintas frente ao processo de ODS em questão.

Tabela V.8. ODS na presença de oxigênio molecular - O_2 ^a

T (h)	Branco ^c	SiO ₂ - TiO ₂	Cr/SiO ₂ - TiO ₂	Ce/SiO ₂ - TiO ₂	Mo/SiO ₂ - TiO ₂
	Conversão ^b (%)				
1	0	0	38	36	7
2	0	0	87	86	29
3	0	0	100	100	46
4	0	0	-	-	75
5	1	2	-	-	78
10	1	2	-	-	82
15	1	2	-	-	85

^a Condições da reação: 0,13mmol/L de catalisador, 20 mL de solução de DBT em isoctano (31,2mmol/L de enxofre ou 1000ppm), 200µL de dodecano como padrão interno

^b determinado por cromatografia a gás

^c Reação na ausência de catalisador

5.2.6. Avaliação da lixiviação dos constituintes metálicos dos catalisadores

No presente contexto, o fenômeno de lixiviação está associado à solubilização dos compostos de Cr, Ce e Mo presentes nos catalisadores, pois as matrizes de SiO₂, TiO₂, SiO₂-TiO₂ são insolúveis nas condições de operação empregadas neste trabalho.

Neste trabalho o controle da lixiviação é de grande importância, pois todas as reações foram conduzidas em fase líquida e, em alguns casos na presença de solventes polares e ácidos, os quais tendem a solubilizar óxidos de metais de transição para o meio reacional configurando o processo catalítico como homogêneo e provavelmente diminuindo a atividade destes catalisadores [144-145].

De acordo com a literatura, o TiO₂ apresenta uma forte interação com o diferentes óxidos de metais de transição e, portanto, aumenta a interação metal-suporte em catalisadores dopados [110] e a presença de TiO₂ altamente disperso em sílica pode melhorar a interação entre metais e o SiO₂ [111-113]. Desta forma, dentre os catalisadores obtidos, os que tendem a possuir menor interação dopante/suporte são os catalisadores a base de SiO₂, uma vez que estes não possuem TiO₂ em sua composição. E dentre os sistemas avaliados, aquele que possui a maior tendência para lixiviação é o sistema H₂O₂/Ácido acético, pois óxidos de metais de transição tendem a ser solúveis em ácidos, sobretudo a temperaturas acima de 25°C. Portanto, para avaliação do fenômeno de lixiviação os catalisadores a base de SiO₂ foram submetidos a ensaios de ODS nas mesmas condições e avaliou-se a conversão de DBT ao final de 5h de reação. Entre um ensaio e outro o catalisador foi filtrado a quente para evitar a resorção da fase ativa, caso esta houvesse lixiviado; lavado com água, etanol e acetona, nesta ordem; e calcinado a 550°C por 2h.

Conforme ilustrado pela Figura 5.26, os valores de conversão de DBT nos 5 ensaios realizados não apresentaram diferenças significativas entre si indicando que as fases ativas constituintes de cada catalisador não lixiviaram para o meio reacional, confirmando a hipótese levantada nas análises de H₂-TPR da forte interação dopante/suporte, considerando o aparecimento de picos de consumo de H₂ em altas temperaturas.

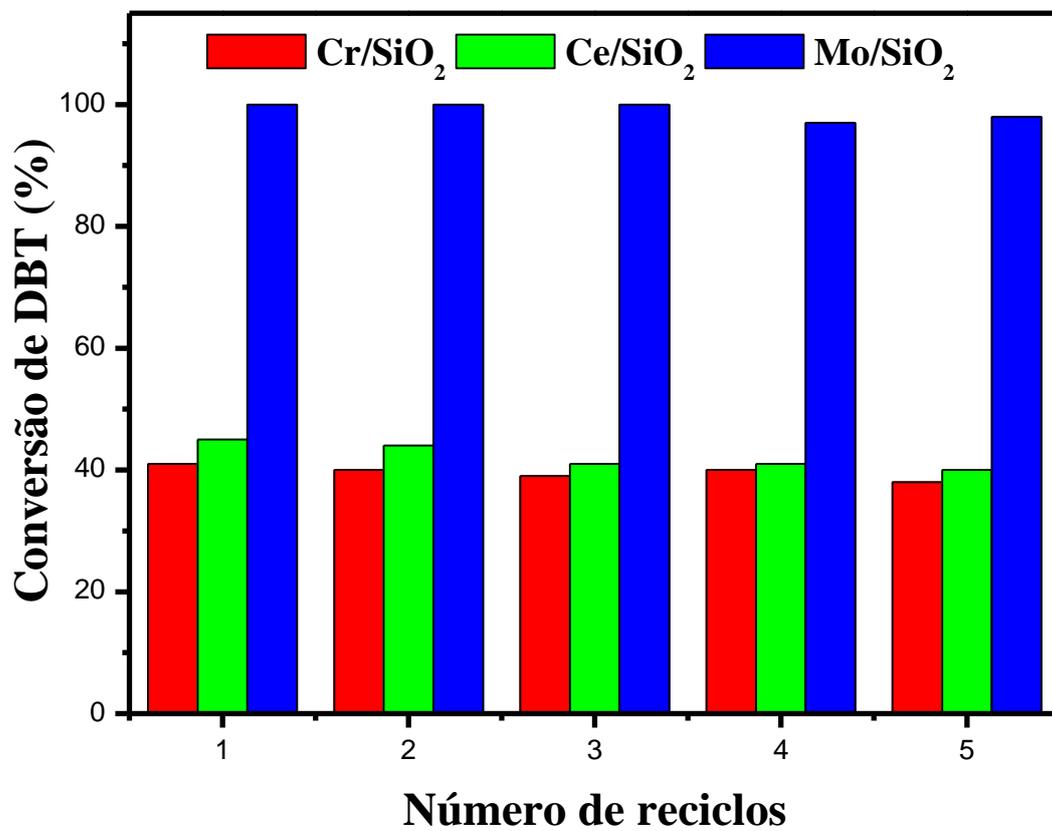


Figura 5.26. Avaliação da lixiviação dos constituintes metálicos dos catalisadores: Testes de reciclo

Capítulo 6. Conclusões

Neste trabalho foram preparados compósitos à base de matrizes inorgânicas mesoporosas constituídas de SiO_2 , TiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, nas quais foram incorporados, durante as sínteses das mesmas, os metais de transição cromo, cério e molibdênio.

As análises de DRX indicaram a presença da fase *Anatásio* para os materiais à base de TiO_2 . Nas análises de H_2 -TPR observou-se a presença de fases redutíveis dos dopantes inseridos nos catalisadores e as fortes interações entre os mesmos e as matrizes dos catalisadores. As análises de adsorção/dessorção de N_2 revelaram altas áreas superficiais ($910\text{-}1410\text{m}^2/\text{g}$) e distribuições do tamanho de poros estreitas e monomodais para os catalisadores a base de SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, indicando o possível ordenamento da estrutura destes materiais.

Os materiais foram utilizados como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação de DBT presente em uma matriz simulada de combustível líquido composta por isoctano. Em todos os ensaios de oxidação de DBT, observou-se a formação apenas da dibenzossulfona. Nos estudos dos efeitos de variáveis experimentais, observou-se o aumento da conversão de DBT com o aumento da relação molar O/S e o aumento da conversão de DBT com o aumento da temperatura de 40 a 80°C , com decréscimo em 100°C .

Dentre os oxidantes em fase líquida, os melhores resultados foram obtidos utilizando-se H_2O_2 /Ácido acético, seguido pelo sistema utilizando tBOOH e finalmente H_2O_2 . Dentre os suportes, os melhores resultados foram observados para os catalisadores a base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ seguido por SiO_2 e finalmente por TiO_2 , em todos os sistemas estudados. Dentre os metais de transição os melhores resultados foram obtidos na presença do metal molibdênio, seguidos pelo cério e finalmente pelo cromo, com exceção do sistema utilizando tBOOH, no qual o melhor resultado foi observado na presença de $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Utilizando-se O_2 /benzaldeído observou-se a oxidação completa do DBT na presença de $\text{Cr/SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Ce/SiO}_2\text{-TiO}_2$. Tal fato é de grande importância, pois se trata de uma rota inédita de oxidação de DBT's com O_2 : emprego de óxidos metálicos suportados na oxidação de DBT's com oxigênio molecular.

As fortes interações dopante/suporte foram confirmadas nos ensaios de lixiviação da fase ativa, nos quais os catalisadores a base de SiO_2 mantiveram sua atividade catalítica praticamente inalterada ao final de 5 reações, confirmando a eficiência da estratégia de inserção de dopantes durante a síntese do suporte.

Referências Bibliográficas

- [1] SONG, C., MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 41, p. 207-238, 2003.
- [2] SAMPAANTHAR, 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. 63,85-93, 2006.
- [3] US EPA, Regulatory Announcement: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Fuel Sulfur Control Requirements, December, 2000.
- [4] Evolução do Teor de Enxofre no Óleo Diesel e na Gasolina – Legislação Brasileira. Título da publicação seriada, local, v., n., mês ano. Paginação ou indicação de tamanho. Disponível em: <
http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/gt_ar/evolucao_OD_GAS_OC.pdf>. Acesso em: 03/05/2012.
- [5] TOPSOE, H. Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. *J. Catal.* v. 216, p. 155-164, 2003.
- [6] MURATA, S., MURATA, K., KIDENA, K., NOMURA M., A Novel Oxidative Desulfurization System for Diesel Fuels with Molecular Oxygen in the Presence of Cobalt Catalysts and Aldehydes. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 116-121, 2004.
- [7] XIAOLIANG, M. X., ZHOU, A., SONG, C. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption. *Catalysis Today*, v. 123, p. 276–284, 2007.
- [8] JAMES, G. F. *The desulfurization of heavy oils and residua*, Marcel Dekker, 2000.
- [9] CHICA, A., CORMA, A., DOMINE, M., Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor, *Journal of Catalysis*, v. 242, N. 2, p. 299–308, 2006.
- [10] CHOWDHURY, R., PEDERNERA, E., REIRMERT, R., Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel, *Reactors, Kinetics, and Catalysis*, v. 48, N. 1, p. 126–135, 2002.
- [11] LEEL, I. S., BAEL, H. S., RYU, H. W., CHO, K. S., CHANG, Y. K., Biocatalytic Desulfurization of Diesel Oil in an Air-Lift Reactor with Immobilized *Gordonia nitida* CYKS1 Cells, *Biotechnology Progress*, v., N. 3, p. 781–785, 2005.

- [12] KNUDSEN, K. G., COOPER, B. H., TOPSOE, H., Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Applied Catalysis A: General*, v. 189, N. 2, p. 205–215, 1999.
- [13] ALI, S. A., SIDDIQUI, M. A. B., Dearomatization, cetane improvement and deep desulfurization of diesel feedstock in a single-stage reactor, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 61, N. 2, p 363-368, 1997.
- [14] HERNANDEZ-MALDONADO, A., YANG, R. T., Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via π -Complexation with Vapor-Phase Exchanged Cu(I)-Y Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, v 126, N. 4, p 992–993, 2004.
- [15] 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.
- [16] ZONGXUAN, C. L., GAO, J. J., SHAOJUN, Y. W., TIAN, F., SUN, F., SUN, X., YING, P., HAN, C., Ultra-Deep Desulfurization of Diesel: Oxidation with a Recoverable Catalyst Assembled in Emulsion, *Chemistry, A European Journal*, v. 10, N. 9, p. 2277–2280, 2004.
- [17] LU, H., GAO, J., JIANG, Z., JING, F., YANG, Y., WANG, G., LI, C., Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆] catalyst assembled in emulsion droplets, *Journal of Catalysis*, v 239, p. 369–375, 2006.
- [18] ZHAO, D., WANG, J., ZHOU, E., Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H₂O₂, *Green Chem.*, v. 9, p. 1219-1222, 2007.
- [19] YU, G., LU, S., CHEN, H., ZHU, Z., Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon, *Carbon*, v. 43, N. 11, p. 2285–2294, 2005.
- [20] SHAFI, R., HUTCHINGS, G.J., *Catal. Today* 59 (2000) 423;
- [21] KNUDSEN, K.G., COOPER, B.H., TOPSOE, H., 189 (1999) 205.
- [22] TAILLEUR, R.G., RAVIGLI, J., QUENZA, S., VALENCIA, N., *Appl. Catal. A Gen.* 282 (2005) 227;
- [23] VIEVROS-GARCIA, T., OCHOA-TAPIA, J.A., LOBO-OEHMICHEN, R., REYES-HEREDIA, J.A., PEREZ-CISNEROS, E.S., *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 119.

- [24] KNUDSEN, K. G., COOPER, B. H., TOPSOE, H., Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Applied Catalysis A: General*, v. 189, N. 2, p. 205–215, 1999.
- [25] SAMPAANTHAR, 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. 63,85-93, 2006.
- [26] BABICH, I. V., MOULIJN, J. A., *Fuel*, 82: 607-631 (2003).
- [27] AIDA, T., *Jpn Kokai Tokkyo Koho* 1993, JP 052-86869.
- [28] AINDA, T., *European Patent* 565. 324, 1993.
- [29] AIDA, T., YAMAMOTO, D., *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 39: 623 (1993).
- [30] AIDA, T., *Catalysts Catalysis* 1995, 37, 243.
- [31] YAZU, K., YAMAMOTO, Y., FURUVA, T., MIKI, K., UKEGAWA, K., *Energy Fuels* 2001, 15, 1535.
- [32] TE, M., FAIRBRIDGE, C., RING, Z., *Appl. Catal. A* 2001, 219, 267.
- [33] AL-SHAHRANI, F., XIAO, T., LLEWELLYN, S. A., BARRI, S., JIANG, Z., SHI, H., MARTINIE, G., GREEN, M. L. H., Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, v 73, p. 311–316, 2007.
- [34] KONG, L., LI, G., WANG, X., Mild oxidation of thiophene over TS-1/H₂O₂, *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 341–345, 2004.
- [35] ZAPATA, B., PEDRAZA, F., VALENZUELA, M. A., Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide, *Catalysis Today*, v. 106, p. 219–221, 2005.
- [36] COLLIINS, F. M., LUCY, A. R.; SHARP, C. J. *Mol. Catal. A* 1997, 117, 397.
- [37] BASOLO, F., PEARSON, R.G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, second ed.,Wiley, New York, 1964.
- [38] BURCH, R., HOLPIN, E., HAYES, M., RUTH, K., SULLIVAN, J.A., *Appl. Catal. B* 19 (1998) 199.
- [39] MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, Wiley-Interscience, New York, 1992.
- [40] ZHAO, D., REN, H., WANG, J., YANG, Y., ZHAO, Y., Kinetics and mechanism of quarternary ammonium salts as phase transfer catalysts in the liquid-liquid phase for oxidation of thiophene, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2543-2547, 2007.

- [41] GAO, J. B., WANG, S. G., JIANG, Z. X., LU, H. Y., YANG, Y. X., JING, F., LI, C., Deep desulfurization from fuel oil via selective oxidation using an amphiphilic peroxotungsten catalyst assembled in emulsion droplets, *J. Mol. Catal. A: Chem.* p. 258-261, 2006.
- [42] HAW, K. G., BAKAR, W. A. W. A., ALI, R., CHONG, J. F., KADIR, A. A. A., Catalytic oxidative desulfurization of diesel utilizing hydrogen peroxide and functionalized-activated carbon in a biphasic diesel–acetonitrile system, *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1105–1112, 2010.
- [43] HUANG, D., WANG, Y. J., YANG, L. M., LUO, G. S., Chemical oxidation of dibenzothiophene with a directly combined amphiphilic catalyst for deep desulfurization, *Ind Eng Chem Res*, v. 45, p. 1880–1885
- [44] JIANG, X., LI, H., ZHU, W., HE, L., SHU, H., LU, J., Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H₂O₂ as oxidant, *Fuel*, v. 88, p. 431–436, 2009.
- [45] SILVA, G., VOTH, S., SZYMANSKI, PROKOPCHUK, E. M., Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide in the presence of bis(acetylacetonato)oxovanadium(IV), *Fuel Processing Technology*, v 92, p. 1656–1661, 2011.
- [46] ZHANG, J., WANG, A., LI, X., MAB, X., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]3PMo12O40, *Journal of Catalysis*, v 279, p. 269–275, 2011.
- [47] ZHANG, S. J.; ZHAO, G. D.; GAO, S.; XI, Z. W.; XU, J. Secondary alcohols oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by [n-C16H33N-(CH3)3]3PW12O40: Transform-and-retransform process between catalytic precursor and catalytic activity species. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 289, p. 22–27, 2008.
- [48] CAPEL-SANCHEZ, M. C., PEREZ-PRESAS, P., CAMPOS-MARTIN, J. M., FIERRO, J. L. G., Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation, *Catalysis Today*, v. 157, p. 390–396, 2010.
- [49] YAZU, K., YAMAMOTO, Y., FURUYA, T., MIKI, K., UKEGAWA, K., Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil, *Energy Fuels*, v 25, N. 6, p. 1535–1536, 2001.
- [50] CAERO, L. C., HERNANDEZ, E., PEDRAZA, F., MURRIETA, F., Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part I. Study of the

operation conditions with a vanadium oxide based catalyst, *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 564–569, 2005.

- [51] RAMIREZ-VERDUSCO, L. F., TORRES-GARCIA, E., GOMEZ-QUINTANA, R., GANZALEZ-PENA, V., MURRIETA-GUEVARA, F., Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent, *Catalysis Today*, v. 98, p. 289–294, 2004.
- [52] OTSUKI, S., NONAKA, T., TAKASHIMA, N., QIAN, W. H., ISHIHARA, A., IMAI, T., Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction, *Energy Fuels*, v 14, p. 1232–1239, 2000.
- [53] DE FILIPPIS, P., SCARSELLA, M., Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes, *Energy Fuels*, v. 17, p. 1452–1455, 2003.
- [54] DEHKORDI, A. M., SOBATI, M. A., NAZEM, M., A., Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid, *Chin J Chem Eng*, v. 17, p.869–874, 2009.
- [55] YAZU, K., MAKINO, M., UKEGAWA, K., Oxidative desulfurization of diesel oil with hydrogen peroxide in the presence of acid catalyst in diesel oil/acetic acid biphasic system. *Chem Lett*, v. 33, p. 1306–1307, 2004.
- [56] ALI, S. H., HAMAD, D. M., ALBUSAIRI, B. H., FAHIM, M. A., Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy-desulfurization, *Energy Fuels*, v. 23, p. 5986–5994, 2009.
- [57] YAZU, K., FURUYA, T., MIKI, K., UKEGAWA, K., Tungstophosphoric acid catalyzed oxidative desulfurization of light oil with hydrogen peroxide in a light oil/acetic acid biphasic system, *Chem Lett*, v. 32, p. 920–921, 2003.
- [58] DEHKORDI, A. M., SOBATI, M. A., NAZEM, M., A., Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid, *Chin J Chem Eng*, v. 17, p.869–874, 2009.
- [59] YU, G., LU, S., CHEN, H, ZHU, Z., Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid, *Energy & Fuels*, v. 19, p. 447-452, 2005.
- [60] HULEA, V., AJULA, F., BOUSQUET, J., *J. Catal.* 2001, 198,179.
- [61] CHICA, A., GATTI, G., MODEN, B., MARCHESE, L., IGLESIA, E., Selective Catalytic Oxidation of Organosulfur Compounds with tert-Butyl Hydroperoxide, *Chem. Eur. J.*, v. 12, p. 1960 – 1967, 2006.

- [62] DRUSHEL, H. V.; MILLER, J. F., *Anal. Chem.* 1958, 30, 1271.
- [63] BARKER, J. E., REN, T., Sulfide oxygenation by tert-butyl hydroperoxide with mononuclear (Me₃TACN)Mn catalysts, *Tetrahedron Letters*, v. 46, p. 6805–6808, 2005.
- [64] PRASAD, V. V. D. N., JEONG, K.-E., CHAE, H.-J., KIM, C.-U., JEONG, S.-Y., Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts, *Catalysis Communications*, v. 9, p. 1966–1969, 2008.
- [65] BAKAR, W. A. W. A., ALI, R., KADIR, A. A. A., MOKHTAR, W. N. A. W., Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel, *Fuel Processing Technology*, v. 101, p. 78–84, 2012.
- [66] ISHIHARA, A., WANG, D., DUMEIGNIL, F., AMANO, H., QIAN, E. W., KABE, T., Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Applied Catalysis A: General*, v. 279, p. 279–287, 2005.
- [67] BERNAL, H. G., CAERO, L. C., FINOCCHIO, E., BUSCA, G., Oxidation of benzothiophene by tert-butyl hydroperoxide over vanadia–alumina catalyst: An FT-IR study at the vapour–solid interface, *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1629–1632, 2009.
- [68] WANG, D., QIAN, E. W., AMANO, H., OKATA, K., ISHIHARA, A., KABE, T., Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide, *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 91–99, 2003.
- [69] F. Shibahara, A. Suenami, A. Yoshida and T. Murai, *Chem. Commun.*, 2007, 2354.
- [70] JEYAGOWRY, T.S., HUANG, X., JIAN, D., TEO, Y. N., XU, R., WONG, P. K., *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 85–93.
- [71] LU, H. Y., GAO, J. B., JIANG, Z. X., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis, *Chemical Communications*, v. 2, p. 150–152, 2007.
- [72] ZHOU, X., LI, J., WANG, X., JIN, K., MA, W., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine, *Fuel processing technology*, v. 90, p. 317–323, 2009.
- [73] LU, H., ZHANG, Y., JIANG, Z., LI, C., Aerobic oxidative desulfurization of benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene using an

- Anderson-type catalyst [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₅[IMo₆O₂₄], *Green Chem.*, v. 12, p. 1954–1958, 2010.
- [74] JIANGA, C., WANGA, J., WANGA, S., YU, H., WANGA, X., HUO, M., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 343–349, 2011.
- [75] KITAMAKI, Y., SHIMIZU, Y., KATO, K., Sulfur standard solution for use in the determination of low sulfur concentration in liquid fuels, *Anal Bioanal Chem* (2008) 391:2089–2094.
- [76] MISKOLCZI, N., BARTHA, L., ANTAL, F., DUDAS, C. S., (2005) *Talanta* 66:1264–1271.
- [77] ATIKIN, B. P., SOMERFIELD, C., (1994) *Chem Geol* 111:131–134.
- [78] ANDREW, M., BURHOLD, I. M. V., KERNOGHAN, N. J., LYNCH, T. P., MACKISON, R., MEALOR, D., PRICE, J. A., SCHOFIELD, P., (1993) *J Chromatogr* 640:111–125.
- [79] HUA, R., LI, Y., LIU, W., ZHENG, J., WEI, H., WANG, J., LU, X., KONG, H., XU, G., Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector, *Journal of Chromatography A*, 1019 (2003) 101–109.
- [80] RIBANIL, M., BOTTOLI, C. B., COLLINS, C. H., JARDIN, I. C. S. F. MELO, L. F. C., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, *Quím. Nova* vol.27 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2004.
- [81] BOLM, C., BECKMANN, O., DABARD, O. A. G., The Search for New Environmentally Friendly Chemical Processes, *Angew. Chem.* 1999, 111, 957 ± 959.
- [82] LAZLO, P., *La Chimie Nouvelle*, Flammarion; Paris, 1995.
- [83] SHELDON, R. A., *J. Mol. Catal.* 1996, 107, 75.
- [84] DUPONT, J., Economia de átomos, engenharia molecular e catalise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas, *Química nova*, v. 23, N. 6, p. 825-831, 2000.
- [85] Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 101.
- [86] MACQUIRRIE, D. J.; *Phil. Trans. R., Soc. Lond. A* 2000, 358, 419.
- [87] MACQUIRRIE, D. J.; *Green Chem.* 1999, 1, 195.

- [88] TROST, B. M., *Chem., Int. Ed.* 1995, 34, 259. Macquarrie, D. J.; *Phil. Trans. R., Soc. Lond. A* 2000, 358, 419.
- [89] ANH, R. C. N. T., *Molecular Chemistry of Sol Gel Derived Nanomaterials*, , 2009.
- [90] HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., o processo sol-gel: uma visão físico-química, *Química nova*, v. 18, N. 2, p. 171-180, 1995.
- [91] ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., BRANDAO, B. B. N. S., DE SOUSA, L. F., GUSEVSKAYA, E. V., Solvent-free chromium catalyzed aerobic oxidation of biomass-based alkenes as a route to valuable fragrance compounds, *Applied Catalysis A: General*, v. 399, N. 1–2, p. 172–178, 2011.
- [92] EBELMANN, M., *Acad. C. R. Sci. Paris*, v.25, p. 854, 1847.
- [93] HENCH, L.L., WEST, J.K., The sol-gel process, *Chem. Rev.*, v. 90, p. 33, 1990.
- [94] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMINIEWSKA, T., *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [95] KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C., BECK, J. S., *Nature* 359 (1992) 710.
- [96] MONNIER, A., SCHUTH, F., HUO, Q., KUMAR, D., MARGOLEX, D., MAXWELL, R.S., STUCKY, G.D., KRISHNAMURTY, M., PETROFF, P., FIROUZI, A., JANICKE, M., CHMELKA, B.F., *Science*, v.261, 1993.
- [97] HUO, Q., MARGOLESE, D., CIESLA, U., FENG, P., GIER, T., SIEGER, LEON, P., PETROFF, P. M., CIESLA, U., SCHUTH, F., TUCKY, G., *Nature* 368 (1994) 317.
- [98] HUO, Q., MARGOLESE, D., CIESLA, U., FENG, P., GIER, T., SIEGER, LEON, P., PETROFF, P. M., CIESLA, U., SCHUTH, F., TUCKY, G., *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176.
- [99] BRINKER, C.J., LU, Y., SELLINGER, A., FAN, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater*, v. 11, n. 7, p. 579, 1999.
- [100] GIBAUD, A., BARDEAU, J.F., DUTREILH-COLAS, M., BELLOUR, M., BALASUBRAMANIAN, V. V., ROBERT, A., MEHDI, A., REYE, C., CORRIU, R.J. Influence of functional organic groups on the structure of CTAB templated organosilica thin films. *J. Mater. Chem.*, v. 14, p. 1854, 2004.
- [101] DOURDAIN, S., BARDEAU, J.-F., COLAS, M., SMARSLY, B., MEHDI, A., OCKO, B. M., GIBAUD, A. Determination by x-ray reflectivity and small angle x-ray

scattering of the porous properties of mesoporous silica thin films. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 113-108, 2005.

- [102] ZHAO, D., HUO, Q., FENA, J., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D., AMER, J., Non ionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *Chem. Soc.*, v. 120, p. 6024, 1998.
- [103] DAVIS, M. E., SALDARRIAGA, C., MONTES, C., GARCES, J., CROWDER, C., *Nature* 331 (1988) 698.
- [104] SCHOEMAN, B. J., STERTE, J., OTTERSTED, J.-E., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 994.
- [105] JANSSEN, A. H., KOSTER, A. J., DE JONG, K. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1102.
- [106] SCHIMIDT, I., BOISEN, A., GUSTAVSSON, E., STAHL, K., PEHRSON, S., DAHK, S., CARLSSON, A., JACOBSEN, C. J. H., *Chem. Mater.* 13 (2001) 4416.
- [107] HU, H., WACHS, I. E., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10911.
- [108] HU, H. C., WACHS, I. E., Catalytic properties of supported molybdenum oxide catalysts—in situ Raman and methanol oxidation studies. *J Phys Chem.* v. 99, p. 10911–10922, 1999.
- [109] WANG, S., LIU, Y., SHI, Y., MA, X., Dispersion and atalytic Activity of MoO₃ on TiO₂-SiO₂ Binary Oxide Support, *Reactors, kinetics and catalysis*, v. 54, N. 3, p. 741-749, 2008.
- [110] MA, X. B., GONG, J. L., WANG, S. P., GAO, N., WANG, D. L., YANG, X., HE, F., Reactivity and surface properties of silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol. *Catal Commun.* v. 31, N. 5, p. 101–106, 2004.
- [111] XIE, Y. C., TANG, Y. Q., Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surface of supports: applications to heterogeneous catalysis, *Adv Catal.*, v. 37, p. 1–24, 1990.
- [112] XIE, Y. C., YANG, N. F., LIU, Y. J., TANG, Y. Q., Spontaneous dispersion of some active components onto the surfaces of carriers, *Scientia Sinica Ser B.*, v. 26, p. 337–350, 1983.
- [113] DENG, C., DUAN, L. Y., XU, X.P., XIE, Y. C., Preparation of TiO₂/SiO₂ complex support by gas phase adsorption and dispersion state of MoO₃ on surface of complex support, *Chinese J Catal.*,v. 14, p. 281– 286, 1983.

- [114] LARSEN, G. K., FITZMORRIS, R., ZHANG, J. Z., ZHAO, Y., Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of Cr:TiO₂ Nanorod Array Fabricated by Oblique Angle Codeposition, *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 16892–16903, 2011.
- [115] SIGMA- ALDRICH: ANALYTICAL, BIOLOGY, CHEMISTRY & MATERIALS SCIENCE, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/riedel/18640?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 12/12/2012.
- [116] SIGMA- ALDRICH: ANALYTICAL, BIOLOGY, CHEMISTRY & MATERIALS SCIENCE, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/641731?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 12/12/2012.
- [117] SIGMA- ALDRICH: ANALYTICAL, BIOLOGY, CHEMISTRY & MATERIALS SCIENCE, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/203068?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 12/12/2012.
- [118] SIGMA- ALDRICH: ANALYTICAL, BIOLOGY, CHEMISTRY & MATERIALS SCIENCE, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/637254?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 12/12/2012.
- [119] SIGMA- ALDRICH: ANALYTICAL, BIOLOGY, CHEMISTRY & MATERIALS SCIENCE, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/700290?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 12/12/2012.
- [120] SIGMA- ALDRICH: ANALYTICAL, BIOLOGY, CHEMISTRY & MATERIALS SCIENCE, Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/203815?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 12/12/2012.
- [121] WANG, Y., OHISHI, Y., SHISHIDO, T., ZHANG, Q., YANG, W., GUO, Q., WAN, H., TAKEHIRA, K. Characterizations and catalytic properties of Cr-MCM-41 prepared by direct hydrothermal synthesis and template-ion exchange. *Journal of Catalysis*, v. 220, p. 347–357, 2003.
- [122] ADAM, F., IQBAL, A. The oxidation of styrene by chromium–silica heterogeneous catalyst prepared from rice husk. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 742–750, 2010.

- [123] MIHAYLOV, M., PENKOVA, A., HADJIIVANOV, K., Knozinger, H. Formation of Surface Carbonyl and Nitrosyl Complexes on Titania- and Zirconia-Supported Chromia. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 679-688, 2004.
- [124] GONZALEZ, I. D., NAVARRO, R. M., WEN, W., MARINKOVIC, N., RODRIGUEZ, J. A., ROSA, F., FIERRO, J. L. G., A comparative study of the water gas shift reaction over platinum catalysts supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-modified TiO₂, *Catalysis Today*, v. 149, N. 3–4, p. 372–379, 2010.
- [125] GASPAR, A. B., MARTINS, R. L., SCHMAL, M., DIEGUEZ, L. C., Characterization of Cr²⁺ and ethylenepolymerization on Cr/SiO₂ catalysts. *J. Mol. Catal. A*, v. 169, p. 105–112, 2001.
- [126] FIRSOVA, A. A., KHOMENKO, T. I., IL'ICHEV, A. N., KORCHAK, V. N., *Kinet. Catal.* 49 (2008) 682e691.
- [127] DE LIMA, S. M., DA SILVA, A. M., DA COSTA, L. O. O., GRAHAM, U. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., *J. Catal.* 268 (2009) 268e281.
- [128] KANG, M., SONG, M. W., LEE, C. H., *Appl. Catal. A* 251 (2003) 143e156.
- [129] HOLGADO, J. P., ALVAREZ, R., MUNERA, G., *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 301-315.
- [130] MOLINA, R., PONCELET, G., *J. Catal.* 1998, 173, 257.
- [131] RAJAGOPAL, S., MARINI, H. J., MARZARI, J. A., MIRANDA, R., Silica-alumina-supported acidic molybdenum catalysts – TPR and XDR characterization, *Journal of Catalysis*, v. 147, p. 417-428, 1994.
- [132] FENG, L., LI, X., DADYBURJOUR, D. B., KUGLER, E., A Temperature-Programmed-Reduction Study on Alkali-Promoted, Carbon-Supported Molybdenum Catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 190, p. 1–13, 2000.
- [133] LOU, Y., WANG, H., ZHANG, Q., WANG, Y., SBA-15-supported molybdenum oxides as efficient catalysts for selective oxidation of ethane to formaldehyde and acetaldehyde by oxygen, *Journal of Catalysis*, v. 247, p. 245–255, 2007.
- [134] KRUK, M., JARONIEC, M., *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169–3183.
- [135] CORMA, A., *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373–2419.
- [136] KRAGTEN, D. D., FEDEYKO, J. M., SAWANT, K. R., RIMER, J. D., VLACHOS, D. G., LOBO, R. F., Structure of the silica phase extracted from silica/(TPA)OH solutions containing nanoparticles., *J Phys Chem-B*, v. 107, p. 10006-10016, 2003.

- [137] SMITH, J., SESHADRI, K. S, WHITE, D., Infrared spectra of matrix isolated BH₃NH₃, BD₃ND₃, and BH₃ND₃. *J Mol Spectrosc*, v. 45, p. 327-337, 1973.
- [138] KOMM, R., GEANANGEL, R. A., LIEPINS, R., Synthesis and studies of poly(aminoborane), (H₂NBH₂)_x., *Inorg Chem*, v. 22, p. 1684-1686, 1983.
- [139] LAI, S. W., LIN, H. L., LEON, T., LEE, L. P., WENG, B. J., Hydrogen release from ammonia borane embedded in mesoporous silica scaffolds: SBA-15 and MCM-41, *international journal of hydrogen energy*, v. 37, p. 14393-14404, 2012.
- [140] ALI, M. F., AL-MAKLEKI, A., EL-ALI, B., MARTTINIE, G., SIDDIQUI, M. N. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel* v. 85, p.1354–1363, 2006.
- [141] ZONGXUAN, J., HONGYING, L., YONGNA, Z., CAN, L. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. *Chin. J. Catal.*, v. 32, p. 707–715, 2011.
- [142] WANG J., ZHAO H., ZHANG X., LIU R., HU Y. Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by TS-1 in Ionic Liquid with Tert-butyl-hydroperoxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 16, N. 3, p. 373-375, 2008.
- [143] RIAHI, A., HONIN, F., MUZART, J., Homogeneous Chromium(VI)-Catalyzed Oxidations of Allylic Alcohols by Alkyl Hydroperoxides: Influence of the Nature of the Alkyl Group on the Product Distribution, *Tetrahedron Letters*, v. 40, p. 2303-2306, 1999.
- [144] LEMPERS, E. B., SHELDON, R. A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 1061.
- [145] LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U., Modificação de zeólitas para uso em catalise, *Quim. Nova*, v. 24, N. 6, p. 885-892, 2001.

Anexo I

Ensaio analítico: Validação das análises quantitativas

Nas indústrias petroquímicas e nas pesquisas acadêmicas voltadas para o estudo e desenvolvimento de tecnologias de dessulfurização, a determinação precisa do teor de enxofre nos combustíveis é uma questão de extrema importância para o controle de qualidade do combustível e avaliação da eficiência dos processos de remoção de enxofre. Desta forma, validação do método analítico é indispensável para garantir que tal método forneça informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, evitando decisões errôneas e prejuízos financeiros ^[75].

A determinação de compostos sulfurados em combustíveis é realizada por diversas técnicas como a fluorescência de raios X ^[76], microcoulombometria ^[77], e cromatografia de troca iônica ^[78] e cromatografia gasosa ^[79]. As técnicas de cromatografia gasosa (GC), por sua vez vêm se ganhando grande espaço na determinação de compostos sulfurados, pois é uma técnica relativamente simples e com grande capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas, dentre outras, fornecendo resultados precisos em nível de até partes por trilhão (ppt). Nesta técnica há geralmente a utilização de um padrão interno (composto conhecido adicionado na mesma concentração em todos os padrões da curva de calibração), o qual é responsável pela correção de efeitos como a baixa reprodutibilidade na injeção das amostras e a diferença entre os fatores de resposta dos componentes da amostra ^[80].

Ensaio analítico: Validação das análises quantitativas

Para maior confiabilidade dos resultados dos ensaios de ODS, foram executados testes de quantificação dos componentes envolvidos no processo sob as mesmas condições de operação:

1. Quantificação do DBT no combustível via curva de calibração
2. Quantificação de DBTO₂ na fase de acetonitrila antes e depois de uma simulação de processo do ODS
3. Avaliação da eficiência de extração de DBTO₂
4. Avaliação da migração do DBT e do padrão interno para a fase de acetonitrila

Quantificação do DBT no combustível via curva de calibração

Para a construção da curva de calibração do DBT foram preparados padrões de diferentes concentrações de DBT (10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000ppm de S) a partir da pesagem direta do DBT e diluição em iso-octano. Todos os padrões foram dopados com dodecano na concentração de 44mmol/L e injetados no GC-FID.

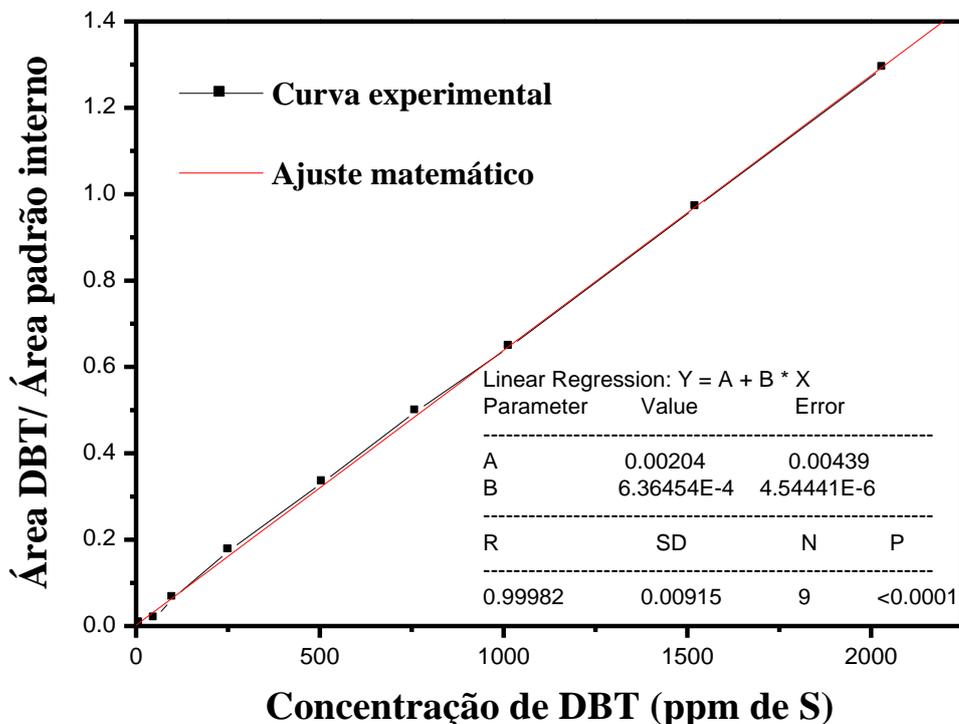


Figura 5.1. Curva analítica de calibração para o DBT

Para avaliação da precisão e exatidão dos resultados obtidos através da curva de calibração, foram preparados padrões de DBT em diferentes concentrações através da pesagem direta do DBT. Tais padrões, por sua vez foram analisados em GC-FID e os valores obtidos nas análises estão dispostos na Tabela V.9.

Observa-se que os resultados obtidos através da curva de calibração para o DBT apresentaram uma boa exatidão, pois os valores de concentração de DBT obtidos em todas as análises cromatográficas não diferiram do valor calculado em níveis significativos (acima de 5%). Além disso, observa-se que o método também apresentou uma boa precisão, pois nas análises do padrão de DBT a 1061ppm (Experimentos de 1 a 5) os valores obtidos nas análises não diferiram do valor calculado em nível acima de 5%. Tais análises comprovam a robustez da curva de calibração preparada em toda faixa de concentração na qual a curva será empregada (~0 a ~1000 ppm).

Tabela V.1. Concentrações de DBT obtidas via pesagem direta e curva de calibração

Experimento	Concentração de DBT		Desvio (%)
	pesagem (ppm de S)	curva de calibração (ppm de S)	
1	1061	1029	3
2	1061	1061	0
3	1061	1103	4
4	1061	1040	2
5	1061	1082	2
6	510	505	1
7	248	246	1
8	104	108	4
9	16	16	0

Quantificação de DBTO₂ na fase de acetonitrila antes e depois de uma simulação de processo do ODS

A curva de calibração da difenilsulfona (Figura 5.28) foi construída através da análise de padrões da difenilsulfona em diferentes concentrações (10, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000ppm de S) preparados através da pesagem direta da difenilsulfona e dissolução em acetonitrila. Tais padrões, por sua vez foram dopados com carvona como padrão interno a 44mmol/L e analisados em GC-FID.

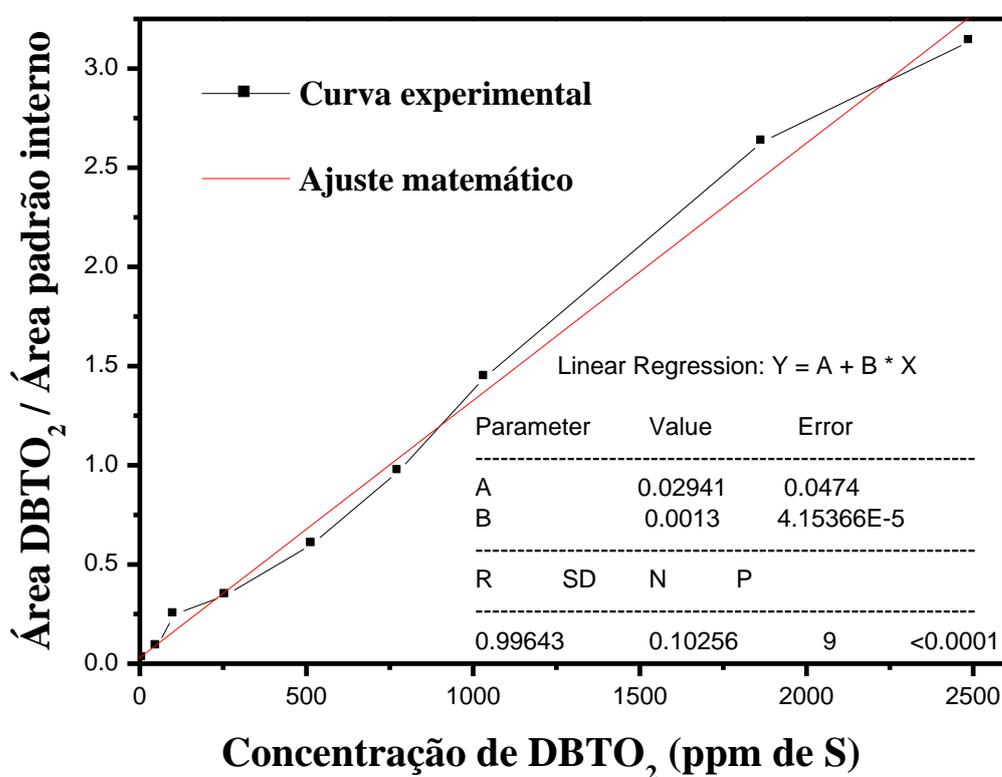


Figura 5.2. Curva analítica de calibração para a difenilsulfona

Observa-se que a curva de calibração para o DBTO₂ também apresentou boa exatidão e precisão, pois os valores de concentração de DBTO₂ obtidos em todas as análises cromatográficas não diferiram do valor calculado em níveis significativos (acima de 5%) e nas análises do padrão de DBTO₂ a 1048ppm (Experimentos de 1 a 5) os valores obtidos nas não diferiram do valor calculado em nível acima de 5%. Tais análises comprovam a robustez da curva de calibração preparada em toda faixa de concentração na qual a curva será empregada (0 a ~1000ppm).

Além disso, observou-se que as concentrações de DBTO₂ antes e depois dos ensaios simulados de ODS mantiveram-se próximas aos valores determinados via GC-FID não diferindo a níveis superiores a 5%. Tal fato pode ser atribuído à baixíssima solubilidade do DBTO₂ e da carvona (padrão interno) no iso-octano.

Tabela V.2. Concentrações de DBTO₂ obtidas via pesagem direta e curva de calibração antes e depois de uma simulação de um ensaio de ODS

Experimento	DBTO ₂ pesagem (ppm de S)	DBTO ₂ curva de		Desvio (%)	DBTO ₂ curva		Desvio (%)
		calibração (ppm de S)	Desvio (%)		de calibração		
					(ppm de S)		
		Pré-teste		Pós-teste ^a			
1	1048	1058	1	1079	2		
2	1048	1038	1	1048	1		
3	1048	1027	2	1037	1		
4	1048	1017	3	1017	0		
5	1048	1069	2	1048	2		
6	524	529	1	-	-		
7	262	254	3	-	-		
8	131	131	0	-	-		
9	66	67	1	-	-		

^a Calculado tomando por base as concentrações obtidas nas análises cromatográficas

Avaliação da eficiência de extração da difenilsulfona

Para avaliação da eficiência de extração da difenilsulfona diferentes massas de DBTO₂ foram adicionadas a uma solução de DBT em iso-octano a ~1000ppm de S e acetonitrila (razão volumétrica iso-octano/acetonitrila = 1/1). Esta mistura foi aquecida a 80°C por 5 horas e após este período uma alíquota da fase de acetonitrila foi analisada via GC-FID. Os resultados obtidos (Tabela V.11) indicaram a grande eficiência do processo de extração do DBTO₂ com acetonitrila, uma vez que todo o DBTO₂ presente na mistura foi extraído na maioria dos testes. Tal fato pode ser atribuído a grande solubilidade do DBTO₂ em acetonitrila em detrimento ao iso-octano.

Tabela V.3. Concentrações de DBTO₂ obtidas via pesagem direta e curva de calibração antes e depois de uma simulação de um ensaio de ODS

Experimento	DBTO₂ pesagem (ppm de S)	DBTO₂ curva de calibração (ppm de S)	Eficiência de extração (%)
1	1018	1028	100
2	1040	1030	99
3	1010	1015	100
4	1035	1030	99
5	1025	1030	100

Avaliação da migração do DBT e do padrão interno para a fase de acetonitrila

Para avaliação da migração do DBT presente em iso-octano para a fase de acetonitrila soluções de DBT em iso-octano a ~1000ppm de S e acetonitrila (razão volumétrica iso-octano/acetonitrila = 1/1) foram deixadas em contato sob agitação magnética a 80°C por 5 horas e após este período uma alíquota da fase de iso-octano foi analisada via GC-FID. Os resultados obtidos nestes ensaios (Tabela 5.6) mostraram que o DBT em sua totalidade permanece na fase de iso-octano, não havendo migração de tal componente. Tal fato pode ser atribuído à baixíssima solubilidade do DBT em acetonitrila, bem como o dodecano (padrão interno).

Tabela V.4. Concentrações de DBT em iso-octano antes e depois da extração com acetonitrila

Experimento	DBT pré-teste (ppm de S)	DBT pós-teste (ppm de S)	Extração^a (%)
1	1025	1018	<1
2	1025	1020	<1
3	1025	1015	1
4	1025	1030	0
5	1025	1028	0

^a Calculado tomando por base as concentrações obtidas nas análises cromatográficas

Produção científica

Artigo em periódico internacional

Aerobic desulfurization of liquid fuels: a novel route using a heterogeneous chromium containing catalyst. Fuel Processing Technology (SUBMETIDO)

Patentes

PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS CATALISADA POR ÓXIDOS METÁLICOS SUPTADOS EM MATRIZES DE SÍLICA-TITÂNIA, Patricia Alejandra Robles-Dutenhefner, Thenner Silva Rodrigues., INPI 221105495250. 2011.

Obtenção dos óxidos de bisabolol pela oxidação catalítica do alfa-bisabolol utilizando óxidos metálicos sólidos, Patricia Alejandra Robles-Dutenhefner, Anderson Gabriel Marques da Silva, Thenner Silva Rodrigues., INPI 221105495250. 2011. 2011.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

RODRIGUES, THENNER S., Isabela Barreto da Costa Januário, ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Obtenção de matrizes de SiO₂ e SiO₂-TiO₂ dopadas com cério: oxidação seletiva do α -bisabolol In: Encontro norte, nordeste e centro-oeste de catálise, 2012, Maceió.

RODRIGUES, THENNER S., Isabela Barreto da Costa Januário, ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Preparo, caracterização e estudo da atividade catalítica do composto Cr/SiO₂-TiO₂: dessulfurização oxidativa de combustíveis líquidos In: Encontro norte, nordeste e centro-oeste de catálise, 2012, Maceió.

Resumos publicados em anais de congressos

1. RODRIGUES, THENNER S., Isabela Barreto da Costa Januário, ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Obtenção de uma matriz de SiO₂-TiO₂ via processo sol-gel dopada com cério: estudo da atividade catalítica In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto.
2. RODRIGUES, THENNER S., Isabela Barreto da Costa Januário, ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Preparo de matrizes inorgânicas dopadas com cromo: remoção de enxofre de combustíveis líquidos In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto.
3. Isabela Barreto da Costa Januário, RODRIGUES, THENNER S., ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Preparo de matrizes inorgânicas dopadas com cromo: remoção de enxofre de combustíveis líquidos In: XX Seminário de Iniciação Científica da UFOP, 2012, Ouro Preto.
4. RODRIGUES, T. S., Isabela Barreto da Costa Januário, ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Dessulfurização oxidativa de uma mistura de isoctano e benzotiofeno (BT) utilizando Cr/SiO₂ e tercbutilhidroperóxido (tBOOH) In: XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Lavras.
5. Isabela Barreto da Costa Januário, RODRIGUES, T. S., ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Remoção de compostos de enxofre em combustíveis líquidos: dessulfurização oxidativa catalisada por Cr/SiO₂ In: XIX Seminário de Iniciação Científica da UFOP, 2011, Ouro Preto.

Demais publicações não referentes ao tema da dissertação

Prêmios

1. Prêmio Santander de Empreendedorismo - categoria Biotecnologia e Saúde, Banco Santander.
2. Idea to Product Latin America, Centro de Empreendedorismo e Novos Negócios da Fundação Getulio Vargas FGVcenn.
3. Grupo Boticário Challenge Winner - Idea to Product Latin America, Centro de Empreendedorismo e Novos Negócios da Fundação Getulio Vargas FGVcenn.
4. Best Outstanding Presentation - Idea to Product Latin America, Centro de Empreendedorismo e Novos Negócios da Fundação Getulio Vargas FGVcenn.

Artigo em periódico internacional

1. LOVÓN, ADRIANA S.P.; LOVÓN-QUINTANA, JUAN J.; ALMERINDO, GIZELLE I. ; VALENÇA, GUSTAVO P.; BERNARDI, MARIA I.B.; ARAÚJO, VINÍCIUS D.; RODRIGUES, THENNER S.; ROBLES-DUTENHEFNER, PATRÍCIA A. ; FAJARDO, HUMBERTO V. . Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production. Journal of Power Sources (Print), v. 216, p. 281-289, 2012.
2. Anderson Gabriel Marques da Silva, Thenner Silva Rodrigues, Leandro Vinícius Alves Gurgel, Patrícia Aparecida de Assis, Laurent Frédéric Gil*, Patricia Alejandra Robles-Dutenhefner* A new use for modified sugarcane bagasse containing adsorbed Co²⁺ and Cr³⁺: catalytic oxidation of terpenes, Green Chemistry (SUBMETIDO)

Trabalho completo publicado em anais de congresso

SILVA, A. G. M., RODRIGUES, T. S., Gustavo Mapa de Souza, Karla Aparecida Guimarães Gusmão, GIL, L. F., ROBLES-DUTENHEFNER, P. A.

Estudo da atividade catalítica de cobalto adsorvido em bagaço de cana succínilado na autoxidação do citronelol: uma aplicação para adsorventes In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

Resumo expandido publicado em anais de congresso

SILVA, A. G. M., RODRIGUES, THENNER S., GIL, L. F., ROBLES-DUTENHEFNER, P. A., Catalytic activity of Co and Cr adsorbed on succinylated sugarcane bagasse in the autoxidation of citronellol: an application of used adsorbents In: 15th International Congress on Catalysis, 2012, Munique.

Resumo publicado em anais de congresso

Juliana Myslinsky Teixeira; SILVA, A. G. M.; RODRIGUES, T. S.; ROBLES-DUTENHEFNER, P. A.. Preparo e caracterização de Cr/SiO₂ via processo sol-gel para aplicação em química fina: Oxidação catalítica do α -bisabolol. 2011. XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Lavras.