

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EXTRAÇÃO OXIDATIVA DE ORGANOSSULFURADOS E  
EXTRAÇÃO DE NITROGENADOS POR LÍQUIDOS IÔNICOS  
FUNCIONALIZADOS**

ELÍZEO ANGEL LISSNER

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Janeiro de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELÍZEO ANGEL LISSNER

**EXTRAÇÃO OXIDATIVA DE ORGANOSSULFURADOS E  
EXTRAÇÃO DE NITROGENADOS POR LÍQUIDOS IÔNICOS  
FUNCIONALIZADOS**

Tese apresentada como requisito para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Jairton Dupont  
Orientador

Porto Alegre, Janeiro de 2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 03/2007 e 01/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont.

**Comissão Examinadora:**



Prof. Dr. Silvio Luís Pereira Dias  
UFRGS



Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider  
UFRGS



Prof. Dr. Flávio André Pavan  
UNIPAMPA



Prof. Dr. Wladimir Ferraz de Souza  
CENPES-RJ



Prof. Dr. Jairton Dupont  
UFRGS



M<sup>e</sup>. Elizeo Angel Lissner

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em especial à minha família, Ademar (em memória), Lori, Leandro e Juliane, por sempre terem apoiado e incentivado minhas decisões.

Agradeço à minha noiva Nalva pelo apoio, compreensão e dedicação durante esse período muito importante.

Agradeço à Anili e Wladimir Boiko pelos conselhos e orientações durante esses anos.

Agradeço ao Prof. Dr. Jairton Dupont pela oportunidade concedida para desenvolver meu trabalho em seu laboratório e proporcionar todo o aprendizado.

Agradeço ao Dr. Wladimir de Souza pela troca de conhecimento sobre refino de petróleo e processos de dessulfurização.

Agradeço aos colegas e amigos do LAMOCA (laboratório K-102) pelas trocas de conhecimento, conversas descontraídas e amizade.

Agradeço aos demais amigos que conheci no decorrer do doutorado no Instituto de Química e CME.

Agradeço aos professores do Instituto de Química pela amizade e conhecimentos repassados.

Agradeço à Petrobrás por incentivar a pesquisa e pelo apoio financeiro.

**MUITO OBRIGADO A TODOS.**

## TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DA TESE

1. **Lissner, E.**; de Souza, W.F.; Ferrera, B.; Dupont, J. Oxidative Desulfurization of Fuels with Task-Specific Ionic Liquids. *Chemsuschem*, **2009**, 2, 962-964. DOI: 10.1002/cssc.200900171.
2. Da Silveira B.A., Dupont J., Ferraz De Souza W., Ferreira B.C., **Lissner E.** Sulfur and nitrogen compounds auto-extraction from hydrocarbons streams, involves removing contaminants from heteroatom hydrocarbon chains by oxidation and reacting sulfur and nitrogen compounds with peroxide. PETROBRAS PETROLEO BRASIL S/A (PETB-C) BR200704672-A2, **2009**.
3. Stracke, M.P.; Migliorini, M.V.; **Lissner, E.**; Schrekker, H.S.; Back, D.; Lang, E.S.; Dupont, J.; Goncalves, R.S. Electrochemical methodology for determination of imidazolium ionic liquids (solids at room temperature) properties: influence of the temperature. *New Journal Of Chemistry*, **2009**, 33, 82-87. DOI: 10.1039/b812258j.
4. Stracke, M. P.; Migliorini, M. V.; **Lissner, E.**; Schrekker, H. S.; Dupont, J.; Goncalves, R. S. Imidazolium ionic liquids as electrolytes for manganese dioxide free Leclanche batteries. *Applied Energy*, **2009**, 86, 1512-1516. DOI: 10.1016/j.apenergy.2008.11.014.
5. Wender, H.; de Oliveira, L.F.; Migowski, P.; Feil, A.F.; **Lissner, E.**; Prechtl, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition. *Journal Of Physical Chemistry C*, **2010**, 114, 11764 - 11768. DOI: 10.1021/jp102231x.
6. Wender, H.; de Oliveira, L.F.; Feil, A.F.; **Lissner, E.**; Migowski, P.; Meneghetti, M.R.; Teixeira, S.R.; Dupont, J. Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil. *Chemical Communications*, **2010**, 46, 7019-7021. DOI: 10.1039/c0cc01353f.

## ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS .....	iv
TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DA TESE .....	v
ÍNDICE GERAL .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. OBJETIVOS .....	5
1.1.1. Objetivo Geral .....	5
1.1.2. Objetivos Específicos .....	5
2. LÍQUIDOS IÔNICOS .....	7
2.1. Histórico .....	7
2.2. Algumas aplicações dos Líquidos Iônicos.....	11
2.2.1. Líquidos Iônicos em reações orgânicas diversas.....	11
2.2.2. Enzimas e Líquidos Iônicos.....	19
2.2.3. Nanopartículas metálicas em Líquidos Iônicos .....	20
3. DESSULFURIZAÇÃO .....	23
3.1. Hidrotratamento (HDT).....	24
3.1.1. Hidrodessulfurização (HDS).....	24
3.1.2. Hidrodenitrogenação (HDN).....	25
3.2. Dessulfurização por Extração Líquido-Líquido .....	29
3.3. Dessulfurização por Adsorção.....	35
3.4. Dessulfurização por Extração-Oxidativa (ODS-Oxidessulfurização) .....	38
4. EXTRAÇÃO OXIDATIVA EM LÍQUIDOS IÔNICOS.....	58

5. PARTE EXPERIMENTAL.....	71
5.1. GERAL .....	72
5.2. SÍNTESE DOS ALQUILANTES.....	74
5.2.1. Metanosulfonato de butila .....	74
5.2.2. Metanosulfonato de 2-metóxieta.....	74
5.3. SÍNTESE DOS PRECURSORES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	75
5.3.1. Metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio .....	75
5.3.2. Metanosulfonato de 1-(2-metóxi)etil-3-metilimidazólio .....	75
5.3.3. Metanosulfonato de <i>N-N</i> -(2-metóxi)etilimidazólio .....	76
5.3.4. Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio.....	76
5.3.5. Cloreto de 1-carboximetil-3-(2-metóxi)etilimidazólio.....	77
5.3.6. Brometo de ácido <i>p</i> -toluico- $\alpha$ -metilimidazólio .....	77
5.3.7. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-bromoetil)-3-metilimidazólio	77
5.3.8. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-bromoetil)-2,3-metilimidazólio .....	78
5.4. OBTENÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS .....	79
5.4.1. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	79
5.4.2. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio .....	79
5.4.3. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1(2-metóxi)etil-3-metilimidazólio.....	80
5.4.4. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de <i>N-N</i> -(2-metóxi)etilimidazólio ....	80
5.4.5. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato 1-carbóximetil-3-metilimidazólio ....	81
5.4.6. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-carbóximetil-3-(2-metóxi)etilimidazólio .....	81
5.4.7. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato do ácido <i>p</i> -toluico- $\alpha$ -metilimidazólio	82
5.4.8. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-selenofenil)etil-3-metilimidazólio.....	82

5.4.9. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-selenofenil)etil-2-metil-3-metilimidazólio.....	83
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
6.1. Compostos Sulfurados .....	85
6.2. Compostos Nitrogenados.....	114
6.3. Compostos Aromáticos .....	117
7. CONCLUSÕES .....	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	125
9. ANEXOS .....	137

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01. Extração oxidativa utilizando líquido iônico e peróxido de hidrogênio na remoção de sulfurados. ....	4
Figura 02. Nitrato de etilamônio descrito primeiramente em 1914. ....	7
Figura 03. Líquidos iônicos da primeira, segunda e terceira geração. ....	8
Figura 04. Principais cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos. ....	9
Figura 05. Esquema ilustrando os canais formados pelo cátion dialquilimidazólio. ....	10
Figura 06. Estudos sobre líquidos iônicos de 1996 até 2010. ....	10
Figura 07. Exemplos de reações de hidrogenação em líquidos iônicos. ....	11
Figura 08. Exemplos de reações de hidroformilação em líquidos iônicos. ....	12
Figura 09. Reação de carbonilação do estireno em líquidos iônicos. ....	12
Figura 10. Dimerização de olefinas em líquidos iônicos. ....	13
Figura 11. Líquidos iônicos utilizados em reações de acoplamento tipo Heck. ....	13
Figura 12. Líquidos iônicos em reações de acoplamento. ....	13
Figura 13. Reações de acoplamento em líquidos iônicos. ....	14
Figura 14. Reações de acoplamento tipo Stille e Negishi em líquidos iônicos. ....	15
Figura 15. Epoxidação assimétrica de alcenos utilizando líquidos iônicos. ....	15
Figura 16. Oxidação de alcoóis a aldeídos em líquidos iônicos. ....	16
Figura 17. Oxidação de alcoóis a aldeídos e cetonas em líquidos iônicos. ....	17
Figura 18. Exemplo de reação de Diels-Alder em líquidos iônicos. ....	18
Figura 19. Exemplo de reação para obtenção de furanos. ....	18
Figura 20. Exemplo de enzimas imobilizadas em líquidos iônicos. ....	19
Figura 21. Exemplo de transesterificação catalisada pela enzima Lipase em LI. ....	20
Figura 22. Materiais alternativos para dispositivos de armazenamento de hidrogênio. ....	21
Figura 23. Fluidos magnéticos obtidos a partir de líquidos iônicos. ....	22
Figura 24. Mecanismo reacional geral para o HDS. ....	24
Figura 25. Compostos nitrogenados presentes nos combustíveis fósseis. ....	26
Figura 26. Processo HDN da quinolina com água supercrítica. ....	27
Figura 27. Possíveis produtos formados na oxidação do indol. ....	27
Figura 28. Extração de nitrogenados com LI BMIm.N(Tf) <sub>2</sub> . ....	28
Figura 29. Decomposição microbiana do carbazol. ....	29

Figura 30. Exemplo de extração de sulfurados com líquidos iônicos.....	30
Figura 31. Líquidos iônicos com cátion pirídínio aplicados nas extrações de sulfurados.....	32
Figura 32. Tempo de extração necessário para remoção do tiofeno com o LI Et <sub>3</sub> NHCl.FeCl <sub>3</sub> .....	32
Figura 33. Líquidos iônicos contendo ânion alquilfosfatos utilizados na extração de compostos sulfurados. ....	33
Figura 34. Integração do método de extração por líquidos iônicos ao HDS.....	34
Figura 35. Geometrias de coordenação do tiofeno com metais de transição em compostos organometálicos.....	36
Figura 36. Zeólitas: (a) Interação por ligação de hidrogênio com tiofeno, (b) moléculas lineares e (c) moléculas ramificadas. ....	37
Figura 37. Classificação da dessulfurização baseada no processo físico-químico aplicado.....	39
Figura 38. Organometálicos utilizados na oxidação de compostos sulfurados. ....	40
Figura 39. Oxidessulfurização utilizando catalisadores de Rênio suportados em polímeros.....	41
Figura 40. Catalisador de Rênio imobilizado aplicado na oxidação de sulfetos e dibenzotiofeno. ....	41
Figura 41. Gráfico da conversão de DBT aplicando ácidos orgânicos e peróxido de hidrogênio em tolueno. ....	42
Figura 42. Gráfico comparativo entre oxidação/extração e apenas extração.....	43
Figura 43. Efeito do solvente na extração após oxidação. ....	44
Figura 44. Oxidação de derivados do tiofeno utilizando ácido trifluoroacético. ....	44
Figura 45. Ácido sulfúrico aplicado na oxidação de tetrahidrotiofeno.....	45
Figura 46. Remoção de sulfurados por oxidação e extração com metanol.....	46
Figura 47. Cromatogramas do diesel após oxidação com ferratos e posterior extração com solventes orgânicos. ....	46
Figura 48. Esquema da oxidação do DBT utilizando ácido tungstico e peróxido de hidrogênio.....	47
Figura 49. Oxidação de sulfurados utilizando ácido tungstofosfórico.....	47
Figura 50. Exemplo de oxidessulfurização por ultrassom catalisada por ácido tungstofosfórico. ....	48

Figura 51. Cromatogramas da oxidessulfurização aplicando ultrassom em combustíveis de aviação. ....	49
Figura 52. Ultrassom com reagente de Fenton aplicado na oxidessulfurização....	49
Figura 53. Cromatogramas do óleo contendo os contaminantes (a) e após oxidação com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico (b). ....	50
Figura 54. Oxidação de sulfurados utilizando <i>tert</i> -butil hidroperóxido. ....	51
Figura 55. Oxidação de sulfurados utilizando Au/Ti-MWW e peróxido de hidrogênio.....	53
Figura 56. Efeito do tamanho dos cristais de TS1 sobre a oxidação do tiofeno....	54
Figura 57. Oxidação dos compostos sulfurados em sílica com peróxido de hidrogênio.....	54
Figura 58. Oxidessulfurização utilizando óxido de molibdênio suportado em resina. ....	55
Figura 59. Cromatogramas antes da oxidação (a) e após oxidação (b) do diesel.	56
Figura 60. Esquema reacional da oxidessulfurização de DBT utilizando sistema de emulsão.....	56
Figura 61. Comparação entre superóxido de potássio e peróxido de hidrogênio na remoção de sulfurados de amostras de diesel. ....	57
Figura 62. Determinação da relação molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :S. ....	60
Figura 63. Esquema da oxidessulfurização utilizando catalisadores de tungstênio em líquido iônico e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. ....	61
Figura 64. Mecanismo de oxidessulfurização proposto pelos autores através dos catalisadores de tungstênio.....	61
Figura 65. Esquema de oxidessulfurização aplicando catalisadores de molibdênio em líquido iônico com peróxido de hidrogênio. ....	62
Figura 66. Esquema de foto-oxidação em líquido iônico.....	63
Figura 67. Esquema utilizando luz UV para oxidação de DBT em líquido iônico. .	63
Figura 68. Esquema da oxidessulfurização utilizando sistema peróxido de hidrogênio/ácido acético em líquido iônico. ....	64
Figura 69. Variação da temperatura na ODS do DBT com LI BMIm.BF <sub>4</sub> . ....	64
Figura 70. Mecanismo proposto por Wang e colaboradores para (a) oxidessulfurização via radicalar e (b) variação da temperatura na oxidação. ....	65
Figura 71. Mecanismo de oxidessulfurização proposto por Xu e colaboradores catalisado por V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em líquidos iônicos. ....	66

Figura 72. Esquema para oxidação do DBT utilizando $O_3/H_2O_2$ em líquido iônico. .....	67
Figura 73. (a) Variação da temperatura para o sistema LI, $H_2O_2$ e catalisador de molibdênio, (b) esquema reacional para reação. ....	68
Figura 74. (a) Formação do radical hidroxila e (b) esquema reacional proposto pelos autores.....	68
Figura 75. (a) LIs <i>versus</i> solventes orgânicos, (b) BMIm.BF <sub>4</sub> <i>versus</i> BMIm.PF <sub>6</sub> ...	69
Figura 76. LIs imidazólicos com ânions a base de polioxometalatos. ....	70
Figura 77. Radical hidroxila gerado pelo reagente de Fenton.....	85
Figura 78. Formação do perácido com ácido acético.....	86
Figura 79. Primeiros líquidos iônicos aplicados. ....	87
Figura 80. Provável intermediário formado com o líquido iônico MEtMIm.NTf <sub>2</sub> na oxidação dos sulfurados.....	88
Figura 81. Proporção $H_2O_2/DBT$ .....	89
Figura 82. Líquido iônico CMMIm.NTf <sub>2</sub> (5). ....	90
Figura 83. Remoção do DBT por ODS pela variação da temperatura. ....	91
Figura 84. Acompanhamento para DBT com o LI BMIm.NTf <sub>2</sub> (1).....	92
Figura 85. Acompanhamento para o DBT com o LI MEtMIm.NTf <sub>2</sub> (2).....	93
Figura 86. Acompanhamento para o DBT com LI 1,3-MEtlm.NTf <sub>2</sub> (3). ....	93
Figura 87. Acompanhamento para o DBT com o LI CMMIm.NTf <sub>2</sub> (5).....	94
Figura 88. Formação do perácido com o líquido iônico CMMIm.NTf <sub>2</sub> (5). ....	95
Figura 89. Mecanismo envolvido na oxidação dos sulfurados. ....	96
Figura 90. Tempos reacionais entre diferentes sulfurados.....	98
Figura 91. Cromatogramas dos testes de (a) 0 hora; (b) 1 hora e (c) 2 horas. ....	99
Figura 92. Líquido iônico MEtMIm.NTf <sub>2</sub> (2) saturado com DBTO <sub>2</sub> após 10 recargas. .....	99
Figura 93. Líquido iônico MEtCMIm.NTf <sub>2</sub> (6).....	100
Figura 94. Acompanhamento para DBT com o LI MEtCMIm.NTf <sub>2</sub> (6).....	101
Figura 95. Acompanhamento para BT com o LI MEtCMIm.NTf <sub>2</sub> (6).....	102
Figura 96. Acompanhamento para 2,5-DMT com o LI MEtCMIm.NTf <sub>2</sub> (6). ....	103
Figura 97. Acompanhamento para T com o LI MEtCMIm.NTf <sub>2</sub> (6).....	103
Figura 98. Líquido iônico <i>p</i> -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf <sub>2</sub> . ....	104
Figura 99. Acompanhamento para DBT com o LI <i>p</i> -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf <sub>2</sub> (7). ....	105

Figura 100. Acompanhamento para BT com o LI <i>p</i> -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf <sub>2</sub> (7).....	106
Figura 101. Acompanhamento para 2,5-DMT com o LI <i>p</i> -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf <sub>2</sub> (7). ...	106
Figura 102. Acompanhamento cinético para T com o LI <i>p</i> -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf <sub>2</sub> (7)...	107
Figura 103. Enxofre removido da solução de hidrocarboneto versus densidade eletrônica calculada sobre o átomo de enxofre. ....	108
Figura 104. Líquidos iônicos contendo selênio testados na extração oxidativa. .	109
Figura 105. Esquema reacional para os líquidos iônicos de selênio. ....	110
Figura 106. Extração oxidativa de sulfurados pelos LI 8, 9 e 10 após 1 hora. ....	111
Figura 107. Extração oxidativa de sulfurados pelos LI 8, 9 e 10 em 2 horas. ....	113
Figura 108. Oxidação de sulfetos de dialquila a sulfóxidos por selenóxidos. ....	113
Figura 109. Selenóxidos aplicados por Procter e colaboradores nas reações de oxidação de sulfetos.....	114
Figura 110. Interação das sulfonas com o líquido iônico.....	114
Figura 111. Líquidos iônicos utilizados na extração de nitrogenados. ....	115
Figura 112. Nitrogenados avaliados na extração. ....	115
Figura 113. Gráfico de extração dos compostos nitrogenados estudados com os líquidos iônicos 2 ,3, 5 e 6. ....	116
Figura 114. Interação dos compostos nitrogenados com os líquidos iônicos.....	117
Figura 115. Líquidos iônicos utilizados na extração de aromáticos. ....	118
Figura 116. Gráfico de extração dos compostos aromáticos estudados com os líquidos iônicos 2 ,5 e 6.....	118
Figura 117. Interação tipo CH — $\pi$ entre anel imidazólio e compostos aromáticos. ....	119

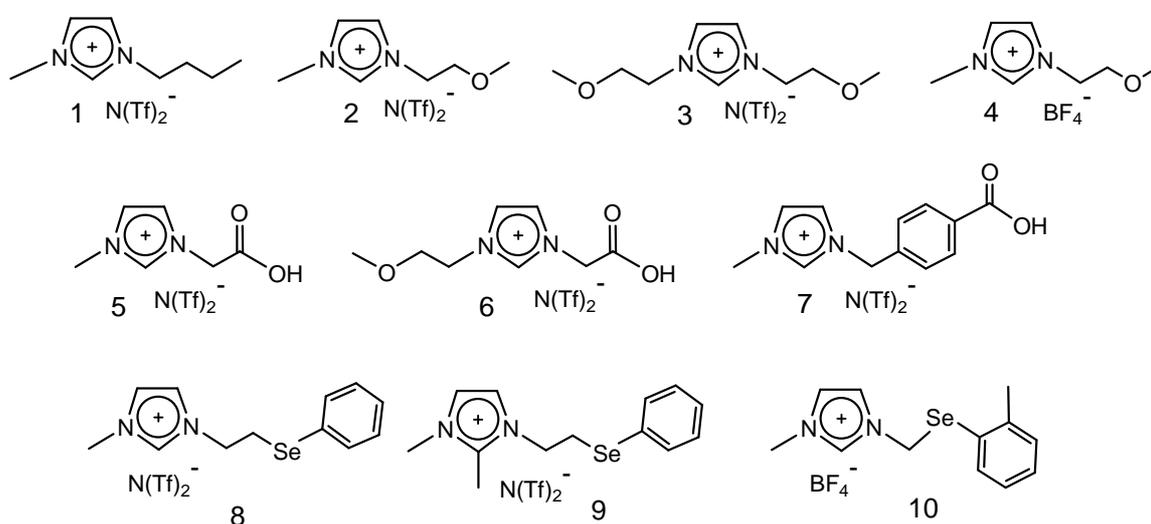
## LISTA DE ABREVIATURAS

$^{-}N(Tf)_2$ ou $(CF_3SO_2)_2N^{-}$	Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato
2,5-DMT	2,5-dimetiltiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
ACN	Acetonitrila
AcOH	Ácido acético
$BF_4^{-}$	Tetrafluoroborato
BMI $^{+}$	1-butil-3-metilimidazólio (cátion)
BT	Benzotiofeno
$CF_3CO_2^{-}$	Trifluoroacetato
$CF_3SO_3^{-}$	Triflato
CG	Cromatografia Gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio-Ambiente
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO $_2$	Dibenzotiofeno sulfona
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i> (Espctrometria 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)
HDN	Hidrogenitrogenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
LI	Líquido Iônico
MDBT	Metildibenzotiofeno
MHz	megahertz
nbd	norbornadieno
ODS	Oxidessulfurização

p.f.	Ponto de fusão
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluorofosfato
PI	Padrão Interno
ppm	Partes por milhão
QSPR	<i>Quantitative structure–property relationship</i> (Relação quantitativa estrutura-propriedade)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCWO	<i>Super Critical Water Oxidation</i> (Oxidação por água supercrítica)
T	Tiofeno
TBHP	<i>tert</i> -butil hidroperóxido ( <i>t</i> -BuOOH)
TGA	Análise termogravimétrica
TS	Titânio silicato
UAOD	<i>Ultrasound assisted oxidative desulfurisation</i> (Oxidessulfurização Assistida por Ultrassom)

## RESUMO

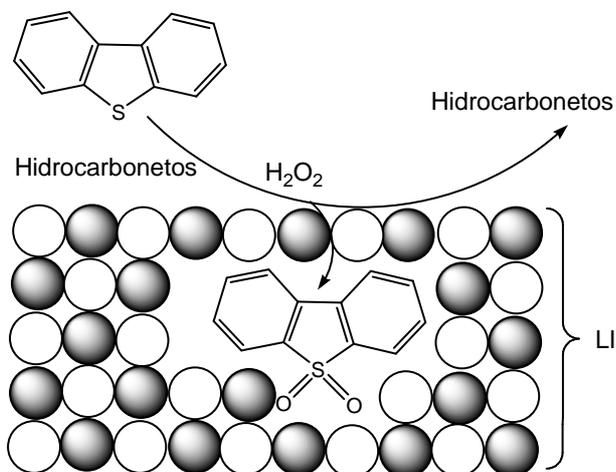
O presente trabalho apresenta diversos líquidos iônicos para aplicação em processos de extração oxidativa de sulfurados e extração de compostos nitrogenados heterocíclicos e aromáticos. Os compostos contaminantes analisados foram dibenzotiofeno, benzotiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, tiofeno, quinolina, metilquinolina, 7,8-benzoquinolina, benzeno e tolueno presentes em um modelo de combustível. Os líquidos iônicos aplicados demonstraram ser eficientes em condições reacionais brandas, obtendo 44-99% de remoção dos sulfurados, 48-99% dos nitrogenados e até 52% de remoção dos aromáticos.



O processo ocorre em um sistema bifásico e pode-se inferir que a reação de oxidação ocorre preferencialmente na fase do líquido iônico, pois há a formação de um perácido como intermediário na reação. Percebe-se também que o grupo carboxílico ligado ao anel imidazólico aumenta a solubilidade, estabilidade e eficiência do peróxido de hidrogênio e solubilidade do sulfurado na fase iônica.

Quanto aos compostos nitrogenados observa-se que a interação com os líquidos iônicos é através da ligação de hidrogênio entre o CH(imidazólico)—N(heterociclo nitrogenado) sendo a extração controlada pelo pKa do composto imidazólico e basicidade do nitrogenado heterocíclico. Nos compostos aromáticos e sulfurados predominam as interações tipo CH--- $\pi$  e após

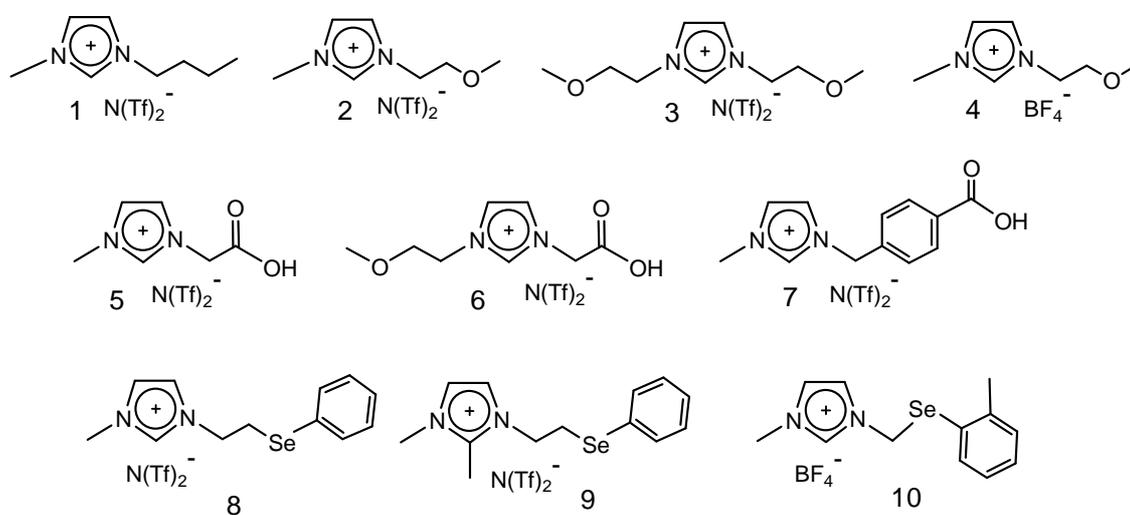
a oxidação, no caso dos sulfurados, ocorre a interação por ligação de hidrogênio com a sulfona.



A ordem de reatividade no processo de oxidessulfurização (ODS) com os LIs avaliados, de forma geral, foi dibenzotiofeno (DBT) > benzotiofeno (BT) > 2,5-dimetiltiofeno (2,5-DMT) > tiofeno (T), o oposto que é observado no processo de hidrodessulfurização catalítica (HDS), no qual os compostos com maior impedimento estérico são mais resistentes ao serem submetidos a reação de redução.

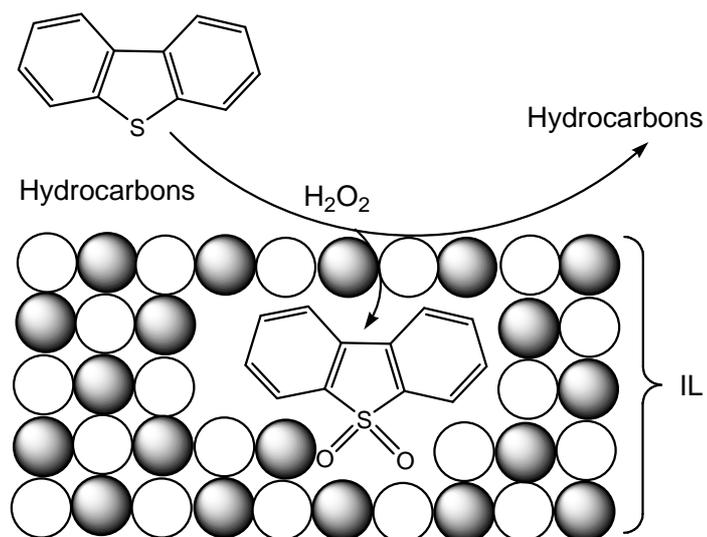
## ABSTRACT

This paper presents the use of various ionic liquids for oxidative desulfurization processes and extraction of nitrogen-containing and aromatics compounds. The analyzed compounds were dibenzothiophene, benzothiophene, 2,5-dimethylthiophene, thiophene, quinoline, methylquinoline, 7,8-benzoquinoline, benzene and toluene present in a model fuel. Ionic liquids applied have proven effective under mild reactions conditions, obtaining 44-99% removal of sulfur, 48-99% removal of nitrogen and up to 52% removal of the aromatics.



The process occurs in a biphasic system and can be inferred that the oxidation reaction occurs preferentially in the ionic liquid phase, probably through the formation of a peracetic acid-like intermediate, it is clear also that the carboxylic group attached to the imidazolium ring increases the solubility, stability and efficiency of hydrogen peroxide and solubility of sulfur compounds in the ionic phase.

In the case of nitrogen heterocycles the interaction with ionic liquids occurs preferentially through N(heteroaromatic)-CH(imidazolium) hydrogen bonds and the extraction process is largely controlled by the basicity heterocycle amine and imidazolium pKa. In aromatic and sulphur compounds CH--- $\pi$  interactions are predominant, but after the oxidation, in the case of sulphur, the interaction occurs by hydrogen bonding with the sulfone.



The order of reactivity in the process of oxidative desulfurization (ODS) with ILs were generally dibenzothiophene (DBT) > benzothiophene (BT) > 2,5-dimethylthiophene (2,5-DMT) > thiophene (T), which is the opposite observed in the process of catalytic hydrodesulfurization (HDS), in which the more sterically demanding substrates are reluctant to undergo the reduction reaction.

---

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

---

## 1. INTRODUÇÃO

Os distúrbios climáticos e ambientais que vivemos atualmente devido à poluição estão preocupando o mundo. Portanto, meios de reduzir ou até mesmo eliminar tais problemas estão recebendo atenção especial entre a população e comunidade científica.

Formas de reduzir a emissão de gases poluentes derivados da queima de combustíveis, como dióxido de carbono e outros gases, nocivos à saúde e responsáveis pelo aquecimento global e pelas chuvas ácidas (entre outros problemas) é um ponto chave para melhorar a qualidade do ar que respiramos. A gasolina, o óleo diesel e outros combustíveis derivados do petróleo contêm compostos do enxofre, e na queima desses combustíveis forma-se o  $\text{SO}_x$  que é lançado na atmosfera. Esse tem recebido atenção especial dos órgãos governamentais mundiais devido à gravidade de seus efeitos, quer seja sobre as pessoas, animais ou mesmo sobre a vegetação.<sup>1</sup>

Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquilados. Esses compostos têm uma importante contribuição na poluição atmosférica em grandes centros urbanos, pois durante a combustão são transformados em óxidos de enxofre que levam à formação de chuva ácida e de materiais particulados.<sup>1,2</sup>

A legislação dos países industrializados já exige a redução do conteúdo de enxofre e nitrogênio dos combustíveis. A União Européia visa uma redução para 50 ppm de enxofre no óleo leve.<sup>3,4</sup> No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), através da resolução 315 de outubro de 2002 (resolução 373 de maio de 2006) estabeleceu critérios para receber óleo diesel com menos enxofre. O meta era obter uma redução no teor de enxofre de 400 ppm em 2007 para 50 ppm em 2009, além de restrições com relação ao teor de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, óxidos de nitrogênio e aldeídos.<sup>5-7</sup> O órgão procura regulamentar a adequação, tanto dos combustíveis quanto dos motores, para que

seus produtos de queima se tornem menos agressivos ao meio ambiente e à saúde pública.

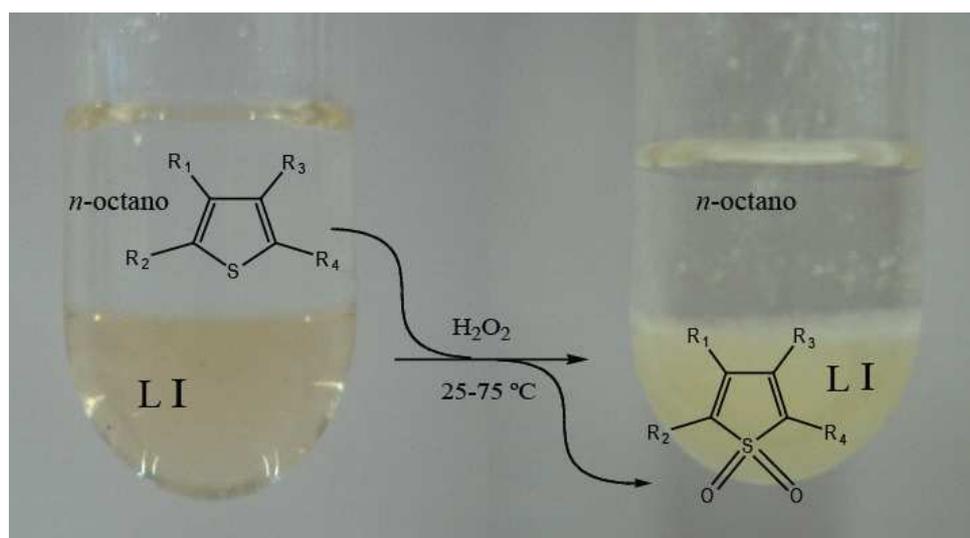
No meio científico estudos envolvendo melhorias dos combustíveis fósseis vêm sendo realizados de uma forma muito intensa em todo mundo. Vários métodos de purificação de combustíveis, tanto em modelos como em cargas reais, estão sendo estudados. Pode-se citar alguns exemplos que utilizam diversos catalisadores metálicos (Mo, Co, Ni, Mn, Cr, W, Nb, Zr, entre outros) suportados em processos de dessulfurização por adsorção,<sup>4,8-13</sup> biodessulfurização,<sup>14-20</sup> extração aplicando líquidos iônicos (LIs),<sup>21-28</sup> oxidessulfurização através de líquidos iônicos com diversos catalisadores em um sistema bifásico,<sup>29-34</sup> uso de líquidos iônicos ácidos em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,<sup>35-37</sup> oxidessulfurização utilizando líquidos iônicos na presença de ozônio,<sup>31</sup> utilização de aldeídos e O<sub>2</sub> na presença de um catalisador para realizar a dessulfurização.<sup>38,39</sup>

Além de fatores ambientais, outros aspectos são importantes e ganham atenção no decorrer do processo. Do ponto de vista tecnológico, o uso de métodos de hidrotreatamento catalítico (HDT) para remoção de hidrocarbonetos aromáticos, compostos de enxofre e nitrogênio, os quais utilizam altas pressões de hidrogênio e temperaturas elevadas, vêm encontrando limitações. No processo de hidrodessulfurização (HDS), os compostos mais “pesados” de enxofre, tais como dibenzotiofeno e derivados (benzotiofeno, metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, entre outros), são mais difíceis de remover e requerem maiores custos. Além disso, reações paralelas indesejáveis podem ocorrer, tais como a saturação de olefinas que resulta na redução da octanagem da gasolina.<sup>40</sup>

Também conhecidos como sais fundidos, os líquidos iônicos são normalmente constituídos de sais derivados de cátions alquilamônios, fosfônios e imidazólios, tendo como ânions (contra-íon) estruturas como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Esses compostos são largamente utilizados em diversas reações orgânicas e processos catalíticos. Os líquidos iônicos por possuírem propriedades físico-químicas muito interessantes são alvo de diversos estudos,

destacando-se as seguintes características: são usualmente líquidos em uma ampla faixa de temperatura próxima à temperatura ambiente; apresentam viscosidade relativamente baixa; não são inflamáveis; apresentam estabilidades térmica e eletroquímica maiores que solventes orgânicos clássicos; dissolvem inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos; podem ser modulados pela seleção do cátion ou ânion; são líquidos não-coordenantes; são estáveis ao ar; são facilmente recicláveis; são sintetizados a partir de reagentes comerciais acessíveis e utilizando métodos sintéticos de relativa simplicidade.<sup>41-48</sup>

Os líquidos iônicos têm desempenhado um papel de destaque em novas tecnologias na química, e particularmente em processos de extração seletiva de compostos sulfurados de hidrocarbonetos de diesel e gasolina. No processo de extração oxidativa, os líquidos iônicos são usados como solventes que podem ser recuperados através de processos relativamente simples e baratos. Esse processo de extração seletiva de compostos sulfurados pode ser instalado junto às unidades de hidrotreatamento a fim de aumentar a eficiência do processo a custos mais baixos em relação aos processos convencionais.<sup>23</sup> Na remoção dos compostos sulfurados através de líquidos iônicos via extração oxidativa os compostos sulfurados são extraídos de um combustível modelo (normalmente isooctano, *n*-octano ou *n*-tetradecano) pelo líquido iônico, e subsequentemente oxidados para forma de sulfóxidos e/ou sulfonas por agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, *tert*-butil hidroperóxido, e catalisadores ácidos, como ácido fórmico,<sup>49</sup> ácido acético,<sup>30</sup> ácido tungstofosfórico,<sup>29</sup> ou mesmo líquidos iônicos ácidos,<sup>35-37</sup> Figura 01.



**Figura 01.** Extração oxidativa utilizando líquido iônico e peróxido de hidrogênio na remoção de sulfurados.

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um agente oxidante mais brando, comercialmente viável, forma água como subproduto, é uma opção econômica e promissora do ponto de vista ambiental.<sup>9,50</sup> Os líquidos iônicos apresentam a vantagem de serem mais seletivos para os compostos mais difíceis de serem removidos pelo método tradicional de hidrotreatamento (dibenzotiofeno e derivados),<sup>2,23,36</sup> e são também eficientes para remoção de compostos nitrogenados que podem causar incrustações, formação de goma e inibir o processo de hidrodessulfurização (HDS).<sup>23,51</sup>

Portanto, a extração oxidativa de compostos de enxofre em líquidos iônicos (sistemas heterogêneos com hidrocarbonetos que contenham os compostos sulfurados) torna-se uma alternativa interessante, principalmente porque os compostos de enxofre oxidados por serem mais polares têm preferência por ficar na fase iônica, ao passo que os hidrocarbonetos em outra fase. O coeficiente de partição dos compostos sulfurados e nitrogenados, entre o hidrocarboneto e o líquido iônico, pode ser modificado pela escolha da estrutura do líquido iônico, sendo que tal propriedade pode ser modulada pela escolha adequada do cátion e ânion do sal fundido.<sup>35,43</sup>

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

O trabalho, em uma visão mais ampla, tem por objetivo reduzir de forma significativa os compostos organossulfurados, nitrogenados e aromáticos de forma simples e acessível, visando uma aplicabilidade à “limpeza” dos combustíveis, e dessa maneira contribuir com a preservação do meio ambiente, uma vez que menos compostos poluentes serão liberados para atmosfera.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Analisar o potencial dos líquidos iônicos como um meio de realizar a oxidessulfurização (ODS) em diferentes temperaturas, determinando assim qual a mais eficiente, bem como determinar a relação peróxido de hidrogênio e ácido acético necessária;

- Realizar um estudo cinético para proporcionar uma idéia do tempo reacional com alguns dos líquidos iônicos;

- Obter novos líquidos iônicos que possam ser utilizados no processo de oxidessulfurização com maior eficiência e menores custos;

- Investigar o potencial de um líquido iônico que contém em sua estrutura um fragmento ácido nas reações de oxidação/extração, bem como sua caracterização. Este líquido iônico desempenhará o papel de solvente e catalisador, dispensando assim o uso da solução aquosa de ácido acético;

- Aplicar os líquidos iônicos com melhores resultados em extração de nitrogenados e aromáticos.

---

---

## 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

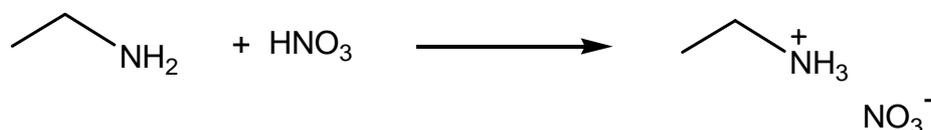
---

## 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

### 2.1. Histórico

Uma substância se encontra no estado líquido quando a energia cinética supera as forças de interação entre as espécies constituintes, porém essas interações são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, mas mais fracas do que aquelas existentes no estado sólido. Devido a esta situação de balanço energético a maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras, uma vez que a presença de moléculas carregadas determina a existência de interações iônicas, normalmente fortes o suficiente para conduzirem ao estado de agregação dos sólidos. Esses sistemas apresentam interações iônicas fracas e, por consequência, uma baixa energia de retículo cristalino e uma baixa temperatura de fusão.<sup>52</sup>

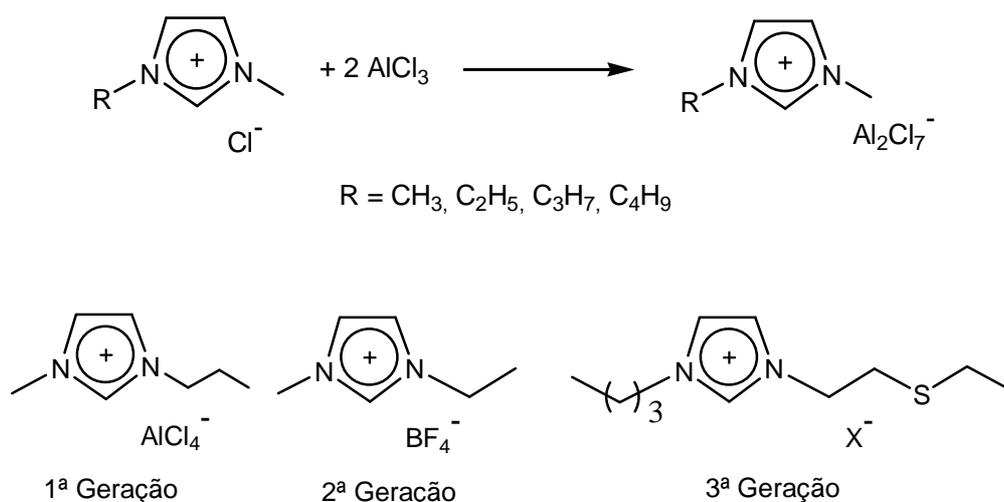
Sais no estado líquido foram estudados especialmente na área da eletroquímica, onde Faraday foi um dos pioneiros, entretanto o uso prático destes materiais ficou restrito devido às altas temperaturas de fusão que apresentam.<sup>53</sup> Os líquidos iônicos, no entanto, não são descobertas recentes, o primeiro trabalho que se refere a eles foi descrito em 1914 por Walden,<sup>54</sup> onde ácido nítrico concentrado é adicionado à etilamina e se obtém nitrato de etilamônio, com p.f.= 13-14 °C , Figura 02.<sup>44,55,56</sup> O primeiro líquido iônico contendo o íon cloroaluminato foi descrito por Hurley e Wier em 1948, como solução para banho de galvanoplastia de alumínio.<sup>57</sup>



**Figura 02.** Nitrato de etilamônio descrito primeiramente em 1914.

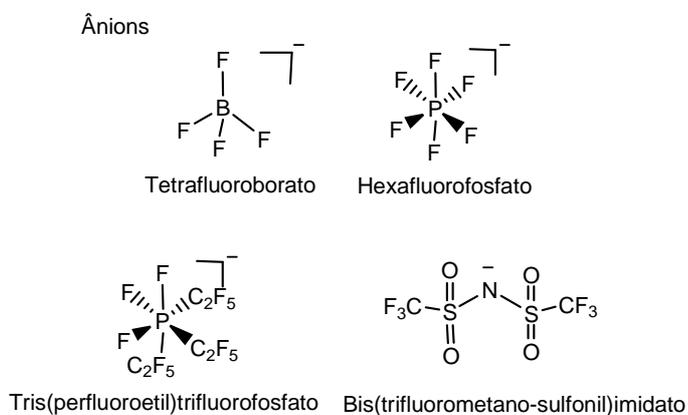
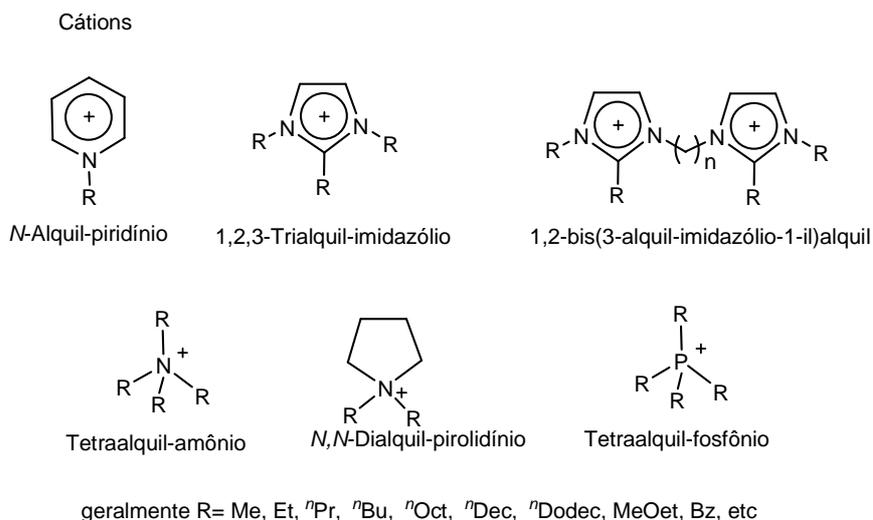
Líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos de baixo ponto de fusão, abaixo de 100 °C, e apresentam uma ampla faixa na qual se encontram neste estado (superior a 250 °C)<sup>58</sup> e podem ser descritos como compostos que

apresentam estrutura cristalina iônico-covalente.<sup>59</sup> A recente história de desenvolvimento dos líquidos iônicos segue uma cronologia, primeiramente a partir da década de quarenta onde encontram-se os líquidos de primeira geração, os cloroaluminatos. Já na década de noventa foram desenvolvidos os LIs da segunda geração estáveis ao ar e umidade e posteriormente, foram sintetizados os primeiros LIs funcionalizados de aplicação específica e assim chamados de terceira geração, Figura 03.<sup>45,55,57,60-64</sup>



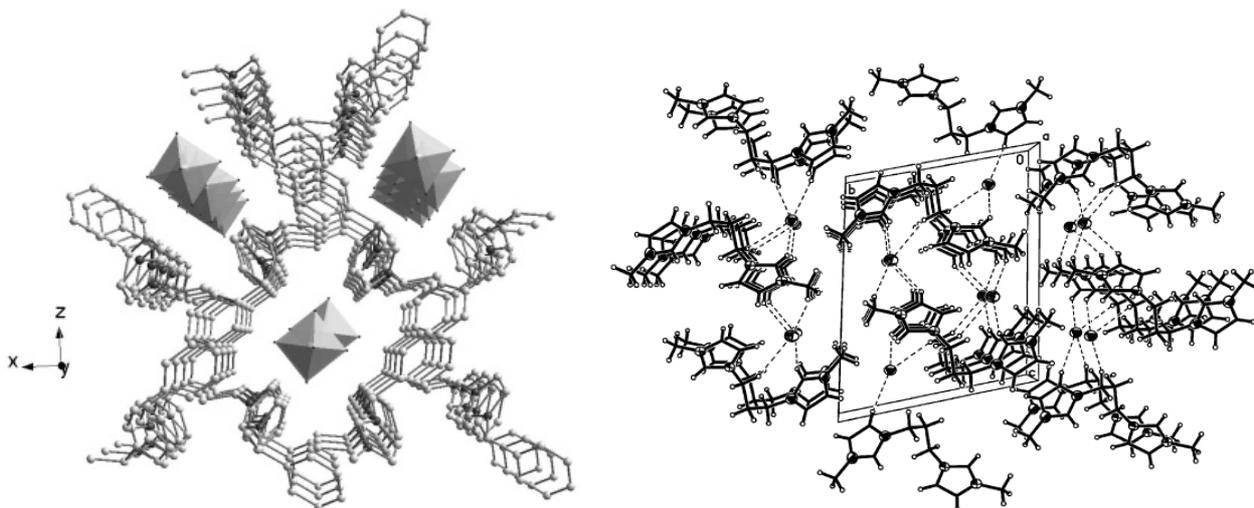
**Figura 03.** Líquidos iônicos da primeira, segunda e terceira geração.

O grande número de LIs que são encontrados hoje e suas diferentes aplicações são devido à grande variedade de cátions, na maioria das vezes, combinação de cátions orgânicos como tetra-alkil amônio ou fosfônio ou, mais frequentemente cátions heteroaromáticos, tais como 1,3-dialquil-imidazólio ou 1,2,3-trialquil-imidazólio e *N*-alkil-piridínio, enquanto que a espécie aniônica é composta por ânions orgânicos e inorgânicos, tais como Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup>, etc, Figura 04.<sup>55,57</sup>



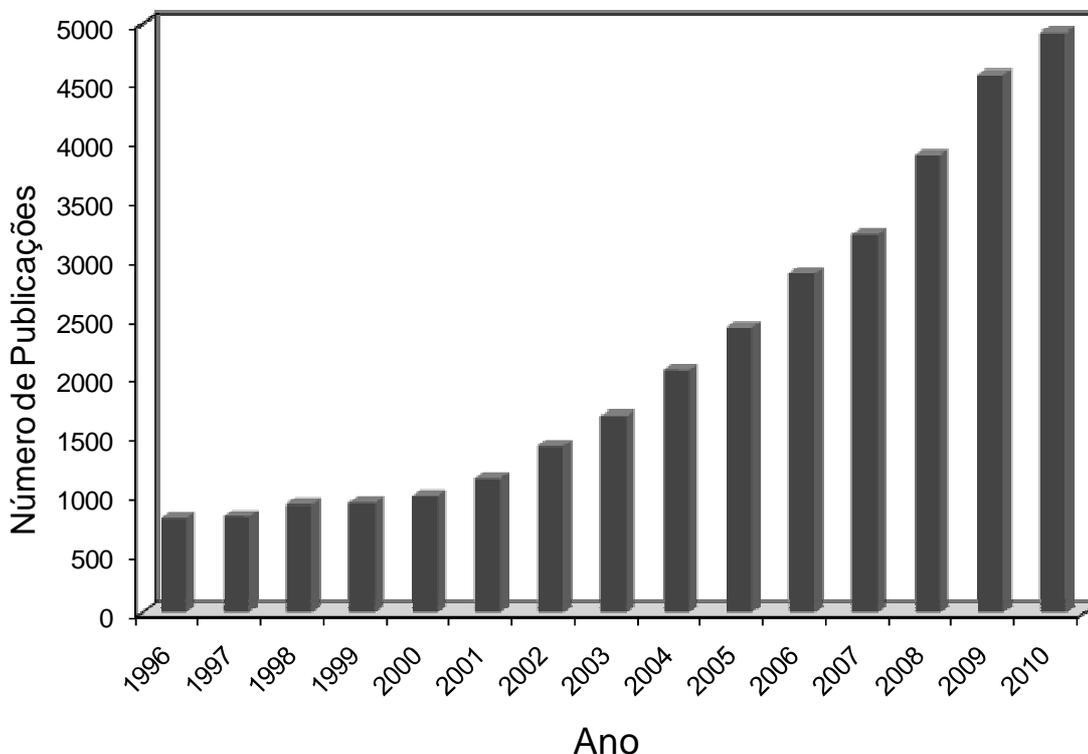
**Figura 04.** Principais cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos.

As características estruturais que estes compostos apresentam são únicas, sendo que apresentam uma auto-organização na fase sólida, líquida e gasosa. Os sais do 1,3-dialquilimidazólio tem uma tendência a formar redes conectadas por ligações de hidrogênio, o retículo cristalino é formado por um cátion rodeado por três ânions e da mesma forma um ânion é rodeado por três cátions imidazólio, sendo o arranjo tridimensional desses líquidos iônicos geralmente formado através de cadeias de anéis imidazólio, Figura 05.<sup>65</sup>



**Figura 05.** Esquema ilustrando os canais formados pelo cátion dialquylimidazólio.

Devido ao grande número e combinações possíveis de cátions e ânions associado à pesquisa em diversas áreas nos últimos quinze anos se observou um expressivo crescimento nas publicações pela aplicação de líquidos iônicos, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 06.



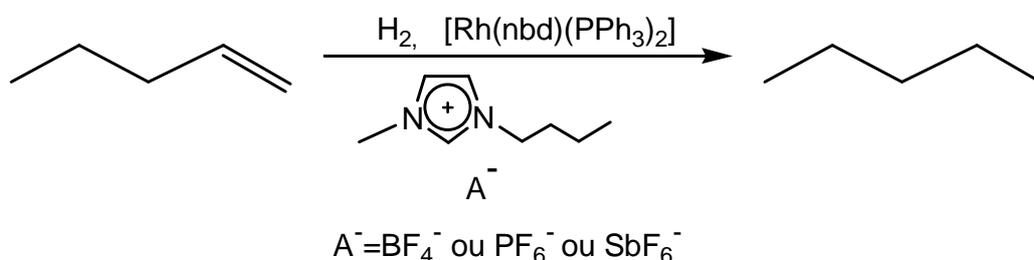
**Figura 06.** Estudos sobre líquidos iônicos de 1996 até 2010.

## 2.2. Algumas aplicações dos Líquidos Iônicos

Várias reações químicas podem ser realizadas utilizando os líquidos iônicos como solventes, catalisadores e eletrólitos, e diversos trabalhos foram descritos a partir da década de setenta, dentre os quais os cloroaluminatos, obtidos na década de 40, foram então estudados pelos grupos de Hussey, Osteryoung e Wilkes.<sup>53,61,66,67</sup> A reatividade em solução é determinada pela habilidade do solvente em interagir com o substrato, intermediários e estados de transição, bem como as propriedades intrínsecas do reagente.<sup>44</sup>

### 2.2.1. Líquidos Iônicos em reações orgânicas diversas

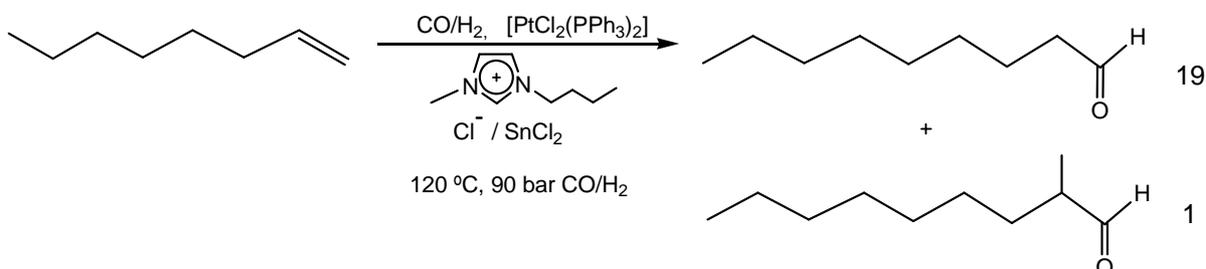
A aplicação de líquidos iônicos em reações orgânicas é vasta,<sup>46,55,59,68,69</sup> por exemplo, utilização em reações de hidrogenação,<sup>47,57,70-76</sup> estudados primeiramente por Parshall,<sup>77</sup> Chauvin e colaboradores<sup>78</sup> e Dupont e colaboradores.<sup>71-76</sup> A Figura 07 apresenta a hidrogenação realizada por Chauvin, obtendo conversões de 96% e 83% de rendimento no líquido iônico BMIm.SbF<sub>6</sub> e 97% de conversão no líquido iônico BMIm.PF<sub>6</sub>.



**Figura 07.** Exemplos de reações de hidrogenação em líquidos iônicos.

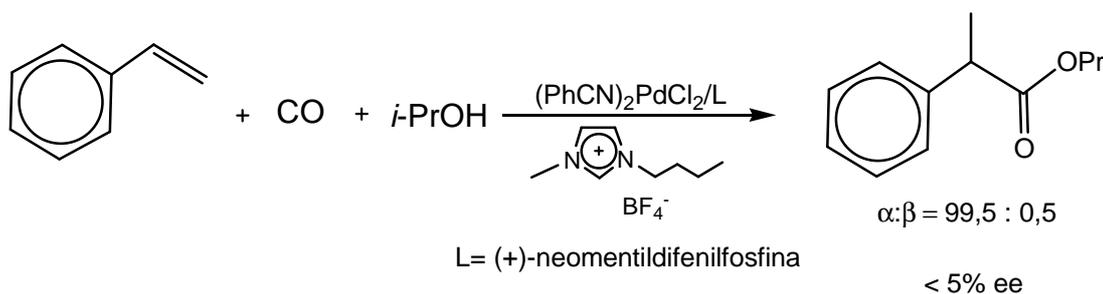
Dupont e colaboradores pela dispersão de nanopartículas de Pt(0) ou Rh(0) em líquidos iônicos obtiveram membranas de celulose contendo metais. Os autores observaram que a quantidade de LI adicionado interfere na estabilidade térmica, mecânica e química da membrana, além de proporcionar maior atividade e durabilidade do catalisador para reações de hidrogenação do ciclohexeno.<sup>71</sup>

As reações de hidroformilação em líquidos iônicos foram estudadas na década de 70 por Parshall e colaboradores em um sistema homogêneo, observando alta regioseletividade, Figura 08, posteriormente outros trabalhos surgiram com aplicações semelhantes, incluindo catálise heterogênea.<sup>47,55,79</sup>



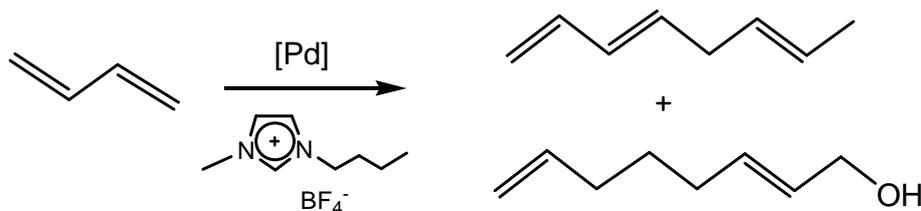
**Figura 08.** Exemplos de reações de hidroformilação em líquidos iônicos.

Zim e colaboradores realizaram reações de carbonilação em líquidos iônicos do estireno e derivados catalisadas por paládio, obtendo produtos com altos rendimentos e alta regioseletividade.<sup>55,80</sup>



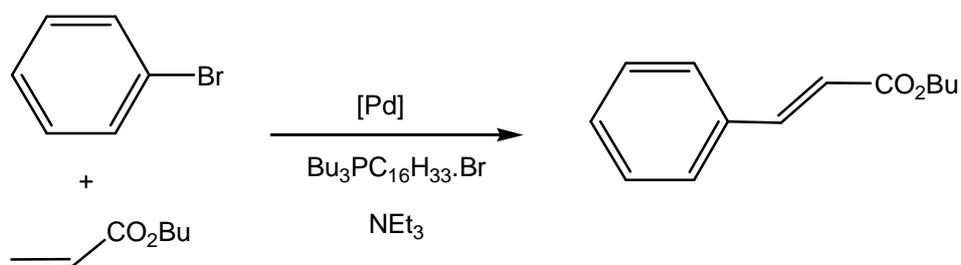
**Figura 09.** Reação de carbonilação do estireno em líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos foram utilizados em reações de dimerização e oligomerização de olefinas utilizando diversos catalisadores. Dullius e colaboradores realizaram a hidrodimerização/telomerização do 1,3-butadieno catalisado por paládio (II) em  $\text{BMIm.BF}_4$ , a solução a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  é homogênea quando resfriada a  $5\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a separação das fases, podendo o produto ser facilmente isolado.<sup>47,55,81</sup>



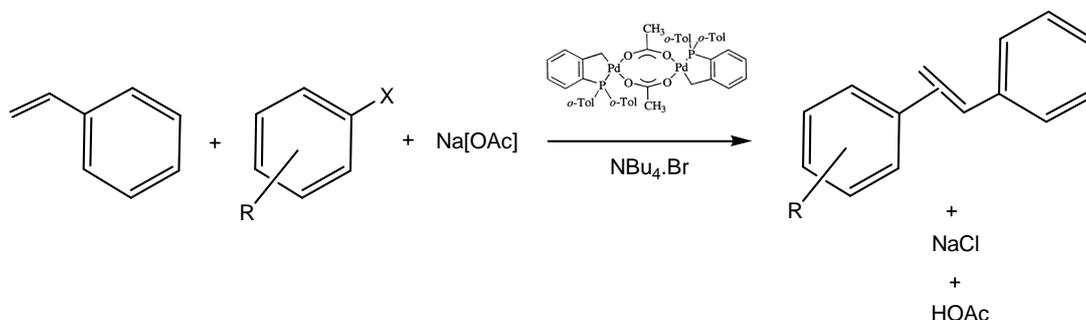
**Figura 10.** Dimerização de olefinas em líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos podem ser aplicados em reações de acoplamento tipo Heck e foram descritas primeiramente por Kaufmann e colaboradores em 1996. Os autores utilizaram sais de fosfônio para realizar o acoplamento entre bromobenzeno e butil-acrilato.<sup>47,55,82</sup>



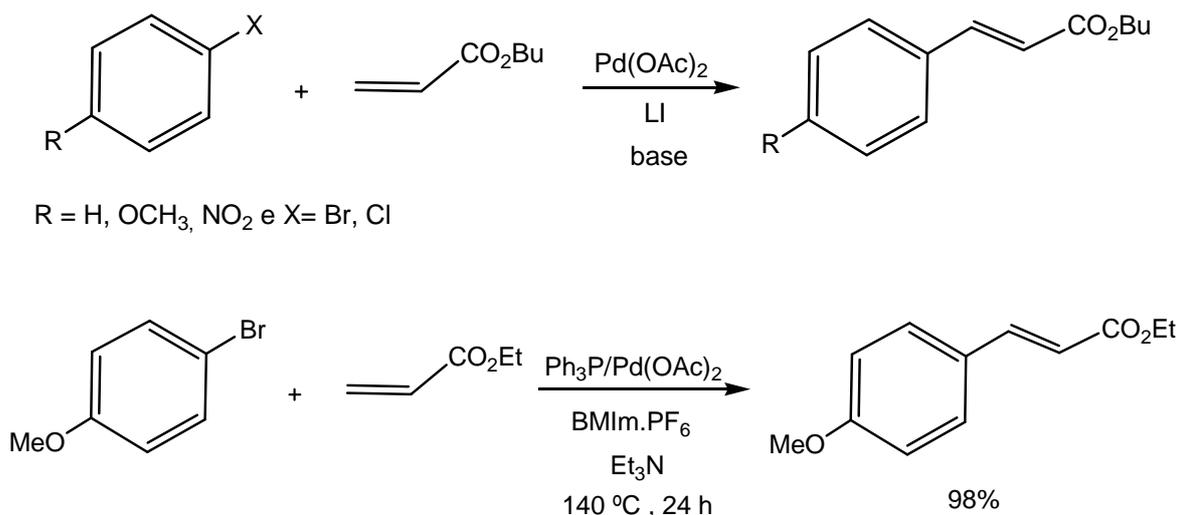
**Figura 11.** Líquidos iônicos utilizados em reações de acoplamento tipo Heck.

Posteriormente Herrmann e Böhm demonstraram que solventes iônicos apresentam maiores vantagens em reações de acoplamento utilizando paladaciclos, comparado aos solventes usualmente utilizados, uma vez que os catalisadores podem ser reciclados e reutilizados, além dos produtos serem facilmente separados.<sup>83,84</sup>



**Figura 12.** Líquidos iônicos em reações de acoplamento.

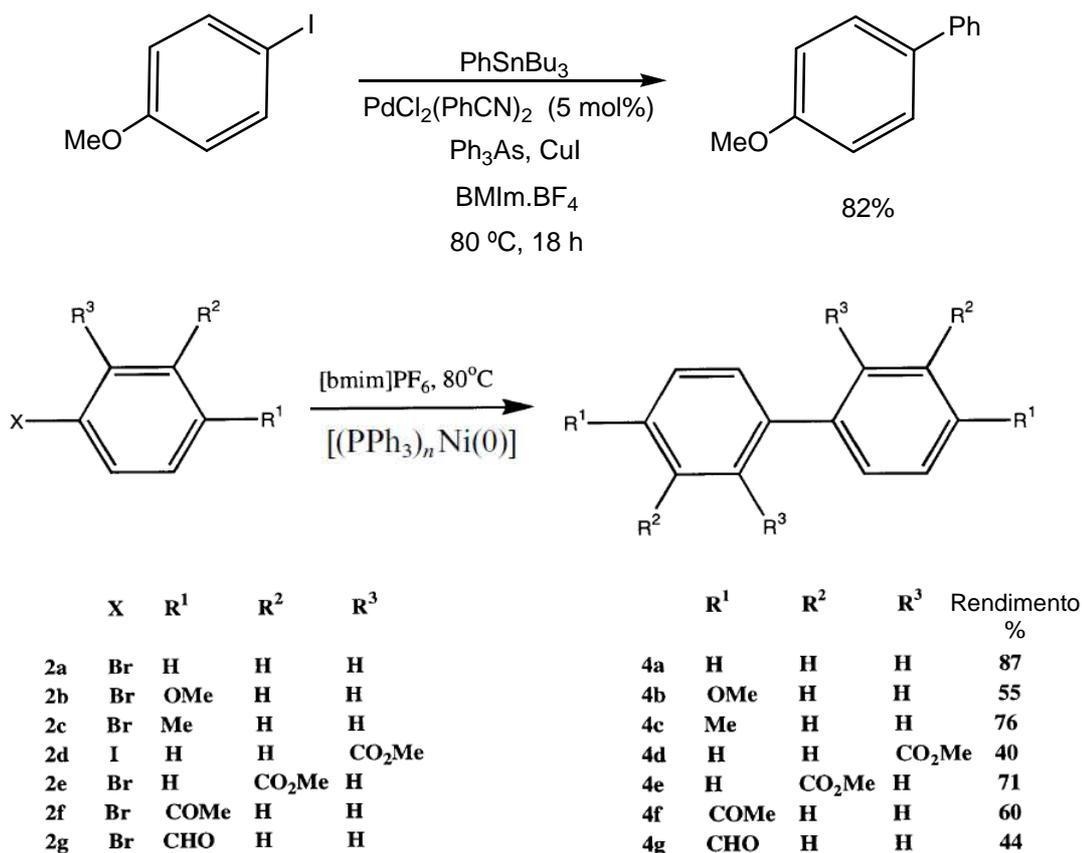
Carmichael e colaboradores aplicaram líquidos iônicos em reações de acoplamento e observaram diferença na reatividade quando são usados LIs com cátion imidazólio ou piridínio, demonstrando que são obtidas altas conversões nos respectivos produtos com o líquido iônico BMImBF<sub>4</sub>, porém são necessários temperaturas mais elevadas. Os líquidos iônicos foram recuperados, assim como os catalisadores, e os produtos e subprodutos são facilmente separados.<sup>85</sup>



**Figura 13.** Reações de acoplamento em líquidos iônicos.

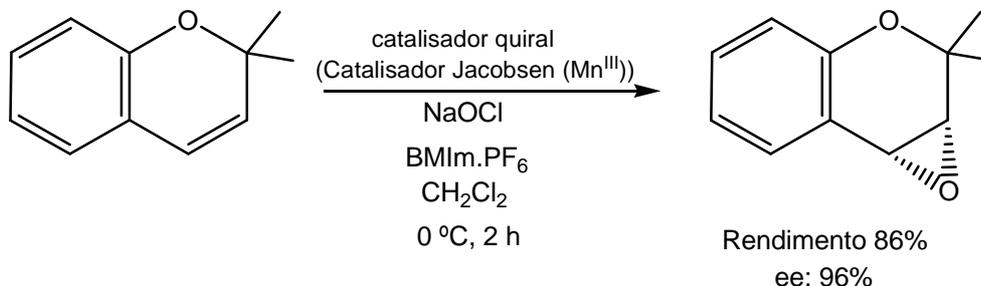
Outro trabalho publicado recentemente também descreve a reação de acoplamento de Heck utilizando os LIs. Wei e colaboradores obtiveram os respectivos produtos de acoplamento com conversão acima de 95% com apenas 1 mol% de catalisador a 110 °C. Os autores chamam a atenção para facilidade de extração dos produtos e a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador por outras cinco vezes sem redução significativa da atividade.<sup>86</sup>

Outras reações de acoplamento catalisadas por paládio e realizadas em líquidos iônicos já estão descritas na literatura, como Stille e Negishi, além de reações catalisadas por níquel.<sup>87-89</sup>



**Figura 14.** Reações de acoplamento tipo Stille e Negishi em líquidos iônicos.

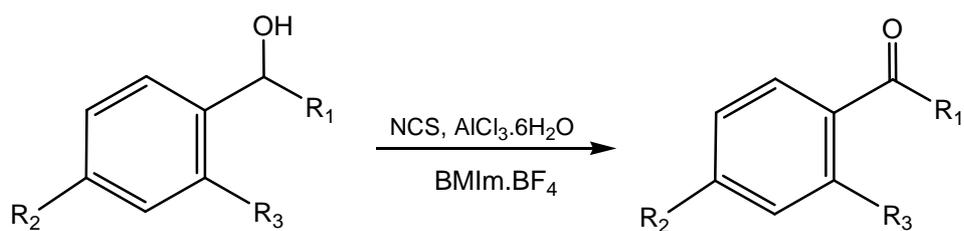
Song e Roh relataram que os líquidos iônicos apresentam grandes vantagens em reações de oxidação. Os autores realizaram a epoxidação assimétrica de diversos alcenos no líquido iônico BMIm.PF<sub>6</sub> com o catalisador de Jacobsen, obtendo bons rendimentos e altos excessos enantioméricos.<sup>47,55,90</sup>



**Figura 15.** Epoxidação assimétrica de alcenos utilizando líquidos iônicos.

A utilização de ozônio em líquidos iônicos foi relatada por Van Doorslaer e colaboradores para realizar a oxidação de acetais cíclicos (tetrahidropirano e tetrahidrofurano) obtendo até 89% de conversão.<sup>91</sup>

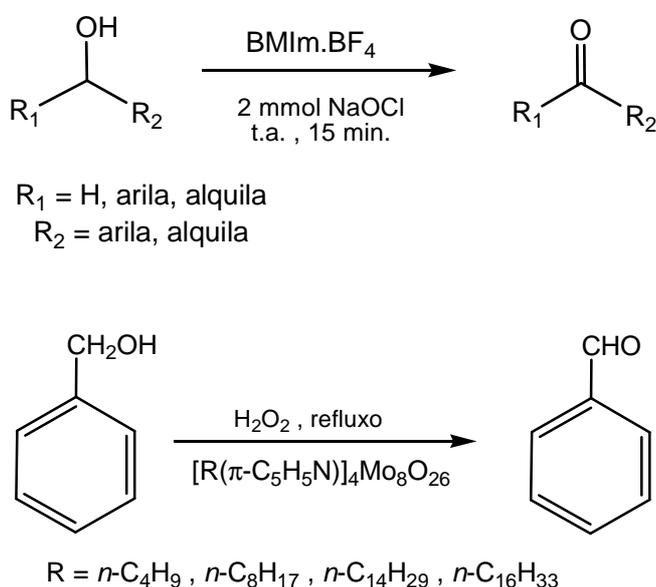
Reações de oxidação de alcoóis a aldeídos e cetonas em líquidos iônicos, catalisados por diferentes agentes oxidantes, são descritos por diversos autores.<sup>92-98</sup>



Entrada	Álcool	Condições reacionais	Produtos	Rendimentos (%)
1		2 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2 h		92
2		2 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3 h		83
3		2 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 3 h		81
4		2 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2 h		87
5		3 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 4 h		93
6		5 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 4 h		72 <sup>c</sup>
7		3 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 4 h		91
8		4 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 4 h		83
9		2 equiv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 2 h		—

**Figura 16.** Oxidação de alcoóis a aldeídos em líquidos iônicos.

Os aldeídos aromáticos são importantes compostos químicos utilizados em diversas áreas. O benzaldeído, por exemplo, pode ser obtido pela oxidação do tolueno, entretanto, com o aumento do preço do petróleo a hidrólise do cloreto de benzila tornou-se economicamente mais viável, porém gera um aldeído com cloreto como contaminante, o qual não pode ser utilizado na indústria farmacêutica. Normalmente a oxidação de álcool benzílico à benzaldeído é realizada através de reagentes de cromo (VI), porém gera quantidades significantes de resíduos de metal, além de utilizar organoclorados como solventes.<sup>99-101</sup>

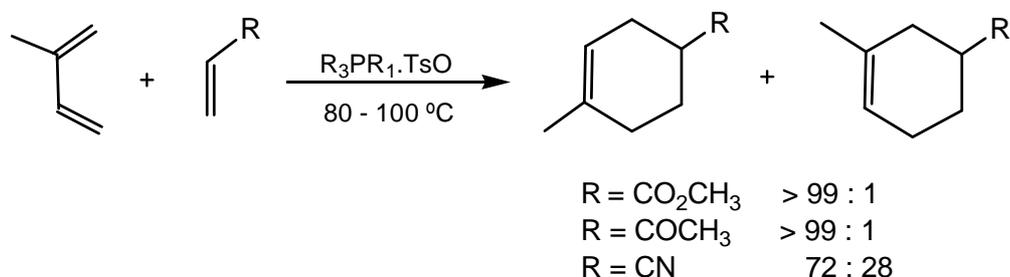


**Figura 17.** Oxidação de alcoóis a aldeídos e cetonas em líquidos iônicos.

Lee e colaboradores realizaram a oxidação do álcool benzílico por  $\text{I}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$  em  $\text{BMIm.BF}_4$ , obtendo o aldeído ou cetona correspondente com bons rendimentos em reduzidos tempos reacionais e baixas temperaturas.<sup>102</sup>

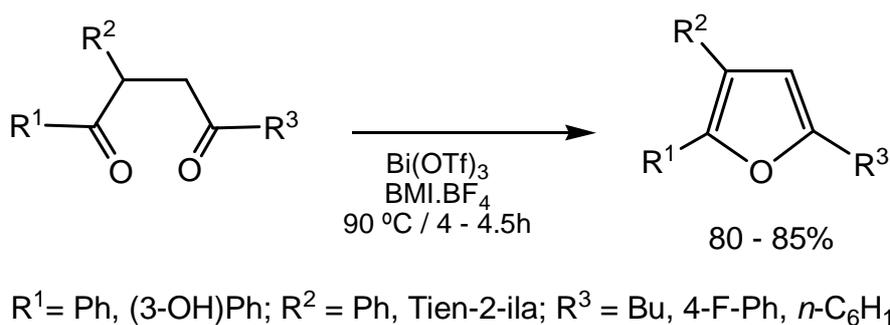
A aplicação das reações de Diels-Alder é amplamente investigado em diversos solventes, pois sugere-se que os solventes são capazes de determinar o comportamento cinético e estereoquímico dessas reações. Ao aplicar os líquidos iônicos em reações de Diels-Alder são obtidas diversas informações a respeito das propriedades dos líquidos iônicos, como a reatividade e seletividade devido

às ligações de hidrogênio e a relação endo/exo devido às interações entre cátions e ânions entre os líquidos iônicos. A reação do isopreno e acrilato de metila utilizando como solventes líquidos iônicos a base de tosilatos de fosfônio, foram descritos como excelentes mesmo sem utilização de catalisadores ácidos.<sup>44,103,104</sup>



**Figura 18.** Exemplo de reação de Diels-Alder em líquidos iônicos.

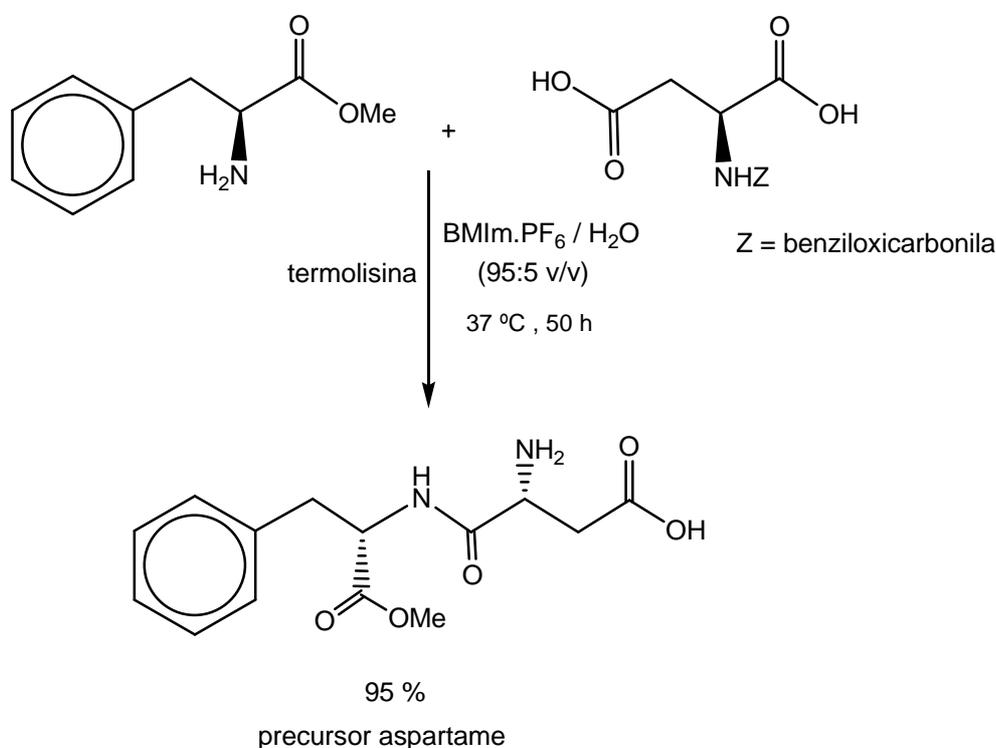
Martins e colaboradores descreveram a utilização de LIs em sínteses de heterociclos através de reações de ciclização, onde os mesmos são utilizados como solventes e catalisadores. A Figura 19 descreve a reação para obtenção de um furano em líquido iônico utilizando catalisador  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ , o qual foi considerado mais conveniente que as metodologias descritas na literatura, pois necessita menores tempos reacionais.<sup>64</sup>



**Figura 19.** Exemplo de reação para obtenção de furanos.

### 2.2.2. Enzimas e Líquidos Iônicos

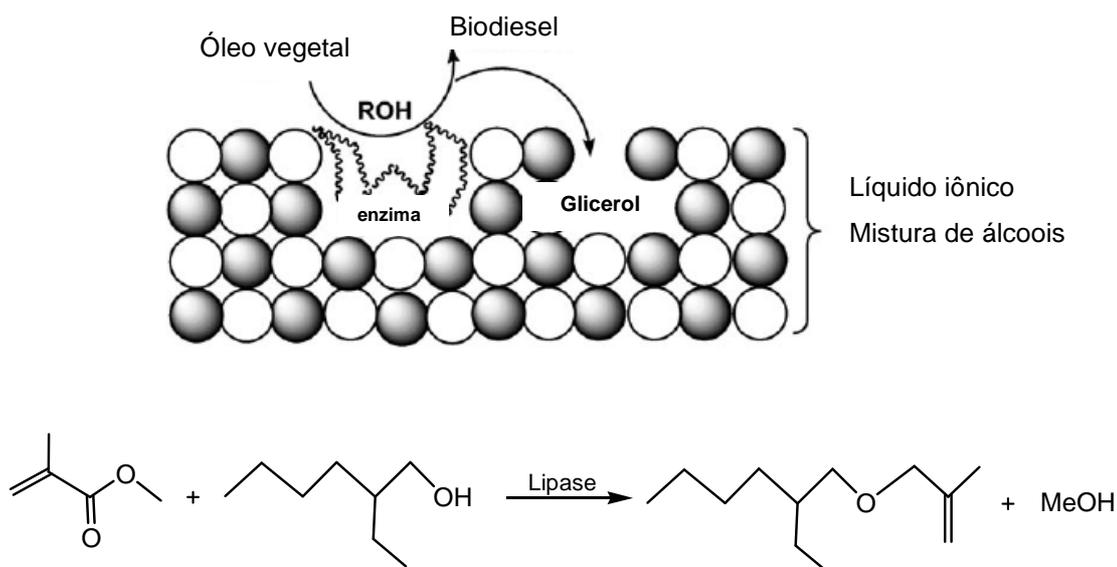
Em 1984 foi observado por Magnuson e colaboradores que a enzima fosfatase alcalina era relativamente estável em misturas de água e nitrato de trietilamônio.<sup>105</sup> A partir de então outros trabalhos surgiram e os líquidos iônicos foram utilizados na imobilização de enzimas e aplicação na biocatálise. Erbedinger e colaboradores sintetizaram o precursor do aspartame utilizando o líquido iônico BMIm.PF<sub>6</sub> contendo a termolisina (Metaloendopeptidase extracelular termoestável contendo quatro íons de cálcio) observando que a mesma apresentava excelente estabilidade no LI.<sup>55,106</sup>



**Figura 20.** Exemplo de enzimas imobilizadas em líquidos iônicos.

Os LIs também são descritos por Yang e colaboradores como solventes para biocatálise em meio não-aquoso. Uma grande variedade de enzimas apresentaram atividade catalítica muito superior nos LIs em comparação aos solventes orgânicos convencionais.<sup>107,108</sup> Durante os últimos dez anos diversos trabalhos e revisões foram publicados sobre líquidos iônicos e enzimas.<sup>109</sup> Gamba

e colaboradores demonstraram a utilização de diferentes líquidos iônicos e diversas enzimas em reações de transesterificação para produção de biodiesel. Os autores observaram que os líquidos iônicos são um ótimo meio para estabilização da enzima e a habilidade de reter os subprodutos formados, como o glicerol, aumenta o rendimento na obtenção de biodiesel.<sup>110</sup>



**Figura 21.** Exemplo de transesterificação catalisada pela enzima Lipase em LI.

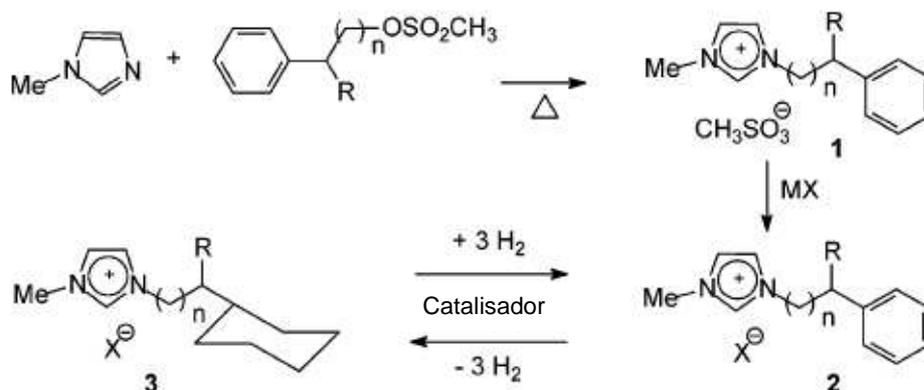
A aplicação de líquidos iônicos na extração de proteínas foi descrita por Shimojo e colaboradores. Os autores obtiveram um biocatalisador, pela complexação do *Cit-c-DCH18C6* (éter coroa), em fase homogênea com os Lis.<sup>111,112</sup>

### 2.2.3. Nanopartículas metálicas em Líquidos Iônicos

Os metais de transição são utilizados em diversas reações como catalisadores, desta forma os Lis aplicados como solventes são de grande interesse e são descritos por diversos autores.<sup>41,47,57</sup>

Entre alguns exemplos, destaca-se a reação de hidrogenação, onde o armazenamento de H<sub>2</sub> se tornou alvo de pesquisa. Neste tipo de reação, foram

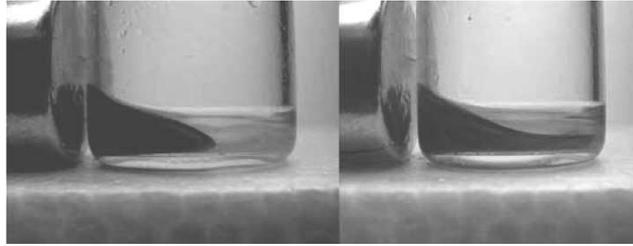
aplicados líquidos iônicos que são utilizados como solvente e próprio material que estoca o hidrogênio, e com posterior reação de dehidrogenação obtém-se novamente o gás.<sup>113</sup>



**Figura 22.** Materiais alternativos para dispositivos de armazenamento de hidrogênio.

A obtenção de nanopartículas despertou grande interesse econômico e tecnológico principalmente para refinarias e indústria da petroquímica, portanto processos mais eficientes podem ser obtidos utilizando catalisadores metálicos. Dentro deste contexto os líquidos iônicos desempenham um papel importante, pois partículas metálicas com dimensões muito reduzidas apresentam uma tendência à aglomeração, e o LI pode estabilizá-las evitando que ocorra essa aglomeração.<sup>71,76,114,115</sup>

Os líquidos iônicos podem ser aplicados como fluidos magnéticos, de acordo com Hayashi e colaboradores líquidos iônicos magnéticos são materiais que se apresentam como um componente único, ou seja, não separam em fases. Os autores estudaram a suscetibilidade magnética, viscosidade, tensão superficial e densidade de dois líquidos iônicos magnéticos: BMIm.FeCl<sub>4</sub> e NBMim.FeCl<sub>4</sub> (tetracloroferrato de 1-butil-3-metil imidazólio e tetracloroferrato de 1-butironitrila-3-metil imidazólio, respectivamente).<sup>116</sup>



**Figura 23.** Fluidos magnéticos obtidos a partir de líquidos iônicos.

---

### **3. DESSULFURIZAÇÃO**

---

### 3. DESSULFURIZAÇÃO

#### 3.1. Hidrotreatamento (HDT)

##### 3.1.1. Hidrodessulfurização (HDS)

O processo aplicado para remoção de compostos sulfurados nas refinarias é o HDS, o qual demanda altas temperaturas, pressões elevadas de hidrogênio e catalisadores cada vez mais eficientes, levando como produto final a formação de  $H_2S$  e hidrocarbonetos.

O desempenho no processo HDS depende das propriedades do catalisador usado (no HDS convencional  $NiMo/Al_2O_3$  e  $CoMo/Al_2O_3$ ), das condições reacionais (temperatura, pressão parcial de hidrogênio e do  $H_2S$ ), natureza e concentração do sulfurado presente e tipo de reator usado. A Figura 24 representa o processo HDS, de uma forma geral, e os produtos formados.<sup>2</sup>

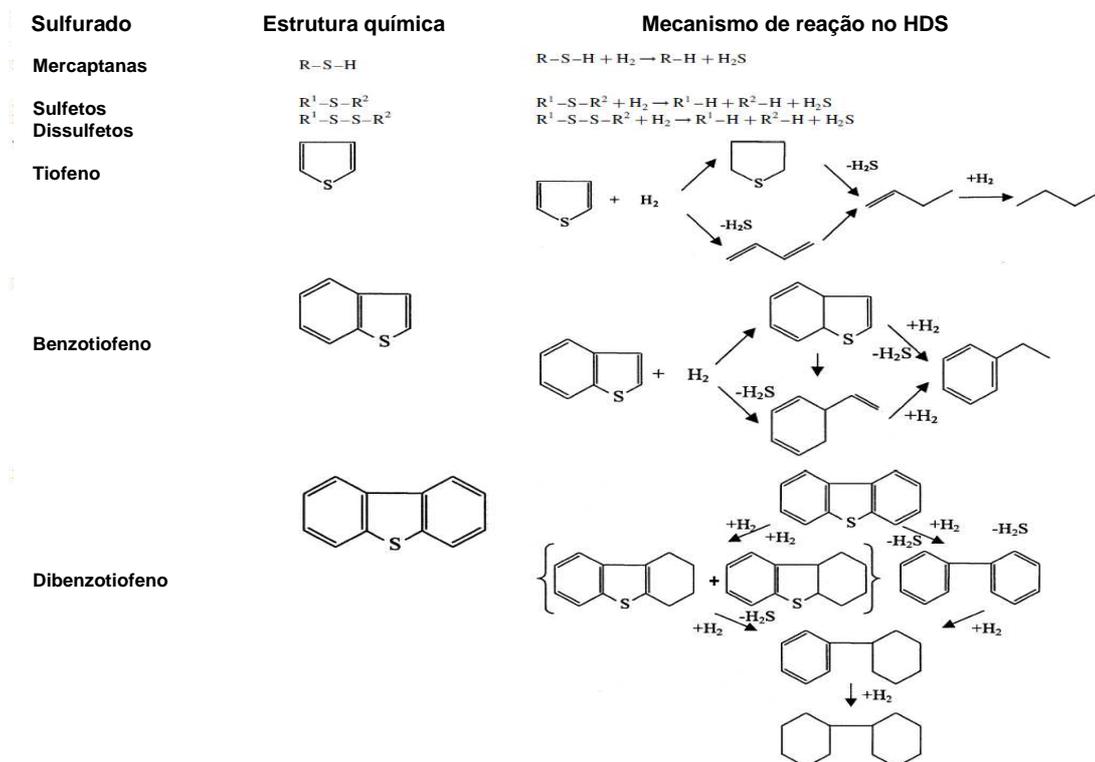


Figura 24. Mecanismo reacional geral para o HDS.

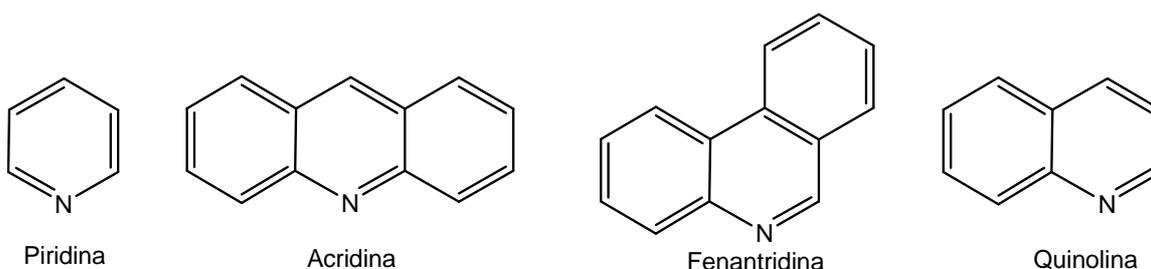
A reatividade dos compostos sulfurados no processo HDS segue a seguinte ordem (do mais para o menos reativo): tiofeno > tiofeno substituído > benzotiofeno > benzotiofeno substituído > dibenzotiofeno > dibenzotiofeno com uma substituição nas posições 4 ou 6 > dibenzotiofeno com substituição nas posições 4 e 6.<sup>117-119</sup>

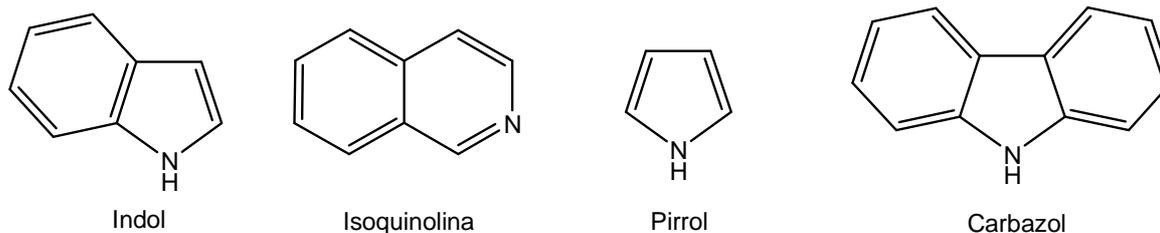
Para obter melhores resultados de HDS é possível tornar as condições mais severas, entretanto podem também ser sintetizados catalisadores mais eficientes. Dentre eles, catalisadores de ródio e rutênio suportados em  $Al_2O_3$ , obtidos a partir de precursores variados, foram descritos por Lee e colaboradores e aplicados no processo HDS do DBT,<sup>120</sup> bem como catalisadores de Pd e Pt suportados em  $Al_2O_3$  foram estudados por Qian e colaboradores na hidrodessulfurização de DBT, e não foi observado nenhum envenenamento por enxofre do catalisador na reação.<sup>121</sup>

Recentemente, Suo e colaboradores sintetizaram e avaliaram catalisadores bimetalicos de Au/Pd suportados em  $SiO_2$  observando que ocorre um aumento na conversão do tiofeno se comparado com os catalisadores monometalicos de ouro e paládio.<sup>122</sup>

### 3.1.2. Hidrodenitrogenação (HDN)

Assim como os compostos de enxofre, os compostos aromáticos de nitrogênio, Figura 25, também estão presentes nos combustíveis, entretanto em menor concentração.



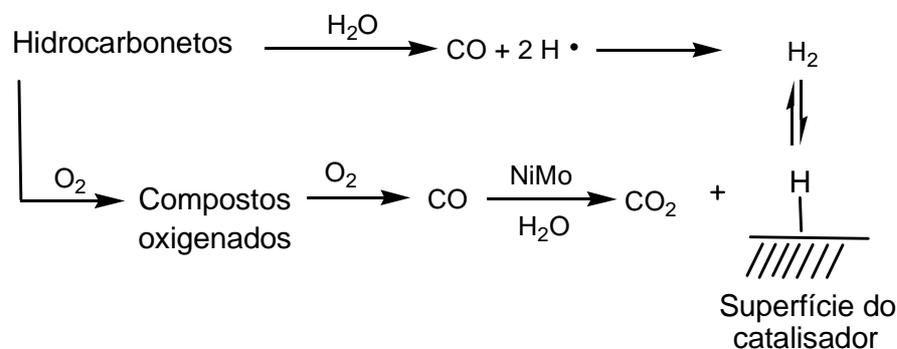


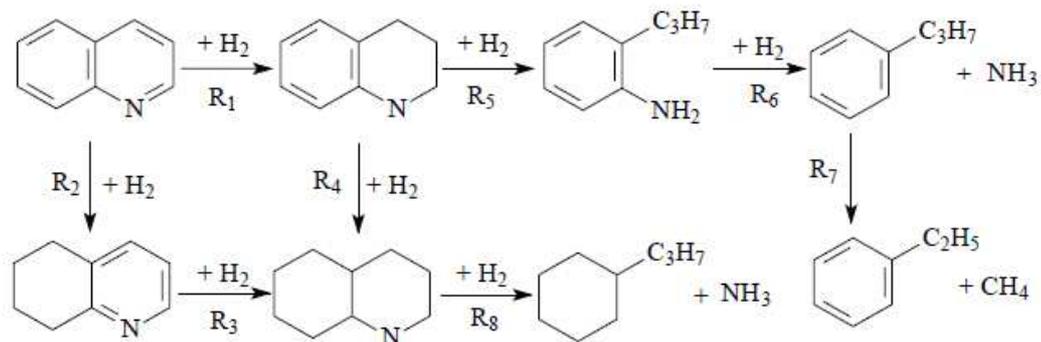
**Figura 25.** Compostos nitrogenados presentes nos combustíveis fósseis.

Os compostos nitrogenados são indesejáveis, pois o produto de combustão ( $\text{NO}_x$ ) contribui na formação chuva ácida e ainda promovem o envenenamento de catalisadores utilizados no processo de refino, inclusive no processo de HDS.

O processo aplicado para remoção dos nitrogenados é semelhante ao HDS e aplicados simultaneamente, entretanto a capacidade de adsorção dos nitrogenados é geralmente mais elevada, quando comparada aos derivados de tiofeno aromáticos, ocorrendo uma competição pelos sítios do catalisador. Outro fator se refere à velocidade de reação, sendo o HDN um processo mais lento, pois o nitrogenado permanece mais no sítio do catalisador dificultando a conversão dos compostos sulfurados.<sup>123,124</sup>

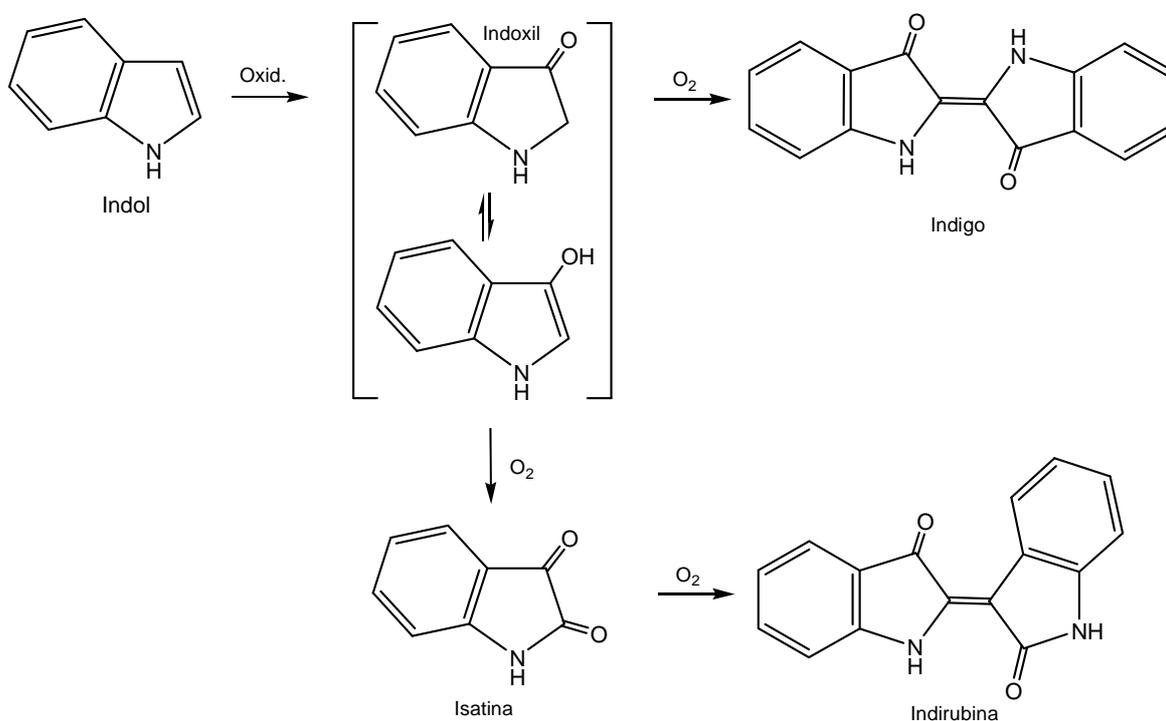
Yuan e colaboradores realizaram a denitrogenação catalítica de hidrocarbonetos através da oxidação por água supercrítica (SCWO) obtendo redução de até 85%. A reação se procede em duas etapas: primeiramente a formação de  $\text{H}_2$  e posteriormente o HDN, Figura 26.<sup>125</sup>





**Figura 26.** Processo HDN da quinolina com água supercrítica.

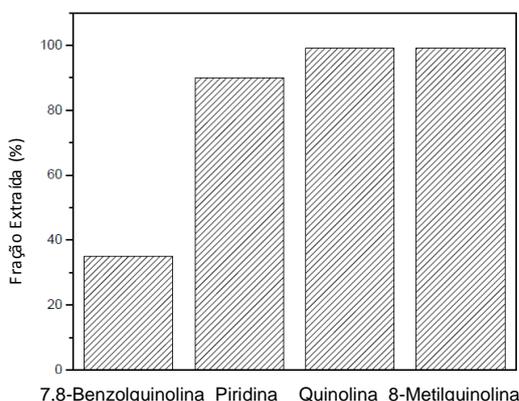
A oxidação utilizando *t*-BuOOH com catalisador de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de compostos sulfurados e nitrogenados, foi testada por Ishihara e colaboradores. Após o tratamento de um gasóleo leve contendo 13,5 ppm de nitrogenado os autores obtiveram um óleo contendo apenas 0,8 ppm, e a ordem de reatividade dos compostos nitrogenados avaliados observada foi indol > quinolina > acridina > carbazol.<sup>126</sup>



**Figura 27.** Possíveis produtos formados na oxidação do indol.

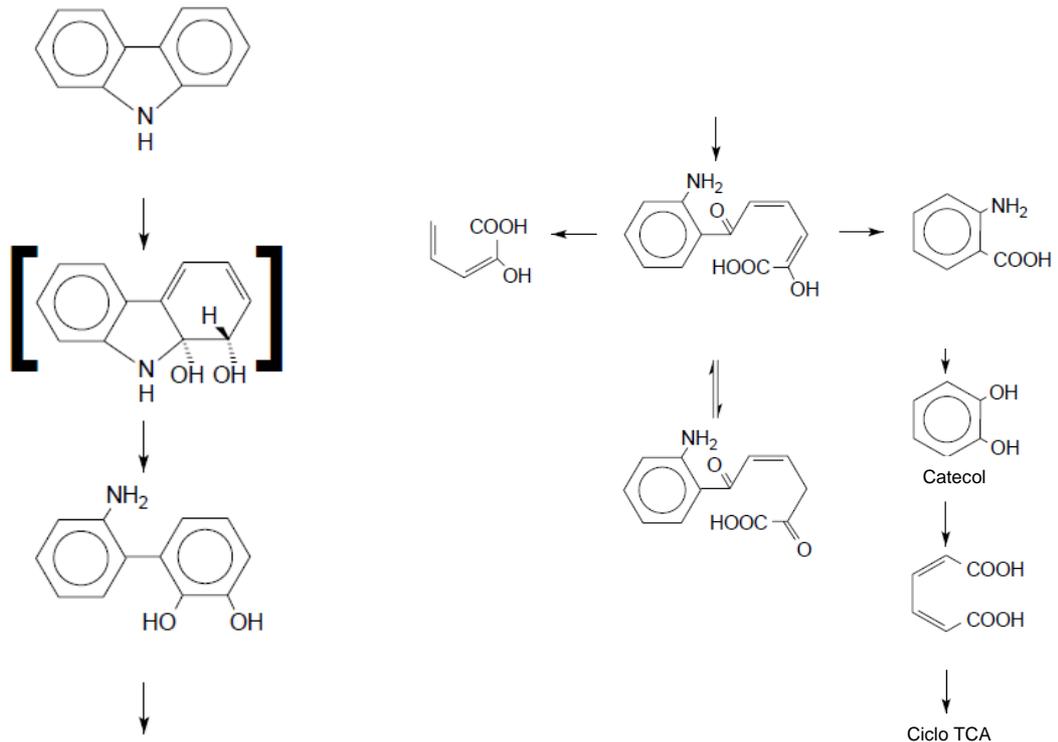
Os líquidos iônicos são amplamente aplicados na remoção dos compostos nitrogenados. Zhang e colaboradores utilizaram o líquido iônico BMIm.BF<sub>4</sub> para realizar remoção dos nitrogenados aromáticos piridina, piperidina, 2-metilpiridina e 2-metilpiperidina. Os autores observaram que a piridina e 2-metilpiridina são completamente miscíveis com o LI, enquanto que a 2-metilpiperidina apresenta uma relação molar com o LI de 0,72 e 0,23, respectivamente, considerando assim um alto favorecimento para extração de nitrogenados pelos líquidos iônicos.<sup>127</sup>

Cassol e colaboradores aplicaram o LI BMIm.N(Tf)<sub>2</sub> na extração dos nitrogenados 7,8-benzoquinolina, piridina, quinolina e 8-metilquinolina obtendo remoção de quase 100% para a quinolina e 8-metilquinolina, Figura 28.<sup>21</sup>



**Figura 28.** Extração de nitrogenados com LI BMIm.N(Tf)<sub>2</sub>.

Benedik e colaboradores propõem a remoção desses compostos nitrogenados através de uma degradação microbiana, por exemplo, o carbazol pode ser completamente removido, sendo metabolizada a CO<sub>2</sub> e biomassa.<sup>128</sup>



**Figura 29.** Decomposição microbiana do carbazol.

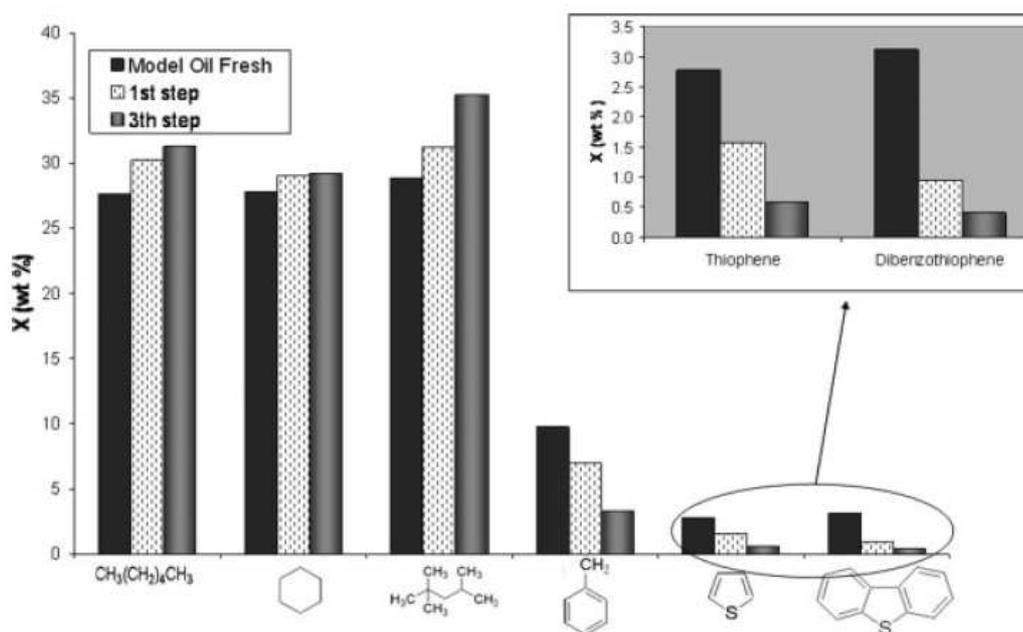
### 3.2. Dessulfurização por Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido é um processo de separação que se utiliza da propriedade de miscibilidade de líquidos. A operação ocorre com a 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.

Nas refinarias de petróleo o método utilizado na remoção de compostos sulfurados é o hidrotreatamento (HDT), no processo chamado de hidrodessulfurização (HDS). Nesse processo são empregados catalisadores específicos, altas temperaturas e altas pressões de hidrogênio, processo este que requer elevado consumo de energia.

Um processo alternativo seria a extração líquido-líquido, onde os líquidos iônicos são utilizados como solventes para remoção dos sulfurados, nitrogenados e aromáticos.<sup>23,40</sup>

A extração de sulfurados com o líquido iônico  $C_8MIm.BF_4$  (tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazólio) foi realizada por Alonso e colaboradores, e após três etapas a presença de tiofeno é reduzida em 79% e o dibenzotiofeno em 87%, Figura 30.<sup>22</sup> O mesmo LI foi aplicado na extração de derivados do tiofeno de diferentes hidrocarbonetos ( $C_7$ ,  $C_{12}$  e  $C_{16}$ ) por Alonso e colaboradores em 2008, onde os autores perceberam que o coeficiente de partição do soluto diminui e a seletividade aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do *n*-alcano utilizado.<sup>129</sup>



**Figura 30.** Exemplo de extração de sulfurados com líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos baseados em ânions como  $CuCl_2^-$ ,  $Cu_2Cl_3^-$  e  $Cu_3Cl_4^-$  apresentaram notável capacidade de extração na dessulfurização da gasolina, que pode ser atribuída à interação  $\pi$  do tiofeno e Cu(I), segundo Huang e colaboradores. Além disso, a dessulfurização da gasolina com estes líquidos

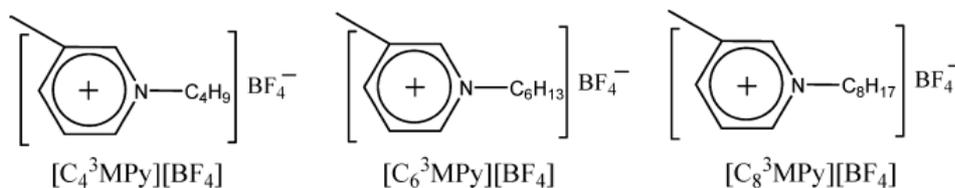
iônicos tem a vantagem de não promover a polimerização das olefinas na gasolina.<sup>130</sup>

Em 2008, Schmidt utilizou o LI tetra-alquilaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio para realizar a extração de sulfurados, nitrogenados e clorados de cargas reais de combustível. Os compostos sulfurados foram significativamente reduzidos em todos os combustíveis testados e os níveis de nitrogênio também foram significativamente reduzidos, principalmente devido a um pré-tratamento com peneira molecular. Apenas traços de cloreto proveniente do LI foi detectada em três, das quatro amostras, após todas as etapas de extração.<sup>28</sup>

Mochizuki e colaboradores realizaram a extração do dibenzotiofeno de um modelo de combustível em temperatura ambiente usando seis tipos de líquidos iônicos: BEIm.EtSO<sub>4</sub>, EEIm.EtSO<sub>4</sub>, EMIm.EtSO<sub>4</sub>, EMIm.MeSO<sub>4</sub>, BMIm.MeSO<sub>4</sub> e MMIm.MeSO<sub>4</sub>. A eficiência na extração do dibenzotiofeno aumenta linearmente com o número de carbonos do grupo alquila nos líquidos iônicos. O LI BEIm.EtSO<sub>4</sub>, que apresenta a cadeia alquílica mais longa, demonstrou maior eficiência na extração entre os seis líquidos iônicos. Quando a relação massa do líquido iônico / combustível do modelo foi de 1, o dibenzotiofeno foi extraído com sucesso usando EMIm.MeSO<sub>4</sub> e MMIm.MeSO<sub>4</sub> e com rendimentos de 40 e 70%, respectivamente, após uma extração. Com extrações repetidas, o teor de enxofre pode ser reduzido consideravelmente, por exemplo, 1000 para 350 ppm de enxofre, após cinco extrações.<sup>27</sup>

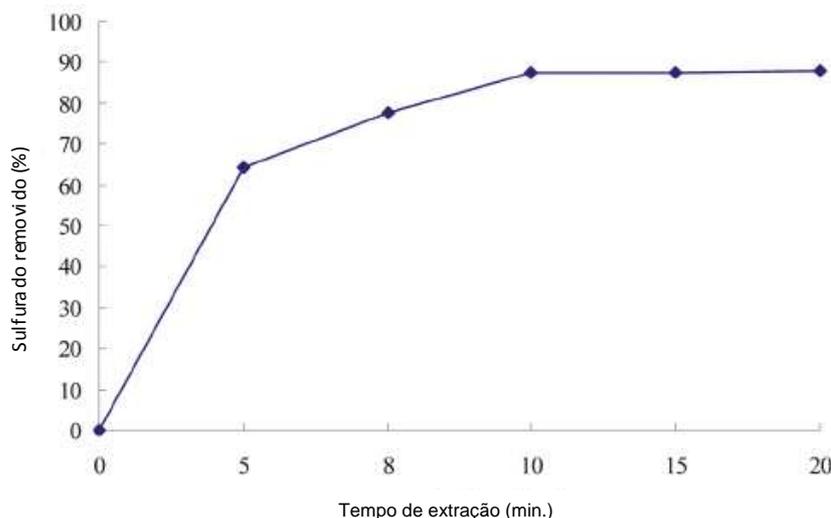
Gao e colaboradores utilizaram líquidos iônicos baseados no íon piridínio e demonstraram que estes foram eficazes para a remoção seletiva dos compostos de enxofre do diesel à temperatura ambiente. Os resultados indicaram que o desempenho de extração usando três LIs, Figura 31, seguiram a seguinte ordem: tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilpiridínio (C<sub>8</sub><sup>3</sup>MPy.BF<sub>4</sub>) > tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilpiridínio (C<sub>6</sub><sup>3</sup>MPy.BF<sub>4</sub>) > tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilpiridínio (C<sub>4</sub><sup>3</sup>MPy.BF<sub>4</sub>). Para os LIs a seletividade de remoção de sulfurados obedeceu à seguinte ordem: dibenzotiofeno (DBT) > benzotiofeno (BT) > tiofeno (T) > 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) nas mesmas condições, com exceção do

$C_8^3\text{MPy} \cdot \text{BF}_4$ , que seguiu a ordem de  $\text{DBT} > \text{BT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{T}$ . O mecanismo para a extração de compostos de enxofre com os LIs pode ser explicada pela interação  $\pi$ - $\pi$  entre estruturas aromáticas dos compostos de enxofre e do sistema de anéis piridínicos.<sup>24</sup>



**Figura 31.** Líquidos iônicos com cátion pirídínio aplicados nas extrações de sulfurados.

Li e colaboradores removeram 87,6% de tiofeno de um modelo de combustível aplicando o líquido iônico, Figura 32. Os autores ainda realizaram dez reciclagens do LI e observaram que havia apenas uma pequena redução na eficiência de remoção do sulfurado quando utilizado novamente.<sup>26</sup>

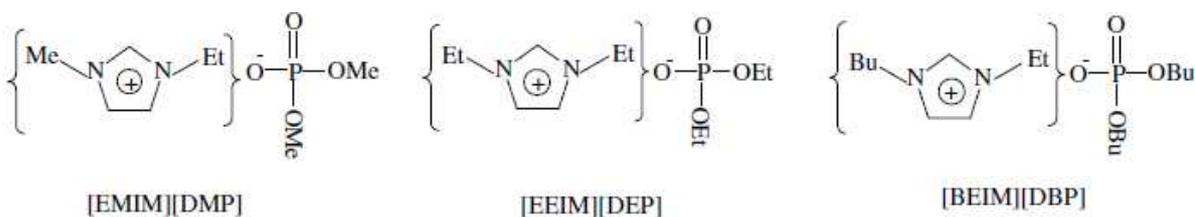


**Figura 32.** Tempo de extração necessário para remoção do tiofeno com o LI  $\text{Et}_3\text{NHCl} \cdot \text{FeCl}_3$ .

Em trabalho, recente Francisco e colaboradores aplicaram os LIs que apresentam o cátion piridíneo no processo de extração líquido-líquido e avaliaram

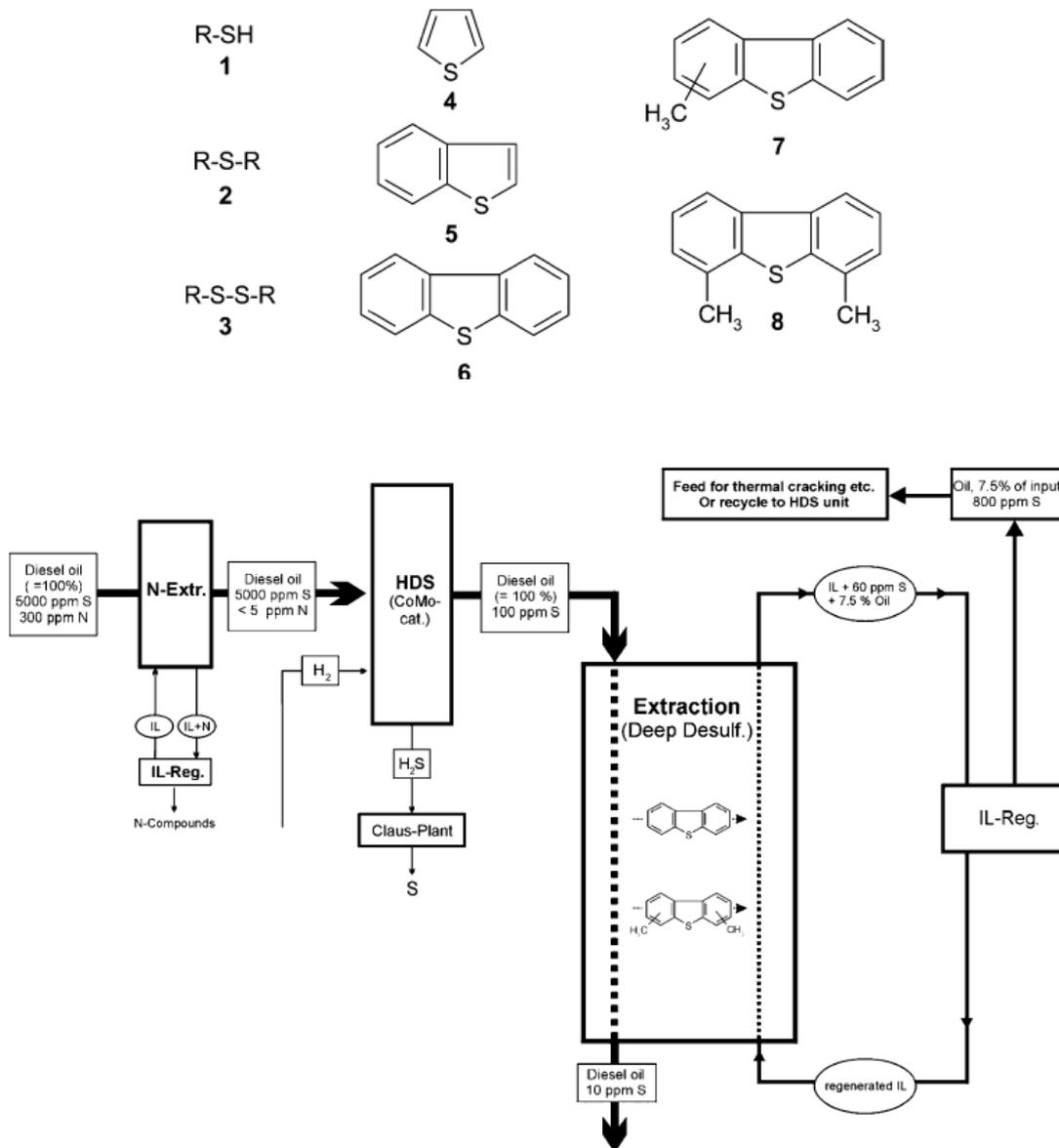
dados de equilíbrio entre tiofeno, LI, hidrocarboneto (*n*-hexano, *n*-dodecano ou *n*-hexadecano) para sistema sulfurado ou piridina, LI, *n*-hexano para sistema nitrogenado, obtendo, portanto, o sistema ternário. Os autores concluem que os LIs com anel piridínio apresentaram melhor eficiência na capacidade de remoção de sulfurados em comparação ao imidazólicos.<sup>131</sup>

Foram avaliados diversos LIs com cátion imidazólio e ânion alquilfosfato por Jiang e colaboradores, os autores observaram que a capacidade de extração com os LIs alquilfosfato é dominada pelo cátion enquanto o efeito do ânion é limitado, isso se deve pela interação  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis imidazólios e aromático do composto sulfurado.<sup>132</sup> Líquidos iônicos com ânion alquilfosfato também foram avaliados por Nie e colaboradores, onde observaram que a seletividade de extração para os compostos sulfurados seguiu a ordem de dibenzotiofeno (DBT) > benzotiofeno (BT) > 3-metiltiofeno (3-MT).<sup>133</sup>



**Figura 33.** Líquidos iônicos contendo ânion alquilfosfatos utilizados na extração de compostos sulfurados.

Esser e colaboradores realizaram a extração de compostos sulfurados e nitrogenados da gasolina e do óleo diesel por líquidos iônicos (LIs). O processo poderia ser uma alternativa à hidrodessulfurização (HDS) obtendo combustíveis contendo 10 ppm de enxofre e até valores inferiores. Os resultados mostraram as propriedades de extração seletiva de LIs, presentes em destilados médios, como óleo diesel. Os autores ainda propõem um esquema de integração do processo de dessulfurização por extração nas plantas de HDS já existentes das refinarias, Figura 34.<sup>23</sup>



**Figura 34.** Integração do método de extração por líquidos iônicos ao HDS.

Holbrey e colaboradores realizaram a extração de dibenzotiofeno, aplicando uma série de líquidos iônicos de diferentes classes de cátions (imidazólio, piridínio e pirrolidínio) e ânions, por meio de estudos de partição líquido-líquido e análise QSPR. O estudo demonstrou uma grande variação, ao avaliar os cátions dos LIs, na ordem dimetilpiridínio > metilpiridínio > imidazólio  $\approx$  piridínio  $\approx$  pirrolidínio, porém uma pequena variação ao avaliar diferentes ânions.<sup>25</sup>

Recentemente, Likhanova 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 apresentaram maior eficiência na remoção de sulfurados através de extração líquido-líquido.<sup>134</sup>

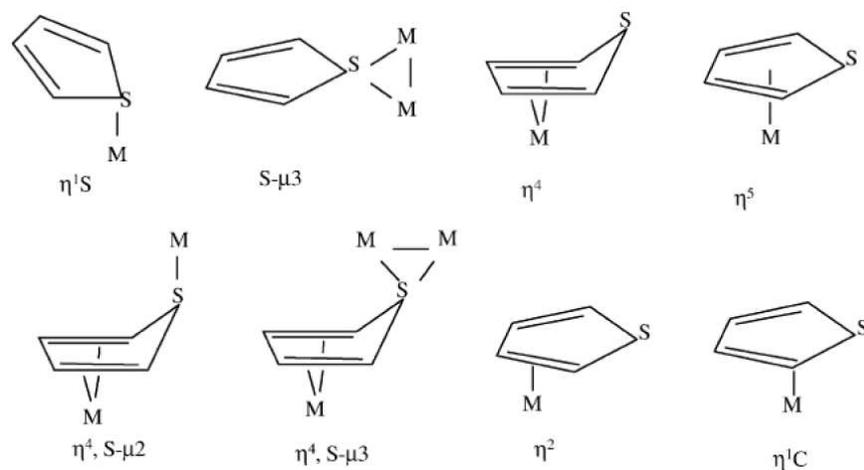
### 3.3. Dessulfurização por Adsorção

A utilização de compostos hábeis para adsorção de sulfurados também são bem descritos na literatura. A adsorção é um fenômeno de transferência de massa de um soluto (adsorbato) presente em uma fase fluida para a superfície porosa de uma fase sólida (adsorvente), através de interação física ou química das moléculas do soluto com a superfície do adsorvente. O soluto adsorvido permanece na superfície porosa do sólido, onde ele apresenta uma menor energia livre de Gibbs. Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção ( $\Delta S$ ) é necessariamente negativa. Impõem-se, portanto que a variação de entalpia molar ( $\Delta H$ ) seja negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico.<sup>135</sup>

A desulfurização por adsorção é baseada na habilidade do sólido adsorvente em adsorver compostos organossulfurados das frações do petróleo. Baseada no mecanismo de interação entre o composto organossulfurado e o adsorvente, a ADS pode ser dividida em dois grupos: "dessulfurização adsortiva reativa" e "dessulfurização adsortiva". A eficiência da dessulfurização é determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade.<sup>2</sup>

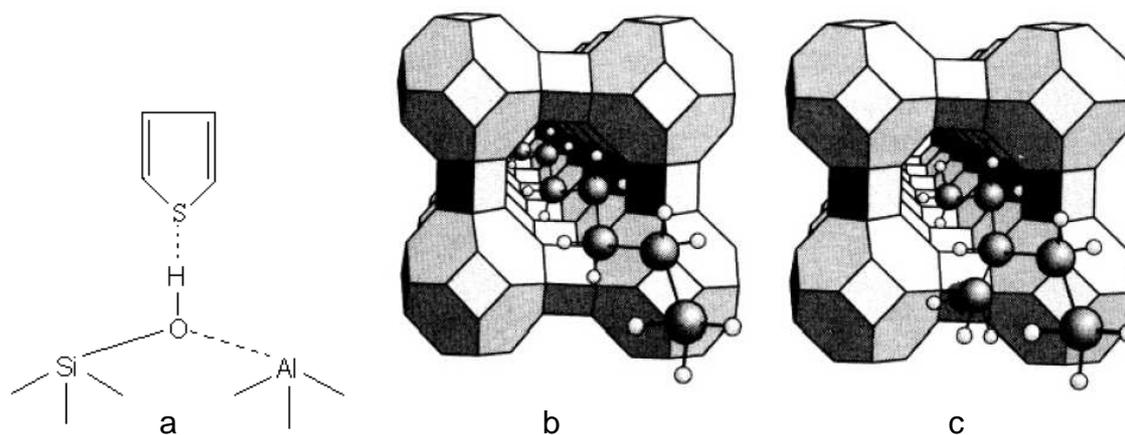
Muitos estudos tem mostrado que adsorventes conseguem capturar seletivamente compostos de enxofre através da complexação mesmo na presença de hidrocarbonetos de semelhantes propriedades eletrônicas. Tais adsorventes são metais de transição suportados em zeólitas, Figura 35. A vantagem da complexação é que as ligações químicas formadas são mais fortes

do que aquelas formadas por força de Van der Waals, assim é possível alcançar uma alta seletividade.<sup>136,137</sup> Ao mesmo tempo, as interações são ainda fracas o bastante para ocasionar quebra de ligações.<sup>138</sup>



**Figura 35.** Geometrias de coordenação do tiofeno com metais de transição em compostos organometálicos.

O termo zeólitas abrange aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas, no entanto, é aceitável que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos como  $\text{PO}_4$ .<sup>139</sup> A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais, Figura 36. A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas, permitindo assim a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um valor crítico, que varia de uma zeólita para outra.<sup>140,141</sup>



**Figura 36.** Zeólitas: (a) Interação por ligação de hidrogênio com tiofeno, (b) moléculas lineares e (c) moléculas ramificadas.

Reut e Prakash demonstraram que o tiofeno pode ser adsorvido seletivamente a partir de uma mistura de hidrocarbonetos contendo octano, heptano e xileno. No trabalho dos autores a zeólita NaX mostrou capacidade de adsorção de tiofeno significativamente maior do que os óxidos de sílica e alumina. No entanto, a adsorção competitiva do xileno reduziu significativamente a absorção de tiofeno. Também foi avaliada a recuperação dos materiais, onde os adsorventes à base de sílica foram facilmente regenerados por lavagens com solvente à temperatura ambiente, mas no caso das zeólitas NaX são necessárias altas temperaturas para realizar a extração.<sup>142</sup>

Hernandez e colaboradores demonstraram a eficiência na remoção de sulfurados como benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno através de adsorventes de sílica-alumina carregados com níquel e carvão ativo.<sup>13</sup>

Uma investigação detalhada sobre zeólita confirmou a alta capacidade de remoção de enxofre. Os resultados obtidos analisando amostras de diesel contendo os compostos de enxofre como o dibenzotiofeno, benzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, mostraram uma capacidade de dessulfurização alta, na ordem de 42 mg de enxofre por grama de adsorvente. Porém a regeneração da zeólita pelo tratamento com tolueno ou álcool não foi eficiente.<sup>143</sup>

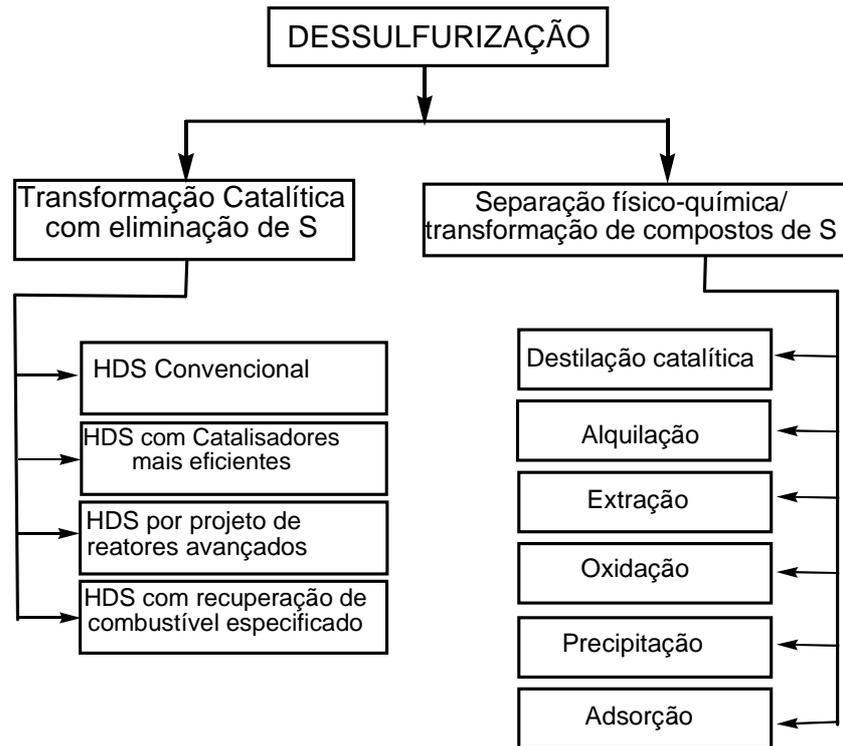
A remoção de compostos organossulfurados por adsorção de diversas zeólitas de troca iônica foi realizada recentemente por Zhang e colaboradores. Os autores demonstraram que as zeólitas Ag-Y e CuZn-Y foram mais eficientes para remoção de DBT e 4,6-DMDBT, a recuperação das mesmas é realizada por calcinação a 450 °C.<sup>144</sup>

A utilização do carvão ativo com e sem pré-tratamento foi estudado por Yu e colaboradores na remoção por adsorção de compostos sulfurados. Os autores demonstraram que o tratamento aumenta a quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do carvão aumentando a adsorção de tiofeno.<sup>145</sup>

Recentemente Seredych e colaboradores realizaram incorporação de heteroátomos (enxofre) na matriz de carvão ativo, para posterior remoção de sulfurados (dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno) do diesel através de adsorção.<sup>146</sup>

#### **3.4. Dessulfurização por Extração-Oxidativa (ODS-Oxidessulfurização)**

A dessulfurização pode ser classificada de acordo com o processo utilizado na remoção dos compostos de enxofre, ou físico e/ou químico. A transformação catalítica com eliminação de enxofre é a mais amplamente aplicada e tecnologicamente mais desenvolvida, porém entre estes processos encontra-se a dessulfurização por oxidação.<sup>2</sup>



**Figura 37.** Classificação da dessulfurização baseada no processo físico-químico aplicado.

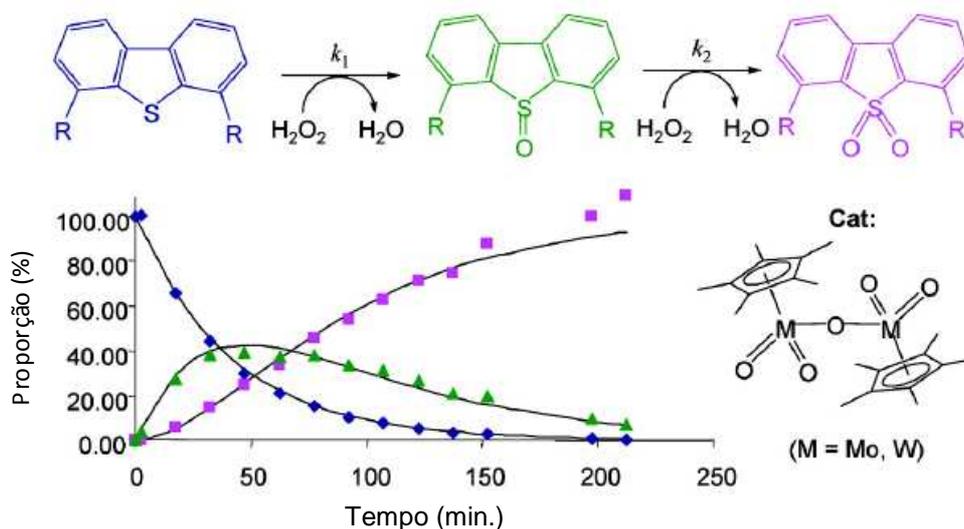
A remoção de compostos de enxofre de hidrocarbonetos são processos necessários para o melhoramento de combustíveis. Muitos processos de dessulfurização da gasolina, além de uma capacidade limitada, reduzem a qualidade do combustível.

Dentre os processos, o método de oxidação de sulfurados, visando o aumento da polaridade dos mesmos, seguido de extração com solventes orgânicos polares são muito utilizados, assim como reduções com hidrogênio catalisadas por metais de transição, onde ocorre a formação e remoção de enxofre em forma de sulfeto de hidrogênio.

A utilização de peróxido de hidrogênio como agente oxidante em presença de metais, catalisado por ácido, e utilizados na dessulfurização de frações de petróleo foram reportadas nos anos 60, por Freyermuth e BP Co.

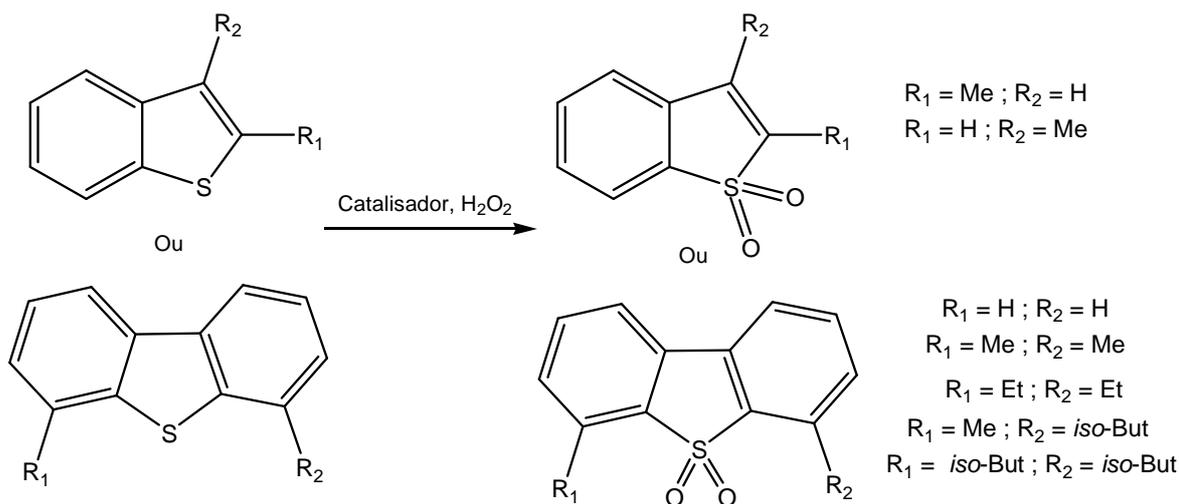
O uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante foi estudado por diversos autores, muitos descrevem o uso de catalisadores metálicos para reações de oxidação (Cr, Mo, Fe, Co, Ni, V), suportados em alumina.<sup>9,11,12,147-150</sup>

Organometálicos na presença de peróxido de hidrogênio foram utilizados por Ciclosi e colaboradores pra realizar a oxidação de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno e benzotiofeno em acetonitrila, Figura 38. Os autores testaram a atividade dos compostos organometálicos  $[Cp^*_2M_2O_5]$  (M = Mo ou W) na oxidação dos compostos sulfurados e observaram que o composto contendo tungstênio é 100 vezes mais ativo que o catalisador contendo molibdênio.<sup>151</sup>



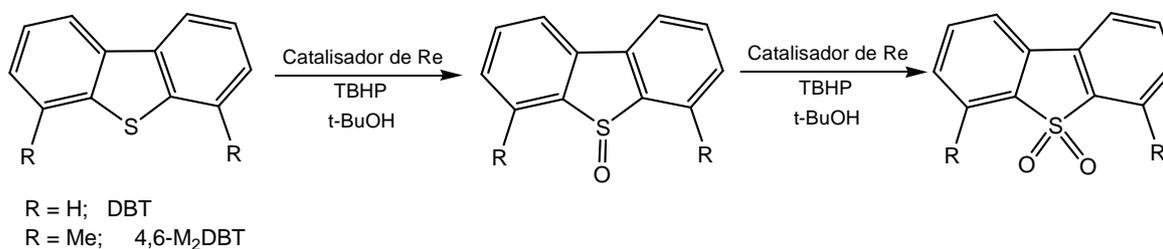
**Figura 38.** Organometálicos utilizados na oxidação de compostos sulfurados.

Di Giuseppe e colaboradores realizaram a oxidação dos derivados de dibenzotiofeno e benzotiofeno utilizando catalisador de rênio suportado em polímero, obtendo em muitos testes a conversão quantitativa para respectiva sulfona.<sup>152</sup>



**Figura 39.** Oxidessulfurização utilizando catalisadores de Rênio suportados em polímeros.

Um catalisador de rênio (V) imobilizado ( $\text{SiO}_2\text{-RTA})\text{Re}(\text{O})(\text{Me})(\text{PPh}_3)$  foi utilizado por Stanger e colaboradores para oxidação de sulfetos e dibenzotiofeno. Além disso, o catalisador suportado é reciclável e apresenta uma vida útil mais longa, segundo os autores.<sup>153</sup>

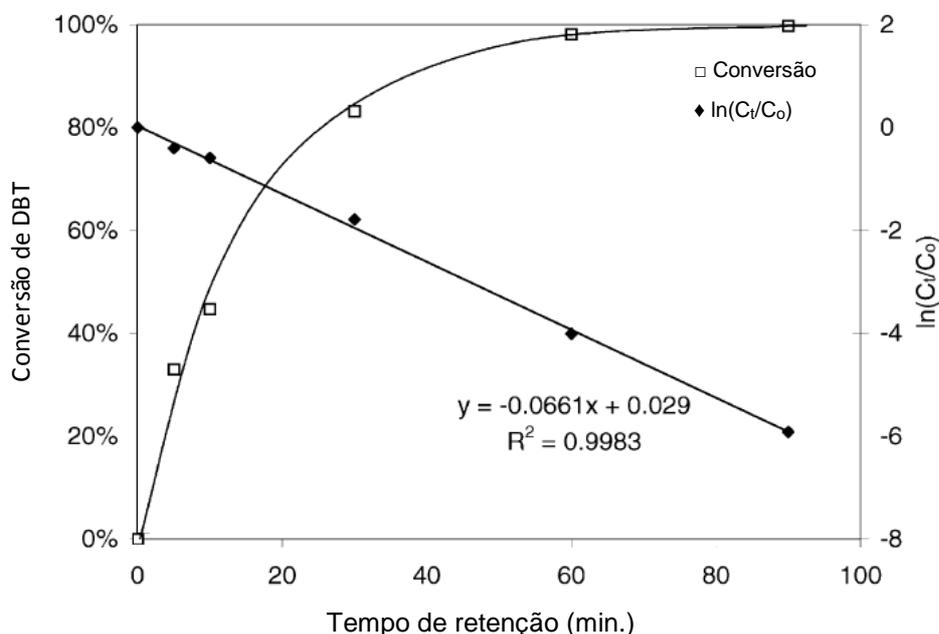


**Figura 40.** Catalisador de Rênio imobilizado aplicado na oxidação de sulfetos e dibenzotiofeno.

O estudo de Borah e colaboradores descreve a utilização de peróxido de hidrogênio e metais, observando que a adição de  $\text{Ni}^{2+}$  reduz a eficiência de dessulfurização, enquanto que a adição de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  e  $\text{Sb}^{3+}$  aumentaram a eficácia no processo de dessulfurização. A melhor dessulfurização no menor período de tempo foi obtida com o  $\text{Pd}^{2+}$ .<sup>154,155</sup>

A aplicação do complexo bis(acetilacetato) de oxovanádio (IV) para oxidação de dibenzotiofeno com peróxido de hidrogênio foi realizada por Silva e colaboradores obtendo mais de 99% de remoção à 40 °C.<sup>156</sup>

Te e colaboradores estudaram a oxidação de dibenzotiofeno (DBT) em tolueno como solvente modelo, usando peróxido de hidrogênio com ácido fórmico ou polioximetais na forma de ácidos de fósforo e tungstênio,<sup>157</sup> análogo aos trabalhos de Aida e colaboradores.<sup>158</sup>



**Figura 41.** Gráfico da conversão de DBT aplicando ácidos orgânicos e peróxido de hidrogênio em tolueno.

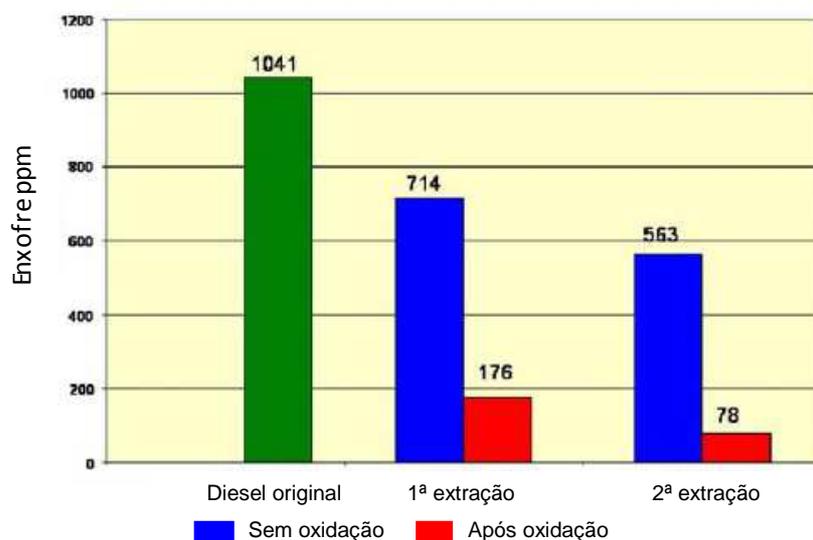
O ácido peracético é amplamente utilizado como desinfetante e é usualmente preparado *in situ*, pela reação de peróxido de hidrogênio com ácido acético em água, pouco antes do uso.<sup>159</sup> Dentro desse contexto, são encontrados trabalhos onde são utilizados apenas o peróxido de hidrogênio com ácidos orgânicos, como ácido fórmico e ácido acético para formação do perácido e utilizados para reações de oxidação.

De Filippis e Scarsella realizaram a oxidação de diversos sulfurados através de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido fórmico em diferentes solventes orgânicos a fim de

avaliar a influência do solvente frente às reações de oxidação. O estudo revelou que os solventes não influenciam de forma significativa nas reações de oxidação, mas que a oxidação depende apenas do coeficiente de partição entre as fases orgânica e aquosa dos compostos oxidados de enxofre da sua solubilidade na mistura reacional.<sup>160</sup>

Shiraishi e colaboradores realizaram estudos de oxidessulfurização e denitrogenação aplicando o  $H_2O_2$  e ácido acético para remoção de sulfurados do gasóleo com posterior extração através de acetonitrila/água dos produtos oxidados, bem como a utilização de peneiras moleculares contendo vanádio, onde obtiveram remoção de 425 ppm para valores inferiores de 50 ppm para os compostos sulfurados. Os autores realizaram ainda a foto-decomposição dos compostos oxidados convertendo-os em bifenilas.<sup>161-163</sup>

Outro sistema muito semelhante ao anterior, estudado por Ali e colaboradores, utilizou ácido acético e/ou ácido fórmico com peróxido de hidrogênio e posterior extração com acetonitrila, os autores observaram que ocorreu 92 % de remoção do enxofre da gasolina, à temperatura de 50 °C e pressão atmosférica, Figura 42.<sup>164</sup>



**Figura 42.** Gráfico comparativo entre oxidação/extração e apenas extração.

Sobati e colaboradores estudaram o efeito do solvente na extração de compostos sulfurados oxidados em sistema de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio de amostras de querosene sem hidrotreatamento, os autores observaram que os melhores solventes para extração são os seguintes acetoneitrila > metanol > etanol, Figura 43.<sup>165</sup>

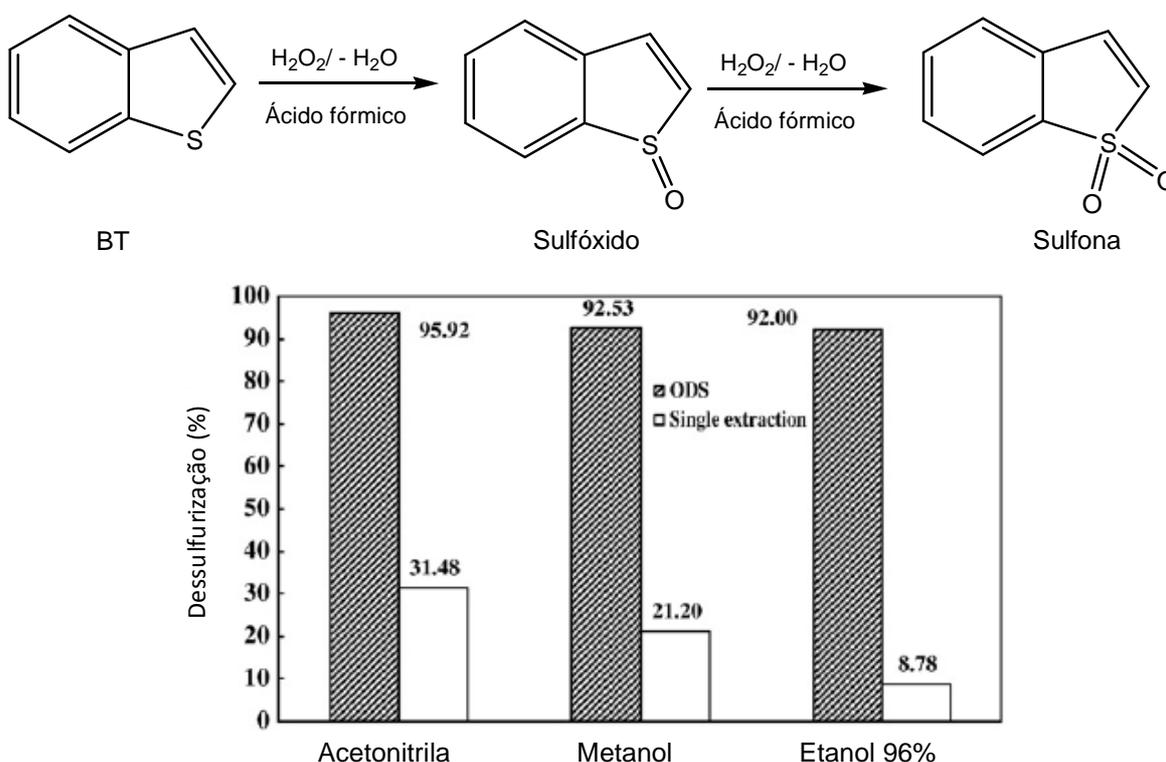


Figura 43. Efeito do solvente na extração após oxidação.

A reação entre anidrido trifluoroacético e peróxido de hidrogênio fornece o ácido trifluoroperóxiacético, que pode ser utilizado para realizar a oxidação de derivados do tiofeno, obtendo conversões de 28 a 98%, segundo Nenajdenko e colaboradores.<sup>166</sup>

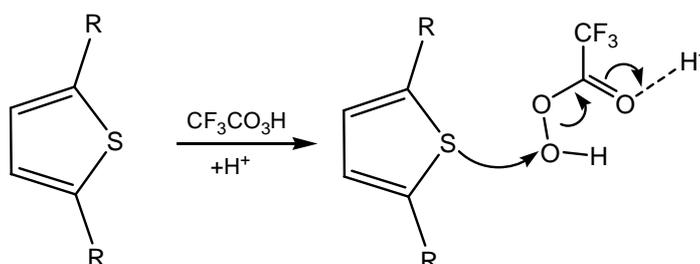
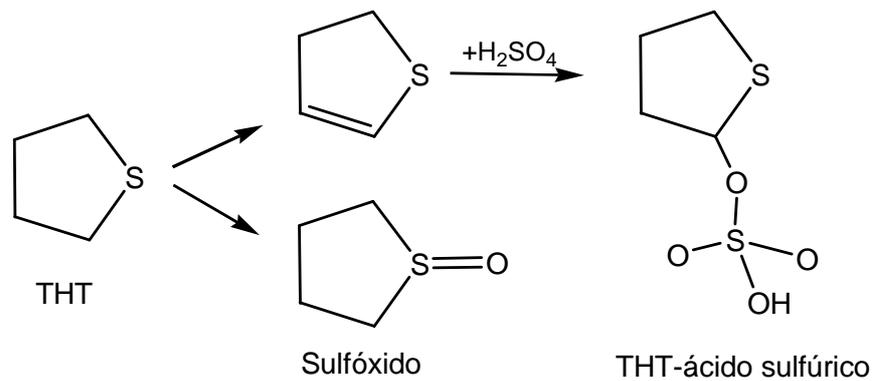


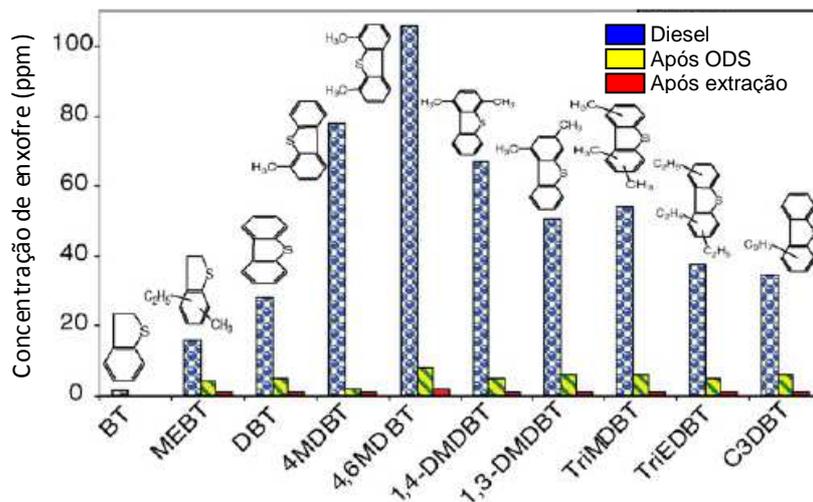
Figura 44. Oxidação de derivados do tiofeno utilizando ácido trifluoroacético.

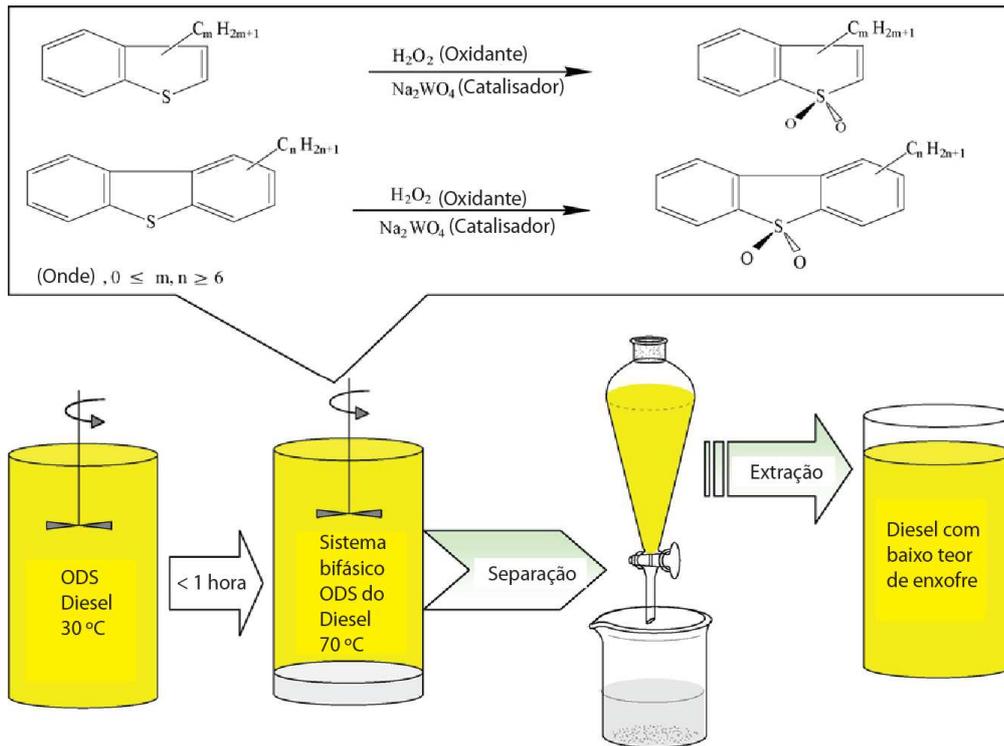
Ácidos inorgânicos, como ácido sulfúrico, também foram aplicados no processo de oxidessulfurização por Nehlsen e colaboradores. Os autores descreveram a formação de um sistema bifásico, onde o composto sulfurado é extraído para a fase do ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico é reduzido a enxofre elementar, que permanece em estado coloidal na fase aquosa.<sup>167</sup>



**Figura 45.** Ácido sulfúrico aplicado na oxidação de tetraidrotiofeno.

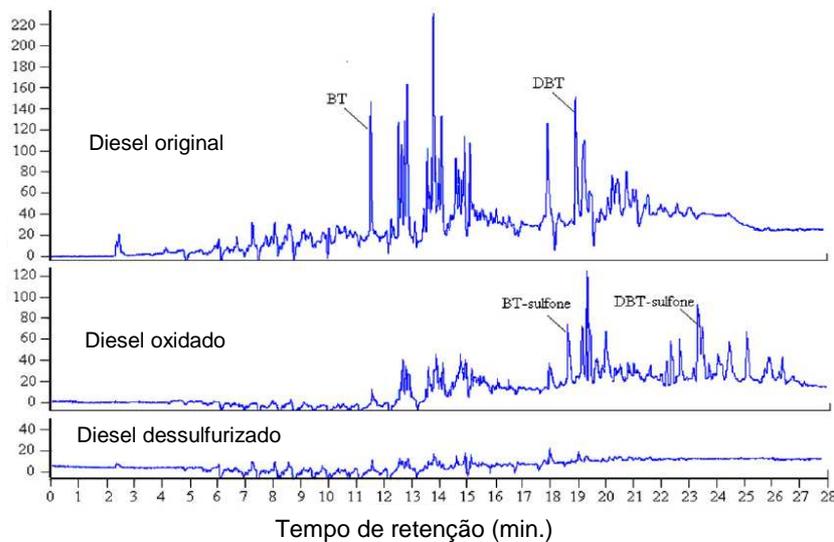
Um sistema catalítico composto por Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H e posterior extração com metanol, foi utilizado por Al-Shahrani para remoção de sulfurados do diesel reduzindo de 1100 ppm para 40 ppm, Figura 46.<sup>168</sup>





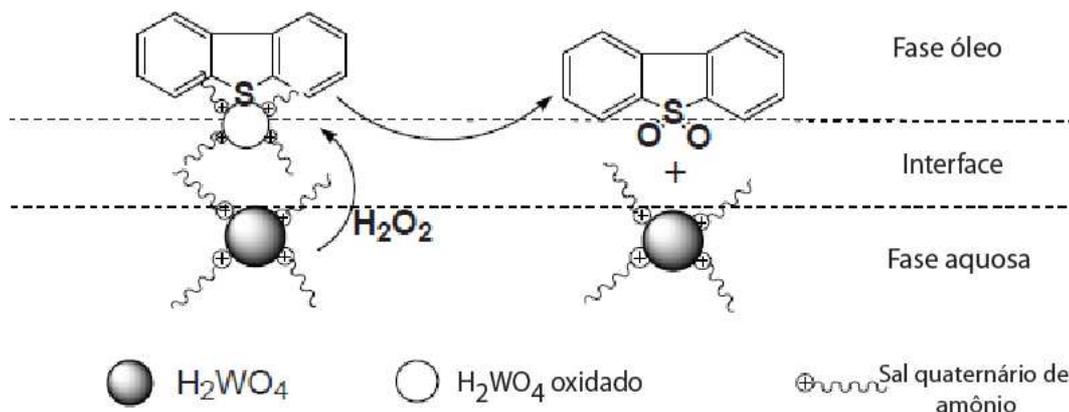
**Figura 46.** Remoção de sulfurados por oxidação e extração com metanol.

Compostos de ferrato de potássio (Fe (VI)) são fortes agentes oxidantes, segundo Liu e colaboradores o sistema promove conversões de DBT e BT de 98,4% e 70,1%, respectivamente, sob condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica.<sup>169</sup>



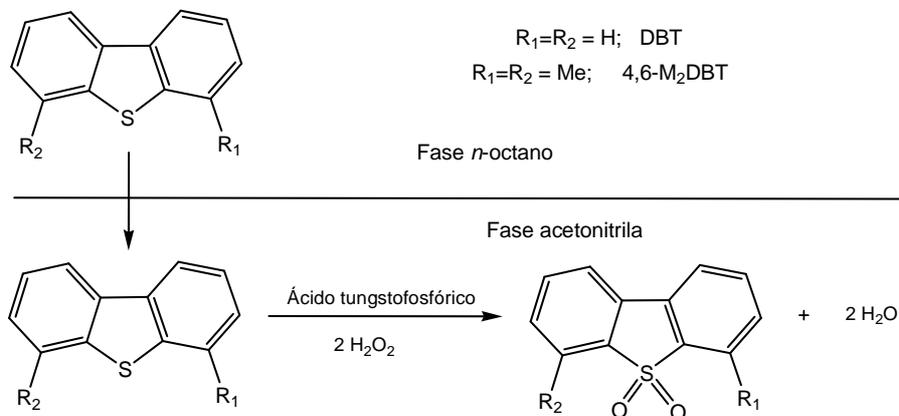
**Figura 47.** Cromatogramas do diesel após oxidação com ferratos e posterior extração com solventes orgânicos.

Li e colaboradores utilizaram o ácido tungstico e peróxido de hidrogênio e um sal quaternário de amônio para realizar a oxidação do DBT, os autores verificaram que à temperaturas muito elevadas ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio, sendo que em duas horas à 60 °C ocorre 98% da remoção do sulfurado.<sup>170</sup>



**Figura 48.** Esquema da oxidação do DBT utilizando ácido tungstico e peróxido de hidrogênio.

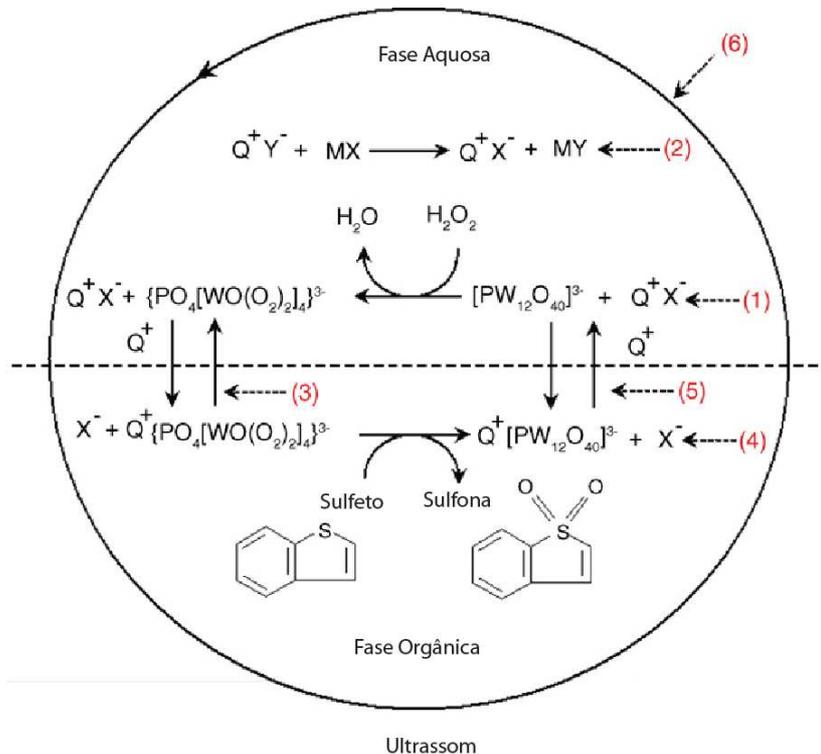
A utilização de peróxido de hidrogênio na presença de ácido tungstofosfórico (assim como outros heteropoliácidos e ácidos orgânicos) foi reportada como muito eficientes para remoção de sulfurados, Figura 49.<sup>171-177</sup> Uma sílica mesoporosa carregada com ácido tungstofosfórico preparada pelo método sol-gel foi aplicada na oxidação de dibenzotiofeno, os autores observaram uma redução de 500 ppm para 7,1 ppm do sulfurado, a reutilização e desempenho do material é melhor que em zeólitas.<sup>178</sup>



**Figura 49.** Oxidação de sulfurados utilizando ácido tungstofosfórico.

Sachdeva e Pant realizaram a dessulfurização oxidativa utilizando ácido fosfotúngstico, peróxido de hidrogênio e catalisador de transferência de fase em um reator em batelada para o diesel e modelo de combustível, obtendo mais de 98% de remoção.<sup>179</sup>

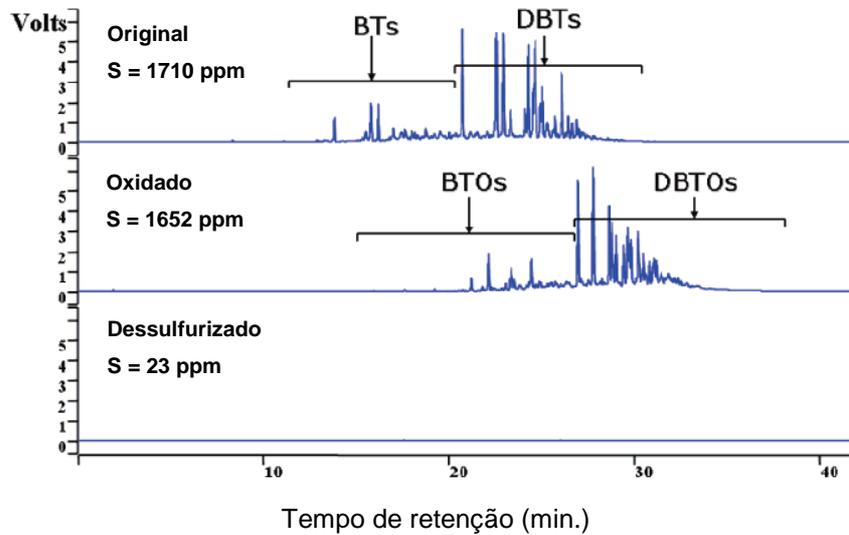
Mei e colaboradores estudaram a oxidação do DBT em tolueno com peróxido de hidrogênio e brometo de tetra-octilamônio em presença de catalisador (ácido fosfotúngstico) e sob efeito de ultrassom, obtendo 99% de conversão.<sup>180</sup> Outro trabalho também reportado por Wan e colaboradores utilizaram o ultrassom (UAOD) na oxidessulfurização catalisada por ácidos e um agente de transferência de fase, observando a remoção de 95 % do sulfurado, obtendo concentrações menores que 15 ppm na fase orgânica a temperatura ambiente.<sup>181</sup>



**Figura 50.** Exemplo de oxidessulfurização por ultrassom catalisada por ácido tungstofosfórico.

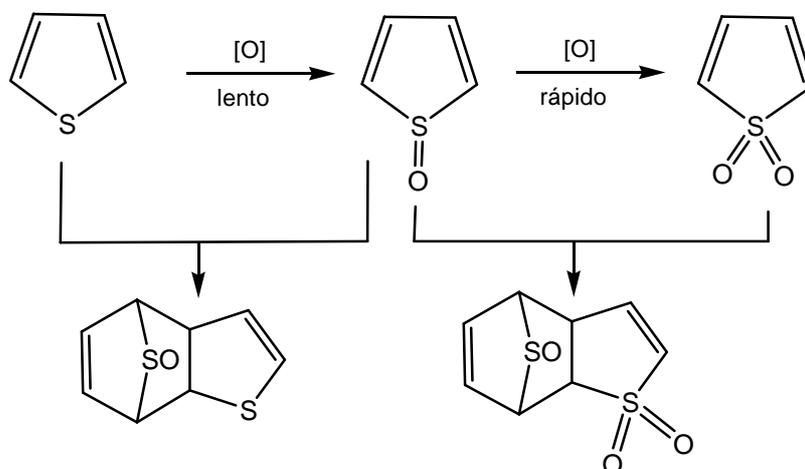
Etemadi e Yen realizaram o processo oxidativo com a ajuda de ultrassom e posterior adsorção em alumina. Os autores utilizaram a dessulfurização de combustível para aviação, observando que houve redução de 850 ppm para 1

ppm de sulfurado em apenas 10 minutos à temperatura e pressão ambientes.<sup>182,183</sup>



**Figura 51.** Cromatogramas da oxidessulfurização aplicando ultrassom em combustíveis de aviação.

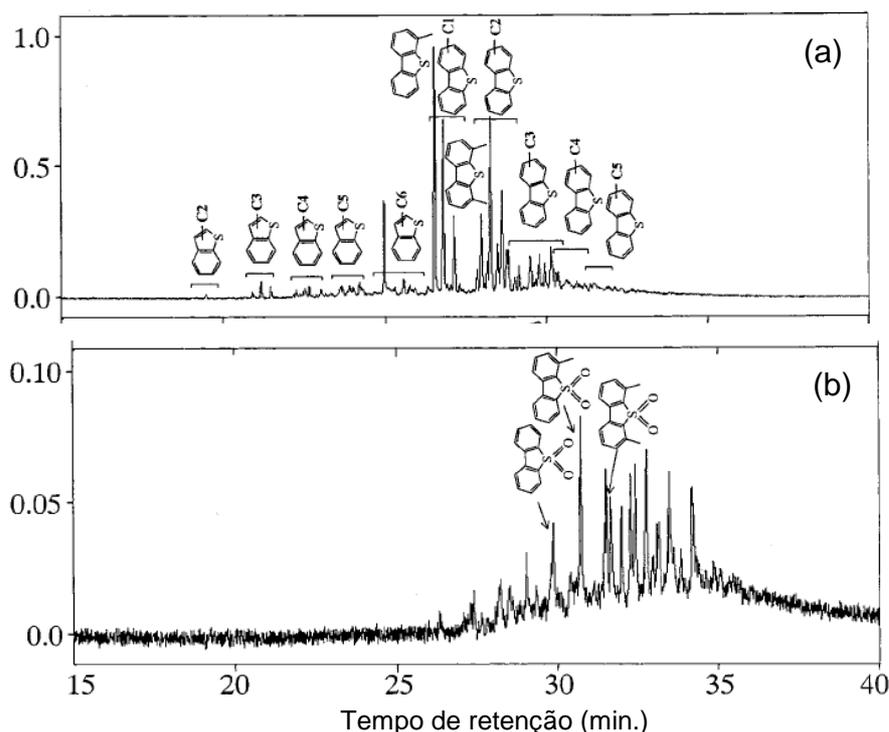
Dai e colaboradores descreveram um sistema de oxidessulfurização utilizando ultrassom com o reagente de Fenton. Os autores utilizaram temperatura de 313 K, ultrassom de alimentação de 200 W com freqüência de 28 kHz,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  0,05 mol/mol, pH = 2,10 na fase aquosa e tempo de reação 15 minutos no sistema, o teor de enxofre no combustível foi reduzida de 568,75 ppm para 9,50 ppm. A tecnologia de dessulfurização oxidativa utilizando o sistema de reagente ultrassom/Fenton pode ser usada para obter combustíveis com baixo teor de enxofre.<sup>184</sup>



**Figura 52.** Ultrassom com reagente de Fenton aplicado na oxidessulfurização.

A influência da quantidade de oxidante, volume de solvente necessária para realizar a etapa de extração, o tempo e a temperatura necessária para realizar a dessulfurização via ultrassom foi estudada por Duarte e colaboradores. Os autores alcançaram 99% de remoção dos sulfurados utilizando 40% de potência e 9 minutos de ultrassom, 90 °C e metanol como solvente de extração, e uma relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ácido acético:sulfurado de 64:300:1.<sup>185</sup>

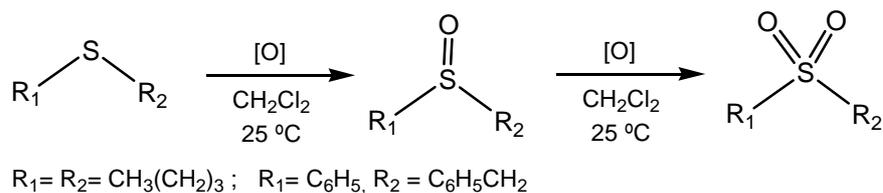
Otsuki e colaboradores trabalharam com oxidação/extração de compostos sulfurados (derivados de tiofeno, derivados de benzotiofenos e derivados de dibenzotiofenos) em gasóleo contendo 1,35% e 2,17% em peso de enxofre do contaminante. As amostras foram tratadas com uma mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido fórmico e vários solventes para extração, como: acetonitrila, DMF (N,N-dimetilformamida) e metanol.<sup>186</sup>



**Figura 53.** Cromatogramas do óleo contendo os contaminantes (a) e após oxidação com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico (b).

A utilização de *terc*-butil hidroperóxido com sílica-gel foi reportada por Breton e colaboradores para realizar a oxidação de sulfetos, sulfóxidos e alcenos,

os autores relatam que ocorreu até 95% de conversão para respectiva sulfona após 6 horas de reação.<sup>187</sup>



**Figura 54.** Oxidação de sulfurados utilizando *tert*-butil hidroperóxido.

Stanger e Angelici realizaram a oxidação do dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) com *tert*-butil hidroperóxido (TBHP, *t*-BuOOH) em sílica a temperatura de 50-90 °C. Os autores observaram que devido à insolubilidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (30%) no diesel as soluções demandaram agitação vigorosa resultando em emulsões, necessitando posteriormente um longo período para ocorrer a desemulsificação.<sup>188</sup>

Diversos metais também são utilizados como catalisadores (Mo/Co/Ni/Nb/Zr/W/V suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com *tert*-butil hidroperóxido para remoção de sulfurados do querosene e dissolvidos em decalina, os resultados indicaram que a reatividade na oxidação dos compostos diminuía na ordem DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> BT.<sup>8,189,190</sup> A aplicação de MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e peróxido de hidrogênio foi aplicado para remoção de sulfurados, entretanto a ordem de reatividade observada foi 4,6-DMDBT > DBT > BT > T.<sup>191</sup>

Guo e colaboradores utilizaram o *tert*-butil hidroperóxido como iniciador radicalar na presença de isobutil aldeído e O<sub>2</sub>, para realizar a oxidação de dibenzotiofeno presente no diesel, obtendo 96,8% de redução do sulfurado a 60 °C e pressão ambiente.<sup>192</sup>

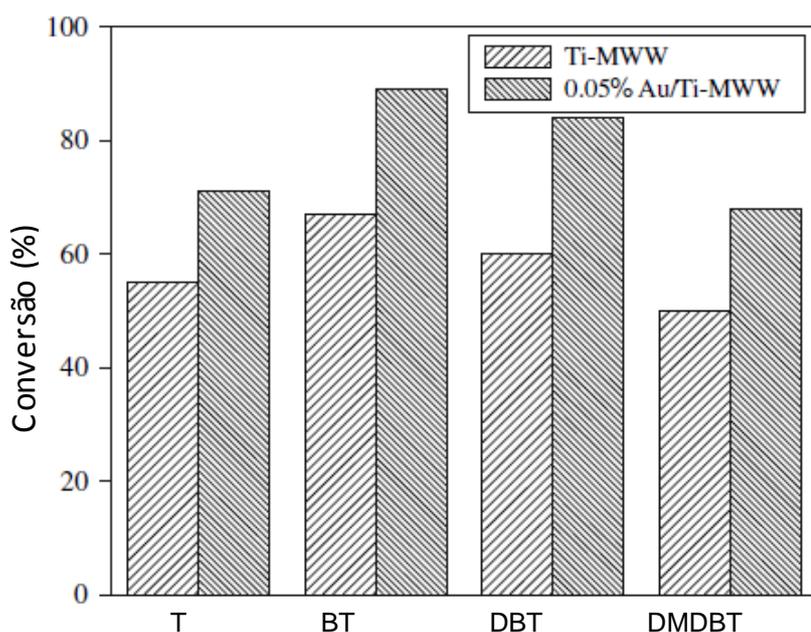
García-Gutiérrez e colaboradores compararam o processo de dessulfurização oxidativa de compostos sulfurados presentes no diesel mexicano, com aproximadamente 320 ppm em peso, e uma solução de heptano contendo compostos sulfurados como: tiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, benzotiofeno,

dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno na mesma ordem de concentração. O estudo foi realizado utilizando o catalisador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a acetonitrila como solvente para extração. Os testes foram realizados à temperatura de 333 K e à pressão atmosférica, e na proporção de 1:1:0,008 de diesel, acetonitrila e peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos para o composto DBT foram de 98,7% de remoção em heptano e 84,6% no diesel.<sup>9,10</sup>

A aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido fórmico no processo de ODS foi realizado utilizando carvão ativo e os autores observaram que adsorção de DBT mostra uma forte dependência de grupos carboxílicos. A dessulfurização oxidativa de diesel comercial (teor de enxofre, 800 ppm) com peróxido de hidrogênio carvão ativado e ácido fórmico apresentou teores de enxofre muito menores após a oxidação com adsorção ao carvão ativado se comparado com o sistema ácido fórmico/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>193,194</sup>

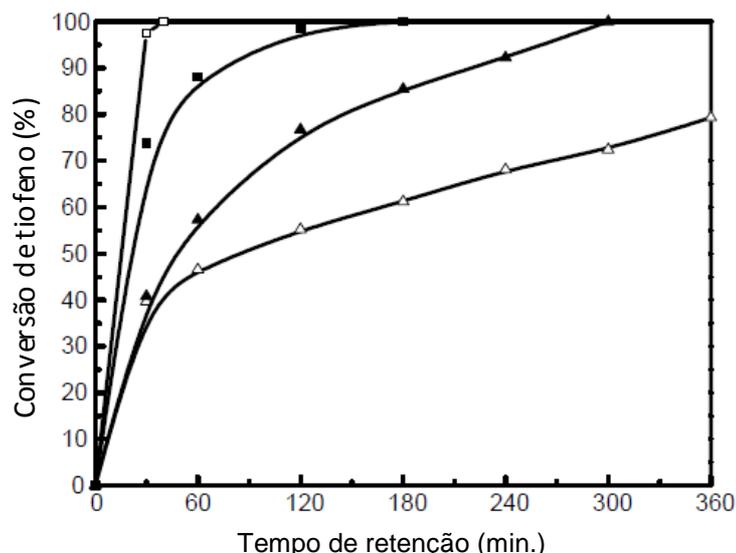
A foto-oxidação foi aplicada na remoção de compostos sulfurados utilizando diversos catalisadores. Robertson e Bandosz utilizaram nanofilmes de óxido de titânio (IV) / hectorita obtendo um fotocatalisador eficiente para oxidação de dibenzotiofeno em solventes orgânicos apolares seguido de adsorção dos produtos oxidados em sílica.<sup>195</sup> Matsuzawa e colaboradores realizaram a foto-oxidação de DBT e 4,6-DMDBT em acetonitrila com TiO<sub>2</sub> e a remoção foi inferior a 40% após 10 h de irradiação. No trabalho foram comparados diversos fotocatalisadores comerciais de TiO<sub>2</sub> (PC-1, PC-2, PC-3 e P25), obtendo melhores resultados com o P25.<sup>196</sup> Vargas e Núñez relataram a utilização de TiO<sub>2</sub> / UV para degradação de DBT e nesse sistema ocorre primeiro a oxidação do dibenzotiofeno com posterior decomposição, obtendo principalmente benzaldeído.<sup>197</sup>

Catalisador de ouro (Au / Ti-MWW) preparado por impregnação de Ti-MWW com HAuCl<sub>4</sub> apresentou atividade muito elevada para oxidação com peróxido de hidrogênio dos sulfurados T, BT, DBT e DMDBT. A conversão de BT, DBT e DMDBT foi de 90%, 84% e 68%, respectivamente.<sup>198</sup>



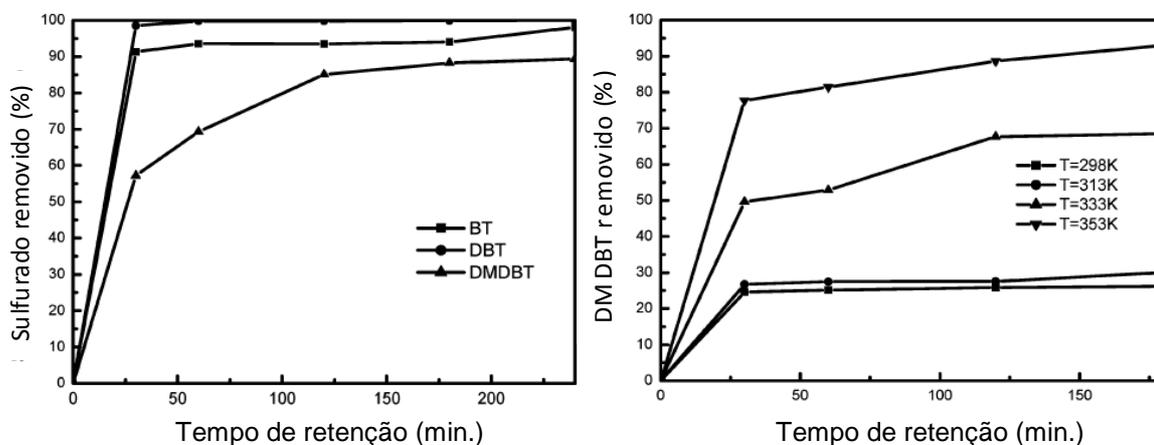
**Figura 55.** Oxidação de sulfurados utilizando Au/Ti-MWW e peróxido de hidrogênio.

Catalisadores de titânio/silicatos ( $TS1 = SiO_2/TiO_2$ ) com peróxido de hidrogênio foram utilizados para oxidação de tiofeno. Embora considerado como impossível de ser oxidado pelo peróxido de hidrogênio em condições brandas, o catalisador demonstrou ser eficaz para a oxidação em água como solvente, segundo Kong e colaboradores. Os autores verificaram ainda que o tamanho dos cristais influenciava na conversão do tiofeno ao respectivo produto de oxidação, sendo que a medida que diminuía o tamanho dos cristais aumentava a conversão, Figura 56.<sup>199,200</sup>



**Figura 56.** Efeito do tamanho dos cristais de TS1 sobre a oxidação do tiofeno.

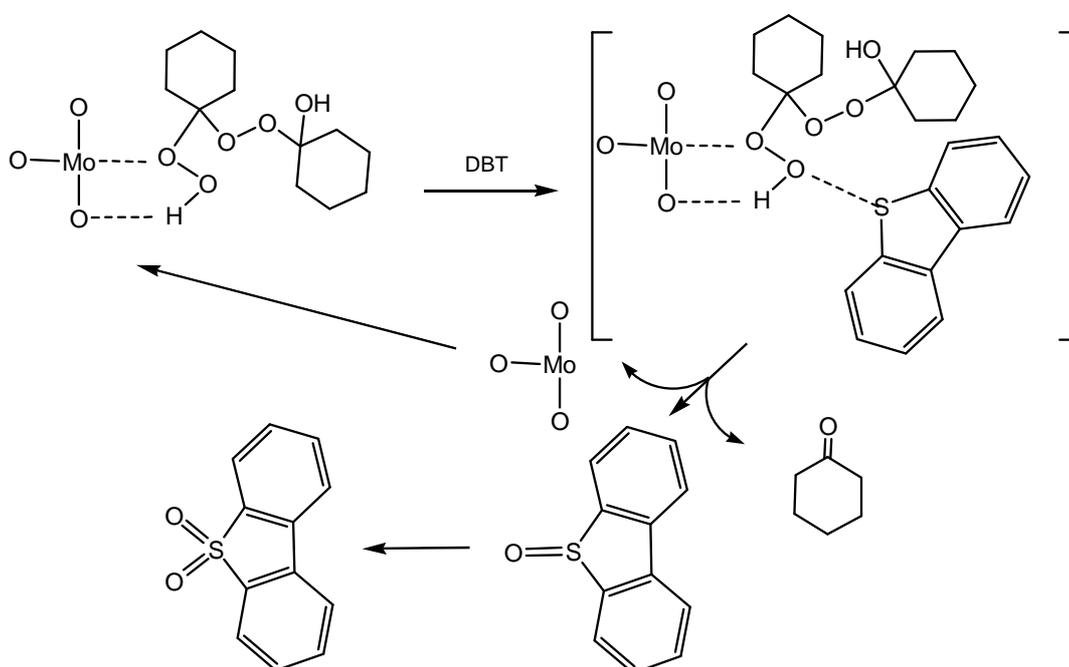
Outro catalisador semelhante, porém utilizando prata ( $\text{AgNO}_3$ ), foi suportado em TS1 (titanium silicalite  $\text{Si/Ti} = 30$ ) e aplicado em reações de oxidação de sulfurados, tanto para modelos de combustível quanto para carga real, após 4 horas de reação, 86 % dos compostos sulfurados presentes na gasolina foram removidos, segundo Kong e colaboradores.<sup>201</sup> O trabalho reportado por Wang e colaboradores utilizou catalisadores de titânio, tipo Ti-HMS (hexagonal mesoporous sílica) efetuando a oxidação de 4,6-dimetildibenzotiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno com peróxido de hidrogênio em condições muito brandas, obtendo conversões do BT e DBT, nos respectivos sulfóxidos e sulfonas, em 3 horas.<sup>50</sup>



**Figura 57.** Oxidação dos compostos sulfurados em sílica com peróxido de hidrogênio.

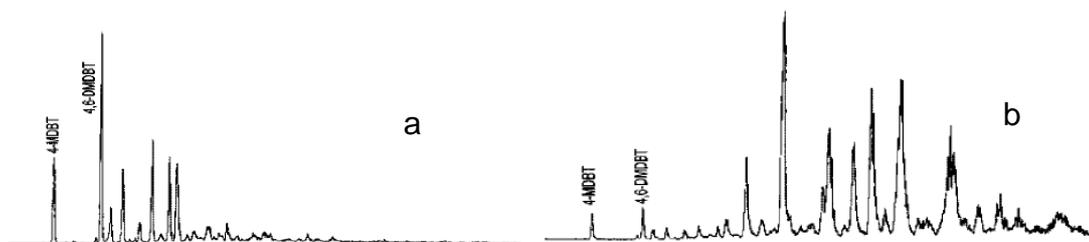
Trabalho semelhante utiliza peneiras moleculares contendo titânio aplicadas para oxidessulfurização de um modelo de combustível, Cui e colaboradores obtiveram acima de 80% de remoção do DBT em condições otimizadas com peróxido de hidrogênio.<sup>202</sup>

Zhou e colaboradores descreveram a utilização de peróxido de ciclohexanona, óxido de molibdênio suportado em resina de troca iônica na realização de oxidessulfurização de DBT em decalina, os autores obtiveram 100% de conversão para dibenzotiofeno sulfona em 40 minutos a 100 °C.<sup>203</sup>



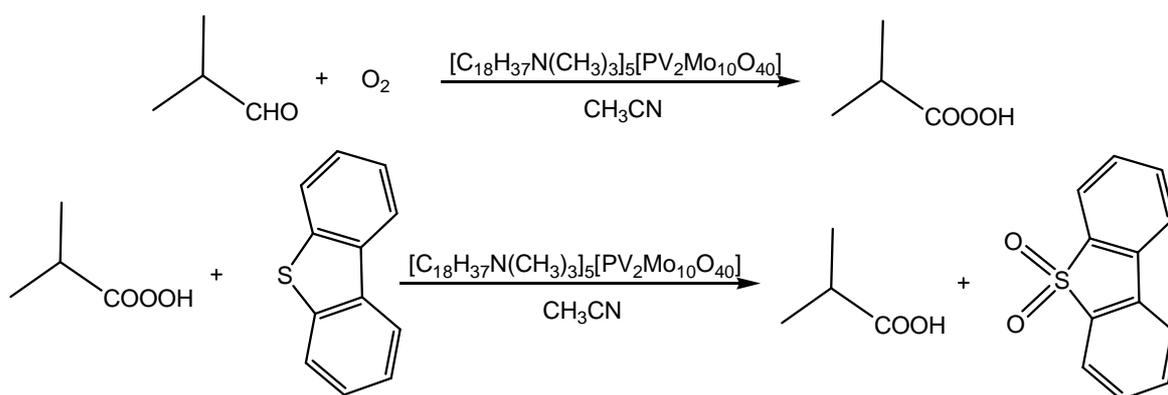
**Figura 58.** Oxidessulfurização utilizando óxido de molibdênio suportado em resina.

Rao e colaboradores descreveram a remoção de compostos sulfurados pela aplicação de  $O_2$  e 2-metilpropanal, sem utilização de metais como catalisadores. Os autores concluíram que o sistema 2-metilpropanal /  $O_2$ , na ausência de catalisador é muito eficiente para a oxidação do DBT e alquil-DBTs, com a ordem de reatividade 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT, obtendo diesel contendo apenas 31 ppm de sulfurados.<sup>39</sup>



**Figura 59.** Cromatogramas antes da oxidação (a) e após oxidação (b) do diesel.

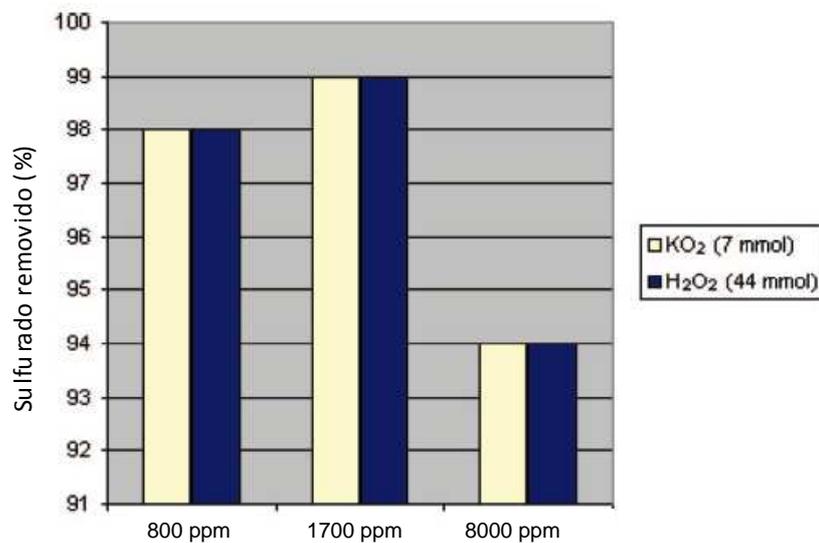
Conforme Lü e colaboradores o dibenzotiofeno (DBT) é oxidado para a sulfona em um sistema de emulsão (água/óleo), composto por polioximetolato  $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]$  como surfactante e catalisador, utilizando oxigênio molecular como oxidante e aldeído, a reação é conduzida em condições brandas, e remove-se o DBT completamente após 4 horas.<sup>38</sup>



**Figura 60.** Esquema reacional da oxidessulfurização de DBT utilizando sistema de emulsão.

Materiais mesoporosos carregados com catalisadores de polioximetalatos foram utilizados para remoção de DBT através da oxidessulfurização. Os catalisadores mostraram alta atividade de oxidação para a ODS do DBT, e reduziu o seu teor de enxofre de 500 ppm para 0,2 ppm, correspondente a 99,96% de remoção de enxofre em 90 min.<sup>204</sup> O trabalho de Komintarachat e Trakarnpruk utilizou polioximetalatos na presença de peróxido de hidrogênio e ácido acético, observando a remoção de 90 %.<sup>205</sup>

Uma alternativa para realizar a oxidessulfurização são os superóxidos. Conforme Chan e colaboradores para os modelos de combustível, contendo dibenzotiofeno e benzotiofeno, e para amostras de óleo diesel, a remoção de enxofre foi superior a 90% sendo que a maior foi de 99%, utilizando o superóxido de potássio conjuntamente com aplicação de ultrassom. Os autores utilizaram o peróxido de hidrogênio a fim de comparar os resultados obtidos e concluíram que a eficiência é muito semelhante, entretanto o superóxido de potássio apresenta maior estabilidade e é mais seguro ao manusear, além de exigir reatores menores.<sup>206</sup>



**Figura 61.** Comparação entre superóxido de potássio e peróxido de hidrogênio na remoção de sulfurados de amostras de diesel.

---

#### **4. EXTRAÇÃO OXIDATIVA EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

---

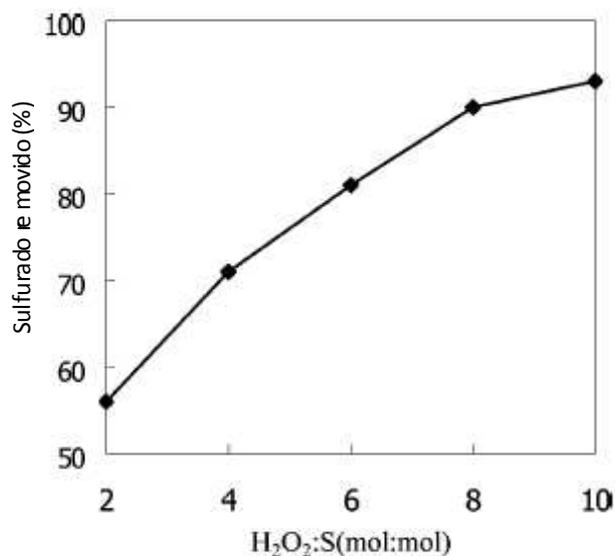
#### 4. EXTRAÇÃO OXIDATIVA EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos demonstram a possibilidade de serem solventes alternativos em processos de extração de sulfurados. Conhecidos como solventes “verdes”, podem substituir com vantagens os solventes orgânicos tradicionais empregados, dado as características apresentadas por eles.<sup>40,207</sup>

Recentemente, Liu e colaboradores relataram um estudo de simulação de dinâmica molecular para dessulfurização com líquidos iônicos. No estudo os autores defendem que a simulação molecular pode ser um meio eficiente para analisar as interações intermoleculares nos líquidos iônicos, entretanto ainda não há muita pesquisa aplicando esta técnica à dessulfurização com líquidos iônicos. Uma vez aplicada, esta pode ajudar na escolha e modulação de líquidos iônicos de alta eficiência para extração. Os autores demonstram que os oxigênios no DBTO<sub>2</sub> formam uma forte ligação de hidrogênio com o H do anel imidazólio, e assim o DBTO<sub>2</sub> é extraído mais facilmente pelos líquidos iônicos que o DBT.<sup>207</sup> Nas extrações tipo líquido-líquido é importante conhecer a composição, as propriedades e as interações entre os diferentes componentes, por isso os líquidos iônicos são materiais interessantes nessa área, pois pode-se desenvolver materiais que sejam ajustáveis às condições de trabalho e às necessidades requeridas.<sup>40</sup>

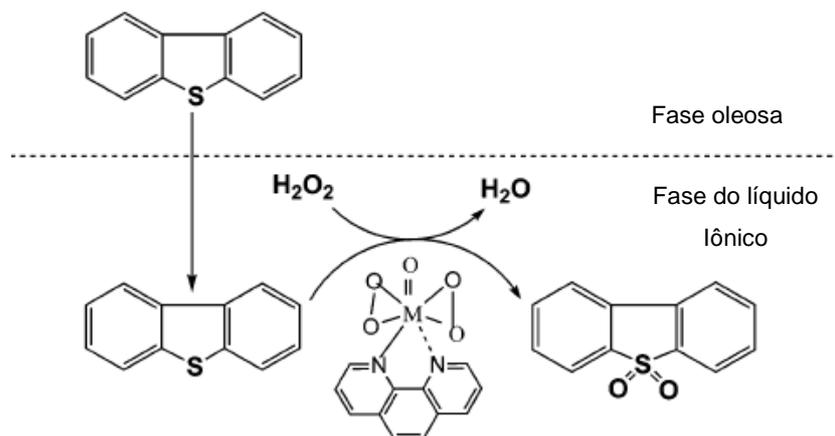
Os líquidos iônicos utilizados como catalisadores e solventes em reações de oxidessulfurização com peróxido de hidrogênio tem despertado grande interesse nos últimos anos. Lu e colaboradores utilizaram o líquido iônico HMIIm.BF<sub>4</sub> e realizaram a oxidessulfurização utilizando, como modelo de combustível, DBT em *iso*-octano com peróxido de hidrogênio e a mistura foi aquecida à 90 °C durante 6 horas. Os autores obtiveram de 65, 70 e 93% de remoção do DBT à temperaturas de 70, 80 e 90 °C respectivamente, entretanto, quando a temperatura é elevada para 100 °C observaram a remoção de apenas 60%, pois ocorre a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Outros compostos sulfurados também foram avaliados para o mesmo líquido iônico, obtendo significativos valores de remoção para temperatura de 90 °C. A relação molar entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sulfurado

necessária para obter uma maior eficiência na oxidessulfurização foi analisada, e foi verificado que uma relação 10:1  $\text{H}_2\text{O}_2$ :sulfurado apresenta melhores resultados, Figura 62. O líquido iônico pode ainda ser reutilizado 10 vezes sem decréscimo significativo na reatividade.<sup>208</sup>



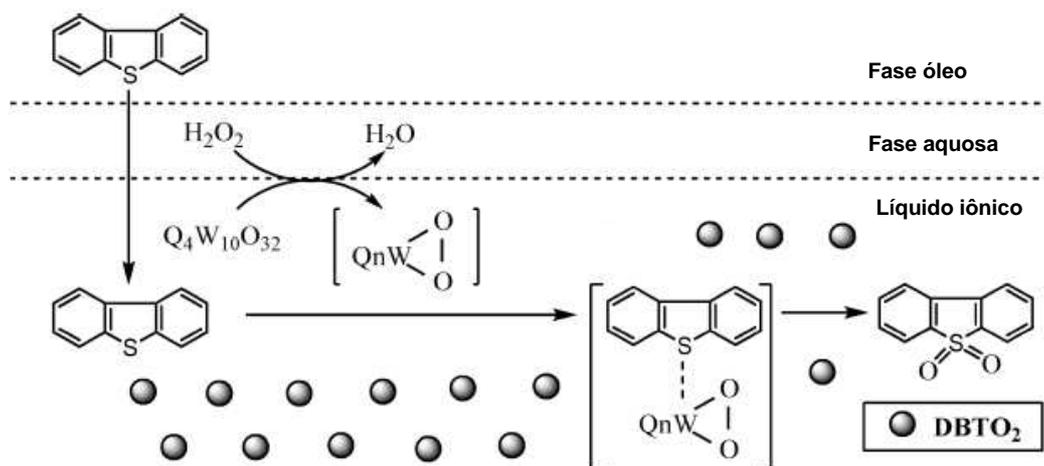
**Figura 62.** Determinação da relação molar  $\text{H}_2\text{O}_2$ :S.

Os líquidos iônicos BMIm.BF<sub>4</sub>, OMIm.BF<sub>4</sub>, BMIm.PF<sub>6</sub> e OMIm.PF<sub>6</sub> foram utilizados para imobilizar catalisadores de tungstênio e molibdênio ([WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Phen.H<sub>2</sub>O] e [MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.Phen]), para posterior oxidação do DBT utilizando peróxido de hidrogênio. Zhu e colaboradores observaram que a simples extração com os líquidos iônicos forneceu apenas a remoção de 12 a 22%. Ao adicionar peróxido de hidrogênio, porém sem os catalisadores, forneceu de 30 a 63% de remoção do sulfurado, entretanto, quando são adicionados os catalisadores metálicos obtiveram a remoção 98,6%.<sup>34</sup>



**Figura 63.** Esquema da oxidessulfurização utilizando catalisadores de tungstênio em líquido iônico e peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

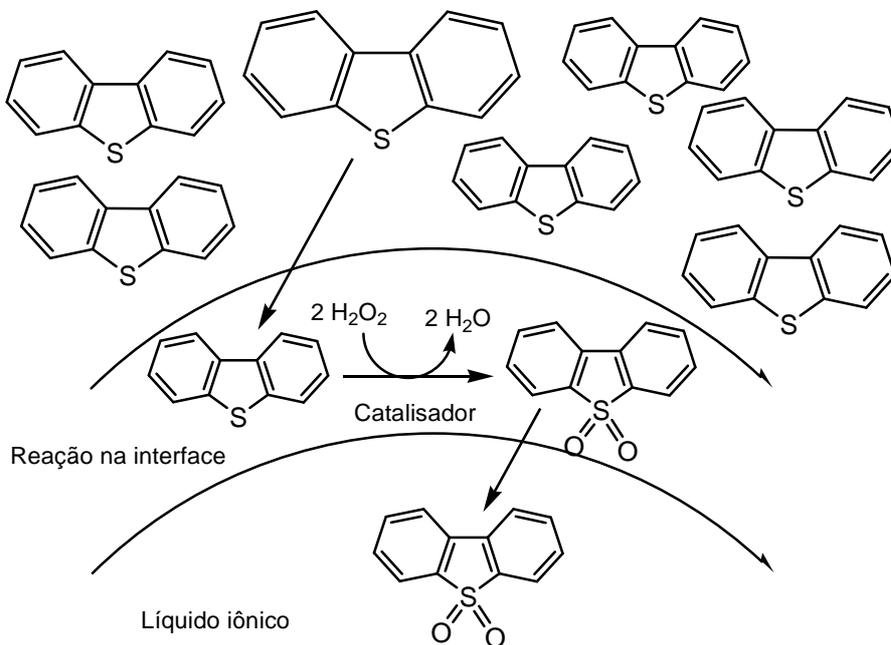
Outro trabalho semelhante utilizando catalisadores de tungstênio foi descrito por Li e colaboradores. No trabalho foram empregados decatungstatos na oxidessulfurização de um modelo de combustível contendo 1000 ppm de DBT e 250 ppm de 4,6-DMDBT e BT. Os autores utilizaram o líquido iônico BMIm.PF<sub>6</sub>, peróxido de hidrogênio e os catalisadores de tungstênio ( $[(C_4H_9)_4N]_4W_{10}O_{32}$ ,  $[(CH_3)_4N]_4W_{10}O_{32}$  e  $[(C_2H_5)_3NC_7H_7]_4W_{10}O_{32}$ ) em um sistema bifásico, obtendo a remoção de até 99%, sendo observada a seguinte ordem de reatividade dos sulfurados: DBT > 4, 6-DMDBT > BT.<sup>209</sup>



**Figura 64.** Mecanismo de oxidessulfurização proposto pelos autores através dos catalisadores de tungstênio.

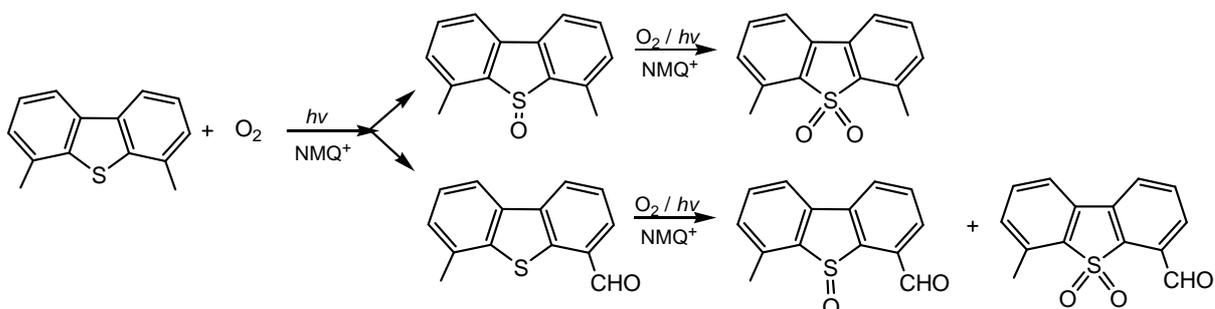
Recentemente Ding e colaboradores utilizaram um sistema de emulsão de hexatungstato/peróxido de hidrogênio / líquido iônico para realizar a dessulfurização oxidativa de um modelo de combustível contendo DBT, BT e 4,6-DMDBT. Os autores obtiveram até 97% de remoção dos sulfurados aplicando o líquido iônico Omim.PF<sub>6</sub>.<sup>210</sup>

Compostos de peroxofosfomolibdatos foram utilizados como catalisadores em líquidos iônicos para proporcionarem a oxidação de compostos como DBT, 4,6-DMDBT e BT. He e colaboradores utilizaram um modelo de combustível, ou seja, *n*-octano contendo os compostos sulfurados e o líquido iônico BMIm.BF<sub>4</sub>, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizado como agente oxidante na presença dos catalisadores Q<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} onde Q = [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> ou [C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ou [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. O catalisador [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>{PO<sub>4</sub>[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>} apresentou maior eficiência na oxidessulfurização dos compostos avaliados removendo 97,3% apresentando a reatividade dos sulfurados na seguinte ordem DBT > 4,6-DMDBT > BT, podendo o sistema ser reciclado por quatro vezes.<sup>211</sup>



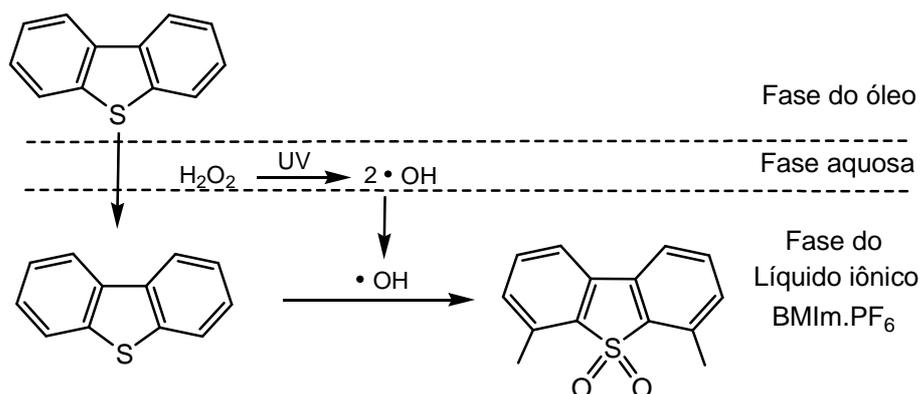
**Figura 65.** Esquema de oxidessulfurização aplicando catalisadores de molibdênio em líquido iônico com peróxido de hidrogênio.

A oxidação através da foto-oxidação por transferência de elétron, foi realizada por Che e colaboradores utilizando tetrafluoroborato de *N*-metilquinolínio como foto-sensibilizador (NMQ.BF<sub>4</sub>) e O<sub>2</sub> em acetonitrila proporcionando a oxidação de aproximadamente 100% do DBT e 4,6-DMDBT presentes na amostra, formando sulfóxidos e sulfonas, Figura 66.<sup>212</sup>



**Figura 66.** Esquema de foto-oxidação em líquido iônico.

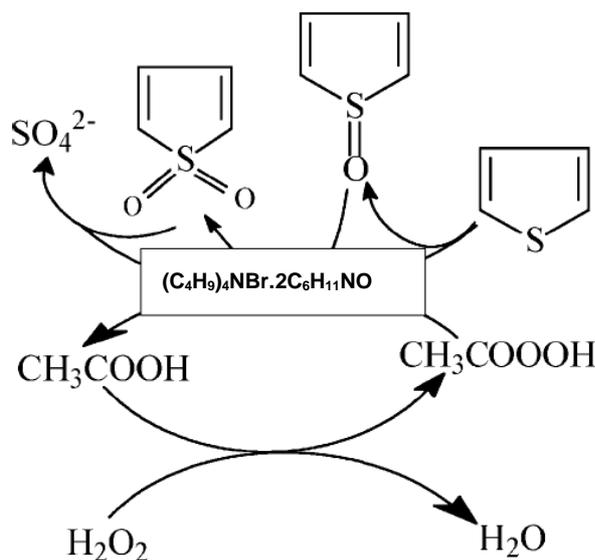
A foto-oxidação de DBT, porém utilizando líquido iônico (BMIm.PF<sub>6</sub>) como extrator foi realizada por Zhao e colaboradores, os autores realizaram a oxidação do DBT com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz UV a partir de uma lâmpada de mercúrio, Figura 67, e obtiveram a remoção de 99,5% e 90%, respectivamente, para os modelos utilizados e amostra real.<sup>213</sup>



**Figura 67.** Esquema utilizando luz UV para oxidação de DBT em líquido iônico.

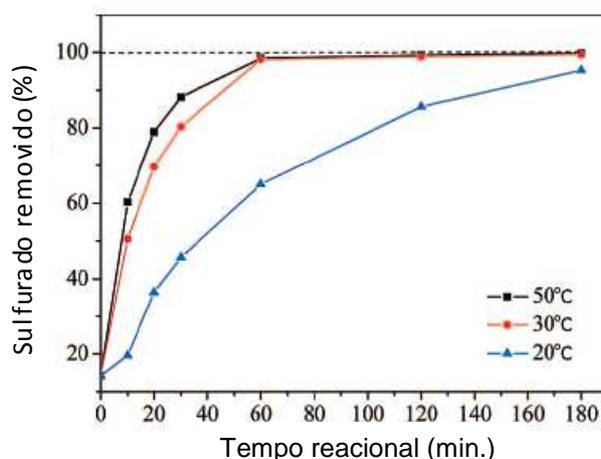
O líquido iônico (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBr.2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO foi utilizado para catalisar a oxidessulfurização do tiofeno com peróxido de hidrogênio / ácido acético e

promover a extração. Os mesmos autores do trabalho anterior obtiveram a remoção >98% para um modelo de combustível e >95% para gasolina.<sup>33</sup>



**Figura 68.** Esquema da oxidessulfurização utilizando sistema peróxido de hidrogênio/ácido acético em líquido iônico.

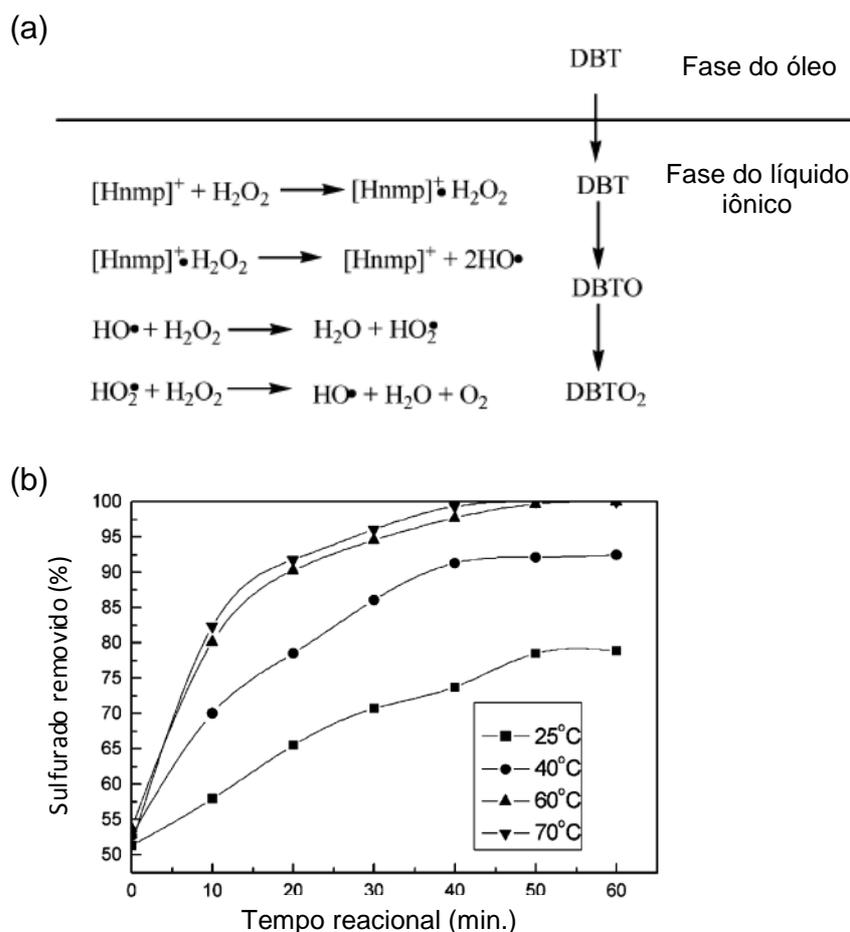
Li e colaboradores utilizaram os LIs  $BMIIm.BF_4$ ,  $BMIIm.PF_6$ ,  $OMIm.BF_4$  e  $OMIm.PF_6$  com o ácido tungstofosfórico na presença de  $H_2O_2$  para oxidação dos sulfurados DBT, 4,6-DMDBT e BT em *n*-octano. Foram obtidos altos valores de remoção dos sulfurados com os líquidos iônicos, alcançando 98% à 30 °C em 1 hora com o  $BMIIm.BF_4$  para o DBT.<sup>29</sup>



**Figura 69.** Variação da temperatura na ODS do DBT com LI  $BMIIm.BF_4$ .

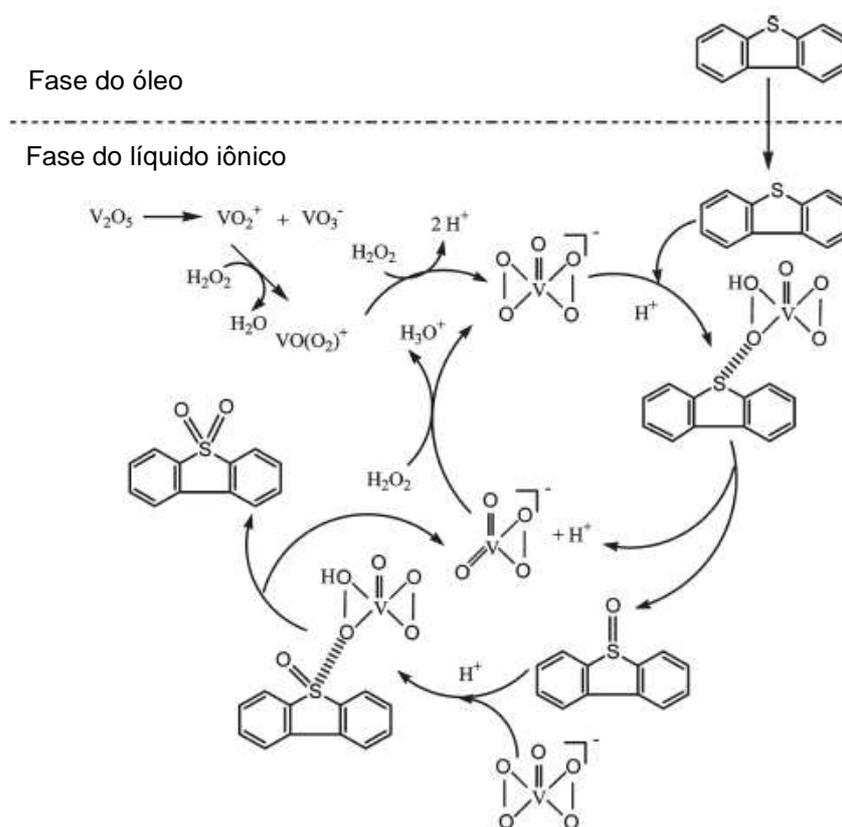
Zhao e colaboradores utilizaram o LI tetrafluoroborato de *N*-metilpirrolidínio (HNMP.BF<sub>4</sub>) para oxidessulfurização de DBT em *n*-octano, os autores relataram que o DBT, na fase do líquido iônico, foi oxidado para correspondente sulfona por radicais hidroxila, sendo que a sulfona não foi encontrada na fase de óleo devido à alta polaridade do líquido iônico onde foi detectada. Pela variação da temperatura alcançou-se 100% de remoção DBT.<sup>37</sup>

Mais tarde, Wang e colaboradores, em trabalho muito semelhante ao anterior, utilizaram o LI HNMP.BF<sub>4</sub> como catalisador e extrator para DBT. Os autores obtiveram 100% de remoção do sulfurado à 70 °C em 50 minutos, e o mecanismo proposto passa por um intermediário radicalar hidroxila, conforme Figura 70. Também foram avaliadas diferentes temperaturas para reação e os autores observaram que à 70 °C há maior eficiência para remoção do sulfurado.<sup>36</sup>



**Figura 70.** Mecanismo proposto por Wang e colaboradores para (a) oxidessulfurização via radicalar e (b) variação da temperatura na oxidação.

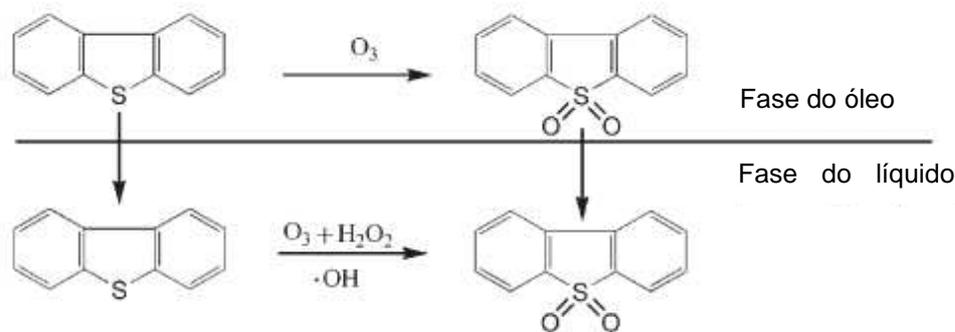
BMIm.BF<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na presença de peróxido de hidrogênio foi utilizado para remover DBT, BT e 4,6-DMDBT, obtendo valores de 98,7% de remoção para o DBT em BMIm.BF<sub>4</sub> em 4 horas e 79,4 e 40,4%, respectivamente para BT e 4,6-DMDBT. Os líquidos iônicos OMIm.BF<sub>4</sub>, BMIm.PF<sub>6</sub>, e OMIm.PF<sub>6</sub> apresentaram 28,9, 22,1 e 70,1%, respectivamente para o DBT.<sup>32</sup>



**Figura 71.** Mecanismo de oxidessulfurização proposto por Xu e colaboradores catalisado por  $V_2O_5/H_2O_2$  em líquidos iônicos.

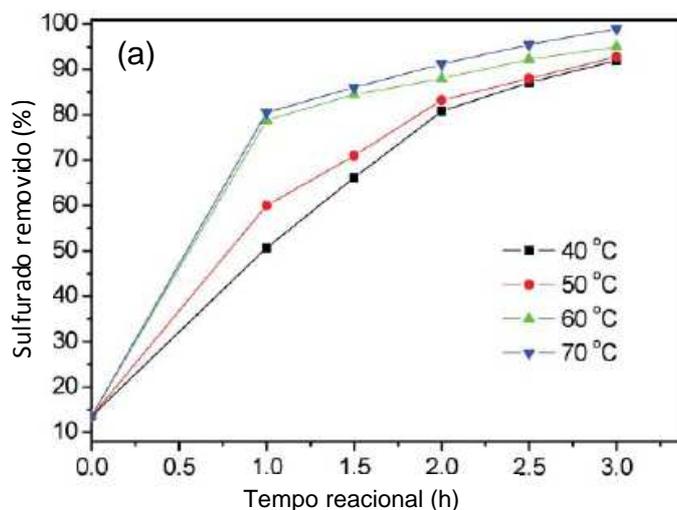
O ozônio associado ao peróxido de hidrogênio pode ser empregado para remover DBT pela oxidação e extração em líquidos iônicos. Segundo Wang e colaboradores ao utilizar o líquido iônico BMIm.BF<sub>4</sub> como solvente extrator é possível remover 41,9% do DBT, ao adicionar um agente oxidante, como  $H_2O_2$  ou ozônio 45,6% e 64,3% é removido, respectivamente. Entretanto, ao utilizar o  $H_2O_2$  e ozônio ocorre a remoção de 98,6% do DBT. Os autores propõem dois mecanismos possíveis para a reação, ao utilizar somente  $O_3$ , ocorre a oxidação e posteriormente a extração pelo LI, quando é utilizada a combinação  $O_3/H_2O_2$

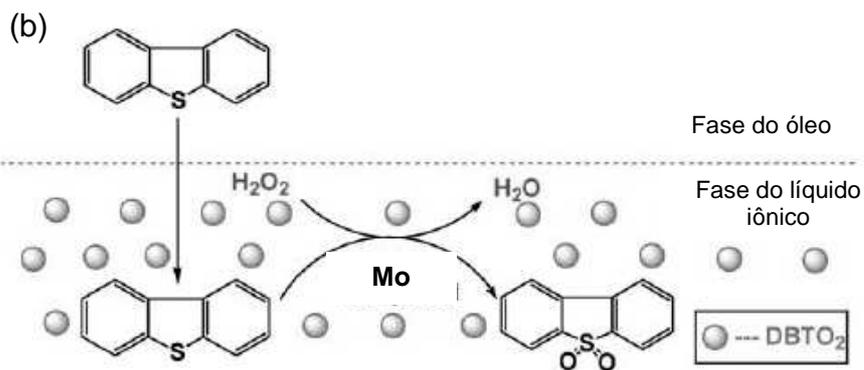
ocorre a extração do DBT para o LI com posterior oxidação pelos radicais hidroxila formados.<sup>31</sup>



**Figura 72.** Esquema para oxidação do DBT utilizando  $O_3/H_2O_2$  em líquido iônico.

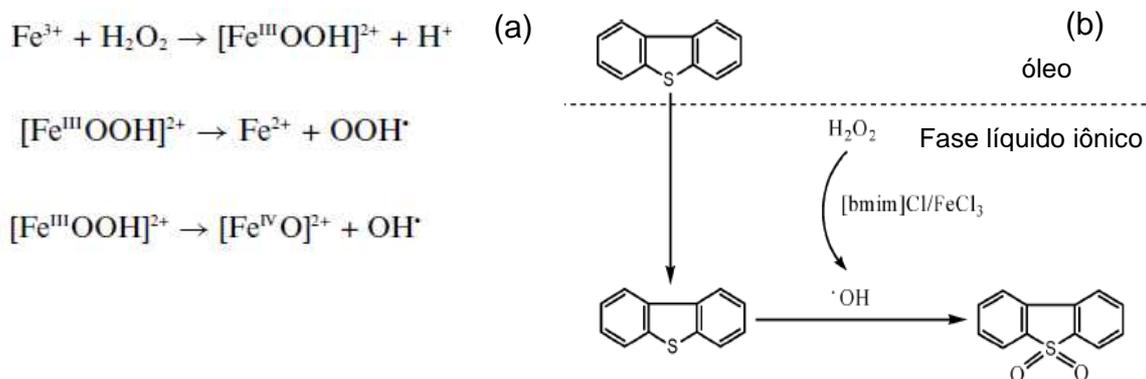
Os líquidos iônicos BMIm.BF<sub>4</sub>, BMIm.PF<sub>6</sub>, BMIm.TA (trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazólio), OMIm.BF<sub>4</sub>, OMIm.PF<sub>6</sub> e OMIm.TA foram aplicados para remoção de benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno pela oxidação com peróxido de hidrogênio e diferentes catalisadores de molibdênio. Zhu e colaboradores estudaram o sistema em temperaturas variadas e observaram que às temperaturas de 70 e 80 °C apresentaram melhores resultados. Foram obtidos até 99% de remoção do DBT com o BMIm.BF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O à 70 °C em 3 horas.<sup>214</sup>





**Figura 73.** (a) Variação da temperatura para o sistema LI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e catalisador de molibdênio, (b) esquema reacional para reação.

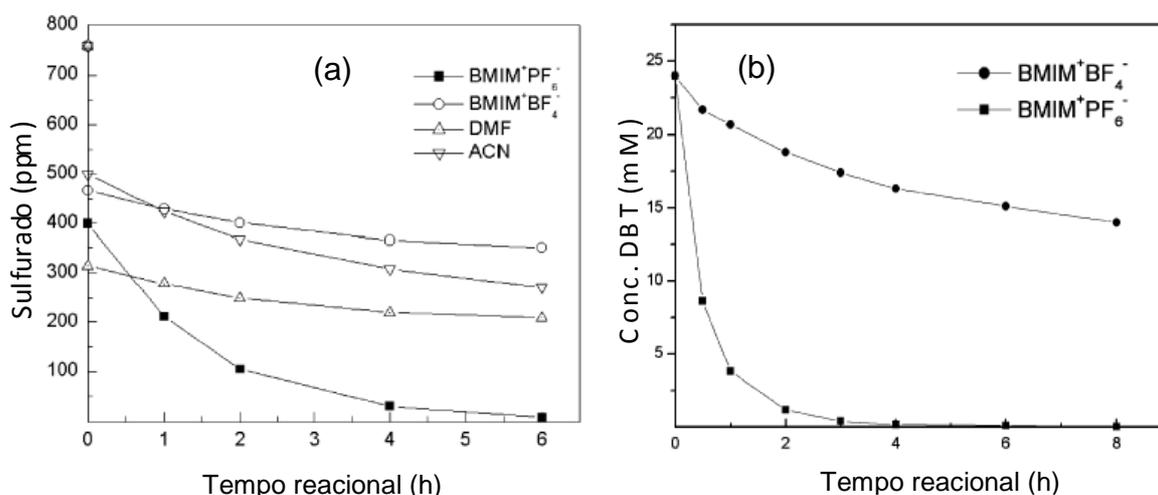
Li e colaboradores realizaram a oxidação de BT, DBT e 4,6-DMDBT nos líquidos iônicos BMIm.Cl/FeCl<sub>3</sub>, OMIm.Cl/FeCl<sub>3</sub> e Et<sub>3</sub>NHCl.Cl/FeCl<sub>3</sub> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em condições amenas. Os autores obtiveram 99,2% de remoção do DBT à 30 °C em 10 minutos com o LI BMIm.Cl/FeCl<sub>3</sub> e a ordem de seletividade observada foi DBT > 4,6-DMDBT > BT. O mecanismo de oxidação proposto pelos autores é através da reação de Fenton, Figura 74, onde o radical hidroxila (•OH) é um forte agente oxidante.<sup>215</sup>



**Figura 74.** (a) Formação do radical hidroxila e (b) esquema reacional proposto pelos autores.

A utilização de ácido acético/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em líquidos iônicos (BMIm.BF<sub>4</sub>, BMIm.PF<sub>6</sub>) foi reportada por Lo e colaboradores comparando os mesmos com os

solventes orgânicos acetonitrila e dimetilformamida, Figura 75. O LI BMIm.PF<sub>6</sub> apresentou maior eficiência, removendo 99% do DBT em 6 horas.<sup>30</sup>



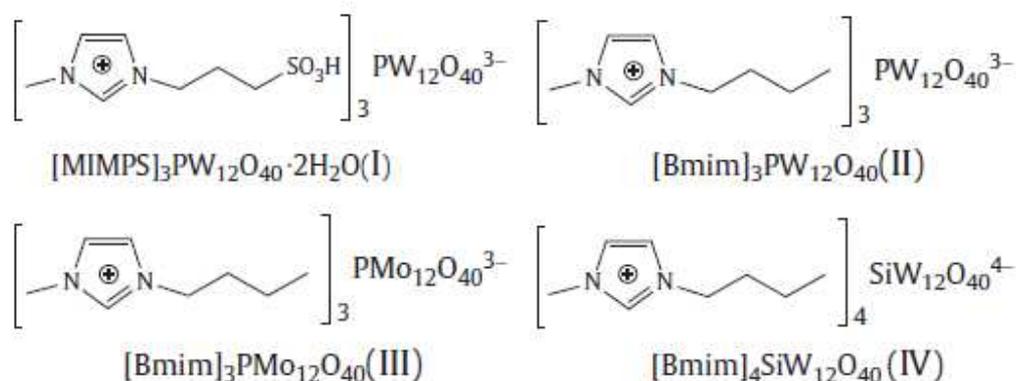
**Figura 75.** (a) LIs versus solventes orgânicos, (b) BMIm.BF<sub>4</sub> versus BMIm.PF<sub>6</sub>.

O sistema ácido fórmico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e líquidos iônicos (contendo o cátion piridínio, usado como catalisador de transferência de fase) pode ser utilizado para oxidessulfurização de um modelo de combustível ou carga real alcançando até 93,3% de remoção do DBT.<sup>49</sup> Zhao e colaboradores realizaram a oxidação do tiofeno e dibenzotiofeno utilizando o sistema descrito anteriormente e observaram que ao utilizar o líquido iônico tetrafluoroborato de *N*-butilpiridínio, à temperatura de 55 °C e 30 minutos, e aplicando a relação V(LI) : V (óleo) : V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 1:1:0,4 obtiveram 78,5% e 84,3% de remoção para o tiofeno e dibenzotiofeno, respectivamente.<sup>49,216</sup>

Fa-Tang Li e colaboradores estudaram o líquido iônico Me<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl·2ZnCl<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o ácido acético forma o ácido peracético (CH<sub>3</sub>COOOH), que apresenta capacidade de oxidação superior ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>217</sup>

O material híbrido  $[\text{Bmim}]_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  obtido pela reação de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  com o líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio demonstrou alta atividade catalítica para oxidação de dibenzotiofeno, benzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno com peróxido de hidrogênio. O material suportado em sílica proporcionou a conversão de 100% do dibenzotiofeno à 60 °C, sendo que a reatividade de oxidação diminuiu na seguinte ordem: DBT > 4,6-DMDBT > BT.<sup>218</sup>

Outro material híbrido, recentemente aplicado por Zhu e colaboradores são os líquidos iônicos baseados em polioxometalatos, Figura 76, os quais demonstraram ser muito eficientes na oxidessulfurização, alcançando até 100% de remoção do DBT em 1 hora à 30 °C, com o primeiro líquido iônico.<sup>219</sup>



**Figura 76.** Lis imidazólicos com ânions a base de polioxometalatos.

Chi e colaboradores avaliaram diversos líquidos iônicos para oxidação com peróxido de hidrogênio ou NaClO, obtendo melhores resultados com aqueles Lis funcionalizados, ou seja, a remoção de 99% de DBT à 60 °C em 180 minutos.<sup>220</sup>

---

## **5. PARTE EXPERIMENTAL**

---

## 5.1. GERAL

Os reagentes (Acros ou Aldrich) apresentam grau de pureza (PA) e foram utilizados sem purificação adicional. Os solventes foram secos com agentes secantes apropriados e destilados sob argônio antes do uso.<sup>221</sup> O 1-metilimidazólio obtido comercialmente foi destilado sendo utilizado imediatamente após o processo de destilação. Os compostos sulfurados analisados foram: Dibenzotiofeno (DBT), benzotiofeno (BT), 2,5-dimetiltiofeno (2,5-DMT) e tiofeno (T). Os compostos nitrogenados analisados foram a quinolina, 7,8-metilquinolina e 2-metilquinolina. Os compostos aromáticos analisados foram o benzeno e tolueno.

As análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram realizadas em espectrômetro Varian Inova 300 MHz com os deslocamentos químicos expressos em partes por milhão em relação ao pico residual de tetrametilsilano, para espectros de hidrogênio, e em relação ao pico central de  $\text{CDCl}_3$  ou Acetona- $d_6$ , no caso dos espectros de carbono. Os espectros de massas por eletrospray (ESI-MS) foram realizadas em aparelho Waters Micromass Q.Tof (Ms Technologies). Os espectros de infravermelho foram obtidos em aparelho Bruker modelo Alpha-P. Os pontos de fusão foram determinados em aparelho Büchi Melting Point B-545.

A técnica de cromatografia gasosa foi utilizada para cálculos de percentagem de oxidação/extração, realizada em um cromatógrafo HP 5890, com detector tipo FID, equipado com uma coluna capilar DB-17 (30 m; 0,25 mm).

### Testes modelo:

#### - Sulfurados:

Como sistema modelo foi empregado 1 g do solvente orgânico (*n*-octano, *n*-tetradecano) contendo 1000 ppm do sulfurado, como agente oxidante foi empregado o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 34%) e, em alguns casos, foi utilizada uma solução de ácido acético.

Os testes nos quais estavam presentes a mistura dos compostos sulfurados foi empregado 1 g do solvente orgânico (*n*-tetradecano) contendo 1900 ppm de sulfurado (500 ppm de DBT, 500 ppm de BT, 500 ppm de T e 400 ppm de 2,5-DMT), sendo agente oxidante o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 34%).

#### **- Nitrogenados:**

Como sistema modelo foi empregado 1 g de solução do solvente orgânico (*n*-octano) contendo 10% em massa dos nitrogenados quinolina ou 2-metilquinolina, ou contendo 1000 ppm de 7,8-benzoquinolina. Também foi utilizado 1 mL de líquido iônico, com temperatura mantida em 25 °C durante 1 hora.

#### **- Aromáticos:**

Como sistema modelo foi empregado 1 g de solução do solvente orgânico (*n*-octano) contendo 10% em massa do aromático e 1 mL de cada líquido iônico.

#### **Condições gerais de análise por CG:**

a) Temperatura inicial da coluna 100 °C durante 2 minutos, rampa de aquecimento de 15 °C/min até 250 °C por 10 minutos nesta temperatura, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com pressão na cabeça da coluna de 12 psi. Tempos de retenção: DBT = 14,8 minutos; BT = 7,5 minutos; 2,5-DMT = 3,2 minutos. Padrão Interno (PI) *n*-tetradecano = 7,45 min.; solvente *n*-octano = 2,4 minutos.

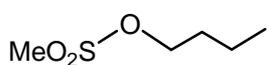
b) Condições de análise do CG para testes contendo tiofeno: Temperatura inicial da coluna 40 °C durante 2 minutos, rampa de aquecimento de 15 °C/min até 250 °C por 10 minutos nesta temperatura, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com pressão na cabeça de 10 psi. Tempos de retenção: DBT = 18,4 minutos; BT = 12,2 minutos; 2,5-DMT = 6,8 minutos; T = 4,0 minutos. Padrão Interno (PI) ciclohexano = 3,08 minutos, solvente *n*-tetradecano = 11,5 minutos.

c) Condições de análise do CG para os compostos Nitrogenados: Temperatura inicial da coluna 50 °C durante 2 minutos, rampa de aquecimento de 15 °C/min até 250 °C por 6 minutos nesta temperatura, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com pressão na cabeça da coluna de 16 psi. Tempos de retenção: quinolina = 11,8 minutos, 2-metilquinolina = 12,5 minutos, 7,8-benzoquinolina = 17,3 minutos, *n*-octano = 6,1 minutos, *n*-tetradecano = 13,6 minutos.

d) Condições de análise do CG para benzeno e tolueno: Temperatura inicial da coluna 40 °C durante 3 minutos, rampa de aquecimento de 10 °C/min até 250 °C por 2 minutos nesta temperatura, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com pressão na cabeça da coluna de 17 psi. Tempos de retenção: benzeno = 4,49 minutos, *n*-octano = 8,14 minutos, *n*-tetradecano = 18,75 minutos.

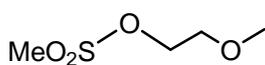
## 5.2. SÍNTESE DOS ALQUILANTES

### 5.2.1. Metanosulfonato de butila



Em um balão foram colocados o diclorometano (1000 mL), o *n*-butanol (74 g; 1,0 mol), a trietilamina (101 g; 1,0 mol) e adicionado lentamente o cloreto de metanosulfonila (114,5 g; 1,0 mol) à 10 °C, sob agitação vigorosa, mantém-se a temperatura durante 1 hora e posteriormente é mantido a temperatura ambiente por 6 horas. A extração é realizada adicionando água em abundância e diclorometano. Evapora-se o solvente a pressão reduzida em rotaevaporador e o alquilante obtido é purificado por destilação a pressão reduzida. Obtém-se um líquido incolor com rendimento de 93%.<sup>42</sup>

### 5.2.2. Metanosulfonato de 2-metóxieta

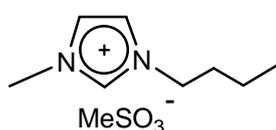


Em um balão foram colocados o diclorometano (1000 mL), o 2-metóxi metanol (álcool monometílico do etilenoglicol) (76 g; 1,0 mol), a trietilamina (101 g; 1,0 mol) e adicionado lentamente o cloreto de metanosulfonila (114,5 g; 1,0 mol) à 0 °C, mantém-se a temperatura durante 1

hora e posteriormente é mantido a temperatura ambiente por 24 horas. A extração é realizada adicionando água em abundância e diclorometano. Evapora-se o solvente a pressão reduzida em rotaevaporador e o alquilante obtido é purificado por destilação a pressão reduzida. Obtém-se um líquido incolor com 90% de rendimento.<sup>45</sup> RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 4,35 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz); 3,64 (t, 2H, *J* = 7,2 Hz); 3,39 (s, 3H); 3,05 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 71,0; 70,4; 58,9; 37,4.

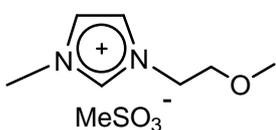
### 5.3. SÍNTESE DOS PRECURSORES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

#### 5.3.1. Metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio



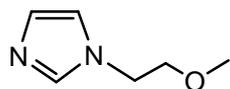
Em um balão foi misturado o metil-imidazólio (82 g; 1,0 mol) e o metanosulfonato de butila (152 g; 1,0 mol) e mantidos a temperatura ambiente durante 24 horas. Após decorrido o tempo caso não ocorra cristalização adiciona-se um pequeno cristal de metanosulfonato de 1-metil-3-butylimidazólio. Obtém-se cristais do produto que são purificados por recristalização em acetona. Após purificação obtém-se um sólido branco com 96% de rendimento. p.f. = 77 °C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 9,67 (s, 1H, C-H imidazólico); 7,47 (s, 1H); 7,36 (s, 1H); 4,11 (t, 2H, *J* = 7,2 Hz); 3,89 (s, 3H); 2,59 (s, 3H); 1,72 (qui, 2H, *J* = 7,2 Hz); 1,20 (sex, 2H, *J* = 7,2 Hz); 0,79 (t, 3H, *J* = 7,2 Hz).

#### 5.3.2. Metanosulfonato de 1-(2-metóxi)etil-3-metilimidazólio

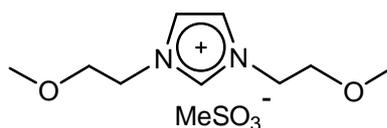


Em um balão foi misturado o metil-imidazólio (41 g; 0,5 mol) e o metanosulfonato de 2-metóxieta (77 g; 0,5 mol) e mantidos a temperatura ambiente durante 24 horas. Obtém-se um líquido incolor, após um tratamento ácido-base e carvão ativado, com 90% de rendimento. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 9,69 (s, 1H); 7,57 (s, 1H); 7,55 (s, 1H); 4,49 (t, 2H, *J* = 4,7 Hz); 4,04 (s, 3H); 3,75 (t, 2H, *J* = 4,7 Hz); 3,35 (s, 3H); 2,75 (s, 3H).

### 5.3.3. Metanosulfonato de *N-N*-(2-metóxi)etilimidazólio

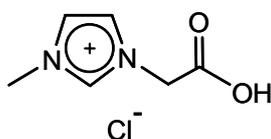


Em um balão foram colocados o imidazólio em água (17 g; 0,25 mol), o KOH (28 g; 0,5 mol) solubilizado em água, o cloreto de benzotrietilamônio (2,3 g; 10 mmol) e o metanosulfonato de 2-metóxieta (38 g; 0,25 mol) foi adicionado a mistura lentamente. A reação foi mantida sob agitação a temperatura 50 °C durante 48 horas. Após decorrido tempo realiza-se a extração com clorofórmio, adiciona-se MgSO<sub>4</sub> como agente secante, filtra-se e evapora-se o solvente em rotaevaporador. Obtém-se um líquido incolor com rendimento 70%. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,52 (s, 1H, C-H imidazólico); 7,05-6,97 (m, 2H); 4,09 (t, 2H, *J* = 4,6 Hz); 3,63 (t, 2H, *J* = 4,6 Hz); 3,34 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 136,9; 128,1 ; 119,0; 71,1; 57,9; 46,0.



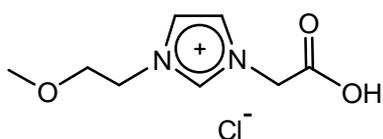
Em um balão foram colocados o (2-metóxi)etil imidazólio (12,6 g; 0,1 mol) e adicionado o metanosulfonato de 2-metóxieta (15,4 g; 0,1 mol). A mistura é mantida a 40 °C sob agitação durante 48 horas. Obtém-se um líquido de coloração amarelada com 90% de rendimento. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 9,79 (s,1H); 7,47(s, 1H); 7,45 (s, 1H); 4,50 (t, 4H, *J* = 4,6 Hz); 3,78 (t, 4H, *J* = 4,6 Hz); 3,37 (s, 6H), 2,78 (s, 3H).

### 5.3.4. Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio



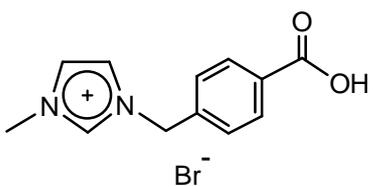
Em um balão foi colocado o metil-imidazólio (41 g; 0,5 mol) em acetonitrila (250 mL) e adicionado lentamente o ácido monocloroacético (47 g; 0,5 mol) sob agitação vigorosa por 30 minutos a temperatura ambiente, seguida de refluxo por 24 h. O produto obtido foi um sólido branco com 87 % de rendimento. p.f. = 172-174 °C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) δ: 8,67 (s, 1H); 7,36 (s, 1H); 7,37 (s, 1H); 4,96 (s, 2H); 3,82 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (D<sub>2</sub>O com capilar de CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,8; 130,23; 123,67; 123,58; 50,69; 36,3.

### 5.3.5. Cloreto de 1-carboximetil-3-(2-metóxi)etilimidazólio



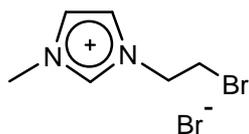
Em um balão foram colocados o (2-metóxi)etilimidazólio (12,6 g; 0,1 mol) em acetonitrila (50 mL) e adicionado lentamente o monocloroetilacetato (9,5 g; 0,1 mol). A reação é mantida sob agitação vigorosa durante 48 h a 50 °C. Obtém-se um líquido de coloração marrom bastante viscoso. Realiza-se uma hidrólise típica deste composto e obtém-se um sólido branco com 96% de rendimento. p.f. = 120-121 °C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) δ: 8,80 (s, 1H); 7,43 (s, 1H); 7,47 (s, 1H); 5,02 (s, 2H); 4,33 (t, 3H, *J* = 4,8 Hz); 3,74 (t, 2H, *J* = 4,9 Hz); 3,27 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 170,0; 137,3; 123,7; 122,7; 69,8; 58,4; 50,1; 49,3. IV cm<sup>-1</sup>: 3600-3250, 3250-3000, 3000-2750, 1750, 1532.

### 5.3.6. Brometo de ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio



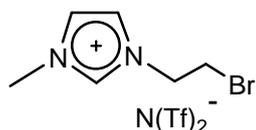
Em um balão foi colocados o metil-imidazólio (8,2 g; 0,1 mol) em acetonitrila (50 mL) e adicionado o ácido  $\alpha$ -bromotoluico (76 g; 0,1 mol), a reação é mantida sob agitação a 50 °C durante 48 horas. Obtém-se um sólido branco após filtração e pela lavagem com acetonitrila, com 95% de rendimento. p.f. = 193-194 °C. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O) δ: 8,66 (s, 1H); 7,85-7,82 (m, 2H); 7,36-7,30 (m, 4H); 5,33 (s, 2H); 3,77 (s, 3H). IV cm<sup>-1</sup>: 3200-2800, 1706, 1578, 1413, 1366. Temperatura de decomposição por TGA (seco): 336,6 °C.

### 5.3.7. Bis-(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-(2-bromoetil)-3-metilimidazólio



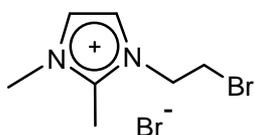
A obtenção do precursor foi realizada conforme literatura com algumas alterações. Em um balão foram colocados o 1-metilimidazólio (4,1 g; 50 mmol) em dietil éter (20 mL), e adicionado lentamente sob agitação o 1,2-dibromoetano (27,8 g; 0,15 mol). A reação ficou durante 4 dias a 25 °C. Observa-se a formação de um precipitado branco, o qual é separado por filtração e lavado com dietil éter (3 x 10 mL). Seca-

se o precipitado branco sob vácuo. Rendimento 65 %. p.f. = 137 °C. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 8,86 (s, 1H); 7,52 (s, 1H); 7,44 (s, 1H); 4,61 (t, 2H,  $J = 5,8$  Hz); 3,88 (s, 3H); 3,80 (t, 2H,  $J = 5,8$  Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 135,4; 124,01; 122,51; 50,91; 36,24; 30,72. IV: 3042- 2980, 1564, 1451, 1273, 1173.

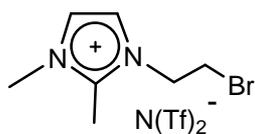


Foram solubilizados em água (25 mL) o brometo de 1-(2-bromoetil)-3-metilimidazólio (8,6 g; 32 mmol) e o  $\text{LiN}(\text{Tf})_2$  (10 g; 36 mmol), e misturadas sob agitação, ficando durante 1 hora. Observa-se a formação de duas fases que são separadas em funil de separação. Rendimento 87%. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,13 (s, 1H); 7,85 (s, 1H); 7,77 (s, 1H); 4,84 (t, 2H,  $J = 5,9$  Hz); 4,11 (s, 3 H); 4,00 (t, 2H,  $J = 5,9$  Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 137,28; 124,37; 122,94; 122,44; 118,18; 51,11; 36,21; 29,02. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3234-2926, 1565, 1346, 1173, 1131, 1051.

### 5.3.8. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-bromoetil)-2,3-metilimidazólio



Em um balão foram colocados o 1,2-dimetil imidazólio (4,8 g; 50 mmol) em dietil éter (20 mL), e adicionado lentamente sob agitação o 1,2-dibromoetano (27,8 g; 150 mmol). A reação ficou durante 4 dias a 25 °C. Observa-se a formação de um precipitado branco, o qual é separado por filtração e lavado com dietil éter (3 x 10 mL). Seca-se o precipitado branco sob vácuo. Rendimento 70 %. p.f. = 163-165 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,30 (s, 1H); 7,26 (s, 1H); 4,16 (t, 2H,  $J = 5,9$  Hz); 3,45 (t, 2H,  $J = 5,9$  Hz); 3,34 (s, 3H); 2,91 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 136,0; 113,46; 112,13; 52,36; 39,56; 25,90; 22,31. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3158-2885, 1680, 1585, 1528, 1454, 1411, 1253, 792.

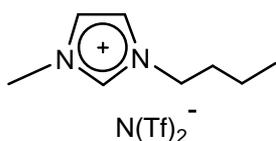


O alquilante (Brometo de 1-(2-bromoetil)2,3-metilimidazólio) (10,0 g; 35 mmol) e o  $\text{LiN}(\text{Tf})_2$  (11,0 g; 40 mmol) foram solubilizados em água (10 mL cada), as duas soluções são

então misturadas sob agitação, ficando por 1 hora. Observa-se a formação de duas fases as quais são separadas em funil de separação e secas sob pressão reduzida. Rendimento 85%.

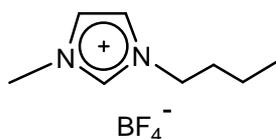
## 5.4. OBTENÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

### 5.4.1. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio



A uma solução do metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (112 g; 0,48 mol) em água (150 mL) é adicionada uma segunda solução de  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (143 g; 0,5 mol) em água (50 mL). O sistema é mantido sob agitação vigorosa por 30 minutos, após decorrido este tempo adiciona-se diclorometano (150 mL) levando a separação das fases e lava-se a fase orgânica com água (30 mL). Remove-se a água remanescente com  $\text{MgSO}_4$ , filtra-se e evapora-se o solvente em rotaevaporador. O produto obtido foi um líquido transparente com 98% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,01 (s, 1H); 7,76 (s, 1H); 7,70 (s, 1H); 4,36 (t, 2H,  $J = 7,4$  Hz); 4,06 (s, 3H); 1,93 (qui, 2H,  $J = 7,4$  Hz); 1,38 (sex, 2H,  $J = 7,4$  Hz); 0,94 (t, 3H,  $J = 7,4$  Hz).

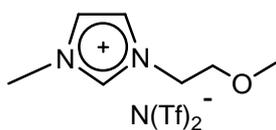
### 5.4.2. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio



A uma solução do metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (112 g; 0,48 mol) em água (150 mL) é adicionada uma segunda solução de  $\text{NaBF}_4$  (58 g; 0,53 mol) em água (30 mL). O sistema é mantido sob agitação vigorosa por 30 minutos, depois de decorrido este tempo separa-se as fases e à fase orgânica adiciona-se mais  $\text{NaBF}_4$  (4,1 g; 37 mmol), ficando sob agitação por mais 15 minutos. Lava-se a fase aquosa com diclorometano (300 mL) levando a separação das fases. Remove-se a água remanescente com  $\text{MgSO}_4$ , filtra-se e evapora-se o solvente em rotaevaporador. O produto obtido foi um líquido transparente com 80% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,00 (s, 1H); 7,74 (s, 1H); 7,69 (s, 1H); 4,35

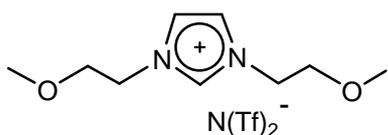
(t, 2H,  $J = 7,3$  Hz); 4,04 (s, 3H); 1,91 (qui, 2H,  $J = 7,4$  Hz); 1,37 (sex, 2H,  $J = 7,4$  Hz); 0,93 (t, 3H,  $J = 7,4$  Hz).

#### 5.4.3. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1(2-metóxi)etil-3-metilimidazólio



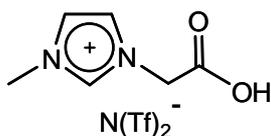
A uma solução de metanosulfonato de 1-(2-metóxi)etil-3-metilimidazólio (106,3 g; 0,45 mol) em água (60 mL) é adicionada uma segunda solução de  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (143 g; 0,50 mol) em água (70 mL). O sistema é mantido sob agitação vigorosa por 3 horas, decorrido este tempo deixa-se em repouso e realiza-se a separação das fases. Lava-se a fase aquosa com diclorometano (100 mL), seca-se a fase orgânica com  $\text{MgSO}_4$ . Filtra-se e evapora-se o solvente em rotaevaporador, logo após deixa-se sob pressão reduzida a 50 °C durante 4 horas, obtendo um líquido amarelo claro com 94% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,65 (s, 1H); 7,38 (s, 1H); 7,27 (s, 1H); 4,32 (t, 2H,  $J = 4,7$  Hz); 3,92 (s, 3H); 3,68 (t, 2H,  $J = 4,7$  Hz); 3,35 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 137,1; 123,8; 123,2; 122,4; 118,2; 70,1; 58,2; 49,7; 36,0.

#### 5.4.4. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de *N-N*-(2-metóxi)etil-imidazólio



A uma solução de metanosulfonato de *N-N*-(2-metóxi)etil-imidazólio (25 g; 90 mmol) em água (25 mL) é adicionada uma segunda solução de  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (28,7 g; 0,1 mol) em água (30 mL). O sistema é mantido sob agitação vigorosa por 3 horas, decorrido este tempo deixa-se em repouso e realiza-se a separação das fases orgânica e aquosa. Lava-se a fase aquosa com diclorometano (100 mL), seca-se a fase orgânica com  $\text{MgSO}_4$ . Filtra-se e evapora-se o solvente em rotaevaporador, logo após deixa-se sob pressão reduzida a 50 °C durante 4 horas, obtendo um líquido amarelo claro com 85% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,72 (s, 1H); 7,40 (s, 1H); 7,39 (s, 1H); 4,36 (t, 4H,  $J = 4,7$  Hz); 3,73 (t, 4H  $J = 4,7$  Hz); 3,37 (s, 6H).

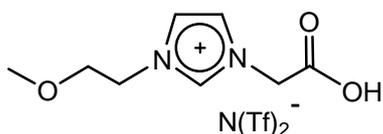
#### 5.4.5. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato 1-carbóximetil-3-metilimidazólio



A uma solução do cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (17,6 g; 0,1 mol) em água (7 mL) é adicionada uma segunda solução de  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (31,6 g; 0,11 mol) em água (7 mL).

O sistema é mantido sob agitação vigorosa por 30 minutos, e em seguida é aquecido e mantido em refluxo brando por 3 h, levando a separação em duas fases após resfriar a solução. O líquido iônico obtido é lavado com água para remoção de sais dissolvidos e seco sob pressão reduzida. O produto obtido foi um líquido denso e amarelo-pálido com 90% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,75 (s, 1H); 8,97 (s, 1H); 7,71 (s, 1H); 7,67 (s, 1H); 5,24 (s, 2H); 4,06 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 169,2; 139,5; 128,2; 125,8; 125,3; 124,0; 119,7; 115,4; 51,6; 37,8. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3300-2700, 2970, 1754, 1589, 1351, 1053. ESI-HRMS positivo, calculado para  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2]^+$ ,  $m/z$  141,0664; encontrado 141,7082. Temperatura de decomposição determinada por TGA (seco): 458,4 °C.

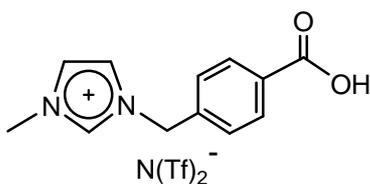
#### 5.4.6. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-carboximetil-3-(2-metóxi)etilimidazólio



O líquido iônico bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-carboximetil-3-(2-metóxi)etilimidazólio foi obtido pela solubilização do cloreto de 1-(2-metóxi)etil-3-

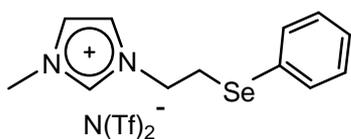
carboximetil imidazólio (21,0 g; 96 mmol) em água (20 mL) e a esta solução foi adicionada uma solução aquosa de  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (31,5 g; 110 mmol). O sistema foi mantido sob agitação vigorosa a 40 °C durante 3 h. O produto é separado por decantação e foi lavado com água (3x 20 mL) e seco por pressão reduzida e aquecimento. Obtém-se um líquido denso de coloração amarela com 97 % de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,01(s, 1H); 7,77 (s, 1H); 7,78 (s, 1H); 5,32 (s, 2H); 4,59 (t, 2H,  $J = 4,8$  Hz); 3,83 (t, 2H,  $J = 4,8$  Hz); 3,34 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 168,9; 139,4; 128,3; 125,7; 124,6; 124,0; 119,8; 115,5; 71,6; 59,8; 51,6; 51,6. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3300-2800, 3042-2898, 1751, 1569, 1351, 1053. ESI-HRMS modo positivo, calculado para  $[\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3]^+$ ,  $m/z$  185,0926; encontrado 184,9568. Temperatura de decomposição determinada por TGA (seco): 466,8 °C.

#### 5.4.7. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato do ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio



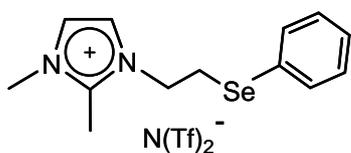
O líquido iônico bis-(trifluorometanosulfonil)imidato do ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio foi obtido pela solubilização do brometo do ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio (28,2 g; 95 mmol) em água (20 mL) e adição do  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (31,5 g; 0,11 mol) em água (25 mL) após 4 h sob agitação vigorosa a 40 °C obtém-se um sistema bifásico. Isola-se o líquido iônico por decantação e lava-se com água (3x20 mL), posteriormente seca-se sob pressão reduzida, obtendo um sólido com 91 % de rendimento. p.f. = 79-80 °C. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,17 (s, 1H); 8,07-8,04 (m, 2H); 7,81 (s, 1H); 7,76 (s, 1H); 7,61-7,58 (m, 2H); 5,70 (s, 2H); 4,08 (s, 3H). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 168,0; 140,9; 138,8; 133,0; 132,1; 130,3; 128,3; 126,3; 124,6; 124,1; 119,8; 115,5; 54,2; 37,8. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3400-2795, 1703, 1571, 1339, 1165, 1123, 1046. Temperatura de decomposição determinada por TGA (seco): 338,4 °C.

#### 5.4.8. Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-selenofenil)etil-3-metilimidazólio



Em balão de duas bocas acoplado com condensador de refluxo foram colocados o álcool etílico (10 mL) e o  $\text{PhSeSePh}$  (5,0 g; 16 mmol). Logo após adiciona-se lentamente em pequenas porções o  $\text{NaBH}_4$  (1,4 g; 36 mmol), observa-se o desaparecimento da coloração amarela da solução, adiciona-se então o  $\text{BrC}_2\text{MIm.NTf}_2$  (15,0 g; 32 mmol). Deixa-se a reação sob refluxo durante 24 horas. Extrai-se o produto com diclorometano e evapora-se em rotaevaporador, seca-se sob pressão reduzida. Rendimento 60 %. RMN  $^1\text{H}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 9,06 (s, 1H); 7,73-7,31 (m, 7H); 4,68 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz); 3,99 (s, 3H); 3,54 (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  (Acetona- $d_6$ )  $\delta$ : 134,3; 131,3; 130,2; 129,4; 124,3; 124,1; 123,2; 119,9; 50,4; 36,5; 10,9. IV  $\text{cm}^{-1}$ : 3143-3000; 1596; 1538; 1352; 1173; 1133; 1041.

#### 5.4.9. Bis-(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-(2-selenofenil)etil-2-metil-3-metilimidazólio



Em balão de duas bocas acoplado com condensador de refluxo foram colocados o álcool etílico (10 mL) e o PhSeSePh (4,55 g; 14,5 mmol). Logo após adiciona-se lentamente em pequenas porções o NaBH<sub>4</sub> (0,84 g; 22,0 mmol), observa-se o desaparecimento da coloração amarela da solução, adiciona-se então o BrC<sub>2</sub>MMIm.NTf<sub>2</sub> (14,9 g; 29 mmol). Deixa-se a reação sob refluxo durante 24 horas. Extrai-se o produto com diclorometano e evapora-se em rotaevaporador, seca-se sob pressão reduzida. Rendimento 70 %. RMN <sup>1</sup>H (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ: 7,57-7,32 (m, 7H); 4,61 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 3,83 (s, 3H); 3,50 (t, 2H, *J* = 6,5 Hz); 2,67 (s, 3H). RMN <sup>13</sup>C (Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ: 132,7; 129,6; 128,5; 127,8; 122,6; 122,4; 121,5; 118,2; 48,7; 34,8; 26,2; 9,3. IV: 3318-3000; 2955; 1705; 1565; 1421; 1366; 1220; 1165; 1096. p.f.: 193 °C.

---

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

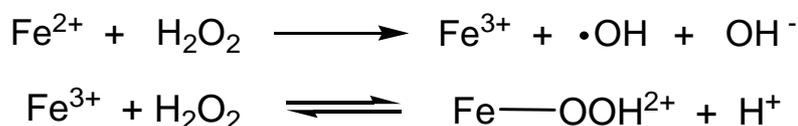
---

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Compostos Sulfurados

Em um primeiro momento foram realizados testes de ODS utilizando os líquidos iônicos BMIm.NTf<sub>2</sub> e BMIm.BF<sub>4</sub> (Figura 79), catalisador de sal de ferro (FeSO<sub>4</sub>), peróxido de hidrogênio como agente oxidante e o dibenzotiofeno (DBT) como sulfurado em *n*-octano. O reagente de Fenton (OH<sup>\*</sup>) é um agente oxidante muito forte aplicado para degradar contaminantes da água. Os radicais hidroxila são obtidos *in situ* a partir da reação entre o peróxido de hidrogênio com ânions ferrosos (convertidos em íons férricos) em solução aquosa (Figura 77).<sup>222,223</sup>

Desta maneira, a oxidação dos compostos sulfurados dar-se-ia através do reagente de Fenton no qual o líquido iônico desempenharia a função de estabilizar o radical hidroxila formado. Entretanto, os íons férricos recém formados podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio formando água e oxigênio (Figura 77).



**Figura 77.** Radical hidroxila gerado pelo reagente de Fenton.

A Tabela I apresenta os principais resultados obtidos ao aplicar a metodologia anteriormente descrita.

**Tabela I:** ODS através da utilização do FeSO<sub>4</sub>.

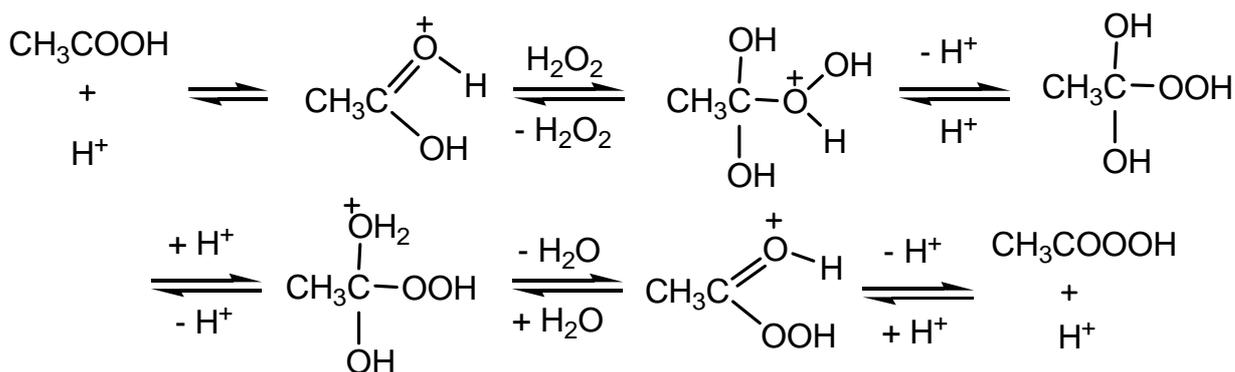
Reação*	LI	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	FeSO <sub>4</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> COOH (mL)	DBT (ppm)
1	BMIm.NTf <sub>2</sub>	0,4	0,0197	---	510
2	BMIm.NTf <sub>2</sub>	1	6,58 x10 <sup>-4</sup>	---	489
3	BMIm.BF <sub>4</sub>	0,4	0,0197	---	560
4	BMIm.BF <sub>4</sub>	1	6,58 x10 <sup>-4</sup>	---	525

5	BMIm.NTf <sub>2</sub>	0,4	0,0197	1,0	58
6	BMIm.BF <sub>4</sub>	0,4	0,0197	1,0	275

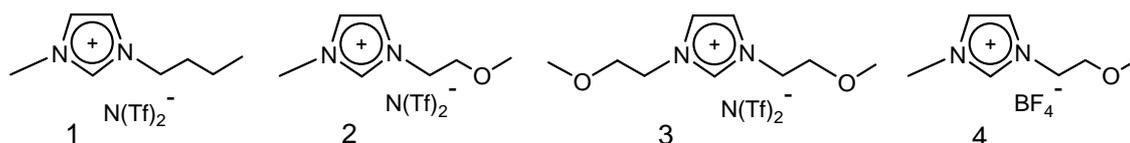
\* LI = 1 mL; DBT= 5,7 mg (1000 ppm); solução CH<sub>3</sub>COOH = 1,0 mL (2,0 mol.L<sup>-1</sup>); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%); T= 75 °C; 24 h.

O tratamento de água feito por Fenton é um processo que requer quantidades estequiométricas de Fe<sup>2+</sup> e quantidades substanciais de ácido (por exemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para gerar um pH ótimo, geralmente em torno de 3. Desta maneira pode-se dizer que o ácido acético potencializa a formação dos radicais hidroxila pela diminuição do pH, entretanto também promove a formação do perácido que acaba competindo com os radicais hidroxila na reação de oxidação.<sup>222,223</sup>

Em testes preliminares, os resultados da extração oxidativa aplicando o reagente de Fenton não foram considerados satisfatórios, pois não foi observada a remoção do composto de enxofre do meio, sendo os valores encontrados muito próximos aos de extração com líquidos iônicos, como visto na Tabela III, teste 3. Optou-se então por não mais utilizar o metal e sim somente o catalisador ácido, a fim de formar o perácido,<sup>159</sup> Figura 78, possivelmente estabilizado pelo líquido iônico.



**Figura 78.** Formação do perácido com ácido acético.



**Figura 79.** Primeiros líquidos iônicos aplicados.

Como foram obtidos resultados satisfatórios com o líquido iônico BMIm.NTf<sub>2</sub> e a solução de ácido acético, a influência da concentração da solução de ácido acético foi estudada. Pode-se observar que não há redução significativa do sulfurado pela variação da concentração da solução de ácido acético, Tabela II.

**Tabela II:** Variação da concentração da solução de ácido acético.

*Testes	LI	C (mol.L <sup>-1</sup> )	DBT (ppm)
1	1	1x10 <sup>-2</sup>	24 ppm
2	1	1x10 <sup>-5</sup>	45 ppm
3	1	1x10 <sup>-6</sup>	25 ppm
4	2	1x10 <sup>-2</sup>	< 10 ppm
5	2	1x10 <sup>-5</sup>	< 10 ppm
6	2	1x10 <sup>-6</sup>	< 10 ppm
7	3	1x10 <sup>-6</sup>	< 10 ppm
8	3	2,0	42 ppm
9	4	2,0	123 ppm

\* LI = 1 mL; DBT = 5,7 mg (1000 ppm); solução CH<sub>3</sub>COOH = 0,25 mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) = 0,25 mL; T = 75 °C; 24 h.

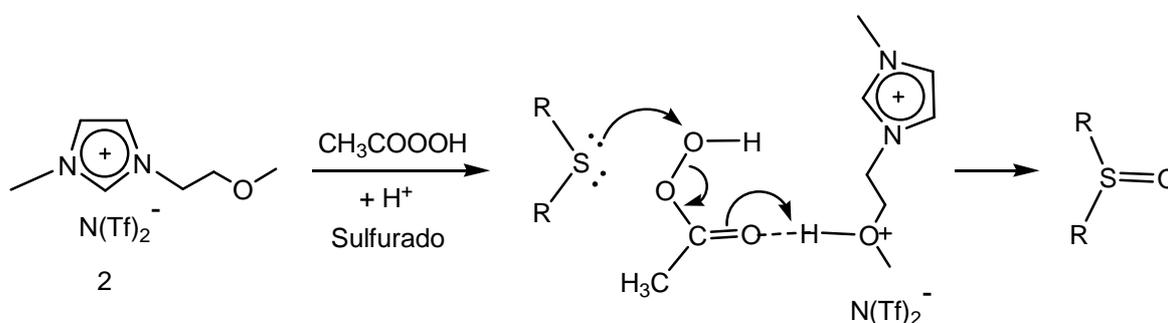
A fim de obter informações sobre a necessidade e contribuição de cada componente no meio reacional foram realizados testes nos quais alguns dos componentes não estavam presentes. Na Tabela III observa-se que ao utilizar o líquido iônico BMIm.NTf<sub>2</sub> sem peróxido de hidrogênio (teste 1, Tabela III) obtém-se apenas um valor de extração (teste 3, Tabela III). Entretanto no teste 2 (Tabela III) observa-se uma remoção do DBT relativamente melhor, pois há no meio o

peróxido de hidrogênio que pode formar radicais hidroxila que atuam como agente oxidante. Quando foi retirado do meio reacional o líquido iônico, não foi obtido redução do DBT na fase orgânica, como pode ser observado no teste 4. Portanto, o líquido iônico desempenha um papel importante nessa reação, através do provável mecanismo como proposto na Figura 80. Para o líquido iônico MEtMIm.NTf<sub>2</sub>, foram obtidos resultados muito semelhantes ao anterior, como pode ser visto na mesma tabela.

**Tabela III:** Variação de reagentes.

* Testes	L.I (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	CH <sub>3</sub> COOH (mL)	BMIm.NTf <sub>2</sub> DBT (ppm)	MEtMIm.NTf <sub>2</sub> DBT (ppm)
1	1	-----	1	566	520
2	1	1	-----	310	350
3	1	----	-----	555	500
4	Sem líquido	1	1	930	910

\* DBT= 5,7 mg (1000 ppm); solução de CH<sub>3</sub>COOH (2,0 mol.L<sup>-1</sup>); T = 75 °C; 24 h.



**Figura 80.** Provável intermediário formado com o líquido iônico MEtMIm.NTf<sub>2</sub> na oxidação dos sulfurados.

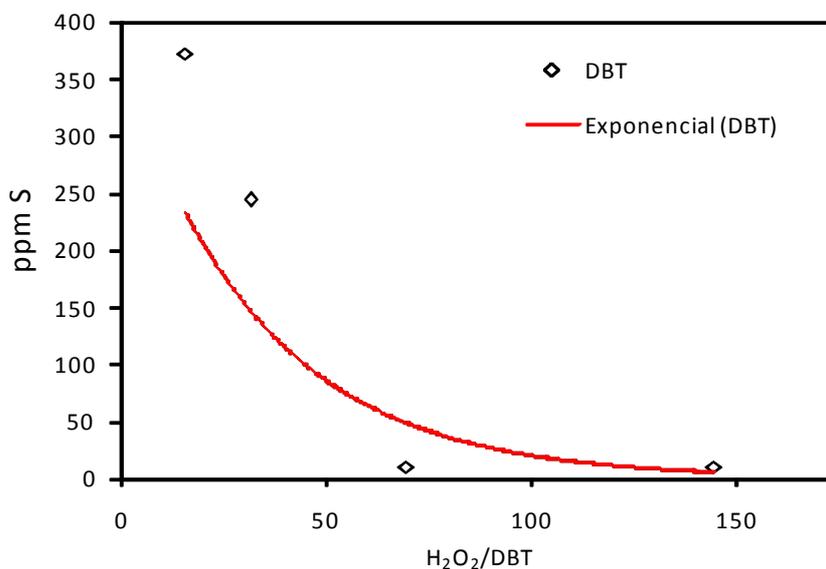
Foram realizados testes variando as quantidades de cada reagente, as condições de tempo e temperatura foram mantidas iguais, obtendo com tais testes as proporções de peróxido de hidrogênio e solução aquosa de ácido acético necessários para ocorrer uma remoção eficiente do sulfurado, Tabela IV.

**Tabela IV:** Variação das proporções de reagentes no líquido iônico MEtMIm.N(Tf)<sub>2</sub> (2).

Testes	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	CH <sub>3</sub> COOH (mL)	DBT (ppm)
1	0,5	0,5	< 10
2	0,25	0,25	< 10
3	0,25	0,10	< 10
4	0,10	0,05	244
5	0,05	0,025	372

\* LI = 1 mL; DBT= 5,7 mg (1000 ppm); Solução aquosa de CH<sub>3</sub>COOH (2,0 mol.L<sup>-1</sup>); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %; T= 75 °C; 24 h.

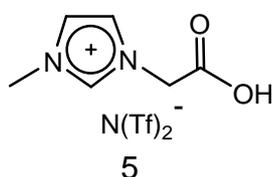
Os testes demonstraram que o sistema DBT:ácido acético:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no líquido iônico MEtMIm.NTf<sub>2</sub>, necessita de uma proporção mínima de 0,031 : 0,021 : 2,2 mmol, respectivamente (teste 3, Tabela IV) para obter uma redução significativa do sulfurado na fase orgânica. Para os demais testes foi utilizada a proporção 0,031 : 0,052 : 2,2 mmol, pois, plotando um gráfico relacionando mmol/mmol, observa-se a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBT = 70 para o sistema descrito anteriormente que apresentou melhores resultados, Figura 81.

**Figura 81.** Proporção H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DBT.

Os primeiros testes de oxidessulfurização conduzidas em diferentes temperaturas foram realizados com o líquido iônico BMIm.NTf<sub>2</sub> (1). Como foram

obtidos resultados relevantes na remoção do sulfurado dibenzotiofeno, outros líquidos iônicos foram testados variando essa condição. Nesse estudo, foi inserido o líquido iônico com a função ácido carboxílico na cadeia lateral do cátion imidazólio, o CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5), Figura 82.

O aumento da eficiência na reação de oxidessulfurização com o aumento da temperatura se deve pelo fato de diminuir a viscosidade do líquido iônico, Figura 83, podendo assim ocorrer uma melhor extração. Porém, quando ocorre um aumento demasiado da temperatura a eficiência é reduzida, pois ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio.



**Figura 82.** Líquido Iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5).

**Tabela V:** Variação da temperatura para diferentes líquidos iônicos.

Testes	Temperatura (°C)	DBT (ppm)		
		<sup>a</sup> BMIm.NTf <sub>2</sub>	<sup>a</sup> MEtMIm. NTf <sub>2</sub>	<sup>b</sup> CMMIm.NTf <sub>2</sub>
1	25	560	565	395
2	40	532	548	152
3	50	280	260	< 10
4	60	135	170	< 10
5	75	24	17	< 10
6	85-90	60	21	< 10

<sup>a</sup>LI = 1 mL; solução de CH<sub>3</sub>COOH (2 mol.L<sup>-1</sup>) = 1 mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) = 0,25 mL; 18 h.

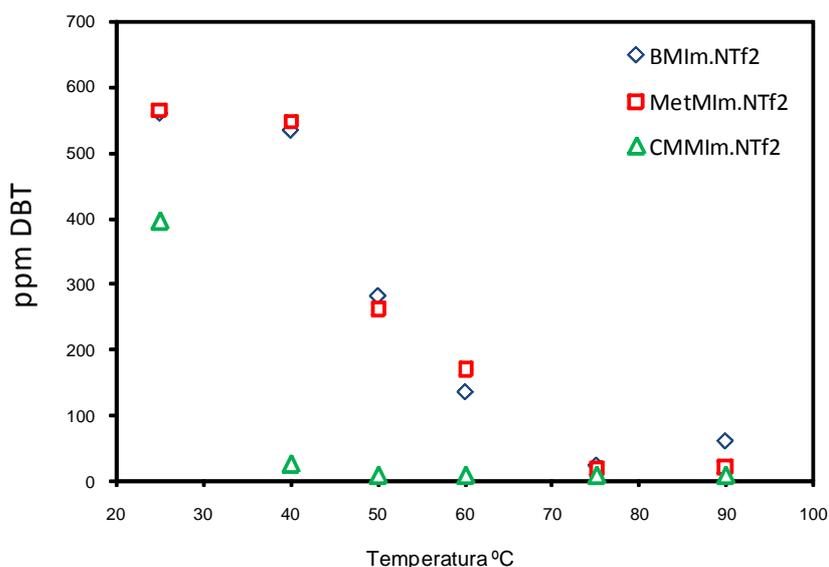
<sup>b</sup>LI = 1 mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,20 mL; 18 h.

Na Tabela V, pode-se observar que o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> apresentou valores mais elevados de remoção do sulfurado em temperaturas mais brandas (teste 2 e 3, Tabela V), ao passo que os outros líquidos iônicos apresentaram melhores resultados em temperaturas mais elevadas. Como foram

obtidos melhores resultados à temperatura de 75 °C, essa foi considerada como temperatura ideal para realizar as demais reações.

A Figura 83 evidencia que ocorre um aumento na remoção do DBT pelos LIs aplicados conforme a temperatura aumenta (75 °C). Acima dessa temperatura a reação é desfavorecida devido à decomposição do peróxido de hidrogênio. Em temperaturas mais baixas (25, 40 e 50 °C) os LIs 1 e 2 não apresentaram remoção eficiente do DBT, ao contrário o LI 5, demonstrou ser muito eficiente também em temperaturas mais brandas, 40 e 50 °C.

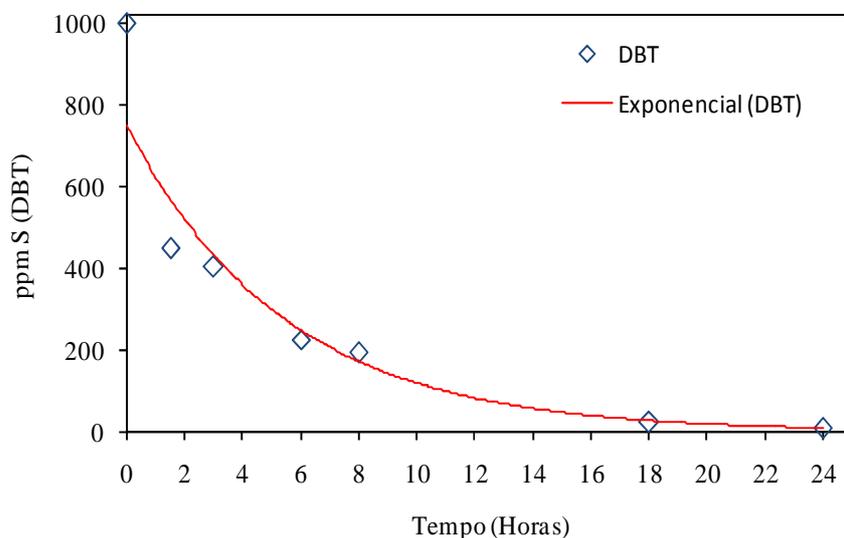
A relação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT}$  (40) para o LI 5 ( $\text{CMMIm.NTf}_2$ ) para obter valores menores de 10 ppm do sulfurado foi inferior aos LIs vistos anteriormente ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBT} = 70$ ), entretanto, para comparação com os demais LIs manteve-se a relação 70.



**Figura 83.** Remoção do DBT por ODS pela variação da temperatura.

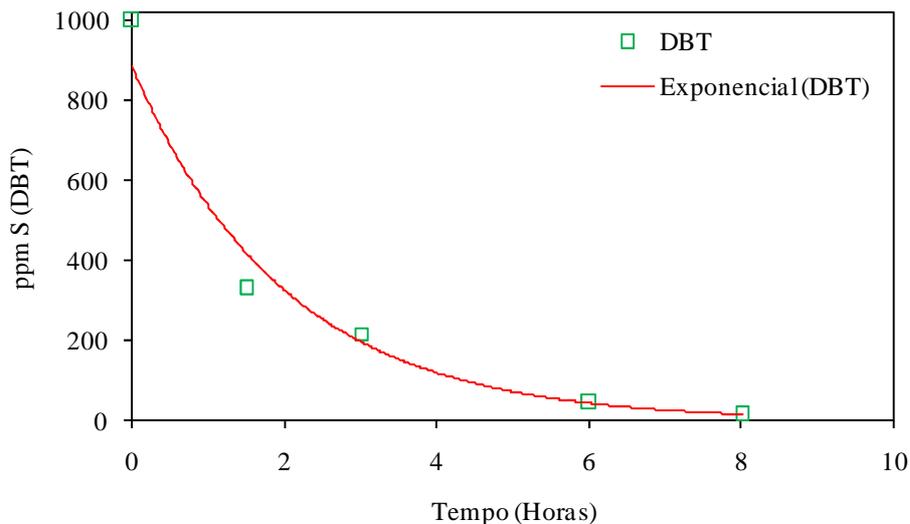
Foram realizados estudos cinéticos para os líquidos iônicos  $\text{BMIm.NTf}_2$  (1),  $\text{MEtMIm.NTf}_2$  (2),  $1,3\text{-MEtIm.NTf}_2$  (3) e  $\text{CMMIm.NTf}_2$ (5). Na Figura 84 é analisado o líquido iônico  $\text{BMIm.NTf}_2$  (1) onde se observa que em um primeiro momento ocorre uma queda acentuada de 1000 ppm para 450 ppm, isso corresponde à

extração do DBT para fase iônica. Após seis horas são observados 228 ppm de DBT presente no *n*-octano, esse valor só é reduzido para < 10 ppm após 24 horas.



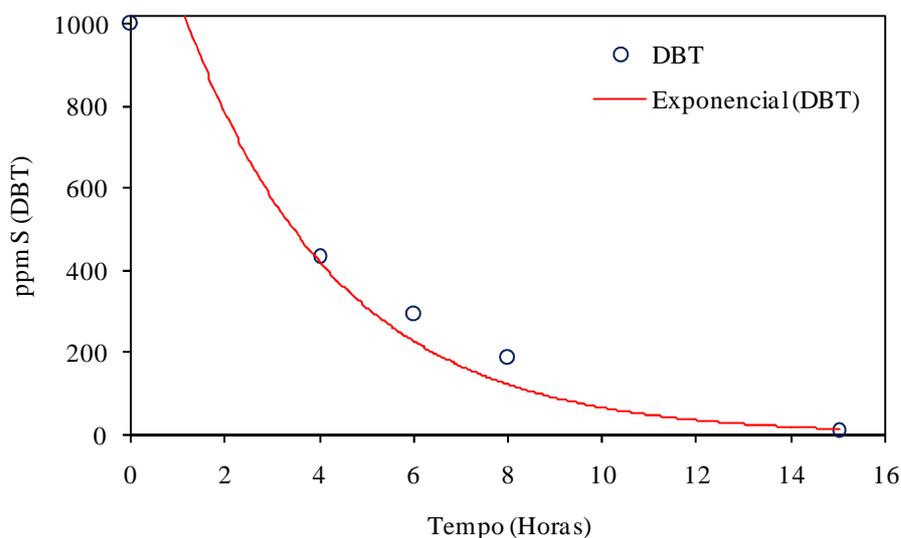
**Figura 84.** Acompanhamento para DBT com o LI BMIm.NTf<sub>2</sub> (1).

O líquido iônico MEtMIm.NTf<sub>2</sub> (2) primeiramente ocorre uma redução de 1000 ppm para 330 ppm, após 6 horas a fase orgânica apresenta 45 ppm de DBT, em 8 horas se observa apenas 16 ppm na fase orgânica. Através da linha de tendência é possível exibir tendências em dados, sendo possível fazer uma estimativa da relação entre variáveis para que determinado valor possa ser previsto a partir de uma ou mais variáveis diferentes. Para tal análise utilizou-se a linha de tendência exponencial que é uma linha curva em que os valores de dados estão crescendo ou caindo com taxas cada vez mais altas. Para esse LI, verificou-se que em 9 horas seriam alcançados valores inferiores a 10 ppm de DBT na fase orgânica, Figura 85.



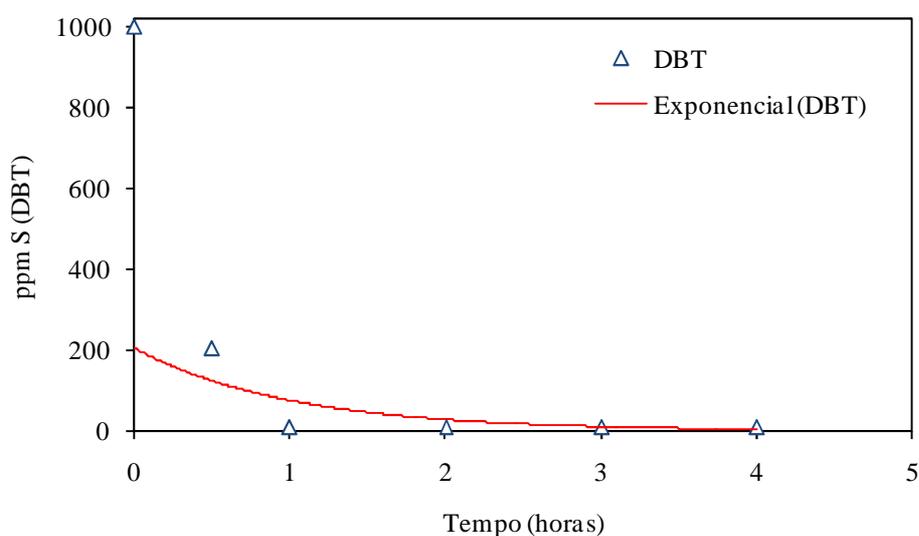
**Figura 85.** Acompanhamento para o DBT com o LI MEtMIm.NTf<sub>2</sub> (2).

Ao aplicar o líquido iônico 1,3-MEtIm.NTf<sub>2</sub> (3) observa-se 434 ppm do sulfurado na fase orgânica após 4 horas, indicando que em um primeiro momento ocorre uma extração, pois partiu-se de 1000 ppm. Transcorrendo mais 2 horas há 294 ppm, em 8 horas 187 ppm, em 15 horas apresenta valores menores a 10 ppm, Figura 86.

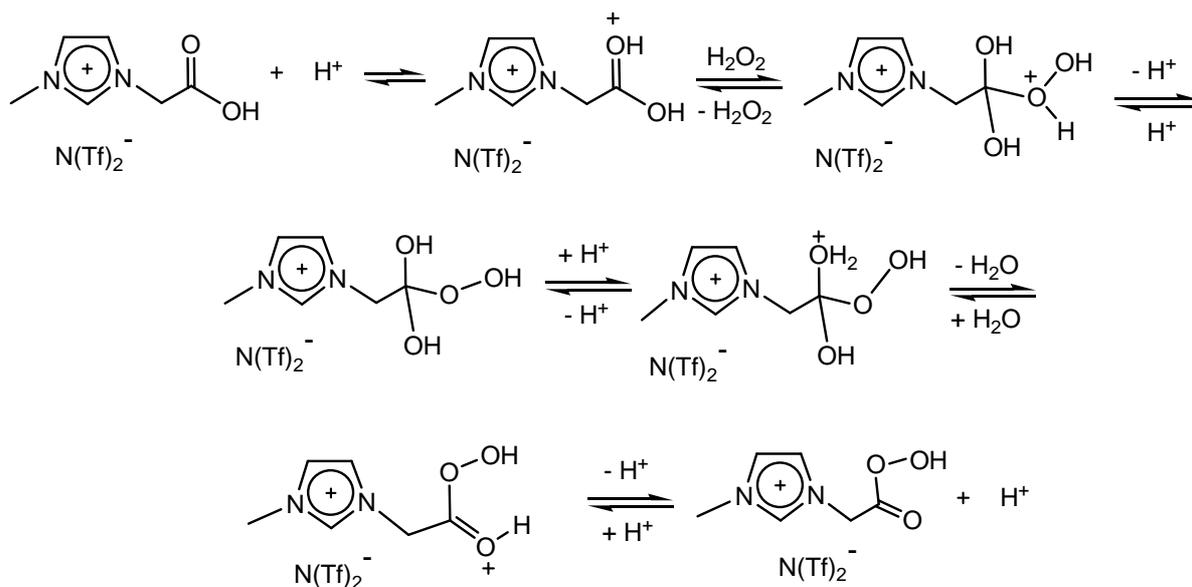


**Figura 86.** Acompanhamento para o DBT com LI 1,3-MEtIm.NTf<sub>2</sub> (3).

Quando o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5) é aplicado observa-se que nos primeiros 30 minutos ocorre uma redução acentuada do sulfurado de 1000 ppm para 206 ppm. De fato em apenas uma hora são observados valores inferiores a 10 ppm de DBT na fase orgânica, Figura 87. Essa habilidade de remoção do sulfurado pode estar associada ao grupo carboxílico ligado ao anel imidazólio, pois esse pode estar aumentando a solubilidade, estabilidade e eficiência do peróxido de hidrogênio, bem como aumentando a solubilidade do sulfurado na fase iônica.

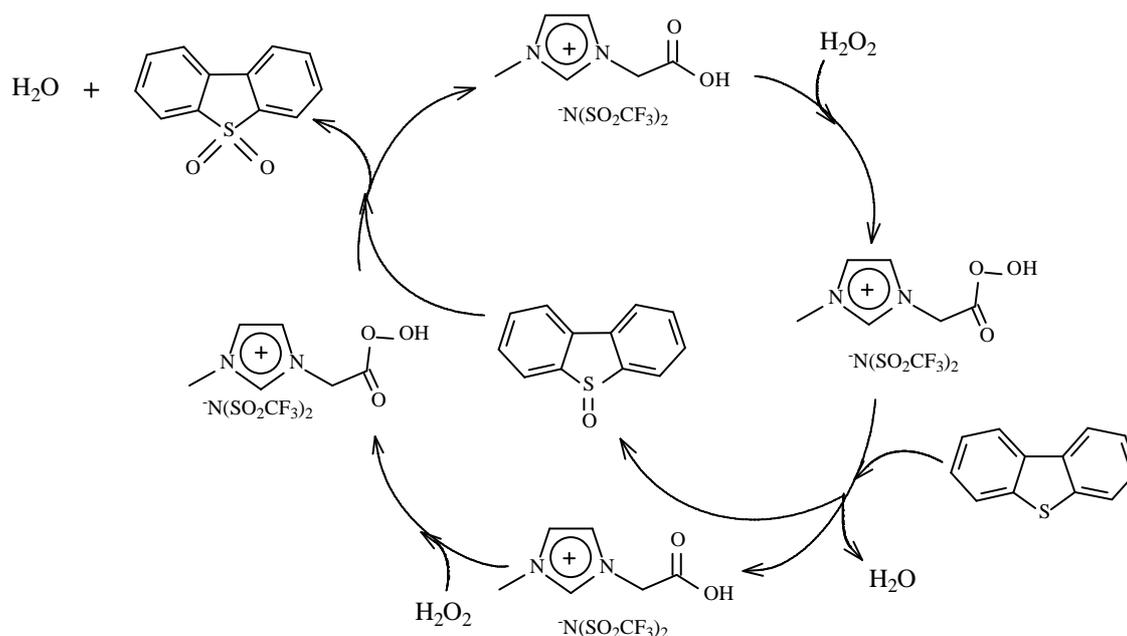


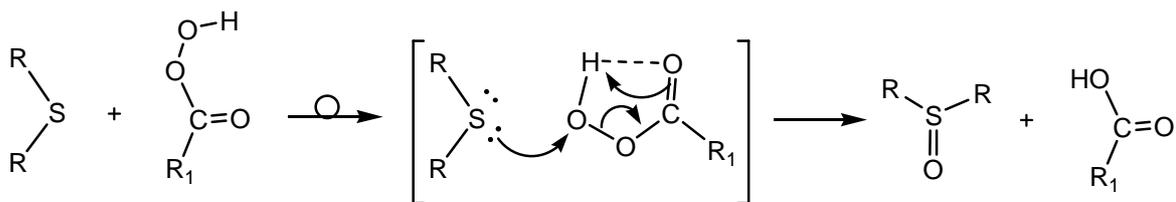
**Figura 87.** Acompanhamento para o DBT com o LI CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5).



**Figura 88.** Formação do perácido com o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5).

Um provável mecanismo proposto está apresentado nas Figuras 88 e 89, onde ocorreria a formação do perácido no próprio líquido iônico e então este participaria na oxidação do sulfurado, onde o mesmo procederia um ataque nucleofílico ao perácido com formação do sulfóxido, logo após, ocorreria a oxidação do sulfóxido formando a sulfona, e subproduto a água.





**Figura 89.** Mecanismo envolvido na oxidação dos sulfurados.

Na Tabela VI pode-se observar que o líquido iônico 5 pode também ser utilizado em quantidades menores solubilizado em outros líquidos iônicos. Nesses testes foi utilizado uma quantidade de 0,65 mmol do CMMIm.NTf<sub>2</sub> o que proporcionou excelentes resultados na extração oxidativa para o DBT. Dessa forma pode ser comprovado que o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> apresenta grande importância no meio reacional uma vez que os líquidos iônicos que anteriormente apresentavam baixas reatividades, ao serem usados como solventes para o LI 5 aumentaram consideravelmente os valores de remoção do DBT da fase orgânica.

**Tabela VI:** Líquido iônico 5 solubilizado em outros LIs.

*LI	LI 5 (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	DBT (ppm)
1	0,2	0,25	<10
2	0,2	0,25	<10
3	0,2	0,25	<10
4	0,2	0,25	<10
5	1,0	0,25	<10
5	1,0	---	920

\*LI = 0,8 mL; DBT = 5,7 mg (1000 ppm); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) = 0,25 mL; T = 75 °C; 18h.

Como foi confirmado que o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5) apresentou os melhores resultados, foram realizados testes com diferentes compostos sulfurados, dentre eles: tiofeno, 2,5-dimetiltiofeno e benzotiofeno, além do dibenzotiofeno. Anteriormente, foi visto que é necessário um tempo bastante reduzido para remover o sulfurado com o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub>, foram então

realizados testes partindo de tempos de 30 minutos até 6 horas para os compostos sulfurados em questão, como pode ser visto na Tabela VII.

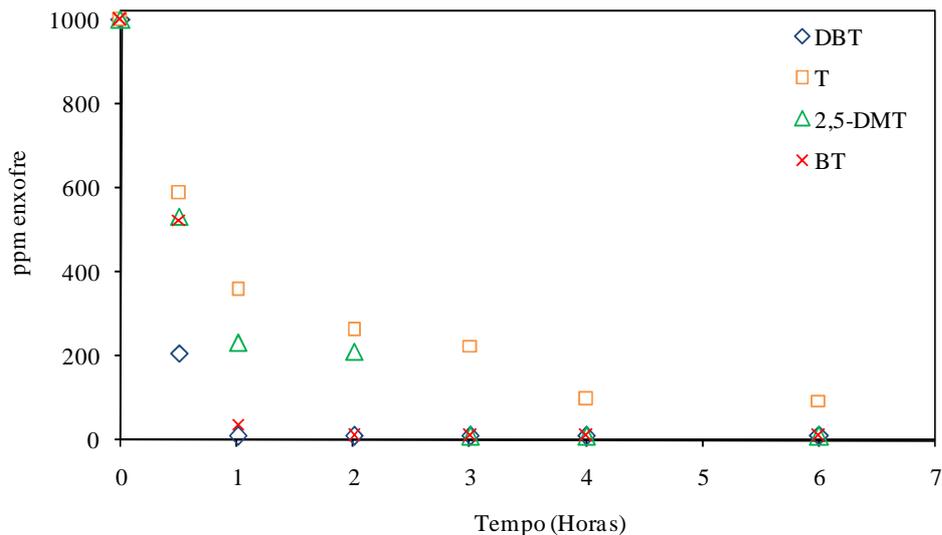
**Tabela VII:** Tempos reacionais dos compostos sulfurados analisados.

Tempo (Horas)	Compostos Sulfurados (ppm)			
	DBT	BT	T	2,5-DMT
0,5	206	349	587	533
1	< 10	38	357	212
2	< 10	< 10	263	234
3	---	< 10	225	< 10
4	---	---	98	< 10
6	---	---	95	---

\*LI = 1 mL; Sulfurados = 1000 ppm; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,20 mL; T= 75 °C.

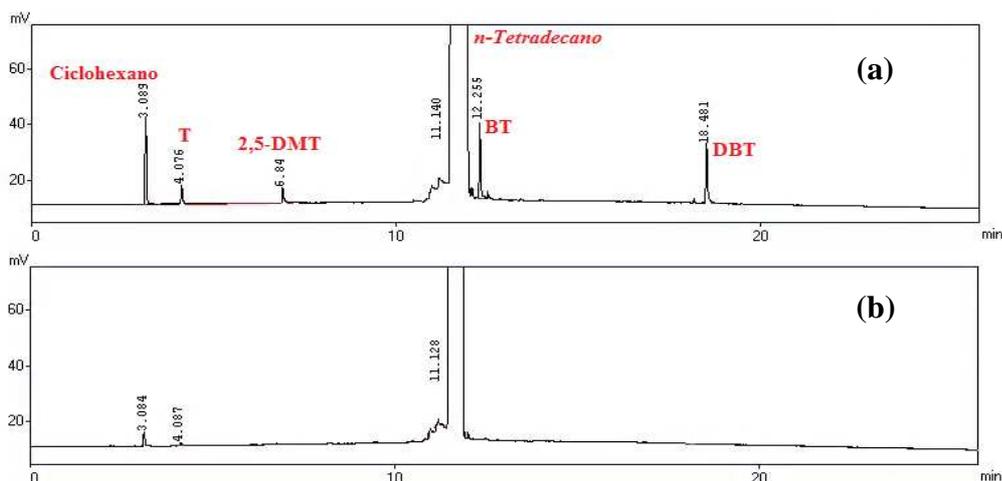
Com os resultados é possível obter uma escala de ordem decrescente de reatividade dos compostos sulfurados DBT > BT > 2,5-DMT > T. A ordem de reatividade observada nos testes é oposto ao processo HDS, que apresenta maior eficiência na remoção de tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e compostos mais “leves” de enxofre, e apresentando uma dificuldade maior para remover os compostos de dibenzotiofeno e derivados, no qual o sistema com líquido iônico funcionalizado apresentou melhores resultados.

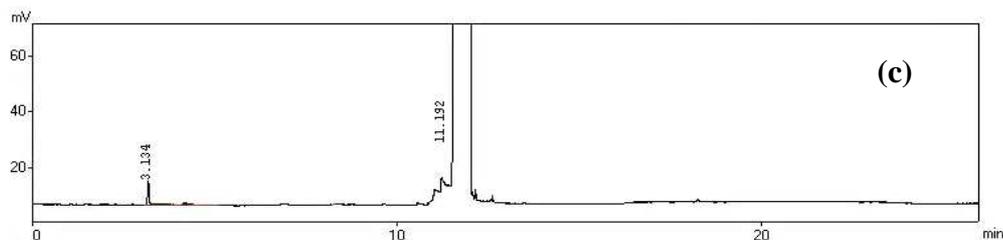
Na Figura 90 são mostrados todos sulfurados frente a reação de extração oxidativa com o LI CMMIm.NTf<sub>2</sub> e podem ser comparados os valores e remoção obtidos e os tempos reacionais necessários para cada um. É visível que os compostos DBT e BT são removidos em tempos reacionais muito curtos, o que torna o sistema proposto mais atraente do ponto de vista econômico e ambiental.



**Figura 90.** Tempos reacionais entre diferentes sulfurados.

Ao realizar o teste onde estão presentes todos os compostos sulfurados em um mesmo sistema contendo 500 ppm de DBT, 500 ppm de BT, 500 ppm de T e 400 ppm de 2,5-DMT, são obtidos os seguintes resultados: após uma hora há 90 ppm de tiofeno, e os demais apresentaram concentrações inferiores a 10 ppm. Após decorrido tempo de duas horas de reação, as concentrações são menores que 10 ppm para o DBT, BT, 2,5-DMT e T. Na Figura 91 são apresentados os cromatogramas nos tempos: 0, 1 hora e 2 horas, respectivamente.





**Figura 91.** Cromatogramas dos testes de (a) 0 hora; (b) 1 hora e (c) 2 horas.

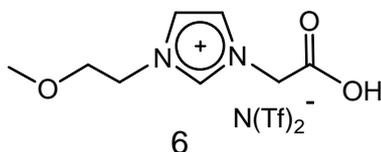
Foram ainda realizados testes de recargas utilizando o líquido iônico MEtMIm.NTf<sub>2</sub> (2) onde o mesmo apresentou eficiência em dez recargas com valores finais de DBT abaixo de 10 ppm no *n*-octano. Após a décima recarga o líquido iônico apresentava-se saturado de dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>, Figura 92), e na décima primeira recarga esta já aparecia na fase orgânica, que foi observado pelo cromatograma, porém demonstrou ainda eficiência na oxidação.



**Figura 92.** Líquido iônico MEtMIm.NTf<sub>2</sub> (2) saturado com DBTO<sub>2</sub> após 10 recargas.

Foram realizados testes de recargas para o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub>, e obteve-se um total de 8 (oito) recargas de 1000 ppm de DBT para 1 mL do líquido iônico, perfazendo um total de 8000 ppm. Observou-se novamente ao final a cristalização da respectiva sulfona na fase iônica do recipiente. Utilizou-se o DBT para o teste de recargas, pois é o composto que no processo de HDS apresenta maiores problemas para remoção.

Conforme pode ser visto, os líquidos iônicos 2 e 5 foram os que apresentaram os melhores resultados na extração oxidativa. De posse desses resultados, foi proposta a síntese do líquido iônico MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6), Figura 93, para ser aplicado nos mesmos testes.



**Figura 93.** Líquido Iônico MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6).

Os testes de extração oxidativa com o líquido iônico MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6) em diferentes temperaturas foi realizado para o composto sulfurado dibenzotiofeno (DBT). Observa-se pela Tabela VIII, que o líquido iônico apresenta bons resultados de extração/oxidação em temperaturas relativamente baixas. À temperatura 25-27 °C observa-se apenas 113 ppm de DBT na fase do hidrocarboneto. Com o aumento das temperaturas são alcançados valores inferiores a 10 ppm.

**Tabela VIII:** Variação da temperatura para o líquido iônico testado.

E.	Temperatura (°C)	<sup>a</sup> MEtCMIIm.NTf <sub>2</sub>
		DBT (ppm)
1	25	113
2	40	46
3	50	< 10
4	60	< 10
5	75	< 10
6	85-90	< 10

<sup>a</sup>LI = 1,0 mL; DBT = 5,7 mg (1000 ppm); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,25 mL; 18 h.

Na Tabela IX encontram-se os principais resultados obtidos para os diferentes compostos sulfurados e seus tempos reacionais frente às reações de extração oxidativa para o líquido iônico MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6). A temperatura utilizada

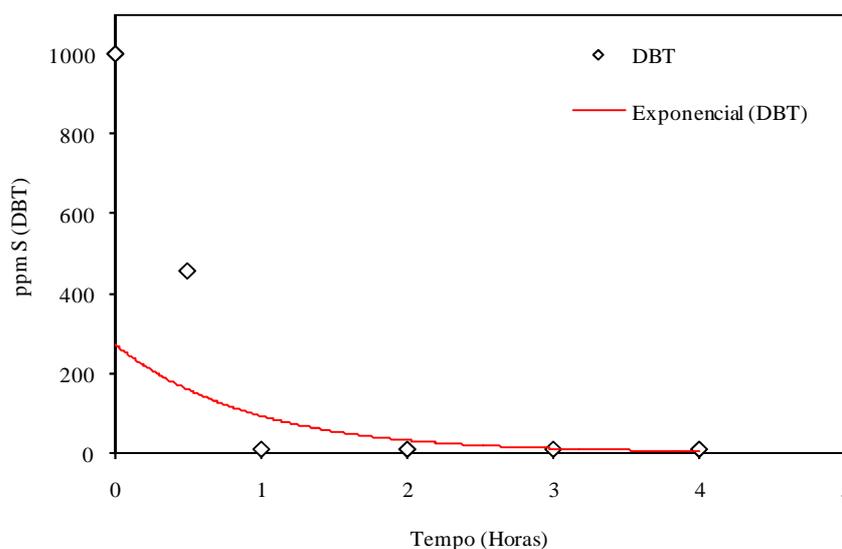
foi 75 °C e foram então realizadas as análises a partir dos 30 minutos até 6 h para os compostos sulfurados em questão. Com os resultados obtidos uma escala em ordem decrescente de reatividade dos compostos sulfurados pode ser estabelecida: DBT > BT > T > 2,5-DMT. Observa-se apenas que o composto 2,5-DMT apresentou uma alteração de reatividade em relação aos testes com outros líquidos iônicos, porém os resultados ainda são excelentes.

**Tabela IX:** Tempos reacionais dos compostos sulfurados analisados.

*E.	Tempo (Horas)	Compostos Sulfurados (ppm)			
		DBT	BT	2,5-DMT	T
1	0,5	456	368	478	571
2	1	< 10	205	379	355
3	2	< 10	< 10	280	114
4	3	< 10	< 10	268	< 10
5	4	< 10	<10	258	< 10

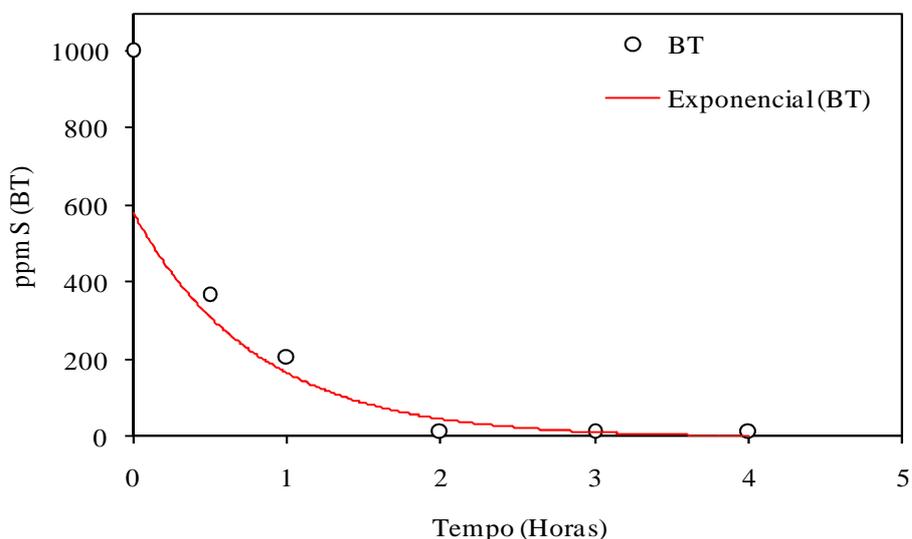
\* LI = 1,0 mL; Sulfurados = 1000 ppm; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,20 mL, T= 75 °C.

A Figura 94 expõe os resultados obtidos na extração oxidativa do DBT com o líquido iônico 6, sendo possível observar que após 30 minutos de reação a fase orgânica apresenta ainda 456 ppm do sulfurado, enquanto que após 1 hora apenas 10 ppm.



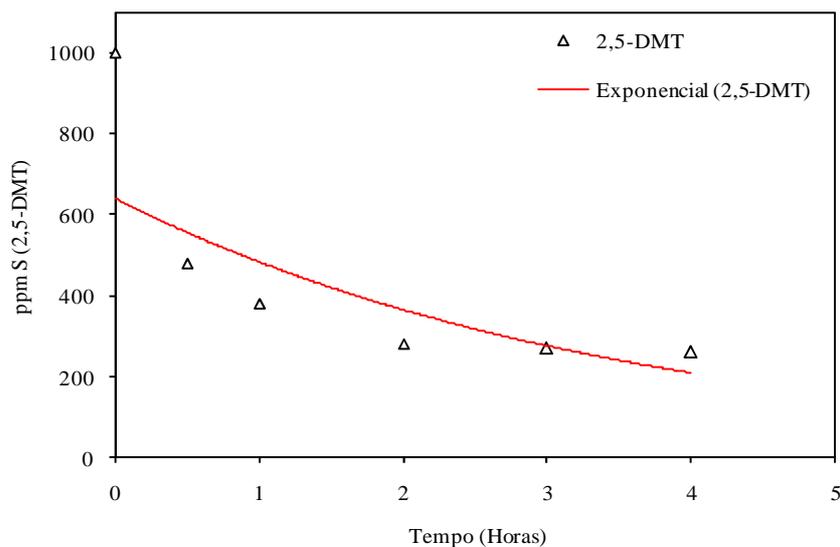
**Figura 94.** Acompanhamento para DBT com o LI MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6).

A Figura 95 refere-se ao BT na reação com o LI 6, percebe-se pelo gráfico que para esse sulfurado após 0,5 e 1 hora ainda há 368 e 205 ppm, respectivamente, na fase orgânica. Valores inferiores a 10 ppm são alcançados após 2 horas de reação.



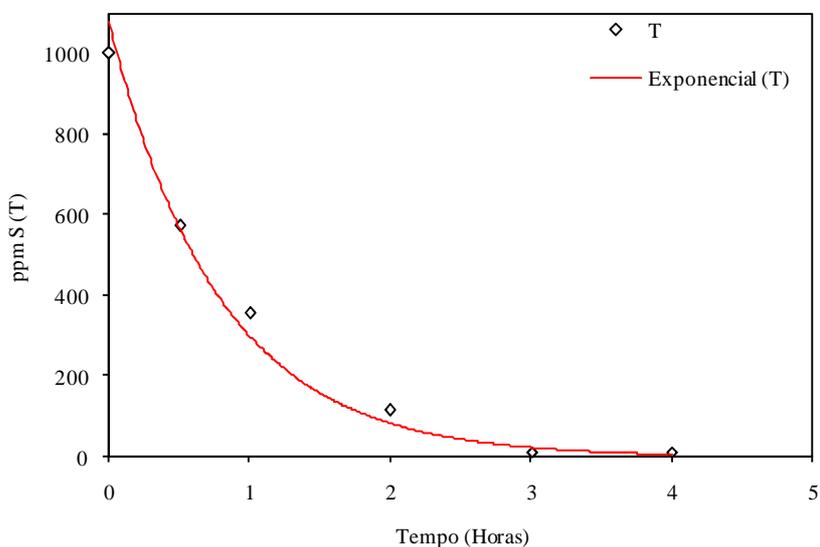
**Figura 95.** Acompanhamento para BT com o LI MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6).

O sulfurado 2,5-dimetiltiofeno apresentou uma maior dificuldade para remoção com esse líquido iônico, na Figura 96 observa-se que após 30 minutos, quando ainda há 478 ppm na fase orgânica, ocorre apenas uma sucinta redução do sulfurado, após 4 horas o hidrocarboneto ainda contém 258 ppm. Pela linha de tendência estatística se prevê que são necessários aproximadamente 15 horas para obter o hidrocarboneto com 10 ppm.



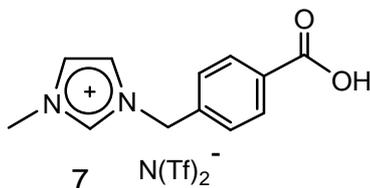
**Figura 96.** Acompanhamento para 2,5-DMT com o LI MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6).

A Figura 97 contém o acompanhamento cinético para o tiofeno, constatando que para esse sulfurado são necessários em torno de 3 horas para obter o hidrocarboneto com apenas 10 ppm do sulfurado.



**Figura 97.** Acompanhamento para T com o LI MEtCMIIm.NTf<sub>2</sub> (6).

O líquido iônico *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub>, Figura 98, foi proposto para realizar as reações de extração oxidativa com maior eficiência, pois apresenta em sua estrutura além da função ácido carboxílico o anel benzênico, o qual poderia contribuir na extração através da interação  $\pi$ - $\pi$  entre o líquido iônico e os compostos sulfurados.



**Figura 98.** Líquido iônico *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub>.

Conforme realizado com os demais líquidos iônicos foram avaliados diferentes compostos sulfurados e seus tempos reacionais frente às reações de extração oxidativa para o líquido *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub>. Na Tabela X estão descritos os resultados de remoção obtidos e as condições experimentais utilizadas, temperatura fixada em 75 °C e tempos reacionais realizados no intervalo de 30 minutos até 6 h para os compostos sulfurados.

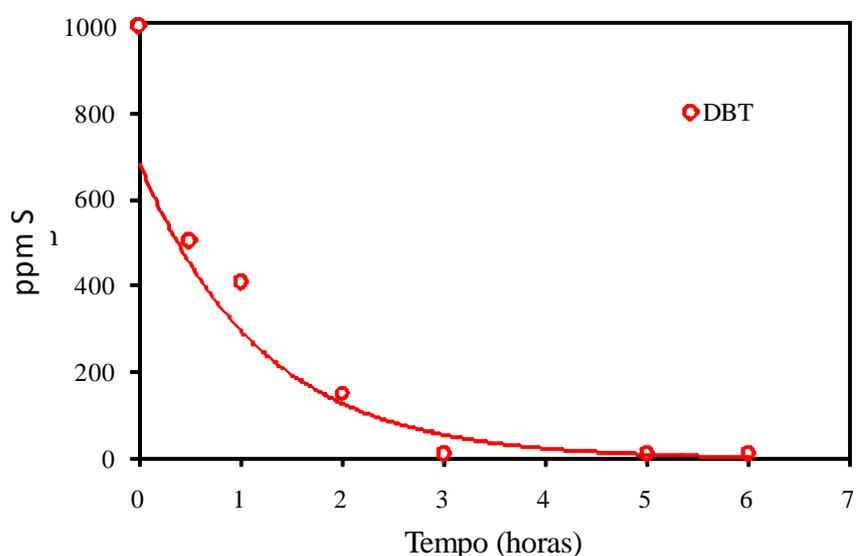
**Tabela X:** Tempos reacionais dos compostos sulfurados analisados.

*E.	Tempo (Horas)	Compostos Sulfurados (ppm)			
		DBT	BT	2,5-DMT	T
1	0,5	502	647	743	650
2	1	408	596	665	488
3	2	153	536	598	462
4	3	< 10	512	454	417
5	5	< 10	357	378	379
6	6	< 10	190	70	281

\*LI = 1,0 mL; Sulfurados = 1000 ppm; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,20 mL; T = 75 °C.

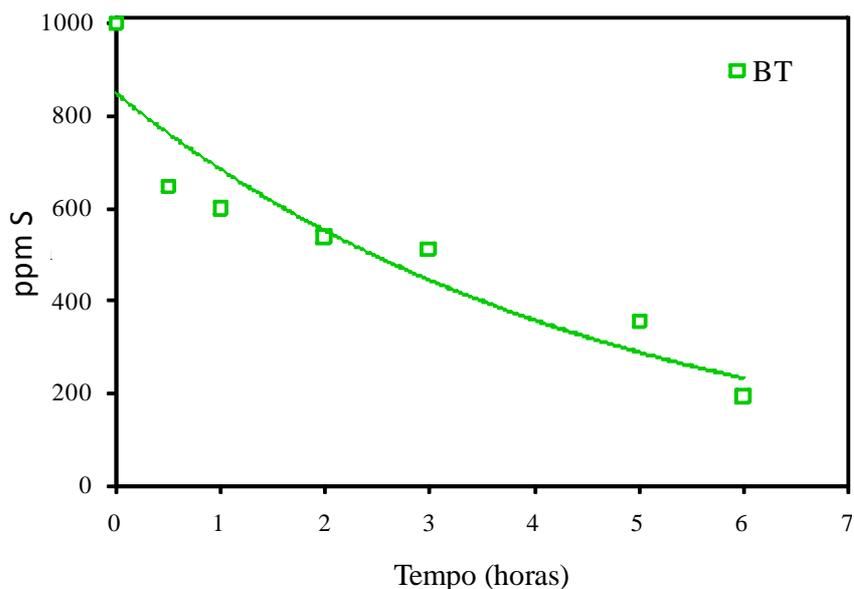
Na Tabela X se observa que o DBT é o composto sulfurado removido com maior facilidade do hidrocarboneto. Por meio dos resultados é possível ordenar os compostos sulfurados de maneira decrescente de remoção na sequência DBT > BT > 2,5-DMT > T, como ocorreu com os demais líquidos iônicos, exceto o LI 6.

Na Figura 99 é possível observar que o *n*-octano contendo o composto DBT após 0,5, 1 e 2 horas ainda apresenta 502, 408 e 153 ppm, respectivamente. Somente após 3 horas de reação são alcançados valores inferiores a 10 ppm do sulfurado na fase orgânica.



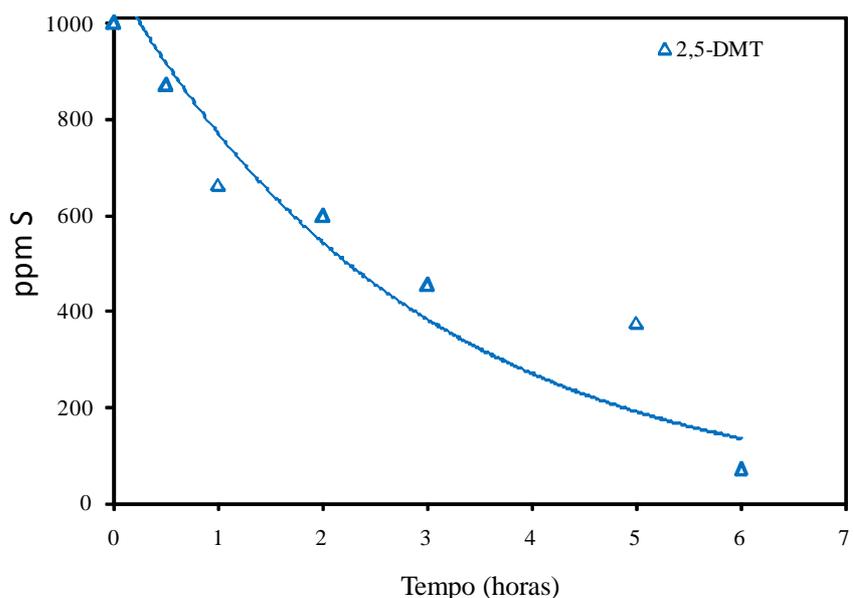
**Figura 99.** Acompanhamento para DBT com o LI *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub> (7).

Para o composto BT em *n*-octano (Figura 100), se observa que mesmo após 6 horas a 75 °C ainda restam 190 ppm do sulfurado na fase orgânica. Através da linha de tendência estatística estima-se que são necessárias aproximadamente 20 horas para obter valores próximos a 10 ppm do sulfurado nessas condições.



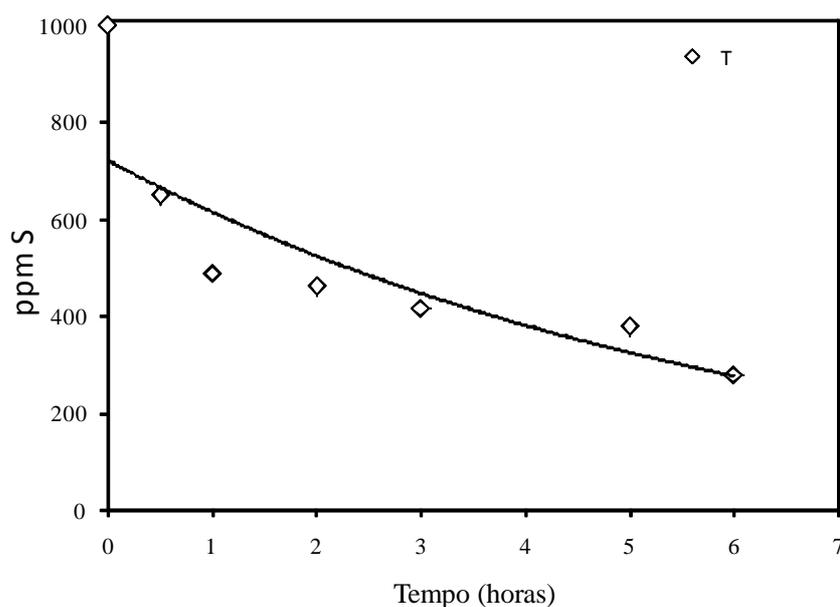
**Figura 100.** Acompanhamento para BT com o LI  $p$ -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub> (7).

O composto 2,5-DMT necessita períodos mais longos para ocorrer uma remoção eficaz, após 5 horas de acompanhamento ainda observa-se 378 ppm do sulfurado na fase orgânica. Após 6 horas é possível encontrar ainda 70 ppm do 2,5-dimetiltiofeno no hidrocarboneto. Pela curva obtida podemos inferir que são necessários períodos de tempo mais prolongados para este composto, aproximadamente 14 horas para conter em torno de 10 ppm, (Figura 101).



**Figura 101.** Acompanhamento para 2,5-DMT com o LI  $p$ -Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub> (7).

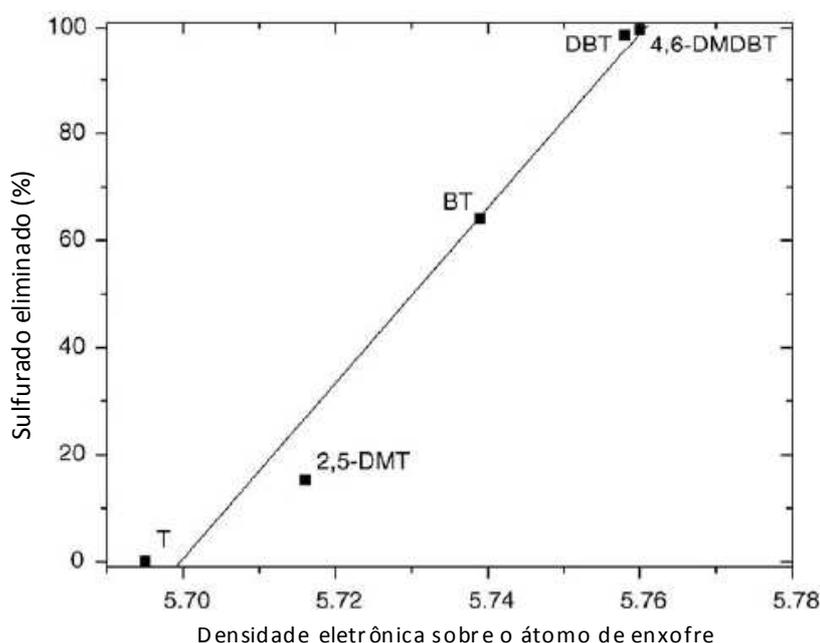
Para o tiofeno, gráfico notado na Figura 102, observa-se que em 6 horas ainda há 281 ppm do sulfurado. Dentro do esperado, este composto apresenta maiores problemas para ser removido da fase orgânica através da oxidessulfurização. Através da linha de tendência, para obter valores próximos de 10 ppm seriam necessários 28 horas de reação nestas condições, demonstrando assim que compostos mais “leves” de enxofre são mais difíceis de serem removidos pelo método de extração oxidativa aqui apresentado.



**Figura 102.** Acompanhamento cinético para T com o LI *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub> (7).

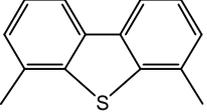
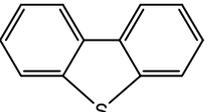
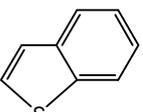
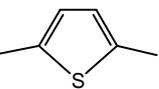
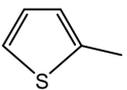
Uma justificativa cabível pelos resultados obtidos até o momento pode ser obtida a partir dos trabalhos de García-Gutiérrez e colaboradores e Otsuki e colaboradores<sup>9,186</sup> que demonstraram uma correlação entre a densidade eletrônica calculada sobre o átomo de enxofre e a quantidade de sulfurado removido por oxidação. Entretanto, os autores utilizaram ácido fórmico na presença de peróxido de hidrogênio, e para extração aplicaram diversos solventes polares como N,N-dimetilformamida (DMF), acetonitrila, metanol, dimetil sulfóxido (DMSO) e sulfolano.

Quando a densidade eletrônica sobre o átomo de enxofre aumenta é observado que a constante de oxidação também é aumentada, Figura 103 e Tabela XI. Esse efeito pode ser visto pela reatividade dos derivados do DBT, que é influenciada pelo efeito de doação de elétrons dos grupamentos metila, sendo que a reatividade em ordem decrescente fica 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT. A justificativa também pode ser estendida para outros compostos sulfurados, em que a reatividade em ordem decrescente fica BT > 2,5-DMT > T, pelo fato de a densidade eletrônica diminuir nesse sentido.

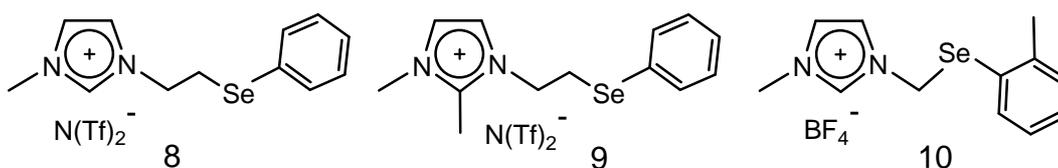


**Figura 103.** Enxofre removido da solução de hidrocarboneto versus densidade eletrônica calculada sobre o átomo de enxofre.

**Tabela XI:** Densidade eletrônica versus estrutura dos sulfurados.

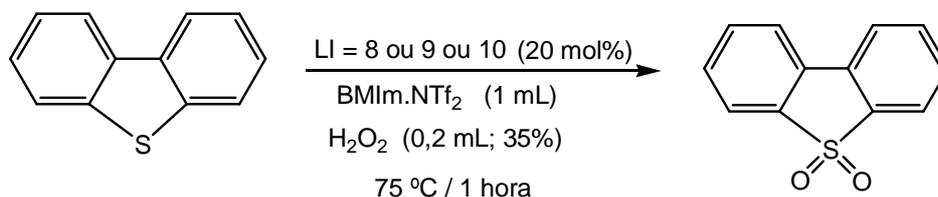
Sulfurado	Estrutura	Densidade eletrônica
4,6-dimetildibenzotiofeno		5,760
Dibenzotiofeno		5,758
Benzotiofeno		5,739
2,5-dimetiltiofeno		5,716
2-metiltiofeno		5,706
tiofeno		5,696

Líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio contendo o selênio em sua estrutura, Figura 104, foram obtidos e utilizados em testes de extração oxidativa para compostos de enxofre. Para tanto foi escolhido o líquido iônico BMIm.NTf<sub>2</sub> e adicionado o LI funcionalizado com o selênio.

**Figura 104.** Líquidos iônicos contendo selênio testados na extração oxidativa.

Nas reações de oxidação dos sulfurados no solvente BMIm.NTf<sub>2</sub> foram utilizadas as seguintes condições reacionais: 20 mol% do líquido iônico contendo selênio, peróxido de hidrogênio, a temperatura foi fixada em 75 °C durante 1 hora. Os sulfurados a serem avaliados estavam presentes em *n*-octano, contendo 1000

ppm cada solução. A Figura 105 representa o esquema reacional geral do DBT para os líquidos iônicos testados.



**Figura 105.** Esquema reacional para os líquidos iônicos de selênio.

**Tabela XII.** Líquidos Iônicos contendo selênio na extração oxidativa de sulfurados.

*LI	Compostos Sulfurados (ppm)			
	DBT	BT	2,5-DMT	T
<b>8</b>	232	314	296	15
<b>9</b>	< 10	270	281	95
<b>10</b>	110	343	454	33

\*LI = 1,0 mL; Sulfurados = 1000 ppm; 20 mol% do LI de Selênio; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,20 mL; T = 75 °C, 1 h.

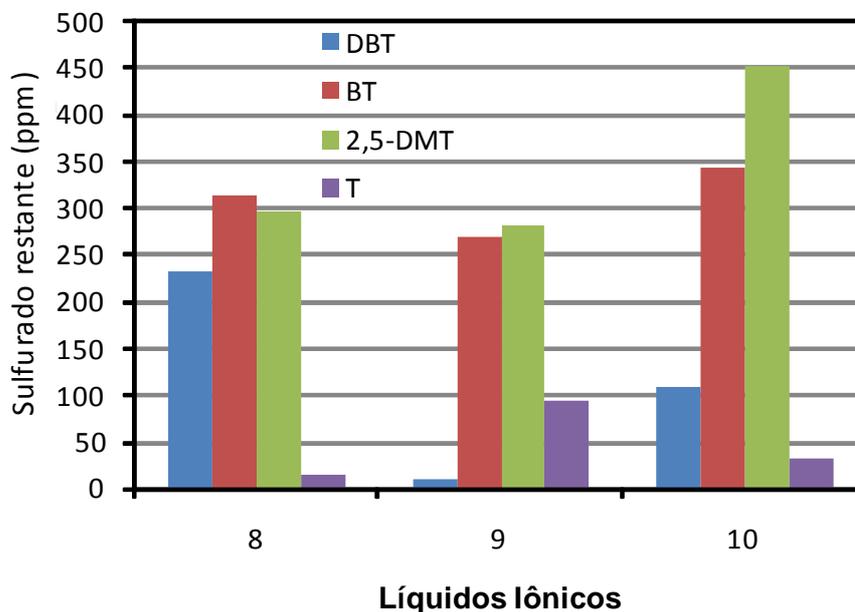
Ao aplicar o LI 8 obteve-se significativa remoção dos sulfurados em comparação ao LI BMIm.NTf<sub>2</sub> puro. Os testes realizados com os sulfurados DBT, BT, 2,5-DMT e T separadamente, com apenas 1 hora de reação, apresentavam apenas 232, 314, 296 e 15 ppm, respectivamente.

Com o LI 9 também são observadas reduções muito significativas, em apenas 1 hora foi possível remover 99% do DBT da fase do hidrocarboneto.

O LI 10 também apresentou bons resultados, partindo de soluções de *n*-octano contendo 1000 ppm de cada sulfurado, obteve-se um hidrocarboneto contendo 110, 343, 454 e 33 ppm de DBT, BT, 2,5-DMT e T, respectivamente.

Na Figura 106 encontra-se o gráfico para os líquidos iônicos contendo selênio aplicados às reações de oxidação, nota-se que os resultados podem ser

considerados satisfatórios, pois são utilizados apenas 20 mol% do LI funcionalizado.



**Figura 106.** Extração oxidativa de sulfurados pelos LI 8, 9 e 10 após 1 hora.

Ao realizar as mesmas reações, entretanto após 2 horas, observa-se que há uma melhora significativa na remoção dos sulfurados. Alcança-se valores inferiores a 10 ppm com o LI 8 e 10 para o tiofeno, 10 ppm com LI 9 para o DBT.

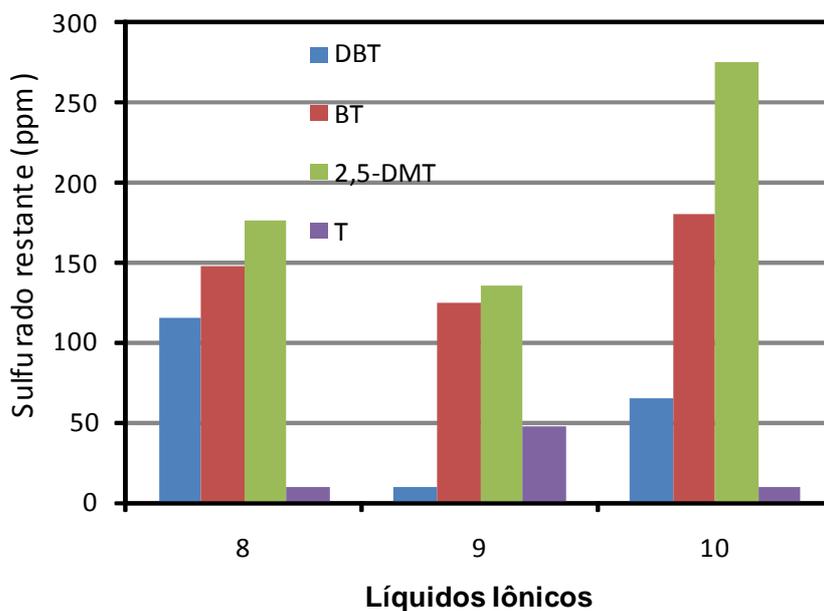
Os outros compostos sulfurados também apresentaram redução significativa com os três líquidos iônicos, ressaltando que se partiu de soluções contendo 1000 ppm e os Lis contendo selênio estavam presentes em 20 mol% em relação ao sulfurado estudado.

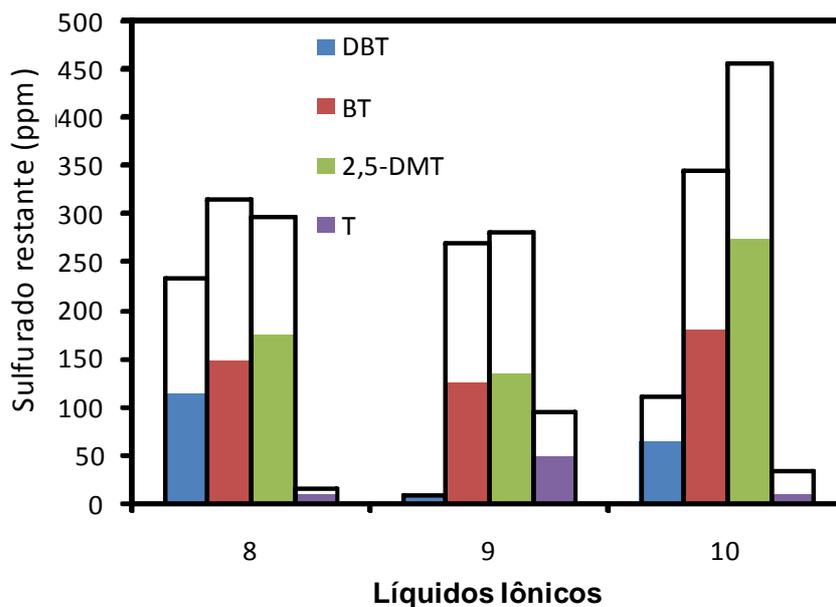
**Tabela XIII.** Líquidos Iônicos contendo selênio na extração oxidativa de sulfurados.

*LI	Compostos Sulfurados (ppm)			
	DBT	BT	2,5-DMT	T
8	115	148	176	<10
9	< 10	125	136	48
10	65	180	275	<10

\*LI = 1,0 mL; Sulfurados = 1000 ppm; 20 mol% do LI de Selênio; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34%) = 0,20 mL; T = 75 °C, 2 h.

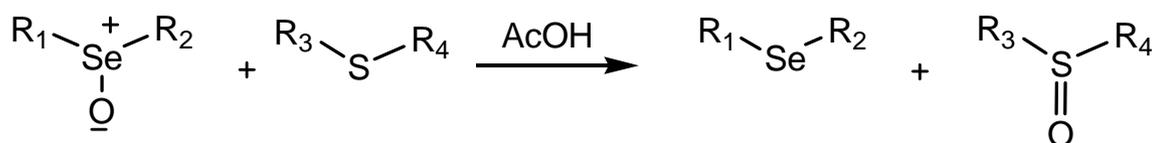
Na Figura 107 encontra-se o gráfico de extração oxidativa aplicando os LIs 8, 9 e 10 após 2 horas de reação, é possível comparar com a reação que foi conduzida durante 1 hora que os valores dos sulfurados se reduz pela metade aproximadamente.





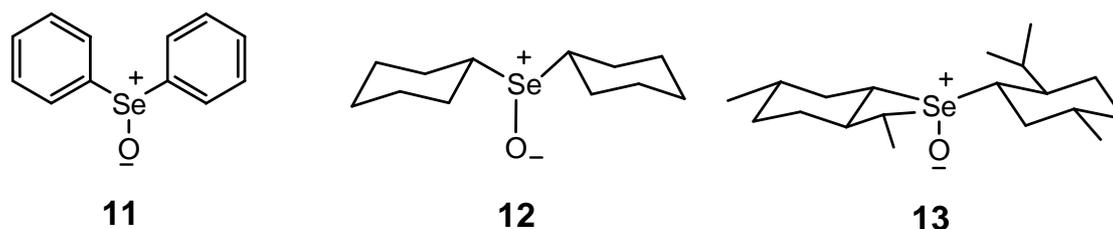
**Figura 107.** Extração oxidativa de sulfurados pelos LI 8, 9 e 10 em 2 horas.

Barnard e Woodbridge em 1959 descreveram primeiramente a utilização de selenóxidos para oxidação de sulfetos de dialquila à sulfóxidos. A reação apresenta aplicabilidade generalizada, pois se sabe que os selenóxidos podem oxidar uma grande variedade de substratos, incluindo sulfetos e tióis (Figura 108), aminas terciárias, fosfinas, catecóis e hidroquinonas.



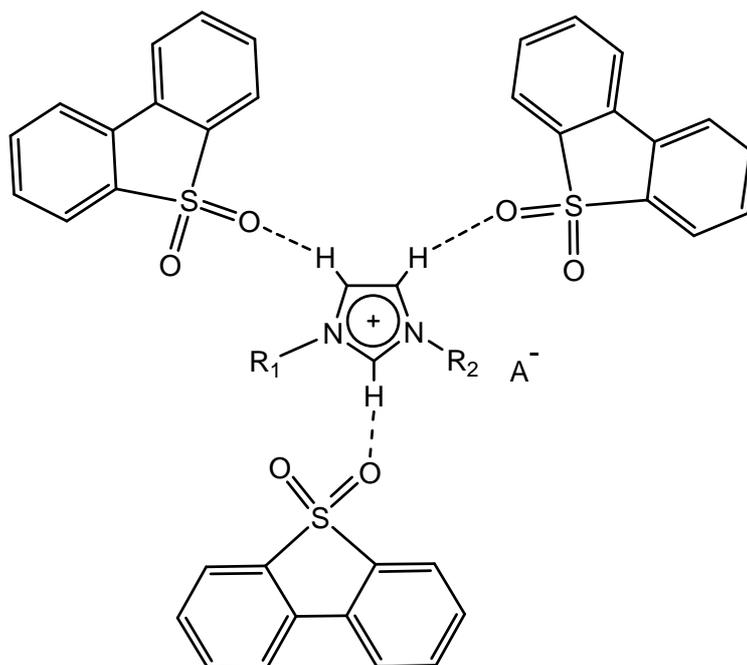
**Figura 108.** Oxidação de sulfetos de dialquila a sulfóxidos por selenóxidos.

Segundo Procter e colaboradores os selenóxidos podem ser obtidos pela reação com peróxido de hidrogênio, exemplo 13 da Figura 109, e após a reação os selenetos podem recuperados.<sup>224</sup>



**Figura 109.** Selenóxidos aplicados por Procter e colaboradores nas reações de oxidação de sulfetos.

A Figura 110 representa a interação das sulfonas com os líquidos iônicos que ocorre através de ligações de hidrogênio. Devido essa interação os compostos sulfurados oxidados (ex. DBTO<sub>2</sub>) são mais facilmente removidos e tendem a permanecer no líquido iônico em comparação aos não oxidados.<sup>207</sup>



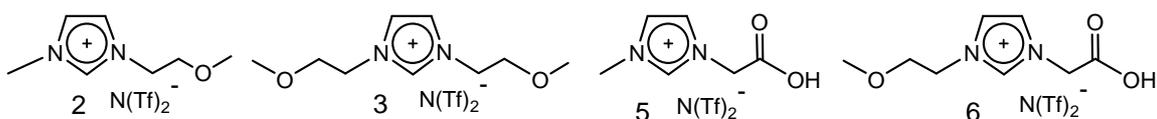
**Figura 110.** Interação das sulfonas com o líquido iônico.

## 6.2. Compostos Nitrogenados

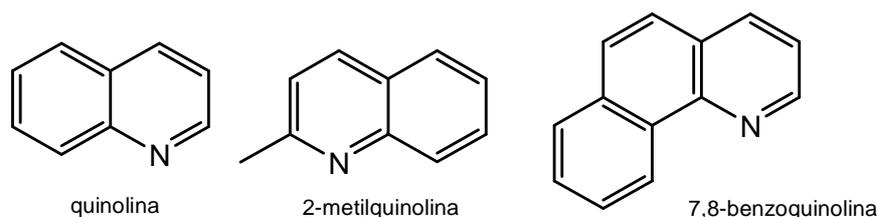
Além de compostos sulfurados, também são encontrados uma variedade de compostos nitrogenados, entre eles aminas alifáticas, nitrilas, piridina,

quinolina, acridina e inúmeros outros. Esses compostos nitrogenados presentes no combustível, além de serem prejudiciais ao meio ambiente e causarem danos materiais, podem afetar outros processos de remoção de contaminantes do petróleo, como os sulfurados, mesmo que em baixas concentrações, uma vez que envenenam os catalisadores empregados nesses processos. É importante reduzir a quantidade de compostos nitrogenados básicos, uma vez que a presença desses compostos presentes no combustível inibe a reação de dessulfurização no processo de HDS.

Foram selecionados alguns compostos aromáticos orgânicos que contém nitrogênio para determinar a aplicabilidade de líquidos iônicos para a remoção desses de frações do petróleo. Os líquidos iônicos aplicados na extração estão apresentados na Figura 111 e, em seguida, na Figura 112 estão os compostos nitrogenados selecionados para realizar os testes de extração.



**Figura 111.** Líquidos Iônicos utilizados na extração de nitrogenados.



**Figura 112.** Nitrogenados avaliados na extração.

Foram analisados os compostos nitrogenados quinolina, 7,8-benzoquinolina e 2-metilquinolina com os líquidos iônicos 2, 3, 5 e 6 e os resultados obtidos estão relatados na Tabela XIV. A temperatura foi mantida constante em 25 °C durante 1 hora sob agitação magnética vigorosa. O teste de extração foi realizado a partir de uma solução de *n*-octano contendo 10% em

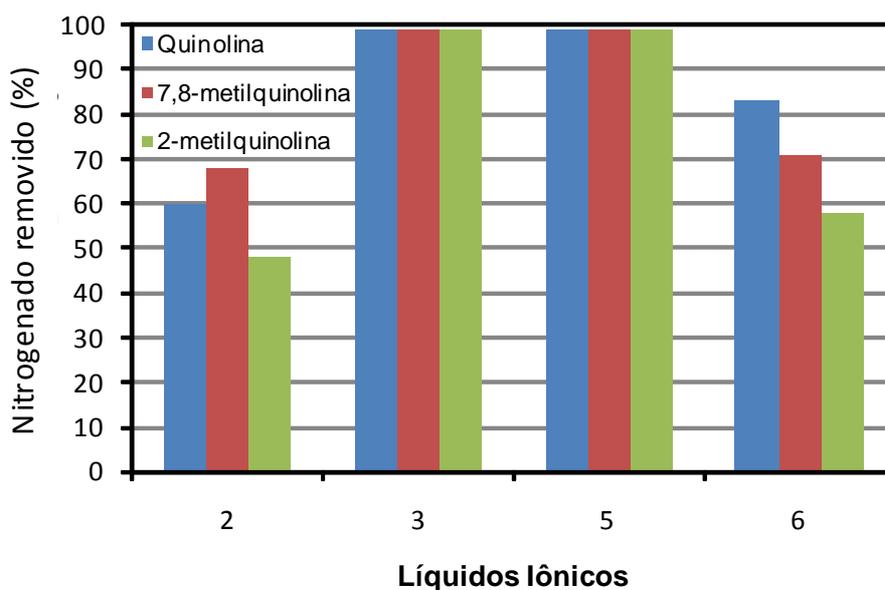
massa dos compostos nitrogenados quinolina e 2-metilquinolina, e uma solução de 1000 ppm do composto 7,8-benzoquinolina. Depois de decorrido o tempo fixado, separa-se a fase orgânica e faz-se a análise via cromatografia gasosa, determinando a fração de nitrogenado restante no hidrocarboneto pela comparação com padrão interno. Os valores estão apresentados em percentuais de nitrogenado removido, como visto na Tabela XIV.

**Tabela XIV.** Extração de nitrogenados.

*LI	Compostos nitrogenados removidos (%)		
	Quinolina	7,8-Benzoquinolina	2-Metilquinolina
2	60	68	48
3	99	99	99
5	99	99	99
6	83	71	58

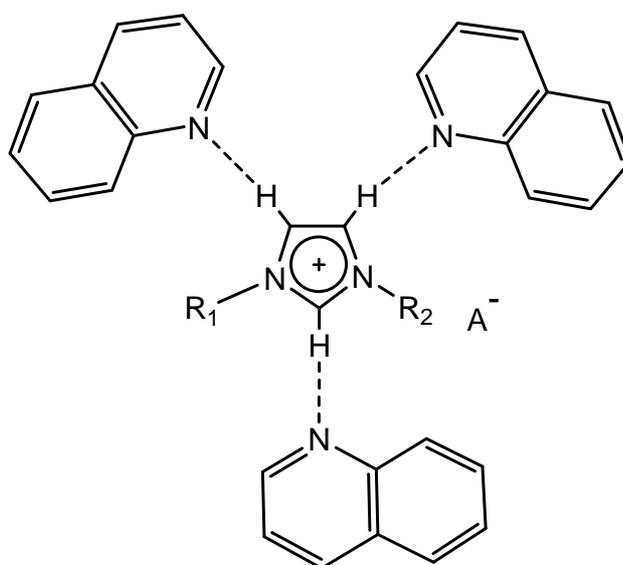
\* LI = 1,0 mL; T= 25 °C, 1 h.

O gráfico da Figura 113 esquematiza dentre os líquidos iônicos aplicados quais foram mais eficientes, dentre eles os líquidos iônicos 3 e 5 destacam-se por remover 99% dos nitrogenados avaliados.



**Figura 113.** Gráfico de extração dos compostos nitrogenados estudados com os líquidos iônicos 2 ,3, 5 e 6.

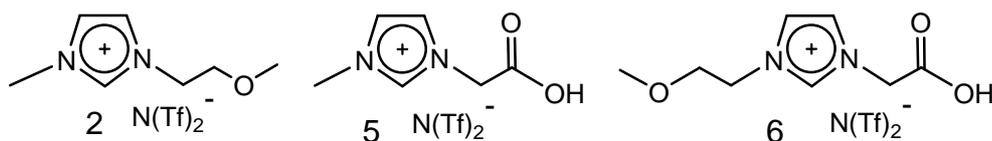
Na Figura 114 é possível observar a interação dos compostos nitrogenados com os líquidos iônicos, pois a adsorção dos compostos nitrogenados pode estar relacionada à interação do átomo de nitrogênio dessas moléculas com os hidrogênios do anel imidazólio, sendo a adsorção favorecida com o aumento da basicidade dessas moléculas.



**Figura 114.** Interação dos compostos nitrogenados com os líquidos iônicos.

### 6.3. Compostos Aromáticos

Os compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (BTX) estão presentes na nafta, e, portanto novas metodologias para separar esses compostos são necessárias uma vez que para aplicações petroquímicas é necessária a produção de benzeno e tolueno em alto grau de pureza, assim como misturas de xilenos. Portanto, como se sabe que o petróleo apresenta uma composição complexa, foi proposta a utilização dos líquidos iônicos que apresentaram melhores resultados para remoção dos sulfurados (Figura 115) para serem testados também na remoção por extração de compostos aromáticos como o benzeno e tolueno.



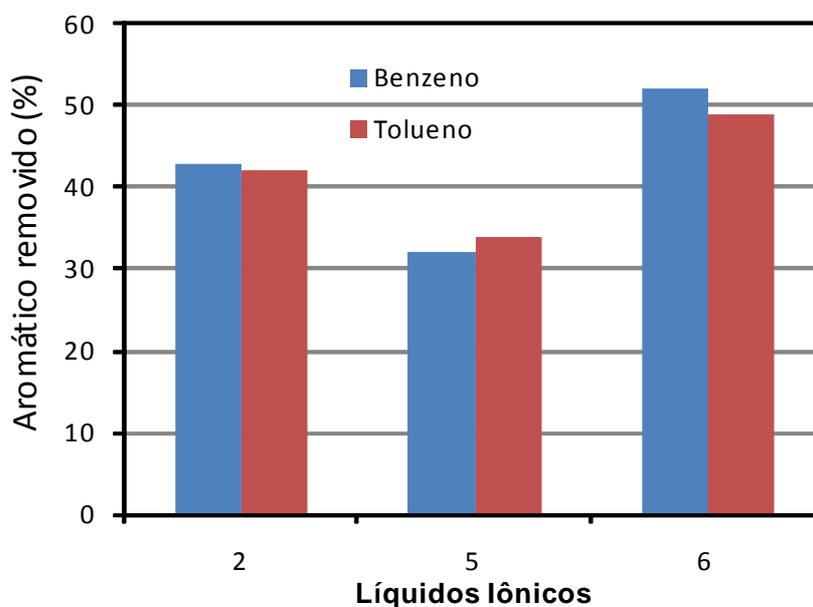
**Figura 115.** Líquidos iônicos utilizados na extração de aromáticos.

Dentre os líquidos iônicos selecionados todos apresentaram valores consideráveis de extração (Tabela XV e Figura 116), um fator que pode influenciar nesses resultados são os ânions, pois a força de interação entre o hidrogênio do cátion imidazólio e os ânions segue a ordem  $\text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{PF}_6^- > \text{N}(\text{Tf})_2^- > \text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$ .

**Tabela XV.** Extração de aromáticos.

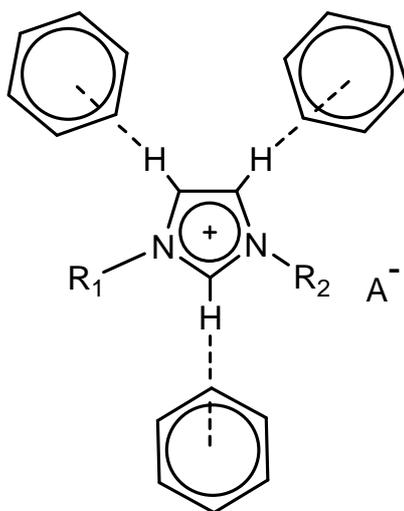
LI	Composto aromático removido (%)	
	Benzeno	Tolueno
2	43	42
5	32	34
6	52	49

\* LI = 1,0 mL; T = 25 °C, 1 h.



**Figura 116.** Gráfico de extração dos compostos aromáticos estudados com os líquidos iônicos 2, 5 e 6.

A força entre a ligação de hidrogênio do anel imidazólio (cátion) com o ânion pode interferir na remoção do respectivo compostos aromático. Cassol e colaboradores observaram através de experimentos de ESI-MS que a quantidade extraída de aromáticos, pela formação de compostos tipo inclusão do benzeno, pode estar relacionada com a disponibilidade dos hidrogênios do grupamento imidazólio em interagir com o aromático via ligação de hidrogênio tipo CH —  $\pi$ , Figura 117.<sup>40</sup>



**Figura 117.** Interação tipo CH —  $\pi$  entre anel imidazólio e compostos aromáticos.

Entretanto, entre os líquidos iônicos avaliados todos apresentam o mesmo ânion,  $N(Tf)_2^-$ , logo o que pode estar influenciando na absorção dos compostos aromáticos são os grupamentos substituintes no anel imidazólio, quanto maior estes substituintes maiores são os canais formados na estrutura supramolecular e desta forma aumenta-se também a absorção do composto aromático, o que explica o fato do LI 6 ter apresentado melhores resultados, o LI 2 resultados intermediários e o LI 5 ter sido o LI com menor rendimento.

---

---

## 7. CONCLUSÕES

## 7. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou a eficaz remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos pela aplicação de líquidos iônicos funcionalizados em condições reacionais brandas. Para tal fim, foram sintetizados diversos líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio pela modulação das cadeias laterais. Pela análise dos resultados obtidos pode-se chegar as seguintes conclusões:

1 - Os líquidos iônicos BMIm.NTf<sub>2</sub> e BMIm.BF<sub>4</sub> ao serem aplicados nas reações de extração oxidativa com o peróxido de hidrogênio, não apresentaram resultados muito significativos. Nessas condições fez-se necessário a utilização de um catalisador ácido, comumente ácido acético ou ácido fórmico, pois pela formação de um perácido podem ser alcançados valores expressivos de remoção dos sulfurados.

2 - Pela modulação da cadeia lateral no anel imidazólio foram obtidos líquidos iônicos com a função ácido carboxílico. Os resultados obtidos demonstraram que esses líquidos iônicos (CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5) e MEtCMMIm.NTf<sub>2</sub> (6)) apresentaram elevados valores de remoção dos sulfurados nas reações de extração oxidativa, dispensando assim o uso do ácido acético (solução aquosa). Tais resultados demonstram a importância do sistema, com possibilidade para aplicação em processos de dessulfurização de combustíveis, tendo em vista que são alcançados valores inferiores a 10 ppm para vários sulfurados testados.

3 - Os melhores resultados em termos de tempos reacionais para o DBT foram os LIs CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5) e MEtCMMIm.NTf<sub>2</sub> (6) que em 1 hora apresentavam menos de 10 ppm sendo também observados tempos reduzidos para outros sulfurados para esses LIs. O LI *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub> necessita pelo menos 3 horas para remoção do DBT. Para os demais LIs são necessários tempos maiores para ocorrer uma remoção significativa. O BMIm.NTf<sub>2</sub> necessita 18 horas, o MEtMIm.NTf<sub>2</sub> necessita 5 horas e para o 1,3-MEtlm.NTf<sub>2</sub> são necessários pelo menos 12 horas. Tais tempos podem estar relacionados com a mudança na

polaridade dos sulfurados oxidados e características específicas dos líquidos iônicos, pois influenciam na absorção da respectiva sulfona para o meio iônico, assim como a reatividade do peróxido de hidrogênio e perácido formado no meio. Observa-se maior eficiência, em ordem decrescente, dos seguintes líquidos iônicos: CMMIm.NTf<sub>2</sub> (5) ≥ MEtCMI.NTf<sub>2</sub> (6) > *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub> (7) > MEtMIm.NTf<sub>2</sub> (2) > 1,3-MEtlm.NTf<sub>2</sub> (3) > BMIm.NTf<sub>2</sub> (1) > MEtMIm.BF<sub>4</sub> (4) > BMIm.BF<sub>4</sub>.

4 - Foram observados melhores resultados nas reações de extração oxidativa para os sulfurados em temperaturas entre 40 e 75 °C, entretanto os líquidos iônicos que não necessitam da solução de ácido acético, as temperaturas muito próximas a temperatura ambiente apresentaram baixos valores de remoção, pois a alta viscosidade desses líquidos iônicos não permite uma boa agitação magnética do meio.

5 - Ao realizar a reação contendo todos os compostos sulfurados em um mesmo sistema com o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> são obtidos resultados de remoção muito significativos, pois se consegue em uma hora de reação e temperatura branda, se comparado ao processo de HDS, reduzir 93% dos compostos sulfurados da fase do hidrocarboneto. A ordem de reatividade dos compostos sulfurados observada nos testes com esse líquido iônico é DBT > BT > 2,5-DMT > T, oposto ao processo HDS. Para o LI MEtCMI.NTf<sub>2</sub> observa-se uma ordem de reatividade do sulfurado na ordem DBT > BT > T > 2,5-DMT.

6 - Os líquidos iônicos apresentam ainda a possibilidade de serem utilizados em vários ciclos, o CMMIm.NTf<sub>2</sub>, por exemplo, apresentou 8 recargas num total de 8000 ppm de DBT, observando que ocorre uma saturação da sulfona no líquido iônico. O líquido iônico 1,3-MEtlm.NTf<sub>2</sub> apresentou total de 10 recargas (total 10000 ppm). A sulfona pode ser removida por filtração e separação simples e posteriormente os líquidos iônicos podem ser reutilizados para novas reações. Nesse contexto, a reciclagem torna-se interessante, pois torna o processo mais barato, uma vez que o agente oxidante é acessível e de fácil aquisição.

7 - O líquido iônico *p*-Tol- $\alpha$ -MIm.NTf<sub>2</sub>(7) apresentou resultados satisfatórios, entretanto, são necessário tempos reacionais mais prolongados para alcançar valores reduzidos do sulfurado na fase orgânica. Em temperaturas mais brandas a viscosidade do líquido iônico impossibilitou uma agitação magnética eficiente, pois este é sólido à temperatura ambiente (p.f. = 79,5 °C), conseqüentemente não foram realizados testes em temperaturas abaixo de 75 °C.

8 – Os líquidos iônicos contendo selênio na cadeia lateral do cátion imidazólio apresentaram resultados de oxidação muito significativos, uma vez que o LI foi utilizado em quantidade catalítica, 20 mol%, solubilizado em BMIm.NTf<sub>2</sub>.

9 - A remoção de compostos nitrogenados foi realizada por extração demonstrando que os líquidos iônicos 3 e 5 apresentaram os melhores resultados, alcançando até 99% de remoção. Isso pode tornar o líquido iônico CMMIm.NTf<sub>2</sub> um dos candidatos mais interessantes para aplicação em combustíveis reais.

10 - Para compostos aromáticos como benzeno e tolueno, os resultados de extração foram consideráveis, uma vez que o hidrocarboneto continha 10% em massa do composto aromático e obteve-se até 52% de remoção com o líquido iônico 6.

Os líquidos iônicos de uma forma geral apresentaram as vantagens de reduzirem de forma significativa os compostos sulfurados considerados mais difíceis de serem removidos por HDS e por serem recicláveis, entrando desta forma no contexto de “química verde” atualmente muito visada. O sistema poderia assim ser acoplado às unidades já existentes de hidrotreamento com o objetivo de minimizar custos e alcançar os valores reduzidos de sulfurados, nitrogenados e aromáticos dos combustíveis, conforme leis já existentes em todo mundo.

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Aguiar, A. C. S. d.; Silva, R. D. d.; Filho, J. G. P.; Barbosa, C. M. B. d. M.; Souza, W. *4º PDPETRO 2007, Campinas, SP.*
- (2) Babich, I. V.; Moulijn, J. A. *Fuel 2003, 82, 607-631.*
- (3) Brunet, S.; Mey, D.; Perot, G.; Bouchy, C.; Diehl, F. *Applied Catalysis A-General 2005, 278, 143-172.*
- (4) Ito, E.; van Veen, J. A. R. *Catalysis Today 2006, 116, 446-460.*
- (5) CONAMA, *Ministério do Meio Ambiente 2006, Resolução 373, 09/05/2006.*
- (6) CONAMA, *Ministério do Meio Ambiente 2006, Resolução 382, 26/12/2006.*
- (7) CONAMA, *Ministério do Meio Ambiente 2002, Resolução 315, 29/10/2002.*
- (8) Wang, D. H.; Qian, E. W. H.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Applied Catalysis a-General 2003, 253, 91-99.*
- (9) Garcia-Gutierrez, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernandez-Teran, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jimenez-Cruz, F. *Applied Catalysis a-General 2006, 305, 15-20.*
- (10) Garcia-Gutierrez, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernandez-Teran, M. E.; Garcia, P.; Murrieta-Guevara, F.; Jimenez-Cruz, F. *Applied Catalysis a-General 2008, 334, 366-373.*
- (11) Sampanthar, J. T.; Xiao, H.; Dou, H.; Nah, T. Y.; Rong, X.; Kwan, W. P. *Applied Catalysis B-Environmental 2006, 63, 85-93.*
- (12) Cedeno-Caero, L.; Gomez-Bernal, H.; Fraustro-Cuevas, A.; Guerra-Gomez, H. D.; Cuevas-Garcia, R. *Catalysis Today 2008, 133, 244-254.*
- (13) Hernandez, S. P.; Fino, D.; Russo, N. *Chemical Engineering Science 2010, 65, 603-609.*
- (14) Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A. *Biotechnology Advances 2007, 25, 570-596.*
- (15) Alves, L.; Mesquita, E.; Gírio, F. M. *Boletim de Biotecnologia 1999, 62, 3-8.*
- (16) Gunam, I. B. W.; Yaku, Y.; Hirano, M.; Yamamura, K.; Tomita, F.; Sone, T.; Asano, K. *Journal Of Bioscience And Bioengineering 2006, 101, 322-327.*
- (17) Labana, S.; Pandey, G.; Jain, R. K. *Letters In Applied Microbiology 2005, 40, 159-163.*
- (18) Ma, T.; Li, G. Q.; Li, J.; Liang, F. L.; Liu, R. *Biotechnology Letters 2006, 28, 1095-1100.*

- (19) Marzona, M.; Pessione, E.; Di Martino, S.; Giunta, C. *Fuel Processing Technology* **1997**, *52*, 199-205.
- (20) Villasenor, F.; Loera, O.; Campero, A.; Viniegra-Gonzalez, G. *Fuel Processing Technology* **2004**, *86*, 49-59.
- (21) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Chiaro, S. S. X.; Dupont, J. *International Journal Of Molecular Sciences* **2007**, *8*, 593-605.
- (22) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Rodriguez, O.; Soto, A. *Aiche Journal* **2007**, *53*, 3108-3115.
- (23) Esser, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 316-322.
- (24) Gao, H. S.; Li, Y. G.; Wu, Y.; Luo, M. F.; Li, Q.; Xing, J. M.; Liu, H. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2690-2694.
- (25) Holbrey, J. D.; Lopez-Martin, I.; Rothenberg, G.; Seddon, K. R.; Silvero, G.; Zheng, X. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 87-92.
- (26) Li, F. T.; Liu, Y.; Sun, Z. M.; Chen, L. J.; Zhao, D. S.; Liu, R. H.; Kou, C. G. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 4285-4289.
- (27) Mochizuki, Y.; Sugawara, K. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 3303-3307.
- (28) Schmidt, R. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 1774-1778.
- (29) Li, H. M.; He, L. N.; Lu, J. D.; Zhu, W. S.; Jiang, X.; Wang, Y.; Yan, Y. S. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1354-1357.
- (30) Lo, W. H.; Yang, H. Y.; Wei, G. T. *Green Chemistry* **2003**, *5*, 639-642.
- (31) Wang, J. L.; Zhao, D. S.; Li, K. X. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 2527-2529.
- (32) Xu, D.; Zhu, W. S.; Li, H. M.; Zhang, J. T.; Zou, F.; Shi, H.; Yan, Y. S. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 5929-5933.
- (33) Zhao, D. S.; Sun, Z. M.; Li, F. T.; Liu, R.; Shan, H. D. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 3065-3069.
- (34) Zhu, W. S.; Li, H. M.; Hang, X.; Yan, Y. S.; Lu, H. D.; Xia, J. X. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2514-2516.
- (35) Lissner, E.; de Souza, W. F.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Chemsuschem* **2009**, *2*, 962-964.
- (36) Wang, J. L.; Zhao, D. S.; Li, K. X. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3831-3834.
- (37) Zhao, D. S.; Wang, J. L.; Zhou, E. P. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 1219-1222.
- (38) Lu, H. Y.; Gao, J. B.; Jiang, Z. X.; Yang, Y. X.; Song, B.; Li, C. *Chemical Communications* **2007**, 150-152.

- (39) Rao, T. V.; Sain, B.; Kafola, S.; Sharma, Y. K.; Nanoti, S. M.; Garg, M. O. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 3420-3424.
- (40) Cassol, C. C. *Dissertação de Mestrado* **2007**, UFRGS-RS.
- (41) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3667-3691.
- (42) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 243-248.
- (43) Ohno, H. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan* **2006**, *79*, 1665-1680.
- (44) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Wiley-VCH* **2008**, *1*.
- (45) Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Goncalves, R. S.; Dupont, J. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 426-433.
- (46) Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. *Journal Of Supercritical Fluids* **2007**, *43*, 150-180.
- (47) Welton, T. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2459-2477.
- (48) Zhang, S. J.; Sun, N.; He, X. Z.; Lu, X. M.; Zhang, X. P. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data* **2006**, *35*, 1475-1517.
- (49) Zhao, D. S.; Wang, Y. A.; Duan, E. H.; Zhang, J. A. *Fuel Processing Technology* **2010**, *91*, 1803-1806.
- (50) Wang, Y.; Li, G.; Wang, X. S.; Jin, C. Z. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 1415-1419.
- (51) Xie, L. L.; Favre-Reguillon, A.; Pellet-Rostaing, S.; Wang, X. X.; Fu, X. Z.; Estager, J.; Vrinat, M.; Lemaire, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 8801-8807.
- (52) Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química, Editora Bookman* **2006**, 3ª Edição, 965p.
- (53) Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- (54) Walden, P. *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de (St.-Petersbourg)* **1914**, 405-422.
- (55) Sheldon, R. *Chemical Communications* **2001**, 2399-2407.
- (56) Stracke, M. P. *Tese de Doutorado* **2008**, 176p.
- (57) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 3772-3789.

- (58) Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quimica Nova* **2001**, *24*, 830-837.
- (59) Dupont, J. r.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11*, 337-344.
- (60) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 965-967.
- (61) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263-1264.
- (62) Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 2523-2529.
- (63) Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. *Chemical Communications* **2001**, 135-136.
- (64) Martins, M. A. P.; Frizzo, C. P.; Moreira, D. N.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2015-2050.
- (65) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 2441.
- (66) Bartak, D. E.; Osteryoung, R. A. *Journal Of The Electrochemical Society* **1975**, *122*, 600-607.
- (67) Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. *Journal Of The American Chemical Society* **1975**, *97*, 3264-3265.
- (68) Welton, T. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2071-2083.
- (69) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2002**, *182*, 419-437.
- (70) Venkatesan, R.; Prechtel, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J. *Journal Of Materials Chemistry*, *21*, 3030-3036.
- (71) Gelesky, M. A.; Scheeren, C. W.; Foppa, L.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1888-1893.
- (72) Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, *347*, 1404-1412.
- (73) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; 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.

- (74) 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.
- (75) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; DeSouza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217-1219.
- (76) Venkatesan, R.; Precht, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J. *Journal Of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3030-3036.
- (77) Parshall, G. W. *Journal Of The American Chemical Society* **1972**, *94*, 8716-&.
- (78) Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **1995**, *34*, 2698-2700.
- (79) Deshpande, R. M.; Kelkar, A. A.; Sharma, A.; Julcour-Lebigue, C.; Delmas, H. *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 1631-1639.
- (80) Zim, D.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 7071-7074.
- (81) Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 815-819.
- (82) Kaufmann, D. E.; Nouroozian, M.; Henze, H. *Synlett* **1996**, 1091-&.
- (83) Herrmann, W. A.; Bohm, V. P. W. *Journal Of Organometallic Chemistry* **1999**, *572*, 141-145.
- (84) Bohm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Chemistry-A European Journal* **2000**, *6*, 1017-1025.
- (85) Carmichael, A. J.; Earle, M. J.; Holbrey, J. D.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Organic Letters* **1999**, *1*, 997-1000.
- (86) Wei, J. A.; Fu, H. Y.; Li, R. X.; Chen, H.; Li, X. J. *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 748-752.
- (87) Handy, S. T.; Zhang, X. L. *Organic Letters* **2001**, *3*, 233-236.
- (88) Howarth, J.; James, P.; Dai, J. F. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 10319-10321.
- (89) Sirieix, J.; Ossberger, M.; Betzemeier, B.; Knochel, P. *Synlett* **2000**, 1613-1615.
- (90) Song, C. E.; Roh, E. J. *Chemical Communications* **2000**, 837-838.
- (91) Van Doorslaer, C.; Peeters, A.; Mertens, P.; Vinckier, C.; Binnemans, K.; De Vos, D. *Chemical Communications* **2009**, 6439-6441.
- (92) Bordoloi, A.; Sahoo, S.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B. *Journal Of Catalysis* **2008**, *259*, 232-239.

- (93) Chang, S. U.; Cho, J. H.; Lee, J. C. *Bulletin Of The Korean Chemical Society* **2008**, 29, 27-28.
- (94) Jiang, N.; Ragauskas, A. J. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 3323-3326.
- (95) Jiang, N.; Ragauskas, A. J. *Organic Letters* **2005**, 7, 3689-3692.
- (96) Liu, L.; Ji, L. Y.; Wei, Y. Y. *Monatshefte Fur Chemie* **2008**, 139, 901-903.
- (97) Rong, M. Z.; Liu, C.; Han, J. Y.; Wang, H. *Catalysis Communications* **2009**, 10, 362-364.
- (98) Shaabani, A.; Farhangi, E.; Rahmati, A. *Monatshefte Fur Chemie* **2008**, 139, 905-908.
- (99) Guo, M. L.; Li, H. Z. *Green Chemistry* **2007**, 9, 421-423.
- (100)Mahamuni, N. N.; Gogate, P. R.; Pandit, A. B. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 98-108.
- (101)Mehdi, H.; Bodor, A.; Lantos, D.; Horvath, I. T.; De Vos, D. E.; Binnemans, K. *Journal Of Organic Chemistry* **2007**, 72, 517-524.
- (102)Lee, S. B.; Lee, J. C. *Bulletin Of The Korean Chemical Society* **2009**, 30, 3107-3108.
- (103)Ludley, P.; Karodia, N. *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 2011-2014.
- (104)Xiao, Y.; Malhotra, S. V. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 8339-8342.
- (105)Magnuson, D. K.; Bodley, J. W.; Evans, D. F. *Journal Of Solution Chemistry* **1984**, 13, 583-587.
- (106)Erbeldinger, M.; Mesiano, A. J.; Russell, A. J. *Biotechnology Progress* **2000**, 16, 1129-1131.
- (107)Yang, Z.; Pan, W. B. *Enzyme And Microbial Technology* **2005**, 37, 19-28.
- (108)Kaar, J. L.; Jesionowski, A. M.; Berberich, J. A.; Moulton, R.; Russell, A. J. *Journal Of The American Chemical Society* **2003**, 125, 4125-4131.
- (109)Moniruzzaman, M.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M. *Biochemical Engineering Journal* **2010**, 48, 295-314.
- (110)Gamba, M.; Lapis, A. A. M.; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2008**, 350, 160-164.
- (111)Shimojo, K.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 2-5.
- (112)Shimojo, K.; Kamiya, N.; Tani, F.; Naganawa, H.; Naruta, Y.; Goto, M. *Analytical Chemistry* **2006**, 78, 7735-7742.

- (113)Stracke, M. P.; Ebeling, G.; Cataluna, R.; Dupont, J. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 1695-1698.
- (114)Gelesky, M. A. *Tese de Doutorado* **2008**, 87p.
- (115)Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dos Santos, A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. *Chemsuschem* **2008**, *1*, 291-294.
- (116)Hayashi, S.; Saha, S.; Hamaguchi, H. O. *Ieee Transactions On Magnetics* **2006**, *42*, 12-14.
- (117)Ma, X. L.; Sakanishi, K. Y.; Mochida, I. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33*, 218-222.
- (118)Shafi, R.; Hutchings, G. J. *Catalysis Today* **2000**, *59*, 423-442.
- (119)Gates, B. C.; Topsoe, H. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3213-3217.
- (120)Lee, J.; Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Miyazaki, K.; Oomori, Y.; Qian, E. W.; Kabe, T. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2004**, *209*, 155-162.
- (121)Qian, E. W. H.; Otani, K.; Li, L.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Journal Of Catalysis* **2004**, *221*, 294-301.
- (122)Suo, Z.; Ma, C.; Liao, W.; Jin, M.; Lv, H. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1549-1553.
- (123)Koriakin, A.; Ponvel, K. M.; Lee, C.-H. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162*, 649-655.
- (124)Shiraishi, Y.; Yamada, A.; Hirai, T. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 1400-1404.
- (125)Yuan, P. Q.; Cheng, Z. M.; Zhang, X. Y.; Yuan, W. K. *Fuel* **2006**, *85*, 367-373.
- (126)Ishihara, A.; Wang, D. H.; Dumeignil, F.; Amano, H.; Qian, E. W. H.; Kabe, T. *Applied Catalysis A-General* **2005**, *279*, 279-287.
- (127)Zhang, S. G.; Zhang, Q. L.; Zhang, Z. C. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 614-622.
- (128)Benedik, M. J.; Gibbs, P. R.; Riddle, R. R.; Willson, R. C. *Trends In Biotechnology* **1998**, *16*, 390-395.
- (129)Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. *Journal Of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40*, 966-972.
- (130)Huang, C. P.; Chen, B. H.; Zhang, J.; Liu, Z. C.; Li, Y. X. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 1862-1864.
- (131)Francisco, M.; Arce, A.; Soto, A. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *294*, 39-48.
- (132)Jiang, X. C.; Nie, Y.; Li, C. X.; Wang, Z. *Fuel* **2008**, *87*, 79-84.

- (133)Nie, Y.; Li, C. X.; Wang, Z. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 5108-5112.
- (134)Likhanova, N. V.; Guzman-Lucero, D.; Flores, E. A.; Garcia, P.; Dominguez-Aguilar, M. A.; Palomeque, J.; Martinez-Palou, R. *Molecular Diversity* **2010**, *14*, 777-787.
- (135)Cavalcante Jr, C. *Tese Submetida ao Concurso Público para professor Titular, UFC* **1998**.
- (136)Padin, J.; Yang, R. T. *Chemical Engineering Science* **2000**, *55*, 2607-2616.
- (137)Rege, S. U.; Padin, J.; Yang, R. T. *Aiche Journal* **1998**, *44*, 799-809.
- (138)Huang, H. Y.; Padin, J.; Yang, R. T. *Journal Of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 3206-3212.
- (139)Breck, D. W. **1974**, *John Wiley and Sons, Inc., New York, Malabar, Flórida*.
- (140)Ball, P. **1994**, *Princeton University Press, Princeton*.
- (141)LIMA, E. C. D. **2004**, *Relatório de Estágio Curricular, UFPE, Recife-Pernambuco*.
- (142)Reut, S.; Prakash, A. *Fuel Processing Technology* **2006**, *87*, 217-222.
- (143)Bhandari, V. M.; Ko, C. H.; Park, J. G.; Han, S. S.; Cho, S. H.; Kim, J. N. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 2599-2608.
- (144)Zhang, Z. Y.; Shi, T. B.; Jia, C. Z.; Ji, W. J.; Chen, Y.; He, M. Y. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008**, *82*, 1-10.
- (145)Yu, C.; Qiu, J. S.; Sun, Y. F.; Li, X. H.; Chen, G.; Bin Zhao, Z. *Journal Of Porous Materials* **2008**, *15*, 151-157.
- (146)Seredych, M.; Bandosz, T. J. *Applied Catalysis B-Environmental* **2011**, *106*, 133-141.
- (147)Zapata, B.; Pedraza, F.; Valenzuela, M. A. *Catalysis Today* **2005**, *106*, 219-221.
- (148)KOCAL, J. *US Patent* **2001**, nº 6277271.
- (149)Caero, L. C.; Navarro, J. F.; Gutierrez-Alejandre, A. *Catalysis Today* **2006**, *116*, 562-568.
- (150)Caero, L. C.; Hernandez, E.; Pedraza, F.; Murrieta, F. *Catalysis Today* **2005**, *107-08*, 564-569.
- (151)Ciclosi, M.; Dinoi, C.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M.; Manoury, E.; Poli, R. *Organometallics* **2008**, *27*, 2281-2286.

- (152)Di Giuseppe, A.; Crucianelli, M.; De Angelis, F.; Crestini, C.; Saladino, R. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *89*, 239-245.
- (153)Stanger, K. J.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Espenson, J. H.; Kraus, G. A.; Angelici, R. J. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2006**, *243*, 158-169.
- (154)Borah, D.; Baruah, M. K.; Haque, I. *Fuel* **2001**, *80*, 1475-1488.
- (155)Borah, D.; Baruah, M. K.; Haque, I. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 959-976.
- (156)Silva, G.; Voth, S.; Szymanski, P.; Prokopchuk, E. M. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1656-1661.
- (157)Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z. *Applied Catalysis a-General* **2001**, *219*, 267-280.
- (158)Aida, T.; Yamamoto, D. *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society* **1994**, *207*, 120-FUEL.
- (159)Dul'neva, L. V.; Moskvina, A. V. *Russian Journal Of General Chemistry* **2005**, *75*, 1125-1130.
- (160)De Filippis, P.; Scarsella, M.; Verdona, N. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 4594-4600.
- (161)Shiraishi, Y.; Hirai, T. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 37-40.
- (162)Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 4362-4375.
- (163)Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 95-100.
- (164)Ali, M. F.; Al-Malki, A.; El-Ali, B.; Martinie, G.; Siddiqui, M. N. *Fuel* **2006**, *85*, 1354-1363.
- (165)Sobati, M. A.; Dehkordi, A. M.; Shahrokhi, M. *Fuel Processing Technology* **2010**, *91*, 1386-1394.
- (166)Nenajdenko, V. G.; Moiseev, A. M.; Balenkova, E. S. *Russian Chemical Bulletin* **2004**, *53*, 2241-2247.
- (167)Nehlsen, J.; Benziger, J.; Kevrekidis, I. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 518-524.
- (168)Al-Shahrani, F.; Xiao, T. C.; Llewellyn, S. A.; Barri, S.; Jiang, Z.; Shi, H. H.; Martinie, G.; Green, M. L. H. *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, *73*, 311-316.
- (169)Liu, S. Z.; Wang, B. H.; Cui, B. C.; Sun, L. L. *Fuel* **2008**, *87*, 422-428.

- (170)Li, H. M.; Zhu, W. S.; Lu, J. D.; Jiang, X.; Gong, L. S.; Zhu, G. P.; Yan, Y. S. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2009**, *96*, 165-173.
- (171)Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1997**, *117*, 397-403.
- (172)Yazu, K.; Yamamoto, Y.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K. *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1535-1536.
- (173)Chen, L. J.; Guo, S. H.; Zhao, D. S. *Chinese Journal Of Chemical Engineering* **2007**, *15*, 520-523.
- (174)Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; Fierro, J. L. G. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 557-562.
- (175)Huang, D.; Wang, Y. J.; Yang, L. M.; Luo, G. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 1880-1885.
- (176)Huang, D.; Zhai, Z.; Lu, Y. C.; Yang, L. M.; Luo, G. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 1447-1451.
- (177)Yazu, K.; Sato, S.; Sugimoto, Y.; Matsumura, A.; Saito, I. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2007**, *50*, 329-334.
- (178)Li, B.; Liu, Z.; Liu, J.; Zhou, Z.; Gao, X.; Pang, X.; Sheng, H. *Journal Of Colloid And Interface Science* **2011**, *362*, 450-456.
- (179)Sachdeva, T. O.; Pant, K. K. *Fuel Processing Technology* **2010**, *91*, 1133-1138.
- (180)Mei, H.; Mei, B. W.; Yen, T. F. *Fuel* **2003**, *82*, 405-414.
- (181)Wan, M. W.; Yen, T. F. *Applied Catalysis a-General* **2007**, *319*, 237-245.
- (182)Etemadi, O.; Yen, T. F. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2250-2257.
- (183)Etemadi, O.; Yen, T. F. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *313*, 18-25.
- (184)Dai, Y. C.; Qi, Y. T.; Zhao, D. Z.; Zhang, H. C. *Fuel Processing Technology* **2008**, *89*, 927-932.
- (185)Duarte, F. A.; Mello, P. d. A.; Bizzi, C. A.; Nunes, M. A. G.; Moreira, E. M.; Alencar, M. S.; Motta, H. N.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M. *Fuel* **2011**, *90*, 2158-2164.
- (186)Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W. H.; Ishihara, A.; Imai, T.; Kabe, T. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 1232-1239.
- (187)Breton, G. W.; Fields, J. D.; Kropp, P. J. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 3825-3828.

- (188)Stanger, K. J.; Angelici, R. J. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1757-1760.
- (189)Chica, A.; Corma, A.; Domine, M. E. *Journal Of Catalysis* **2006**, *242*, 299-308.
- (190)Chica, A.; Gatti, G.; Moden, B.; Marchese, L.; Iglesia, E. *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 1960-1967.
- (191)Jia, Y.; Li, G.; Ning, G. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 106-111.
- (192)Guo, W.; Wang, C.; Lin, P.; Lu, X. *Applied Energy* **2011**, *88*, 175-179.
- (193)Yu, G. X.; Lu, S. X.; Chen, H.; Zhu, Z. N. *Carbon* **2005**, *43*, 2285-2294.
- (194)Yu, G. X.; Lu, S. X.; Chen, H.; Zhu, Z. N. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 447-452.
- (195)Robertson, J.; Bandosz, T. J. *Journal Of Colloid And Interface Science* **2006**, *299*, 125-135.
- (196)Matsuzawa, S.; Tanaka, J.; Sato, S.; Ibusuki, T. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry* **2002**, *149*, 183-189.
- (197)Vargas, R.; Nunez, O. *Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical* **2008**, *294*, 74-81.
- (198)Si, X. J.; Cheng, S. F.; Lu, Y.; Gao, G. H.; He, M. Y. *Catalysis Letters* **2008**, *122*, 321-324.
- (199)Kong, L. Y.; Li, G.; Wang, X. S. *Catalysis Today* **2004**, *93-5*, 341-345.
- (200)Kong, L. Y.; Li, G.; Wang, X. S. *Catalysis Letters* **2004**, *92*, 163-167.
- (201)Kong, L. Y.; Li, G.; Wang, X. S.; Wu, B. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 896-902.
- (202)Cui, S. H.; Ma, F.; Wang, Y. Q. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2007**, *92*, 155-163.
- (203)Zhou, X. R.; Zhao, C. X.; Yang, J. Z.; Zhang, S. F. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 7-10.
- (204)Abdalla, Z. E. A.; Li, B. S.; Tufail, A. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* **2009**, *341*, 86-92.
- (205)Komintarachat, C.; Trakarnpruk, W. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 1853-1856.
- (206)Chan, N. Y.; Lin, T. Y.; Yen, T. F. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 3326-3328.
- (207)Liu, X. M.; Zhou, G. H.; Zhang, X. P.; Zhang, S. J. *Aiche Journal* **2010**, *56*, 2983-2996.
- (208)Lu, L.; Cheng, S. F.; Gao, J. B.; Gao, G. H.; He, M. Y. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 383-384.

- (209) Li, H. M.; Jiang, X.; Zhu, W. H.; Lu, J. D.; Shu, H. M.; Yan, Y. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 9034-9039.
- (210) Ding, Y.; Zhu, W.; Li, H.; Jiang, W.; Zhang, M.; Duan, Y.; Chang, Y. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1210-1216.
- (211) He, L. N.; Li, H. M.; Zhu, W. S.; Guo, J. X.; Jiang, X.; Lu, J. D.; Yan, Y. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 6890-6895.
- (212) Che, Y. K.; Ma, W. H.; Ren, Y. J.; Chen, C. C.; Zhang, X. Z.; Zhao, J. C.; Zang, L. *Journal Of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8270-8276.
- (213) Zhao, D. S.; Liu, R.; Wang, J. L.; Liu, B. Y. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 1100-1103.
- (214) Zhu, W. S.; Li, H. M.; Jiang, X.; Yan, Y. S.; Lu, J. D.; He, L. N.; Xia, J. X. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 641-646.
- (215) Li, H. M.; Zhu, W. S. A.; Wang, Y.; Zhang, J. T.; Lu, J. D.; Yan, Y. S. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 810-815.
- (216) Zhao, D. S.; Wang, Y. A.; Duan, E. H. *Molecules* **2009**, *14*, 4351-4357.
- (217) Li, F. T.; Liu, R. H.; Wen, J. H.; Zhao, D. S.; Sun, Z. M.; Liu, Y. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 883-888.
- (218) Zhang, J.; Wang, A.; Li, X.; Ma, X. *Journal Of Catalysis* **2011**, *279*, 269-275.
- (219) Zhu, W.; Huang, W.; Li, H.; Zhang, M.; Jiang, W.; Chen, G.; Han, C. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 1842-1848.
- (220) Chi, Y.; Li, C.; Jiao, Q.; Liu, Q.; Yan, P.; Liu, X.; Welz-Biermann, U. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1224-1229.
- (221) Armarego, W. L. F.; Chai, C. *Butterworth-Heinemann - Elsevier Inc.; Oxford - UK* **2009**, *Sixth Edition*.
- (222) Neyens, E.; Baeyens, J. *Journal Of Hazardous Materials* **2003**, *98*, 33-50.
- (223) Ferraz, W.; Oliveira, L. C. A.; Dallago, R.; da Conceicao, L. *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 131-134.
- (224) Procter, D. J.; ThorntonPett, M.; Rayner, C. M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1841-1854.



## ANEXOS

## CHEMSUSCHEM

DOI: 10.1002/cssc.200900171

## Oxidative Desulfurization of Fuels with Task-Specific Ionic Liquids

Elizeo Lissner,<sup>[a]</sup> Wladimir F. de Souza,<sup>[b]</sup> Bauer Ferrera,<sup>[a, b]</sup> and Jairton Dupont<sup>\*[a]</sup>

The production of light oil with very low levels of sulfur is an important challenge for oil refineries in order to meet strict legal regulations. The European Union currently aims to reduce the sulfur level in light oil to 50 ppm.<sup>[1,2]</sup> The classic industrial catalytic hydrodesulfurization (HDS) is a classical method for the removal of sulfur compounds such as benzothiophenes (BTs) and dibenzothiophenes (DBTs), but less effective for DBTs with alkyl substituents at the 4 and/or 6 positions.<sup>[3]</sup> Oxidative desulfurization (ODS) operates under more mild reaction conditions (i.e., lower temperatures and without hydrogen gas or metal catalysts) and is one of the most promising alternatives to the HDS process.<sup>[4]</sup> These ODS processes first oxidize sulfur compounds to sulfones that are then removed by selective extraction with polar solvents, such as dimethylsulfoxide.<sup>[5]</sup> More recently, ionic liquids,<sup>[6]</sup> which have virtually no vapor pressure,<sup>[7,8]</sup> a high thermal stability, and are not flammable, have been used in extraction media as alternatives to volatile organic compounds.<sup>[9]</sup> 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI-BF<sub>4</sub>) and hexafluorophosphate (BMI-PF<sub>6</sub>) ionic liquids (ILs)<sup>[10]</sup> have been used to extract organo-sulfur compounds and create oxidative conditions for the conversion of sulfur compounds to sulfones, by using the benign oxidant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[11–17]</sup> Moreover, ionic liquids are also effective for extracting aromatic,<sup>[18–20]</sup> sulfur-,<sup>[21–30]</sup> and nitrogen-containing compounds,<sup>[31–34]</sup> but are almost insoluble as additives in hydrocarbon-based solutions. However, the oxidative extraction is usually effective in the presence of acids and has been tested mostly with relatively high-viscosity ionic liquids containing hydrolyzable anions (BF<sub>4</sub> and PF<sub>6</sub>).<sup>[35]</sup> Furthermore, the oxidation was effective at relatively high temperatures (70 °C) that may accelerate the decomposition of the oxidizing agent (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The properties of imidazolium ionic liquids may be modulated by the selection of N-imidazolium substituents and the associated anion for specific tasks.<sup>[36,37]</sup> Ionic liquids, used in conjunction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, constitute a new alternative ODS medium that can also extract aromatic and nitrogen compounds from fuels.

The designed ionic liquids (Figure 1) contain: i) a non-hydrolyzable anion, namely N-bis(trifluoromethanesulfonyl) imidate;<sup>[38]</sup> ii) an alkoxy group that reduces the viscosity of the re-

sulting IL<sup>[39]</sup> and may lower pH;<sup>[40,41]</sup> and iii) a carboxylate group attached to the imidazolium moiety that significantly reduces the volatility of the functionalized organic fragment (acetic acid in this case).

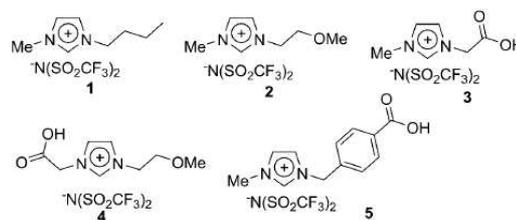
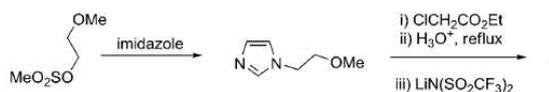


Figure 1. Simple and task-specific ILs used for the ODS processes.

Ionic liquids 1<sup>[38]</sup> and 2<sup>[39]</sup> are known compounds, and 3 was prepared by a simple anion-exchange reaction from 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride salt with lithium N-bis(trifluoromethanesulfonyl)imidate in water.<sup>[40,42]</sup> The task-specific imidazolium salt 4 containing the other functional group combination was prepared with an 80% overall yield, by classical procedures involving the alkylation of the imidazole ring with 1-methoxy-3-methanesulfonate ethane,<sup>[43]</sup> which was followed by a second alkylation with monochloroethylacetate. The imidazolium-acid-functionalized salt was generated after typical acid hydrolysis, which was finally transformed in the N-triflate ionic liquid by a simple anion metathesis reaction (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of ionic liquid 4.

ionic liquid 5 containing an aromatic ring and acidic group was prepared with a 76% overall yield by the alkylation of the N-methylimidazole with  $\alpha$ -bromo-*p*-toluic acid, which was followed by an exchange reaction of the salt with lithium N-bis(trifluoromethanesulfonyl)imidate in water.

The new salts were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and IR spectroscopy, as well as thermogravimetric analysis (TGA) and ESI-MS spectrometry (see the Supporting Information).

The extraction experiments were performed on a model fuel mixture, consisting of an *n*-octane (1.0 g) solution containing 1000 ppmw of S derived from dibenzothiophene, using 1 mL of the IL in the presence of hydrogen peroxide (30–34 wt%). In

[a] E. Lissner, B. Ferrera, Prof. J. Dupont  
Laboratory of Molecular Catalysis - Institute of Chemistry -  
UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre 91501-970 RS (Brazil)  
Phone: (+55) 51 3308 6321  
Fax: (+55) 51 3308 7304  
E-mail: jairton.dupont@ufrgs.br

[b] Dr. W. F. de Souza, B. Ferrera  
PETROBRAS Research Center - CENPES-PETROBRAS  
Hydrorefining and Special Processes  
Av. Prof. Horácio Macedo, 950 Ilha do Fundão  
Rio de Janeiro, 21941-598 RJ (Brazil)

Supporting Information for this article is available on the WWW under  
http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200900171.

## COMMUNICATIONS

the case of ionic liquids 1 and 2, an aqueous solution of acetic acid (pH 2) was also used. The main results are summarized in Table 1.

**Table 1.** ODS of an *n*-octane sample containing DBT (S content of 1000 ppm) by ILs 1–4 at various temperatures.<sup>[a]</sup>

Experiment	T [°C]	1 <sup>[b]</sup>	2 <sup>[b]</sup>	3 <sup>[b,c]</sup>	4 <sup>[b,c]</sup>
1	25	560	565	395	113
2	40	532	548	152	46
3	50	280	260	< 10	< 10
4	60	135	170	< 10	< 10
5	75	24	17	< 10	< 10
6	85	60	21	< 10	< 10

[a] Reaction conditions: IL (1 mL), solution of *n*-octane (1.0 g) containing 1000 ppm of S; aqueous solution of CH<sub>3</sub>COOH, pH 2 (1 mL); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 wt%, 0.25 mL) for 18 h. [b] Residual content (ppm) of S in the organic phase. [c] Without addition of acetic acid.

It is clear that the oxidative desulfurization and extraction abilities of the DBT by all ILs increase with temperature up to 75 °C. Above this temperature, the oxidation/extraction process is less effective due to the extended decomposition of the hydrogen peroxide in ILs 1 and 2. Furthermore, there is no oxidation of DBT after extraction of DBT using ILs 1 and 2 at RT. Alternatively, in the case of ILs 3, 4, and 5, which contain a carboxylic group, the extracted DBT product is oxidized. This result clearly indicates that the oxidation reaction occurs preferentially in the ionic liquid phase. Therefore, the carboxylic group attached to the imidazolium ring both increases the solubility of hydrogen peroxide and DBT in the ionic phase and increases the oxidation stability and power of the peroxide, probably through the formation of a peracetic acid-like intermediate.<sup>[44]</sup>

Interestingly, IL 3 can be used in catalytic amounts (0.2 mL) and added to ILs 1 or 2 (0.8 mL) to extract and oxidize DBT. Less than 10 ppm of DBT was detected in the organic phase of the model mixture (1000 ppm in 1.0 g of *n*-octane or *n*-decane) after 18 h at 75 °C.

The oxidation/extraction protocol using the task-specific ionic liquids 3, 4, and 5 are also effective for the removal of other sulfur-containing compounds such as benzothiophene (BT), 2,5-dimethylthiophene (2,5-DMT), and thiophene (T) (Table 2, entries 3 and 4). The reaction is sensitive to the electron-rich sulfur compound moieties (i.e., it is much more effective for electron-rich DBT than for thiophene) and can be correlated with the calculated electronic density of the sulfur atom of these compounds.<sup>[45]</sup> The order of reactivity in the oxidation/extraction process with IL 3, 4, and 5 (DBT > BT > 2,5-DMT > T) is the opposite of that observed in the catalytic HDS process, in which the more sterically demanding substrates are reluctant to undergo the reduction reaction. The oxidation process is less effective using 5, probably due to its higher viscosity as compared to other ILs. The level of DBT in fuel can be reduced to less than 10 ppm after 1 h at 75 °C (Tables 2, 3, and 4). Therefore, the oxidative/extraction protocol can be highly

**Table 2.** Residual quantities of sulfur compounds (ppm) in *n*-octane after oxidative extraction with hydrogen peroxide using IL 3 over different periods of time.<sup>[a]</sup>

Entry	Time [h]	DBT <sup>[b]</sup>	BT <sup>[b]</sup>	2,5-DMT <sup>[b]</sup>	T <sup>[b]</sup>
1	0.5	206	349	533	587
2	1.0	< 10	38	212	357
3	2.0	< 10	< 10	234	263
4	3.0	—	< 10	< 10	225
5	4.0	—	—	< 10	98
6	6.0	—	—	—	95

[a] Reaction conditions: IL = 1 mL; sulfur compounds (1000 ppm) in *n*-octane (1.0 g); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 wt%, 0.20 mL) at 75 °C. [b] Residual sulfur compound (ppm) in the organic phase.

**Table 3.** Residual quantities of sulfur compounds (ppm) in *n*-octane after oxidative extraction with hydrogen peroxide using IL 4 over different periods of time.<sup>[a]</sup>

Entry	Time [h]	DBT <sup>[b]</sup>	BT <sup>[b]</sup>	2,5-DMT <sup>[b]</sup>	T <sup>[b]</sup>
1	0.5	456	368	478	571
2	1.0	< 10	205	379	355
3	2.0	< 10	< 10	280	114
4	3.0	< 10	< 10	268	< 10
5	4.0	< 10	< 10	258	< 10

[a] Reaction conditions: IL = 1 mL; sulfur compounds (1000 ppm) in *n*-octane (1.0 g); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 wt%, 0.20 mL) at 75 °C. [b] Residual sulfur compound (ppm) in the organic phase.

**Table 4.** Residual quantities of sulfur compounds (ppm) in *n*-octane after oxidative extraction with hydrogen peroxide using IL 5 over different periods of time.<sup>[a]</sup>

Entry	Time [h]	DBT <sup>[b]</sup>	BT <sup>[b]</sup>	2,5-DMT <sup>[b]</sup>	T <sup>[b]</sup>
1	0.5	502	647	743	650
2	1.0	408	596	665	488
3	2.0	153	536	598	462
4	3.0	< 10	512	454	417
5	5.0	< 10	357	378	379
6	6.0	< 10	190	70	281

[a] Reaction conditions: IL = 1 mL; sulfur compounds (1000 ppm) in *n*-octane (1.0 g); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34 wt%, 0.20 mL) at 75 °C. [b] Residual sulfur compound (ppm) in the organic phase.

useful for the pretreatment of naphtha in refinery streams before the HDS process.

The IL solutions could be reused ten times for the oxidative extraction of DBT from the model fuel mixture without any change in the amount of the sulfur compound removed. After processing ten times, the oxidized DBT consisting almost exclusively of sulfone) began to crystallize in the IL phase (Figure 2). The precipitated sulfone can be removed by simple decantation and the recovered IL can be reused for further oxidation/extraction cycles.

Finally, the performance of the system was tested with a real diesel sample and oxidative extraction using IL 2 (acetic acid)

## CHEMSUSCHEM



Figure 2. Ionic liquid 2 phase after ten cycles, showing the crystallisation of the oxidized DBT (sulfone).

at 75 °C with hydrogen peroxide led to a reduction of around 40 and 80% in the quantities of N- and S-containing compounds, respectively.<sup>[46]</sup>

In summary, the attachment of a carboxylic functional group to an imidazolium cation, associated with a highly stable and hydrophobic anion, generated an ionic liquid that proved to be a successful alternative medium for the ODS of petroleum-based fuels, when used with hydrogen peroxide as an oxidative agent. The use of the functionalized IL for other oxidation reactions is currently under investigation.

## Experimental Section

**Oxidative desulfurization reaction:** A solution with initial S-content of 1000 ppm in *n*-octane (1.0 g) was stirred with the IL (1 mL) in the presence of hydrogen peroxide (0.25 mL, 30 wt %), and with an aqueous acetic acid solution (1 mL, pH 2), in the case of ILs 1 and 2, for the desired time at different temperatures. Composition of the upper phase was determined by GC (see the Supporting Information).

## Acknowledgements

We thank Petrobras, CAPES, CNPq, and INCTCatal. for partial financial support.

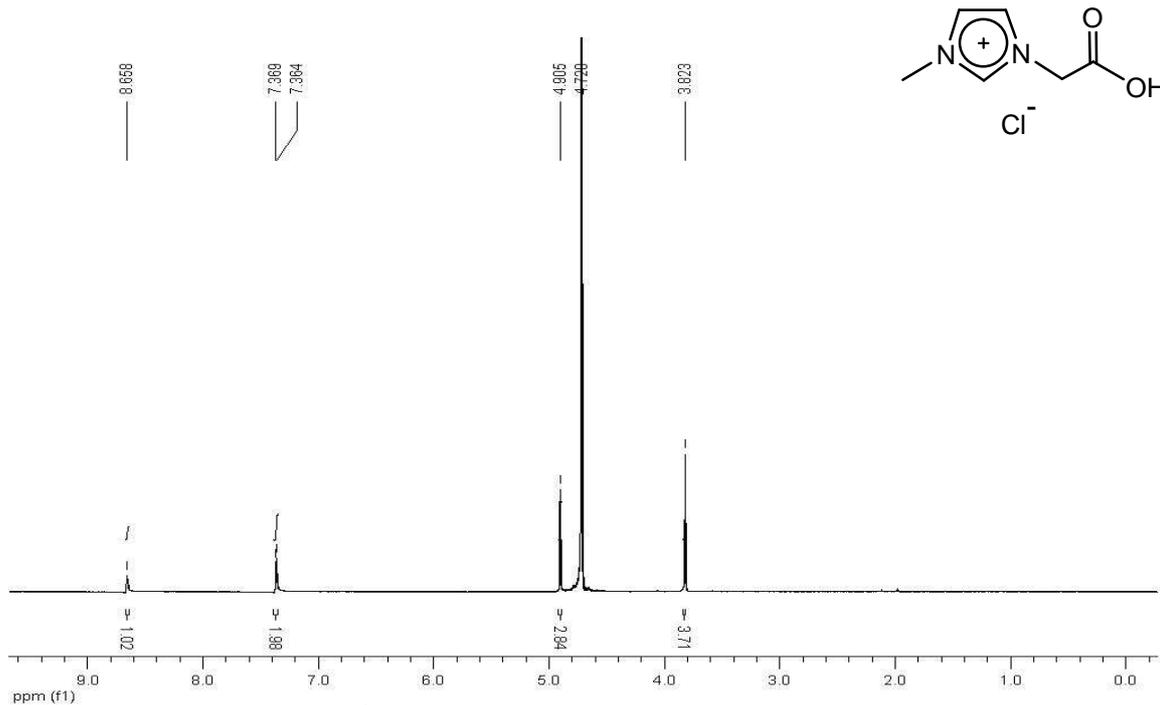
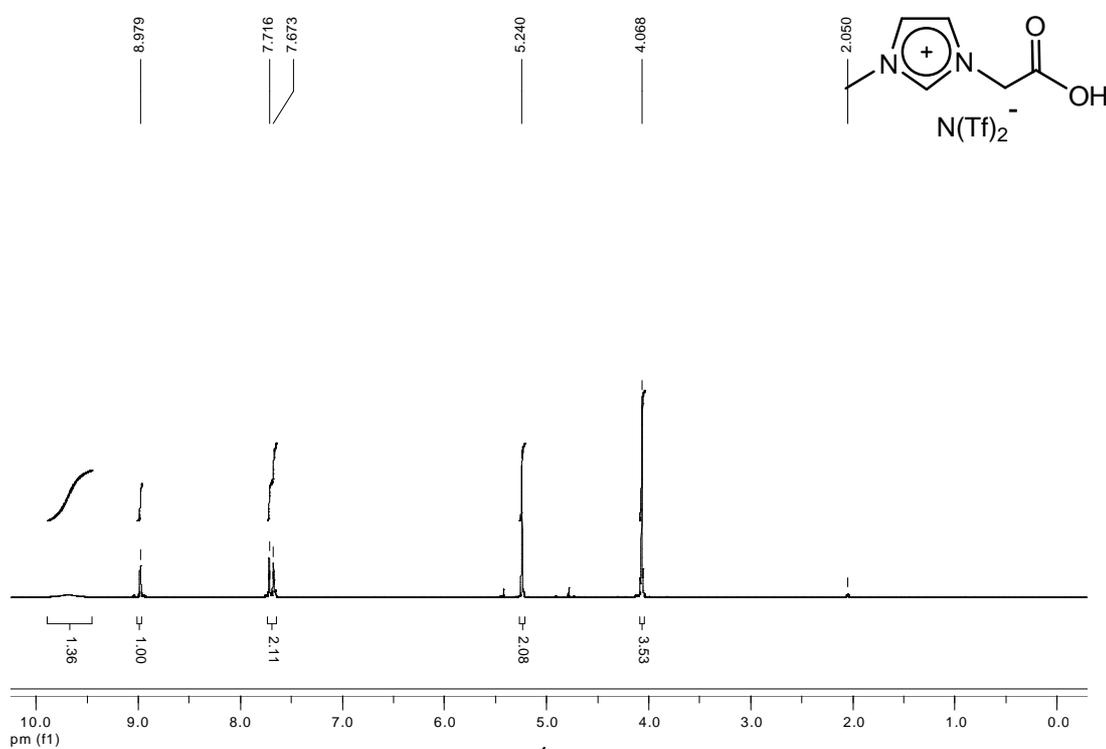
**Keywords:** desulfurization · ionic liquids · ions · oxidation · peroxides

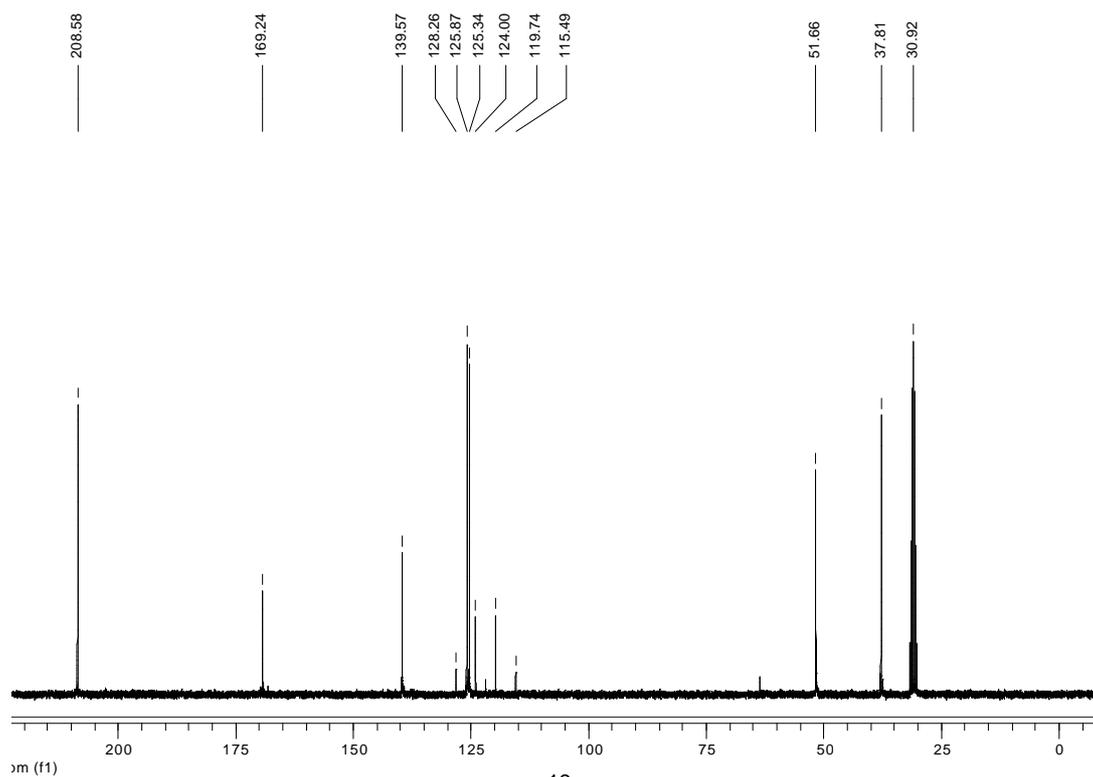
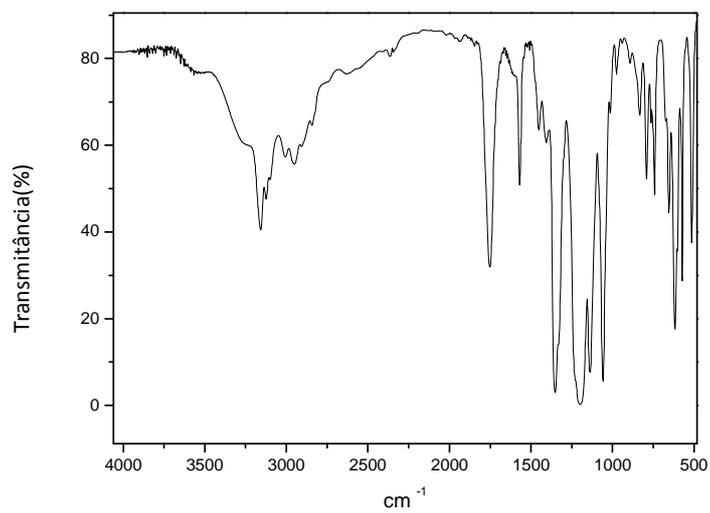
- [1] S. Brunet, D. Mey, G. Perot, C. Bouchy, F. Diehl, *Appl. Catal. A* **2005**, *278*, 143.
- [2] E. Ito, J. A. R. van Veen, *Catal. Today* **2006**, *116*, 446.
- [3] X. L. Ma, K. Y. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 218.
- [4] I. V. Babich, J. A. Moulijn, *Fuel* **2003**, *82*, 607.
- [5] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4362.
- [6] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
- [7] M. J. Earle, J. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.

- [8] B. A. DaSilveira Neto, L. S. Santos, F. M. Nachtigall, M. N. Eberlin, J. Dupont, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7251.
- [9] H. Zhao, S. Q. Xia, P. S. Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089.
- [10] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. DeSouza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- [11] W.-H. Lo, H.-Y. Yang, G.-T. Wei, *Green Chem.* **2003**, *5*, 639.
- [12] H. M. Li, L. N. He, J. D. Lu, W. S. Zhu, X. Jiang, Y. Wang, Y. S. Yan, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1354.
- [13] S. S. Cheng, T. F. Yen, *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1400.
- [14] F. T. Li, R. H. Liu, J. H. Wen, D. S. Zhao, Z. M. Sun, Y. Liu, *Green Chem.* **2009**, *11*, 883.
- [15] H. M. Li, W. S. A. Zhu, Y. Wang, J. T. Zhang, J. D. Lu, Y. S. Yan, *Green Chem.* **2009**, *11*, 810.
- [16] D. S. Zhao, J. L. Wang, E. P. Zhou, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1219.
- [17] L. N. He, H. M. Li, W. S. Zhu, J. X. Guo, X. Jiang, J. D. Lu, Y. S. Yan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6890.
- [18] A. Arce, M. J. Earle, H. Rodriguez, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2007**, *9*, 70.
- [19] G. W. Meindersma, A. J. G. Podt, A. B. de Haan, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *87*, 59.
- [20] G. W. Meindersma, A. J. G. Podt, M. B. Klaren, A. B. De Haan, *Chem. Eng. Commun.* **2006**, *193*, 1384.
- [21] J. Esser, P. Wasserscheid, A. Jess, *Green Chem.* **2004**, *6*, 316.
- [22] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **2001**, 2494.
- [23] C. P. Huang, B. H. Chen, J. Zhang, Z. C. Liu, Y. X. Li, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1862.
- [24] S. G. Zhang, Q. L. Zhang, Z. C. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 614.
- [25] S. G. Zhang, Z. C. Zhang, *Green Chem.* **2002**, *4*, 376.
- [26] Y. Nie, C. X. Li, A. J. Sun, H. Meng, Z. H. Wang, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2083.
- [27] N. H. Ko, J. S. Lee, E. S. Huh, H. Lee, K. D. Jung, H. S. Kim, M. Cheong, *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1687.
- [28] J. D. Holbrey, I. Lopez-Martin, G. Rothenberg, K. R. Seddon, G. Silvero, X. Zheng, *Green Chem.* **2008**, *10*, 87.
- [29] H. S. Gao, Y. G. Li, Y. Wu, M. F. Luo, Q. Li, J. M. Xing, H. Liu, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2690.
- [30] H. S. Gao, J. M. Xing, Y. G. Li, W. L. Li, Q. F. Liu, H. Z. Liu, *Sep. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 971.
- [31] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Ebeling, B. Ferrera, S. S. X. Chiaro, J. Dupont, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 593.
- [32] L. L. Xie, A. Favre-Reguillon, X. X. Wang, X. Fu, E. Pellet-Rostaing, G. Toussaint, C. Geantet, M. Vrinat, M. Lemaire, *Green Chem.* **2008**, *10*, 524.
- [33] L. L. Xie, A. Favre-Reguillon, S. Pellet-Rostaing, X. X. Wang, X. Z. Fu, J. Estager, M. Vrinat, M. Lemaire, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8801.
- [34] E. S. Huh, A. Zazybin, J. Palgunadi, S. Ahn, J. Hong, H. S. Kim, M. Cheong, B. S. Ahn, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3032.
- [35] J. Dupont, S. M. Silva, R. F. de Souza, *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 131.
- [36] J. H. Davis Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.
- [37] Z. F. Fei, T. J. Geldbach, D. B. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2123.
- [38] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [39] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. M. Ramos, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671.
- [40] Z. F. Fei, D. B. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886.
- [41] A. A. M. Lapis, L. F. deOliveira, B. A. D. Neto, J. Dupont, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 759.
- [42] J. Z. Li, Y. Q. Peng, G. H. Song, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 159.
- [43] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
- [44] L. V. Dul'neva, A. V. Moskvina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 1125.
- [45] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. H. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy Fuels* **2000**, *14*, 1232.
- [46] B. Ferrera, W. F. d. Souza, E. Lissner, B. A. D. Neto, J. Dupont, *Vol. PI0704672, PETROLEO BRASILEIRO S/A, Brazil*, **2007**.

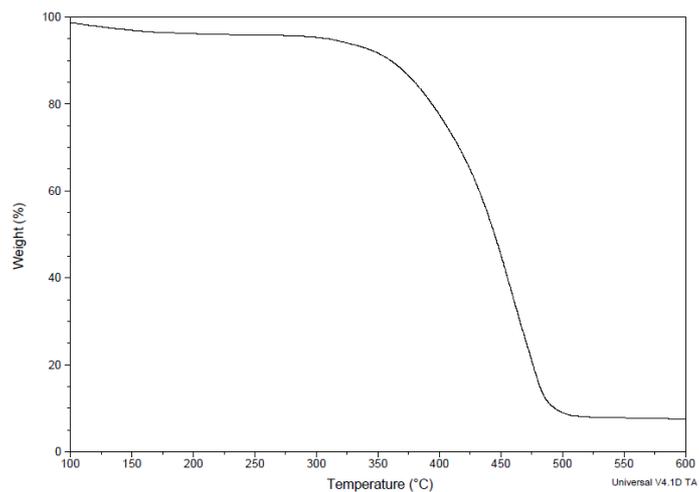
Received: July 21, 2009

Published online on September 30, 2009

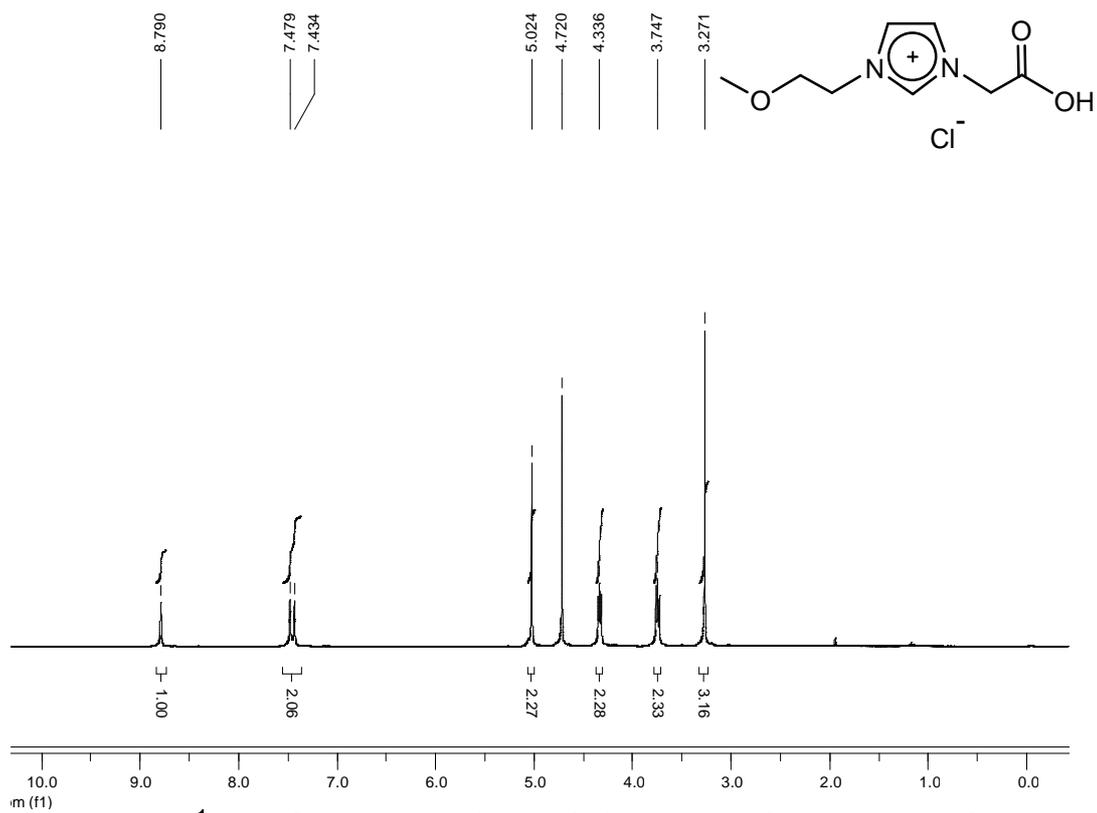
A1. RMN  $^1\text{H}$  do cloreto de carboximetilimidazólio.A2. RMN  $^1\text{H}$  do LI 5.

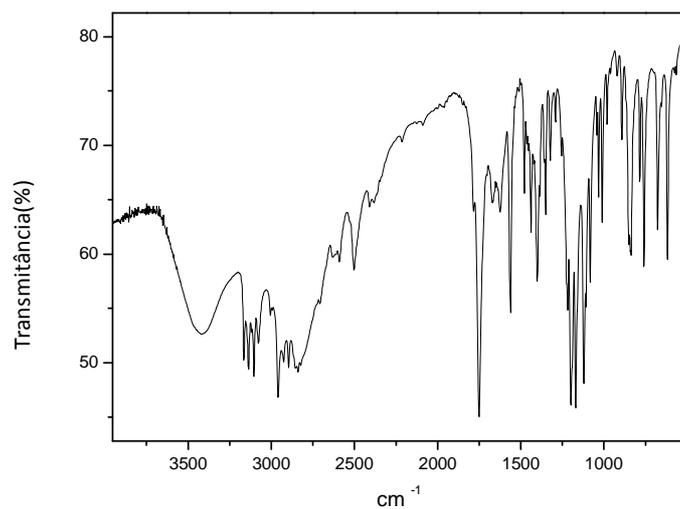
A3. RMN  $^{13}\text{C}$  do LI 5.

A4. IV do LI 5.

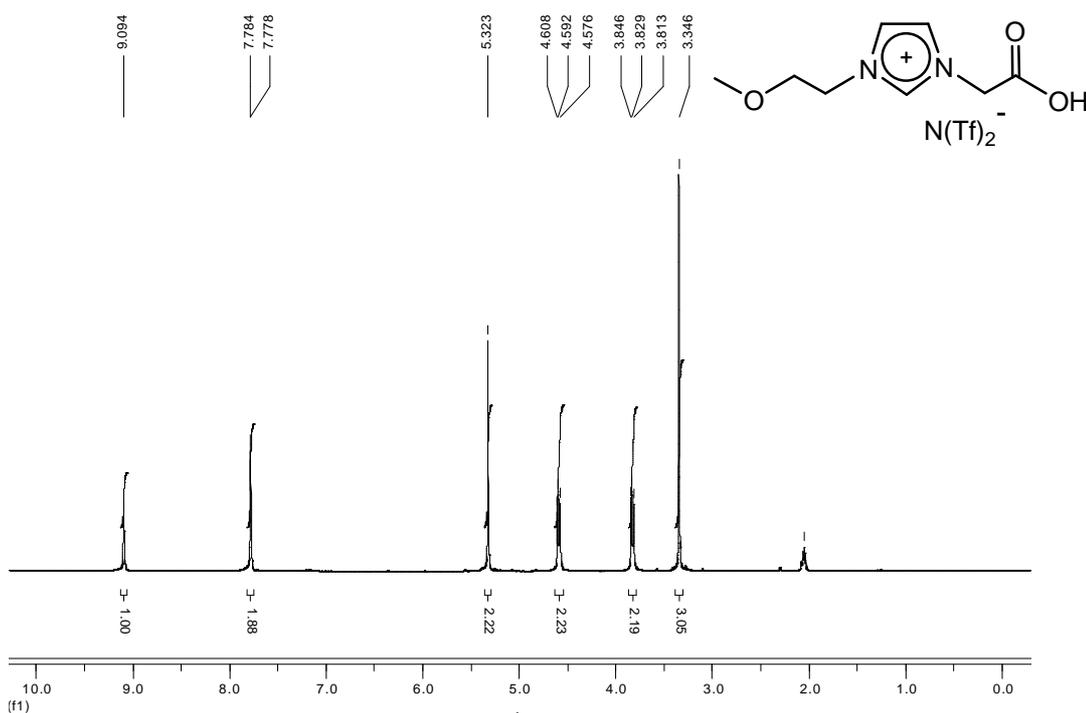


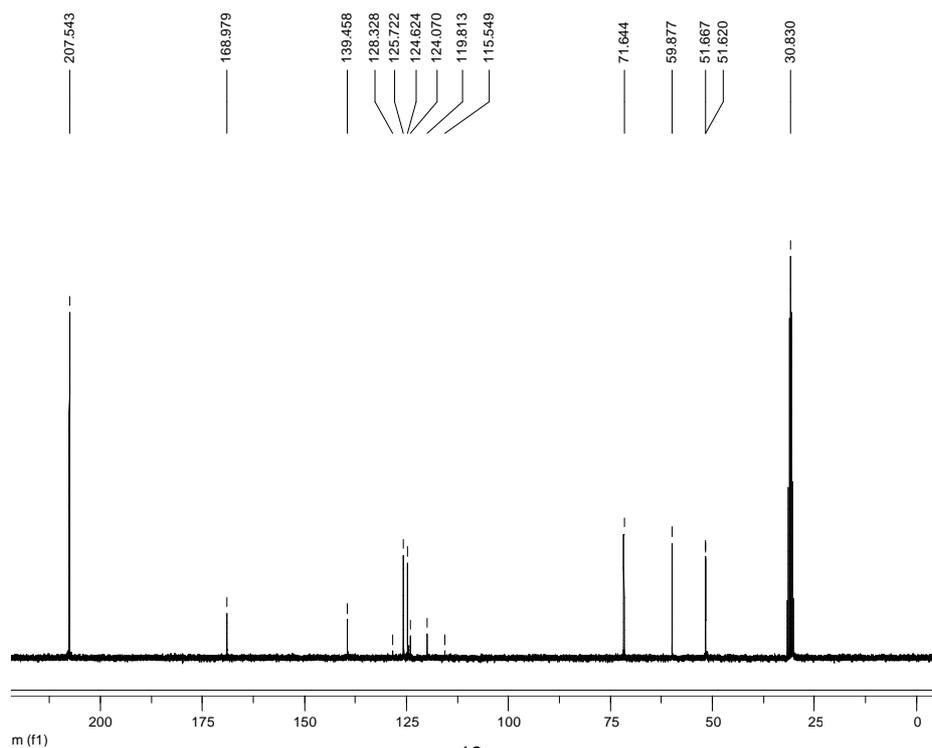
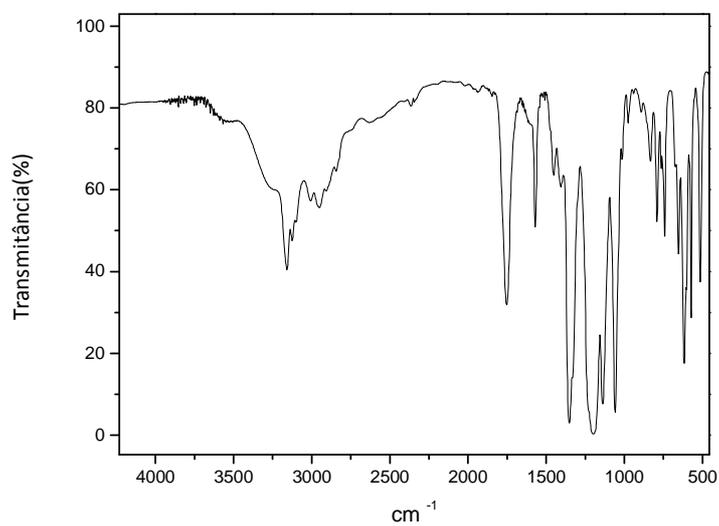
A5. TGA do LI 5.

A6. RMN <sup>1</sup>H do Cloreto de 1-(2-metóxi)etil-3-carbóximetilimidazólio.

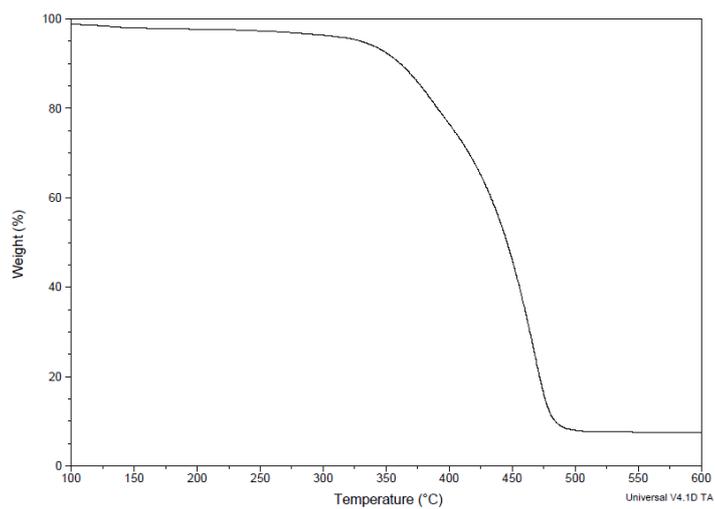


A7. IV do Cloreto de 1-(2-metóxi)etil-3-carbóximetilimidazólio.

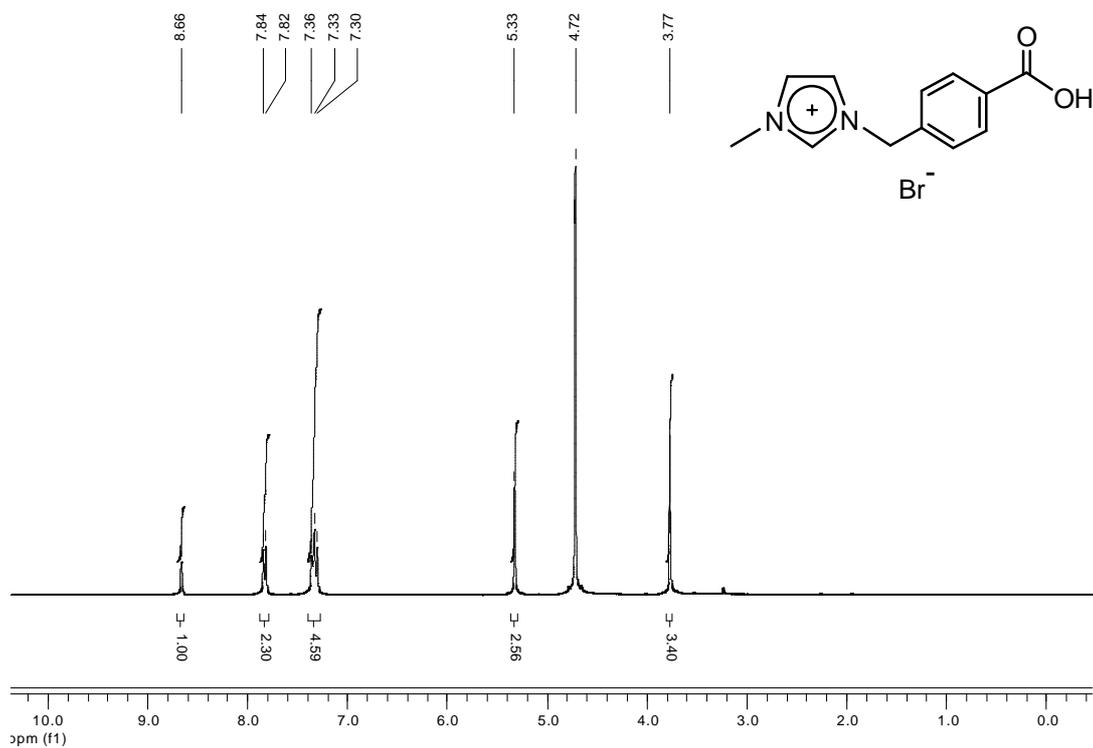
A8. RMN  $^1H$  do LI 6.

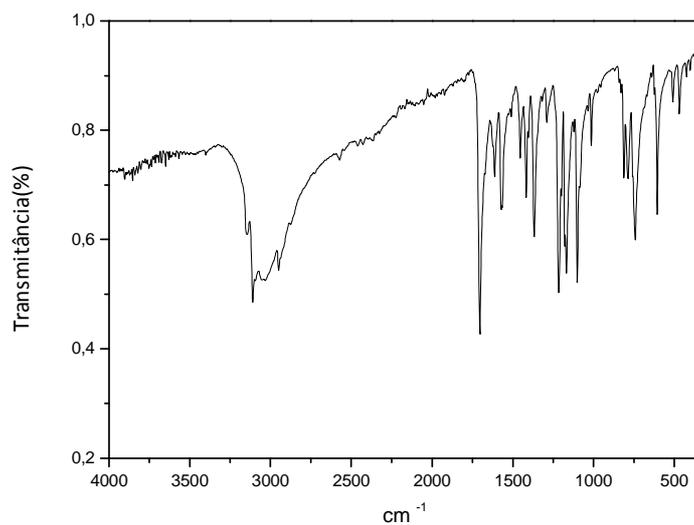
A9. RMN  $^{13}\text{C}$  do LI 6.

A10. IV do LI 6.

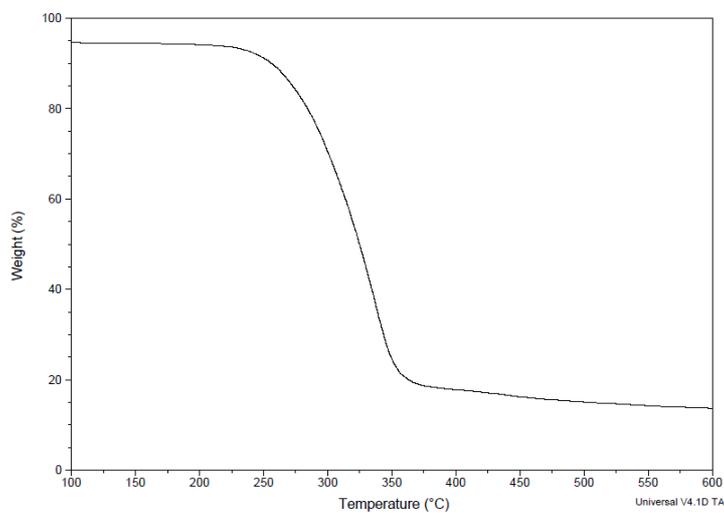


A11. TGA do LI 6.

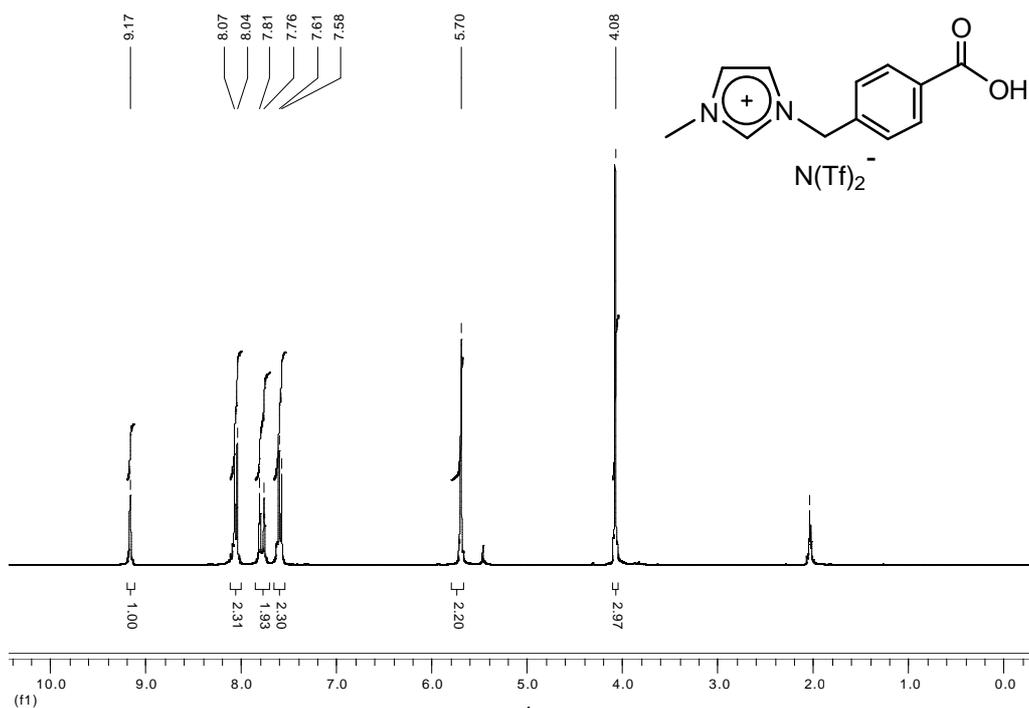
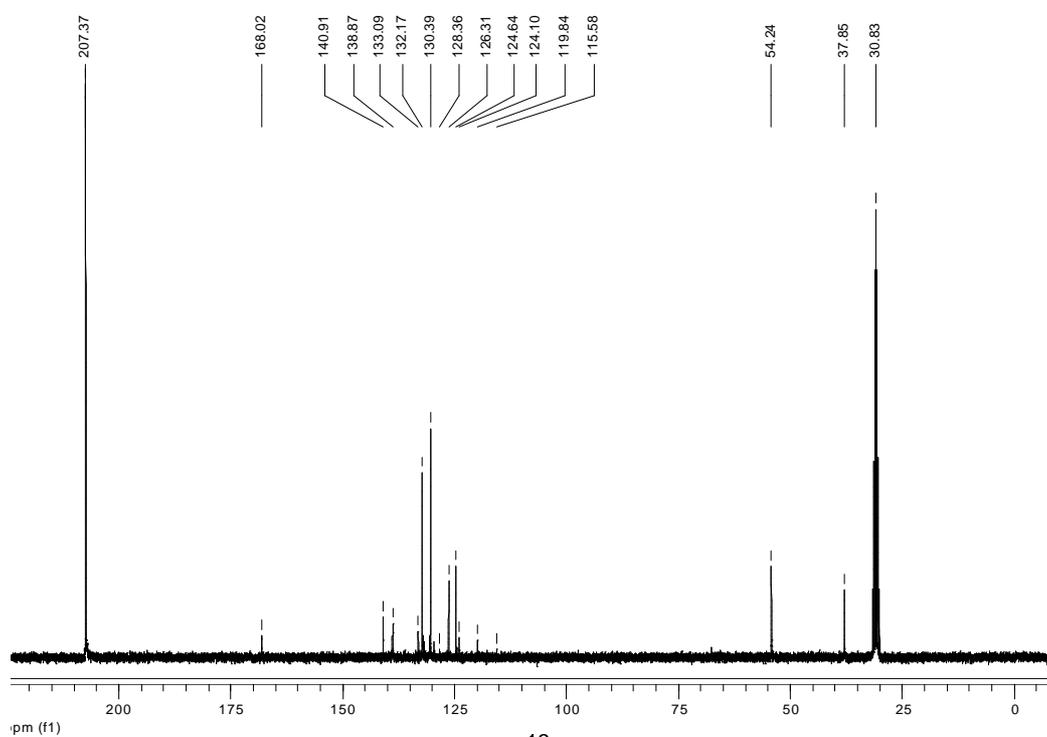
A12. RMN <sup>1</sup>H do Brometo de ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio.

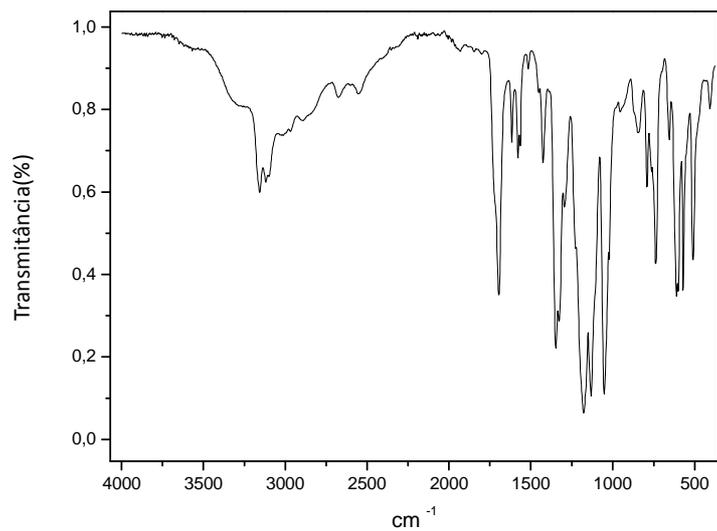
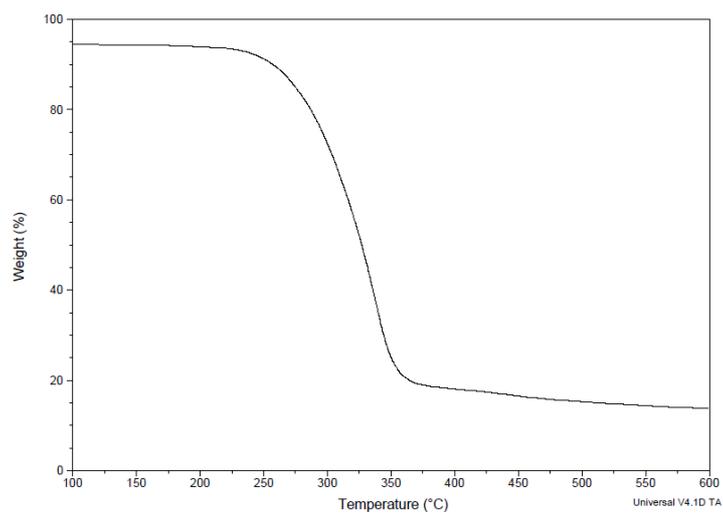


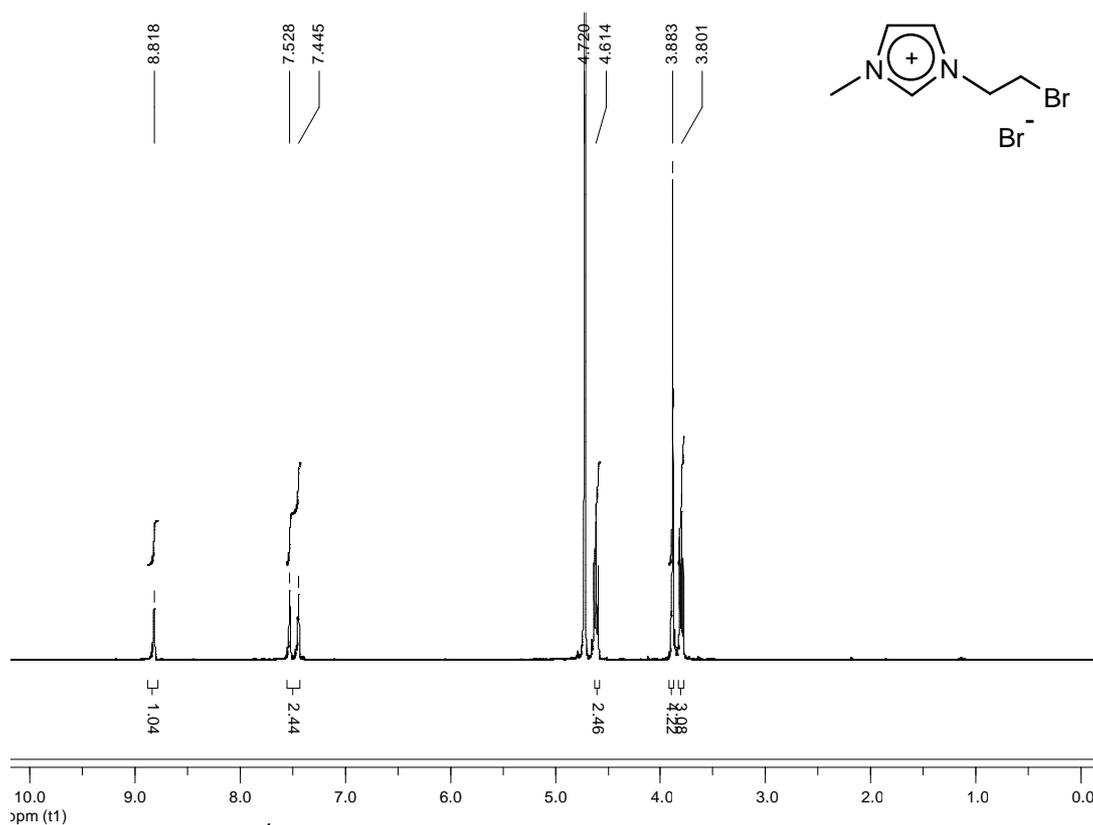
A13. IV do Brometo de ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio.



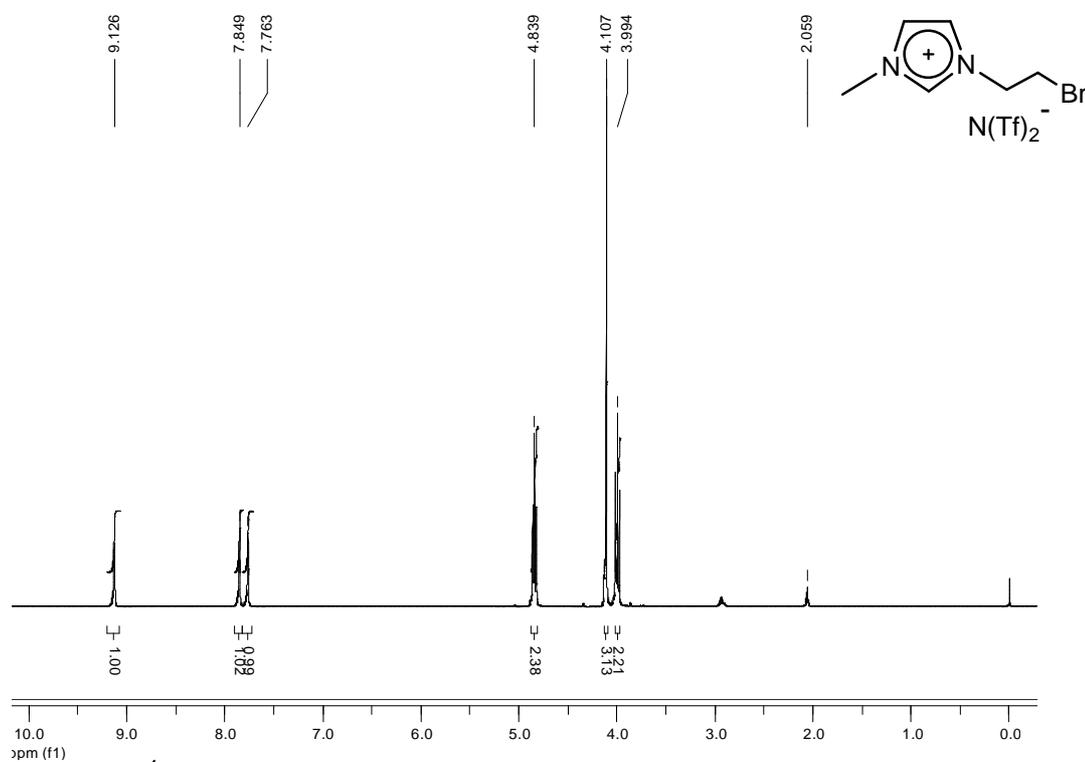
A14. TGA do Brometo de ácido *p*-toluico- $\alpha$ -metilimidazólio.

A15. RMN  $^1\text{H}$  do LI 7.A16. RMN  $^{13}\text{C}$  do LI 7.

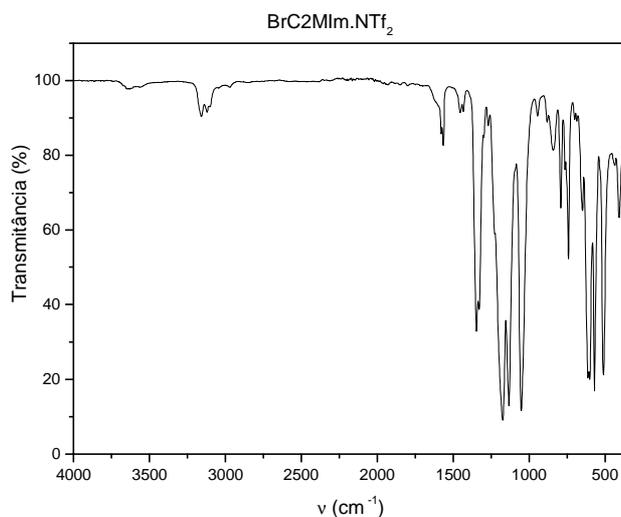
**A17. IV do LI 7.****A18. TGA do LI 7.**



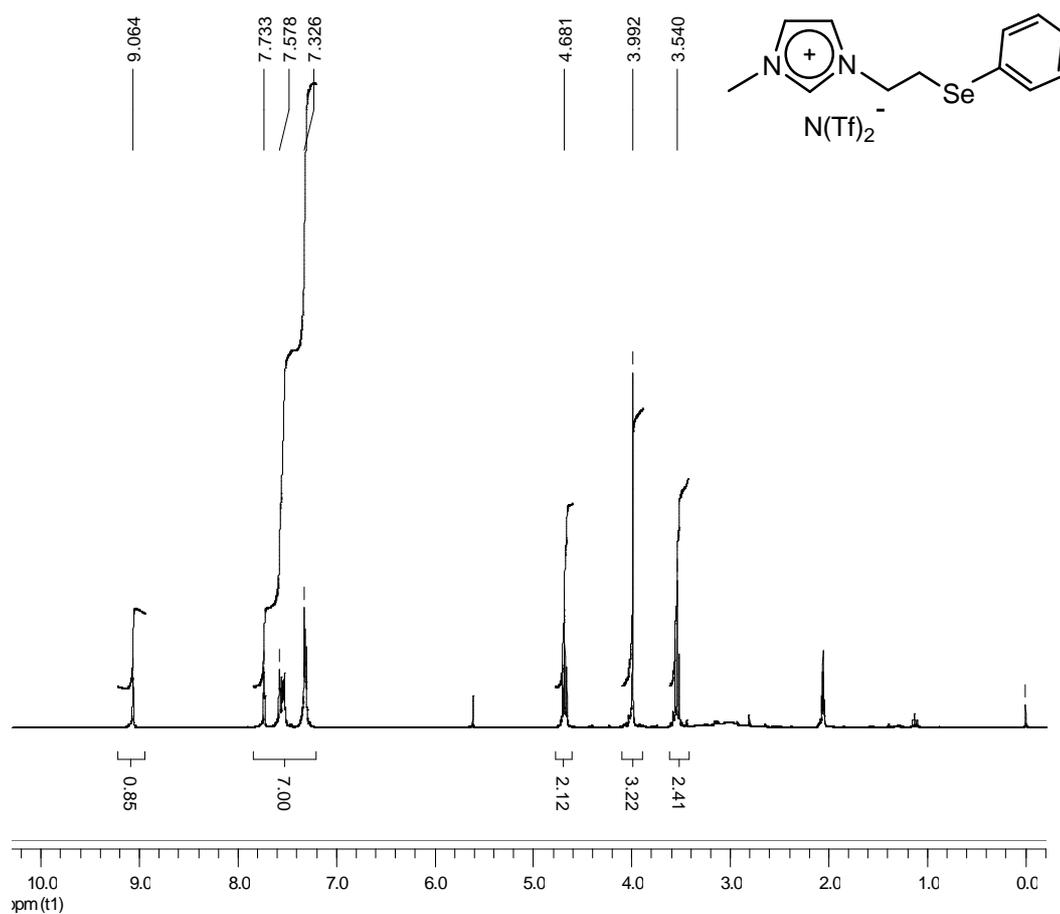
**A19.** RMN  $^1\text{H}$  do Brometo de 1-(2-bromoetil)-3-metilimidazólio.



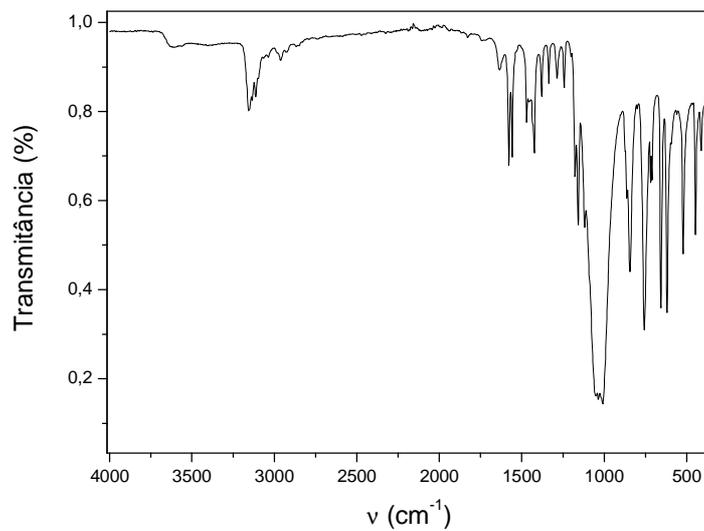
**A20.** RMN  $^1\text{H}$  do Bis-(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-(2-bromoetil)-3-metilimidazólio.



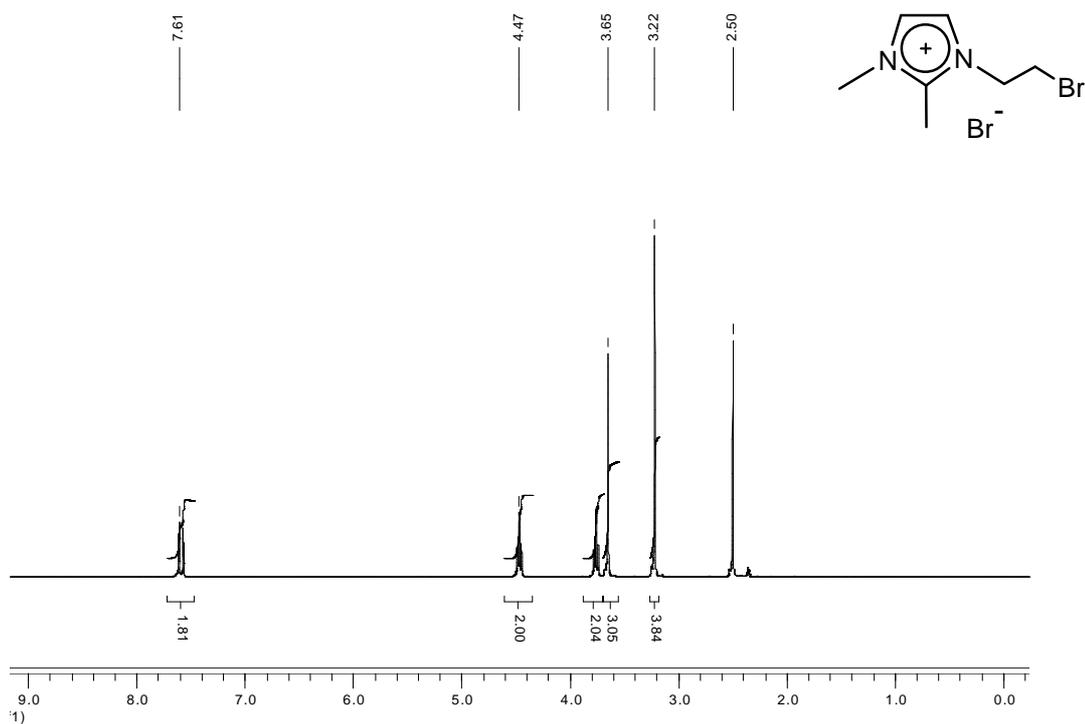
**A21.** IV do Bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-(2-bromoetil)-3-metilimidazólio.

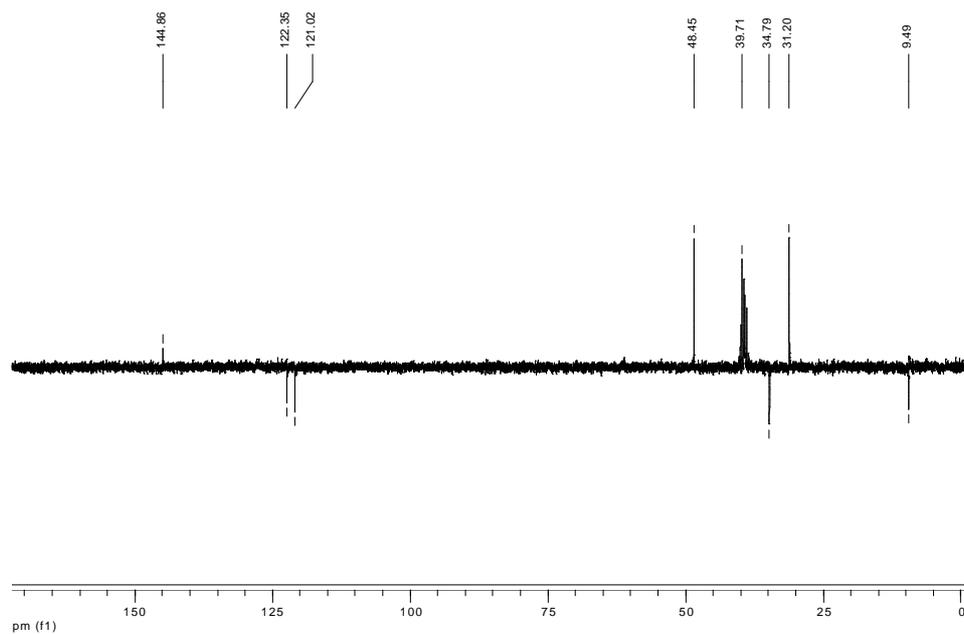
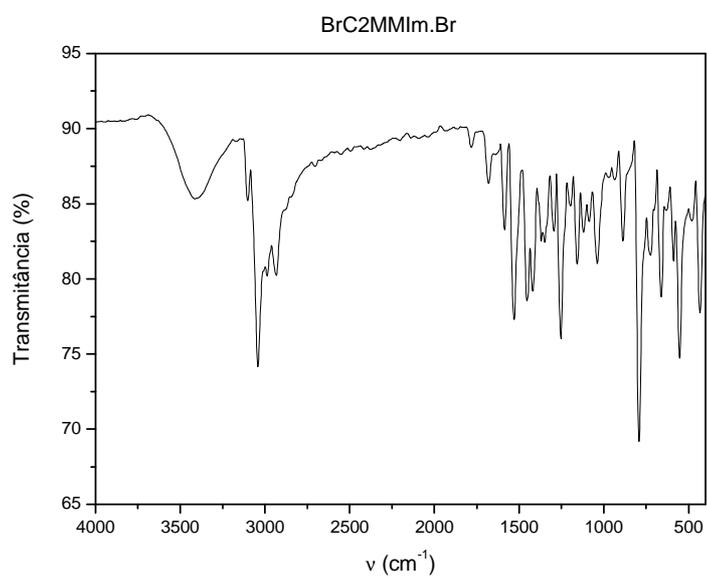


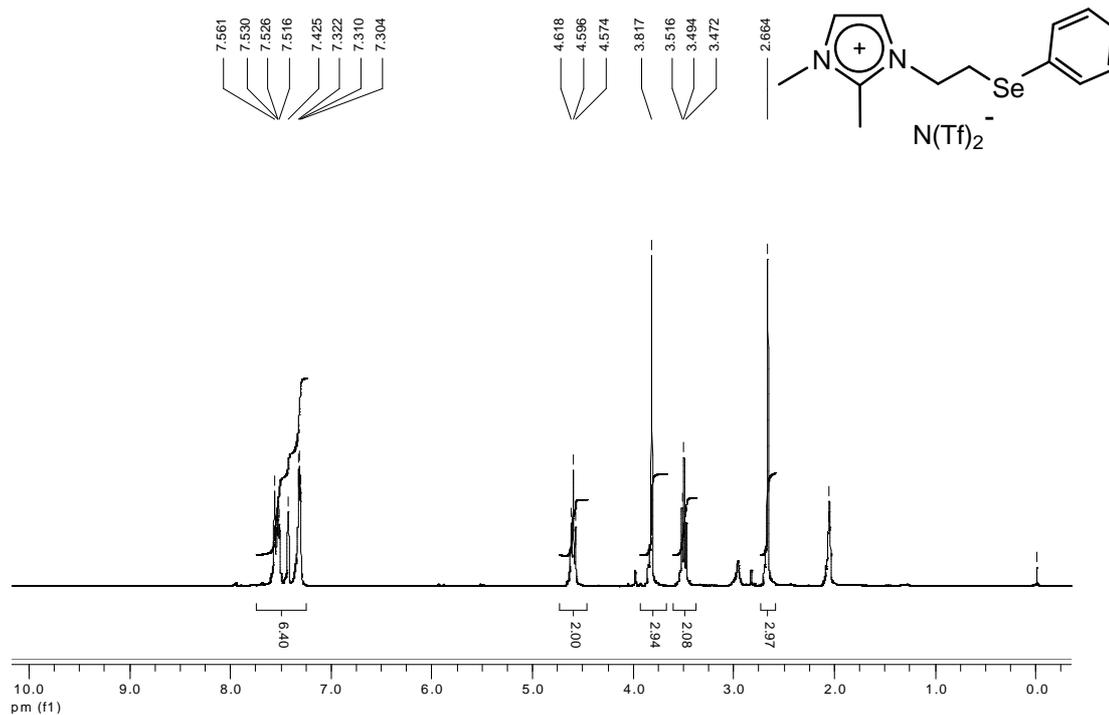
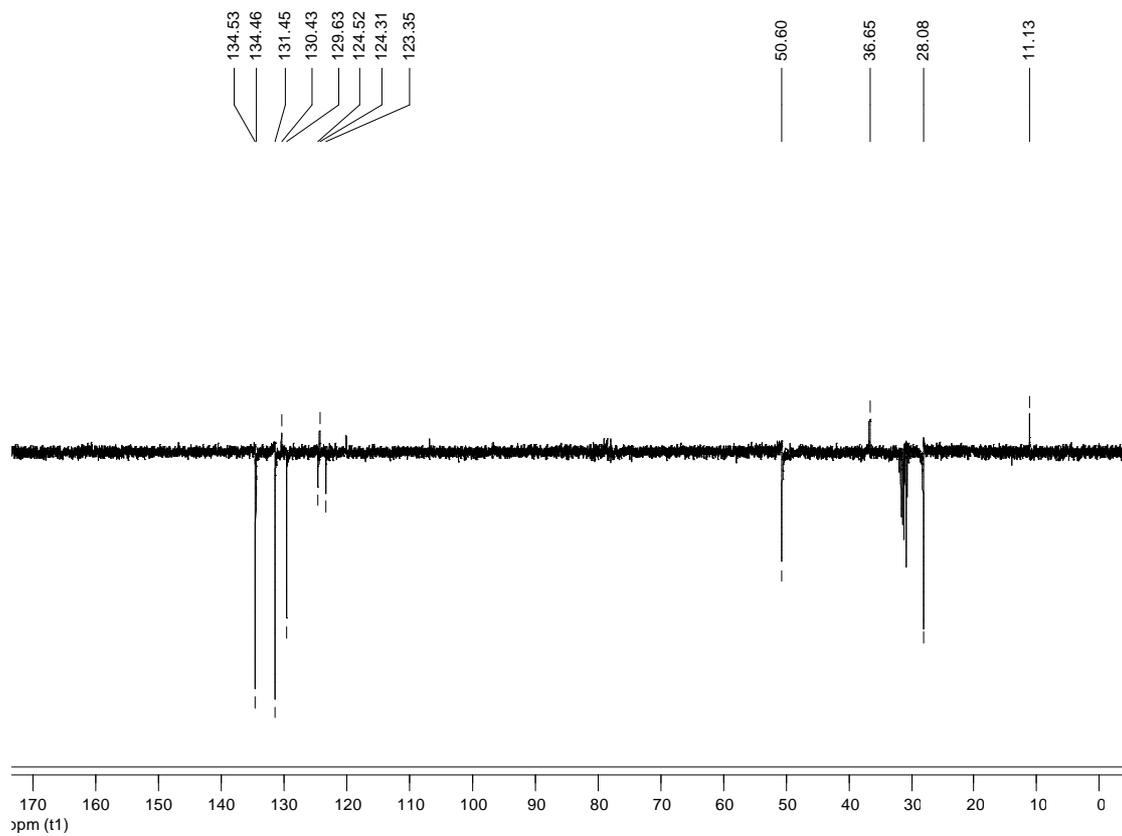
**A22.** RMN <sup>1</sup>H do LI 8.

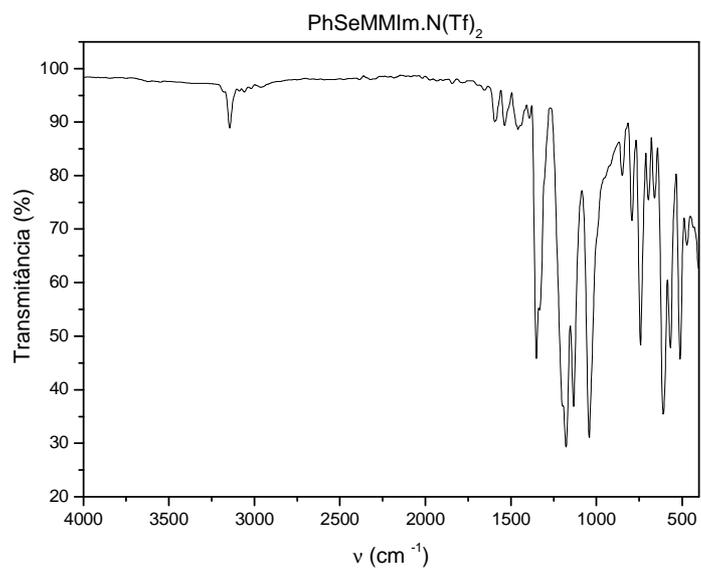


A23. IV do LI 8.

A24. RMN  $^1\text{H}$  do BrC2MMIm.Br.

**A25.** RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) do BrC2MMIm.Br.**A26.** IV do BrC2MMIm.Br.

A27. RMN  $^1\text{H}$  do LI 9.A28. RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) do LI 9.

**A29. IV do LI 9.**