



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PPGQUIM
Programa de Pós-Graduação
em Química

RENILMA DE SOUSA PINHEIRO

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO DO
DIESEL DE PETRÓLEO**

São Luís
2014

RENILMA DE SOUSA PINHEIRO

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO DO
DIESEL DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho silva

São Luís
2014

Pinheiro, Renilma de Sousa

Síntese de líquidos iônicos aplicados na dessulfurização do diesel de petróleo/
Renilma de Sousa Pinheiro. _____ 2014.

89 f.

Impresso por computador (Fotocópia)

Orientador: Fernando Carvalho Silva

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Dessulfurização 2. Morfolina 3. Diesel 4. Líquido Iônico I. Título

CDU 66.094.522.091.8

RENILMA DE SOUSA PINHEIRO

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO DO
DIESEL DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão como parte dos
requisitos necessários para obtenção do título de
Mestre em Química.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Orientador)
Doutor em Química Orgânica- UFMA

Prof. Dr^a Kiany Sirley Brandão Cavalcante
Doutora em Ciências - UFMA

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Doutor em Físico Química – UFMA

*Dedico este trabalho ao meu Salvador.
Que dia após dia têm me surpreendido
com seu amor.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, meu Pai, pela minha vida resgatada na cruz do calvário pelo seu filho amado, Jesus. Ao Espírito Santo que cada dia me convence de quem sou em Cristo e do que posso por meio do seu amor.

Aos meus pais, Raimundo e Maria Sônia, que com amor não duvidaram das escolhas que fizeram em prol do meu desenvolvimento educacional e pelo apoio que têm sido o meu sustento e base. Por suas palavras de amor ditas, que me incentivam a prosseguir.

Às minhas irmãs, Rayces e Ranna, que de todas as maneiras me apoiaram e me fizeram não desistir durante esse caminhada. Sempre estando do meu lado, mesmo que aparentemente distantes. A Renato Caldas (tio) que me ajudou me dando suporte e pelas palavras de incentivo.

As minha tias, minhas segundas mães, Maria José e Liana que me ensinaram a respeitar a minhas limitações e principalmente abrir mão de determinados desejos quando estes não valiam a pena.

Ao meu marido, Paulo Roberto, uma pessoa que me ensinou a me aceitar. Por insistir em me incentivar, por não dá ouvidos para as minhas palavras ditas em momentos de tristeza e desespero e por sempre me acolher nas minhas fragilidades.

Ao meu orientador Prof. Fernando Carvalho Silva. Por ter cumprindo o real papel de professor, por muitas vezes dá-me puxões de orelhas merecidos e por outras tantas que com paciência me conduziu pelo caminho do conhecimento.

Agradeço ao Prof. Sávio, um excelente profissional, apaixonado pelo que faz, por transmitir esse amor para seus alunos. Por falar palavras de ânimo e principalmente por dizer que é com esforço que se vence!

Aos meus amados do NCCA: Bia, Luciano, Jéssica, Renata, Jhonatan, Fernanda, Celis, Mitchell, Netto, Maya, Prof^a Cáritas, Prof^a Kátia, Prof. Thomas, Sinara, Rógenes, Sandro, Jefferson, Pedro Yuri e Ângela. Aos meus amigos da CEA: Jaqueline, Darlan, Christian, Arthur, Felipe, Sérgio e Johardson.

Aos colegas de graduação/mestrado, Carol e Herbert, pelos momentos de descontração e por deixarem um pouquinho de si em mim.

A Rosane Saraiva Melo, que aprendi a respeitar como pessoa e amar como irmã. Por todos os momentos que passamos juntas, bons e angustiantes, por ser meu amparo em situações que pensei em desistir.

Ao grupo Maktub pelas injeções de ânimo nos momentos difíceis e por lembrar que que juntos somos fortes.

Aos meus irmãos da IEPV, que torceram por mim e pelas muitas orações feitas em meu favor.

À CAPES pela bolsa concedida.

À FAPEMA e a UFMA

*“Tornaste o meu pranto em dança; tiraste o meu
lamento e me cingiste de alegria,
para que a minha alma te cante louvores, e não
se cale. Senhor, Deus meu, eu te louvarei para
sempre”* (Salmo 30. 11-12)

*“Difícil é o caminhar;
Nunca pensei que eu fosse alcançar;
Mas teu amor não falha;
Tu fazes que tudo coopere para meu bem”
(Teu amor não falha – Nívea Soares)*

RESUMO

Dentre os vários combustíveis líquidos fósseis, o diesel é um dos mais utilizados no transporte doméstico e de cargas. Infelizmente, durante a queima do combustível para o fornecimento de energia são geradas emissões atmosféricas do tipo COx, NOx e SOx. A dessulfurização com líquidos iônicos é uma das soluções para a redução dessas emissões. Nesse trabalho foram sintetizados os líquidos iônicos, [Morf]⁺[HCOO]⁻ e [Nmorf]⁺[HCOO]⁻, para a aplicação na dessulfurização com óleo modelo de Benzotiofeno (BT) em octano e diesel comercial tipo A. Os líquidos iônicos foram obtidos pela reação de neutralização das aminas e ácido fórmico, caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de prótons (¹H RMN). A remoção de enxofre pelos líquidos iônicos foram determinadas quantitativamente por CLAE para o óleo modelo e WDXRF para o diesel comercial. O método de dessulfurização extrativa para o óleo modelo aplicando o líquido [Morf]⁺[HCOO]⁻, reduziu 75% para única extração e 99% para extração múltiplas com as seguintes condições: relação v/v (óleo modelo/LI) de 1:1, tempo de extração de 30 min. Enquanto que a dessulfurização extrativa utilizando o líquido iônico [Nmorf]⁺[HCOO]⁻ reduziu 34% para extração simples e 84% para extração múltiplas com razão v/v (óleo modelo/LI) 1:1 e tempo de extração de 30 minutos. Devido ao baixo teor de BT removido aplicando o líquido iônico [Nmorf]⁺[HCOO]⁻ para o processo com única extração, este não foi estudado para a matriz real. Para a dessulfurização extrativa do diesel tipo A com o líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻, obteve-se 34% de remoção para os compostos totais de enxofre com extração simples e 47% para extração múltipla com razão v/v (LI/diesel) 1:1 e tempo de 60 min. Após a realização do estudo das razões v/v (diesel/LI) verificou-se que a remoção com a proporção volume/volume 1:3 com 30 minutos com extração simples equivale ao processo com múltiplas extrações com v/v (LI/diesel) 1:3 com 60 minutos. No processo de regeneração verificou-se que houve uma redução de 9% na eficiência da dessulfurização extrativa após o quarto ciclo de extração.

Palavras-chave: Líquido Iônico, Dessulfurização, Morfolina, Diesel

ABSTRACT

Among several energetic petroleum derivatives diesel is responsible for a significant part of the fuel market since has been widely used for both domestic and industrial transportation. Unfortunately, its partial combustion generates harmful atmospheric emissions such as CO_x , NO_x and SO_x . Thus, this work aims to obtain $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ and $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ ionic liquids (IL) for the desulfurization of octane/benzothiophene model oil (BT) and commercial diesel (type-A). Therefore, all ionic solvents were synthesized by means of neutralization reaction, using Formic acid and amines (morpholine or n-methyl-morpholine), and characterized by FTIR and ^1H RMN spectroscopies. Also, the sulfur removal efficiencies for model oil and diesel were estimated by CLAE and WDXRF techniques, respectively. For model oil + $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ system, sulfur removals of 75% (single extraction) and 99% (multiple extractions) were reached using 1:1 (sample:ionic solvent) and 30 min (extraction time). On the other hand, the model oil + $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ system, with 1:1 volumetric ration and 30 minutes leaded to 34% (single extraction) and 84% (multiple extraction) desulfurization. Conversely, for the commercial, the sulfur content were reduced in 34% (single extraction) and 47% (multiple extractions) if applied $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$, 1:1 volumetric ration and 30 min. Comparatively, the desulfurization carried out by the 1:3 volumetric ratio/30 min/single extraction method was rather equivalent the 1:3 volumetric ration/60 min/multiple extraction. Finally, the regeneration of the ionic liquid has reduced in approximately 9% the overall efficiency of the solvent after the fourth cycle extraction.

Keywords: Ionic liquid, Desulfurization, Morpholine, Diesel

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
BDS	Biodessulfurização
BT	Benzotiofeno
TF	Tiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
LIs	Líquidos Iônicos
EDS	Dessulfurização Extrativa
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
WDXRF	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda
B0S500	Diesel sem biodiesel e com 500 ppm de enxofre
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
K_n	Coeficiente de Partição
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do ar por Veículos automotores
ANOVA	Análise de Variância
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
HDT	Hidrotratamento
HDA	Hidrogenação de aromáticos
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HC	Hidrocraqueamento
HDM	Hidrodesmetalização
ODS	Dessulfurização Oxidativa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases do PROCONVE relacionadas com as etapas da EURO.	21
Figura 2 - Produção de derivados energéticos de petróleo ano 2012.	22
Figura 3 - Principais compostos orgânicos de enxofre presentes no diesel.....	24
Figura 4 - Reação de Hidrodessulfurização (HDS).	26
Figura 5 - Reatividade dos compostos de enxofre frente ao processo de HDS	27
Figura 6- Mecanismo para a BDS via 4S	29
Figura 7 - Dessulfurização oxidativa do DBT.	31
Figura 8 - Conversão dos compostos de enxofre em função ao tempo de reação. ..	31
Figura 9 - Efeito do ultrassom em reações de dessulfurização oxidativa.	32
Figura 10- Estrutura do primeiro líquido iônico.....	33
Figura 11 - Síntese do nitrato de etilamônio.....	34
Figura 12 - Principais cátions utilizados na síntese de líquidos iônicos	35
Figura 13 - Gráfico de crescimento no número de publicações com líquidos iônicos no período de 2000 a 2014.	37
Figura 14 - Reação de síntese dos líquidos iônicos. (A) Formiato de morfolinium [Morf] ⁺ [HCOO] ⁻ e (B) Formiato de n-morfolinium [Nmorf] ⁺ [HCOO] ⁻	50
Figura 15 - Espectros vibracionais sobrepostos do ácido fórmico, morfolina e líquido iônico [Morf] ⁺ [HCOO] ⁻	52
Figura 16 - Espectros vibracionais sobrepostos do ácido fórmico, morfolina e líquido iônico [Nmorf] ⁺ [HCOO] ⁻	52
Figura 17 - Espectro de ¹ H RMN (400 MHz, 25°C) de [Morf] ⁺ [HCOO] ⁻ em CDCl ₃	53
Figura 18 - Espectro de ¹ H RMN (400 MHz, 25°C) de [Nmorf] ⁺ [HCOO] ⁻ em CDCl ₃ .	54
Figura 19 - Curva de calibração para óleo modelo de BT	56
Figura 20 - Estudo das razões volume/volume (LI/óleo modelo) para o óleo modelo de BT para EDS com única extração	58
Figura 21 - Estudo das razões (v/v) para a dessulfurização extrativa para o diesel tipo A.....	65
Figura 22 - Regeneração do líquido iônico [Morf] ⁺ [HCOO] ⁻	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fontes poluidoras e suas origens.....	17
Tabela 2- Percentagem de enxofre	23
Tabela 3 - Propriedades dos LI's e suas aplicações	39
Tabela 4 - Listagem de reagentes.....	45
Tabela 5 - Dados de concentração de BT <i>versus</i> área utilizados na construção da curva de calibração no HPLC.....	55
Tabela 6 - ANOVA da curva de calibração do BT	56
Tabela 7 - Resultados para a dessulfurização extrativa com única extração para o óleo modelo de BT	58
Tabela 8 - Coeficientes de partição para os ensaios de dessulfurização extrativa com única extração	60
Tabela 9 - Resultados para a dessulfurização extrativa com múltiplas extrações para o óleo modelo de BT	61
Tabela 10 - Resultados para a dessulfurização extrativa com única e múltiplas extrações para o diesel real	63
Tabela 11 - Comparação do teor de enxofre removido aplicando EDS	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais ânions utilizados na síntese de líquidos iônicos.....	36
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Poluentes Atmosféricos	17
2.2 Controle de Poluentes no Brasil	19
2.2.1 PROCONVE.....	20
2.3. Diesel.....	21
2.3.1 Compostos de Enxofre em diesel.....	23
2.4 Processos de remoção de enxofre em combustíveis	25
2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS).....	25
2.4.2 Dessulfurização Profunda	27
2.4.2.1 Biodessulfurização (BDS)	28
2.4.2.2 Dessulfurização por Adsorção Seletiva.....	30
2.4.2.3 Dessulfurização Extrativa/Oxidativa	30
2.4.2.4 Dessulfurização extrativa com solventes convencionais.....	32
2.5. Líquidos Iônicos (LIs)	33
2.5.1 Histórico	33
2.5.2 Definição	36
2.5.3 Características dos Líquidos Iônicos.....	37
2.5.4 Aplicações gerais	39
2.5.5 Dessulfurização extrativa (EDS) com líquidos iônicos	40
2.6 Técnicas de Análise de compostos de enxofre	43
3. OBJETIVOS.....	44
3.1 Objetivo Geral.....	44
3.2 Objetivos específicos.....	44
4. METODOLOGIA	45
4.1 Reagentes	45

4.2 Síntese dos líquidos iônicos de morfolina.....	46
4.3 Caracterização dos líquidos iônicos	46
4.3.1 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Carbono (^1H RMN) ..	46
4.4 Processo de Dessulfurização	47
4.4.1 Dessulfurização do óleo modelo de benzotiofeno	47
4.4.1.1 Preparação do padrão óleo modelo de benzotiofeno.....	47
4.4.1.2 Dessulfurização extrativa simples do BT com os LIs	47
4.4.1.3 Dessulfurização extrativa com extrações múltiplas do BT com os LIs.....	47
4.4.1.4 Preparação da curva de calibração.....	48
4.4.1.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	48
4.4.2 Dessulfurização do diesel tipo A	48
4.5 Regeneração e reutilização do líquido iônico morfolínico	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Síntese dos líquidos iônicos morfolínicos	50
5.2 Caracterização dos líquidos iônicos	51
5.2.1 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN).....	53
5.3 Dessulfurização	54
5.3.1 Dessulfurização do óleo modelo	54
5.3.2 Dessulfurização do diesel do tipo A	61
5.3.3 Regeneração do líquido iônico.....	66
CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

A emissão de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis veiculares e da produção industrial é uma das principais fontes de poluição atmosférica. Dentre esses combustíveis fósseis, o diesel é o mais importante, considerando a sua aplicabilidade no transporte rodoviário e/ou aquaviário e na geração de energia elétrica.

Por definição, o diesel é um derivado do petróleo obtido pela destilação fracionada (150 e 400 °C), composto principalmente por frações de gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado. Do ponto de vista químico, é constituído por mistura complexa de hidrocarbonetos C6 - C25, compostos sulfonados, oxigenados e nitrogenados e traços de compostos organometálicos (CNT, 2012).

O teor de enxofre é um dos parâmetros de qualidade deste combustível, pois na sua combustão existe a produção de gases SO_x, responsáveis por danos à saúde humana tais como dermatites, problemas respiratórios e cardiovasculares, etc., assim como pela formação do smog fotoquímico e chuva ácida. Por outro lado, a presença do enxofre neste combustível mantém a sua propriedade de lubrificidade.

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo industrial para a remoção dos organosulfurados dos combustíveis. Nesse processo os compostos de enxofre são convertidos a sulfeto de hidrogênio (H₂S) e hidrocarbonetos (LISSNER, 2012; BAN *et al.*, 2013). No entanto, a HDS se torna muito onerosa devido as condições necessárias para a ocorrência da reação como elevadas temperaturas, pressão, volume de gás hidrogênio, catalisador e energia. Esse processo apresenta bons rendimentos na remoção de tióis (mercaptanas), sulfuretos e dissulfuretos (HASSAN *et al.*, 2013). Apresentando deficiência na remoção de tiofeno (TF), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno e seus derivados (LÜ *et al.*, 2013).

Nesse contexto, a dessulfurização profunda tem sido amplamente estudada com a finalidade de suprimir a ocorrência de compostos orgânicos de enxofre com alto impedimento estérico superficial quando frente a catalisadores de HDS (LI *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012). No âmbito operacional, os mecanismo de dessulfurização profunda podem ser divididos em dessulfurização por adsorção (NUNTHAPRECHACHAN, PENG PANICH E HUNSON, 2013), dessulfurização oxidativa (HUANG *et al.*, 2012), biodessulfurização (MISHRA *et al.*, 2014),

dessulfurização assistida com microondas e/ou ultrassom (CALZADA *et al.*, 2012) e dessulfurização extrativa (EDS) utilizando líquidos iônicos (SHANG *et al.*, 2013; DHARASKAR *et al.*, 2014).

Líquidos iônicos (LIs) podem ser entendidos como sais fundidos. Aplicados geralmente na eletrônica e processos químicos, em substituição aos solventes orgânicos convencionais. Apresentam vantagens por serem solventes de baixo custo e por apresentarem a capacidade de reutilização (LIANG *et al.*, 2013). Na dessulfurização extrativa os líquidos iônicos atuam como promotores na extração líquido-líquido (MACHADO, 2012).

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar líquidos iônicos próticos de cátion morfolínicos e avaliar sua eficiência na dessulfurização extrativa de óleo modelo de BT e diesel comercial. Além de estudar o processo de regeneração dos LIs e sua reutilização na EDS.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Poluentes Atmosféricos

A poluição tornou-se um problema mundial, devido as consequências a saúde humana, ocasionada pelos danos a rios, lagos e mananciais, o que compromete a sobrevivência de animais e atividades humanas primordiais. Dentre as várias formas de poluição, a poluição atmosférica tem despertado preocupação quanto a sua intensidade e suas fontes de origem.

Segundo a Resolução nº3/90 do CONAMA, poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo a saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Os poluentes atmosféricos podem ser gerados por fontes naturais ou antropogênicas (Tabela 1).

Tabela 1 - Fontes poluidoras e suas origens.

Tipo de Fontes	Origem
Poluidoras	
Naturais	Emissões de vulcões, descarga elétricas atmosféricas, decomposição de vegetais e/ou animais e evaporação natural.
Antropogênicas	Emissões da queima de combustíveis fósseis, processos químicos e inadequação durante armazenagem de produtos voláteis.

Dentre esses, os poluentes gerados pelos seres humanos causam mais danos e em maiores proporções (KAWANO, 2003). Quanto as fontes de poluição atmosféricas elas podem ser classificadas em fontes específicas - quando são fixas, ocupando uma área restrita, tendo geralmente natureza industrial e permitindo

avaliação de fonte por fonte ou fontes múltiplas – podem ser móveis ou fixas, sua área de impacto é grande e apresentam dificuldade na avaliação de fonte por fonte.

Podem ser classificados em primários e secundários de acordo com a forma de emissão na atmosfera. Assim, entende-se como poluentes primários todos os agentes lançados de forma direta, como por exemplo a queima de combustíveis fósseis (CO, NO_x, SO₂ e material particulado (LOPES, 2013). Os poluentes gerados por reação química entre agentes precursores e componentes naturais, como o ozônio e o trióxido de enxofre são considerados poluentes secundários (SILVEIRA, 2010; MAGALHÃES, 2005).

Quanto ao estado físico podem assumir os três estados da matéria. Sendo que, a forma gasosa é a mais comum devido a sua liberação por indústria e escapamento veicular, que em muitos casos não apresentam um sistema catalítico eficiente para o tratamento das emissões produzidas pela combustão incompleta dos combustíveis (GUIMARÃES, 2011).

A preocupação com a qualidade do ar é datada desde o início da história da civilização. E a esta pode ser atribuída um dos fatores que aceleram a mudança comportamental humana, como implantação de saída para fumaça, decorrente do fogo usado no interior das casas, desenvolvimento de motores menos poluentes e medidas que visam estabelecer limites para a liberação de poluentes atmosférico (PEREIRA, 2007).

O aumento na concentração de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis tem como principais fatores a expansão da industrialização e a disseminação da urbanização. Esses dois pilares, influenciaram o crescimento do número de habitantes nas grandes cidades, acarretando na demanda por bens industrializados e como consequência o aumento da utilização de matéria geradora de energia (CASTRO, ARAÚJO e SILVA, 2013).

O controle das emissões de poluentes por vias institucionais iniciou-se em 1273 quando o Rei da Inglaterra, Eduardo, assinou a primeira lei relativa ao controle de poluentes, estabelecendo o uso de carvão com baixo teor de enxofre. Em seguida, a rainha Elizabeth I determinou a proibição do uso de carvão durante as sessões do Parlamento (CAVALCANTI, 2010). Em 1300, o Rei Ricardo determinou taxas para o uso de carvão, o que não inibiu o uso descontrolado do carvão, o qual era utilizado

como uma das fontes energéticas para o funcionamento das caldeiras (MONDO, 2011).

No início dos anos 50, a crescente preocupação com a poluição do ar e com os danos causados pelas emissões poluentes, deu início ao processo de formalização de leis que objetivam estabelecer níveis aceitáveis para as emissões poluentes. Em 1955, os Estados Unidos sancionaram a primeira lei de controle da poluição do ar a qual, em 1970, originou a Environmental Protection Agency (EPA). A União Europeia (EU), desde a década de 70 por meio de Diretivas do Parlamento institui padrões de qualidade do ar, tendo como principais a diretiva 2008/50/CE que discorre por um ar mais limpo e por qualidade do ar ambiente e a diretiva 96/62/CE que estimula a avaliação e a gestão da qualidade do ar ambiente (ALVES, 2011; CASTRO, 2011).

2.2 Controle de Poluentes no Brasil

No Brasil, o controle dos poluentes atmosféricos iniciou com a resolução MINTER nº 231/76, que estabeleceu os primeiros padrões de qualidade do ar, e com as resoluções CONTRAN nº 507/76 e 510/77 que transcorre dos limites de emissão poluentes para veículos novos movidos a gasolina e sobre a circulação de fiscalização de veículos dotados do ciclo Otto. Essas ações culminaram com instituição do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) pela Lei nº 6.938/81, que diz respeito a Política Nacional do Meio Ambiente.

Em 1986, foi criado Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) por meio da Resolução nº18/86 do CONAMA, tendo como objetivo instituir os valores permitidos para as emissões poluentes e coordenar ações que coíbam as emissões descontroladas. Em 1989, devido a grande preocupação com o crescimento industrial, urbano e da frota automotiva do país, foi criado o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) tendo como objetivo auxiliar a gestão ambiental brasileira (FUCKNER, 2008). De acordo com a portaria normativa nº 348/90 e a Resolução CONAMA nº 003/90 o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) é responsável pela indicação dos métodos padrões brasileiros de qualidade do ar, caso não tenha algum definido pelo INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Devido à necessidade de limites para emissões poluentes provenientes de

motocicletas, em 2002 foi criado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT) pela resolução CONAMA nº 297, tendo como base para a elaboração dos limites de emissões a diretiva 97/24/EC.

2.2.1 PROCONVE

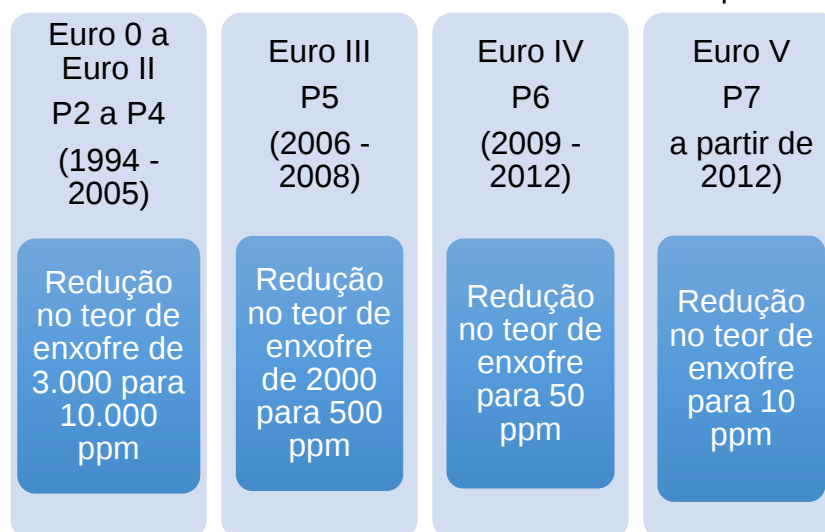
O PROCONVE é um programa que propõe um cronograma para a redução das emissões poluentes, seguindo as recomendações do Parlamento e do Conselho da União Europeia expressas pelas diretivas (HOLANDA, 2010). Os limites permitidos para as emissões poluentes são determinados de acordo com o peso bruto total do veículo (PBT), dividindo os veículos em 2 grupos:

- Veículos leves (L) – Veículos leves do ciclo Otto e ciclo Diesel com peso até 3.856 kg;
- Veículos pesados (P) – Veículos pesados do ciclo Diesel com peso acima de 3.856 kg.

O Proconve regulamenta uma redução gradativa das emissões poluentes de veículos automotores, além de incentivar o desenvolvimento de tecnologia como mudanças na injeção eletrônica, a utilização de SCR (Catalisadores de Redução Seletiva) com uréia, DOC (Catalisadores de Oxidação Diesel) e EGR (Sistema de Recirculação dos Gases) (TEIXEIRA *et al.*, 2008).

As especificações adotada pelo Proconve, seguiu a rota da legislação da União Europeia (UE), que estabelecem metas de redução na concentração de emissões poluentes a determinado período de tempo, recebe o nome de fases (Figura 1). Dentre as fases estabelecidas pelo Proconve, a P6 foi a única que efetivamente não foi cumprida, devido a problemas na disponibilização do combustível regulamentado para essa fase. A fase P7 é a fase atual em vigência e foi intitulada pela Resolução n. 403 - CONAMA, de 11 de novembro de 2008. Com o objetivo de se adequar a legislação vigente, desde de janeiro de 2013 tem sido comercializado o diesel S10 no lugar S50 e a partir de 2014 o atual diesel rodoviário S1800 será substituído por S500.

Figura 1 - Fases do PROCONVE relacionadas com as etapas da EURO.



Fonte: CNT, 2012

A implantação de medidas regulamentadoras para emissões poluentes fizeram com que os países desenvolvidos, os primeiros a adotarem padrões de qualidade de ar, apresentem atualmente leis mais rígidas, garantindo baixos níveis de enxofre nos combustíveis. Como por exemplo, nos Estados Unidos o limite de enxofre é de 15 ppm, na União Europeia esse valor passa para 50ppm e no Japão, o teor permitido é de 10 ppm CNT, 2012).

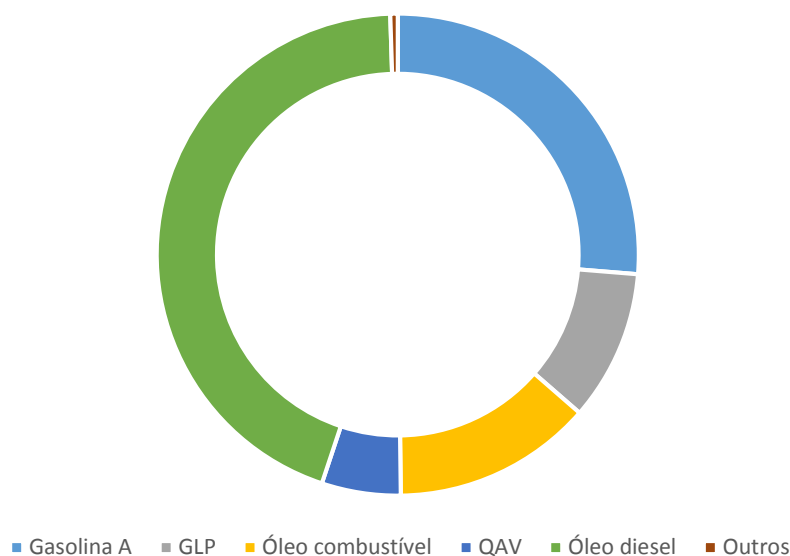
2.3. Diesel

O óleo diesel é um derivado do petróleo obtido pela destilação fracionada entre 150°C e 400°C, constituído basicamente por uma matriz de hidrocarbonetos com número de átomos de carbonos variando entre 10 a 25, os quais podem assumir forma de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, com presença de compostos nitrogenados, oxigenados e sulfonados (BRASIL, ARAÚJO E SOUSA, 2012). A variedade e a proporção desses hidrocarbonetos presentes no diesel definem a qualidade do combustível, o que é indicada pelo número de cetano. Assim, quanto mais compostos parafínicos o combustível apresentar maior será o seu grau de cetano (SZKLO E ULLER, 2008; CNT, 2012).

Atualmente, o diesel comercializado no território brasileiro é oriundo de uma mistura de óleo diesel fóssil (tipo A) e 5% de biodiesel, caracterizando o diesel tipo B5. O diesel apresenta-se como o combustível mais consumido no Brasil dentre os

derivados energéticos do petróleo. Isto pode ser explicado pelo modelo energético brasileiro que está baseado primordialmente no transporte de cargas e que utilizam motores de combustão interna e ignição por compressão (PEREIRA, 2011; BARAN, 2012; CAMELO, 2011; CEZAR, 2012), o que repercute diretamente na produção anual de derivados de petróleo. Em 2012, dos 120,3 milhões de m³ de derivados de petróleo produzidos, 45,5 milhões de m³ foram de diesel (Figura 2).

Figura 2 - Produção de derivados energéticos de petróleo ano 2012.



Fonte: ANP, 2013

Devido ao grande consumo de diesel no país a preocupação com as emissões poluentes, liberadas com a sua queima, tem sido intensificada, ocasionando uma diferenciação na comercialização desse combustível, de acordo com a região do território brasileiro, tendo como principal parâmetro de classificação o teor de enxofre contido no combustível. Em detrimento da fase P7 do PROCONVE, no final de 2013, a ANP revogou a resolução nº 65 de 9.12.2011, estabelecendo duas versões para o diesel consumido e comercializado no território brasileiro.

- a) Óleo Diesel B5 S10: Diesel apresentando 10 ppm de enxofre. Disponível para grandes centros urbanos e para veículos com tecnologia SCR (*selective catalytic reduction*). Obrigatório para as cidades de Recife, Fortaleza e Belém, bem como para as suas regiões metropolitanas. A comercialização desse tipo de combustível será realizada somente por postos autorizados e credenciados pela ANP.

- b) Óleo Diesel B5 S500: Combustível com 500 ppm de enxofre em sua composição. Tendo a sua venda permitida em todos os postos de revenda. É destinado para as outras regiões do país que não se enquadram nos requisitos anteriores.

Em decorrência da sua ampla aplicação, o diesel apresenta maior volume dentre os derivados energéticos importados. Em 2012 esse valor chegou a 29,3% das importações, totalizando 6,5 bilhões de reais, repercutindo diretamente no valor repassado para o consumidor nas bombas de combustíveis. Em 2002, o valor do litro de óleo diesel sofreu um aumento de 3% no preço médio, com preços variando entre R\$ 1,996 (Bahia) e 2,597(Acre) (Anuário ANP, 2013).

2.3.1 Compostos de Enxofre em diesel

O enxofre encontrado em combustíveis é entendido como uma impureza oleofílica, ou seja, contaminante dissolvido no óleo (SZKLO e ULLER, 2008). Assim como em outros derivados de petróleo, o diesel apresenta na sua composição uma pequena percentagem de enxofre (S), que varia de acordo com a procedência do óleo cru (Tabela 2).

Tabela 2- Percentagem de enxofre

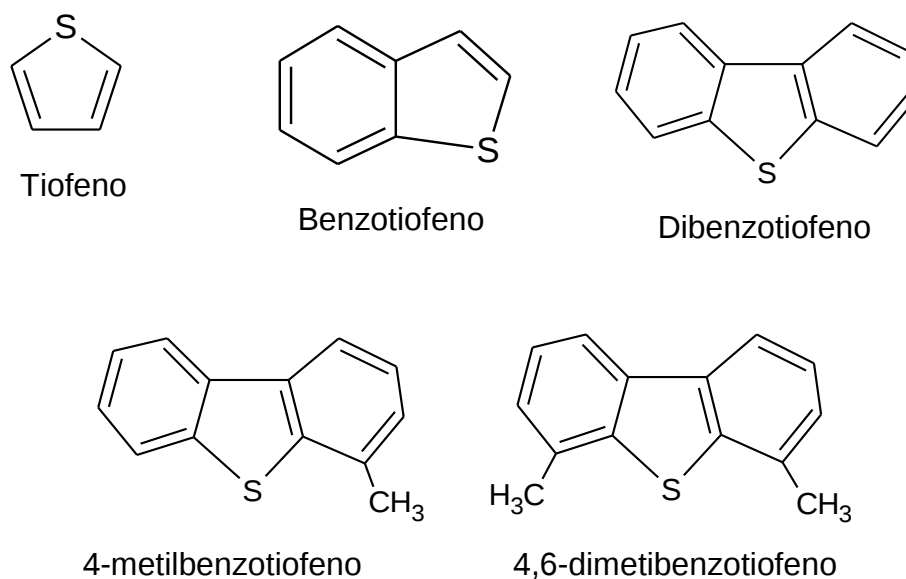
Tipo de Petróleo (País de origem)	Percentual em peso de enxofre
Kuwait	2,5
Iraniano (pesado)	1,58
Adu Dhabi (Umm Shaif)	1,38
Roncador (Brasil)	0,55
WTI (USA)	0,24
Marlim (Brasil)	0,78
Glitne (Noruega)	0,5
Hibernia (Canadá)	0,34

Fonte: MARIANO, 2005

O enxofre em combustíveis pode ser encontrado em maiores concentrações em produtos resultantes de frações pesadas, oriundos da destilação do óleo cru.

Geralmente, quanto maior a densidade do óleo cru, maior será o seu teor de enxofre (BRASIL, ARAÚJO E SOUSA, 2012). O enxofre em combustíveis é encontrado na forma de compostos orgânicos e em alguns casos raros no estado elementar (Figura 3).

Figura 3 - Principais compostos orgânicos de enxofre presentes no diesel



Fonte: SCHMITT, 2013

A presença de compostos de enxofre em combustíveis contribui para a lubrificação, a qual é compreendida como a capacidade que um combustível tem em evitar o desgaste das superfícies metálicas automotivas, ocasionada pela formação de um filme hidrodinâmico na superfície das peças, impedindo o atrito e consequentemente o desgaste dessas peças (AGARWAL, CHHIBBER e BHATNAGAR, 2013).

Além dos compostos de enxofre, outras moléculas polares que apresentam oxigênio e azoto ajudam a manter a lubricidade em combustíveis (NICOLAU *et al.*, 2014). Com o estabelecimento de novas legislações que regulamentam a redução no teor de enxofre em combustíveis, uma estratégia para minimizar o impacto na lubricidade é a adição de biodiesel derivado de óleos vegetais em combustíveis (MUÑOZ *et al.*, 2011; LUO *et al.*, 2013; LAPUERTA, SÁNCHEZ-VALDEPEÑAS e SUKJIT, 2014). Estudos indicam que a saturação, comprimento de cadeia e hidroxilação podem ser os fatores que influenciam na manutenção da lubricidade de

combustíveis (GELLER e GOODRUM, 2004; FAZAL, HASEEB e MASJUKI, 2014; ANASTOPOULOS *et al.*, 2005).

As emissões provenientes do enxofre podem provocar danos à saúde humana como dermatites, problemas respiratórios (rinite, faringite e bronquite) e cardiovasculares (OTÁVIO, 2013). Além de contribuir para problemas ambientais como a formação de *smog fotoquímico* e chuva ácida (DASGUPTA *et al.*, 2013; AKINBAMI E MOMODU, 2013).

2.4 Processos de remoção de enxofre em combustíveis

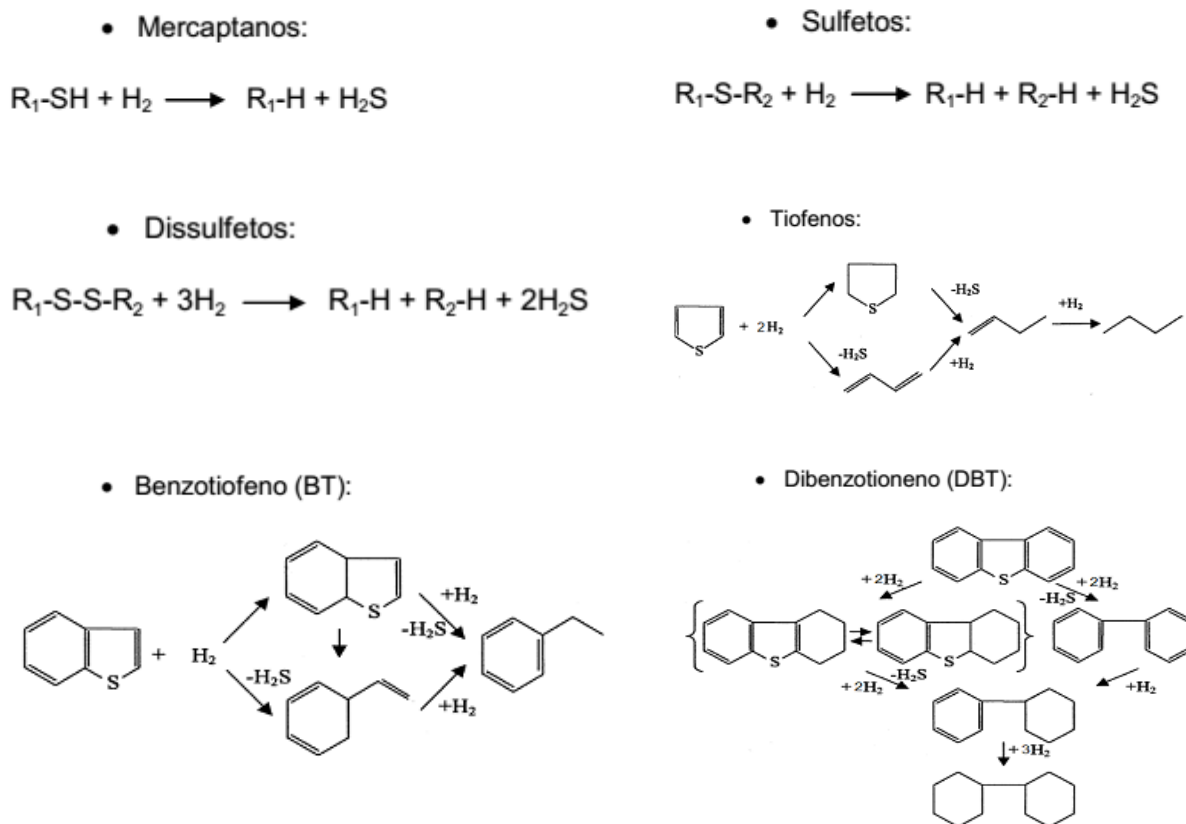
Durante as etapas de refino do petróleo cru, este passa por vários processos de hidrorefino ou hidroprocessamento, que podem ser entendido como as etapas que os hidrocarbonetos reagem com o hidrogênio, em contato com catalisador, objetivando a purificação. O hidrorefino pode ser dividido em:

Hidroconversão (HC): tendo como objetivo a obtenção de produtos leves por meio da hidrogenação catalítica, nos estágios moderado – MHC (aplicado para promoção de cargas a serem tratadas por craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e estágio severo - HCC (são utilizados para obter derivados leves de gasóleos, frente aos processos MHC a HCC, requer condições mais extremas). Hidrotratamento (HDT): consiste no processo para obtenção de produto de acordo com especificações oficiais, sem que para tanto a faixa de destilação original seja modificada (BRASIL, ARAÚJO e SOUSA, 2012). Dentre os processos de tratamento envolvendo o hidrorefino (HDR) destacam-se: hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO), hidrocrackeamento (HC), hidrodessmetalização (HDM) e hidrodessulfurização (HDS).

2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)

A Hidrodessulfurização (HDS) é o processo industrial convencional utilizado nas refinarias de petróleo, para a redução dos compostos de enxofre a sulfeto de hidrogênio (H₂S) e hidrocarboneto (Figura 4).

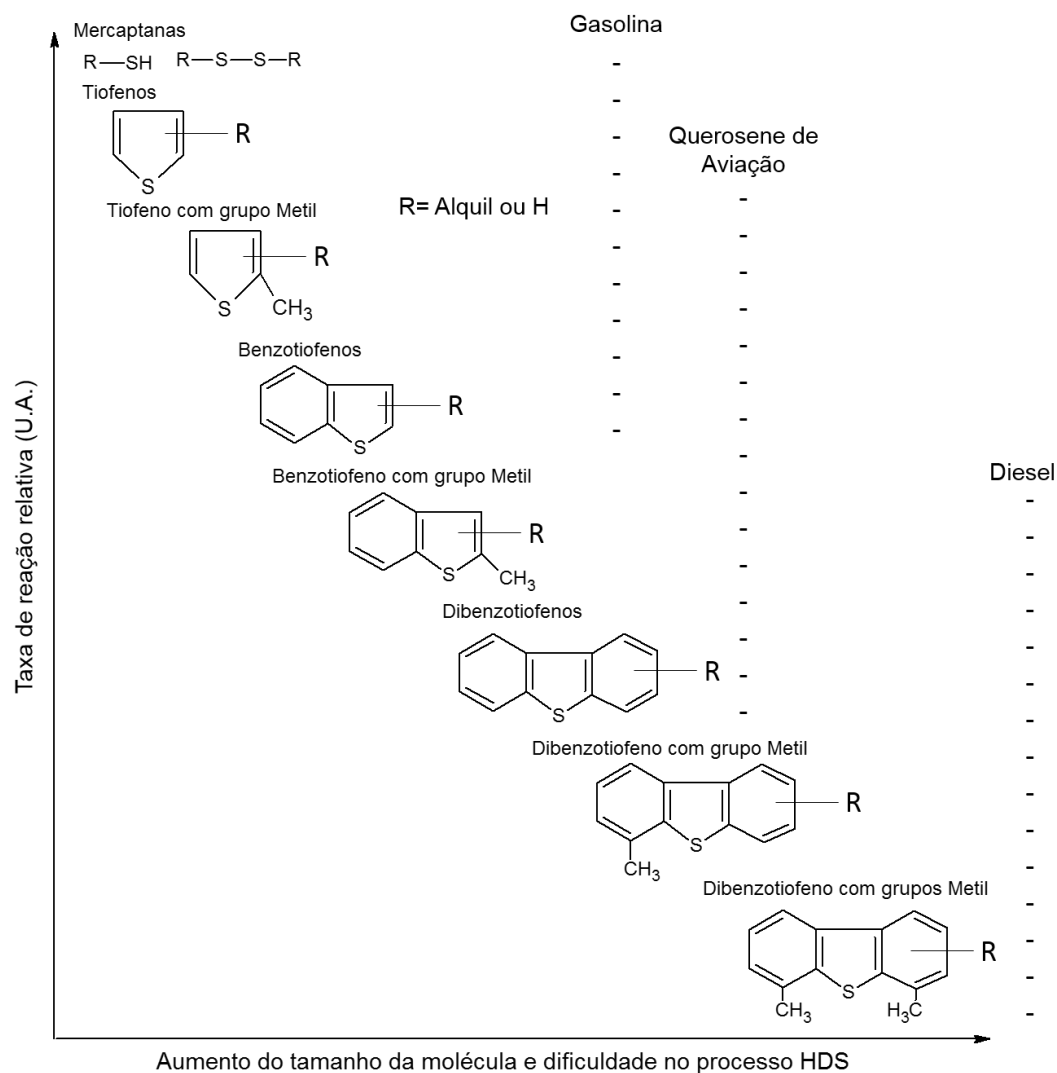
Figura 4 - Reação de Hidrodessulfurização (HDS).



Fonte: ZHANG *et al.*, 2012

Nesse tipo de reação são usados catalisadores a base de sulfetos de metais de transição como molibdênio (Mo), tungstênio (W), Cobalto (Co) e Níquel (Ni), altas quantidades de gás hidrogênio (H_2), alto valor de pressão (100-500 psi) e temperatura (300°-400°C), o que eleva o custo final do processo (HUSSAIN, 2013; NAM E LEE, 2013; CHIEN-CHEN, 2013). Para esse tipo de tratamento, obtém-se altos rendimentos de remoção somente para os tiós e sulfetos. O baixo rendimento na remoção de tiofeno (TF), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados pode ser explicado pelo impedimento estérico dos grupos ligados no anel aromático, que diminui a capacidade de adsorção do catalisador aplicado na HDS (Figura 5). Além disso, alguns estudos indicam que o H_2S proveniente dos derivados de tiofenos inibem a HDS para esses compostos (SUBHAN, *in press*).

Figura 5 - Reatividade dos compostos de enxofre frente ao processo de HDS



Fonte: ZANOTELLO (2013) adaptado de SONG (2003).

2.4.2 Dessulfurização Profunda

Devido a baixa remoção obtida pelo processo de HDS para enxofre refractários em tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados, novos processos têm sido desenvolvidos tendo como objetivo a promoção de combustíveis de acordo com a legislação específica. Neste contexto, a dessulfurização profunda ou ultra profunda pode ser entendida como o conjunto de processos complementares que, aliados a HDS, promovem combustíveis com baixo teor de enxofre. Dentre os processos mais aplicados podem-se destacar: a biodessulfurização (BDS), adsorção seletiva,

hidrodessulfurização catalítica, dessulfurização extrativa/oxidativa e dessulfurização extrativa. (ALVARENGA, 2013)

2.4.2.1 Biodessulfurização (BDS)

A Biodessulfurização (BDS) pode ser entendida como o processo de remoção de compostos de enxofre em heterociclos utilizando micro-organismos aeróbicos, sob condições brandas em relação ao sistema reacional da HDS (MARTINEZ *et al.*, 2012). Esse mecanismo é possível devido a utilização de micro-organismos que encontram no enxofre a fonte de crescimento e de atividades biológicas. Assim, esses micro-organismos consomem o enxofre do meio que estão inseridos, ocasionando uma redução no teor de enxofre (SOLEIMANI, 2007; INÁCIO, 2009).

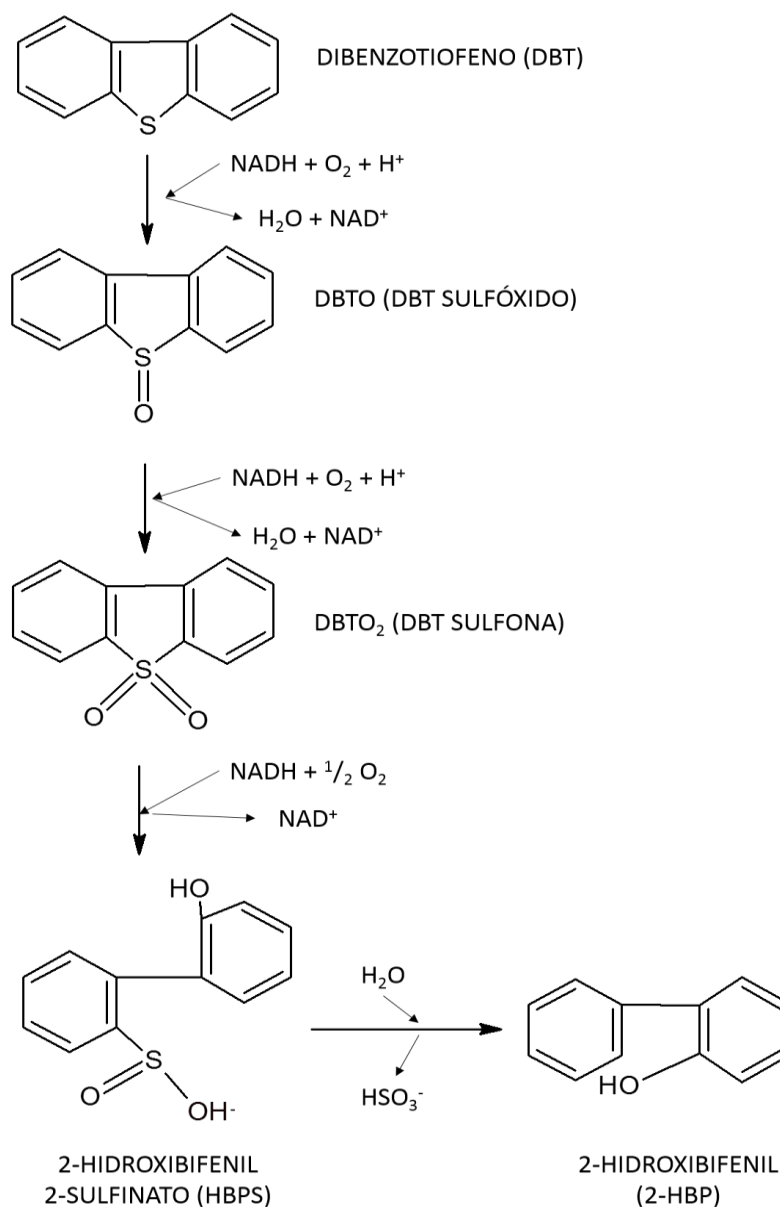
A este processo podem ser inferidas algumas vantagens frente ao processo tradicional (HDS), como uma maior seletividade para a remoção dos compostos de enxofre, não interferir no poder calorífico do combustível, compatibilidade com condições suaves de tratamento e não contribuir para a poluição ambiental. Porém, existem fatores que podem diminuir o rendimento desse método como os redutores equivalentes, o estado das células microbianas e a taxa de transporte pela membrana celular (ALVES E PAIXÃO, 2014). Dentre as várias metodologias para a remoção de enxofre por biodessulfurização, destaca-se:

Via Kodama: Desenvolvida em 1973, neste método duas bactérias da espécie *Pseudomonas spp.* foram aplicadas na remoção do DBT. Devido ao ataque do DBT ocorrer nas posições 2 e 3 do anel benzênico, ocasionam a degradação de um anel aromático. Desta forma, o enxofre continua no composto original (MASS, 2012).

Via de Van Afferden: Esta via metabólica a *Brevibacterium sp.* proporciona a conversão do DBT à benzoato e sulfito, que posteriormente é oxidado a sulfato pelo processo abiótico. Devido a mineralização do benzoato a CO₂ e H₂O, ocorre uma redução energética do combustível, o que torna esta via não aplicável a combustíveis fósseis (COSTA, 2011).

Via sulfóxido-sulfona-sulfonato-sulfato ou “Via 4S”: Nesta via o grupo tiofênico, presente no DBT, é oxidado progressivamente. Tal processo pode ser dividido em 3 estágios conduzidos por enzimas, conforme a Figura 6 (SILVA, 2009; SILVA, 2012).

Figura 6- Mecanismo para a BDS via 4S



Fonte: ALVES, 1999

Uma das preocupações existente na BDS é a seleção dos microorganismos a serem aplicados no processo, isso, por que algumas pesquisas demonstram que nem todos microorganismos selecionam os DBT's como fonte de energia, podendo em alguns casos causar a degradação do carbono (DERIKVAND, 2014). Kawaguchi e colaboradores (2002) relata a aplicação da bactéria *Rhodococcus erythropolis* IGTS8 modificada, na remoção do DBT. Indicando uma um conversão de 85% do DBT a 2-hidroxibifenil (2- HÁ).

2.4.2.2 Dessulfurização por Adsorção Seletiva

Adsorção pode ser entendida como o fenômeno de passagem da massa do soluto, chamado de adsorbato, contido na fase fluida, para a superfície porosa da fase sólida, chamada de adsorvente, por meio das moléculas entre o soluto e a superfície do adsorvente (XU *et al.*, 2014; QIN *et al.*, 2014). Dentre os adsorventes mais utilizados estão os óxidos metálicos, carbono ativo, argilas, materiais mesoporosos e zeólitas (SHI, 2013).

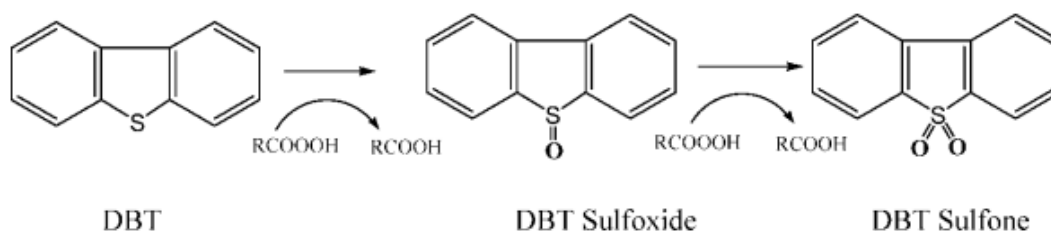
A aplicação do processo de dessulfurização por adsorção seletiva em combustíveis, apresenta baixo consumo de energia, resultados a temperatura ambiente e a não obrigatoriedade da utilização de gás hidrogênio e altos valores de pressão (NUNTHAPRECHACHAN, PENG PANICH E HUNSON, 2013).

Hussain e Tatarchuk (2014) relatam o estudo de óxidos mistos (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Y-Zeolita, $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ e $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) para a dessulfurização adsorvativa. Após as análises de superfície, o $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ foram escolhidos por apresentarem maiores áreas superficiais. Tendo como objetivo aumentar a capacidade de adsorção dos materiais foi adicionado 4% de prata na preparação dos óxidos mistos, e os resultados de dessulfurização mostram uma melhor remoção para o 4% Ag/ $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ti:Al = 1:4.4), removendo 99% dos compostos de enxofre presentes no combustível.

2.4.2.3 Dessulfurização Extrativa/Oxidativa

Na dessulfurização extrativa/oxidativa (ODE) os compostos de enxofre como o BT, DBT e seus derivados são convertidos inicialmente a sulfonas e sulfóxidos (Figura 7), removidos posteriormente por extração, absorção (ZOU *et al.*, 2014), destilação ou decomposição, sendo a extração com solvente orgânico polar o método mais aplicado (CHO E LEE, 2014; GAUDINO *et al.*, 2014). Um dos principais problemas dessa técnica é a utilização dos solventes orgânicos extratores, que apresentam alto grau de inflamabilidade e volatilidade, e que contribuem para os problemas ambientais (TOTEVA, GEORGIEV E TOPALOVA, 2014; HASAN, JEON E JHUNG, 2012).

Figura 7 - Dessulfurização oxidativa do DBT.

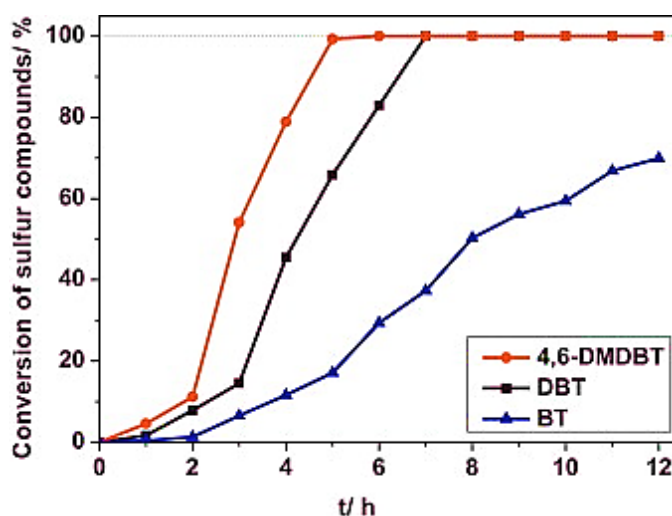


Fonte: HASAN, JEON E JHUNG, 2012

Dentre os principais oxidantes utilizados podemos destacar o oxigênio molecular, terc-butil-hidroperóxidos (TBHP), catalisadores ácidos, peróxido de hidrogênio e os peróxidos orgânicos (ZHANG *et al.*, 2014). Em relação ao processo de HDS, a dessulfurização extrativa/oxidativa apresentam um baixo custo de operação assim, como outras técnicas de dessulfurização profunda (SHANG, 2013; DOOLEY *et al.*, 2013).

Lü *et al* (2013) descrevem a dessulfurização extrativa/oxidativa utilizando oxigênio molecular como agente oxidante, $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_3Co(OH)_6Mo_6O_{18}$ como catalisador de Anderson e um modelo diesel como matriz energética, obtido pela dissolução de BT, DBT e 4,6-DMDBT em decalina. Os resultados mostram que ocorre uma reatividade crescente dos compostos de enxofre BT, DBT e 4,6-DMDBT (Figura 8). Observa que com no tempo de 6 horas a conversão de 4,6-DMDBT e DBT chega a quase 100%.

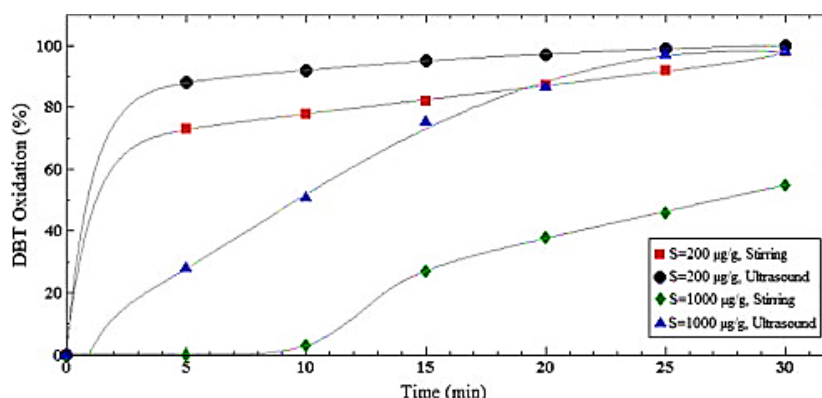
Figura 8 - Conversão dos compostos de enxofre em função ao tempo de reação.



Fonte: Lü *et al.*, 2013

Uma metodologia atualmente estudada é a associação de ultrassom aplicado ao processo de dessulfurização extrativa/oxidativa (ODS) (Figura 9). Akbari, Omidkhan e Darian (2014) descreve a utilização de ultrassom na dessulfurização oxidativa catalítica (Figura 8). O estudo foi realizado com um modelo diesel dopado com BT, DBT e 4,6-DMDBT em concentrações equimolares e tratados a 318°K, H₂O₂ /%S igual a 3 e catalisador/óleo modelo igual a 30. A avaliação da utilização de ultrassom foi realizada pela comparação dos valores percentuais de DBT oxidado para as reações de dessulfurização com e sem a aplicação da técnica. Os resultados mostraram que para as reações nos tempos de 15 e 30 minutos, obtiveram-se percentuais de remoção de 75% e >98% de DBT oxidado para os ensaios com a aplicação de ultrassom e 27% e 55% de DBT oxidados para os testes em ultrassom.

Figura 9 - Efeito do ultrassom em reações de dessulfurização oxidativa.



Fonte: AKBARI, OMIDKHAN E DARIAN, 2014

2.4.2.4 Dessulfurização extrativa com solventes convencionais

A dessulfurização extrativa (EDS) é promovida pela diferença de miscibilidade entre os compostos de enxofre, presentes em combustíveis, e o solvente extrator (geralmente imiscível ou pouco miscível). Ocorrendo uma transferência de massa entre o combustível e o solvente extrator, ocasionada por uma maior afinidade dos compostos de enxofre pelo solvente (LISSNER, 2012; CASSOL, 2007). Assim, a eficiência desse processo está relacionada primordialmente a escolha do solvente a ser aplicado. Diante do processo convencional de remoção de compostos de enxofre

(HDS), a EDS apresenta vantagens como baixo custo operacional com pressão e temperatura. Além de não fazer uso de hidrogênio (CERÁVOLO, 2012).

Zannikos e Stournas (1995) estudaram a remoção do n-hexilsulfeto de metila por dessulfurização extrativa, aplicando a metodologia de diagrama ternário para a avaliação da eficiência da n-metil pirrolidina (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF) e do metanol como solventes extratores. Os resultados mostraram uma melhor adequação do DMF para esse tipo de processo, o que é facilitado pela presença de enxofre em moléculas alifáticas.

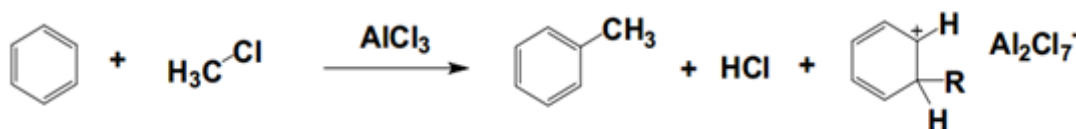
Um dos problemas enfrentados nessa metodologia é a escolha do solvente extrator, devido aos problemas inferidos aos solventes orgânicos. Nesse contexto, os líquidos iônicos tem ganhado espaço cientificamente por serem solventes “verdes”, apresentarem a propriedade de reutilização, nem tóxicos e nem inflamáveis.

2.5. Líquidos Iônicos (LIs)

2.5.1 Histórico

O estudo dos líquidos iônicos inicia no século XIX pelo aparecimento de um óleo com coloração vermelhada, durante as reação de Friedel-Crafts (Figura 10), objetivando a obtenção do tolueno pela alquilação do benzeno e cloreto de metila, catalisada geralmente por ácido de Lewis (como por exemplo o AlCl_3). Este só foi conhecido quando a espectroscopia de Ressonância Magnética tornou popular no meio científico, identificando a estrutura como o heptaclorodialuminato (WILKES, 2002).

Figura 10- Estrutura do primeiro líquido iônico.

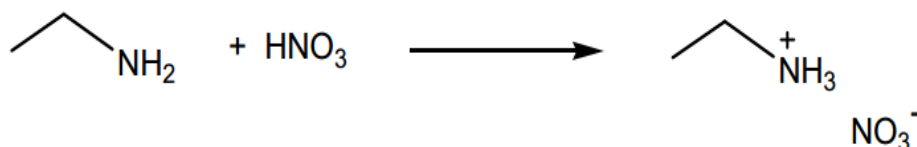


Fonte: MACHADO, 2012

Oficialmente a primeira síntese de líquido iônico ocorreu no início do século XX por Walden, que obteve o nitrato de etilamônio com caráter iônico, com ponto de fusão

entre 13 e 14°C (Figura 11) pela reação da etilamina com ácido nítrico concentrado (ANGELL, ANSARI E ZHAO, 2012). Em 1948, Hurley e Wier descreveram a obtenção de líquido iônico oriundo de cátions de haletos de alquilpiridínio com o AlCl_3 , usado para banho de galvanoplastia de alumínio.

Figura 11 - Síntese do nitrato de etilamônio.



Fonte: ANGELL, ANSARI E ZHAO, 2012

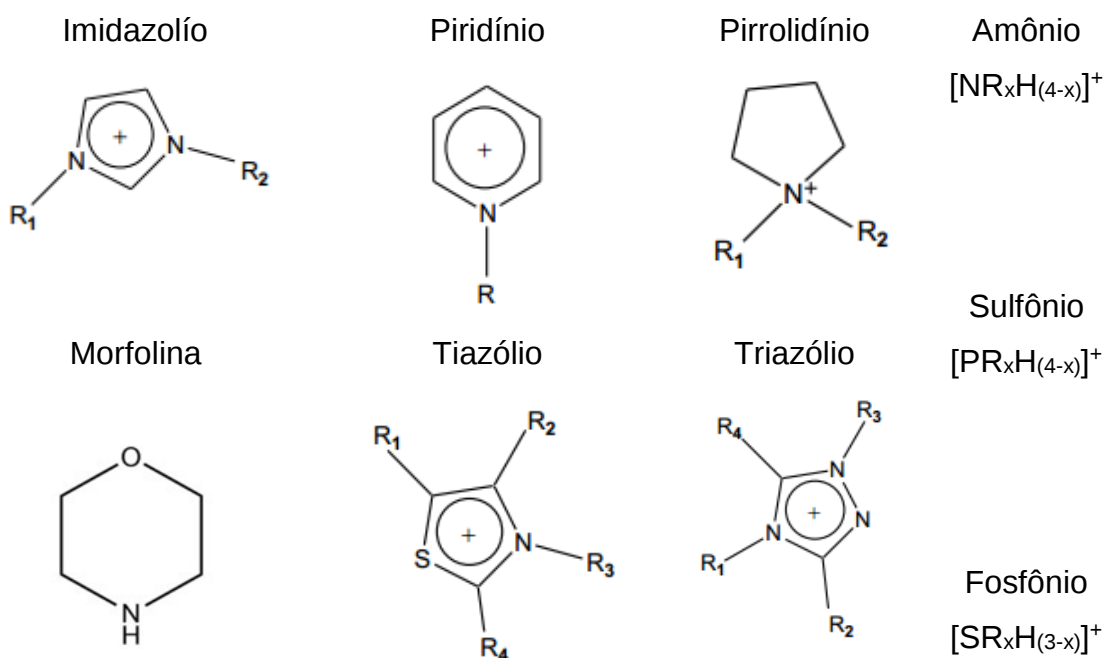
A partir dos anos 70 a busca por materiais com baixo ponto de fusão a serem aplicados em baterias térmicas e as descobertas acerca dos líquidos iônicos incentivaram a força aérea Norte Americana a financiar estudos nesta linha (LÓPEZ, 2014), levando a descoberta de líquidos iônicos com ânion aluminato, que apresentavam fraca interação interiônica provocando uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão. Estes líquidos iônicos são conhecidos como de primeira geração ou cloroaluminatos (CONSORTI, SOUZA E DUPONT, 2001).

Devido à alta reatividade dos líquidos iônicos de 1ª geração em água e ao ar surgiu a necessidade do desenvolvimento de materiais estáveis. Em 1990, o professor Zaworotko em associação com a força aérea Norte Americana propuseram líquidos iônicos utilizando ânions tetrafluorborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), acetato (CH_3COO^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) em substituição ao ânion cloroaluminato (SINGH, SINGH E CHANDRA, 2014; MADURO, 2009), obtidos inicialmente pela reação de matátese do halogeneto dialquilimidazol com sal de prata. Caracterizando assim, os líquidos de segunda geração ou isentos de haletos (LIMA, 2011; WILKES, 2002).

A partir da segunda geração dos líquidos iônicos, inúmeros estudos começaram a ser realizados tendo como objetivo a obtenção de materiais mais funcionais a determinados processos. Nesse contexto, em 2004, Davis começou a desenvolver estudos com Líquidos Iônicos Funcionalizados (do inglês, *task-specific ionic liquid*), comumente classificados como terceira geração (PROLA, 2011; DAVIS,

2004). Esses novos líquidos iônicos possuem a possibilidade de ser “desenhados”, a partir da escolha do ânion e do cátion a ser aplicado na síntese. Dessa forma, tanto o ânion como cátion irão agregar propriedades físicas e químicas relevantes para o líquido iônico (HOUGH *et al.*, 2007; WEINGÄRTNER, 2008). A aplicação desses líquidos iônicos garante maior seletividade e atividade catalítica (ALVIM, 2013). Nas Figuras 12 e Quadro 1 mostram os principais cátions e ânions aplicados na síntese dos líquidos iônicos funcionalizados.

Figura 12 - Principais cátions utilizados na síntese de líquidos iônicos



Fonte: SATO, 2011, *apud* OLIVIER-BOURBIGOU E MAGNA, 2002

Quadro 1 - Principais ânions utilizados na síntese de líquidos iônicos

Ânions		
$Al_2Cl_7^-$	$Al_3Cl_{10}^-$	F^- , Cl^- , Br^- , I^-
$Sb_3F_{11}^-$	$ZnCl_3^-$	trifluoracetato ($CF_3CO_2^-$)
SbF_6^-	$SnCl_3^-$	nonaflato ($CF_3(CF_2)_3SO_2^-$)
SCN^-	NO_3^-	triflato ($CF_3SO_3^-$)
BF_4^-	PF_6^-	bis(trifluorometanosulfonil)-amida ($N(CF_3SO_2)_2^-$)
		dicianameto ($(CN)_2N^-$),

Fonte: SATO, 2011, *apud* OLIVIER-BOURBIGOU E MAGNA, 2002

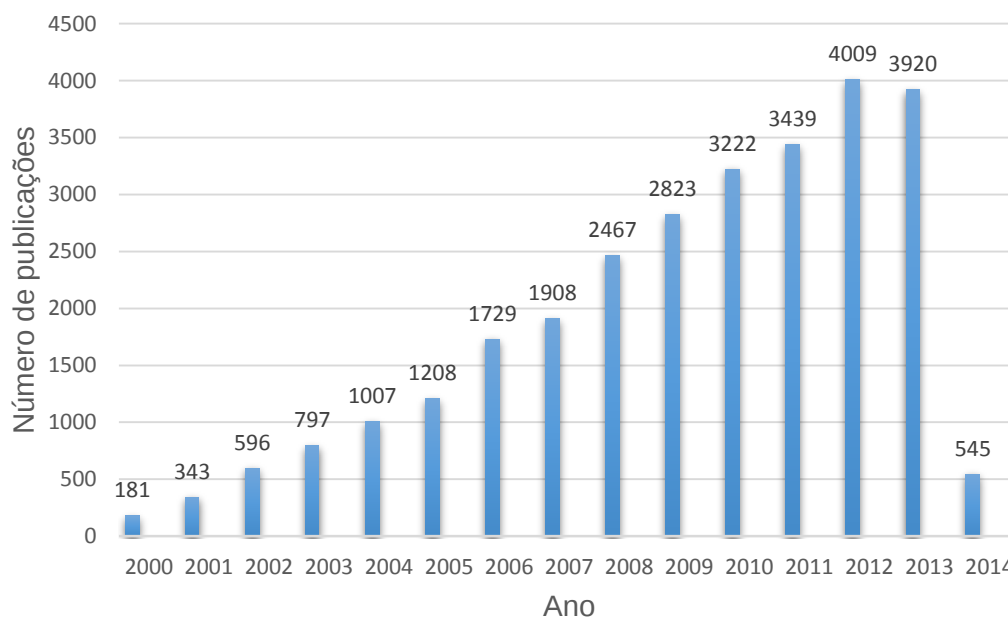
Sb_3F_{11}

2.5.2 Definição

Os líquidos iônicos (LIs) podem ser entendidos como sais fundidos que apresentam ponto de fusão abaixo do ponto de ebulição da água (100°C). São constituídos inteiramente por íons e podem ser classificados em apróticos e próticos. Os LIs apróticos são também conhecidos como clássicos ou convencionais, constituídos por cátions orgânicos volumosos e grande variedade de ânions (PERIC *et al.*, 2014; MACHANOVÁ *et al.*, 2014). Os LIs próticos são geralmente obtidos pela neutralização de uma base orgânica, geralmente uma amina polissubstituída, e ácido orgânico alifático (XIAO *et al.*, 2014; TREMBLAY, NGUYEN E ROCHEFORT, 2013), ocorrendo uma transferência de prótons do ácido de Bronsted com uma base de Bronsted (HASHIMOTO, FUJII E SHIBAYAMA, 2013). Nesses LIs, existe um próton disponível para a formação de pontes de hidrogênio, podendo em alguns casos atuarem como catalisador (ANOUTI E JACQUEMIN, 2014; ADAM, BRAVO E MANCINI, 2014). Dentre estes, os líquidos iônicos próticos são os mais baratos e obtidos de forma mais fácil (MENNE, ANOUTI E BALDUCCI, 2013).

Devido à grande variedade de líquidos iônicos e suas propriedades específicas, estes têm sido aplicados nas mais diversas áreas, contribuindo para o crescente número de artigos publicados (Figura 13).

Figura 13 - Gráfico de crescimento no número de publicações com líquidos iônicos no período de 2000 a 2014.



Fonte: *Isi Web of Knowledge* no dia 04 de abril de 2014 (consultado em <http://www.isiknowledge.com>), palavra-chave: ionic liquid.

2.5.3 Características dos Líquidos Iônicos

A alteração na combinação de cátion e ânion atribui ao líquido iônico propriedades físico-químicas e térmicas específicas. Destacando-se:

Solventes verdes: Os líquidos iônicos são classificados como solventes “verdes” frente aos solventes orgânicos tradicionais, devido a sua baixa pressão de vapor a temperatura ambiente, garantindo a estes baixa volatilidade e permitindo uma larga faixa de temperatura de trabalho (FAUZI E AMIN, 2012; ALINEZHAD *et al.*, 2014). Além de solucionar o problema ambiental causado pela formação de compostos orgânicos voláteis (VOC's), provenientes do aquecimento de solventes orgânicos convencionais (ABDULKHANI *et al.*, 2013).

Alta estabilidade térmica: Um dos fatores importante na escolha de um líquido iônico a ser aplicado em um determinado processo é a estabilidade térmica. Em

comparação aos solventes convencionais, os LIs apresentam maior estabilidade devido a sua elevada temperatura de decomposição térmica (T_d) (MATON, VOS E STEVENS, 2013), determinada usualmente pela análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). (XUE *et al.*, 2014; PYSCHIK *et al.*, 2014).

Solubilidade: Assim como para todas as propriedades físico-químicas, a solubilidade é dependente da escolha do ânion e cátion que constituíram o LI. Geralmente os LIs apresentam solubilização em substâncias orgânicas e inorgânicas devido ao seu caráter anfifílico (SHUKLA E KUMAR, 2013; FLORINDO, 2012). FREIRE *et al.* (2007) descreve o estudo de solubilidade para LIs imizadóis, atribuindo a escolha do ânion e ao tamanho da cadeia lateral do cátion como principais fatores para a determinação do caráter solúvel do LI.

Janela Eletroquímica: A ampla aplicabilidade de LIs em eletroquímica está diretamente associada aos valores de condutividade elétrica que esses materiais possuem. Sendo os únicos líquidos, com exceção do mercúrio, com condutividade elétrica na escala de $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (VILA *et al.*, 2012). Caracterizando materiais altamente capazes de conduzir calor (SHOJAEI *et al.*, 2013).

Acidez e basicidade: Dentre as várias aplicações dos LIs, a sua utilização em substituição a ácidos homogêneos e heterogêneos tem demonstrado grande interesse. Isso por que além de solventes, esses materiais atuam como catalisadores em determinados processos (XING *et al.*, 2007). LIs ácidos podem ser obtidos a partir da inserção de ânion ácido (ZHAI *et al.*, 2009; SHARMA *et al.*, 2012), ânions de haletos metálicos (ABBOLT *et al.*, 2004; FULVIO *et al.*, 2013), pela reação direta entre uma amina e ácido (KANZAKI *et al.*, 2012; JOHANSSON *et al.*, 2008) e adição do grupo alquil sulfônico em cátion (AMARASEKARA E OWEREH, 2011; XING *et al.*, 2007; COLE *et al.*, 2002).

Os LIs apresentam em geral baixa pressão de vapor, e alta temperatura de ebulição (CHAKRABARTI *et al.*, 2014). Os líquidos iônicos apresentam propriedades termodinamicamente favoráveis ao estado líquido, devido uma energia livre de Gibbs de solvatação negativa e baixa energia reticular. Um líquido iônico típico apresenta um ânion pequeno e um cátion orgânico relativamente grande (CANCIAM, 2012). Como o cátion apresenta uma região não polar grande e frequentemente assimétrico, assim, o composto não cristaliza facilmente garantindo o estado líquido ao material (HUANG *et al.*, 2013). A assimetria na composição química dos líquidos iônicos reduz

a energia reticular do sal, impedindo a formação de uma estrutura cristalina ordenada. Em decorrência, ocorre uma redução no ponto de fusão e uma grande entropia do líquido iônico. Porém, alguns líquidos iônicos podem apresentar estado sólido à temperatura ambiente, com isso definir como *Room- Temperature Ionic Liquids* os líquidos iônicos que a temperatura ambiente são líquidos (RODRIGUES, 2010).

2.5.4 Aplicações gerais

Devido as propriedades específicas dos líquidos iônicos, obtidas pela escolha do cátion e do ânion, diversas aplicações podem ser inferidas a estes como descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades dos LI's e suas aplicações

Aplicação	Referência
Industria Farmacêutica	FLORINDO <i>et al.</i> , 2013; SANTOS <i>et al.</i> , 2013; FELIN <i>et al.</i> , 2013
Lubrificantes e inibidores de corrosão de óleos sintéticos	ESPINOSA <i>et al.</i> , 2013; HASIB-UR-RAHMAN E LARACHI, 2013; ACIDI <i>et al.</i> , <i>in press</i>
Constituinte de coluna cromatográfica	POOLE E LENCA, <i>in press</i> ; PAREDES <i>et al.</i> , <i>in press</i>
Fluídos térmicos	LIU <i>et al.</i> , 2014; PAUL, MORSHED E KHAN, 2013
Síntese de nanopartículas	DONG <i>et al.</i> , 2014; SIDDIQUI <i>et al.</i> , 2013; HELGADOTTIR <i>et al.</i> , 2013
Catálise	GODAJDAR, KIASAT E HASHEMI, 2013; MASSARO <i>et al.</i> , 2014; ZHOU <i>et al.</i> , 2013; ZARE <i>et al.</i> , 2013
Polimerização	SCHÜLER <i>et al.</i> , 2013; HOFMANN, SCHULZ <i>et al.</i> , 2013; KERSCHER <i>et al.</i> , 2013
Combustíveis	YASUDA E WATANABE, 2013; GAO <i>et al.</i> , 2014
Baterias	ZENG E JINHUI, 2014; MATSUMOTO <i>et al.</i> , <i>in press</i> ; CAI <i>et al.</i> , 2013

Continuação	
Aplicação	Referência
Solventes para cromatografia	NI <i>et al.</i> , 2014; VALLECILLOS, POCURULL E BORRULL, 2012; LAUS <i>et al.</i> , 2009
Biocatálise	DENNEWALD, PITNER E WEUSTER-BOTZ, 2011; PFRUENDER, JONES E WEUSTER-BOTZ, 2006; YANG, 2009; TAVARES <i>et al.</i> , 2012
Destilação	FIGUEROA <i>et al.</i> , 2012; QUIJADA-MALDONADO <i>et al.</i> , 2013; CAI, CUI E YANG, 2011
Separação de gases	LIANG, GAN E NANCARROW, 2014; ZHAO <i>et al.</i> , 2012; MAHURIN <i>et al.</i> , 2012; CSERJÉSI, NEMESTÓTHY E BÉLAFI-BAKO, 2010
Membrana	DAHI <i>et al.</i> , 2014; FORTUNY, COLL E SASTRE, 2014; KASAHARA, KAMIO E MATSUYAMA, 2014
Revestimento	XUN, ZHANG E LING, 2014; ROESSLER E SCHOTTENBERGER, 2014; ZHANG E ANDERSON, 2014; TRUJILLI-RODRIGUEZ <i>et al.</i> , 2014
Matrizes para MALDI-TOF	LI E GROSS, 2004; CALVANO <i>et al.</i> , 2012; MERIAUX <i>et al.</i> , 2010
Extração	ALMEIDA <i>et al.</i> , 2014; SOL-CHOI <i>et al.</i> , 2014; MATSUMIYA <i>et al.</i> , 2014; GARVEY E DIETZ, 2014; YANG <i>et al.</i> , 2014; KAMINSKI <i>et al.</i> , 2014; SHAO <i>et al.</i> , 2014; HAN <i>et al.</i> , 2014; GAO <i>et al.</i> , 2013; MANCINI <i>et al.</i> , 2013; BLAHUSIAK, SCHLOSSER E MARTÁK, 2013; MESA, PADRÓ E RETA, 2013; TSAOULIDIS <i>et al.</i> , 2013; LIU <i>et al.</i> , 2013; DOMÍNGUEZ, GONZÁLEZ E DOMÍNGUEZ, 2014

2.5.5 Dessulfurização extrativa (EDS) com líquidos iônicos

Dentre as características requerentes para a aplicação de um solvente no processo de EDS, encontram-se: uma boa capacidade extrativa para os compostos de enxofre, regeneração, baixa ou nenhuma taxa de contaminação do combustível e aplicabilidade em processos repetitivos (FERREIRA *et al.*, 2014; JIANG, LI E WANG, 2008; DHARASKAR *et al.*, 2014).

A eficiência de LIs em processo de extração de compostos orgânicos pode ser alterada com a mudança na solubilidade desses materiais em água. Isso porque, LIs altamente solúveis em água têm menor potencial na extração devido o equilíbrio dos compostos de enxofre e água de acordo com a natureza hidrofóbica do LI (DHARASKAR *et al.*, 2014). Isso acontece devido às fortes ligações de hidrogênio entre o líquido iônico e as moléculas da água. O que pode ser contornado com a escolha do ânion, este é determinado como fator primário para miscibilidade ficando o cátion como fator secundário (BRONDANI, 2013). Já é sabido que ânions como iodeto (I^-), brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), trifluoracetato ($CF_3CO_2^-$), acetato ($CH_3CO_2^-$) e ($CH_3SO_3^-$) atribuem ao líquido iônico solubilidade em água, ao passo que o hexafluororfosfato (PF_6^-) e bis(trifluormetilsulfonil)imida ($((CF_3SO_2)_2N^-)$) constituem líquidos iônicos hidrofóbicos (ALFASSI *et al.*, 2003; BRONDARI, 2013). Alguns ânions como o trifluormetilsulfonato ($((CF_3SO_2)_2N^-)$) e o tetrafluorborato (BF_4^-) quando presente em líquidos iônico, a solubilidade destes dependerá do cátion, assim a miscibilidade será atribuída de acordo com tamanho da cadeia do cátion, quanto maior a cadeia menor será sua miscibilidade (FRANZOI *et al.*, 2011). A miscibilidade de LIs, aplicados na extração de enxofre em combustível podem gerar perdas da capacidade extrativa e contaminação do combustível (DHARASKAR *et al.*, 2014).

Uma elevada viscosidade em líquidos iônicos é apresentada como uma característica negativa, influenciando na diminuição para a remoção dos compostos de enxofre via dessulfurização extrativa (EDS). Isso pode ser explicado pela alteração na transferência de massa e modificações no sistema líquido-líquido heterogêneo (TIAN, MENG E SHI, *in press*). A viscosidade em LIs está atrelada as forças atuantes nesses solventes como: Van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas. Fatores como o tamanho da cadeia alquílica do cátion atribui uma elevação aos valores de viscosidade, ânions BF_4^- e PF_6^- constituem LIs de elevada viscosidade devido as ligações de hidrogênios destes ânions e um aumento na temperatura acarreta em uma diminuição na viscosidade dos LIs (GASPAROTTO, 2009).

Durante a extração dos compostos de enxofre por extração com solventes convencionais e líquidos iônicos, alguns processos simultâneos podem ser observados como a desnitrogenação e a desaromatização dos combustíveis tratados (RODRÍGUEZ-CABO *et al.*, 2014). A mudança nesses parâmetros influenciam

diretamente nas propriedades do combustível. (HANSMEIER, MEINDERSMA E HAAN, 2001).

Bosmann e colaboradores (2001) foram os primeiros a aplicarem líquidos iônicos na dessulfurização extrativa de diesel real (375 ppm). Destacando a necessidade da utilização de extrações múltiplas (n=5) para a obtenção de um combustível que atenda as legislações. Isso é explicado pela presença de diversos tipos de compostos de enxofre com grau de remoção diferente. Além da presença de orgânicos de azoto e oxigênio inexistentes no óleo modelo de DBT (500 ppm). Observou-se que obteve-se óleo modelo abaixo de 50 ppm para a terceira extração enquanto que para o diesel real a menor concentração (75 ppm) foi obtida para a quinta extração.

Ban e colaboradores (2013) relatam a avaliação de líquidos iônicos metálicos (Fe, Mn, Bi, Co, Ni, Zn) em dessulfurização extrativa de um modelo diesel, obtido pela dissolução de DBT, BT e 4,6-DMDBT em n-octano, em temperatura ambiente sob agitação constante. Os resultados mostraram uma variação nos teores de enxofre removidos entre os líquidos iônicos metálicos e líquidos iônicos ausente de metais, indicando que a presença de metais nos líquidos iônicos influencia na extração dos compostos de enxofre, o que pode ser observado quando comparado os valores de enxofre removido dos líquidos iônicos puros e seu corresponde metálico.

Jiang e colaboradores (2014) aplicaram 4 tipos de líquidos com metil-imidazol ([C₄ MIM] BF₄, [C₈ MIM] BF₄, [C₄ MIM] PF₆ e [C₈ MIM] PF₆) na dessulfurização extrativa do óleo modelo de DBT. Observaram que o líquido iônico [C₈ MIM] BF₄, apresentou maior percentual (36,9%) para a remoção de DBT, seguido do [C₈ MIM] PF₆ com remoção de 37,1%. Chu e colaboradores (2008) realizaram um estudo com líquido iônicos de imidazol e piridina com ânion [BF₄]⁻ para a dessulfurização com duas matrizes de diesel reais. Obtendo melhores resultados para o líquido iônico de imidazol, com teores de remoção de 29,96 e 39,76%. A diferença entre os valores de remoção para os líquidos iônicos estudados pode ser elucidada pelo fato dos anéis dos compostos de enxofre serem semelhantes a estrutura do anel imidazol.

2.6 Técnicas de Análise de compostos de enxofre

Devido a exigência por combustíveis de baixo teor de enxofre, metodologias capazes para a determinação de baixo percentual de tal elemento tem se tornado necessárias. Dentre os métodos analíticos mais aplicados para tal finalidade, encontram-se as análises cromatográficas e espectroscópicas.

Beens E Tijssen (1997) aplicaram Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de SCO para identificação e quantificação dos compostos de enxofre em frações de médias de óleo destilado. Esse sistema apresenta boas separações de sinais para tióis, tiofenos sulfetos, benzotofeno e dibenzotiofeno. Asumana e colaboradores (2010) avaliaram a eficiência de líquidos iônicos na dessulfurização extrativa de óleo modelo com TF e DBT com aplicação de Cromatografia líquida de Alta Eficiência com detector de UV.

Longo *et al.* (2014) utilizaram Cromatografia à Gás com detector de ionização de chama (GC/FID) para a determinação do percentual removido de DBT tratado por dessulfurização oxidativa. Aguiar e colaboradores (2014) realizaram um estudo aplicando Fe^{III} porfirina dimérica como catalisador na dessulfurização oxidativa em óleo modelo de BT, DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT. Para aquisição dos resultados aplicaram a GC/FID. Toteva, Georgiev e Topalova (2014) descrevem a aplicação da Cromatografia Gasosa com espectroscopia de massa (GC/MS) para a avaliação do processo de dessulfurização oxidativa de óleo leve fluido.

Christopher *et al.* (2001) avaliaram a Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), para a determinação de baixas concentrações de enxofre em produtos petrolíferos. Nadkarni (2005) realizou um estudo comparando entre as técnicas indicadas pelos métodos ASTM D2622, D3120, D5453 e D6920, indicando Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (D2622) como uma metodologia com alta precisão.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar os líquidos iônicos morfolínicos e avaliar a sua eficiência na dessulfurização extrativa com óleo modelo de BT e diesel tipo A, assim como o processo de regeneração dos mesmos.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ por reação de neutralização equimolar das aminas (morfolina e n-metil-morfolina) e ácido fórmico;
- Caracterizar o líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear ^1H ;
- Aplicar os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ no processo de dessulfurização extrativa para óleo modelo de BT e analisar a sua eficiência de remoção do BT por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Aplicar o líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ no processo de dessulfurização extrativa do diesel tipo A e avaliar sua eficiência para a remoção dos compostos de enxofre por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão por Comprimento de Onda (WDXRF);
- Estudar o processo de regeneração do líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e avaliar a sua reutilização no processo de dessulfurização extrativa do diesel tipo A.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os reagentes, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados na síntese e caracterização dos líquidos iônicos morfolínicos [Morf]⁺[HCOO]⁻ e [Nmorf]⁺[HCOO]⁻, assim como para a aplicação dos líquidos iônicos na dessulfurização extrativa de um padrão de óleo modelo de BT e diesel tipo A.

As análises de Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foram realizadas no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da UFMA-Campus Bacanga, os espectros de ¹H RMN foram obtidos no Laboratório de Química Computacional (LQC) da Universidade Federal Fluminense. Enquanto que os ensaios de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) foram realizados na Central de Energia e Ambiente da UFMA-Campus Bacanga.

4.1 Reagentes

Na Tabela 4, estão apresentados todas especificações referentes aos reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 4 - Listagem de reagentes

Reagentes	Pureza (%)	Marca
Morfolina	99	Sigma Aldrich
N-metil morfolina	99	Sigma Aldrich
Ácido Fórmico	99	Sigma Aldrich
Octano	98	Sigma Aldrich
Benzotiofeno	98	Acros Organics
n-Hexano		Merck

Como matriz real foi utilizado um diesel B0S500 cedido pela Distribuidora de Combustível Granel Ltda, localizada na cidade de São Luís-MA.

4.2 Síntese dos líquidos iônicos de morfolina

Para a síntese dos líquidos iônicos de interesse, realizou-se a reação de neutralização equimolar da amina com o ácido fórmico conforme metodologia adotada por Brigouleix *et al.*(2010). A amina (morfolina ou n-metil morfolina) foi colocada em um balão de fundo redondo, imerso em banho de gelo. Em seguida, o ácido fórmico foi adicionado gota a gota por aproximadamente por 1 hora mantendo a temperatura abaixo de 25°C e sob agitação constante. Após o término da adição do ácido a reação foi mantida por 4 horas com agitação constante a temperatura ambiente. O produto obtido foi seco à vácuo por 12 horas a temperatura de 80°C para a remoção da umidade e do excesso de ácido fórmico.

4.3 Caracterização dos líquidos iônicos

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros de infravermelho dos líquidos iônicos utilizou-se um espectrofotômetro SHIMADZU modelo IRPrestige-21, empregando o método de transmitância com preparação em pastilhas de KBr, com n° de scans igual a 45, resolução de 8 cm⁻¹ e faixa de análise na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton e Carbono (¹H RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX, frequência 400 MHz e utilizando CDCl₃ como solvente.

4.4 Processo de Dessulfurização

4.4.1 Dessulfurização do óleo modelo de benzotiofeno

4.4.1.1 Preparação do padrão óleo modelo de benzotiofeno

Antes da aplicação dos líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ na dessulfurização do diesel tipo A, realizou-se o estudo preliminar com um padrão de óleo modelo de benzotiofeno. O óleo modelo foi preparado pela dissolução de 0,5 g de BT em 1L de octano, obtendo uma concentração final de 714 ppm.

4.4.1.2 Dessulfurização extrativa com única extração do BT com os LIs

Os ensaios com extração simples aplicando os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ utilizaram as seguintes condições: razões v/v (LI/óleo modelo) 1:1, 1:3 e 1:5 de LI/óleo modelo. Os volumes de LI e óleo modelo foram colocados em um balão sob agitação constante à temperatura ambiente por 30 minutos. Após a extração, o BT remanescente no óleo modelo foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiente (CLAE).

4.4.1.3 Dessulfurização extrativa com múltiplas extrações do BT com os LIs

Para a dessulfurização com múltiplas extração aplicando os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$, aplicou-se as razões v/v (LI/óleo modelo) 1:1 e 1:2 com número de extração igual a 3. Os volumes de LI e óleo modelo foram introduzidos em balão sob agitação por 30 minutos. A cada 10 minutos separaram-se as fases, sendo adicionada uma nova carga de líquido iônico puro ao óleo modelo. Esse processo foi repetido duas vezes. Após as extrações, o óleo modelo foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiente (CLAE) para determinar o teor de BT.

4.4.1.4 Preparação da curva de calibração

Para a quantificação de BT, construiu-se uma curva de calibração com concentrações na faixa de 2 a 714 ppm em triplicata do referido padrão (item 4.4.1.1).

4.4.1.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Os padrões foram analisados em um cromatógrafo a líquido com um volume de amostra de 20 µL, uma coluna C-18 (CLC-ODS (M)), 150 mm x 4,6 mm (LC COLUMN SHIMADZU), à temperatura ambiente, tendo como fases móveis metanol (90%) e água (10%) em fluxo de 1 mL.min⁻¹. A detecção foi realizada em um detector de Ultra-Violeta com comprimento de onda de 280 nm.

4.4.2 Dessulfurização do diesel tipo A

Para o estudo da eficiência do líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻ na remoção dos compostos organossulfurados no diesel tipo A, aplicou-se os processos com única e múltiplas (n=3) extrações nas razões v/v (LI/diesel) 1:1 e 1:3 com tempos de extração de 30 e 60 minutos. Após o término de cada extração, separou-se o diesel e analisou-se a percentagem total de enxofre por espectroscopia de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

As análises espectroscópicas de WDXRF foram realizadas em um equipamento BRUKER, modelo S8 Tiger com fonte de radiação Ródio (Rd), utilizando método calibrado PETRO QUANT com curva de cristal XS-55, colimador 0,46°, excitação de 1kW com configurações de 20 kW e 50 mA, com 2 theta a 25,022 °, gás hélio, filme Prolene[®] (3,6 µm), recipiente em teflon e diâmetro da máscara de 34mm.

4.5 Regeneração e reutilização do líquido iônico morfolínico

Após a aplicação do líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻ na dessulfurização extrativa do diesel tipo A procedeu-se a metodologia para a regeneração do mesmo. Para tanto, utilizou-se o método sugerido por Gao *et al.* (2009). Dessa forma, após o processo de EDS, razão v/v (diesel/LI) 1:3 e tempo de 30 minutos, separou-se a fase diesel (para

quantificação por WDXRF) e a fase líquido iônico foi reextraída duas vezes com hexano na proporção v/v 1:1 por 30 minutos, em seguida o líquido iônico foi aquecido a 80°C para a evaporação do hexano, posteriormente o líquido iônico regenerado foi introduzido em uma nova etapa de EDS. Esse processo foi repetido 3 vezes.

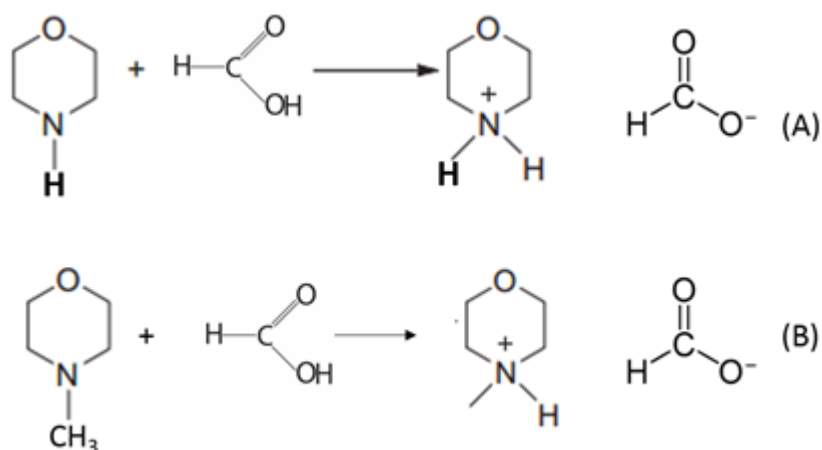
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados deste trabalho foi dividida basicamente em duas partes: a síntese dos líquidos iônicos morfolínicos e suas caracterizações pelas técnicas de Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN) e o estudo das condições de dessulfurização extrativa com os líquidos iônicos sintetizados, usando duas matrizes um padrão óleo modelo de benzotiofeno e o diesel tipo A, como também a reutilização do líquido iônico regenerado na dessulfurização extrativa do diesel.

5.1 Síntese dos líquidos iônicos morfolínicos

Os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ foram preparados reagindo quantidades equimolares de morfolina e N-metil morfolina e ácido fórmico (Figura 14)

Figura 14 - Reação de síntese dos líquidos iônicos. (A) Formiato de morfolinium $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e (B) Formiato de n-morfolinium $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$



Fonte: Da autora

Após a purificação dos líquidos iônicos, observou-se uma coloração amarelada para os dois líquidos sintetizados. Essa coloração pode ser associada a impurezas

oriundas dos reagentes aplicados na síntese dos líquidos iônicos. Esse fato pode ser observado também em líquidos iônicos comerciais, o que não impede a sua utilização em reações orgânicas e em estudo catalíticos (NOCHEMANN, NINNEMANS E DRIESEN, 2005). Para a determinação da eficiência do método aplicado para a obtenção dos líquidos iônicos propostos, obtiveram-se os rendimentos bruto, após a síntese, e líquido, após a purificação dos líquidos iônicos. Para o líquido iônico $[N\text{morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ obteve-se um rendimento bruto de 95% e rendimento líquido de 88%. Enquanto que o líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ apresentou rendimento bruto de 98% e rendimento líquido de 94%.

5.2 Caracterização dos líquidos iônicos

5.2.1 Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 15 encontram-se o espectro na região do infravermelho da morfolina, ácido fórmico e do líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$. Observou-se em 1730 cm^{-1} modo vibracional referente a carbonila $\text{C}=\text{O}$ presente no formiato, em 3480 cm^{-1} modo vibracional alusivo ao estiramento $\text{N}-\text{H}$ (SILVA, 2013), os modos vibracionais para a deformação axial para a ligação $\text{C}-\text{N}$ da morfolina foram observados em 1069 e 2928 cm^{-1} , estiramento axial do grupo metileno foi observado na região entre $2900 - 3000\text{ cm}^{-1}$ e em 3500 cm^{-1} um deslocamento referente a deformação axial da OH^- provavelmente do ácido residual ou umidade.

Na Figura 16 são mostrados os espectros da n-metil-morfolina, ácido fórmico e do líquido iônico $[N\text{morf}]^+[\text{HCOO}]^-$. Observou-se no espectro do líquido iônico do estiramento axial com intensidade fraca em 1120 cm^{-1} referente a ligação $\text{C}-\text{N}$, em 1730 cm^{-1} um estiramento de intensidade fraca atribuído a carbonila $[\text{C}=\text{O}]$ do formiato, em 3500 cm^{-1} um deslocamento referente a deformação axial da $[\text{OH}]^-$ provavelmente do ácido residual ou umidade (MUTHUKUMAR et al., 2007; SOARES, REZENDE E FORTES, 2010).

Figura 15 - Espectros vibracionais sobrepostos do ácido fórmico, morfolina e líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$

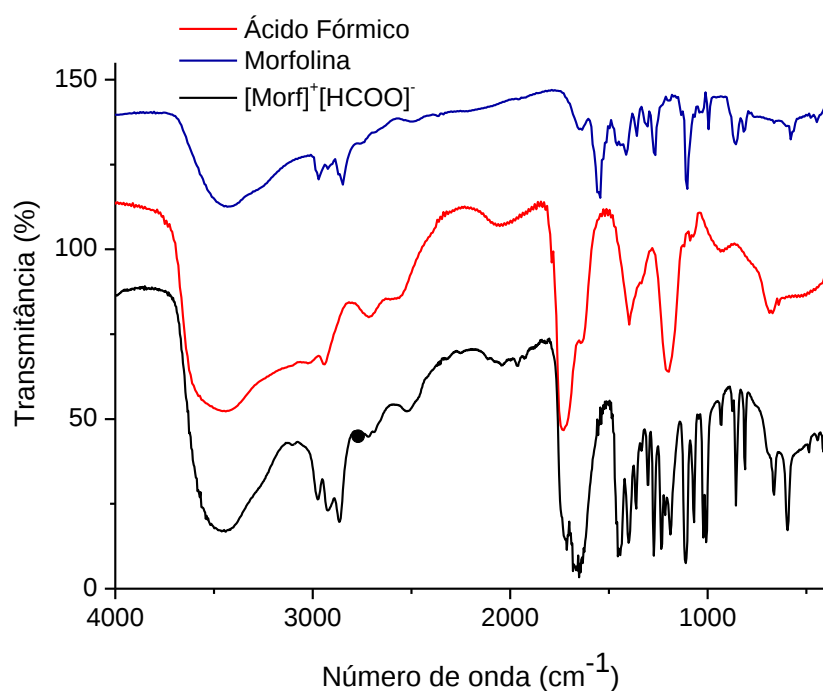
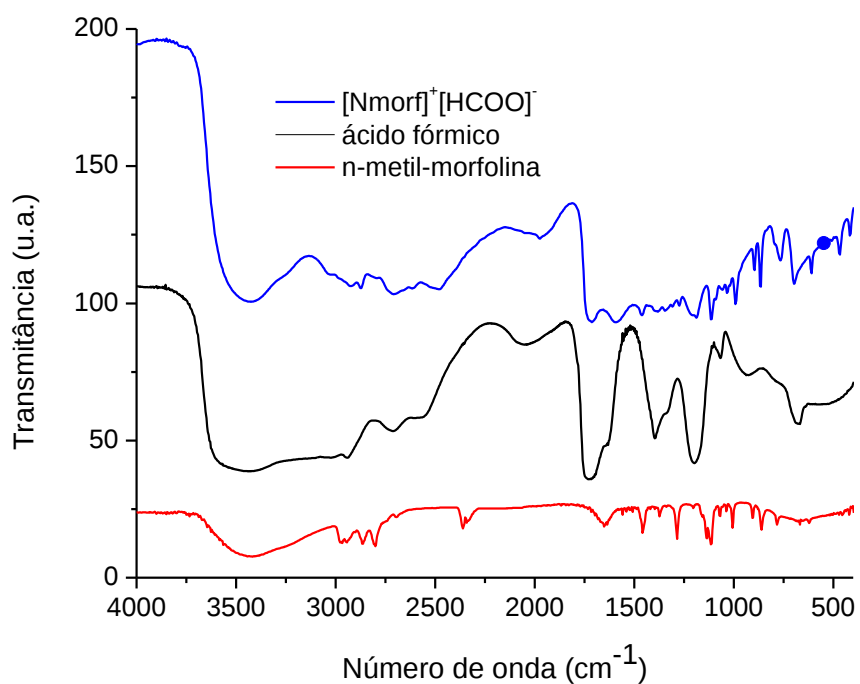


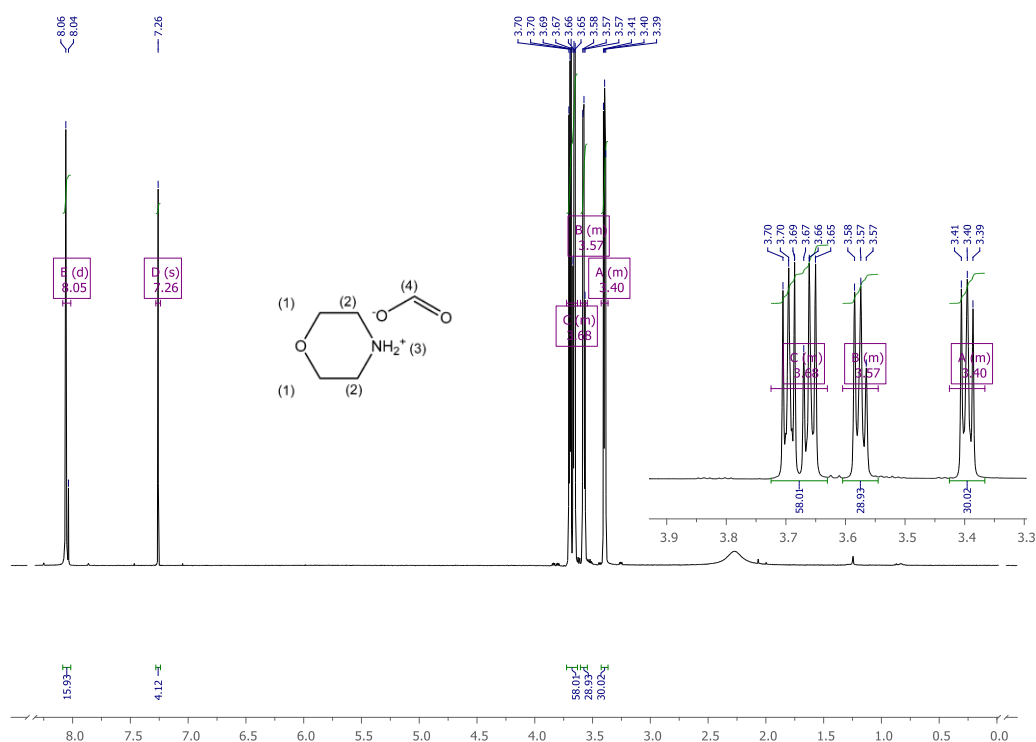
Figura 16 - Espectros vibracionais sobrepostos do ácido fórmico, morfolina e líquido iônico $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$



5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN)

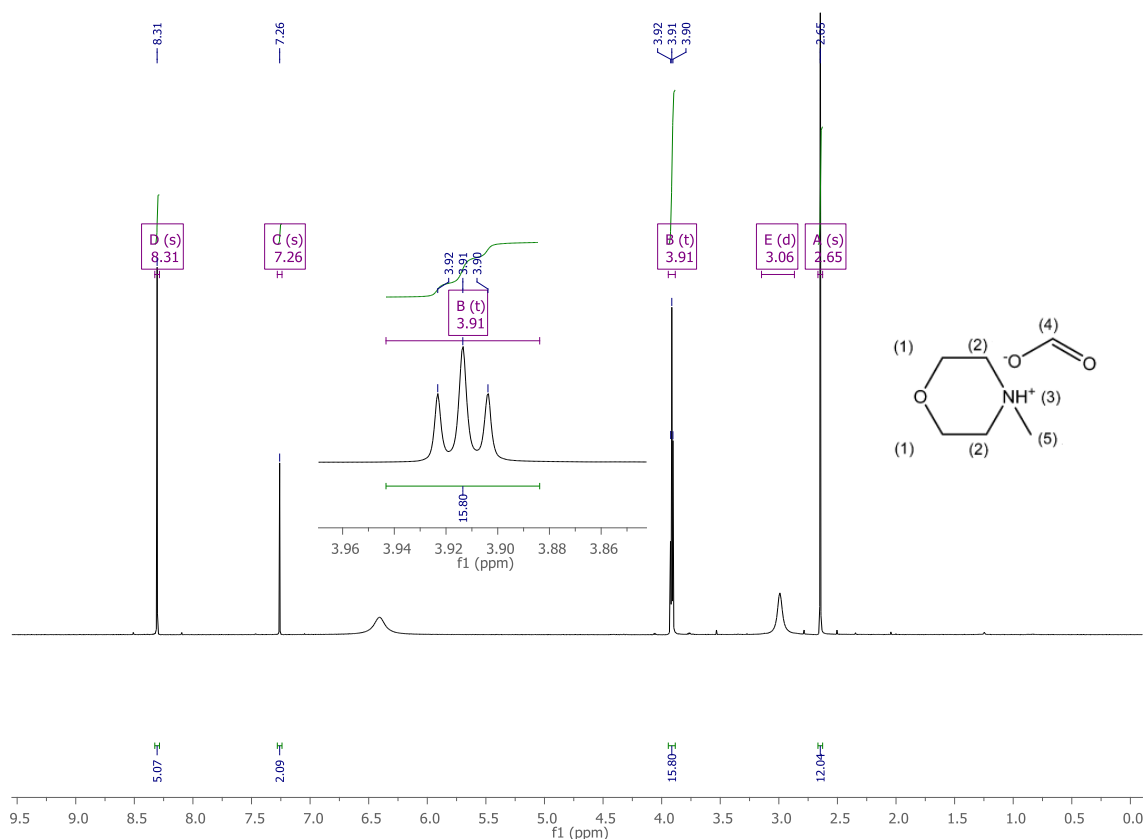
No espectro de ^1H RMN do líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ (Figura 17), observou-se um tripleto em 3,69 ppm referente aos quatros hidrogênios (1), um tripleto em 3,66 ppm atribuído aos quatros hidrogênios (2), um singleto em 7,26 ppm referente aos dois hidrogênios (3) e um singleto em 8,06 ppm referente a um hidrogênio (4).

Figura 17 - Espectro de ^1H RMN (400 MHz, 25°C) de $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ em CDCl_3



Na Figura 18, encontra-se o espectro do líquido iônico $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$, observou-se um singleto em 2,65 ppm atribuído aos três hidrogênios da metila (3), em 2,97 ppm um sinal largo atribuído aos quatros hidrogênios (2), em 3,91 ppm um tripleto referente aos quatros hidrogênios metilênicos (1), um singleto em 7,26 ppm referente aos três hidrogênios (5) e um singleto em 8,31 ppm referente ao hidrogênio(4). Os dados obtidos estão de acordo com aqueles relatados por Brigouleix *et al.*(2010).

Figura 18 - Espectro de ^1H RMN (400 MHz, 25°C) de $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ em CDCl_3



5.3 Dessulfurização

5.3.1 Dessulfurização do óleo modelo

Para o desenvolvimento deste trabalho, a escolha do benzotiofeno (BT) se deu porque esse composto sulfurado, juntamente com o tiofeno (TF), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados apresentam maior dificuldade durante a hidrodessulfurização, em combustíveis.

Para a quantificação por CLAE do BT remanescente no óleo modelo após o processo de dessulfurização, utilizando os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$, construiu-se a curva de calibração para o referido padrão. Para tanto, aplicou-se o método de padrão externo, que consiste na preparação de soluções padrões com diferentes concentrações (CORREIA, 2008). Após a análise

das soluções, suas áreas foram integradas e relacionadas com as concentrações por regressão linear.

Para a construção da curva de calibração do BT, relacionou-se as médias de cada concentração de BT *versus* a sua área correspondente, conforme a Tabela 5.

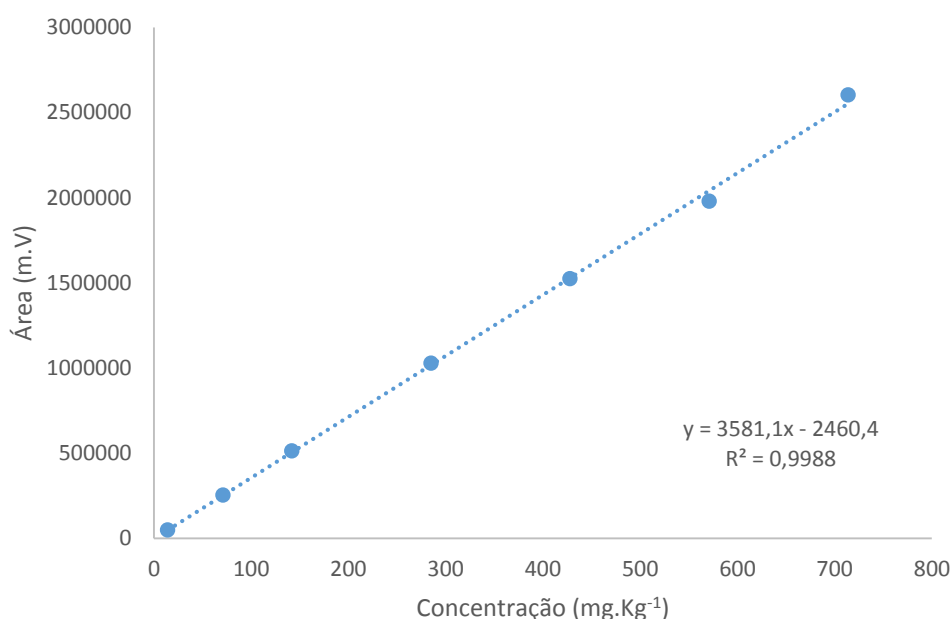
Tabela 5 - Dados de concentração de BT *versus* área utilizados na construção da curva de calibração no HPLC

Concentração de BT (ppm)	Área 1 (mV.s)	Área 2 (mV.s)	Área 3 (mV.s)	Área (média) (mV.s)	Desvio Padrão
2	7012	7015	7015	7014	1,73
14	49098	49097	49101	49098	2,08
71	253713	253711	25314	253713	1,52
142	513367	513368	513369	513367	1,00
285	1027962	1027965	1027959	1027962	3,00
428	1524875	1524873	1524878	1524875	2,51
571	1978700	1978697	1978703	1978700	1,73
714	2602906	2602909	2602903	2602906	3,00

Com base nesses dados é possível estabelecer o coeficiente de correlação (r), que diz acerca da confiança dos dados fornecidos pela curva de calibração. Assim, quanto mais próximo do valor 1, menor será a dispersão dos dados experimentais e a incerteza de r , o que determina uma boa linearidade à curva (COSTA,2012).

O INMETRO estabelece como aceitável para coeficiente de correlação os valores iguais ou superiores a 0,90 (INMETRO, 2010). Assim o valor obtido de 0,9988 (Figura 19) para o coeficiente de correlação (r) referente a curva de calibração para BT, corresponde a um bom ajuste linear para dados frente a linha de regressão (SILVA *et al.*, 2013).

Figura 19 - Curva de calibração para óleo modelo de BT



Além da análise do coeficiente de correlação (r), o estudo estatístico pela análise de variância (ANOVA) pode ser realizado para a determinação do ajuste do modelo de regressão linear (ALVES *et al.*, 2010). Observou-se pelos resultados da ANOVA apresentados na Tabela 6, que o valor de $F_{\text{calculado}}$ (F_0), obtido pela razão MQ_{reg}/MQ_r , é maior do que 10 vezes o valor do F tabelado ou $F_{\text{crítico}}$ ($F_{1, n-2}$) com nível de confiança (n) igual a 95% (PIMENTEL E NETO, 1996). Garantindo ao modelo um caráter linear e um bom ajuste para a faixa de concentração estudada.

Tabela 6 - ANOVA da curva de calibração do BT

	Grau de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	1	3,99E+12	3,99E+12	2,42E+3	6,60
Resíduo	4	6,58E+9	1,65E+09		
Total	5	3,99E+12			

Tendo como intuito o estudo do comportamento dos líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ na dessulfurização do óleo modelo de BT,

estabeleceu-se fixos os parâmetros tempo e temperatura, os quais foram definidos de acordo com trabalhos aplicando líquidos iônicos na dessulfurização extrativa. Assim, optou-se por alterar o modo de extração (única e múltiplas extrações) e o tipo de líquido iônico.

Após a análise cromatográfica do óleo modelo dessulfurizado, obteve-se a área relativa ao pico do BT remanescente no óleo modelo por meio da integração do mesmo, realizado manualmente no módulo de tratamento do equipamento. Para a quantificação de BT, substituiu-se o valor da área de BT na equação da reta (1).

$$Y = 3581,1x - 2460,4 \quad (\text{Eq.1})$$

na qual: Y= área referente ao pico de BT e x= concentração de BT após a dessulfurização (C_f)

De posse dos valores de BT presente no óleo modelo dessulfurizado, realizou-se o cálculo para a determinação do percentual de composto sulfuroso (BT) que tinha sido removido pelo processo de extração. Para tanto, subtraiu-se o valor de BT restante no óleo modelo do valor inicial de BT (Eq. 2), posteriormente realizou-se o cálculo percentual conforme a equação (3).

$$C_r = 714 - C_f \quad (\text{Eq. 2})$$

na qual: C_r = concentração de BT removida ; C_i = Concentração inicial do óleo modelo e C_f = concentração de BT após a dessulfurização extrativa.

$$\%BTr = \frac{C_r \times 100}{714} \quad (\text{Eq. 3})$$

em que: $\%BTr$ = teor de BT removido; C_r = concentração remanescente de BT no óleo modelo e C_i = Concentração inicial do óleo modelo.

Os resultados para o teor percentual de BT remanescente nas amostras tratadas com o processo de EDS com única extração, estão apresentados na Tabela 7.

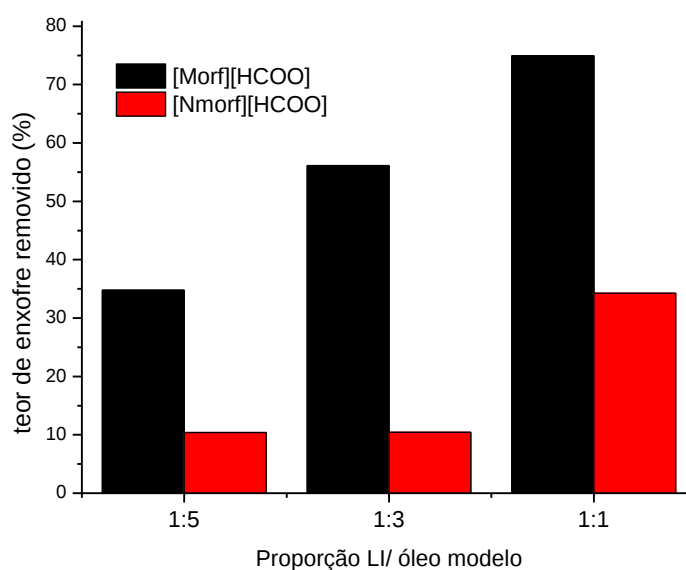
Tabela 7 - Resultados para a dessulfurização extrativa com única extração para o óleo modelo de BT

Tipo de extração	Tipo de LI	Razão LI/óleo modelo(v/v)	Área (mV)	C _f (ppm)	C _r (ppm)	%BT _r
Única Extração	[Morf] ⁺ [HCOO] ⁻	1:5	1664800	466	248	34,73
		1:3	1118071	313	401	56,16
		1:1	636913	179	535	74,93
	[Nmorf] ⁺ [HCOO] ⁻	1:5	2288157	640	74	10,36
		1:3	2286988	639	75	10,50
		1:1	1676828	469	245	34,31

C_f= concentração de BT após a dessulfurização extrativa; C_r= concentração removida de BT no óleo modelo e %BT_r = teor de BT removido

Com base na Tabela 7, fez-se o gráfico das razões v/v (LI/óleo modelo) *versus* teor removido para a dessulfurização extrativa com única extração do óleo modelo de BT (Figura 20).

Figura 20 - Estudo das razões v/v (LI/óleo modelo) para o óleo modelo de BT para EDS com única extração



Condições experimentais EDS: Temperatura ambiente e tempo de 30 min

Um dos parâmetros importante para a extração de um composto indesejável em qualquer matriz, é escolha da razão a ser aplicada a EDS. Portanto, a razão v/v (LI/ óleo modelo) foi estudada para a determinação da melhor proporção para a aplicação na EDS. Com base nos resultados apresentados, observou-se que um aumento na razão v/v (LI/óleo modelo) acarreta em uma maior remoção do composto sulfurado (BT). Isso pode ser explicado, porque quanto menor o volume de matéria energética (óleo modelo), maior será a interação entre o agente extrator (líquido iônico) e o composto de enxofre, aumentando assim a eficiência do processo de extração líquido-líquido. Isso corrobora para o aumento em 53,62% para a remoção de BT aplicando o líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻ e 23,95% com o líquido iônico [Nmorf]⁺[HCOO]⁻ quando a proporção é alterada de 1:5 para 1:1. Assim dentre as proporções estudadas, a razão (v/v) 1:1 apresenta-se como a melhor a ser utilizada no processo de EDS para o óleo modelo de BT.

Um outro aspecto importante observado na Figura 21, é uma grande diferença entre os resultados de remoção de BT para os dois líquidos iônicos. Tendo o [Morf]⁺[HCOO]⁻ uma maior eficiência de extração do que líquido iônico [Nmorf]⁺[HCOO]⁻. Esse resultado pode ser explicado pelo coeficiente de partição, que é um fator importante para o processo de extração, ou seja, este indica qual o solvente é mais apropriado para um processo de extração diante de uma ampla variedade de solventes (WILFRED, MAN E CHAN, 2013). No caso da extração de compostos de enxofre em combustíveis, o K_n indica a quantidade de composto sulfurado transferida para a fase do líquido iônico (ANANTHARAJ E BANERJEE, 2010). Um maior valor de K_n , implica em uma alta miscibilidade entre o composto a ser extraído e o solvente extrator (LI), consequentemente uma maior eficiência para a dessulfurização extrativa (JIANG *et al.*, 2008; MAITY, BASE E SENGUPTA, 2014).

Para o cálculo do coeficiente de partição (K_n), seguiu-se a metodologia proposta por FLORES *et al.* (2014). Onde sugeri o uso do *log* do coeficiente de partição (Equação 6).

$$K_n = \frac{(\%S_{inicial} - \%S_{final})}{\%S_{restante}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Observando os valores do coeficiente de partição para os líquidos iônicos mostrados na Tabela 8, verificou-se que o líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ apresenta maiores valores de $\log K_n$ em relação ao líquido iônico $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$, indicando uma maior miscibilidade entre o composto sulfurado (BT), ou seja, é mais solúvel nesse líquido iônico.

Tabela 8 - Coeficientes de partição para os ensaios de dessulfurização extrativa com única extração

Razão LI/óleo Modelo (v/v)	Coeficientes de partição $\log (K_n)$	
	$[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$	$[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$
1:5	-0,27	-0,93
1:3	0,10	-0,89
1:1	0,47	-0,28

Apesar do elevado percentual de remoção do composto sulfurado obtido com extração simples, o teor de enxofre final no óleo modelo não atende a obrigatoriedade da legislação vigente (10 ppm). Por isso, aplicou-se a metodologia com extração múltiplas.

No caso de múltiplas extrações (n=3) os resultados da percentagem de BT, seguiu o mesmo procedimento utilizado na dessulfurização extrativa com única extração. Na Tabela 9, encontra-se os resultados da análise quantitativas feitas por CLAE para dessulfurização extrativa com múltiplas extrações.

Tabela 9 - Resultados para a dessulfurização extrativa com múltiplas extrações para o óleo modelo de BT

Tipo de Extração	Tipo de LI	Razão LI/óleo Modelo (v/v)	Área (mV)	C _f (ppm)	C _r (ppm)	%BT _r
Múltiplas Extrações	[Morf] ⁺ [HCOO] ⁻	1:1	12601	4	710	99,44
		1:2	22169	7	707	99,01
	[Nmorf] ⁺ [HCOO] ⁻	1:1	405699	114	600	84,03
		1:2	110458	32	682	95,52

C_f= concentração de BT após a dessulfurização extrativa; C_r= concentração removida de BT no óleo modelo e %BT_r = teor de BT removido

Comparando os dados da tabela 7, com única extração, e a tabela 9, com extração múltiplas, verificou-se um aumento na percentagem de BT de 34,31% para 84,03% para a proporção v/v 1:1 com tempo de 30 minutos para o líquido iônico [Nmorf]⁺[HCOO]⁻. Esse aumento pode ser associado a nova carga de líquido iônico que é adicionada a cada etapa de extração, evitando assim, a saturação do líquido iônico e aumentando o percentual removido de BT.

Para o líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻, verificou-se um aumento de 74,93% para 99,44% comparando os processos com única e múltiplas (n=3) extração com razão v/v (LI/óleo) 1:1 e tempo de extração igual a 30 minutos. O que garantiu concentrações de BT abaixo do limite estabelecido pelo PROCONVE.

5.3.2 Dessulfurização do diesel do tipo A

Para o desenvolvimento do estudo de dessulfurização extrativa com diesel tipo A, utilizou-se amostra cedida pela Distribuidora de Combustível Granel Ltda.

No estudo de dessulfurização extrativa com o diesel tipo A, utilizou-se somente o líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻, considerando os resultados obtidos na EDS do óleo modelo de BT. Para as condições de dessulfurização do diesel tipo A, aplicou-se

nesse estudo os parâmetros experimentais empregadas para o óleo modelo de BT, ou seja, dessulfurização extrativa com única e múltiplas (n=3) extração.

Para a análise quantitativa do teor de compostos de enxofre presente no diesel tipo A no processo de EDS, aplicou-se a técnica de WDXRF, que determinação a percentagem de enxofre total na amostra. Inicialmente a amostra do diesel tipo A foi analisada para determinar a concentração total de enxofre, obtendo uma concentração de 457 ppm (m/m) de enxofre total. Após o processo de dessulfurização extrativa, o diesel tipo A foi analisado e a concentração final de enxofre na amostra e o percentual removido foram obtidos pelas equações 5 e 6.

$$Cr = 457 - Cf \quad (\text{Eq. 5})$$

em que: C_r = concentração removida de enxofre no diesel e C_f = concentração final de enxofre total no diesel.

$$\%Sr = \frac{Cr \times 100}{457} \quad (\text{Eq. 6})$$

na qual: $\%Sr$ = percentual de enxofre total removido do diesel e C_r = concentração removida de enxofre no diesel

Os resultados para os teores de enxofre total no diesel para as amostras tratadas com o processo de EDS com única e múltiplas extrações, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados para a dessulfurização extrativa com única e múltiplas extrações para o diesel real

Tipo de Extração	Tempo (min)	Razão LI/diesel(v/v)	C_i (ppm)	C_r (ppm)	%S_r
Única Extração	30	1:1	350	107	23,41
		1:3	393	64	14,00
	60	1:1	304	153	34,48
		1:3	376	81	17,72
Múltiplas extrações	30	1:1	279	178	38,95
		1:3	354	103	22,54
	60	1:1	240	217	47,48
		1:3	356	101	22,10

C_r= concentração removida de enxofre no diesel; C_i= concentração final de enxofre total no diesel; %S_r= percentual de enxofre total removido do diesel; Concentração de enxofre inicial=457 ppm

De acordo com os resultados apresentados acima, observou-se que o processo com única extração obteve remoção de 34,48%, para os compostos de enxofre no diesel, com razão volume/volume (LI/diesel) 1:1 com tempo de 60 minutos.

Para a metodologia com múltiplas extrações (n=3), a melhor remoção (47,48%) foi encontrada utilizando as mesmas condições para EDS com extração simples. Esse valor pode ser equiparado a resultados reportado pela literatura, que estudam o processo EDS em diesel real aplicando líquidos iônicos tradicionais, conforme Tabela 11.

Tabela 11 - Comparação do teor de enxofre removido aplicando EDS com razão 1:1

Líquido iônico	% S removido	Nº de extrações	Referência
[Morf] ⁺ [HCOO] ⁻	47,5	3	Nesse Trabalho
[C ₆ ^{2,4} mmpy] ⁺ [NTF ₂] ⁻	37,8	3	RODRÍGUEZ-CABO <i>et al.</i> , 2014
[BMIM] BF ₄	50,4	4	DHARASKAR <i>et al.</i> , 2013
trihexil tetradecil fosfio bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato	46,7	3	DHARASKAR <i>et al.</i> , 2014
[BMIM][BF ₄]	19,1	3	GAO <i>et al.</i> , 2009
[BMIM][PF ₆]	21,7		
[BMIM][FeCl ₄]	40,1		

Conforme os valores apresentados pela Tabela 10, observou-se que o teor de remoção para os compostos de enxofre obtido para o líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻ na matriz diesel tipo A, enquadra-se dentro da faixa percentual mencionada pela literatura. Como já visto, o aumento no número de extrações influencia no acréscimo no teor de enxofre removido, analisando a Tabela 11 observa-se que o valor de maior remoção, 50,4%, foi obtido pelo processo de EDS com 4 etapas de extrações.

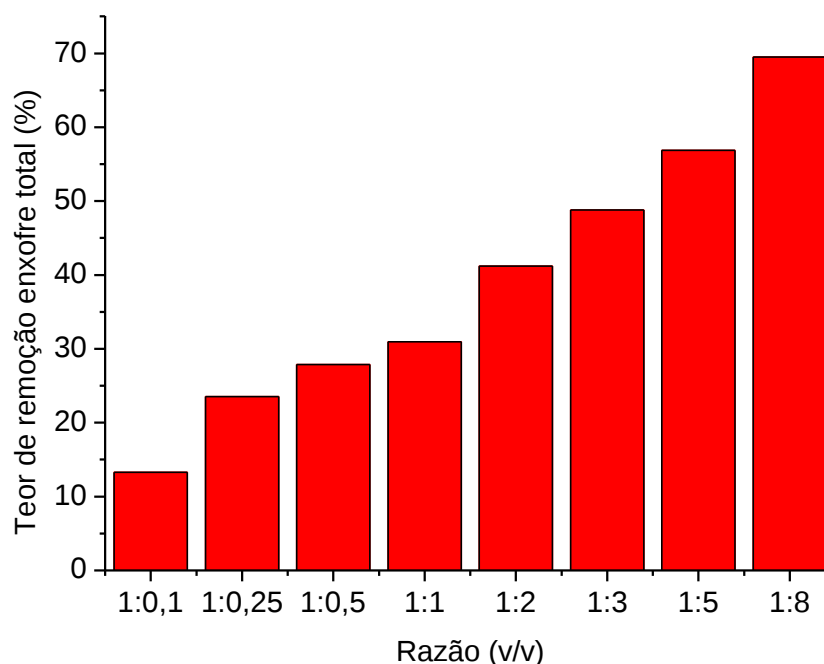
Vale ressaltar que ocorreu uma diferença na remoção dos compostos de enxofre para o óleo modelo e o diesel tipo A, o que pode ser explicado pela presença de somente um composto de enxofre no óleo modelo (BT) que apresenta uma alta solubilidade no líquido iônico. Por outro lado o diesel tipo A, contém diversos compostos (mercaptanas, tiofeno, DBT e seus derivados) que apresenta baixa solubilidade no líquido iônico.

Considerando o estudo realizado anteriormente para o diesel tipo A com razão v/v (LI/diesel) utilizando como menor proporção 1:1, fez-se o estudo com a seguinte variação de volumes (diesel/LI): 1:0,25; 1:0,1; 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3; 1:5 e 1:8. Onde foram mantida o tempo de extração com 30 minutos para a dessulfurização extrativa com única extração.

Comparando os valores obtidos pela Figura 21 e o estudo de dessulfurização extrativa (Tabela 10), observou-se que o percentual removido de enxofre total para o diesel tipo A com razão v/v (diesel/LI) 1:3 e tempo de 30 minutos equivale ao teor

removido pelo tratamento com múltiplas extrações aplicando razão v/v (LI/diesel) 1:1 com tempo de 60 minutos (Tabela 10).

Figura 21 - Estudo das razões (v/v) para a dessulfurização extrativa para o diesel tipo A



Dessa forma, obtêm-se o mesmo teor de remoção para os compostos de enxofre para o diesel tipo A. Porém, com o tempo de extração reduzido de 60 para 30 minutos, o que em escala industrial é economicamente viável, devido à redução com a energia utilizada para manter o sistema sob agitação e trabalho para homem-hora. Analisando o gráfico 21, percebeu-se ainda que obteve-se um teor de remoção de 69,50% aplicando uma razão v/v (diesel/LI) de 1:8. Embora este valor seja significativo para EDS do diesel tipo A, têm-se que levar em consideração a questão econômica com o uso de grande quantidade de LIs extrator.

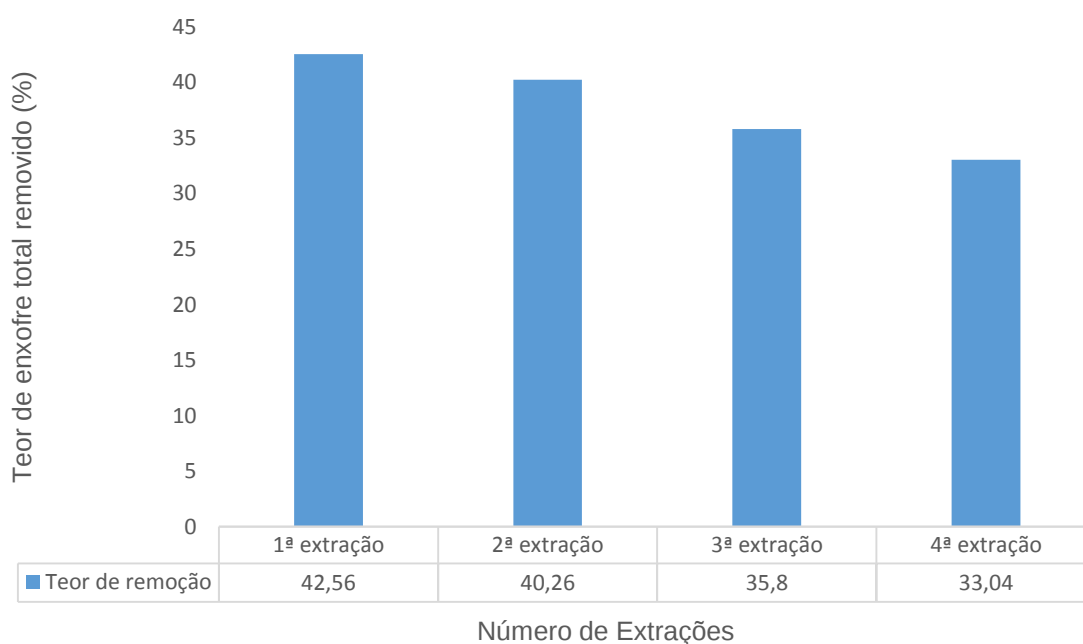
Apesar do líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ apresentar resultados equivalente a outros LIs tradicionalmente estudados e aplicados na dessulfurização extrativa do diesel. Os teores de enxofre finais obtidos não ficaram dentro dos níveis estabelecidos pela legislação vigente. Assim, para obter um diesel dentro da especificação, faz-se necessário associar outro processo de dessulfurização profunda à EDS. Dentre os mais aplicados, encontra-se a dessulfurização extrativa/oxidativa, que consiste na

oxidação dos compostos de enxofre a sulfonas e sulfóxidos correspondentes com posterior extração desses compostos.

5.3.3 Regeneração do líquido iônico

Dentre as metodologias comumente aplicadas na regeneração de líquidos iônicos utilizados na dessulfurização em combustíveis, encontra-se: o aquecimento do LI para a remoção dos compostos de S, precipitação dos compostos de enxofre por diluição em água e a reextração com hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição (GAO *et al.*, 2009). EßER, WASSERSCHIED E JESS (2004) indicam que a regeneração de líquidos iônicos utilizados em EDS de diesel real se torna difícil devido a remoção de DBT ou DBT's, com ponto de ebulição maior de 200°C, o que impede a remoção dos compostos de enxofre presente no líquido iônico por simples aquecimento. Assim, os autores indicam a regeneração desses líquidos iônicos por reextração com hidrocarbonetos com pontos de ebulição baixos, tais como pentano e hexano. Na Figura 22, encontra-se os valores para a regeneração do líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻ aplicado na dessulfurização extrativa do diesel tipo A.

Figura 22 - Regeneração do líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻



Analisando a figura acima, observou-se que a cada ciclo de regeneração o líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$, reduziu a sua eficiência para remoção dos compostos de enxofre. Observou-se que após a quarta extração ocorreu uma leve redução de 9% no teor de compostos de enxofre do diesel tipo A em relação a primeira extração. Portanto, o estudo de regeneração demonstrou que o líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ pode ser aplicado em processos sucessivos, sem ocorrer a saturação do mesmo.

CONCLUSÃO

- Os líquidos iônicos $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ e $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ foram obtidos com rendimentos satisfatórios e as análises de FTIR e RMN confirmaram a sua síntese;
- Os líquidos iônicos foram avaliados quanto à sua eficiência no processo de extração de compostos de enxofre e óleo modelo e diesel tipo A. O líquido iônico $[\text{Nmorf}]^+[\text{HCOO}]^-$ apresentou baixa capacidade de remoção de benzotiofeno, o que determinou a sua não aplicação na dessulfurização extrativa do diesel tipo A;
- O líquido iônico $[\text{Morf}]^+[\text{HCOO}]^-$ apresentou rendimento para a remoção de compostos de enxofre equivalente a líquidos iônicos tradicionalmente citados na literatura. Alcançando uma remoção de 74,93% de BT para o processo com extração simples com proporção 1:1 e 99,44% para o processo com múltiplas extrações (n=3);
- Para o processo com extração simples aplicado ao diesel real, obteve-se uma remoção de 34,48% para os compostos totais de enxofre com proporção 1:1 e tempo de extração de 60 minutos;
- O processo com múltiplas extrações (n=3) atribuiu ao diesel real uma remoção de 47,48% dos compostos de enxofre total para a proporção 1:1 e tempo de extração de 60 minutos;
- O estudo das razões v/v (LI/diesel) indicou que o rendimento obtido para proporção 1:3 com tempo de 30 minutos equivale ao processo com múltiplas extrações com tempo de 60 minutos;
- O processo de regeneração do líquido iônico utilizado na dessulfurização extrativa do diesel indicou, que esse pode ser realizado até a quarta extração sem que ocorra grande diferença no teor de enxofre removido;
- O estudo com líquido iônico aplicado na dessulfurização extrativa do diesel tipo A apresentou bom resultado em relação a literatura. Porém, os valores de enxofre total após o processo de remoção ficaram acima do exigido pela legislação vigente (10 ppm), o que pode ser associado a dificuldade de remoção dos compostos de enxofre refratários encontrado no diesel. Assim,

para aumentar o teor de remoção deve-se associar outra técnica de dessulfurização profunda à dessulfurização extrativa.

TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar o líquido iônico [Morf]⁺[HCOO]⁻ na dessulfurização extrativa/oxidativa, objetivando o aumento na remoção do percentual de compostos de enxofre totais no diesel tipo A;
- Estudar a regeneração do líquido iônico morfolínico aplicado na dessulfurização extrativa para a mesma carga de diesel;
- Obter líquidos iônicos com cátions diferentes tendo como objetivo avaliar a capacidade desses novos líquidos à dessulfurização extrativa;

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures. *Inorganic Chemistry*, 43, 2004, 3447-3452.
- ABDULKHANI, A.; MARVAST, E. H.; ASHORI, A.; KARIMI, A. N. Effects of dissolutions of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*, 95, 2013, 57-63.
- ACIDI, A.; HASIB-UR-RAHMAN, M.; LARACHI, F.; ABBACI, A. Ionic liquids [EMIM][BF₄], [EMIM][Otf] and [BMIM][Otf] as corrosion inhibitors for CO₂ capture applications. *Korean J. Chem. Eng.*, 2014, *in press*.
- ADAM, C., BRAVO, M. V., MANCINI, P. M. E. Molecular solvent effect on the acidity constant of protic ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 55, 2014, 148-150.
- AGARWAL, S., CHHIBBER, V. K., BHATNAGAR, A. K. Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives. *Fuel*, 106, 2013, 21-29.
- AKBARI, A., OMIDKHAH, M., DARIAN, J. T. Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over MoO₃/Al₂O₃ catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 2014, 692-705.
- AKINBAMI, C. A. O.; MOMODU, A. S. Health and Environmental implications of rural female entrepreneurship practices in osun state Nigeria. *Ambio*, 42, 2013, 644-657.
- ALFASSI, Z. B.; HUIE, R. E.; MILMAN, B. L.; NETA, P. Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water. *Anal Bioanal. Chem.*, 377, 2003, 159-164.
- ALINEZHAD, H., TAJBAKHSH, M., NOROUZI, M., BAGHERY, S., AKBARI, M. Protic pyridinium ionic liquid: As an efficient, green and environmentally friendly catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthol derivatives. *Comptes Rendus Chimie*, 17, 2014, 7-11.
- ALMEIDA, M. R.; PASSOS, H.; PEREIRA, M. M.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P.; FREIRE, M. G. Ionic liquids as additives to enhance the extraction of antioxidants in aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 128, 2014, 1-10.
- ALVARENGA, C. M. **Alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- ALVES, E. A. **Contribuição das emissões de poluentes de veículos para a poluição atmosférica urbana**. Dissertação. Instituto Politécnico de Leiria, Leiria, 2011.

ALVES, L. D. S.; ROLIM, L. A.; FONTES, D. A. F.; NETO, P. J. R.; SOARES, M. F. R.; SOBRINHO, J. L. S. Desenvolvimento de método analítico para quantificação do efavirenz por espectrofotometria no UV-VIS. **Quim. Nova**, 33, 2010, 1967-1972.

ALVES, L., PAIXÃO, S. M. Fructophilic behavior of *Gordonia alkanivorans* strain 1B during dibenzothiophene desulfurization process. **New Biotechnology**, 31, 2014, 73-79.

ALVES, L.; MESQUITA, E.; GÍRIO, F. M. Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis. **Biotecnologia Ambiental**, 62, 1999, 3-8.

ALVIM, H. G. O. **Efeito de líquido iônico sobre a reação de Biginelli em condições de catálise homogênea e heterogênea**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em tecnologias Química e Biologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

AMARASEKARA, A. S.; OWEREH, O. S. Thermal properties of sulfonic acid group functionalized Brønsted acidic ionic liquids. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 103, 2011, 1027-1030.

ANANTHARAJ, R.; BANERJEE, T. Quantum chemical studies on the simultaneous interaction of thiophene and pyridine with ionic liquid. **AIChE Journal**, 57, 2010, 749-764.

ANASTOPOULOS, G., LOIS, E., KARONIS, D., KALLIGEROS, S., ZANNIKOS, F. Impacto f oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. **Energy**, 30, 2005, 415-426.

ANGELL, C. A., ANSARI, Y., ZHAO, Z. Ionic Liquids: Past, present and future. **Farady Discuss.**, 154, 2012, 9-27.

ANOUTI, M.; JACQUEMIN, J. Structuring reductive media containing protic ionic liquids and their application to the formation of metallic nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 445, 2014, 1-11.

ANP, Anuário extático brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2013.

ASUMANA, C.; YU, G.; LI, X.; ZHAO, J.; LIU, G.; XIAOCHUN, C. Extractive desulfurization of fuel iols with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. **Green Chem.**, 12, 2010, 2030-2037.

BAN, LI-LI; LIU, P.; MA, CUN-HUA; DAI, B. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, 24, 2013, 755-758.

BARAN, R. **A introdução de veículos elétricos no Brasil: Avaliação do impacto no consumo de gasolina e eletricidade**. Tese. Programa de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Instituto Alberto Luiz Coimbra, Rio de Janeiro, 2012.

BEENS, J.; TIJSEN, R. The characterization and quantification of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD. **Journal of High Resolution Chromatography**, 20, 1997, 131-137.

BLAHUSIAK, M.; SCHLOSSER, S.; MARTÁK, J. Extraction of butyric acid with a solvent containing ammonium ionic liquid. **Separation and Purification Technology**, 119, 2013, 102-111.

BÖSMANN, A.; DATSEVICH, L.; JESS, A.; LAUTER, A.; SCHMITZ, C.; WASSERSHEID, P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. **Chem. Commun.**, 2001, 2494-2495.

BRASIL, N. I. D.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. D. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BRIGOULEIX, C.; ANOUTI, M.; JACQUEMIN, J.; CAILLON-CARAVANIER, M.; GALIANO, H.; LEMORDANT, D. Physicochemical characterization of morpholinium cation based protic ionic liquids used as electrolytes. **J. Phys. Chem. B**, 114, 2010, 1757-1766.

BRONDANI, D. **Materiais nanoestruturados e líquido iônico aplicados na construção de biossensores para compostos fenólicos**. Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CAI, J.; CUI, X.; YANG, Z. Simulation for transesterification of methyl acetate and *n*-butanol in a reactive and extractive distillation column using ionic liquids as entrainer and catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 19, 2011, 754-762.

CAI, K.; PU, W.; GAO, Y.; HOU, J.; DENG, C.; WANG, C.; MAO, Z. Investigation of ionic liquid composite electrolyte for lithium-oxygen battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 2013, 11023-11027.

CALVANO, C. D.; Ceglie, C.; D'ACCOLTI, L.; ZAMBONIN, C. G. MALDI-TOF mass spectrometry detection of extra-virgin olive oil adulteration with hazelnut oil analysis of phospholipids using an ionic liquid as matrix and extraction solvent. **Food Chemistry**, 134, 2012, 1192-1198.

CALZADA, J.; ALCON, A.; SANTOS, V. E.; GARCIA-OCHOA, F. Extended kinetic model for DBT desulfurization using *Pseudomonas putida* CECT5279 in resting cells. **Biochemical Engineering Journal**, 66, 2012, 52-60.

CAMELO, G. R. **Estimação das emissões originais de veículos leves na cidade de São Luís- MA**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CANCIAM, C. A. Aplicação da análise de regressão linear na predição do coeficiente de expansão térmica dos líquidos iônicos imidazólicos [HMIM][PF₆], [BMIM][TF₂N] e [BMIM][PF₆]. **Revista CIATEC**, 4, 2012, 15-23.

CASSOL, C. C. **Líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados em frações do petróleo**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CASTRO, A. H. S., ARAÚJO, R. S., SILVA, G. M. M. Qualidade do ar- Parâmetros de controle e efeitos na saúde humana: Uma breve revisão. **Holos**, 5, 2013, 107-121.

CASTRO, B. P. **Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves, em estacionamento subterrâneos.** Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CAVALCANTI, P. M. S. **Modelo de gestão da qualidade do ar- Abordagem preventiva e corretiva.** Tese. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CERÁVOLO, R. A. **Avaliação da capacidade adsortiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial.** Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CEZAR, G. V. **Desenvolvimento de uma bancada de testes para motores a combustão interna.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CHAKRABARTI, M. H.; MJALLI, F. S.; ALNASHEF, I. M.; HASHIM, M. A.; HUSSAIN, M. A.; BAHADORI, L.; LOW, C. T. J. Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 30, 2014, 254-270.

CHIEN-CHEN, T. C., SHEN, Y. H., LEE, W. J., LIN, C. C., WAN, M. W. An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires. **Journal of Cleaner Production**, 39, 2013, 129-136.

CHO, K. S., LEE, Y. K. Effects of nitrogen compounds, aromatics, and aprotic solvents on the oxidative desulfurization (ODS) of light cycle oil over Ti-SBA-15 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 147, 2014, 35-42.

CHRISTOPHER, J.; PATEL, M. B.; AHMED, S.; BASU, B. Determination of sulfur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. **Fuel**, 80, 2001, 1975-1979.

CHU, X.; HU, Y.; LI, J.; LIANG, Q.; LIU, Y.; ZHANG, X.; PENG, X.; YUE, W. Desulfurization of diesel fuel by extraction with $[BF_4]^-$ based ionic liquids. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 16, 2008, 881-884.

CNT, Os impactos da má qualidade do óleo brasileiro, Brasília, 2012.

COLE, A. C.; JENSEN, J. L.; NTAI, I.; TRAN, I. K. L. T.; WEAVER, K. J.; FORBES, D. C.; DAVIS JR, J. H. Novel Bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 2002, 5962-5963.

CONSORTI, C. S., SOUZA, R. F., DUPONT, J. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: Estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Quím. Nova**, 24, 2001, 830-837.

CORREIA, D. M. M. **Análise de sulfonamidas no mel: Validação e otimização de um método de HPLC-Fluorescência.** Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2008.

COSTA, V. A. **Avaliação da biodessulfurização de 4-metildibenzotiofeno por *Rhodococcus rhodochrous* (NRRL B-2149).** Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

CSERJÉSI, P.; NEMESTÓTHY, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K. Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids. ***Journal of Membrane Science***, 349, 2010, 6-11.

DAHI, A.; FATYEYEYA, K.; LANGEVIN, D.; CHAPPEY, C.; ROGALSKY, S. P.; TARASYK, O. P.; MARAIS, S. Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures. ***Electrochimica Acta***, 130, 2014, 830-840.

DASGUPTA, S.; GUPTA, P.; AARTI.; NANOTI, A.; GOSWAMI, A. N.; GARG, M. O.; TANGSTAD, E.; VISTAD, O. B.; KARLSSON, A.; STÖCKER, M. Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents. ***Fuel***, 108, 2013, 184-189.

DAVIS JR, J. H. Task-specific ionic liquids. ***Chemistry Letters***, 33, 2004, 1072-1077.

DENNEWALD, D.; PITNER, W. R.; BOLTZ, D.W. Recycling of the ionic liquid phase in progress integrated biphasic. ***Process Biochemistry***, 46, 2011, 1132-1137.

DERIKVAND, P., ETEMADIFAR, Z., BIRIA, D. Taguchi optimization of dibenzothiophene biodesulfurization by *Rhodococcus erythropolis* R1 immobilized cells in a biphasic system. ***International Biodeterioration & Biodegradation***, 86, 2014, 343-348.

DHARASKAR, S. A.; WASEWAR, K. L.; VARMA, M. N.; SHENDE, D. Z.; YOO, C. K. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. ***Arabian Journal of Chemistry***, 2014, *in press*.

DHARASKAR, S. A.; WASEWAR, K. L.; VARMA, M. N.; SHENDE, D. Z.; YOO, C. K. Synthesis, characterization, and application of novel triheptyl tetradecyl phosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate for extractive desulfurization of liquid fuel. ***Fuel Processing Technology***, 123, 2014, 1-10.

DOMÍNGUEZ, I.; GONZÁLEZ, E. J.; DOMÍNGUEZ, A. Liquid extraction of aromatic/cyclic aliphatic hydrocarbon mixtures using ionic liquids as solvent: Literature review and new experimental LLE data. ***Fuel Processing Technology***, 125, 2014, 207-216.

DONG, M.; NAN, Z.; LIU, P.; ZHANG, Y.; XUE, Z.; LU, X.; LIU, X. Two-phase synthesis of hydrophobic ionic liquid-capped gold nanoparticles and their application for sensing cholesterol. ***Electrochimica Acta***, 132, 2014, 465-471.

DOOLEY, K. M.; LIU, D.; MADRID, A. M.; KNOPF, F. C. Oxidative desulfurization of diesel with oxygen: Reaction pathways on supported metal and metal oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 468, 2013, 143-149.

ESPINOSA, T.; SANES, J.; JIMÉNEZ, A. E.; BERMÚDEZ, M. D. Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper. **Wear**, 303, 2013, 495-509.

EßER, J.; WASSERSCHIED, P.; JESS, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. **Green Chem.**, 6, 2004, 316-322.

FAUZI, A. H. M.; AMIN, N. A. S. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 2012, 5770-5786.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel. **Energy Conversion and Management**, 79, 2014, 180-186.

FERLIN, N.; COURTY, M.; NHIE, A. N. V.; GATARD, S.; POUR, M.; QUILTY, B.; GHAVRE, M.; HAIB, A.; KÜMMERER, K.; GATHERGOOD, N.; BOUQUILLON, S. Tetrabutylammonium proline-based ionic liquids: a combined asymmetric catalysis, antimicrobial toxicity and biodegradation assessment. **RSC Advances**, 3, 2013, 26241- 26251.

FERREIRA, A. R.; FREIRE, M. G.; RIBEIRO, J. C.; LOPES, F. M.; CRESPO, J. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquids for thiols desulfurization: Experimental liquid-liquid equilibrium and COSMO-RS description. **Fuel**, 2014, *in press*.

FIGUEROSA, J. J.; LUNELLI, B. H.; FILHO, M.; MACIEL, M. R. W. Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. **Procedia Engineering**, 42, 2012, 1016-1026.

FLORES, C. A.; FLORES, E. A.; HERNÁNDEZ, E.; CASTRO, L. V.; GARCÍA, A.; ALVAREZ, F.; VÁSQUEZ, F. S. Anion and cation effects of ionic liquids and ammonium salts evaluated as dehydrating agents for super-heavy crude oil: Experimental and theoretical points of view. **Journal of Molecular Liquids**, 196, 2014, 249-257.

FLORINDO, C. I. S. **Estudo da biodisponibilidade de princípios de activos farmacêuticos por utilização de líquidos iónicos**. Mestrado. Departamento de Química, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

FLORINDO, C.; ARAÚJO, J. M. M.; ALVES, F.; MATOS, C.; FERRAZ, R.; PRUDÊNCIO, C.; NORONHA, J. P.; PETROVSKI, Z.; BRANCO, L.; REBELO, L. P.; MARRUCHO, I. M. Evaluation of solubility and partition properties of ampicillin-based ionic liquids. **International Journal of Pharmaceutics**, 456, 2013, 553-559.

FORTUNY, A.; COLL, M. T.; SASTRE, Ionic liquids as a carrier for chloride reduction from brackish water using hollow fiber renewal liquid membrane. **Desalination**, 343, 2014, 54-59.

FRANZOI, A. C.; BRNDANI, D.; ZAPP, E.; MOCCELINI, S. K.; FERNANDES, S. C.; VIEIRA, I. C.; DUPONT, J. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Quím. Nova**, 34, 2011, 1042-1050.

FREIRE, M. G.; SANTOS, L. M. N. B. F.; FERNANDES, A. M.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M. An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems. **Fluid Phase Equilibria**, 261, 2007, 449-454.

FUCKNER, M. A. **Aplicação de imagens Aster no estudo do ambiente urbano de São Paulo e Rio de Janeiro**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Sensoriamente Remoto, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

FULVIO, P. F.; HILLESHEIM, P. C.; BAUER, J. C.; MAHURIN, S. M.; DAI, S. Magadiite templated high surface area grapheme-type carbons from metal-halide based ionic liquids. **Journal of Materials Chemistry A**, 1, 2013, 59-62.

GAO, H.; XIANG, J.; LI, Y.; LI, W.; LIU, Q.; LIU, H. **Separation Science and Technology**, 44, 2009, 971-982.

GAO, J.; GUO, Y.; WU, B.; QI, L.; LI, B.; LIU, J.; WANG, Z.; LIU, W.; GU, J.; ZOU, Z. **Journal of Power Sources**, 251, 2014, 432-438.

GAO, S.; SUN, T.; CHEN, Q.; SHEN, X. Improvement of the cloud point extraction of uranyl ions by the addition of ionic liquids. **Journal of Hazardous Materials**, 263, 2013, 562-568.

GARVEY, S. L.; DIETZ, M. L. Ionic liquid anion effects in the extraction of metal ions by macrocyclic polyethers. **Separation and Purification Technology**, 123, 2014, 145-152.

GASPAROTTO, L. H. S. **Estudo das eletrodeposições de lítio e gálio sobre Au(111) e HOPG utilizando líquido iônico como eletrólito**. Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São carlos, 2009.

GAUDINO, E. C., CARNAROGGIO, D., BOFFA, L., CRAVOTTO, G., MOREIRA, E. M., NUNES, M. A. G., DRESSLER, V. L., FLORES, E. M. M. Efficient H₂O₂/CH₃COOH oxidative desulfurization/denitrification of liquid fuels in sonochemical flow-reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, 21, 2014, 283-288.

GELLER, D. P., GOODRUM, J. W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. **Fuel**, 83, 2004, 2351-2356.

GODAJDAR, B. M.; KIASAT, A. R.; HASHEMI, M. M. Synthesis, characterization and application of magnetic room temperature dicationic ionic liquid as an efficient catalyst for the preparation of 1,2-azidoalcohols. **Journal of Molecular Liquids**, 183, 2013, 14-19.

GUIMARAES, P. R. B. **Estudo sobre as relações entre as doenças respiratórias e a poluição atmosférica e variáveis climáticas, na cidade de Curitiba, Paraná, Brasil.** Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

HAN, J.; WANG, Y.; CHEN, C.; KANG, W.; LIU, Y.; XU, K.; NI, L. (liquid+liquid) equilibria and extraction capacity of (imidazolium ionic liquids + potassium tartrate) aqueous two-phase systems. **Journal of Molecular Liquids**, 193, 2014, 23-28.

HANSMEIER, A. R.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Desulfurization and denitrogenation of gasoline and diesel fuels by means of ionic liquids. **Green Chemistry**, 13, 2001, 1907-1913.

HASAN, Z.; JEON, J.; JHUNG, S. H. Oxidative desulfurization of benzotiofeno and thiophene with WO_x/ZrO_2 catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts. **Journal of Hazardous Materials**, 205-206, 2012, 216-221.

HASHIMOTO, K., FUJII, K., SHIBAYAMA, M. Acid-base property of protic ionic liquid, 1-alkylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide studied by potentiometric titration. **Journal of Molecular Liquids**, 188, 2013, 143-147.

HASIB-UR-RAHMAN, M.; LARACHI, F. Prospects of using room-temperature ionic liquids as corrosion inhibitors in aqueous ethanolamine-based CO_2 capture solvents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 52, 2013, 17682-17685.

HASSAN, S. I.; EL-DIN, O. I. S.; TAWFIK, S. M.; EL-ATY, D. M. A. Solvent extraction of oxidized diesel fuel Phase equilibrium. **Fuel Processing Technology**, 106, 2013, 127-132.

HELGADOTTIR, I. S.; ARQUILLIÈRE, P. P.; BRÉA, P.; SANTINI, C.C.; HAUMESSER, P. H.; RICHTER, K.; MUDRING, A. V.; AOUINE, M. Synthesis of bimetallic nanoparticles in ionic liquids: Chemical routes vs physical vapor deposition. **Microelectronic Engineering**, 107, 2013, 229-232.

HOLANDA, R. A. **Análise das emissões gasosas de um veículo Flex funcionando com diferentes combustíveis.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

HOLFMANN, A.; SCHUULZ, M.; HANEMANN, T. Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries. **Electrochimica Acta**, 89, 2013, 823-831.

HOUGH, W. L.; SMIGLAK, M.; RODRÍGUEZ, H.; SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S.; DALY, D. T.; PERNAK, J.; GRISEL, J. E.; CARLIS, R. D.; SOUTULLO, M. D.; DAVIS, J. H.; ROGERS, R. D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. **New Journal of Chemistry**, 31, 2007, 1429-1436.

HUANG, P.; LATHAM, J. A.; MACFARLAME, G. R.; HOWLETT, P. C.; FORSYTH, M. A review of ionic liquid surface film formation on Mg and its alloys for improved corrosion performance. **Electrochimica Acta**, 110, 2013, 501-510.

HUANG, T.; QIANG, LI.; ZELONG, W.; DAOJIANG, Y.; JIANMIN, X. Simultaneous removal of thiophene and dibenzothiophene by immobilized *Pseudomonas delafieldii* R-8 cells. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 20, 2012, 47-51.

HUSSAIN, A. H. M., TATARCHUK, B. J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO_x-Al₂O₃ and Ag/TiO_x-SiO₂ adsorbents. **Fuel**, 107, 2014, 465-473.

HUSSAIN, M., SONG, S. K., IHM, S. K. Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 by seed crystallization and its application as a catalyst support for hydrodesulfurization. **Fuel**, 106, 2013, 787-792.

INÁCIO, R. G. S. Efeito do dibenzotiofeno – DBT (derivado do petróleo) no crescimento e na morfologia de *Rhizopus arrhizus* UCP 402. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009.

INMETRO. DOQ-CGCRE-0082003. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **Coordenação de Acreditação**. São Paulo, SP, fev. 2010. http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_03.pdf. Acesso em 15 jun. de 2014.

JIANG, X.; NIE, Y.; LI, C.; WANG, Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids-A potential solvent for extractive desulfurization of fuel. **Fuel**, 87, 2008, 79-84.

JOHANSSON, K. M.; IZGORODINA, E. I.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R.; SEDDON, K. R. Protic ionic liquids based on the dimeric and oligomeric anions: [(AcO)_xH_{x-1}]⁻. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 1, 2008, 2972-2978.

KAMINSKI, K.; KRAWCZYK, M.; AUGUSTYNIAK, J.; WEATHERLEY, L. R.; PETERA, J. Electrically induced liquid-liquid extraction from organic mixtures with the use of ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, 235, 2014, 109-123.

KANZAKI, R.; DOI, H.; SONG, X.; HARA, S.; ISHIGURO, S.; UMEBAYASHI, Y. Acid-base property of N-methylimidazolium-based protic ionic liquids depending on anion. **The Journal of Physical Chemistry B**, 116, 2012, 14145-14152.

KASAHARA, S.; KAMIO, E.; MATSUYAMA, H. Improvements in the CO₂ permeation selectivities of amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes by controlling their gas. **Journal of Membrane Science**, 454, 2014, 155-162.

KAWAGUCHI, H., KOBAYASHI, H., SATO, K. Metabolic engineering of hydrophobic *Rhodococcus opacus* for biodesulfurization in oil-waterbiphasic reaction mixtures. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 113, 2012, 360-366.

KAWANO, M. **Desenvolvimento, Validação e Aplicação de um modelo matemático para dispersão de poluentes atmosféricos**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KERSCHER, B.; APPEL, A. K.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Treelike polymeric ionic liquids grafter onto grapheme nanosheets. **Macromolecules**, 46, 2013, 4395-4402.

LAPUERTA, M., SÁNCHEZ-VALDEPEÑAS, J., SUKJIT, E. Effect of ambient humidity and hygroscopy on the lubricity of diesel fuels. **Wear**, 309, 2014, 200-207.

LAUS, G.; ANDRE, M.; BENTIVOGLIO, G.; SCHOTTENBERGER, H. Ionic liquids as superior for headspace gas chromatography of residual solvents with low vapor pressure, relevant for pharmaceutical. **Journal of Chromatography A**, 1216, 2009, 6020-6023.

LI, Q.; FENG, J.; GAO, C.; LI, F.; YU, C.; MENG, L.; ZHANG, Z.; MA, C.; GU, L.; WU, G.; XU, P. Purification and characterization of a flavin reductase from the biodesulfurizing bacterium *Mycobacterium goodii* X7B. **Process Biochemistry**, 47, 2012, 1144-1149.

LI, Y. L.; GROSS, M. L. Ionic-liquid matrices for quantitative analysis by MALDI-TOF Mass spectrometry. **J. Am. Soc. Mass Spectrom.**, 15, 2004, 1833-1837.

LIANG, L.; GAN, Q.; NANCARROW, P. Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures. **Journal of Membrane Science**, 450, 2014, 407-417.

LIANG, W.; ZHANG, S.; LI, H.; XHANG, G. Oxidative desulfurization of simulated fasoline catalyzed by acetic-based ionic liquids at room temperature. **Fuel Processing Technology**, 109, 2013, 27-31.

LIMA, P, G. Micro-ondas na síntese de líquidos iônicos. **Rev. Virtual de Química**, 3, 2011, 325-338.

LISSNER, E. A. **Extração oxidativa de organossulfurados e extração de nitrogenados por líquido iônicos funcionalizados**. Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

LIU, F.; WANG, D.; LIU, W.; WANG, X.; BAI, A.; HUANG, L. Ionic liquid-based ultrahigh pressure extraction of five transhinones from *Salvia miltiorrhiza* Bunge. **Separation and Purification Technology**, 110, 2013, 86-92.

LIU, J.; WANG, F.; ZHANG, L.; FANG, X.; ZHANG, Z. Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing grapheme as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications. **Renewable Energy**, 63, 2014, 519-523.

LONGO, Z.; CHUNPING, Y.; ZENG, G.; PENG, L.; DAI, C.; ELE, H. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152. **Fuel**, 130, 2014, 19-24.

LOPES, D. J. S. **Determinação de fatores de emissão de gases de exaustão de veículos.** Tese. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013.

LÜ, H., REN, W., LIAO, W., CHEN, W., LI, Y., SUO, Z. Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_3Co(OH)_6Mo_6O_{18} \cdot 3H_2O$. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138, 2013, 79-83.

LÜ, H.; REN, W.; WANG, H.; WANG, Y.; CHEN, W.; SUO, Z. Deep desulfurization of diesel by ionic liquid extraction coupled with catalytic oxidation using an Anderson-type catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 453, 2013, 376-382.

LUO, H., FAN, W., LI, Y., NAN, G. biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. *Bioresource Technology*, 140, 2013, 337-341.

MACHADO, A. R. **Síntese de líquidos iônicos N-Alquil-N-Aril-Imidazólicos e estudo exploratório de suas aplicações na indústria do petróleo.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MACHANOVÁ, K., TRONCOSO, J., JACQUEMIN, J., BENDOVIÁ, M. Excess molar volumes and excess molar enthalpies in binary systems N-alkyl-triethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide+ metanol. *Fluid Phase Equilibria*, 363, 2014, 156-166.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos + líquidos iônicos.** Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MAGALHÃES, L. C. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

MAHURIN, S. M.; YEARY, J. S.; BAKER, S. N.; JIANG, DE-EN; DAI, S.; BAKER, G. A. Ring-opened heterocycles: Promising ionic liquids for gas separation and capture. *Journal of Membrane Science*, 401-402, 2012, 61-67.

MAITY, U.; BASU, J. K.; SENGUPTA, S. Performance study of extraction and oxidation-extraction coupling processes in the removal of thiophenic compounds. *Fuel Processing Technology*, 121, 2014, 119-124.

MANCINI, M. V.; SPRETI, N.; PROFIO, P. D.; GERMANI, R. Understanding mercury extraction mechanism in ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 116, 2013, 294-299.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2005.

MARTINEZ, I., ALCON, A., SANTOS, V. E., GARCIA-OCHOA, F. The effect of ATP and NADH induced by acetic acid as co-substrate in the 4S route of DBT biodesulphurization by *Pseudomonas putida* CECT 5279 with mixture of resting whole cells with different age. **New Biotechnology**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2012.08.141>

MASSARO, M.; RIELA, S.; LAZZARA, G.; GRUTTADAURIA, M.; MILIOTO, S.; NOTO, R. Green conditions for the Suzuki reaction using microwave irradiation and a new HNT- supported ionic liquid-like phase (HNT-SILLP) catalyst. **Applied Organometallic Chemistry**, 28, 2014, 234-238.

MATON, C., VOS, N. D., STEVENS, C. V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. **Chem. Soc. Rev.**, 42, 2013, 5963-5977.

MATSUMIYA, M.; KIKUCHI, Y.; YAMADA, T.; KAWAKAMI, S. Extraction of rare earth ions by tri-*n*-butylphosphate/ phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. **Separation and Purification Technology**, 130, 2014, 91-101.

MATSUMOTO, K.; HOSOKAWA, T.; NOHIRA, T.; HAGIWARA, R.; FUKUNAGA, A.; NUMATA, K.; ITANI, E.; SAKAI, S.; NITTA, K.; INAZAWA, S. The Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (C₂C₁im⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium and FSA⁻: bis (fluorosulfonyl)amide) ionic liquid electrolytes for sodium secondary batteries. **Journal of Power Sources**, 2014, *in press*.

MENNE, S., PIRES, J., ANOUTI, M., BALDUCCI, A. Protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, 31, 2013, 39-41.

MERIAUX, C.; FRANCK, J.; WISZTORKI, M.; SALZET, M.; FOURNIER, I. Liquid ionic matrixes for MALDI mass spectrometry imaging of lipids. **Journal of Photoacoustics**, 73, 2010, 1204-1218.

MESA, L. B. A.; PADRÓ, J. M.; RETA, M. Analysis of non-polar heterocyclic aromatic amines in beefburguers by using microwave-assisted extraction and dispersive liquid-ionic liquid microextraction. **Food Chemistry**, 141, 2013, 1694-1701.

MISHRA, S.; PANDA, P. P.; PRADHAN, N.; SATAPATHY, D.; SUBUDHI, U.; BISWAL, S. K.; MISHRA, B. K. Effect of native bacteria *Sinomonas flava* 1C and *Acidithiobacillus ferroOxidans* on desulphurization of Megahalaya coal and its combustion. **Fuel**, 117, 2014, 415-421.

MONDO, L. S. Relação entre a qualidade do ar e possíveis efeitos à saúde. Estudo de caso: Comunidade do Rio Carvão, Urussanga-SC. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, p. 108. 2011.

MUÑOZ, M.; MORENO, F.; MONNÉ, C.; MOREA, J.; TERRADILLOS, J. Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels. *Renewable Energy*, 36, 2011. 2918-2924.

MUTHUKUMAR, N.; MARUTHAMUTHU, S.; PALANISWAMY, N. Role of cationic and nonionic surfactants on biocidal efficiency in diesel-water interface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Vol. 57, 152-160, 2007.

NADKARNI, R. A. K. Trace levels of sulfur in the fuels of the future: Analytical perspective. **Journal of ASTM Internacional**, 2, 2005, 85-97.

NAM, G.; LEE, Y. K. Beneficial effects of polycyclic aromatics on oxidate desulfurization of light cycle oil over phosphotungstic acid (PTA) catalyst. **Fuel Processing Technology**, 114, 2013, 1-5.

NI, M.; SUN, T.; ZHANG, L.; LIU, Y.; XU, M.; JIANG, Y. Relationship study of partition coefficients between ionic liquid and headspace for organic solvents by HS-GC. **Journal of Chromatography B**, 945-946, 2014, 60-67.

NICOLAU, A., LUTCKMEIER, C. V., SAMIOS, D., GUTTERRES, M., PIATNICK, C. M. S. The relation between lubricity and electrical properties of low sulfur diesel and diesel/biodiesel blends. **Fuel**, 117, 2014, 26-32.

NOCKEMANN, P.; BINNEMANS, K.; DRIESEN, K. Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications. **Chemical Physics Letters**, 415, 2005, 131-136.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENG PANICH, S.; HUNSON, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 228, 2013, 263-271.

OTAVIO, C. C. **Emissões atmosféricas e efeitos na saúde pública: a situação da Região Metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PAREDES, R. M. G.; PINTO, C. G.; PAVÓN, J. L. P.; CORDERO, B. M. Ionic liquids as stationary phases in gas chromatography: determination of chlorobenzenes in soils. **Journal of Separation Science**, 2014, *in press*.

PAUL, T. C.; MORSHED, A. K. M. M.; KHAN, J. A. Nanoparticle enhanced ionic liquids (NEILS) as working fluid for the next generation solar collector. **Procedia Engineering**, 56, 2013, 631-636.

PEREIRA, D. P. Potencial de redução da poluição do ar causada pelas emissões de motores diesel, com a implementação do uso do biodiesel. Universidade Federal de Lavras. Lavras, p. 60. 2007.

PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUÑAS, R.; GARAU, M. A. A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. **Chemosphere**, 2014, *in press*.

PFRUENDER, H.; JONES, R.; BOLTZ, D. W. Water immiscible ionic liquids as solvents for whole cell biocatalysis. **Journal of Biotechnology**, 124, 2006, 182-190.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. **Quim. Nova**, 19, 1996, 268-277.

POOLE, C. F.; LENCA, N. Gas chromatography on wall-coated open-tubular columns with ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A*, 2014, in press.

PROLA, L. D. T. **Síntese de 3-haloacetil-4-metilquinolinas utilizando líquido iônico sob irradiação de micro-ondas**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

PYSCHIK, M.; KRAFT, V.; PASSERINI, S.; WINTER, M.; NOWAK, S. Thermal aging of anions in ionic liquids containing lithium salts by IC/ESI-MS. **Electrochimica Acta**, 2014, in press.

QIN, Y.; MO, Z.; YU, W.; SHIWEI, D.; DUAN, L.; GAO, X.; CANÇÃO, L. Adsorption behaviors of thiophene, benzene, and cyclohexene on FAU zeolites: Comparison of CeY obtained by liquid-, and solid-state ion exchange. **Applied Surface Science**, 292, 2014, 5-15.

QUIJADA-MALDONADO, E.; AELMANS, T. A. M.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Pilot plant validation of a rate-based extractive distillation model for water-ethanol separation with the ionic liquid [emim][DCA] as solvent. **Chemical Engineering Journal**, 223, 2013, 287-297.

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

ROESSLER, A.; SCHOTTENBERGER, H. Antistatic coatings for wood-floorings by imidazolium salt-based ionic liquids. **Progress in Organic Coating**, 77, 2014, 579-582.

SANTOS, A. D.; MORAIS, A. R. C.; MELO, C.; BOGEL-LUKASIK, R.; BOGEL-LUKASIK, E. Solubility of pharmaceutical compounds in ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, 356, 2013, 18-29.

SATO, B. M. **Síntese e propriedades de líquidos iônicos e tensoativos**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SCHMITT, C. C. **Adsorção de compostos de sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado**. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SCHÜLER, F.; KERSCHER, B.; BECKERT, F.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Hyperbranched polymeric ionic liquids with Onion-like topology as transporters and compartmentalized systems. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 52, 2013, 455-458.

SHANG, H.; ZHANG, H.; DU, W.; LIU, Z. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19, 2013, 1426-1432.

SHAO, M.; ZHANG, X.; LI, N.; SHI, J.; ZHANG, H.; WANG, Z.; ZHANG, H.; YU, A.; YU, Y. Ionic liquid-based aqueous two-phase system extraction of sulfonamides in milk. **Journal of Chromatography B**, 2014, *in press*.

SHARMA, P.; PARK, S.; BAEK, I.H.; PARK, K. T.; YOON, Y. I.; JEONG, S. K. Effects of anions on absorption capacity of carbon dioxide in acid functionalized ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, 100, 2012, 55-62.

SHI, Y.; ZHANG, W.; XHANG, H.; TIAN, F.; JIA, C.; CHEN, Y. Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites. **Fuel Processing Technology**, 110, 2013, 24-32.

SHOJAEI, S.; FARZAM, S.; HEZAVE, A. Z.; LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S. A new correlation for estimating thermal conductivity of pure ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, 354, 2013, 199-206.

SHUKLA, S. K.; KUMAR, A. Do protic ionic liquids and water display analogous behavior in terms of Hammett acidity function?. **Chemical Physics Letters**, 566, 2013, 12-16.

SIDDIQUI, M. R. H.; ADIL, S. F.; NOUR, K.; ASSAL, M. E.; AL-WARTHAN, A. Ionic liquid behavior and high thermal stability of silver chloride nanoparticles: Synthesis and characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, 6, 2013, 435-438.

SILVA, D. R. F. **detecção de espécimes bacterianas envolvidas em processos de biodessulfurização em um sistema de LANDFARMING, na refinaria Gabriel Passos (REGAP), Minas gerais.** Mestrado. Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

SILVA, M. G. S.; CAVALCANTE, K. S.B.; NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Benzilação do glicerol com aquecimento por microondas. **Cad. Pesq.**, 20, 2013, 58-63.

SILVA, T. J. P. **Utilization of agroindustrial materials as alternative carbono sources for the biodesulfurization of fossil fuels by *Gordonia Alkanivorans* Strain 1B.** Mestrado. Departamento de Biologia Vegetal, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

SILVEIRA, L. U. **Poluição atmosférica em região limítrofe dentro da cidade de Curitiba.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Instituto de tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2010.

SINGH, M. P.; SINGH, R. K.; CHANDRA, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. **Progress in Materials Science**, 64, 2014, 73-120.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. Determination of s  l  fur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration. **Eclética Química**, 35, 2010, 71-78.

SOL-CHOI, SUN-A; OH, YOU-KWAN; JEONG, MIN-JI; KIM, S. W.; LEE, JIN-SUK; PARK, JI-YEON. Effects of ionic liquid mixtures on lipid extraction from *Chlorella vulgaris*. **Renewable Energy**, 65, 2014, 169-174.

SOLEIMANI, M., BASSI, A., MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in f  ssil fuels. **Biotechnology Advances**, 25, 2007, 570-596.

SUBHAN, F., YAN, Z., PENG, P., IKRAM, M., REHMAN, S. The enhanced adsorption of sulfur compounds onto mesoporous Ni-AIKIT-6 sorbent, equilibrium and kinetic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, in press.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2008.

TAVARES, A. P. M.; PINHO, B.; RODRIGUES, O.; MACEDO, E. A. Biocatalysis in ionic liquid: degradation of phenol by laccase. **Procedia Engineering**, 42, 2012, 226-230.

TEIXEIRA, E. C., FELTES, S., SANTANA, E. R. R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Quim. Nova**, 31, 2008, 244-248.

TIAN, Y.; MENG, X.; SHI, L. Removal of dimethyl disulfide via extraction using imidazolium-based phosphoric ionic liquids. **Fuel**, 2014, in press.

TOTEVA, V., GEORGIEV, A., TOPALOVA, L. Investigation of the oxidative desulfurization of LCO model mixture by GC-MS and FTIR spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, 101, 2014, 101-106.

TREMBLAY, J., NGUYEN, N. L., ROCHEFORT, D. Hydrogen absorption by a palladium electrode from a protic ionic liquid at temperatures exceeding 100  C. **Electrochemistry Communications**, 34, 2013, 102-104.

TRUJILLO-RODRÍGUEZ, M.; YU, H.; COLE, W. T. S.; HO, T. D.; PINO, V.; ANDERSON, J. L.; AFONSO, A. M. Polymeric ionic liquid coatings for the determination of volatile compounds in cheeses. **Talanta**, 121, 2014, 153-162.

TSAOULIDIS, D.; DORE, V.; ANGELI, P.; PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Dioxouranium (VI) extraction in microchannels using ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, 227, 2013, 151-157.

VALLECILLOS, L.; POCURULL, E.; BORRULL, F. Fully automated ionic liquid-based headspace single drop microextraction coupled to GC-MS/MS to determine musk fragrances in environmental water samples. **Talanta**, 99, 2012, 824-832.

VILA, J.; FERNÁNDEZ-CASTRO, B.; RILO, E.; CARRETE, J.; DOMÍNGUEZ-PÉREZ, M.; RODRÍGUEZ, J. R.; GARCÍA, M.; VARELA, L. M.; CABEZA, O. Liquid-solid-liquid

phase transition hysteresis loops in the ionic conductivity of tem imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, 320, 2012, 1-10.

WEINGARTNER, H. Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47, 2008, 654-670.

WILFRED, C. D.; MAN, Z.; CHAN, Z. P. Predicting methods for sulfur removal from model oils using COSMO-RS and partition coefficient. **Chemical Engineering Science**, 102, 2013, 373-377.

WILKES, J. S. Ionic liquids in perspective: The past with na eye toward the industrial future in ionic liquids: Industrial applications to green chemistry, ed. R.D. Rogers and K. R. Seddon, Washington, D. C., 214, 2002.

XIAO, L.; SU, D.; YUE, C.; WU, W. Protic ionic liquids: A highly eficiente catalyst for synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides. **Journal of CO₂ Utilization**, 6, 2014, 1-6.

XIAO, L.; SU, D.; YUE, C.; WU, W. Protic ionic liquids: A highly eficiente catalyst for synthesis of cyclic carbonate from carbom dioxide and epoxides. **Journal of CO₂ Utilization**, 6, 2014, 1-6.

XING, H.; WANG, T.; ZHOU, Z.; DAI, Y. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: Acidities and their acidity-catalytic activity relationships. **Journal of Molecular Catalysis**, 264, 2007, 53-59.

XU, X.; ZHANG, S.; LI, P.; SHEN, Y. Adsorptive desulfurization of liquid Jet-A fuel at ambient conditions with an improved adsorbent for on-board fuel treatment for SOFC applications. **Fuel Processing Technology**, 124, 2014, 140-146.

XUE, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, X. Q.; CAO, Y.; UM, T. Thermal stabilities and decomposition mechanism of amino-and hydroxyl-functionalized ionic liquids. **Thermochimica Acta**, 578, 2014, 59-67.

XUN, B.; ZHANG, M.; LING, G. Electrolytic etching of AZ91D Mg alloy in AlCl₃-EMIC ioni liquid for the electrodeposition of adhesive Al coating. **Surface & Coating Technology**, 239, 2014, 1-6.

YANG, X.; ZHANG, S.; YU, W.; LIU, Z.; LEI, L.; LI, N.; ZHANG, H.; YU, Y. Ionic liquid-anionic surfactant based aqueous two-phase extraction for determination of antibiotics in honey by high-performance liquid chromatography. **Talanta**, 124, 2014, 1-6.

YANG, Z. Hofmeister effects: an explanation for the impact of ionic liquids on biocatalysis. **Journal of Biotechnology**, 144, 2009, 12-22.

YASUDA, T.; WATANABE, M. Protic ionic liquids: Fuel cell applications. **MRS Bulletin**, 38, 2013, 560-566.

ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. **Fuel Processing Technology**, 42, 1995, 35-45.

ZANOTELLO, T. C. **Adição de Fósforo (P) em catalisadores NiMo, suportados em γ - Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ e TiO_2 – efeito na hidrodessulfurização do tiofeno.** Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ZARE, A.; ABI, F.; MOOSAVI-ZARE, A. R.; BEYZAVI, M. H.; ZOLFIGOL, M. A. Synthesis, characterization and application of ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient catalyst for the preparation of hexahydroquinolines. ***Journal of Molecular Liquids***, 178, 2013, 113-121.

ZENG, X.; LI, J. Innovative application of ionic liquid to separate Al and cathode materials from spent high-power lithium-ion batteries. ***Journal of Hazardous Materials***, 271, 2014, 50-56.

ZHAI, Y.; LIU, F.; ZHANG, Q.; GAO, G. Synthesis of magnetite nanoparticle aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, 332, 2009, 98-102.

ZHANG, C.; ANDERSON, J. L. Polymeric ionic liquid bucky gels as sorbent coatings for solid-phase microextraction. ***Journal of Chromatography A***, 1334, 2014, 15-22.

ZHANG, Y.; YANG, Y.; HAN, H.; YANG, M.; WANG, L.; ZHANG, Y.; JIANG, Z.; LI, C. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance. ***Applied Catalysis B: Environmental***, 119, 2012, 13-19.

ZHAO, W.; HE, G.; NIE, F.; ZHANG, L.; FENG, H.; LIU, H. Membrane liquid loss mechanism of supported ionic liquid membrane for gas separation. ***Journal of Membrane Science***, 411-412, 2012, 73-80.

ZHOU, L.; LIANG, R.; MA, Z.; WU, T.; WU, Y. Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids. ***Bioresource Technology***, 129, 2013, 450-455.