

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**DESSULFURIZAÇÃO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO POR
COMPLEXOS METÁLICOS COM LIGANTE IONOFÍLICO**

Janice Adamski

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, outubro de 2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DESSULFURIZAÇÃO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO POR COMPLEXOS
METÁLICOS COM LIGANTE IONOFÍLOCO

Janice Adamski

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2012.

AGRADECIMENTOS

O meu agradecimento especial a meus pais, João e Lourdes Adamski pelo apoio, incentivo e amor incondicional. E a meus Irmãos Joice e João Leandro pelo carinho e paciência.

Ao Professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade concedida para trabalhar em seu grupo de pesquisa, pelo aprendizado e crescimento proporcionado através de sua orientação e amizade.

Aos colegas e amigos Pedro Migowski e Elízeo Lissner por todo apoio durante a realização deste trabalho, às discussões e sugestões e todo aprendizado que isso me trouxe.

Aos demais colegas do K102, pela convivência, amizade e tolerância na vida comum do laboratório, e colaboração direta ou indireta neste trabalho, em especial ao Professor Dr. Gunter Ebeling, Crestina Consorti e Jackson Damian.

Aos amigos que conheci no decorrer do mestrado, em especial a Melissa, João Márcio, Cíntia, Sandro, Virgínia, Micheli e Fernanda que muito contribuíram no lado emotivo, pela saudade da família.

A Cíntia e Rodrigo pela amizade, por terem me acolhido como membro da família e pela paciência especialmente nos últimos dias.

Aos ex-colegas Felipe Kessler e Júnior Matheus Marczewski e aos ex-professores Patrícia Martins, Emerson Guarda e Simone Schneider pelo incentivo à carreira acadêmica.

Ao curso de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, pela oportunidade.

À Petrobrás e ao Cnpq pelo incentivo financeiro.

Muito Obrigada a todos.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	iii
ÍNDICE GERAL.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
1.1.1. Objetivo Geral.....	3
1.1.2. Objetivos Específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Líquidos Iônicos.....	5
2.2. Dessulfurização.....	7
2.2.1. Hidrodessulfurização.....	7
2.2.2. Adsorção.....	9
2.2.3. Biodessulfurização.....	10
2.2.4. Pervaporação.....	10
2.2.5. Compostos Híbridos.....	11
2.2.6. Dessulfurização Oxidativa.....	11
2.2.7. Catalisadores de Ferro para Reações de Dessulfurização Oxidativa em Líquidos Iônicos.....	16
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Parte Experimental.....	21
3.2. Síntese dos Líquidos Iônicos.....	22
3.3. Síntese dos Catalisadores.....	24
3.4. Sistema Modelo.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores.....	28
4.1.1. Hexafluorofosfato de [tris-(2,2'-bipiridina)]Fe(II).....	28
4.1.2. Síntese do Catalisador: Hexafluorofosfato de [tris-(4-((2,3-dimetilimidazol-1il)metil-4'-metil-2,2'-bipiridina)]Fe(II).....	30

4.2. Remoção dos Compostos Sulfurados.....	39
4.2.1. Testes preliminares de reações de oxitamento com <i>n</i> -octano.....	39
4.2.2. Estudo das Condições Reacionais.....	41
4.2.3. Reações de dessulfurização com $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	45
4.2.4. Reações de dessulfurização com $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	48
4.3. Sistema de Recargas.....	50
4.4. Amostras de Carga Real.....	52
5. CONCLUSÕES.....	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01: Principais cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos	6
Figura 02: Mecanismo reacional para o processo HDS.....	8
Figura 03: Esquema representativo da extração de sulfurados via processo oxidativo.....	12
Figura 04: Formação do radical hidroxila.....	15
Figura 05: Síntese de Fe-acetilacetona imobilizada em um composto iônico imidazólio.....	17
Figura 06: Estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	28
Figura 07: RMN ^{13}C do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	29
Figura 08: RMN ^{13}C do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	29
Figura 09: Espectro de Infravermelho para o complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$...	30
Figura 10: Complexo ionofílico $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	31
Figura 11: Ligante ionofílico $(\text{dmbpy}-\text{Im})_3^+\text{MeSO}_3^-$	31
Figura 12: Síntese do ligante 4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil)-4'-metil-2,2'-bipiridina.....	31
Figura 13: RMN ^1H do ligante ionofílico $(\text{dmbpy}-\text{Im})_3^+\text{MeSO}_3^-$	33
Figura 14: RMN ^{13}C do ligante ionofílico $(\text{dmbpy}-\text{Im})_3^+\text{MeSO}_3^-$	33
Figura 15: Espectro de Infravermelho para o ligante ionofílico $(\text{dmbpy}-\text{Im})^+\text{MeSO}_3^-$	34
Figura 16: Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	35
Figura 17: RMN ^1H do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	36
Figura 18: RMN ^{13}C do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	36
Figura 19: Espectro de ESI-MS(+) do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	37
Figura 20: Estrutura sugerida para o complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	37
Figura 21: Espectro de Infravermelho para o complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	38
Figura 22: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	39
Figura 23: Formação do radical hidroxila.....	39
Figura 24: Percentagem de extração de sulfurado no Líquido Iônico BMI.BF ₄	40
Figura 25: Remoção de S com a variação do tempo.....	42
Figura 26: Percentagem de remoção de S com FeBr ₂	43
Figura 27: ODS com $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ em diferentes LIs.....	46
Figura 28: ODS sem catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ em diferente LIs.....	46

Figura 29: Aumento da concentração de N na fase do combustível.....	47
Figura 30: Cinética da reação ODS com o catalisador $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	48
Figura 31: Percentagem de remoção de S.....	50
Figura 32: Remoção de S em um sistema de recargas.....	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Reatividade de catalisadores de ferro comercializados.....	19
Tabela II: Concentração em mmol dos reagentes.....	40
Tabela III: Variação do tempo de reação.....	41
Tabela IV: Reações com variação de H ₂ O ₂	42
Tabela V: Variação de concentração de catalisador.....	43
Tabela VI: Reações com variação de temperatura.....	44
Tabela VII: ODS com o catalisador [Fe(bpy) ₃] ²⁺ 2PF ₆ ⁻ com diferentes Líquidos Iônicos.....	45
Tabela VIII: ODS com o catalisador [Fe(dmbpy-Im) ₃] ⁵⁺ 5PF ₆ ⁻ com diferentes Líquidos Iônicos.....	48
Tabela IX: Reações de ODS com diferentes Líquidos Iônicos.....	49
Tabela X: Sistema de Recargas.....	51
Tabela XI: Remoção de S em carga real de combustível.....	52
Tabela XII: Remoção de N em carga real de combustível.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS

ADS	Adsorção
BF ⁴⁻	Tetrafluorborato
BMI _m . ou BMI.	1-butil-3-metilimidazólio (cátion)
BT Benzotiofeno	Benzotiofeno
CG	Cromatografia Gasosa
MeSO ₃	Metanosulfonato
NTf ₂	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato
PF ₆	Hexafluorofosfato
Cat.	Catalisador
Conv (%)	Percentagem de Conversão
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO ₂	Dibenzotiofeno sulfona
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa por Ionização Eletrospray)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionização em Chama)
FT-IR	<i>Fourier-transform Infrared</i> (Infravermelho por Transformada de Fourier)
HDS	Hidrodessulfurização

LI	Líquido Iônico
MeCN	Acetonitrila
MeSO ₃ ⁻	Metanosulfonato
ODS	Oxidessulfurização
PA	Alto Grau de Pureza
PI	Padrão Interno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
t.a.	Temperatura Ambiente
TD	<i>n</i> -tetradecano
[Fe(bpy) ₃] ²⁺ 2PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato de [tris-(2,2'-bipiridina)] Fe(II)
[Fe(dmbpy-Im) ₃] ⁵⁺ 5PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato de [tris-(4-((2,3-dimetil- imidazol-1-il)metil-4'-metil-2,2'- bipiridina)]Fe(II)
(dmbpy-Im) ⁺ MeSO ₃ ⁻	4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil)-4'-metil- 2,2'-bipiridina
2,5-DMT	2,5-dimetiltiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno

RESUMO

A preocupação com as questões ambientais tem incentivado a busca de alternativas que atendam as normas legais. Entre estas se encontra a redução da emissão de enxofre pela queima de combustíveis fósseis. Esse trabalho apresenta uma metodologia alternativa para o processo de dessulfurização oxidativa (ODS), que utiliza *n*-octano contaminado com dibenzotiofeno (DBT) como combustível modelo, líquidos iônicos (LIs) como solventes extratores, catalisadores de ferro e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Para tanto foi preparado e caracterizado o complexo hexafluorofosfato de [tris-(4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil-4'-metil-2,2'-bipiridina)]Fe(II). A presença do ligante ionofílico é capaz de impedir a lixiviação do catalisador em líquidos iônicos derivados do cation 3-*n*-butil-1-metilimidazólio para a fase do combustível. Os LIs foram caracterizados por RMN ¹H, e os complexos de ferro(II) foram caracterizados por RMN ¹H e RMN ¹³C, Infravermelho, UV-Vis, ESI-MS e ponto de fusão. A eficiência das reações de dessulfurização foi quantificada por cromatografia gasosa e por análise de enxofre total. Os resultados foram considerados satisfatórios, uma vez que foi possível realizar a síntese e caracterização dos catalisadores e os resultados de extração dos sulfurados alcançaram 99% de remoção após estudo cinético e otimização das condições reacionais o que demonstra relevância para aplicação em carga real.

ABSTRACT

Concerns about environmental issues has encouraged searching for alternatives that fulfill legal regulation. Among these is the reduction of sulfur emissions from burning fossil fuels. This work presents an alternative methodology for the oxidative desulfurization process (ODS), which uses n-octane contaminated with dibenzothiophene (DBT) as fuel model, ionic liquids (ILs) as the extractor solvent, iron catalysts and hydrogen peroxide as the oxidizing agent. Therefore, was prepared and characterized the complex hexafluorophosphate [tris-(4-((2,3-dimethyl-imidazolium-1-yl) methyl-4'-methyl-2,2'-bipyridine] iron(II) as catalyst. The presence of the ionophilic ligand in this substance was capable to prevent leaching of the ionic liquid catalyst from cation 3-n-butyl-1-methylimidazolium through fuel phase. The ILs were characterized by RMN ^1H , and the iron (II) complexes were characterized by RMN ^1H and RMN ^{13}C , IR, UV-Vis, ESI-MS and melting point. Desulfurization reactions efficiencies were quantified by gas chromatography and analysis of total sulfur. The results were considered satisfactory, since it was possible to perform the synthesis and characterization of the catalysts and, moreover, the results showed a 99% of sulfured compounds extraction after kinetic study and optimization of reaction conditions which show relevance for application in actual load.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Os problemas climáticos que estamos enfrentando, vem se intensificando gravemente nos últimos anos, e isso esta causando uma intensa mobilização na população mundial, que busca meios de controlar as ações humanas que são nocivas ao meio ambiente. Um deles é criando leis mais severas em relação às indústrias, nas quais se encaixam as indústrias petroquímicas.

O petróleo é, atualmente, a principal fonte combustível para veículos automotivos, isso faz com que as indústrias petroquímicas entendam a necessidade de oferecerem combustíveis menos poluentes que se adaptem as atuais e futuras necessidades ambientais. Sabe-se que o petróleo em sua complexa composição apresenta agentes poluentes, e seus derivados, como é o caso da gasolina e o óleo diesel, contêm compostos de enxofre e nitrogênio, e a queima desses produz o SO_x e NO_x que são lançados na atmosfera.

Uma vez na atmosfera, esses gases, têm o poder de causar grandes estragos. O SO_2 causa diretamente, distúrbios respiratórios e indiretamente, através de reações fotoquímicas, a formação de ácido sulfúrico, responsável pela corrosão de metais e concreto. O dióxido de nitrogênio, por sua vez, é o grande causador da névoa que se forma sobre as grandes cidades, provocando enfisema pulmonar e reduzindo a fotossíntese nas plantas.

Outra consequência da presença de gases nitrogenados, emitidos pela queima de combustíveis, é a destruição da camada de ozônio, responsável por filtrar a radiação solar, que por sua vez intensifica o efeito estufa, prejudicando todo o ecossistema.

Preocupados com estas questões, de relevância mundial, petroquímicas e cientistas investigam tecnologias de purificação. O hidrorefino, é o processo convencional e necessita de altas temperaturas e pressão, tornando o processo dispendioso ao produto final, além de não apresentar bom rendimento na remoção do dibenzotiofeno (DBT) e derivados.^[1]

Outra desvantagem da hidrodessulfurização é que o processo promove a hidrogenação de outros compostos insaturados, podendo diminuir a octanagem.^[2] Como alternativas mais viáveis, vem se destacando a dessulfurização oxidativa (ODS), a adsorção e a biodessulfurização.^[3] O processo ODS utiliza condições

mais amenas, quando comparado a hidrodessulfurização, como temperatura ambiente e pressão atmosférica. Baseia-se na reação de oxidação de compostos orgânicos sulfurados, seguida pela extração dos produtos oxidados. ^[4]

A extração dos sulfurados é facilitada nesse processo, porque a formação da sulfona promove a mudança de polaridade dos poluentes. ^[5] O agente oxidante mais utilizado, por apresentar baixo custo e bons rendimentos, é o peróxido de hidrogênio. No entanto, poucos catalisadores têm apresentado bons resultados na obtenção do radical livre responsável pela oxidação. ^[6]

Outro quesito de grande relevância, para o processo de ODS, é a escolha do solvente extrator. A seletividade na remoção dos compostos oxidados pode ser dificultada em solventes comuns, já que, aromáticos e olefinas também podem ser extraídas por alguns solventes polares, como a acetonitrila. ^[7] Os líquidos iônicos, ou sais fundidos, surgem neste contexto como alternativa. Já vêm sendo usados em reações orgânicas e processos catalíticos, e têm se destacado devido às propriedades físico-químicas. No processo de ODS, os líquidos iônicos são usados como solventes facilmente recuperáveis, além de apresentarem a vantagem de serem mais seletivos para os compostos mais difíceis de serem removidos (dibenzotiofeno e derivados), e mais eficientes na remoção de nitrogenados. ^[8, 9]

Este trabalho propõe estudar o processo de dessulfurização oxidativa em um combustível modelo (dibenzotiofeno em n-octano), utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio, empregando um catalisador a base de ferro, e o uso de líquido iônico na extração dos sulfurados, visando à aplicabilidade do processo na purificação dos combustíveis.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolver um sistema catalítico em líquidos iônicos composto de catalisadores de Ferro (II) com ligante ionofílico para a oxidação de compostos organossulfurados em cargas reais de combustíveis.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar complexos de ferro contendo ligantes ionofílicos e que sejam capazes de promover a dessulfurização de derivados do petróleo (dessulfurização oxidativa (ODS)) sem que haja a lixiviação do catalisador para a fase do combustível;
- Utilizar líquidos iônicos como solventes extratores de organossulfurados em reações de dessulfurização oxidativa (ODS);
- Realizar estudo cinético para determinar as melhores condições reacionais com os catalisadores propostos em um combustível modelo e em amostras reais;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Líquidos Iônicos

Líquidos Iônicos (LIs) são definidos como sais fundidos ou misturas eutéicas de sais orgânicos e inorgânicos que possuem pontos de fusão abaixo de 100 °C. [10] Apresentam estrutura cristalina iônico-covalente. [11] São conhecidos desde o início do século XX, porém somente no começo dos anos 90 essa classe ganhou espaço na área da química, com o advento da síntese de novos LIs estáveis ao ar e à água. Esses compostos apresentam propriedades desejáveis como largas janelas eletroquímicas, boas condutividades e mobilidade iônicas, pressão de vapor negligenciável e excelentes estabilidades térmica e química. [10, 12]

Essas propriedades foram inicialmente exploradas na área eletroquímica, porém logo foram aplicados nas mais diversas áreas como solventes em síntese orgânica e catálise, [13] lubrificantes, [14] eletrólitos para células combustíveis [15] e células solares, [16] fase estacionária para cromatografia, [17] suportes para imobilização de enzimas, [18] entre outras.

A vasta aplicação de LIs descrita hoje na literatura, deve-se a sua grande variedade de cátions, na sua maioria, combinação de cátions orgânicos como tetra-alkil amônio ou fosfônio ou, heteroaromáticos, tais como 1,3-dialquilimidazólio ou 1,2,3-trialquilimidazólio e *N*-alkil-piridínio, e a espécie aniônica é composta por ânions orgânicos e inorgânicos, como Cl⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃COO⁻, SbF₆⁻, N(Tf)₂⁻, entre outros. [19, 20] A figura 01 apresenta os principais cátions e ânions encontrados nos LIs.

Devido a essa variedade de combinações de cátions e ânions, a pesquisa com líquidos iônicos vem crescendo nos últimos anos, encontrando as mais variadas aplicações como solventes, catalisadores e eletrólitos, pesquisados na década de 40 por Hussey, Osteryoung e Wilkes. [21-24] À reações orgânicas diversas como hidrogenação, [25-33] estudadas atualmente por Parshall, [34] Chauvin [35] e Dupont. [28-33]

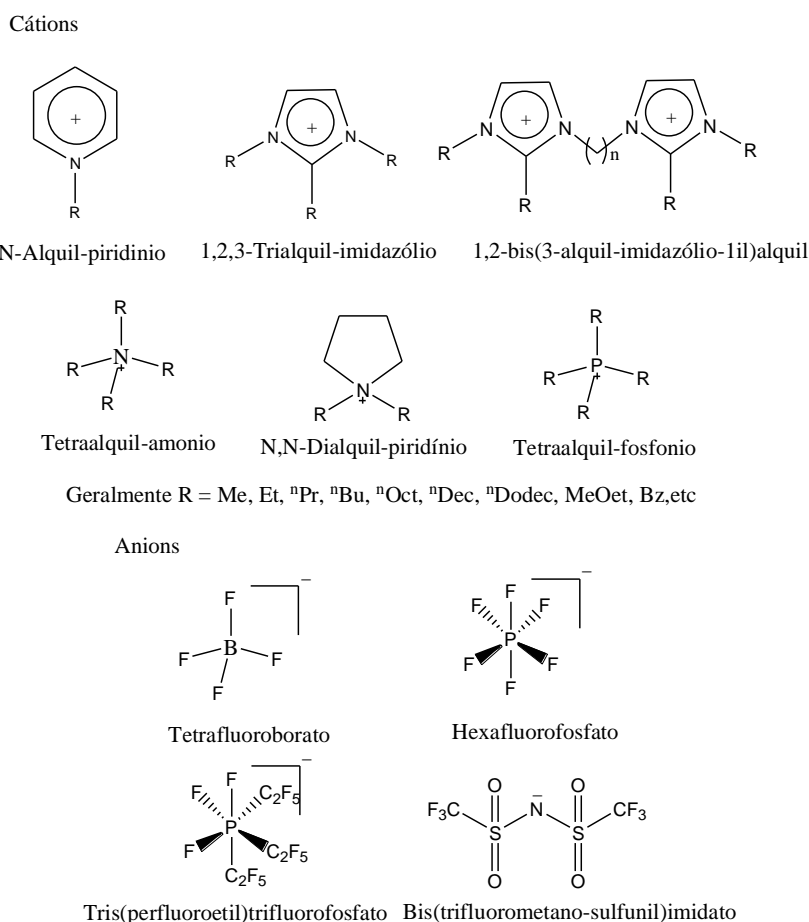


Figura 01. Principais cátions e anions encontrados nos Líquidos iônicos.

Atualmente o uso de LIs tem se difundido devido a crescente preocupação com as questões ambientais, devido as suas propriedades ambientalmente benignas como: pressões de vapor negligenciáveis e não inflamáveis. Comparando aos solventes orgânicos tradicionais apresentam vantagens por apresentarem a possibilidade de modificar suas estruturas iônicas, o que permite o ajuste de suas propriedades.

A possibilidade de modificação dos cátions e anions faz com que esses materiais apresentem alta solubilidade para ambas as substâncias, orgânicas e inorgânicas, polares e apolares. Além disso, podem ser recuperados e reutilizados.

As propriedades desses materiais estão relacionadas com fatores estruturais como o substituinte da cadeia lateral do cátion, ou a natureza do ânion que afetam o ponto de fusão e a estabilidade térmica. ^[36]

2.2. Dessulfurização

2.2.1. Hidrodessulfurização

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo mais utilizado nas indústrias de petróleo para remover, com eficiência, compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, olefinas, metálicos, entre outros compostos indesejáveis, que possuem baixo ponto de ebulição. Esse processo é exotérmico e irreversível e demanda altas temperaturas, pressões elevadas de hidrogênio e catalisadores cada vez mais eficientes, levando como produto final a formação de H_2S e hidrocarbonetos.^[37]

O processo de hidrodessulfurização vai depender de alguns fatores para ter uma eficiência desejada, fatores esses determinantes como, por exemplo, a natureza e concentração do sulfurado, o tipo de reator e as condições reacionais tais como temperatura (300-340 °C) e pressão parcial de hidrogênio (20-100 atm).^[38] Como se trata de uma reação catalítica, através da adição de hidrogênio e catalisador, as propriedades do catalisador também serão um fator importante na reação, convencionalmente tem-se usado $NiMo/Al_2O_3$ e $CoMo/Al_2O_3$.^[39]

Compostos que incluem tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados alquilados, característicos de frações de petróleo de maior ponto de ebulição, são mais difíceis de serem removidos por HDS.^[40] Compostos contendo enxofre são convertidos em H_2S e nos seus respectivos hidrocarbonetos. A figura 02 representa o processo HDS, de uma forma geral, e os produtos formados.^[39]

Num processo HDS a reatividade dos compostos sulfurados está diretamente relacionada a sua estrutura molecular.^[41] Enquanto compostos cíclicos e aromáticos derivados do anel tiofênico são de difícil remoção, compostos sulfurados lineares como, por exemplo, tióis e tioésteres são mais reativos e a remoção em HDS é mais eficiente.^[42] Dessa maneira pode-se estabelecer uma ordem de reatividade dos compostos sulfurados no processo HDS, do mais reativo ao menos reativo: tiofeno > tiofeno substituído >

benzotiofeno > benzotiofeno substituído > dibenzotiofeno > dibenzotiofeno substituído. [43-45]

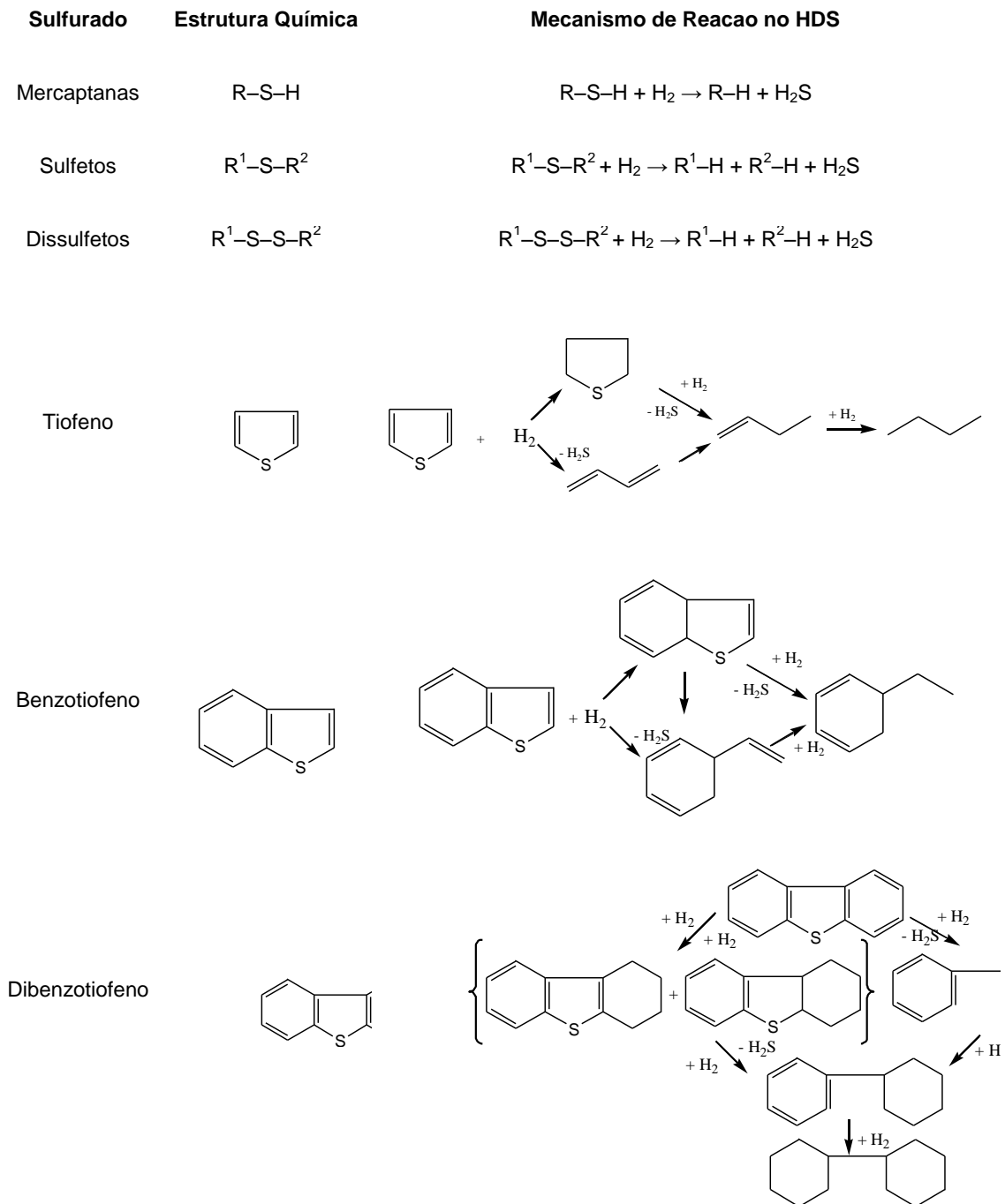


Figura 02: Mecanismo reacional para o processo HDS.

Melhores resultados são alcançados com o aumento da pressão de hidrogênio e temperatura, podendo causar o envenenamento do catalisador e

redução da octanagem, o que gera custos elevados e prejudica a qualidade do combustível.

Novos catalisadores vêm sendo estudados, como é o caso dos reportados por Lee e colaboradores, catalisadores de ródio e rutênio suportados em Al_2O_3 ,^[46] e os catalisadores de paládio e Platina também suportados em Al_2O_3 estudados por Qian e colaboradores,^[47] os quais não apresentaram envenenamento por enxofre na reação. Suo e colaboradores,^[48] sintetizaram catalisadores bimetálicos de Ouro/Paládio suportados em SiO_2 que apresentaram melhores conversões do tiofeno comparado a catalisadores monometálicos dos mesmos metais.

As limitações do processo HDS e a necessidade de adequação dos limites de enxofre vêm incentivando a pesquisa em inovações do processo e também processos de dessulfurização alternativos, como, por exemplo, uma pré- ou pós-dessulfurização, através da combinação de outras tecnologias.^[49] Podemos destacar os processos de extração líquido-líquido,^[50] oxidação catalítica, biodessulfurização, separação por membranas^[51-53] que tem mostrado alta seletividade, pervaporação e adsorção ou extração sólido-líquido que são aplicadas para a remoção de compostos refratários de enxofre derivados do benzotiofeno,^[54] são alternativas ao processo HDS e utilizam temperaturas mais amenas ou mesmo temperatura ambiente e pressão atmosférica.

2.2.2. Adsorção

O processo de adsorção utiliza uma superfície porosa (adsorvente) à base de alumina (Al_2O_3), que é colocada em contato com o hidrocarboneto contaminado, à temperatura ambiente, em um leito fluidizado, através de interação física ou química das moléculas do soluto com a superfície do adsorvente. O soluto adsorvido permanece na superfície porosa do sólido, e o adsorvente pode ser regenerado termicamente. Apresenta vantagem em relação ao processo HDS de não comprometer a octanagem da gasolina e maior remoção de enxofre.^[55] O processo foi patenteado por Robert L. Irvine, nos Estados Unidos em 1998, e ficou conhecido como processo Irvad.^[56]

A eficiência da dessulfurização adsorviva (ADS) esta relacionada com as propriedades do adsorvente tais como: capacidade de adsorção, seletividade, durabilidade e regenerabilidade. [39]

Estudos de novos materiais adsorventes apresentam como uma boa opção as zeólitas, aluminosilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de hidrogênio. [57] A estrutura das zeólitas permite a alta eficiência de adsorção por ser cristalina com cavidades espaçosas, permitindo a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, sendo essa transferência somente limitada pelo diâmetro de poro das zeólitas. [58, 59]

2.2.3. Biodessulfurização

O processo de biodessulfurização é assim chamado por utilizar bactérias como biocatalisadores em processos de dessulfurização. Essas bactérias são capazes de remover as impurezas presentes tanto nos óleo cru como no produto refinado, contribuindo para a quebra das moléculas tornando mais fácil sua extração. Em relação ao processo HDS apresenta vantagens como, por exemplo, baixo custo energético por operar em baixas temperaturas e pressão, não produz resíduo tóxico e não há reações de saturação de olefinas. [2]

Desde a primeira patente, nos anos 50, muitos estudos de melhoramento genético foram desenvolvidos, a bactéria inicialmente isolada, além de retirar o enxofre, atacava o hidrocarboneto em moléculas de poli aromáticos heterocíclicos e outras moléculas poli aromáticas. Atualmente a bactéria tolerante a gasolina já foi identificada e clonada, mas ainda é necessário um melhor conhecimento dos mecanismos de atuação das enzimas, o melhoramento genético da bactéria para um processo mais eficiente de remoção de teores de enxofre. [2]

2.2.4. Pervaporação

A pervaporação é uma alternativa econômica ao processo HDS, que combina duas etapas, a sorção e a difusão de uma mistura através de uma membrana polimérica reticulada. Essa metodologia já vem sendo aplicada nos

processos de dessulfurização, podemos citar a separação de típicos componentes da gasolina como tiofeno, *n*-heptano, cicloexano e cicloexeno que foram selecionados através de uma membrana pela solubilidade e comportamento de difusão.^[60] Variáveis como: temperatura, fenômeno de transporte e a reticulação da membrana exercem um efeito determinante durante o processo.

2.2.5. Compostos Híbridos

O interesse pela combinação de propriedades dos sólidos adsorventes originou os estudos pelos chamados sólidos híbridos, biofuncionais e/ou multifuncionais, que apresentam uma sinergia de aumento da capacidade de aplicações devido a combinação da resistência inorgânica e a funcionalidade química da parte iônica ou orgânica. O estudo das combinações orgânico-organico ou orgânico-inorganico, aumentou o desempenho de remoção dos compostos sulfurados.

Destacam-se nesse cenário o polietilenoglicol (PEG) e o álcool polivinílico (PVA) que foram usados como promissores candidatos de célula de combustível ou ainda em membranas híbridas para remoção de enxofre da mistura tiofeno/hidrocarbonetos.^[61, 62] Polieterimina (PEI) foi aplicado na dessulfurização da gasolina,^[63] o ácido poliacrílico (PAA) e ácido poliestireno sulfônico (PSSA) também são promissores nesse sentido.^[64]

A síntese de materiais multifuncionais através da combinação de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos como o polidimetilsiloxano (PDMS), TEOS, resulta em duas redes entrelaçadas e materiais mais resistentes com melhores propriedades térmicas e higroscópicas.^[65]

2.2.6. Dessulfurização Oxidativa

A dessulfurização oxidativa de enxofre (ODS) é um processo de extração líquido-líquido, que ocorre em duas etapas simultâneas de extração e oxidação, através da transferência de massa na qual uma solução líquida (a alimentação), entra em contato com um líquido imiscível ou pouco miscível (o solvente), o qual

possui afinidade preferencial (ou seletividade) para um ou mais componentes da alimentação.

A grande vantagem em relação ao processo HDS é que no processo ODS as condições reacionais são mais brandas, pois se trabalha com pressão atmosférica, temperaturas de reação entre 60 e 90 °C e a ausência de hidrogênio. Outra vantagem é que compostos como DBT podem ser facilmente oxidados se usado um agente oxidante seletivo para formar compostos que são preferencialmente extraídos do óleo, é o caso dos sulfóxidos e sulfonas, representados na Figura 03, que são facilmente extraídos por solventes polares devido ao aumento da polaridade.^[66-74]

Os solventes orgânicos polares mais utilizados são acetonitrila (MeCN),^[71, 75] dimetilsulfóxido (DMSO),^[68] dimetilformamida (DMF)^[69] ou metanol.^[76]

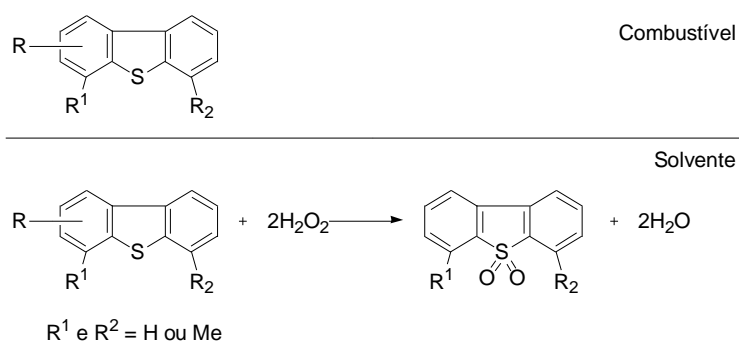


Figura 03: Esquema representativo da extração de sulfurados via processo oxidativo.

Os primeiros trabalhos publicados foram as patentes de oxidação com peróxido de hidrogênio catalisado por ácido (Freyermuth, 1961)^[77] e a patente da BP Co. sobre métodos de dessulfurização de frações de petróleo de alto peso molecular com oxidação catalítica em presença de metais platina, paládio, níquel ou vanádio e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Os rendimentos de extração foram de 28% de remoção para a reação com sete moles de hidroperóxido de t-butila por g-átomo de enxofre, 85 °C, 15 minutos de reação, e para a oxidação com hidrogênio molecular e catalisadores suportados de níquel, paládio ou vanádio, obteve-se um máximo de 22% de remoção.^[78]

As desvantagens desse processo de dessulfurização é o uso de grandes quantidades de solventes voláteis e inflamáveis, prejudiciais ao meio ambiente. O

uso de um agente oxidante durante o processo o torna mais caro e difícil de reutilização e descarte final.^[79]

Um processo alternativo tem recebido destaque na literatura, é o uso de líquidos iônicos como solventes para remoção dos sulfurados, nitrogenados e aromáticos, que mesmo com o uso de agente oxidante é possível reutilizar o solvente e diminuir os custos do processo.^[80]

A extração com LIs é possível devido a sua estrutura organizacional, as interações ocorrem via núcleo imidazólio do LI e o sistema π do núcleo aromático, os elétrons π nos orbitais acima e abaixo em um anel aromático permite a interação com os hidrogênios do anel imidazólio através de interação do tipo CH- π .^[72-74] Lui e colaboradores demonstraram em trabalho recente, que os oxigênios no DBTO₂ formam uma forte ligação de hidrogênio com o H do anel imidazólio, e assim o DBTO₂ é extraído mais facilmente pelos líquidos iônicos que o DBT.^[81]

Alonso e colaboradores realizaram a extração de sulfurados com o LI C₈Mim.BF e obtiveram a redução de 79% de tiofeno e 87% de dibenzotiofeno.^[82] Na extração de derivados de tiofeno em diferentes hidrocarbonetos (C₇, C₁₂ e C₁₆), os autores concluíram que a seletividade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do *n*-alcano.^[83]

Huang e colaboradores realizaram a extração utilizando LIs com ânions CuCl₂⁻, Cu₂Cl₃⁻ e Cu₃Cl₄⁻, que apresentaram bons resultados na dessulfurização da gasolina sem promover a polimerização das olefinas.^[84] Li e colaboradores estudaram a extração com LIs em um combustível modelo, removendo 87% de tiofeno. Os autores ainda realizaram dez reciclagens do LI observando apenas uma pequena redução na eficiência.^[85]

Holbrey e colaboradores realizaram a extração de dibenzotiofeno, em uma série de líquidos iônicos de diferentes classes de cátions (imidazólio, piridínio e pirrolidínio) e ânions, por meio de estudos de partição líquido-líquido. Os resultados obtidos indicam uma pequena variação nos diferentes ânions e uma grande variação nos cátions, sendo nesta ordem: dimetilpiridínio > metilpiridínio > imidazólio ~ piridínio ~ pirrolidínio.^[86]

No entanto, recentemente, Likhonova e colaboradores realizaram testes de extração de sulfurados da gasolina com setenta e cinco LIs e observaram que aqueles que contém o cátion imidazólio e ânions halogenoaluminatos, ferratos e

molibdatos apresentam maior eficiência na remoção de sulfurados através de extração líquido-líquido. [87]

Lu e colaboradores utilizaram o LI HmIm.BF₄ como solvente e catalisador da reação de ODS com peróxido de hidrogênio (10:1 – H₂O₂: Sulfurado), usando *iso*-octano como combustível modelo, contaminado com DBT. A mistura foi aquecida a 90°C por 6 horas e os autores obtiveram 93% de remoção de DBT, porém com o aumento da temperatura a 100 °C a eficiência diminuiu para 60%, devido a decomposição do peróxido de hidrogênio. [88]

Zhu e colaboradores estudaram catalisadores de tungstênio e molibdênio imobilizados nos líquido iônicos BMIm. BF₄, OMIm,BF₄, BMIm.PF₆ e OMIm.PF₆, para oxidação de DBT utilizando peróxido de hidrogênio e constataram que a capacidade de extração apenas do líquido iônico foi de 12 a 22%, ao adicionar peróxido de hidrogênio, de 30 a 63% de remoção e a remoção com os catalisadores metálicos imobilizados nos LIs e com adição do agente oxidante, foi de 98,6%. [89]

Li e colaboradores também imobilizaram catalisadores de tungstênio em LI BMIm.PF₆ e peróxido de hidrogênio obtendo resultados com até 99% de remoção. Ainda observaram a ordem de reatividade dos sulfurados: DBT > 4,6-DMDBT > BT. [90] Trabalho semelhante também foi publicado por Ding e colaboradores, onde os autores utilizaram uma emulsão de hexatungstatos/peróxido de hidrogênio/Omim.PF₆ e obtiveram 97% de remoção dos sulfurados.

He e colaboradores utilizaram *n*-octano como modelo de combustível, e o líquido iônico BMIm.BF₄ juntamente com peróxido de hidrogênio para promover a remoção de sulfurados com catalisadores de molibdênio funcionalizados, apresentando 97% de remoção e reatividade dos sulfurados como já reportado anteriormente DBT > 4,6-DMDBT > BT, e podendo ser reciclado por quatro vezes. [91]

Os líquidos iônicos BMIm.Cl/FeCl₃, OMIm.Cl/FeCl₃ e Et₃NHCl.Cl/FeCl₃ juntamente com H₂O₂, em condições amenas, foram usados por Li e colaboradores para reações de oxidessulfurização, os autores obtiveram 99,2% de remoção do DBT, e propuseram um mecanismo para a reação através da reação de Fenton, Figura 4, onde o radical hidroxila (*OH) é um forte agente oxidante. [92]

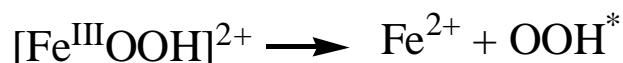


Figura 04: Formação do radical hidroxila.

Já a utilização de ácido acético/ peróxido de hidrogênio em líquidos iônicos BMIm.BF₄ e BMIm.PF₆ foi estudada por Lo e colaboradores e apresentou maior eficiência que as reações que utilizam solventes orgânicos como acetonitrila e dimetilformamida, removendo 99% de DBT em 6 horas. [93] Zhao e colaboradores utilizaram ácido fórmico/ peróxido de hidrogênio em líquidos iônicos piridínicos e obtiveram 93,3% de remoção de DBT. [94]

Fa-Tang Li e colaboradores estudaram o líquido iônico funcionalizado Me₃NCH₂C₆H₅Cl.2ZnCl₂ no processo de oxidessulfurização de DBT em *n*-octano observando que é possível remover 99% a 30°C em 50 minutos. Os autores descreveram que na primeira etapa ocorre a extração do DBT da fase oleosa para o líquido iônico e na segunda etapa ocorre a oxidação do DBT. Na presença de H₂O₂, o ácido acético forma o ácido peracético (CH₃COOOH), que apresenta capacidade de oxidação superior ao H₂O₂. [95]

Chi e colaboradores avaliaram diversos líquidos iônicos para oxidação com peróxido de hidrogênio ou NaClO, obtendo melhores resultados com aqueles LIs funcionalizados, remoção de 99% de DBT a 60 °C em 180 minutos. [96]

Li e colaboradores estudaram a oxidação do DBT utilizando ácido túngstico e peróxido de hidrogênio e um sal quaternário, e observaram que a altas temperaturas ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio. Os autores obtiveram 98% de remoção do sulfurado a 60 °C. [97]

Compostos de ferrato de potássio (Fe (VI)) ao fortes agentes oxidantes, foram estudados por Liu e colaboradores, sob temperatura ambiente e pressão atmosférica, foram capazes de remover 98,4% de DBT e 70,1% de BT. [98]

O uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante foi estudado por diversos autores, muitos descrevem o uso de catalisadores metálicos (Cr, Mo, Fe, Co, Ni, V). [7, 99-104] Organometálicos na presença de peróxido de hidrogênio foram

estudados por Ciclosi e colaboradores para realizar a oxidação de derivados de DBT. [105]

2.2.7. Catalisadores de Ferro para reações de Dessulfurização Oxidativa em Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos como já abordado neste trabalho tem uma larga aplicação em catálise, recentemente vem se estudando a aplicação de líquidos iônicos em catálise bifásica, líquido-líquido para extração de sulfurados em frações de combustíveis. O potencial imidazólio dos LIs se torna atraente no sentido de suportar complexos de diferentes metais ou catalisadores organometálicos, impedindo a sua lixiviação para o combustível. [106] e também, servem de solventes para a extração com propriedades louváveis em relação aos solventes orgânicos comuns. [107]

Santos e colaboradores, realizaram a síntese de ligante ionofílicos imobilizados nos LIs BMIm.BF₄, BMIm.PF₆ e BMIm.NTf₂ para epoxidação de biodiesel e olefinas, e observaram que o ferro como forte ácido de Lewis, leva a decomposição do peróxido de hidrogênio e que essa reação provavelmente leva a decomposição do catalisador, fornecendo radicais livres para oxidação. As reações em IL são capazes de estabilizar muitos intermediários, incluindo radicais. [108]

Zhang e colaboradores, estudaram a cinética e o mecanismo do Fe(II) na oxidação catalítica de sulfurados em processo de dessulfurização. Segundo os autores, a maioria das publicações concentra-se no mecanismo radicalar dos íons do metal de transição na oxidação catalítica líquida de sulfurados, para esses autores na fase inicial um composto de íons metálicos e enxofre é formado. [110] No entanto, Pasiuk-Bronikwska e Bronikowski afirmaram que ocorre complexação entre os íons de metal e de S. [111] No que diz respeito a reoxidação dos íons metálicos reduzidos no mecanismo radicalar, os autores argumentam que os radicais livres oxidam os íons metálicos reduzidos a íons metálicos de Valência elevada, como consequência os íons metálicos podem participar da reação. [112-115]

Hu e colaboradores estudaram um catalisador de Fe-acetilacetona (Figura 05), modificado por um composto iônico, utilizando LIs, para aumentar a reatividade do catalisador e possibilitar a reutilização do mesmo através da fixação, pelo ajuste dos cátions e ânions. Verificando que a utilização de um composto iônico, tal como os LIs, para reações de oxidação pode não apenas evitar a evaporação do solvente, mas também melhorar a eficiência da reação. [109]

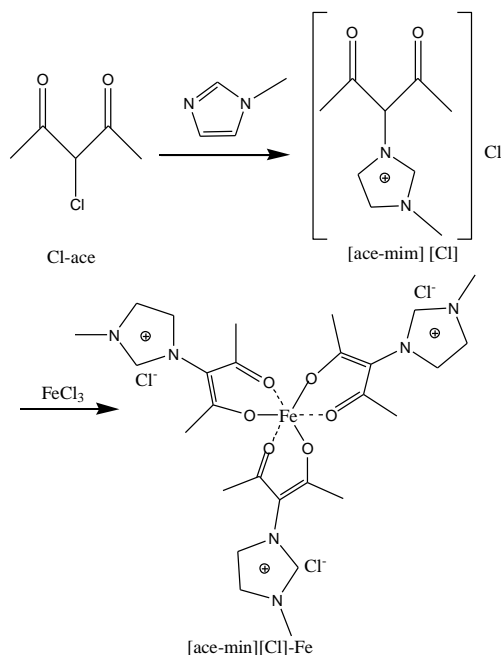


Figura 05: Síntese de Fe-acetilacetona imobilizada em um composto iônico imidazólico. (Fonte: Catalysis Communications, 2009). [109]

Zhang *et al* concluíram que o estudo cinético da reação de oxidação com Fe(II) permite um melhor entendimento dos resultados experimentais e que a energia de ativação é baixa para temperaturas de 30 a 50°C, mas aumenta com o aumento da força iônica, e que a força iônica tem uma influência negativa sobre a constante de velocidade de reação. [116]

Zhuo Li e colaboradores pesquisaram a dessulfurização com LIs, onde apresentam uma opção de reciclagem dos LIs, pois, para os autores, estes têm se apresentado como alternativa verde para extração de sulfurados, se comparado a solventes orgânicos comumente utilizados. Além de não serem voláteis e estáveis a t.a. eles podem ser modificados e funcionalizados dando mais opções de aplicação. Segundo os autores apesar dessas vantagens a

aplicação industrial dos LIs ainda são considerados caros, e o principal método de reciclagem é a lavagem com água e posterior destilação do LI, gerando grande consumo de energia. Os autores obtiveram, após 5 extrações, o teor de enxofre reduzido de 1600 ppm para 19 ppm, atingindo 98% de eficiência no processo proposto e os LIs utilizados foram reciclados por destilação à vácuo e caracterizados por RMN ^1H .^[117]

Zhou e colaboradores propuseram uma metodologia de ODS, utilizando catalisadores de Fe (III) porfirina e como agente oxidante, O_2 . Segundo os autores, em um sistema que utiliza H_2O_2 como agente oxidante forma-se uma emulsão de separação com os combustíveis, o que não ocorre com o dióxido de oxigênio. A desvantagem do uso de O_2 é a necessidade de temperaturas e pressão mais elevadas o que causa a decomposição do catalisador. O melhor e mais rentável resultado obtido pelos autores foi 100% de conversão de DBT e DMDBT em 2,5 horas e 3 horas, respectivamente, utilizando 0,1 % do catalisador (PorCl_4)FeCl a 120 °C, 0,5 MPa. Os autores observaram ainda a decomposição do catalisador durante a oxidação.^[118]

Zhou e colaboradores estudaram o processo de dessulfurização oxidativa combinada com adsorção, usando como combustível modelo a decalina contaminada com DBT, em uma reação livre de água, usando Al_2O_3 com adsorvente dos sulfurados, o O_2 como agente oxidante e tetranitroftalocianina de ferro ($\text{FePc}(\text{NO}_2)_4$) como catalisador. Os autores investigaram a estabilidade do catalisador ao longo dos ciclos e observaram a diminuição da atividade devido a sua decomposição durante a oxidação, notaram inclusive a mudança da coloração de azul esverdeado para castanho escuro, o que confirmaram por IV. Após 2 horas de reação a 100 °C, 0,3 MPa de pressão de O_2 e 1% de catalisador, obtiveram 98,7% de remoção de DBT em decalina.^[128]

O ferro seria um candidato ideal para ser um catalisador ambientalmente correto devido a sua fácil disponibilidade, baixa toxicidade e baixo preço, bem como excepcional atividade catalítica. Li e colaboradores estudaram vários catalisadores de ferro, incluindo o $\text{Fe}(\text{acac})_3$, FeCl_2 , FeCl_3 , FeBr_2 , FeBr_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Tabela I), com o objetivo de investigar o efeito do ânion sobre o desempenho catalítico do ferro. $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Fe}(\text{acac})_2$ tiveram praticamente os mesmos resultados. No entanto, o cloreto e o brometo de ferro, tanto o Fe(II)

quanto o Fe(III) apresentaram apenas o material de partida, não podendo catalisar a reação de oxidação. Os resultados sugerem que os ânions de oxigênio doados são eficazes para a oxidação de sulfurados com catalisadores de ferro, presumivelmente porque a riqueza de elétrons do catalisador de ferro é um fator importante para a estabilização das espécies de ferro geradas *in situ* para obter a transferência de oxigênio molecular para o sulfurado. Sob as condições de 0,5 mmol de tioanisol, 0,3 mmol de PEG-1000, 2 MPa de O₂ a 100 °C, salvo as indicações do contrário), os resultados obtidos pelos autores estão expostos na Tabela I, extraída do referida publicação.^[119]

Tabela I: Reatividade de catalisadores de ferro comercializados.

Reação	Cat. (2mol%)	Tempo (h)	Conv (%) ^b	Rendimento (%) ^b	
				Sulfóxido	Sulfona
1	Nenhum	12	0	0	0
2	Fe(acac) ₂	12	100	4	96
3 ^c	Fe(acac) ₂	12	0	0	0
4 ^d	Fe(acac) ₂	12	4	4	0
5 ^e	Fe(acac) ₂	12	28	28	0
6 ^f	Fe(acac) ₂	12	100	3	97
7	Fe(acac) ₂	2	100	93	7
8	Fe(acac) ₃	2	98	91	7
9	FeCl ₂	2	<1	–	–
10	FeCl ₃	2	<1	–	–
11	FeBr ₂	2	<1	–	–
12	FeBr ₃	2	<1	–	–
13	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2	51	51	0
14 ^g	Fe(acac) ₂	2	>99	94	6
15 ^h	Fe(acac) ₂	2	0	0	0
16 ⁱ	Fe(acac) ₂	2	97	94	3

Obs: ^b determinado por CG usando normatização de área; ^c sem PEG; ^d ar (balão); ^e 80 °C; ^f 120 °C; ^g Fe(acac)₂ (1mol%); ^h foi adicionado TEMPO (0,05mmol); ⁱ Fe(acac)₂ 99,9% de pureza (Sigma-Aldrich)

Fonte: *Green Chem.*, 2012, 14, 130–135.^[119]

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados reagentes de alto grau de pureza (PA) das marcas *Acros* e *Aldrich*, sem necessidade de purificação adicional. Os solventes foram secos com agentes secantes e destilados sob argônio antes do uso. O 1-metilimidazólio obtido comercialmente foi utilizado imediatamente após ser destilado. Utilizou-se como modelo de sulfurado o dibenzotiofeno (DBT), e o modelo de combustível utilizado foi o *n*-octano, ambos de alta pureza, comercializados pela *Aldrich*. Utilizou-se o *n*-tetradecano (TD), de alta pureza, da *Alfa Aesar*, como padrão primário para quantificar os resultados das análises cromatográficas. O peróxido de hidrogênio, utilizado como agente oxidante foi titulado, com solução padrão de permanganato de potássio. Para a síntese dos complexos utilizou-se a 2,2'-bipiridina, >99%, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 99%, e brometo de ferro, 98%, ambos comercializados pela *Aldrich*.

Utilizou-se um espectrômetro Varian Inova 300 MHz para as análises de RMN ^1H e ^{13}C , para os espectros de hidrogênio os deslocamentos químicos são expressos em parte por milhão em relação ao pico residual de tetrametilsilano, e para os espectros de carbono, expressos em relação ao pico central de CDCl_3 , TMS ou Acetona- d_6 . Os experimentos de espectrometria de massas (ESI-MS) foram realizados em um aparelho Waters Micromass Q.Tof (MS Technologies) o qual possui um ionizador de eletrospray e seletores de massa quadrupolo/tempo de voo (QTOF). Os pontos de fusão dos compostos foram obtidos em aparelho Büchi Melting Point B-545.

A técnica de cromatografia gasosa (CG) foi utilizada para quantificar e padronizar os resultados de oxidação/extração, realizada em um cromatógrafo *Agilent 6820*, com detector tipo FID, equipado com uma coluna capilar HP-5 (30 m; 0,25 mm). Análise por CG: Temperatura inicial da coluna 100 °C por 2 minutos, rampa de aquecimento de 15 °C/min até 250 °C mantendo-se por 10 minutos, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com pressão na cabeça da coluna de 10psi. Tempos de retenção: DBT = 12,64 minutos; padrão interno (PI) *n*-tetradecano = 8,86 minutos; solvente *n*-octano = 3,15 minutos.

Os cálculos de percentagem de oxidação/extração, foram obtidos através dos resultados das análises de enxofre total, obtidos através de um analisador de enxofre e nitrogênio total (Antek), aparelho Multitek HNS, 10D – 0189 da PAC.

Análise por Antek: temperatura do forno 1050 °C, com injeção manual e tempo de análise de 5 minutos, sendo que a amostra permanece no forno por 4,24 minutos. O equipamento foi calibrado em curvas de alta (1000, 500, 250 e 100 ppm), de média (100, 50, 25, 10 e 5 ppm) e de baixa concentração (10, 5, 2,5, 1 e 0,5 ppm), utilizou-se como padrão de enxofre o dibenzotiofeno e como padrão de nitrogênio a 2,2'-bipiridina.

3.2. Síntese dos Líquidos Iônicos

Os Líquidos iônicos foram sintetizados conforme descrito por *Cassol et al* [120].

Alquilante: metanosulfonato de butila

Adicionou-se em um balão reacional o diclorometano (1000 mL), o n-butanol (74g; 1,0 mol) e a trietilamina (101g; 1,0 mol), sob agitação magnética. Em seguida adicionou-se lentamente (gota a gota) o cloreto de metanosulfonila (114,5g; 1,0 mol) à 10 °C, aproximadamente. Manteve-se a temperatura e agitação vigorosa por no mínimo 1 hora, e posteriormente a temperatura ambiente por 6 horas. Realizou-se a extração adicionando água destilada e diclorometano. Evaporou-se o solvente e purificou-se o alquilante por destilação a pressão reduzida, obtendo um líquido incolor com rendimento de 92%.

Precursor: metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.MeSO₃)

Adicionou-se em um balão reacional o metilimidazólio (82g; 1,0 mol) e o metanosulfonato de butila (152g; 1,0 mol), previamente destilados, e deixou-se sob banho de água, a temperatura ambiente, e agitação magnética por aproximadamente 48h. Então se adicionou um cristal de BMI.MeSO₃, previamente preparado, para induzir a cristalização. Foram obtidos cristais do produto que foram purificados por recristalização em acetona. Após a purificação obteve-se um sólido com 96% de rendimento (225 g). p.f. = 77 °C. RMN ¹H (300 MHz,

CDCl₃) δ ppm, 9,67 (s, 1H); 7,47 (t, ³J_{HH} = 1,80 Hz, 1H); 7,36 (t, ³J_{HH} = 1,74 Hz, 1H); 4,11 (t, ³J_{HH} = 7,32 Hz, 2H); 3,89 (s, 3H); 2,59 (s, 3H); 1,72 (qui, ³J_{HH} = 7,32 Hz, 2H); 1,20 (sex, ³J_{HH} = 7,32 Hz, 2H); 0,79 (t, ³J_{HH} = 7,36 Hz, 3H).

Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Dissolveu-se 82,0 g de BMI.MeSO₃ (0,35mol) em 75 mL de H₂O destilada, a essa solução adicionou-se uma solução de 42,5 g de NaBF₄ (0,39 mol). A mistura foi agitada por 30 minutos, havendo a formação de duas fases, a fase aquosa foi removida e à fase orgânica foi adicionado 3,4 g (0,03 mol) de NaBF₄ dissolvidos em 5 mL de H₂O. Extraiu-se com 200 mL de CH₂Cl₂ e a fase orgânica seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente evaporado sob vácuo. Obtém-se o BMI.BF₄ como um líquido viscoso incolor (60,1g; 0,27 mol; 76% de rendimento). RMN ¹H (300 MHz, Acetona d₆) δ ppm 8,96 (s, 1H); 7,74 (t, ³J_{HH} = 1,68 Hz, 1H); 7,69 (t, ³J_{HH} = 1,61 Hz, 1H); 4,33 (t, ³J_{HH} = 7,29 Hz, 2H); 4,02 (s, 3H); 2,00-1,82 (m, 2H); 1,48-1,28 (m, 2H); 0,93 (t, ³J_{HH} = 7,36 Hz, 3H).

Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)

Dissolveu-se 109,9 g de BMI.MeSO₃ (0,47 mol) em 150 mL de H₂O destilada, e adicionou-se uma solução de 90,7 g de KPF₆ (0,49 mol) dissolvida em 100 mL de H₂O destilada, e se manteve sob agitação vigorosa por 30 minutos. Descartou-se a fase aquosa e à fase orgânica a adicionou-se um excesso de 4,3 g de KPF₆ dissolvidos em 40 ml de H₂O destilada. Agitou-se por 15 minutos e adicionou-se 250 mL de CH₂Cl₂. Separou-se as fases, secando a fase orgânica com Na₂CO₃, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Obtém-se um líquido incolor e viscoso com rendimento de 95% (190g).

Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.NTf₂)

Dissolveu-se 112,0 g de BMI.MeSO₃ (0,48mol) em 150 mL de H₂O destilada, a essa solução adicionou-se uma solução de 143 g de LiN(SO₂CF₃)₂ (

0,5 mol) em 50 mL de H₂O destilada. O sistema foi mantido em agitação vigorosa por 30 minutos, então se adicionou 150 mL de CH₂Cl₂, ocorreu a separação de fases e lavou-se a fase orgânica com água destilada. Secou-se com MgSO₄ anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Obtém-se um líquido viscoso, transparente com 98% de rendimento (249g). RMN ¹H (300 MHz, Acetona *d*₆) δ ppm 8,96 (s, 1H); 7,74 (t, ³J_{HH} = 1,68 Hz, 1H); 7,69 (t, ³J_{HH} = 1,61 Hz, 1H); 4,33 (t, ³J_{HH} = 7,29 Hz, 2H); 4,02 (s, 3H); 2,00-1,82 (m, 2H); 1,48-1,28 (m, 2H); 0,93 (t, ³J_{HH} = 7,36 Hz, 3H).

3.3. Síntese dos Catalisadores

Síntese do catalisador: Hexafluorofosfato de [tris-(2,2'-bipiridina)] Fe(II) – [Fe(bpy)₃]²⁺2PF₆⁻ [121]

Em um Schlenk adicionou-se 0,0524 g (0,243 mmol) de brometo de ferro (II) e 0,118 g (0,756 mmol) de 2,2'-bipiridina, sob argônio adicionou-se 20 mL de metanol previamente desaerado com argônio. Manteve-se a reação sob agitação magnética, aquecimento de 68 °C e refluxo em sistema inerte (argônio) por 3 horas. Em seguida evaporou-se o solvente até que restasse uma quantidade mínima onde o produto encontra-se solubilizado e lavou-se três vezes com éter etílico. O excesso de solvente foi extraído sob vácuo e posteriormente adicionou-se 20 mL de água destilada e hexafluorofosfato de potássio. Agitou-se por 30 minutos e extraiu-se com diclorometano: acetonitrila (1:1), secou-se a fase orgânica com cloreto de cálcio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Rendimento de 96%, 0,163g. RMN ¹H (DMSO) δ: 8,8 (d, 2H); 8,3 (d, 2H); 7,5 (t, 2H); 7,4 (t, 2H).

Síntese do ligante: 4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil)-4'-metil-2,2'-bipiridina

A oxidação da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina a aldeído foi obtida de acordo com a metodologia proposta por Berg et al. [122]

Em um balão de 250 mL adicionou-se 2g (10,56 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 120 mL de dioxano, sob refluxo e agitação magnética a 100 °C até dissolver totalmente. Em seguida juntou-se 1,92 g (17,37 mmol) de dióxido de selênio e acompanhou-se a reação por cromatografia gasosa até o início da formação do dialdeído. A seguir filtrou-se a quente em uma coluna com celite e evaporou-se o solvente. A mistura reacional foi colocada sob banho de gelo e adicionado 40 mL de metanol e 0,2 g de boro hidreto de sódio, mudando a coloração para amarelo claro. Evaporou-se até ¼ do solvente e lavou-se com água e clorofórmio, secou-se a fase orgânica e evaporou-se o solvente. Purificou-se o produto em alumina neutra, utilizando uma mistura de solventes de hexano: acetato de etila (95:5) para eluir a 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina que não fora oxidada (aproximadamente 15% não reage neste meio reacional). Eluiu-se o monoalcool com acetato de etila. Foi obtido um rendimento de 60% (1,26g).

Em seguida solubilizou-se 1,2 g (5,84 mmol) do monoalcool em 20 mL de diclorometano sob banho de gelo. Adicionando-se 0,9 g (8,8 mmol) de trietilamina e, lentamente, 0,8 g (7,6 mmol) de cloreto de metanosulfonila. A reação foi acompanhada por cromatografia, e filtrada em alumina neutra com hexano: acetato de etila (1: 1). Adicionou-se 0,6 g (7,0 mmol) de 1,2-dimetil-imidazol, a solução obtida anteriormente, com 20 mL de acetonitrila, evaporou-se o diclorometano, o hexano e acetato de etila, adicionou-se mais 10 mL de acetonitrila e manteve a agitação. Acompanhou-se a reação por RMN ¹H, quando se observou a formação do produto, lavou-se com éter etílico, e extraiu-se o restante do solvente sob vácuo. Rendimento 47% (0,8g). RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8,67(d, 1H, J = 5,0 Hz); 8,4 (d, 1H, J = 4,92Hz); 8,2 (d, 2H, J = 4,58Hz); 7,6 (d, 2H, J = 2,11Hz); 7,3(d, 1H, J = 5,02Hz); 7,1 (d, 1H, J = 4,97Hz); 5,6 (s, 2H); 3,9 (s, 3H); 2,6 (s, 6H); 2,4 (s, 3H).

Síntese do catalisador: Hexafluorofosfato de [tris-(4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil-4'-metil-2,2'-bipiridina)]Fe(II) – [Fe(dmbpy-lm)₃]²⁺5PF₆⁻

Em um Schlenk adicionou-se 0,0524 g (0,243 mmol) de brometo de ferro (II) e 0,274 g (0,756 mmol) de 4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil)-4'-metil-2,2'-bipiridina, secou-se sob vácuo e adicionou-se 20 mL de metanol desaerado com

argônio. Manteve-se a reação sob agitação magnética, aquecimento de 68 °C e refluxo em sistema inerte (argônio) por 3 horas. Em seguida evaporou-se o solvente até que restasse uma quantidade mínima onde o produto encontra-se solubilizado e lava-se três vezes com éter etílico. O precipitado é seco sob vácuo e posteriormente adiciona-se 20 mL de água destilada e hexafluorofosfato de Potássio. Agitou-se por 30 minutos e extraiu-se com diclorometano: acetonitrila (1:1), secou-se a fase orgânica com cloreto de cálcio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Obtendo-se 0,312g de um sólido vermelho escuro (95% de rendimento). RMN ¹H (DMSO) δ: 8,6 (d, 2H); 7,7(d, 2H); 7,2(dd, 4H); 5,6(s, 2H); 3,7(s, 3H); 3,3(s, 6H). RMN ¹³C (DMSO) δ: 158,9; 157,4; 152,8; 146,4; 128,8; 124,9; 122,8; 49,0; 34,7; 20,5; 9,2. PF 195-200°C. ESI-MS (+): m/z calculada [C₅₁H₅₇N₁₂FeP₅F₃₀]⁺ 1473,55, experimental 1473,55. IV (puro, λ = cm⁻¹): 540; 730; 800; 1130; 1400;1600 . UV-Vis (acetona, λ = nm) 350; 530 e 560.

3.3. Sistema Modelo

Como sistema modelo empregou-se 1,3ml (1g) do solvente orgânico (*n*-octano) contendo 1000ppm de enxofre, utilizando o *n*-tetradecano como padrão primário. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) foi empregado como agente oxidante. Utilizou-se 1 mL de líquido iônico, e 7,5 % de catalisador em relação ao substrato. As reações de dessulfurização foram realizadas em um balão racional de 15 mL, acoplado a um condensador de refluxo, aquecidas a 75 °C, em banho de óleo, sob agitação magnética de 200 rpm e mantidas nessas condições por 135 minutos.

Preparação das amostras de dessulfurização:

Amostras para injeção no CG: Retiraram-se alíquotas das reações em andamento, a cada 15 minutos, lavou-se com hipoclorito de sódio e extraiu-se com éter etílico.

Amostras para injeção no Antek: Alíquotas retiradas da reação, a cada 15 minutos, e imediatamente injetadas no equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e Caracterização dos Catalisadores:

4.1.1 Hexafluorofosfato de [tris-(2,2'-bipiridina)] Fe(II) – $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$

O complexo hexafluorofosfato de [tris-(2,2'-bipiridina)] Fe(II) – $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ (Figura 06), foi preparado através da reação do brometo de ferro (II) com três equivalentes de 2,2'-bipiridina, seguida pela troca do ânion brometo por hexafluorofosfato.

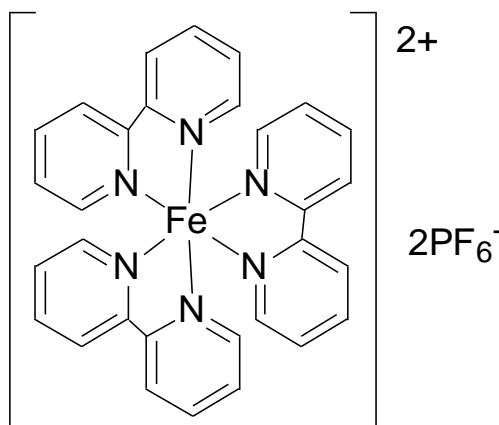


Figura 06: Estrutura do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$.

O complexo foi caracterizado por RMN ^1H e RMN ^{13}C . A Figura 07 apresenta a análise de RMN ^1H , onde podemos observar os quatro hidrogênios do núcleo piridínio entre 7.4 e 9.0 ppm. Em 3,35 ppm nota-se o pico referente a água proveniente do solvente DMSO, que por sua vez aparece em 2,51 ppm. Pode-se também observar sinais minoritários (entre 7.5 e 8.8 ppm) devido a presença de 2,2'-bipiridina livre.

No que se refere ao espectro de RMN ^{13}C (Figura 08), podemos constatar a presença dos cinco carbonos piridínicos na região entre 124 e 159 ppm e em 39.4 ppm o solvente DMSO. Corroborando com o espectro de RMN ^1H e assim confirmando a estrutura sugerida para o complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ (Figura 06).

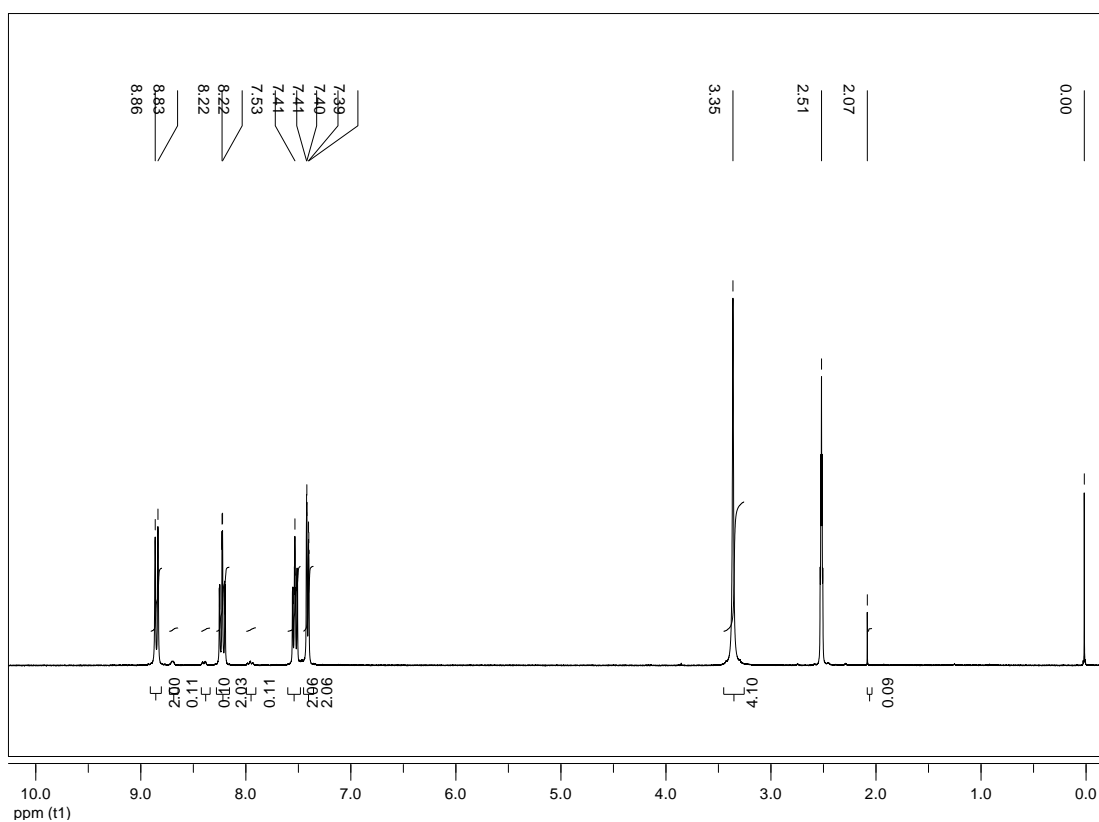


Figura 07: RMN ^1H do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} 2\text{PF}_6^-$.

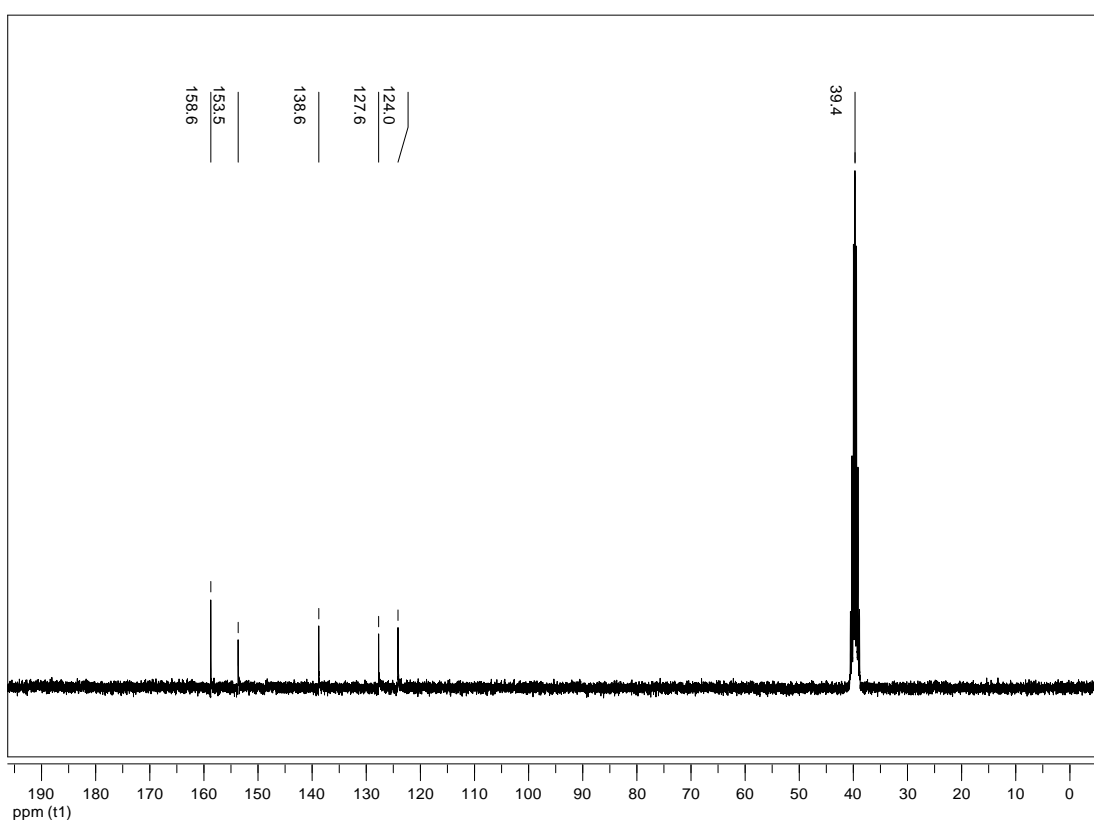


Figura 08: RMN ^{13}C do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} 2\text{PF}_6^-$.

As frequências vibracionais experimentais do espectro de infravermelho dos cristais do complexo de ferro (II) 2,2'-bipiridina, estão apresentadas na Figura 09. É típico que os espectros de IV de complexos de ferro com heterociclos aromáticos, tais como bpy ou phen como ligantes, conterem várias bandas nas regiões 1400 - 1600 e 700-900 cm^{-1} , que estão ligados no anel nos modos $[\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-N})]$ e as vibrações de deformação do anel, respectivamente.

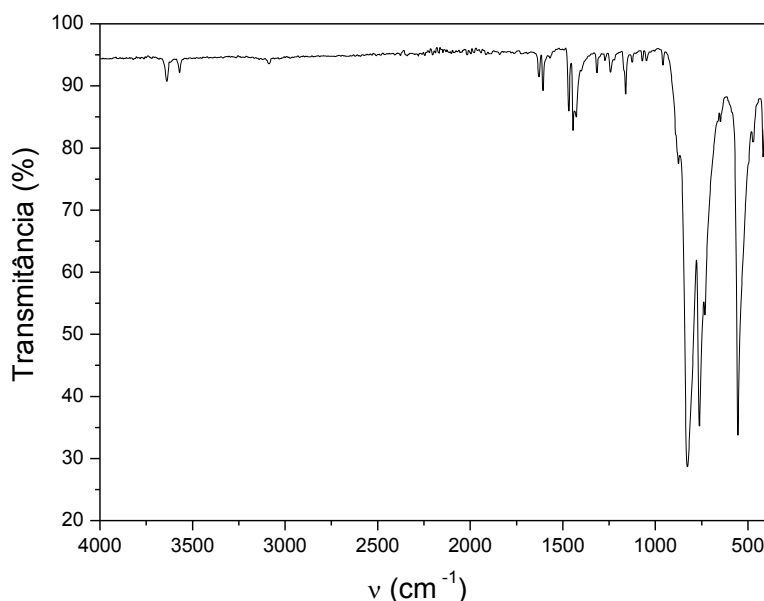


Figura 09: Espectro de Infravermelho para o complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$.

4.1.2 Síntese do catalisador: Hexafluorofosfato de [tris-(4-((2,3-dimetilimidazol-1-il)metil-4'-metil-2,2'-bipiridina)]Fe(II) – $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

Para a síntese do complexo ionofílico Hexafluorofosfato de [tris-(4-((2,3-dimetilimidazol-1-il)metil-4'-metil-2,2'-bipiridina)]Fe(II)– $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$ (Figura 10), foi necessária a síntese do ligante ionofílico 4-((2,3-dimetilimidazol-1-il)metil)-4'-metil-2,2'-bipiridina– $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$ (Figura 11).

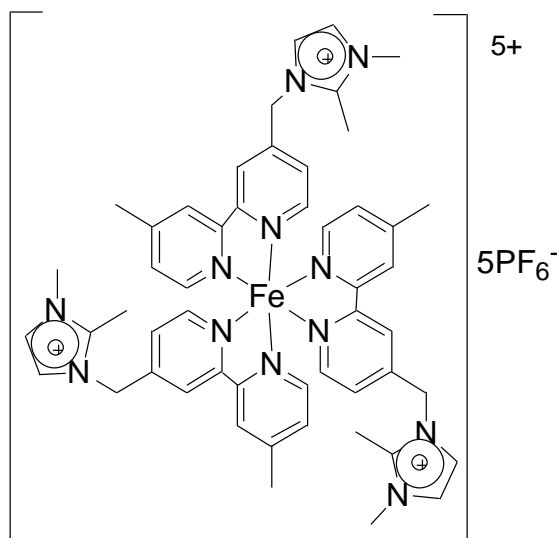


Figura 10: Complexo ionofílico $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

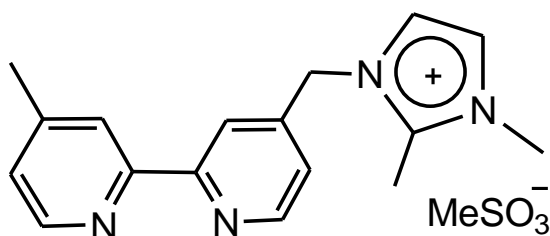


Figura 11: Ligante ionofílico $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$.

A síntese do ligante ionofílico 4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil)-4'-metil-2,2'-bipiridina foi obtida conforme mostra a Figura 12.

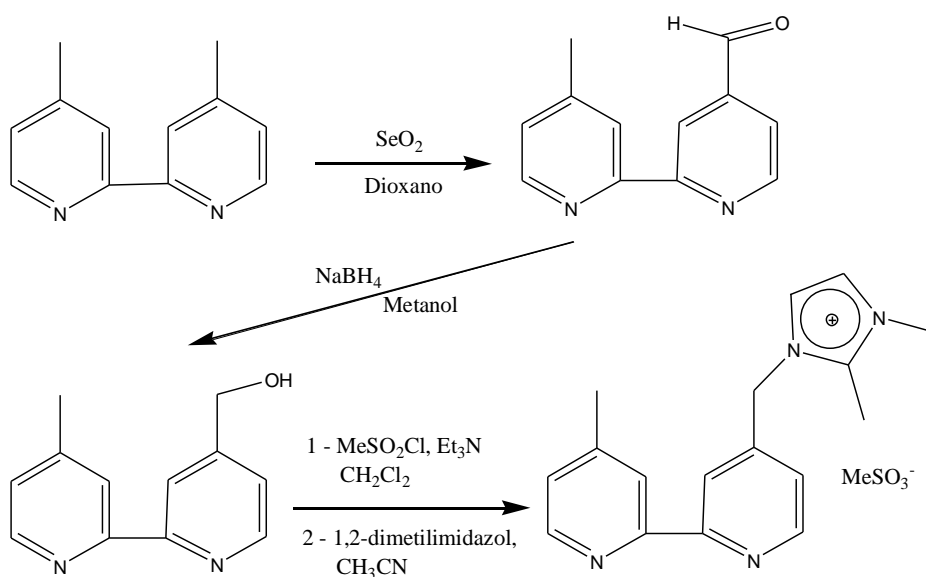


Figura 12: Síntese do ligante 4-((2,3-dimetil-imidazol-1-il)metil)-4'-metil-2,2'-bipiridina.

A 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina foi oxidada, a aldeído, com SeO_2 em dioxano sob refluxo. A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, pois a reação de oxidação com SeO_2 não é seletiva. Cessa-se a reação quando se inicia a formação do dissustituído, assim sempre vai ter-se o produto mono e dialdeído, bem como o produto de partida que não reagiu. A mistura é filtrada e o solvente evaporado. A seguir o aldeído foi reduzido com NaH_4B em metanol. Purificou-se a mistura reacional em alumina neutra, utilizando hexano para eluir a 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina que não oxidou. Eluiu-se o monoálcool com acetato de etila, obtendo um rendimento de 60%.

Esterificou-se o monoálcool com cloreto de metanosulfonila e trietilamina em diclorometano. Filtrou-se a mistura reacional e, para retirar o sal de amônio formado, utilizou-se acetato de etila. Adicionou-se acetonitrila ao filtrado e evaporou-se lentamente no rotavapor o diclorometano e acetato de etila, evitando-se assim que a mistura secasse, pois o éster de metanosulfonila em alta concentração no meio reacional tende a auto-alquilação. O rendimento total foi de 47%.

A identificação do ligante ionofílico se deu por RMN ^1H , RMN ^{13}C e infravermelho. O espectro de RMN ^1H (Figura 13) mostra na região de 7.13 a 8.67 os hidrogênios dos anéis aromáticos da piridina e do imidazol, em 5.60 apresenta o pico referente ao CH_2 da ligação entre a piridina e o imidazólio, nas regiões 2.42 a 3.91 as 4 metilas.

O espectro de RMN ^{13}C (Figura 14), apresenta as metilas em 10, 21, 35 e 39 ppm, o CH_2 , da ligação entre o anel piridina e o imidazólio, em 51 ppm e na região de 120 - 160 ppm os C aromáticos da piridina e do imidazólio (125ppm) e em 77 ppm o solvente DMSO. Confirmando assim a estrutura sugerida para o ligante ionofílico $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$ (Figura 11).

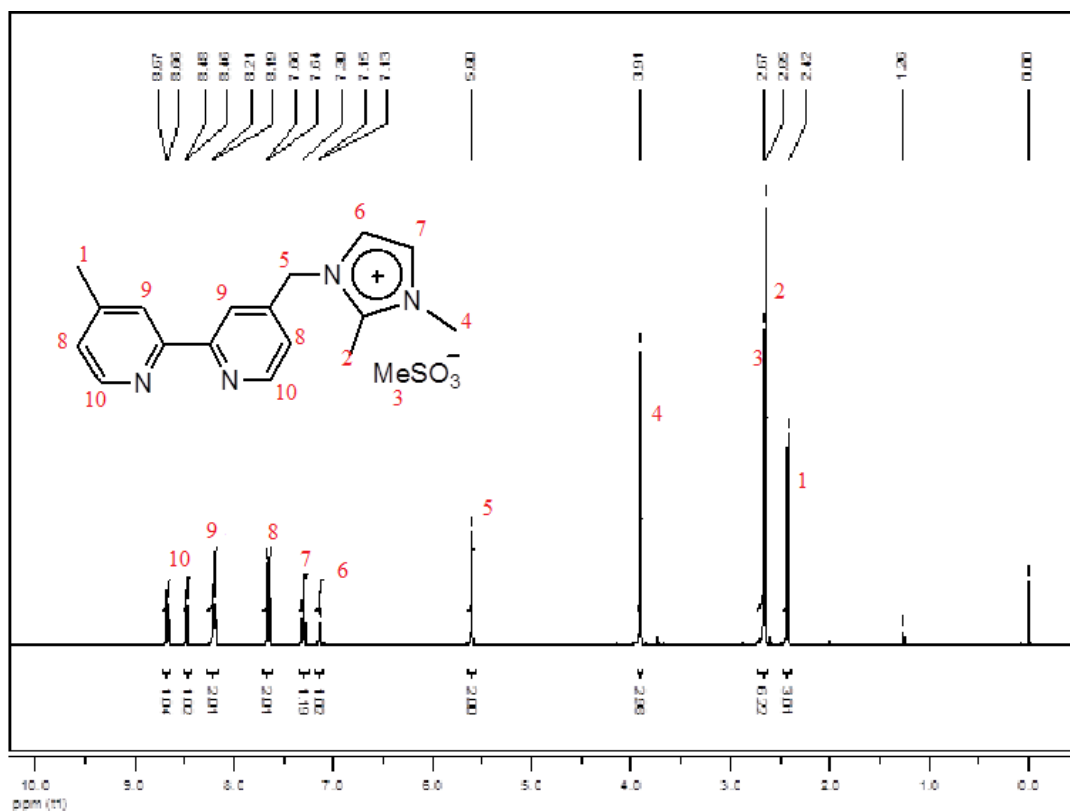


Figura 13: RMN ^1H do ligante do ligante ionofílico $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$.

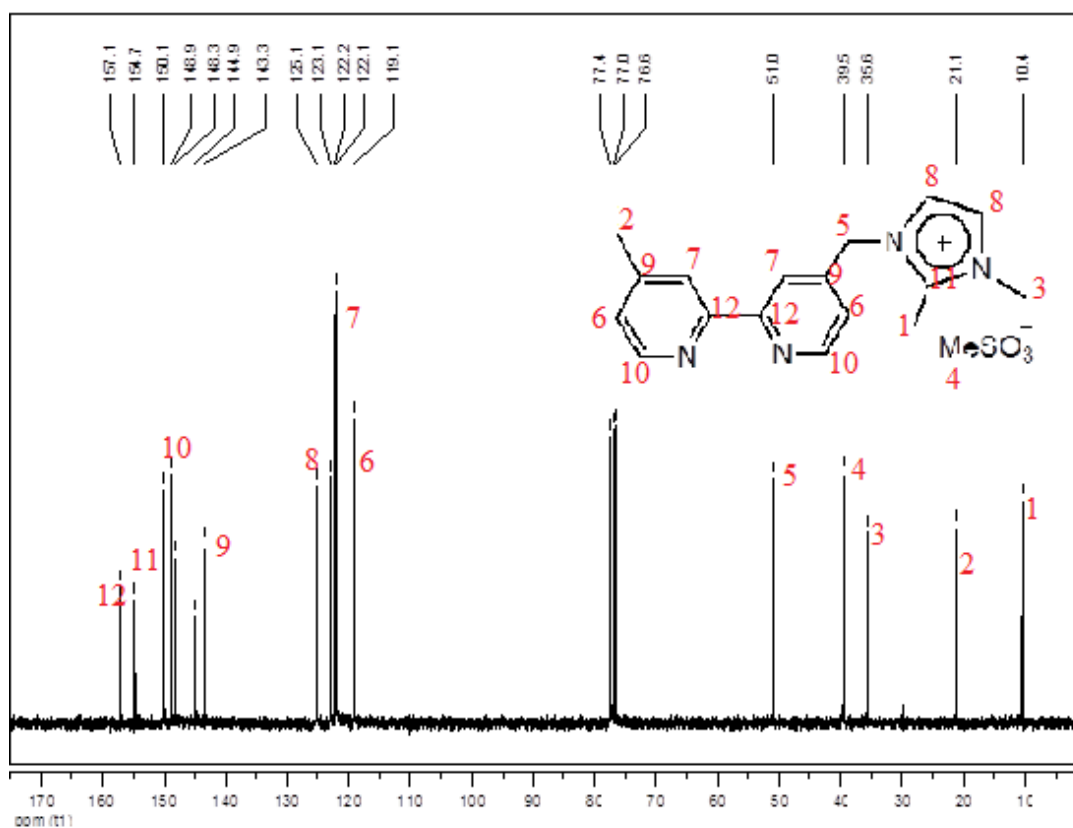


Figura 14: RMN ^{13}C do ligante ionofílico $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$.

A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho para o ligante $(\text{dmbpy})^+ \text{MeSO}_3^-$, são observadas bandas características das ligações C-C e C-N de aromáticos na região de $1400\text{-}1600$ e $700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ referentes aos modos vibracionais $[\nu(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-N})]$ de deformação do anel. Os picos relacionados com a deformação do anel aromáticos N-doadores heterociclos são observados no espectro de IV em $520, 720, 775, 845$ e 870 cm^{-1} . As bandas observadas perto 3060 cm^{-1} pode ser relacionadas com as vibrações $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-H})$. Neste ponto, é necessário mencionar que a interpretação dos espectros de IV é um tanto difícil, devido ao fato de que muitas vibrações podem estar sobrepostas.

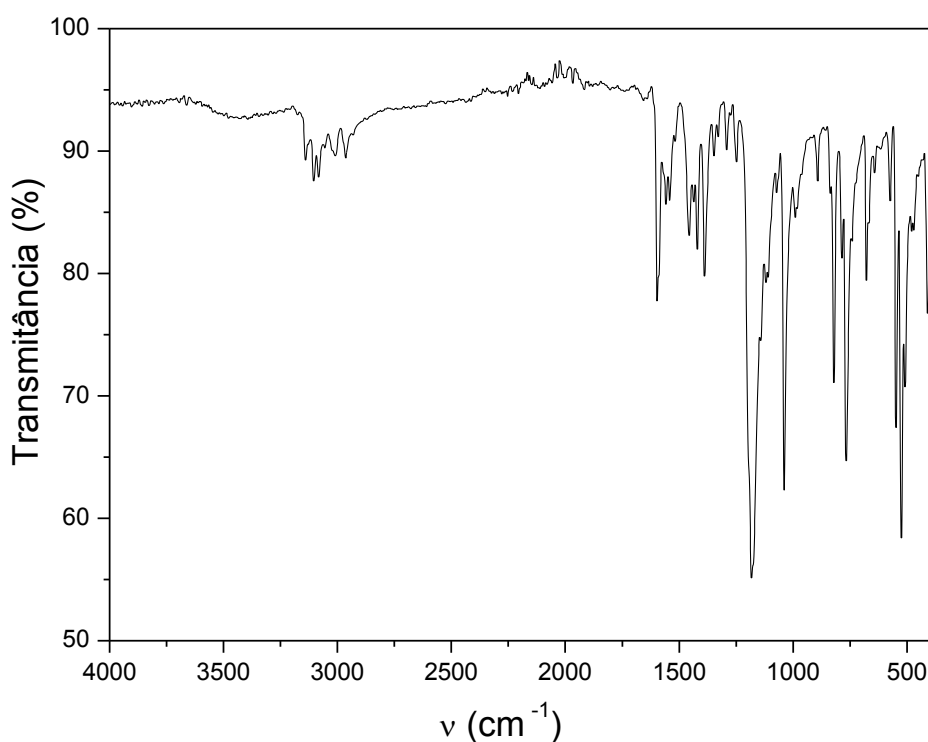


Figura 15: Espectro de Infravermelho do ligante ionofílico $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$.

Após a identificação da estrutura do ligante ionofílico $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$, através dos espectros de RMN e Infravermelho, procedeu-se a síntese do complexo ionofílico $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+} 5\text{PF}_6^-$, cuja estrutura sugerida está disposta na Figura 10. Reagiu-se FeBr_2 com três equivalentes, mais excesso, de ligante $(\text{dmbpy-Im})^+ \text{MeSO}_3^-$ em metanol desaerado sob atmosfera inerte em um schlenk âmbar, visto que a ação da luz altera as propriedades do produto e o Fe na

presença de ar se oxida, podendo interferir no rendimento da reação. Em seguida purificou-se o produto lavando-se com éter etílico, secou-se e procedeu-se a troca do ânion brometo para hexafluorofosfato de Potássio (Figura 16).

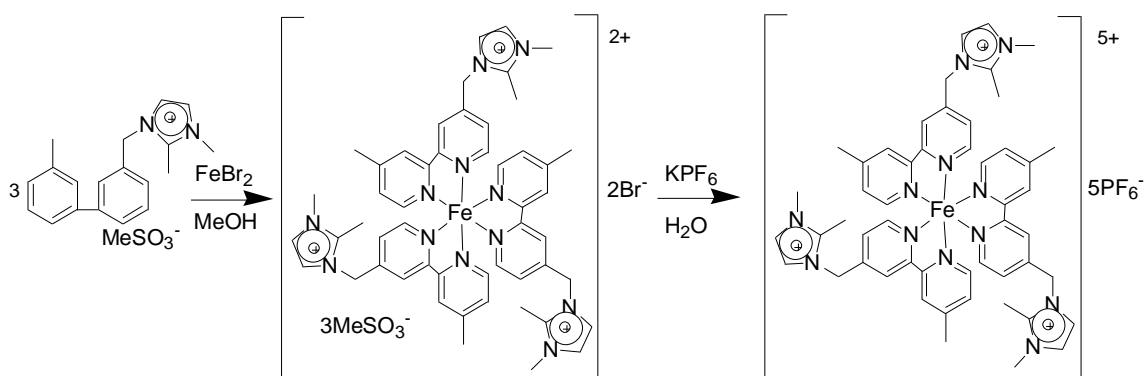


Figura 16: Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+} 5\text{PF}_6^-$.

O complexo foi caracterizado por RMN ^1H e RMN ^{13}C , ESI-MS, Ponto de Fusão, Infravermelho e UV-Vis. O RMN ^1H , disposto na Figura 17, apresenta na região de 7,26 a 8,74 os picos aromáticos da piridina e os localizados entre 7,66 a 7,71 referem-se aos H do imidazol. Em 5,6 observamos os H do CH_2 da ligação entre a piridina e o imidazólio. Na região entre 2,0 a 2,5 a metila da piridina e entre 3,3 e 3,7 as duas metilas do 1,2- metil-imidazólio.

O RMN ^{13}C , mostrado na Figura 18, assim como o espectro de RMN ^1H , apresenta na região dos aromáticos a dificuldade de discernimento e sinais duplicados. Apresenta em 49,0 o carbono do CH_2 , da ligação entre o anel piridina e o imidazólio, e em 34,7; 20,5 e 9,2 as três metilas do complexo.

Os espectros de RMN apresentam sinais duplicados, na região dos aromáticos, como a molécula possui ligante não-simétrico e o mesmo é octaédrico, isômeros são possíveis, como por exemplo os apresentados na Figura 19. O ponto de fusão para o $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$ é de 195-200°C, essa diferença, de 5°C, é um indicativo da presença de mais de um produto. Através do ESI-MS (Figura 20) confirmamos a massa do complexo sugerido. Onde observamos espectro característico de compostos de ferro, e a diferença de aproximadamente 1m/z, indicando um íon + e a massa exata do padrão isotópico M^+ com a perda de PF_6^- .

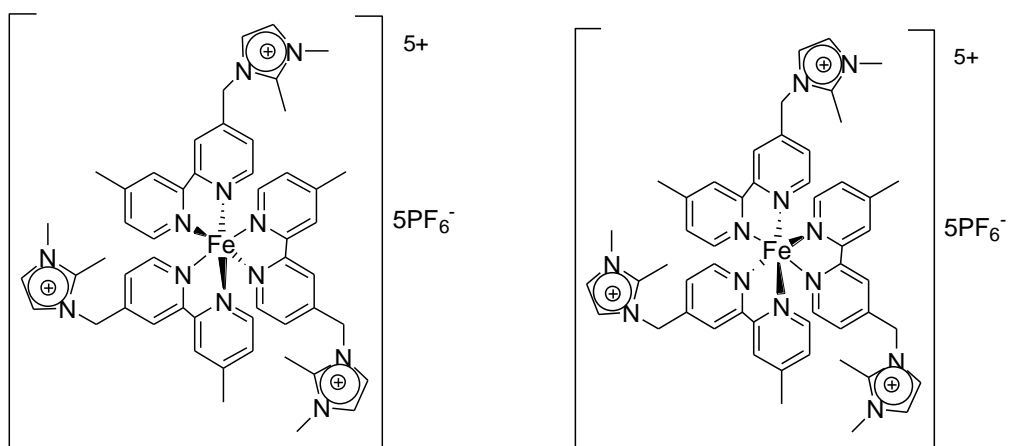


Figura 19: Estrutura sugerida para o complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

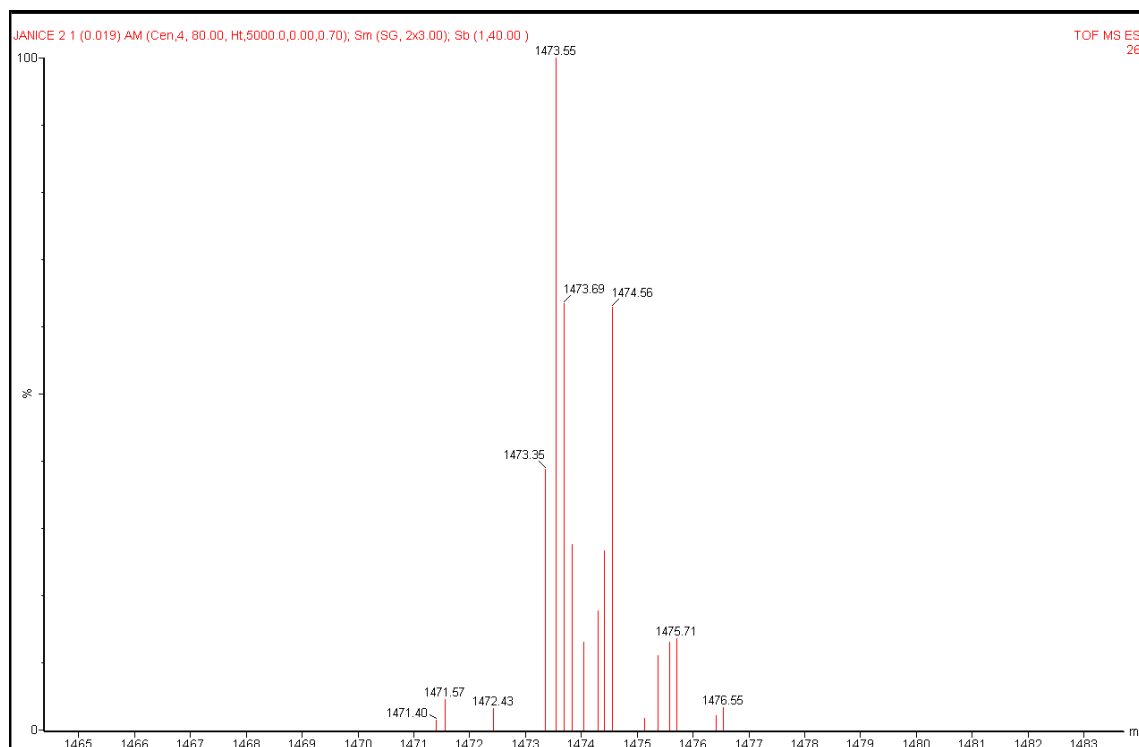


Figura 20: Espectro de ESI-MS(+) do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

O IV para o complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$, apresentado na Figura 21, mostra o deslocamento dos picos em relação ao ligante livre $(\text{bpy}-\text{Im})_3^+\text{MeSO}_3^-$, isso pode ser justificado pela coordenação ao metal, visto que é comum esse deslocamento especialmente com ligante bpy e phen. Observamos nas regiões $1400 - 1600$ e $700-900 \text{ cm}^{-1}$, as bandas referentes as deformações angular C-C e C-N do anel heterocíclico. Os picos relacionados com a deformação do anel aromático N-doador heterociclos são observados no espectro de IR para o ligante, são deslocadas a campos mais alto devido à coordenação ao metal.

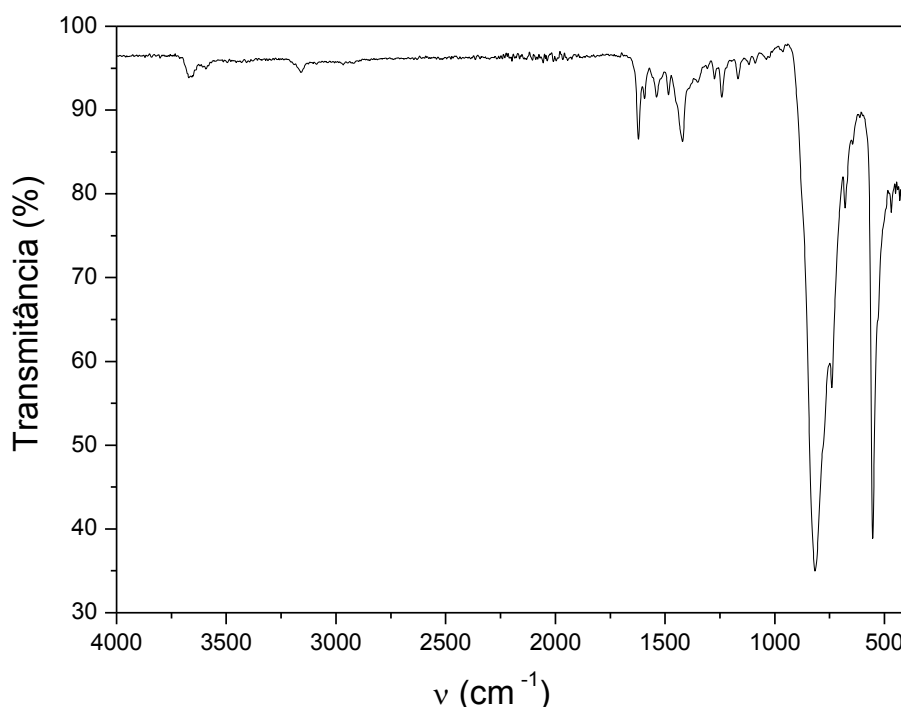


Figura 21: Espectro de Infravermelho para o complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

O espectro de UV-Vis, Figura 22, mostra um espectro característico de complexo metálico (Fe) e a 2,2'-bipiridina (bpy), como já reportado por *Berger et al* ^[123], em que os espectros visíveis são dominados por metal-ligando de transferência de carga (TCML), transições envolvendo excitação no menor orbital π^* desocupado, do ligante bipiridina. Assim podemos observar uma banda em 350 nm correspondente a MLCT transição $d \rightarrow \pi^*(\chi)$, e em 530 nm correspondente a transição MLCT $d \rightarrow \pi^*(\psi)$.

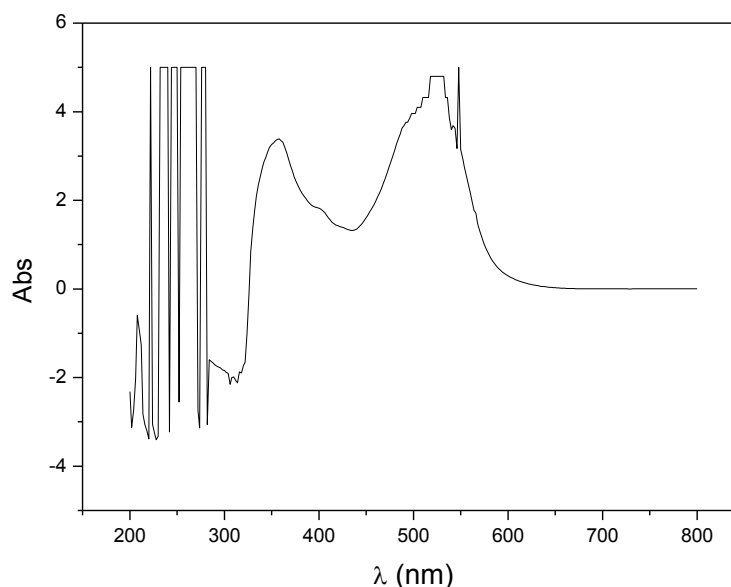


Figura 22: Espectro de UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{dmbpy-Im})_3]^{2+}5\text{PF}_6^-$.

4.2. Remoção dos Compostos Sulfurados

4.2.1 Testes preliminares de reações de oxitratamento com n-octano

Radicais hidroxila obtidos *in situ* a partir da reação entre o peróxido e hidrogênio com ânions ferrosos (convertidos em íons férricos) em solução aquosa originam o reagente Fenton (OH^*), um forte agente oxidante (Figura 23).

A oxidação dos compostos sulfurados se dá através do reagente Fenton no qual o líquido iônico desempenha o papel de estabilizar o radical hidroxila. Porém, os íons férricos recém-formados podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio formando água e oxigênio.



Figura 23: Formação do radical hidroxila.

Os testes preliminares basearam-se no trabalho de *Lissner et al* ^[124], onde o autor utiliza líquido iônico funcionalizado e uma solução de ácido acético para formar o perácido em vez do reagente Fenton.

Primeiramente preparou-se a solução de *n*-octano contendo 1000ppm de enxofre, a partir do DBT. Estipulou-se uma quantidade de 10% de catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ solubilizado em BMI.BF_4^- e fez-se os testes a 60 °C sob refluxo, durante 24 horas.

A Tabela II apresenta a concentração em mmol para os reagentes acima citados, partindo de 1g de *n*-octano contendo 1000 ppm de S, nota-se que a relação substrato/catalisador é de 14/1.

Tabela II: Concentração em mmol dos reagentes.

[] de Cat.	[] Enxofre	[] H ₂ O ₂ (0,25mL)	[] H ₂ O ₂ (0,01mL)
0,003	0,0413	10,85	0,43

Para as mesmas condições fez-se o branco da reação (sem catalisador) e os resultados obtidos foram de 98,06% e 29,44% respectivamente para a reação com catalisador e o branco. Validando assim a eficiência do catalisador.

A seguir, nas mesmas condições, fizemos as reações para o branco do líquido iônico, ou seja, sem catalisador e sem peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Observou-se que nessas condições o líquido iônico BMI.BF₄ tem a capacidade de reter 38% do sulfurado em um período de 4 horas de reação e mantendo este como máximo (Figura 24).

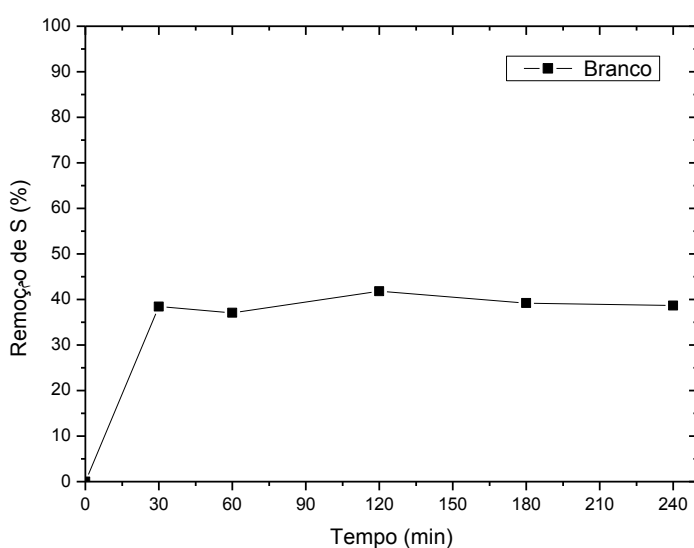


Figura 24: Percentagem de extração de sulfurado no Líquido Iônico BMI.BF₄⁻.

4.2.2. Estudos das condições Reacionais

Com o intuito de otimizar a reação, estudou-se algumas variáveis: temperatura, tempo, concentração de H₂O₂, concentração de catalisador.

A Tabela III apresenta a variação do tempo de reação, como pode-se observar em 4 horas e em 48 horas de reação os resultados não variaram muito, então fez-se nas mesmas condições a reação ate 4,5 horas e retirou-se alíquotas a cada 15 minutos na hora inicial e a cada 30 minutos até completar 4,5 horas, este resultado pode ser observado no gráfico da Figura 25.

Tabela III: Variação do tempo de reação

Reação	Tempo (h)	% remoção	Branco
1	1	78	58
2	4	74	30
3	4,5	93	25
4	20	99	25
5	24	95	53
6	48	95	52

Condições: 1 mL LI (BMI.BF₄⁻), 1,3mL de n-octano contendo 1000 ppm de S, temperatura 60°C, 10% de catalisador.

O gráfico da Figura 25 mostra que a remoção de S, para o branco da reação, estabilizou-se logo aos 15 minutos iniciais, mantendo-se próximo aos 20% de remoção. Já para a reação com catalisador, nota-se que a remoção é ascendente e alcança a marca de 94% em 4,5 horas de reação. Isso demonstra a eficiência do catalisador, pois ao comparar com o branco nas mesmas condições reacional, nota-se a significativa diferença na percentagem de remoção de S.

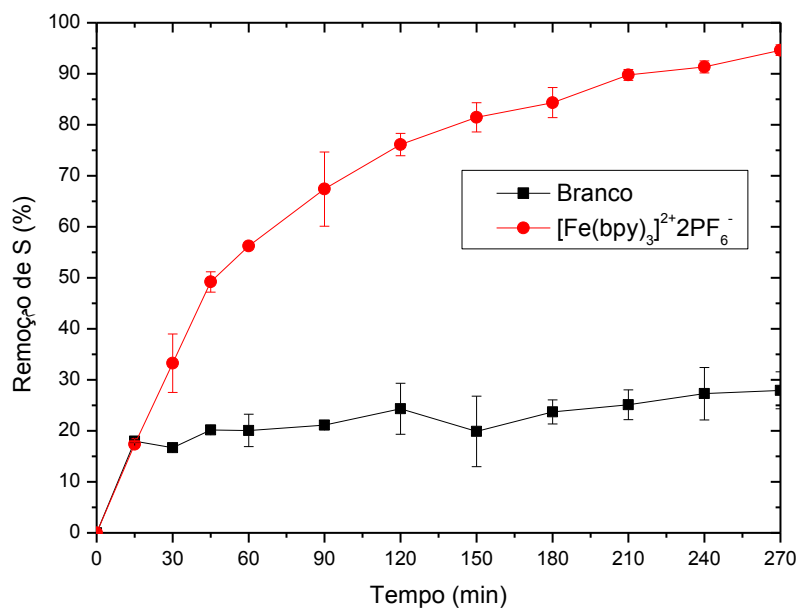


Figura 25: Remoção de S com a variação do tempo.

Realizou-se também uma reação com uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio (0,1mL em vez de 0,25 mL) e obteve-se para as mesmas condições reacionais uma remoção de 88%, demonstrando que o peróxido é o ativador da reação, e que a quantidade utilizada anteriormente pode ser reduzida. Então testou-se diferentes concentrações de H₂O₂. Os resultados estão expostos na Tabela IV.

Tabela IV: Reações com variação na concentração de H₂O₂.

Reação	H ₂ O ₂ (mL)	[] de H ₂ O ₂ (mmol)	% remoção
1	0,01	0,13	49
2	0,04	0,52	65
3	0,05	0,65	47
4	0,1	1,3	88
5	0,25	3,25	95

Condições: 1 mL LI (BMI.BF₄⁻), 1,3mL de n-octano contendo 1000 ppm de S, temperatura 60°C, 10% de catalisador [Fe(bpy)₃]²⁺ 2PF₆⁻.

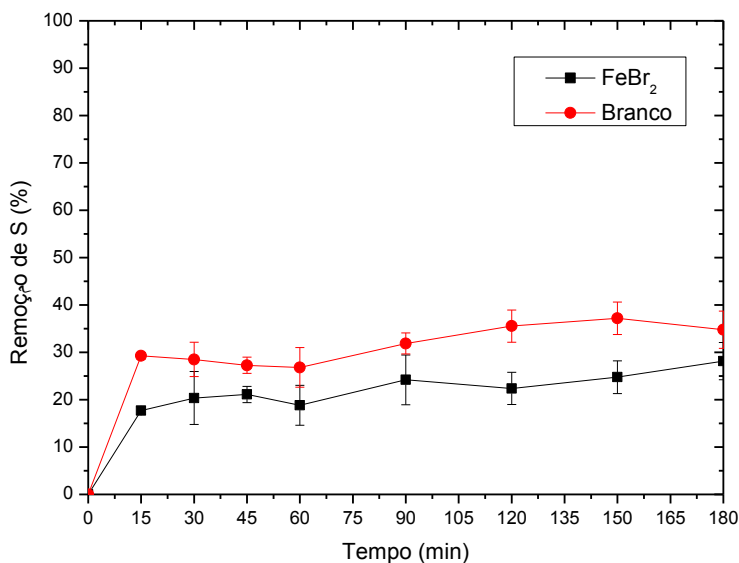
A Tabela V apresenta os resultados da variação da concentração de catalisador.

Tabela V: Variação de concentração de catalisador.

Reação	[] $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	% remoção
1	1%	61
2	7,5%	93
3	10%	98

Condições: 6 horas de reação; 1mL LI (BMI.BF_4^-), 1,3mL de n-octano contendo 1000 ppm de S, temperatura 60°C.

Observou-se durante as reações que a partir dos 50 minutos ocorria uma mudança visual na reação, passando de vermelho escuro para branco. Isso é característico da oxidação do Fe^{II} para Fe^{III} , suspeitou-se que a catálise estava relacionada somente com o Ferro, e que a influência do ligante 2,2'-bipiridina não era significativa para a reação. Assim realizou-se, nas mesmas condições reacionais o oxitratamento solubilizando FeBr_2 no líquido iônico. Os resultados obtidos foram comparáveis com os resultados do branco da reação (sem catalisador), apresentando no máximo 28 % de remoção, como observado no gráfico da Figura 26. Confirmando assim que quem esta promovendo a reação é o complexo e não apenas o Fe.

**Figura 26:** Percentagem de remoção de S com FeBr_2 .

Com o intuito de melhorar o tempo reacional, fez-se um estudo da melhor temperatura. Os resultados estão expostos na Tabela VI.

Tabela VI: Reações com variação da temperatura.

Reação	Temperatura	% remoção
1	60 °C	64
2	75 °C	97
3	90 °C	99

Condições: 3,5 horas de reação; 1mL LI (BMI.BF₄), 1,3mL de n-octano contendo 1000 ppm de S, 0,25mL de H₂O₂.

A melhor temperatura foi de 90 °C, porém a 75 °C a percentagem de extração foi muito próxima e como a 90 °C já se aproxima da temperatura de decomposição do peróxido de hidrogênio, optou-se por 75 °C.

Após os testes preliminares determinou-se as melhores condições para as reações de dessulfurização, sendo elas:

Condições físicas: temperatura de 75 °C, sob refluxo; a agitação magnética não teve um tópico especial, porém devido a pequena quantidade de amostra admitiu-se uma agitação de 200 rpm; para a temperatura adotada, o tempo reacional pode ser reduzido para 2 horas, então, optou-se por 135 minutos para oferecer uma margem de segurança.

Condições químicas: 7,5 % de catalisador, em relação ao substrato, isso equivale 16:1 (substrato : catalisador); e 250 µL (0,25 mL) de agente oxidante, H₂O₂, uma menor quantidade, prejudica a eficiência da oxidação, (visto que a concentração é 30%, e isso equivale a 3,25 mmol) e uma maior quantidade prejudicaria a eficiência da extração, visto que a decomposição do peróxido de hidrogênio forma água que se deposita na interface liquido iônico: combustível, dificultando a extração.

Para determinação do produto da oxidação, extraiu-se do liquido iônico com éter etílico e fez-se uma análise de CG-MS, onde observou-se que o produto formado foi a sulfona.

4.2.3. Reações de dessulfurização com $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$:

Após determinar as melhores condições reacionais realizou-se os testes de dessulfurização oxidativa com os três líquidos iônicos mais utilizados na literatura para reações de dessulfurização. Os líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.NTf₂, apresentam propriedades de grande relevância para esse uso devido a sua estrutura organizacional. As interações entre LI derivado do cátion imidazólio e as moléculas saturadas aromáticas ocorrem via interação CH (núcleo imidazólio) e o sistema π (núcleo aromático). Os elétrons π do anel aromático permitem a interação com os hidrogênios do anel imidazólio através de interações CH-π.

Juntamente com a reação de ODS realizamos o branco da reação (sem Catalisador) para todos os líquidos iônicos. A Tabela VII apresenta os resultados obtidos para essas reações.

Tabela VII: ODS com o catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ com diferentes LIs

Líquido Iônico	% de remoção		Conc. Final de S (ppm)	
	Branco	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	Branco	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$
BMI.BF ₄	25	93	786	58
BMI.PF ₆	15	98	866	19
BMI.NTf ₂	15	99	747	8

Condições: 0,5mL de LI; 7,5% cat.; 0,25μL H₂O₂; 1,3mL de *n*-octano contendo 1000ppm de S; 200 rpm; T = 75 °C; t = 135min.

Como observa-se, a eficiência do catalisador é considerável obtendo-se quase 100% para os líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI NTf₂, e a concentração de enxofre para o BMI.NTf₂ após 2h15min é menor que 10 ppm.

O gráfico da Figura 27 apresenta a cinética da reação onde observa-se que a reação $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^- + \text{BMI NTf}_2$ se estabiliza logo aos 15 minutos iniciais, demonstrando as fortes interações entre o LI e o composto sulfurado.

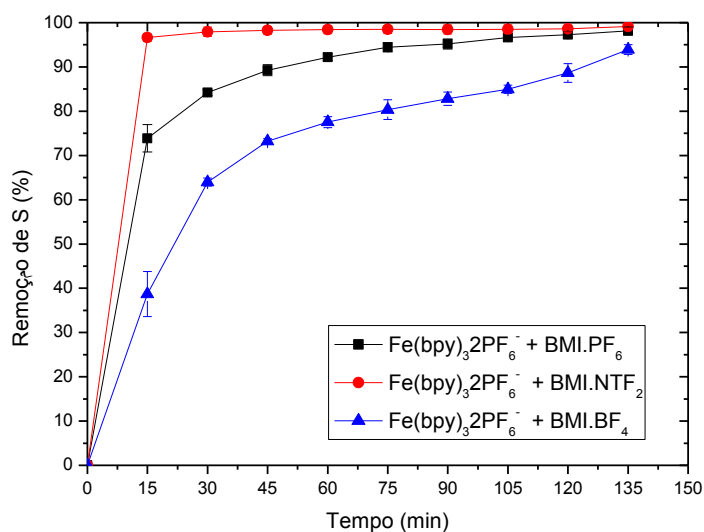


Figura 27: ODS com $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$ em diferentes LIs.

A estabilização da reação também foi observada aos 15 minutos para as reações “branco”, porém como mostra o gráfico da Figura 28 os resultados de remoção são bastante inferiores.

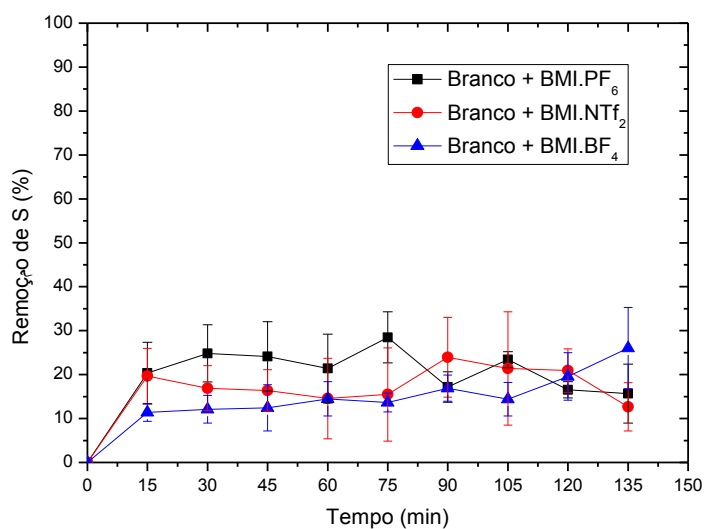


Figura 28: ODS sem catalisador, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, em diferentes LIs.

Através dos resultados apresentados acima comprova-se a eficiência do catalisador de ferro proposto nesse trabalho. Entretanto sabe-se que apesar do catalisador ter boa interação com o líquido iônico, muitas vezes é lixiviado pelos

produtos formados para a fase do combustível ^[125]. Isso foi observado em nossas reações, através dos resultados de nitrogênio total que são realizados no mesmo aparelho usado para verificação da remoção de enxofre, Antek. O nitrogênio presente na reação refere-se apenas ao ligante 2,2'-bipiridina do catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, visto que o combustível modelo está contaminado apenas com enxofre, oriundo do DBT. Observa-se que ao passo que diminuía a concentração de S, levemente aumentava a concentração de N, como no gráfico da Figura 29, isso quer dizer que o catalisador está sendo lixiviado para a fase do *n*-octano.

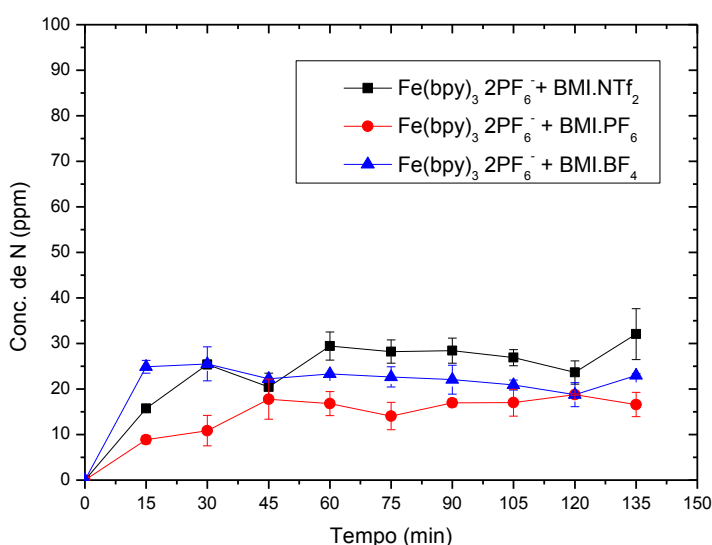


Figura 29: Aumento da concentração de N na fase do combustível.

A presença do catalisador é considerada uma contaminação no combustível, além da indesejada perda de catalisador, o que provocaria mais uma etapa de purificação. Para tanto pesquisou-se um novo catalisador de ferro que mantivesse as características do apresentado acima, porém que apresentasse propriedades capazes de minimizar sua lixiviação.

Tem-se conhecimento de que os catalisadores ionofílicos são bons imobilizadores de complexos que têm como precursor um metal de transição, no caso o Ferro, devido a introdução de uma porção imidazólio que garante a fixação do complexo na fase líquido iônico, possibilitando a reutilização do catalisador.

[126]

A síntese do catalisador e sua caracterização já foi descrita neste trabalho, trata-se do $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

4.2.4. Reações de dessulfurização com $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$

Utilizando as mesmas condições reacionais que as usadas para o catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, fez-se as reações de ODS para o catalisador ionofílico $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$. Como apresentado na Tabela VIII.

Tabela VIII: ODS com o catalisador $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$ com diferentes LIs

Líquido Iônico	% de remoção	Conc. final de S (ppm)
BMI.BF ₄	97	26
BMI.PF ₆	99	9
BMI.NTf ₂	99	3

Condições: 0,5mL de LI; 7,5% cat.; 250μL H₂O₂; 1,3mL de *n*-octano contendo 1000ppm de S; 200 rpm; T = 75 °C; t = 135min.

Através dos resultados da Tabela VIII verifica-se a eficiência do catalisador ionofílico proposto, onde obtivemos resultados de remoção de 99% para os líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.NTf₂, o que confere menos de 10 ppm para a concentração final de sulfurado, e de 97 % para o BMI.BF₄. O gráfico da Figura 30 traz a cinética dessas reações.

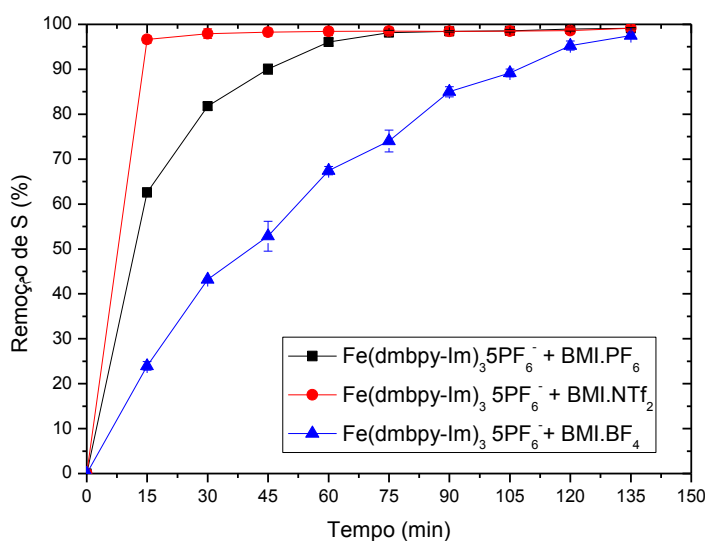


Figura 30: Cinética da reação ODS com o catalisador $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$.

Pelo gráfico da Figura 30 verifica-se que assim como no caso do catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, o LI BMI.NTf₂, apresentou melhores resultados, atingindo o equilíbrio logo nos 15 minutos iniciais de reação. Nota-se também que todos os resultados foram melhores para o complexo ionofílico em comparação com o primeiramente proposto.

No que se refere a concentração de N observada no analisador de Nitrogênio total, observou-se no decorrer das reações se mantinham em concentrações mínimas, sendo que a concentração final foi de 2,94; 0,74 e 0,59 para as reações com os Lis BMI.BF₄⁻, BMI.NTf₂⁻ e BMI.PF₆⁻ respectivamente.

Sendo assim, pode-se afirmar que o catalisador ionofílico $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$ proposto apresentou melhor eficiência nas reações de ODS e ainda manteve-se mais fortemente ligado ao líquido iônico, sendo menos lixiviado para o combustível do que o catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$. A Tabela IX traz um comparativo das reações. O que pode ser melhor visualizado no gráfico da Figura 31.

Tabela IX: Reações de ODS com diferentes Líquidos Iônicos

Líquido Iônico	% de remoção		
	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$	$[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	Branco
BMI.BF ₄	93	97	25
BMI.PF ₆	98	99	15
BMI.NTf ₂	99	99	15

Condições: 0,5mL de LI; 7,5% cat.; 0,25μL H₂O₂; 1,3mL de *n*-octano contendo 1000ppm de S; 200 rpm; T= 75 °C; t = 135min.

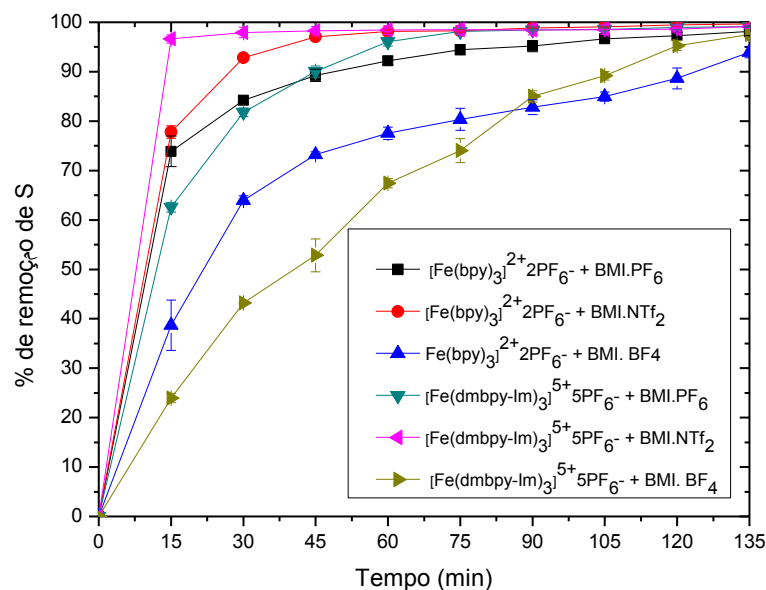


Figura 31: Percentagem de remoção de S para as reações empregando os catalisadores de ferro propostos.

4.3. Sistema de Recargas

A partir dos resultados obtidos fez-se o teste de recargas para o sistema proposto, onde se utilizou o líquido iônico BMI.NTf₂, que foi o melhor resultado obtido para ambos catalisadores. Adotou-se um período reacional de 1 hora, pois como mostra o gráfico da Figura 31, em 1 hora a reação já adquiriu o equilíbrio.

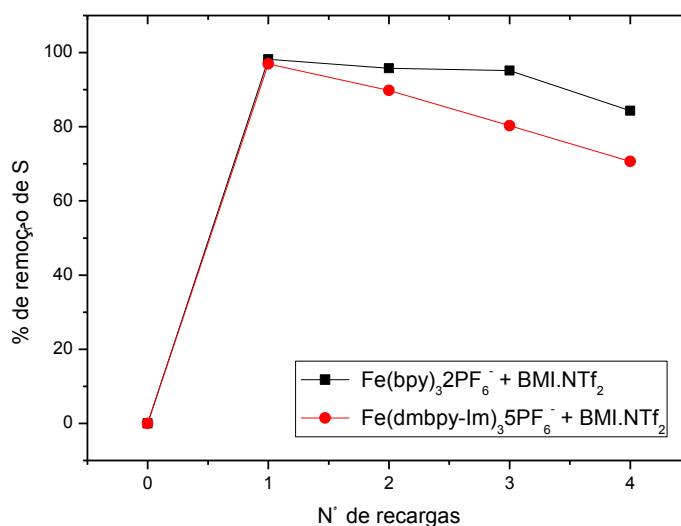
A Tabela X apresenta os resultados de remoção de enxofre para cada recarga. Assim como nos teste iniciais partiu-se de 1000 ppm de S solubilizados em *n*-octano, após uma hora de reação, retirava-se a fase sobrenadante, referente ao *n*-octano e se introduzia uma nova amostra (1,3 mL de *n*-octano contendo 1000 ppm de S) e 0,25mL de agente oxidante. As demais condições foram mantidas: 0,5 mL de BMI.NTf₂, 75°C, agitação de 200 rpm, e 7,5 % de catalisador.

Tabela X: Comparação dos catalisadores para um sistema de recargas

Recarga	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$		$[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	
	[] S (ppm)	% Remoção	[] S (ppm)	% Remoção
0	1027	0	1101	0
1	18	98	33	96
2	43	95	112	89
3	49	95	217	80
4	161	84	323	70

Condições: 0,5mL de BMI.NTf₂⁻, 0,25mL de H₂O₂, 75 °C, 200rpm, 1,3mL de *n*-octano contendo 1000 ppm de enxofre e 7,5 % de catalisador.

Como verifica-se na Tabela X, os resultados de remoção foram melhores para o catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, isso pode ser atribuído ao fato de que o catalisador é lixiviado para o combustível havendo uma maior interação com os sulfurados, promovendo a maior oxidação. Como já era esperado, nota-se no gráfico da Figura 32, que a percentagem de remoção decai com o aumento do número de recargas, isso devido a fatores como a perda de catalisador para a fase do combustível e também a saturação da capacidade de adsorção do LI.

**Figura 32:** Remoção de S em um sistema de recargas.

4.4. Amostras com Carga Real

A finalidade de sintetizar um catalisador é colocá-lo a disposição da indústria, assim como o projeto é em parceria com a PETROBRÁS, conseguiu-se uma amostra de carga real do combustível em estudo e procedeu-se com os teste de eficiência dos catalisadores propostos, partindo-se das mesmas condições já otimizadas. A Tabela XI apresenta os resultados de remoção de S e a Tabela XII as resultados de remoção de N.

Como observado na tabela de resultados, a amostra de carga real tem uma menor quantidade de sulfurados do que a amostra modelo, outro ponto importante é o de que existem outros compostos sulfurados além do dibenzotiofeno e como já reportado em trabalhos anteriores, alguns são de melhor e outros de menor extração que este, o que justifica a baixa percentagem de extração.

Tempo	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$		$[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	
	[] S (ppm)	Remoção S (%)	[] S (ppm)	Remoção S (%)
0	125	0	113	0
15	66	46	58	48
30	70	43	52	53
45	65	47	46	59
60	62	49	41	63
75	61	50	40	64

Condições: 0,5mL de BMI.NTf_2^- , 0,25mL de H_2O_2 , 75 °C, 200rpm, 1,3mL de n-octano contendo 1000 ppm de enxofre e 7,5 % de catalisador.

No que se refere aos compostos nitrogenado presentes no combustível real, o sistema se mostrou eficiente apesar de não ter sido feito nenhum tipo de estudo nesse ângulo. Conforme a Tabela XII, a concentração de N ficou abaixo de 15 ppm para o complexo ionofílico representando 82% de remoção.

Tabela XII: Remoção de N em carga real de combustível

Tempo	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$		$[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$	
	[] N (ppm)	Remoção N (%)	[] N (ppm)	Remoção N (%)
0	92	0	80	0
15	33	63	15	80
30	37	59	16	79
45	31	65	15	81
60	29	68	14	82
75	33	63	14	82

Condições: 0,5mL de BMI.NTf₂⁻, 0,25mL de H₂O₂, 75 °C, 200rpm, 1,3mL de n-octano contendo 1000 ppm de enxofre e 7,5 % de catalisador.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma metodologia que se mostrou eficiente para remoção de organossulfurados de um combustível modelo a partir do processo de dessulfurização oxidativa pela aplicação de líquidos iônicos e catalisadores de ferro em condições reacionais brandas. Inicialmente utilizou-se um catalisador de ferro (II), porém a necessidade de um catalisador que apresentasse a característica de não ser lixiviado para a fase do combustível motivou a síntese de um catalisador de ferro (II) com um ligante ionofílico, que apresentasse essa característica. Em resumo:

- A capacidade de extração dos líquidos iônicos utilizados quando aplicados sem a adição de catalisador é de 25% para o BMI.BF₄, e de 15% para o BMI.PF₆ e o BMI.NTf₂;

- O responsável pela catálise é o complexo de ferro, já que o brometo de ferro apresentou remoção comparável ao branco da reação, 28%, e a variação da concentração de peróxido de hidrogênio não apresentou variação significativa na percentagem de remoção de dibenzotiofeno, demonstrando que o peróxido é apenas o ativador da reação.

- O estudo cinético das reações demonstrou que tanto para as reações com o catalisador [Fe(bpy)₃]²⁺2PF₆⁻, quanto para as reações branco, a estabilização ocorreu logo aos 15 minutos iniciais;

- O complexo [Fe(bpy)₃]²⁺2PF₆⁻, para as condições determinadas no trabalho, demonstrou significativa eficiência nas reações de remoção de dibenzotiofeno, 99% quando utilizado o líquido iônico BMI.NTf₂, menos de 10ppm de S no produto final.

- O aumento da concentração de nitrogênio nas análises cinéticas confirmou, que, apesar da comprovada eficiência na remoção do dibenzotiofeno, o catalisador é lixiviado pelos produtos formados para a fase do combustível, ou seja, além da contaminação do produto ocorre a perda de catalisador;

- Para evitar a perda de catalisador e a consequente contaminação do combustível, sintetizou-se um catalisador com um ligante ionofílico, [Fe(dmbpy-Im)₃]⁵⁺5PF₆⁻. O imidazólio do ligante é capaz de promover a fixação do complexo na fase líquido iônico, evitando a lixiviação. Os resultados demonstraram que as

concentrações de nitrogênio, ao contrário do que observado com o catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, se mantiveram mínimas, menor que 1 ppm para os LIs BMI.NTf₂ e BMI.PF₆ e menor que 3 ppm para BMI.BF₄;

- Assim como o catalisador não ionofílico, o $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$ foi capaz de remover os sulfurados do combustível modelo a concentrações menores que 10 ppm, equivalente a 99%. E o estudo cinético atingiu o equilíbrio aos 15 minutos iniciais quando usado o líquido iônico BMI.NTf₂;

- O sistema de recargas se manteve mais estável para a reação que utilizou o catalisador não ionofílico, apresentando menor eficiência a partir da quarta recarga, 84% de remoção, enquanto a reação com o ligante ionofílico apresentava 80% de remoção já para a terceira recarga e 70% na quarta. Isso se deve ao fato de o catalisador ionofílico estar mais interligado com o líquido iônico do que o não ionofílico, e a diminuição na eficiência esta relacionada com a perda de catalisador para a fase combustível bem como a saturação da capacidade extratora do líquido iônico;

- Em reações com amostra real o catalisador ionofílico, $[\text{Fe}(\text{dmbpy}-\text{Im})_3]^{5+}5\text{PF}_6^-$, apresentou-se mais eficiente que o catalisador $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}2\text{PF}_6^-$, tanto para a extração de sulfurados quanto para nitrogenados, porém estas reações não estão otimizadas, e precisam ser estudadas mais profundamente.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

O complexo de ferro(II) tris-bipiridirina modificado com fragmento ionofílico imobilizado em líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio gera um novo sistema catalítico – robusto, reciclável e com mínima lixiviação para a fase hidrocarboneto -- para a oxidação de compostos organossulfurados em cargas reais de combustíveis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grange, P.; Vanhaeren, X.; “ *Hidrotreating catalys, na old story with new challenges*”. **1997**, 36, 375-391.
2. Uller, A.P.R.; Cohen, B.; Mendes, M.; RODRIGUES, H.T.; *Nota Técnica 07: Capacidade Inovativa do Segmento Refino*. **2003**.
3. Grossman, M.J.L.; Prince, R. C.; Minak-Bernero, V.; George, G.N.; Pikinging, I.J.; *Applied and Environmental Microbiology*. **2001**. 67, 1949-1952.
4. Yu, G.L.; Chen, H.; Zhu, Z.; *Energy & Fuels*, **2005**. 19, 447-452.
5. Sharipov, A.K.N.; *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **2005**, 41, 225-229.
6. Chica, A.C.; Dómine, M. E.; *Journal of Catalysist*, **2006**. 242, 299 – 308.
7. Caero, L.C.H.; Pedraza, F.; Murrieta, F.; *Catalysis Today*, **2005**. 107-08, 564-569.
8. Esser, J.W.; Jess, A.; *Green Chemistry*, **2004**. 6, 316 – 322.
9. Xie, L.L.F.-R., A.; Pellet-Rosting, S.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Estager, J.; Vrinat, M.; Lemaire, M.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**. 47, 8801 – 8807.
10. Dupont, J.; de Souza, R.F.; SUAREZ, P.A.Z.; *Chem. Rev.*, **2002**. 102, 3667-3691.
11. Consorti, C.S.; de Souza, R. F.; Dupont, J; Suarez, P.A.Z.; *Química Nova*, **2001**, 24, 830-837.
12. Buzzeo, M.C.E.; Compton, R.G.; *Chemphyschem*, **2004**, 5, 1106-1120.
13. Song, C.E.; *Chem. Commun*, **2004**, 1033-1043.
14. Reich, R.A.S.; Bohaychick, J.; Urbanski, J.A.; *Lubr. Eng.*, **2003**, 59, 16-21.
15. Souza, R.F.; Gonçalves, J.P.; Dupont, J.; *Eletrochem Commun*, **2003**, 5, 728-731.
16. Gorlov, M.K.; *Dalton Transations*, **2008**, 2655.
17. Anderson, J.L.; Pino, V.; *Analytica Chemica*, **2003**, 75, 4851-4858.
18. Park, S.K., *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, 14, 432-437.
19. Sheldon, R.; *Chemical Communications*, **2001**, 2399-2407.
20. Wasserscheid, P. ; Keim, W.; *Angewandte Chemie-International* **2000**. 39, 3772-3789.
21. Galinski, M.L.; Stepniak, I.; *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 5567-5580.
22. Wilkes, J.S.L.; Wilson, R. A.; Hussey, C.L.; *Inorganic Chemistry*, **1982**. 21, 1263-1264.
23. Bartak, D.E.O., R.A., *Journal Of The Electrochemical Society*, **1975**, 122, 600-607.
24. Chum, H.L.K.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A.; *American Chemical Society*, **1975**, 97, 3264-3265.
25. Welton, T.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 2459-2477.
26. Wasserscheid, P.K.; *Angewandte Chemie-International*, **2000**, 39, 3772-3789.
27. Venkatesan, R.P.; Schoelten, J.D.; Pezzi, R.P.; Machado, G.; Dupont, J.; *Journal Of Materials Chemistry*. 21, 3030-3036.
28. Gelesky, M.A.S.; Foppa, L.; Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Dupont, J.; *Biomacromolecules*, **2009**. 10, 1888-1893.
29. Umpierre, A.P.; Fecher, G.H.; Morais, J.; Dupont, J.; *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2005**, 347, 1404-1412.
30. Silveira, E.T.U; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. L. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J., *Chemistry-A European Journal*, **2004**, 10, 3734-3740.

31. Consorti, C.S.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P.A. Z., *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, **2003**, 14, 401-405.
32. Soares, P.A.Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron*, **1996**. 15, 1217-1219.
33. Venkatesan, R.P.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J., *Journal Of Materials Chemistry*, **2011**, 21, 3030-3036.
34. Parshall, G.W.; *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, **1972**, 94, 8716.
35. Chauvin, Y.M.; Olivier, H.; *Angewandte Chemie-International*, **1995**, 34, 2698-2700.
36. Anderson, J.L.; Ellern, A.; Armstrong, D. W.; *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 593.
37. Speight, J.G.; *Petroleum Chemistry and Refining*. II Séries, **1988**, Cap 8 e 11, 8-29 e 11-29.
38. Yang, X.X.; Klabunde, K. J.; Hohn, K. L.; Erickson, L. E.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 4819.
39. Babich, I.V.; *Fuel*, **2003**, 82, 607-631.
40. Shorey, S.W.; *Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels*. Hart Energy Group, **1999**, 41-42.
41. Zhang, S.G.; Zhang, Z. C.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, 43, 614.
42. Song, C.S.; *Catalysis Today*, **2003**, 86, 211.
43. Ma, X.L.; Mochida, I.; *Industrial & Engineering Chemistry*, **1994**, 33, 218-222.
44. Shafi, R.H., G. J., *Catalysis Today*, **2000**, 59, 423-442.
45. Gates, B.C.T., H., *Polyhedron*, **1997**. 16: p. 3213-3217.
46. Lee, J.I.; Dumeignil, F.; Miyazaki, K.; Omori, Y.; Qian, E. W.; Kabe, T.; *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical*, **2004**, 209, 155-162.
47. Quian, E.W.; Li, L.; Ishihara, A.; Kabe, T.; *Journal Of Catalysis*, **2004**, 221, 294-301.
48. Suo, Z.M. C.; Liao, W.; Jin, M.; Lv, H., *Fuel Processing Tecnology*, **2011**. 92: p. 1549-1553.
49. Nakashima, F.K.; Maruyama, T.; Goto, M.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, 4368.
50. Choi, Y.J.; Cho, B.M.; Yeo, Y.K.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, 5504.
51. Branco, L.C.; Afonso, A.M.; *Angewandte Chemie-International*, **2002**, 41, 2771.
52. Branco, L.C.; Afonso, A.M.; *Chemistry-a European Journal*, **2002**, 8, 3865.
53. Matsumoto, M.; Kondo, K.; *Journal of Membrane Science* **2005**, 246, 77.
54. Cheng, Z.L.; Luo, M.F.; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2009**, 97, 1.
55. Santos, J.H.L.; Remoção de Enxofre da Mistura Propanotiol/Ciclo-Hexano em Sistema a Leito Fixo Utilizando Adsorvente Ni/NaY. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, **2005**, p. 127.
56. Irvine, R., Consider Laster Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline. *Hart Energy Group*, **1999**, p. 18-19.
57. Breck, D.W.; John Wiley and Sons, Inc.; **1974**.
58. Ball, P.; Princeton University Press, Princenton, **1994**.
59. Lima, E.C.D.; *Relatório de Estágio Curricular*, Ufpe, Recife-Pernambuco, **2004**.
60. Lin, L.; Zhang, Y.; *Journal of Membrane Science* **2008**. 325, 438.

61. Ma, Z.G.; Huai, Y.J.; Guo, J.; Deng, Z.H.; Suo, J.S.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2008**, 48, 267.
62. Lin, L.; Li, H.; *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 350-355.
63. Zhao, C.; Chen, J.; Qi, R.; Luan,Z.; *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2009**, 17, 707.
64. Ogoshi, T.; Chen, Y.; *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 315.
65. Voss, R.; Thompson, J.; Chen, Y.; Pelton, R.H.; Brennan, J.D.; *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17, 4854.
66. Ali, M.F.; Al-Malki, A.; Ahmed, S.; *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 536-544.
67. Lu, L.; Gao, J. B.; Gao, G. H.; He, M. Y.; *Energy & Fuels* **2007**, 21, 383.
68. Shiraishi, Y.; T.H.; *Energy & Fuels*, **2004**. 18, 37.
69. Zannikos, F.; Stournas, S.; *Fuel Processing Technology*, **1995**, 42, 35.
70. Jia, Y.H.; Ning, G.L.; Jin, C.Z.; *Catalysis Today*, **2009**, 140, 192.
71. Yazu, K.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K.; *Energy & Fuels* **2001**, 15, 1535.
72. Lissner, E.; de Souza, W.F.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Chemsuschem*, **2009**, 2, 962.
73. Zhu, W.S.; Hang, X.; Yan, Y.S.; Lu, H.D.; Xia, J.D.; *Energy & Fuels*, **2007**, 21, 2514.
74. Lo, W.H.; Wei, G. T.; *Green Chemistry*, **2003**, 5, 639.
75. Deshpande, A.; Prakash, A.; *Energy & Fuels*, **2005**, 19, 28.
76. Jia, Y.; Ning, G.; Jin,C.; *Catalysis Today*, **2009**, 140, 192.
77. Freyermuth, H.B.B.; Schultz, H. S.; *Production of Sulfoxides and Sulfonas. US Patent 3,006,963*, **1961**.
78. CO, B.; *Dessulphurisation of Hydrocarbon of Materials. The British Petroleum Company*, **1964**, US 94932.
79. Tanada, S.; Kawasaki, N.; Torii, Y.; Kitayama, S.; *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 217, 417.
80. Zhu, W.; Hang, X.; Yan, Y.;Lu, J.; Xia, J.; *Energy & Fuels*, **2007**, 21, 2514.
81. Liu, X.M.Z.; Zhang, X. P.; Zhang, S. J.; *Aiche Journal*, **2010**, 56, 2983-2996.
82. Alonso, L.A.; Francisco, M.; Rodrigues, O.; Soto, A.; *Aiche Journal*, **2001**, 53, 3108-3115.
83. Alonso, L.A., A.; Francisco, M.; Rodrigues, O.; Soto, A., *Journal Of Chemical Thermodynamics*, **2008**, 40, 966-972.
84. Hunag, C.P.C.; Zhang, J.; Lui, Z.C.; Li, Y.X.; *Energy & Fuels*, **2004**, 18, 1862-1864.
85. Li, F.T.L.; Sun, Z. M.; Chem, L. J.; Zhao, D. S.; Liu, R. H.; Kou, C. G., *Energy & Fuels*, **2010**, 24, 4285-4289.
86. Holbrey, J.D.L.-M.; Rothenberg, G.; Seddon, K.R.; Silvero, G.; Zheng, X.; *Green Chemistry*, **2008**, 10, 87-92.
87. Linkhanova, N.V.G.-L.; Flores, E.A.; Garcia, P.; Dominguez-Aguilar, M.A.; Palmequq, J.; Martinez-Palou, R. , *Molecular Diversity*, **2010**, 14, 777-787.
88. Lu, L.C.; Gao, J. B.; Gao, G. H.; He, M. Y; *Energy & Fuels*, **2007**, 21, 383-384.
89. Zhu, W.S.; Hang, X.; Yan, Y. S.; Lu, H. D.; Xia, J. X.; *Energy & Fuels*, **2007**, 21, 2514-2516.
90. Li, H.M.; Zhu, W. H.; Lu, J. D.; Shu, H. M.; Yan, Y. S.; *Industrial & Engineering Chemistry Reseach*, **2009**, 48, 9034-9039.
91. He, L.N.L.; Zhu, W.S; Guo, J.X.; Jiang, X.; Lu, J.D.; Yan, Y.S.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47, 6890-6895.

92. Li, H.M.Z.; Wang, Y.; Zhang, J.T.; Lu, J.D.; Yan, Y.S.; *Green Chemistry*, **2009**, 11, 810-815.
93. Lo, W.H.; Wei, G.T.; *Green Chemistry*, **2003**, 5, 639-642.
94. Zhao, D.S.; Duan, E. H.; *Molecules*, **2009**, 14, 4351-4357.
95. Li, F.T.; Wen, J.H.; Zhao, D.S.; Sun, Z.M.; Liu, Y.; *Green Chemistry*, **2009**, 11, 883-888.
96. Chi, Y.L.; Jiao, Q.; Liu, Q.; Yan, P.; Liu, X.; Welz-Biermann, U., *Green Chemistry*, **2011**, 13, 1224-1229.
97. Li, H.M.Z.; Lu, J. D.; Jiang, X.; Gong, L. S.; Zhu, G. P.; Yan, Y. S.; *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2009**, 96, 165-173.
98. Liu, S.Z.W.; Cui, B. C.; Sun, L. L.; *Fuel*, **2008**, 87, 422-428.
99. Caero, L.C.N.; Gutierrez-Alejandre, A.; *Catalysis Today*, **2006**, 116, 562-568.
100. Kocal, J.U.; *Patent n° 6277271*, **2001**.
101. Zapata, B.P.; Velenzuela, M. A.; *Catalysis Today*, **2005**, 106, 219-221.
102. Garcia-Gutierrez, J.L.F.; Hernandez-Teran, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jimenez-Crus, F.; *Applied Catalysis a-General*, **2006**, 305, 15-20.
103. Sampanthar, J.T.X.; Dou, H.; Nah, T.Y.; Rong, X.; Kwan, W. P.; *Applied Catalysis B-Environmental*, **2006**, 63, 85-93.
104. Cedena-Caero, L.G.-B.; Fraustro-Cuevas, A.; Guerra-Gomes, H. D.; Cuevas-Garcia, R.; *Catalysis Today*, **2008**, 133, 244-254.
105. Ciclosi, M.D.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M; Manoury, E.; Poli, R.; *Organometallics*, **2008**, 27, 2281-2286.
106. Dupont, J.; de Souza, R.F; Suarez, P.A.Z.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3691.
107. Dupont, J.; Soares, P.A.Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441-2452.
108. dos Santos, M.R.; *ChemSusChem*, **2012**. 5(4), 716-726.
109. Hu, X.M.; Sun, Y.; Chen, H.; Li, H.; *Catalysis Communications*, **2009**, 10, 1908-1912.
110. Zhang, Y.Z.; Li, C.; Gou, S.; Wang, G.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 1158-1165.
111. Pasiuk-Bronikowska, W.B.; *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 215.
112. Zhang, W.S.; Muir, D.; *Hydrometallurgy*, **2000**, 55, 229.
113. Brandt, C.F.; Van Eldik, R.; *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33, 687.
114. Ziajka, J.B.; Warneck, P.; *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 2549.
115. Brandt, C.v.E.; *Transition Met. Chem.*(Dordrecht, Neth.), **1998**, 23, 667.
116. Zhang, Y.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 51(3), 1158-1165.
117. Li, Z.L.; Chi. Y.; Wang, A.; Zhang, Z.; Li, H.; Liu, Q.; Welz-Biermann, U.; *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 3723-3727.
118. Zhou, X.L.; Wang, H.; Wang, X.; Liu, J.; *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 396, 101-106.
119. Li, B.L.; He, L.N.; Yang, Z.Z.; Gao, J.; Chen, K. H.; *Green Chemistry*, **2012**, 14, 130-135.
120. Cassol, C.C.; Dupont, J.; *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348(1-2), 243-248.
121. Jin, J.J., Haramoto, Y.; Nanasawa, M.; *Macromolecular Rapid Communications*, **1999**, 20(3), 135-138.
122. Berg, K.E.; Tran, A.; Raymond, M.K.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**, 4, 1019-1029.
123. Berger, R.M.; McMillin, D.R.; *Inorganica Chimica Acta*, **1990**, 177(1), 65-69.

124. Lissner, E.; Dupont, J.; de Souza, W.F.; *ChemSusChem*, **2009**, 2, 962-964.
125. Consorti, C.S., Dupont, J.; Umpierre, A.; *Organic Letters*, **2007**, 10, 237-240.
126. Consorti, C.S.; Dupont, J.; Eberlin, G.; Aydos, G.; *Organometallics*, **2009**, 28, 4527-4533.
127. Zhou, X.L.; Wang, X.; Jin, K.; Ma, W.; *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 317-123.