

**ADSORÇÃO DO DIBENZOTIOFENO SOBRE SÍLICA
FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDO IÔNICO: ESTUDO DO
EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA**

Autora: Aiála Santos Carvalho

Orientadoras: Profa. Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

Profa. Denise Ruzene, D.Sc

ARACAJU, SE – BRASIL
JUNHO DE 2013

ADSORÇÃO DO DIBENZOTIOFENO SOBRE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM
LÍQUIDO IÔNICO: ESTUDO DO EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA

Aiála Santos Carvalho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.
Universidade Tiradentes – UNIT
Orientadora

Denise Ruzene, D.Sc.
Universidade Tiradentes – UNIT
Orientadora

César Costapinto Santana, D. Sc
Universidade Tiradentes – UNIT
Banca

Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.
Universidade Federal de Sergipe– UFS
Banca

ARACAJU, SE – BRASIL
JUNHO DE 2013

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

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

A minha mãe, Vera Maria Santos Carvalho.

A minha irmã, Ancrisley Santos Carvalho.

E as pessoas que sempre acreditaram no meu sucesso.

Agradecimentos

A Deus, pela vida e saúde para poder alcançar todos os meus objetivos, guiando meus passos sempre para as escolhas certas.

A minhas amada mãe, Vera pela educação e garra para vencer na vida. A minha irmã, Ancrisley pelo companheirismo de todos os momentos, Amo muito vocês, razão pela qual busco meu melhor sempre.

A toda minha família, em especial a minha avó e minha tia Solange pelo carinho em todos os momentos.

As minhas orientadoras, Prof. Dra Silvia Egues e Prof. Dra Denise Ruzene, agradeço pela confiança na realização desta dissertação, compreensão, e troca de conhecimento, além do carinho e apoio em todas as situações. Obrigada sempre!

A Prof. Dra. Lisiane dos Santos Freitas por ter acreditado em mim, desde a época da iniciação científica. Pelas oportunidades de crescimento e amizade que vai além da vida em laboratório. Saiba que tenho enorme carinho e admiração.

Ao Prof. Dr. César Costapinto, pelos conselhos que contribuíram para enriquecer este trabalho.

Aos amigos e colegas do LSIMCROM, pela ajuda, dedicação e carinho e pelos bons momentos vividos dentro e fora do laboratório. Thadeu, Anne, Jamily, Laiza, Gabriela, Monique, Mozart, Driele, Davi e Leandro. Em especial aos meus estagiários lindos e muito amados Kelvis e Marília, a minha companheira de laboratório Juliana, pela ajuda e conselhos.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes pelo conhecimento trocado. Em Especial a Fabiana Serpa, Denisson Santos, Acenine, Douglas, Carol, Anderson Alles.

Aos Professores Dra. Elina Bastos Camarão e Dr. Edilson Benvenutti da UFRGS pela ajuda nos dados cromatográficos e na caracterização do adsorvente utilizados neste trabalho.

As irmã que a vida mim deu, Fabiane e Gícelia, muito obrigada por todos os momentos, amo muito vocês.

Aos meus amigos e colegas da época de colégio e da graduação, Diego, Sara, Tassya, Vanessa, Priscila, Monique, Antonioni, João Paulo, Jussara, Maruse, Elton, Robson, Murilo e Pedro.

À CAPES/FAPITEC, pelo suporte financeiro. Ao programa PROCAD, que possibilitou a minha ida a Porto Alegre para realizar estudos na UFRGS. Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa e a Universidade Tiradentes por disponibilizar o espaço para realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ADSORÇÃO DO DIBENZOTIOFENO SOBRE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDO IÔNICO: ESTUDO DO EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA

Aiála Santos Carvalho

Diante dos problemas causados pelos compostos sulfurados nas refinarias, nos motores de automóveis e ao meio ambiente, os órgãos de controle ambiental (Conama) estabeleceram novos regulamentos para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis. Este trabalho desenvolveu um novo material adsorvente, agregando compostos orgânicos ionizados (líquido iônico, LI) em um adsorvente sólido (sílica) para remoção de dibenzotiofeno presentes no petróleo. O dibenzotiofeno foi seletivamente removido por adsorção utilizando N – metil – imidazólio com $N(Tf_2)^-$ suportados em sílica. A síntese do material foi feita por impregnação do cátion e do ânion do líquido iônico através do método convencional (banho de óleo). As amostras foram caracterizadas por técnicas clássicas de caracterização de materiais sólidos: adsorção e dessorção de N_2 (métodos BET e BJH), titulação de cloretos, CHN, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análises cromatográficas por GC-FID. Através do estudo de equilíbrio e modelagem cinética de adsorção foi possível comprovar a eficiência do adsorvente Sil-IMI- $N(Tf_2)^-$ para adsorção do dibenzotiofeno, e entender os fenômenos de reação que regeram os experimentos, por meio dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich e os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o de difusão intrapartícula.

Palavras-chave: Adsorção, Dibenzotiofeno, Líquido Iônico.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ADSORPTION ON THE DIBENZOTHIOPHENE FUNCTIONALIZED SILICA
WITH IONIC LIQUID: STUDY OF EQUILIBRIUM AND KINETIC

Aiála Santos Carvalho

Given the problems caused by sulfur compounds in refineries, in car engines and the environment, the environmental agencies (CONAMA) established new regulations to reduce the sulfur content in fuels. This work has developed a new adsorbent material, adding ionized organic compounds (ionic liquid, IL) on a solid adsorbent (silica) for the removal of dibenzothiophene present in the oil. The dibenzothiophene was selectively removed by adsorption using N - methyl - imidazolium chloride with $N(Tf_2)^-$ supported on silica. The synthesis of the material was made by impregnation of the cation and the anion of the ionic liquid by a conventional method (oil bath). The samples were characterized by classical techniques of characterization of solid materials: adsorption and desorption of N_2 (BET and BJH methods), titration of chlorides, CHN, infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and chromatographic analysis by GC-FID. Through the study of equilibrium and kinetic modeling of adsorption was possible to prove the efficiency of the adsorbent Sil-IMI- $N(Tf_2)^-$ for adsorption of dibenzothiophene, and understand the phenomena of reaction which ruled the experiments by means of the Langmuir isotherm models and Freundlich models and kinetics of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion.

Keywords: Adsorption, dibenzothiophene, Ionic Liquid.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Compostos Sulfurados no Petróleo	4
2.2 O Dibenzotiofeno	5
2.3 Problemáticas dos Compostos Sulfurados do Petróleo	7
2.3.1 Nova Legislação no Controle de Emissões de Enxofre.....	7
2.3.2 Efeitos nas Refinarias	8
2.3.3 Efeitos sobre o Meio Ambiente	8
2.3.4 Efeitos sobre a Saúde Humana	9
2.4 Líquidos Iônicos	10
2.4.1 Emprego de Líquidos Iônicos na Remoção de Compostos Sulfurados.....	11
2.5 Processos Industriais de Tratamento de Compostos Sulfurados	12
2.5.1 Dessulfurização	13
2.5.2 Dessulfurização por Adsorção.....	15
2.6 Processos Alternativos de Tratamento de Sulfurados	16
2.6.1 Biodessulfurização.....	16
2.6.2 Extração Líquido-Líquido com LI.....	17
2.7 Síntese da Fase Estacionária.....	18
2.8 Adsorção	20
2.8.1 Isotermas de Adsorção	23
2.8.1.1 Isotermas de Langmuir e Freundlich.....	24
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 Preparação do Adsorvente Sil-N(Tf ₂) ⁻	26

3.1.1 Impregnação da Sílica com 3-Cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS)	26
3.1.2 Funcionalização da Sílica-CPTMS com 1-n-metil-imidazólio	28
3.1.3 Troca do Ânion Cloreto da Sílica-IMI pelo bis(trifluorometano-sufonilmida).....	29
3.1.4 Análise de Cloreto Livre	30
3.2 Caracterização da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico	30
3.2.1 Isotermas de Adsorção - Dessorção de N ₂	30
3.2.2 Análise Química Elementar (CHN).....	30
3.2.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
3.3 Metodologia de Análise do Dibenzotiofeno por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (GC-FID)	31
3.4 Experimentos de Adsorção do Dibenzotiofeno	33
3.4.1 Estudo Cinético	33
3.4.2 Estudo de Equilíbrio de Adsorção	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 Síntese do Adsorvente	35
4.1.1 Estudo da Impregnação da Sílica com 3-Cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS).....	35
4.2 Caracterização da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico	37
4.2.1 Propriedades Texturais	37
4.2.2 - Análise Elementar (CHN)	39
4.2.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	40
4.3 Experimentos de Adsorção do Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻	42
4.3.1 Efeito da Massa	42
4.3.2 Capacidade de Adsorção	42
4.3.3 Cinética de Adsorção.....	44
4.3.4 Isoterma de Adsorção	48
4.3.5 Efeito da Temperatura	51
4.3.6 Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção	52

5 CONCLUSÕES	55
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
7 REFERÊNCIA	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Química do Dibenzotiofeno	6
Figura 2- Ciclo do Enxofre (Adaptado por ANDRADE e MARTINS, 2002).	9
Figura 3 - Principais cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos.	10
Figura 4 - Mecanismo reacional geral para o HDS (Adaptado por BABICH e MOULIJN, 2003).	13
Figura 5 - Tecnologias de Dessulfurização Classificadas pela Natureza do Tipo de Processos para Remoção de Enxofre.	14
Figura 6 - Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organos-silanos na superfície da sílica gel: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano e R representa um grupo metila ou etila (LIU, <i>et al.</i> 2002).	19
Figura 7 - Esquema da etapa de impregnação da sílica com o agente silano 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) (Adaptado de FANG <i>et al.</i> 2010).	27
Figura 8 – Esquema do aparato experimental da funcionalização da Sílica-CPTMS à 80° C por 24h e posterior funcionalização da Sílica-CPTMS com 1-n-metil-imidazólio à 110° C por 24h.	28
Figura 9 - Esquema da etapa de funcionalização da sílica-CPTMS com 1–metilimidazólio (Adaptado de FANG <i>et al.</i> , 2010).	29
Figura 10- Esquema da etapa de troca do ânion cloreto (Cl ⁻) pelo ânion bis (trifluorometano-sufonilmida) N(Tf ₂) ⁻ (Adaptado de FATTORI <i>et al.</i> , 2012).	29
Figura 11 - Sistema simplificado de um Cromatógrafo a Gás.	32
Figura 12 - Diferentes concentrações de CPTMS para determinação do tempo de reação (temperatura = 80 °C).	35
Figura 13 - Isoterma de adsorção para reação com CPTMS. Inserção: Ajuste ao modelo de Langmuir. (temperatura = 80 °C, tempo = 24 h).	36
Figura 14 - (A) Isoterma de adsorção/dessorção N ₂ e (B) distribuição do tamanho de poro da Sílica pura, Sil-IMI e Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻	38
Figura 15 - Espectro de infravermelho da sílica pura e funcionalizada em pastilha de KBr. ..	41
Figura 16 - Efeito da massa do adsorvente sobre a velocidade inicial de adsorção nos primeiros 30 minutos de reação.	42

Figura 17- Capacidade de adsorção do dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ <i>versus</i> tempo de adsorção em diferentes concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, m _{adsorvente} = 300 mg.	43
Figura 18 - Percentual de remoção de Dibenzotiofeno por adsorção em Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ em função do tempo de adsorção, a várias concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, m _{adsorvente} = 300 mg.	44
Figura 19 - Cinética pseudo-primeira ordem para adsorção do dibenzotiofeno Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ em função do tempo, a várias concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, m _{adsorvente} = 300 mg.	45
Figura 20 - Cinética pseudo-segunda ordem para adsorção do dibenzotiofeno Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ em função do tempo, a várias concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, m _{adsorvente} = 300 mg.	46
Figura 21 - Isotermas de adsorção de (A) Langmuir e de (B) Freundlich para o dibenzotiofeno sobre Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ a diferentes temperaturas. Condições: tempo de equilíbrio= 24 h, m _{adsorvente} = 300 mg.	49
Figura 22 - Efeito da Temperatura no equilíbrio da adsorção de dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ a diferentes concentrações iniciais.	52
Figura 23- Variação da Entalpia e da Entropia.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise Elementar do Óleo Cru Típico (%em peso)	4
Tabela 2 - Alguns exemplos de percentuais de enxofre em função da origem do petróleo processado.	5
Tabela 3 – Estrutura molecular de alguns compostos orgânicos de enxofre.....	7
Tabela 4 - Tipos de Adsorção.....	21
Tabela 5–Condições experimentais da cinética de adsorção.....	33
Tabela 6- Condições experimentais para obtenção das isothermas de adsorção.....	34
Tabela 7 - Estimativa da cobertura do CPTMS sobre a sílica.	37
Tabela 8 - Análise textural da sílica pura e funcionalizada.	39
Tabela 9 - Análise Elementar	40
Tabela 10 - Identificação das bandas de infravermelho dos espectros da Sílica Pura, Sil-IMI e Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻	40
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para a remoção do dibenzotiofeno sobre a sílica funcionalizada Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻ , a diferentes concentrações iniciais. Condições: T= 40 °C, m _{adsorvente} = 300 mg.	47
Tabela 12 - Parâmetros de adsorção das isothermas de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação calculados para a Adsorção do dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻	50
Tabela 13- Parâmetros Termodinâmicos	53

LISTA DE ABREVIATURAS

N(Tf₂)⁻	Ânion Bis(trifluorometanosulfonil)imidato
BT	Benzotiofeno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CHN	Análise Elementar (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio)
CPTMS	3 - cloropropiltrimetoxisilano
DBT	Dibenzotiofeno
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionização em Chama)
FTIR	<i>Fourier-transform Infrared</i> (Infravermelho por Transformada de Fourier)
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HPA's	Hydrocarboneto policíclico aromático
HPAS's	Hydrocarboneto policíclico aromático sufurado
LI	Líquido Iônico
ppm	Partes por milhão
T	Tiofeno
GC	Cromatógrafo Gasoso
Sil -IMI	Sílica + N – metil – imidazólio
Sil-IMI-N(Tf₂)⁻	Sílica + N – metil – imidazólio+Bis(trifluorometanosulfonil)imidato
Sil-IMI-Cl⁻	Sílica + N – metil – imidazólio+ Cloro
Cl⁻	Ânion Cloreto
S	Enxofre
KBr	Brometo de Potássio
BET	Brunauer – Emmett -Teller
BJH	Barret – Joyner – Halenda
SiO₂	Dióxido de silício ou sílica

1 INTRODUÇÃO

O petróleo contém apreciável quantidade de constituintes que possuem heteroátomos, elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Estes constituintes, considerados como impurezas, podem aparecer em todas as frações do petróleo, mas tem se concentrado nas frações mais pesadas. Os compostos sulfurados se apresentam em maior número entre as resinas e os asfaltenos, que são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e marcante presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3%). O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro). A estrutura básica dos sulfurados é constituída de 3 ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula (THOMAS *et al.*, 2004).

Diante da importância dada atualmente aos compostos sulfurados foi ressaltado os problemas causados pelos compostos sulfurados. Dentre estes está o meio ambiente, onde os órgãos de controle ambiental (Conama) estabeleceram novos regulamentos para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis, quer seja diesel, gasolina, álcool, biodiesel e gás natural. Problemas também observados no setor petrolífero, em seus produtos e linhas de processos, vêm motivando o setor para mudanças nos seus processos de tratamento. Por meio de pesquisas, o mercado já disponibiliza um diesel mais limpo de enxofre o S-10 lançado pela Petrobras atualmente, significando 10 ppm de enxofre no diesel.

Além dos estudos para redução de enxofre no diesel, pesquisas também têm focado na remoção de compostos sulfurados de petróleo por métodos alternativos, podemos citar biodessulfurização, dessulfurização por adsorção, dessulfurização por ultrassom, adsorção, adsorção oxidativa e extração líquido-líquido. Todos complementares ao processo de hidrotratamento, que utiliza grandes quantidades de hidrogênio, temperaturas elevadas (> 300°C), altas pressões (> 4MPa) e catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio, resultando em processo de alto custo. A hidrodessulfurização é eficaz para remoção de tiois e sulfuretos, mas não é eficaz na remoção de derivados de tiofeno, que constituem 80% do teor de enxofre dos combustíveis de transporte (LEADBEATER e KHAN, 2008; HUANG *et al.* 2004; SOLEIMANI, *et al.* 2007; LIKHANOVA, *et al.* 2010). Entre estes métodos a adsorção

mostra-se um processo interessante, principalmente na etapa final, posterior ao hidrotratamento. MARÍN-ROSAS *et al.* 2010; IRVINE, 1998; BAEZA *et al.* 2008).

Com intuito de desenvolver novas fases que atendam aos limites estabelecidos pelo controle ambiental, associado a processos que reduzam ou eliminem o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Este trabalho desenvolveu um novo material adsorvente, agregando compostos orgânicos ionizados (líquido iônico, LI) em adsorvente sólido (sílica) para remoção de compostos sulfurados presentes no petróleo.

Esta dissertação está dividida em seis tópicos. No primeiro tópico apresenta-se a Introdução, com um panorama dos assuntos e objetivos que serão abordados na dissertação, deixando em evidência o foco do estudo. No segundo tópico foi feita uma ampla revisão da literatura, explorando a problemática referente aos compostos sulfurados (saúde, meio ambiente e refino), processos de tratamento para a sua remoção, emprego de líquidos iônicos e síntese do adsorvente. No terceiro tópico apresenta-se a metodologia da pesquisa, discorre-se sobre o preparo do adsorvente, sua funcionalização e caracterização. Descreve-se ainda sobre estudo cinético da adsorção do dibenzotiofeno e obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção. O tópico quatro apresenta os resultados e discussão do estudo. Por fim, os tópicos cinco e seis apresentam as principais conclusões deste estudo e as sugestões para futuras pesquisas, respectivamente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um novo material adsorvente, agregando compostos orgânicos de caráter iônico (líquido iônico, LI) em adsorvente sólido de alta área superficial (sílica) para remoção de um composto sulfurado modelo, o dibenzotiofeno.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar um adsorvente a base de sílica funcionalizada com líquido iônico;
- ✓ Estudar a cinética de funcionalização da sílica com o 3-cloropropiltrimetoxissilano;
- ✓ Avaliar as condições de preparo do adsorvente (concentração do líquido iônico, temperatura e tempo de impregnação do LI no sólido);
- ✓ Caracterizar as propriedades texturais e superficiais dos materiais sintetizados por titulação de cloretos, adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C (obtendo área superficial específica BET e volume de poros BJH), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHN);
- ✓ Estabelecer a metodologia de análise cromatográfica do dibenzotiofeno por GC-FID;
- ✓ Estudar a eficiência do adsorvente sintetizado na remoção do composto sulfurado modelo, dibenzotiofeno, através de cinéticas e isothermas de adsorção

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica, aqui apresentada, contempla assuntos referentes ao estudo em questão, como compostos sulfurados no petróleo, processos de dessulfurização, fenômenos de adsorção, e metodologia de análise.

2.1 Compostos Sulfurados no Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre negro e o castanho-claro (THOMAS *et al.*, 2004).

De forma simplificada, podemos definir o petróleo sob diferentes conceitos e características, devido aos diferentes tipos de petróleo encontrados em distintos lugares, diferenças nas cores, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, entre outras. A análise elementar geral para amostras de petróleo está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Análise Elementar do Óleo Cru Típico (%em peso)

Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	até 0,3%

Fonte: SZKLO *et al.*, 2008.

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65% em peso, comum a faixa apresentando valores entre 0,02 e 4,00% (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO *et al.*, 2008). Quanto ao teor de enxofre os petróleos são classificados como azedos (sour) aqueles com teor acima de 2,5% e petróleo doce (sweet), aqueles com teor inferior a 0,5% (a própria legislação brasileira segue essa classificação). Segundo SZKLO *et al.*, 2008

“A faixa “intermediária compreende óleos “semidoces” e ou” semi – ácidos”.

A Tabela 2 mostra alguns exemplos de percentuais de enxofre em função da origem do petróleo processado:

Tabela 2 - Alguns exemplos de percentuais de enxofre em função da origem do petróleo processado.

Tipo de Petróleo (País de Origem)	Percentual em Peso de Enxofre
Kuwait	2,5
Iraniano (Pesado)	1,58
Abu Dhabi (Umm Shaif)	1,38
Nigeriano (Forcados)	0,21
Brent (UK)	0,44
Nemba (Angola)	0,19
Roncador (Brasil)	0,55
WTI (USA)	0,24
Marlim (Brasil)	0,78
Glitne (Noruega)	0,5
Hibernia (Canadá)	0,34
Mesa (Venezuela)	1

Fonte: MARIANO, 2005.

2.2 O Dibenzotiofeno

O dibenzotiofeno (DBT) é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA's) contendo enxofre em substituição de um átomo de carbono na estrutura principal da molécula, como se pode observar na Figura 1. Os HPA's sulfurados (HPAS's) são formados no curso de algumas reações geológicas, incluindo fossilização de plantas ou da atividade antropogênica em relação às indústrias de petróleo (CARLSSON e OSTMAN, 1997). Por suas características químicas (polaridade e basicidade) é considerada substância indesejável no nível de refino do petróleo e é definido como potencial poluente ambiental (AFONSO e PEREIRA, 2010; ANDRADE e MARTINS, 2002; ROCHA *et al.*, 2009).

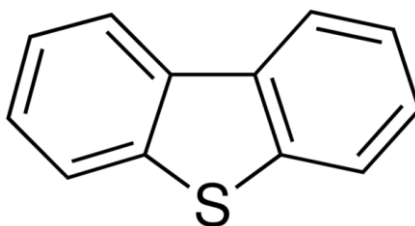


Figura 1 - Estrutura Química do Dibenzotiofeno

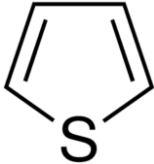
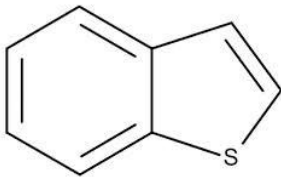
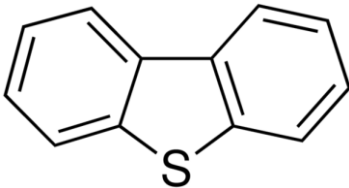
As substâncias contendo enxofre representam uma fração importante dos combustíveis fósseis, sendo o dibenzotiofeno e seus derivados os maiores representantes (PEREIRA, *et al*, 2000).

De acordo com SONG e MA (2003), existem três tipos principais de combustíveis de transporte: a gasolina, o óleo diesel e o querosene de aviação, que tem diferentes composições e propriedades. Os tipos comuns de compostos de enxofre nos combustíveis estão listados a seguir:

- a. Gama da Gasolina: nafta, nafta de craqueamento catalítico (FCC), produtos alquilados, reformados e isomerizados.
 - Mercaptanas, sulfetos e dissulfetos;
 - Tiofeno e seus derivados alquilados;
 - Benzotiofeno.
- b. Gama do Querosene de Aviação: nafta pesada, destilados médios.
 - Benzotiofeno e seus derivados alquilados.
- c. Gama do Diesel: destilados médios, óleo leve de reciclo(LCO).
 - Benzotiofenos alquilados;
 - Dibenzotiofeno e seus derivados alquilados.

Na Tabela 3 são representadas as estruturas moleculares de alguns dos compostos orgânicos de enxofre de interesse, que são mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofeno (T), benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT). Naturalmente, para a ultra dessulfurização das correntes na refinaria, os compostos de enxofre orgânicos polinucleados são também de interesse.

Tabela 3 – Estrutura molecular de alguns compostos orgânicos de enxofre. (CERUTTI, 2007).

Compostos Orgânicos de Enxofre	
Mercaptanas $R - S - H$	Tiofeno 
Sulfetos $R^1 - S - R^2$	Benzotiofeno 
Dissulfetos $R^1 - S - S - R^2$	Dibenzotiofeno 

2.3 Problemáticas dos Compostos Sulfurados do Petróleo

2.3.1 Nova Legislação no Controle de Emissões de Enxofre

O Proconve P7 (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) está em vigor desde Janeiro de 2012. É uma legislação similar à europeia EURO 5. Os novos limites de emissões da P7 exigem, além de modificações em motores, novos sistemas de pós – tratamento dos gases de escapamento e diesel com reduzido teor de enxofre. A nova legislação P7 traz redução de 60% de óxido de nitrogênio (NO_x) e de 80% das emissões de material particulado (MP) em relação à fase atual (P5, equivalente à EURO 3, válida para veículos produzidos até dezembro de 2011). Se comparada com o início do Proconve, em 1986, a redução de material particulado da nova fase é de 96,3% e a de NO_x , de 87,3%. Nas

mudanças das especificações, a principal é a redução do teor de enxofre. A partir de 2012, os veículos P7 serão abastecidos com o S50, de 50 ppm de enxofre. A partir de 2013, o S50 será substituído pelo S10. Atualmente, o novo diesel é vendido nos grandes centros urbanos e no interior do país. Em locais mais afastados, a ANP (Agência Nacional do Petróleo) informa que haverá uma distância máxima estabelecida entre um e outro posto com o S10, que permita o abastecimento (VILLELA, *et al.*, 2013).

2.3.2 Efeitos nas Refinarias

Os compostos sulfurados estão presentes em todos os tipos de petróleo, e, em geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior será seu teor de enxofre. Esses compostos, além de indesejáveis, concorrem para aumentar a polaridade dos óleos aumentando a estabilidade das emulsões, também são os responsáveis pela corrosividade dos produtos do petróleo, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais (THOMAS *et al.*, 2004; SZKLO *et al.*, 2008; AFONSO e PEREIRA, 2010).

2.3.3 Efeitos sobre o Meio Ambiente

As fontes que emitem compostos de enxofre para a atmosfera podem ser naturais ou antropogênicas (CARDOSO e PITOMBO 1992; ANDRADE e MARTINS, 2002). Os efeitos danosos ao meio ambiente são demonstrados de diferentes formas. A toxicidade dos óxidos de enxofre sobre as plantas é bem conhecida, e pode ser observada nos danos que provoca sobre plantas cultivadas e selvagens, bem como na redução de colheitas. Os óxidos de enxofre também provocam as chuvas ácidas, cujos impactos possuem caráter regional ou continental. Os principais efeitos das chuvas ácidas são: a diminuição do pH das águas superficiais e subterrâneas, com consequentes prejuízos para o abastecimento humano e outros usos. Promove alterações na química do solo; a elevação da acidez do solo libera alguns metais pesados e alumínio, tornando-os mais solúveis. Ocasiona também a corrosão de monumentos históricos, estátuas, edificações, obras-de-arte e outros materiais (MARIANO, 2005).

Os efeitos sobre o meio ambiente são mostrados com clareza na Figura 2 onde demonstra a atuação do ciclo de enxofre.

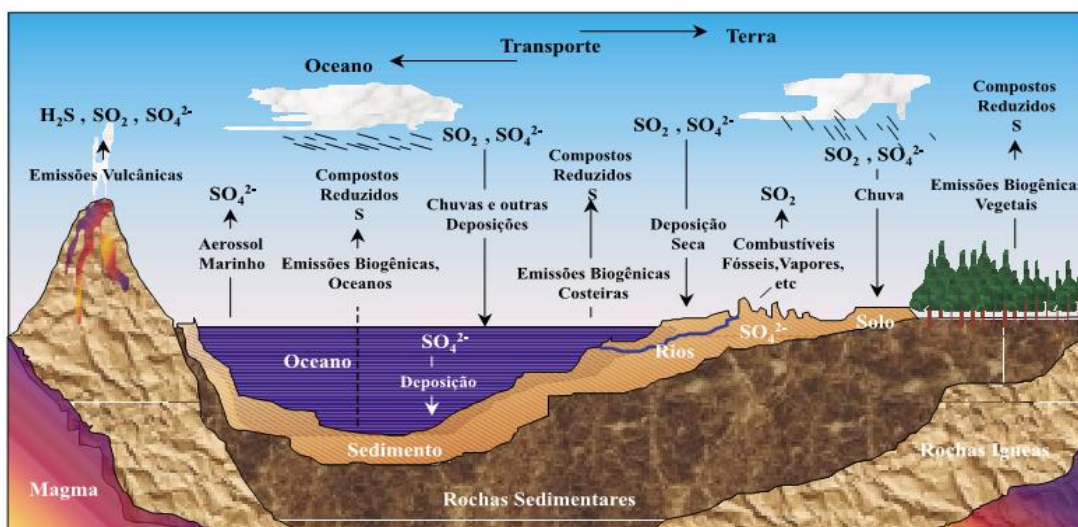


Figura 2- Ciclo do Enxofre (Adaptado por ANDRADE e MARTINS, 2002).

As atividades humanas são responsáveis pela emissão de grandes quantidades de enxofre para a atmosfera, produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases altamente poluentes da atmosfera, os quais formam H_2SO_3 e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) em meio aquoso na forma do gás SO_2 , devido aos subprodutos da combustão de materiais que possuem enxofre na sua estrutura, como os combustíveis fósseis e biomassa (restos vegetais e madeira) (ROCHA *et al.*, 2009).

2.3.4 Efeitos sobre a Saúde Humana

Os óxidos de enxofre são gases irritantes e seus efeitos são decorrentes da formação de ácido sulfúrico e ácido sulfuroso quando estes entram em contato com as mucosas umedecidas, combinando-se rapidamente com a água (MARIANO, 2005; AFONSO e PEREIRA, 2010). Na pele, o contato com o líquido pressurizado provoca queimadura, devido à baixa temperatura. Ao entrarem em contato com o suor, os óxidos reagem com a água e formam os ácidos sulfúricos e sulfurosos, que provocam irritações ou mesmo queimaduras. Além disso, reações alérgicas por hipersensibilidade podem ocorrer. Outros distúrbios metabólicos também têm sido encontrados: desordens no metabolismo das proteínas, dos carboidratos e deficiências de vitaminas B e C (MARIANO, 2005).

2.4 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos têm varias propriedades fascinantes que os tornam diferentes dos solventes convencionais. O uso dos LIs está abrindo novas oportunidades em diferentes áreas da ciência de separação e varias aplicações. Líquidos iônicos a temperatura ambiente (RTILs – Room Temperature Ionic Liquids) são sais iônicos que fundem a temperatura ambiente ou abaixo dela e são formados por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico (SCHREKKER *et al.* 2008). Alguns dos principais cátions e ânions utilizados estão reportados na Figura 3.

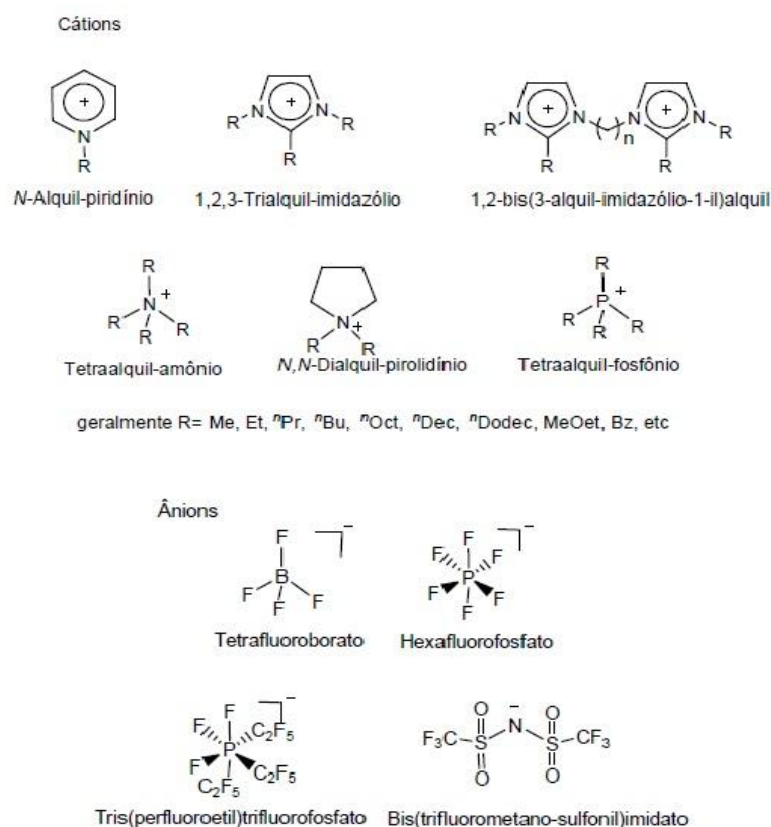


Figura 3 - Principais cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos.

A classe dos líquidos iônicos imidazólios (LIs) é usada em uma grande variedade de aplicações devido às suas propriedades físicas e químicas que incluem (WELTON, 1999; DUPONT *et al.* 2000; DUPONT *et al.* 2002): pressão de vapor desprezível, inflamabilidade baixa, líquidos em uma ampla faixa de temperatura, estabilidade térmica, estabilidade ao ar e umidade, estabilidade química e eletroquímica, larga janela eletroquímica, alta condutividade

elétrica e mobilidade iônica, recicláveis com facilidade e bons solventes para uma variedade de compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Além disso, modificações estruturais do cátion (principalmente nas posições 1 e 3 do anel imidazólio) e do ânion dos LIs imidazólios são planejáveis, o que permite o ajuste de propriedades como, por exemplo, miscibilidade com água e solventes orgânicos, ponto de fusão e viscosidade (SCHREKKER *et al.* 2007). Esta versatilidade é também responsável pela fácil preparação de líquidos iônicos que contém uma funcionalidade específica incorporada covalentemente ao seu cátion ou ânion (LEE, 2006; FEI *et al.* 2006)

Algumas propriedades dos líquidos iônicos, tais como a estabilidade térmica e miscibilidade dependem principalmente do ânion, enquanto outros, como a viscosidade, tensão superficial e densidade, dependem do comprimento, forma e simetria da cadeia alquílica do cátion, (YANG e DIONYSIOU, 2004; HUDDLESTON *et al.* 2001). As propriedades dos líquidos iônicos podem mudar significativamente, variando o comprimento dos grupos alquila (butil, hexil ou octil) que são incorporados ao cátion e os tipos de ânions.

2.4.1 Emprego de Líquidos Iônicos na Remoção de Compostos Sulfurados

Os líquidos iônicos, ou sais fundidos, constituem uma área emergente e que está crescendo atualmente. Basicamente, são eletrólitos formados pela combinação de um cátion assimétrico volumoso com um ânion fracamente coordenante, que pertencem a uma classe de solventes com pontos de fusão abaixo de 100°C e reúnem um conjunto de características interessantes, tais como, líquidos sob uma ampla faixa de temperatura, densidades elevadas, negligenciável pressão de vapor, desprezível inflamabilidade, baixa toxicidade (solvente “verde”), boa estabilidade química e térmica, habilidade catalítica e alta condutividade iônica e ampla janela eletroquímica de potencial ($> 7,0$ V, em alguns casos) (FRANZOI *et al.*, 2011).

O grande número de LIs que pode-se encontrar hoje na literatura e suas diferentes aplicações, é devido à grande variedade de cátions, na maioria das vezes, combinações de cátions orgânicos ou, mais frequentemente cátions heteroaromáticos, tais como 1,3 – dialquil – imidazólio ou 1,2,3 – trialquil – imidazólio e *N*- alquil – pirídinio, enquanto que a espécie aniônica é composta por ânions orgânicos e inorgânicos, tais como Cl^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3COO^- , SbF_6^- , $\text{N}(\text{Tf})_2^-$, entre outros (CASSOL, 2007 ; FRANZOI *et al.*, 2011). CASSOL *et*

al. (2007) utilizam o LI com as características do cátions 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI), com o ânion bis(trifluorometano – sulfonil)imidato $N(Tf_2)^-$, onde utilizaram a técnica de extração líquido – líquido e obtiveram um resultado de 40% de remoção dos compostos sulfurados. ZHANG E SHUGUANG (2002) realizaram experimentos para remoção seletiva de enxofre de combustíveis usando diferentes líquidos iônicos à temperatura ambiente, onde obtiveram melhores resultados respectivamente para os líquidos iônicos, 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluorborato ($EMIM^+-BF_4^-$), 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluorborato ($BMIM^+-BF_4^-$) e 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ($BMIM^+PF_6^-$).

SHUGUANG *et al.* (2004) observaram que dois tipos de líquidos iônicos, 1-álquil-3-metilimidazólio [AMIM] tetrafluorborato e hexafluorofosfato e cloridrato de trimetilamina ($AlCl_3 - TMAC$), demonstraram ser potencialmente aplicável para a remoção de enxofre dos combustíveis de transporte. XIE *et al.* (2008) observaram que o líquido iônico 1- butil – 3-metilimidazólio Cloreto [$BMIM^+Cl^-$] mostrou-se adequado para extração seletiva de compostos aromáticos contendo enxofre em amostras de diesel. MOCHIZUKI e SUGAWARA (2008) demonstraram a remoção satisfatória de compostos aromáticos contendo enxofre a partir de um modelo de combustível por múltiplas extrações com o líquido iônico 1,3 – dialquilimidazólio alquilsulfates.

ALONSO *et al.* (2007) usaram diagramas de fases para determinar a eficiência de 1-octil- 3- metilimidazólio Tetrafluoroborato [$C_8mim][BF_4]$ para a extração de tiofeno a partir de um modelo de gasolina. Os autores demonstraram a possibilidade de extrair 79% de tiofeno e 83% de dibenzotiofeno. EßER *et al.* (2004) demonstraram a viabilidade de extração de compostos organosulfurados de combustível para motores diesel usando 1- álquil – 3-metilimidazólio octilsulfate [$BMIM][OcSO_4]$ e etilsulfate [$EMIM][EtSO_4]$. ARCE *et al.* (2009) utilizaram o líquido iônico 1 – etil – 3- metilimidazólio bis(trifluorometano sulfonil)imidato para a recuperação de compostos aromáticos alifáticos em um sistema modelo, obtiveram 37% de recuperação se comparado com o sulfolane que é um dos solventes comumente empregado para a extração de compostos aromáticos.

2.5 Processos Industriais de Tratamento de Compostos Sulfurados

No refino de petróleo, os tratamentos químicos são usados para eliminar ou modificar as propriedades indesejáveis associadas à presença das diversas contaminações que

o óleo bruto apresenta especialmente aquelas oriundas de compostos que contêm enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas.

2.5.1 Dessulfurização

O processo mais utilizado na indústria petrolífera para remoção de enxofre contido no petróleo bruto é a reação de hidrodessulfurização (HDS). Este processo requer altas temperaturas e pressões de hidrogênio para obter a dessulfurização significativa (LEADBEATER e KHAN, 2008). A Figura 4 representa o processo HDS, de forma geral, e os produtos formados (BABICH e MOULIJN, 2003).

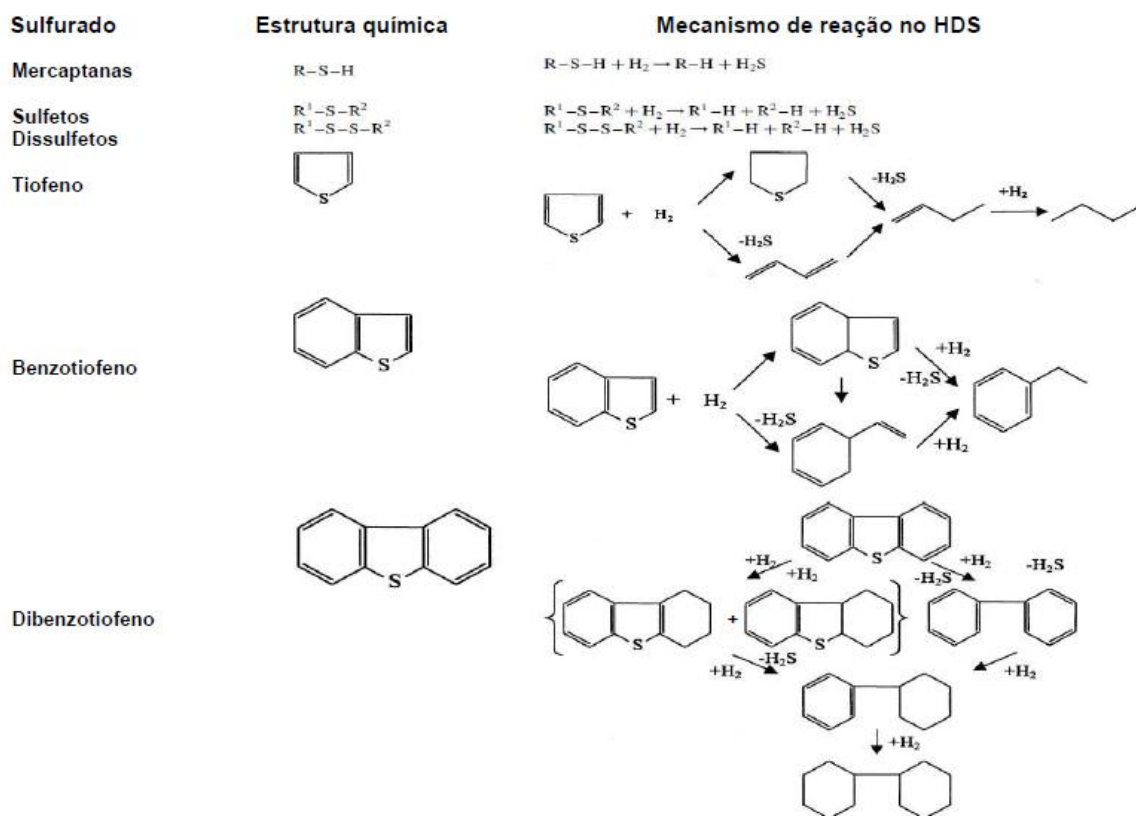


Figura 4 - Mecanismo reacional geral para o HDS (Adaptado por BABICH e MOULIJN, 2003).

De acordo com especificações os processos de dessulfurização podem ser divididos em (BABICH e MOULIJN, 2003):

- Quanto à transformação dos compostos organossulfurados durante a dessulfurização;
- Quanto ao papel do hidrogênio;

c) Quanto à natureza do processo usado (químico ou físico).

A Figura 5 resume as classificações descritas anteriormente.

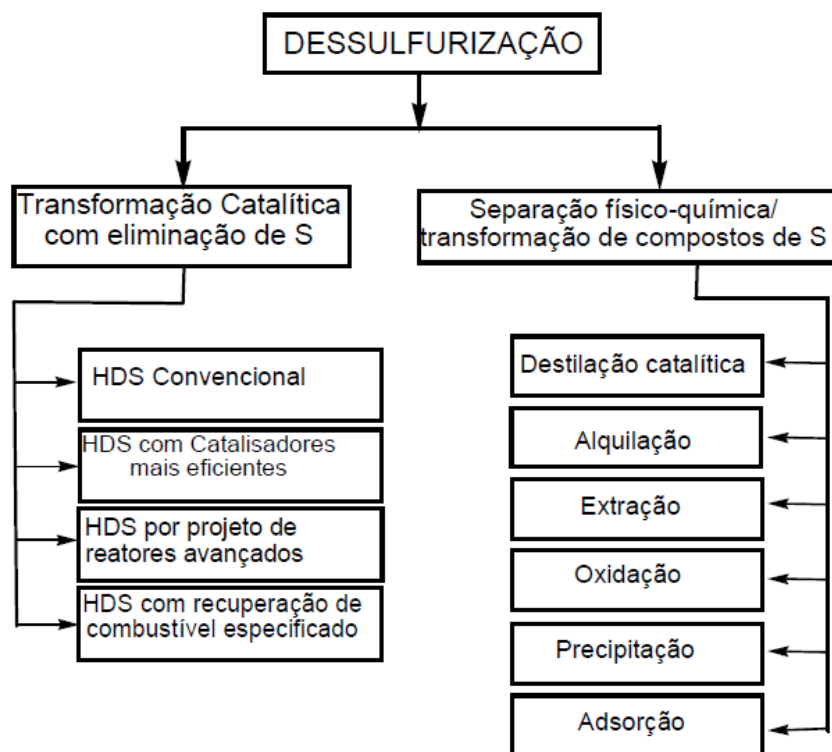


Figura 5 - Tecnologias de Dessulfurização Classificadas pela Natureza do Tipo de Processos para Remoção de Enxofre.

HUANG *et al.* (2004) realizaram experimentos de dessulfurização da gasolina, usando uma mistura de CuCl com o líquido iônico 1 – butil – 3- metilimidazólio, obtiveram 32% de remoção do enxofre na gasolina.

LEADBEATER E KHAN (2008) utilizaram irradiação de micro-ondas para dessulfurização de compostos modelo, por ser compostos encontrados em petróleo bruto e por serem particularmente difíceis de remover. Depois de vários experimentos obtiveram uma dessulfurização de 25%, limitações da HDS pode ter ocorrido devido a taxas limites de temperatura e potências do equipamento micro-ondas.

2.5.2 Dessulfurização por Adsorção

Dessulfurização por adsorção reativa realiza-se por meio da interação química dos compostos organossulfurados e o adsorvente. O enxofre é capturado pelo adsorvente, normalmente como sulfeto, e os hidrocarbonetos livres de enxofre são liberados na corrente de combustível purificado. A regeneração do adsorvente gasto resulta em eliminação de enxofre como H_2S , S , ou SO_x , dependendo do processo aplicado. A eficiência da dessulfurização é principalmente determinada pelas propriedades do adsorvente: sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH e MOULIJN, 2003).

Com o avanço das pesquisas e conhecimento na área, a adsorção passou a ser utilizada em uma série de aplicações industriais, tais como: a clarificação do açúcar, recuperação de solventes, todos os processos catalíticos heterogêneos, uma série enorme de processos cromatográficos, como a cromatografia sólida- gás, sólido- líquida, fenômeno de detergência, lubrificação, estabilidade de colóides (CIOLA, 1981).

BAEZA *et al.* (2008) analisaram a dessulfurização adsortiva com cobre suportado na zircônia, onde foi usado para separar baixas concentrações de tiofeno a partir de uma mistura de 2000ppm de tiofeno em *n* – octano à temperatura e pressão atmosférica. Os resultados mostraram que a capacidade de cobre sobre a zircônia para adsorver tiofeno aumenta à medida que aumenta o teor de cobre, atingindo um máximo a uma concentração de 3% de cobre. LEE *et al.* (2001) mostraram características da dessulfurização adsortiva, utilizando solventes de $CuO - Fe_2O_3$ com 25% de SiO_2 como suporte e foram preparadas por um método simples, a fim de avaliar os efeitos do Fe_2O_3 na reatividade da dessulfurização. Os estudos revelaram que a remoção dos compostos de enxofre aumentava com o aumento do teor de Fe_2O_3 , chegando a 8,9g de enxofre por 100g solventes. ERICKSON *et al.* (2006) utilizaram o processo de sol-gel para preparar o adsorvente $Cu-Al_2O_3$, com o objetivo de remover tiofenos a partir de uma mistura de hidrocarbonetos, os resultados mostraram que a caracterização de íons de cobre com uma valência foi responsável por 52% de adsorção.

MARÍN-ROSAS *et al.* (2010) realizaram estudos de dessulfurização por adsorção utilizando um diesel com baixos teores de enxofre (72 ppm) e quatro adsorventes comerciais a

base de carvões ativados (CAA, CAB, CAC, CAD). Após o regime de adsorção, obtiveram um diesel com 15 ppm de teor de enxofre.

HERNÁNDEZ *et al.* (2008) estudaram a dessulfurização adsortiva para remoção de compostos de enxofre do gás natural e do óleo diesel. Utilizaram um modelo de Gás Natural contendo nove compostos de enxofre e diversos adsorventes comerciais foram testados, onde cada material se mostrou capaz de adsorver espécies diferentes. No óleo diesel foram sintetizados dois matérias Ni/SiO₂ – Al₂O₃ e um comercial foi também testado. Concluíram que materiais à base de Ni foram bons para remoção de compostos de enxofre, devido à interação direta entre o heteroátomo no adsorvato e a superfície do Ni. HUANG *et al.* (2009) realizaram estudos de dessulfurização adsortiva de diesel com aluminossilicatos mesoporosos, sintetizados pelo método hidrotérmico, onde observaram que a capacidade de adsorção no diesel foi maior pela impregnação de metais de transição de troca iônica, como Cu⁺ e Ag⁺.

2.6 Processos Alternativos de Tratamento de Sulfurados

2.6.1 Biodessulfurização

A biodessulfurização é uma abordagem não invasiva que pode especificamente remover o enxofre de petróleos em condições suaves e pode ser potencialmente usada para dessulfurização industrial. A investigação intensiva tem sido conduzida em microbiologia e por meio da biologia molecular. Os novos rigorosos regulamentos para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis fósseis exigem novos métodos econômicos e eficientes para a dessulfurização. Pelo processo de hidrodessulfurização ser muito caro e exigir operações de altas temperaturas e pressão, a indústria petrolífera vem buscando processos alternativos viáveis (SOLEIMANI, *et al.* 2007).

BHATIA E SHARMA (2010) analisaram a bactéria mesofílica, caracterizada como *Pantoea agglomerans* D23W3, como potencial para Biodessulfurização de dibenzotiofeno (DBT) em petróleo bruto. Onde análises em HPLC mostraram uma degradação de 93% de DBT, utilizando 100 ppm de DBT por 24h em cultivo. DINAMARCA *et al.* (2010) realizaram estudos de biodessulfurização de gasóleo usando um suporte com células metabolicamente ativas (*Pseudomonasstutzeri*) por adsorção. A avaliação foi feita utilizando

os métodos de medições de tetrazólio e migração eletroforética, onde os resultados mostraram uma imobilização máxima com carga de 14×10^8 célula mL^{-1} .

IRANI *et al.* (2011) estudaram o efeito da célula de *Gordonia alkanivorans* RIPI90A para biodessulfurização de diesel em reator airlift. Utilizando metodologia de superfície de resposta os resultados mostraram uma remoção de 75% de enxofre.

2.6.2 Extração Líquido-Líquido com LI

A extração líquido-líquido é um processo de separação que se utiliza da propriedade de miscibilidade de líquidos. É a operação de transferência de massa na qual uma solução líquida (a alimentação), entra em contato comum líquido imiscível ou pouco miscível (o solvente), o qual possui afinidade preferencial (ou seletividade) para um ou mais componentes da alimentação. Um processo alternativo mais “limpo”, como a extração líquido – líquido que utiliza líquidos iônicos como solventes, pode ser acoplado as unidades já existentes de hidrotratamento a fim de minimizar esses efeitos e aumentar a eficiência do processo para uma profunda dessulfurização dos combustíveis fósseis (CASSOL, *et al.* 2007).

LIKHANOVA, *et al.* (2010) realizaram testes de extração de sulfurados da gasolina com setenta e cinco LIs e observaram que aqueles que contém o cátion imidazólio e ânions halogenoaluminatos, ferratos e molibdatos apresentaram maior eficiência na remoção de sulfurados através de extração líquido-líquido. CASSOL, *et al.* (2007) utilizaram o processo de extração para remoção de compostos aromáticos do petróleo, através de diferentes LIs com cátions [EMI], [PMI], [BMI], [HMI] e [DMI] e ânions [BF₄], [CF₃SO₃], [PF₆], [N(Tf)₂] e [FAP], onde obtiveram 40% de extração dos compostos aromáticos com o LI [BMI] [N(Tf)₂].

Líquidos iônicos com o ânion alquilfosfato [EMIM] [DMP], [EEIM] [DEP] e [BEIM] [DBP] foram avaliados por NIE *et al.* (2007), onde observaram que a seletividade de extração para os compostos sulfurados seguiu a ordem de dibenzotiofeno (DBT) > benzotiofenos (BT) > 3- Metiltiofeno (3-MT).

2.7 Síntese da Fase Estacionária

A sílica é um polímero inorgânico de fórmula SiO_2 , apresentando sua superfície recoberta por grupos hidroxila, os quais são denominados de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Estes grupos se comportam como ácido fraco de Brønsted sendo responsáveis pela reatividade da sílica, desempenhando um papel importante nos processos relacionados à sua superfície. Os grupos silanóis conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes, podendo ser hidratados pela adsorção de moléculas de água (ILER, 1979; CALLISTER, 1991). A estrutura básica do esqueleto inorgânico é constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) (ILER, 1979).

ZHANG *et al.* (2008) mostraram que a remoção por adsorção de compostos aromáticos organosulfurados modificados ao longo da zeólita Na-Y, pode ser uma alternativa interessante para remoção de dibenzotiofeno e 4,6 – dimetildibenzotiofenos, se combinar este adsorvente com diferentes interações entre os compostos de enxofre adsorvidos e os íons metálicos trocados. FU *et al.* (2011) utilizaram zeólita Y com impregnação de Pd no processo de hidrodessulfurização de 4, 6 – dimetil –dibenzotiofeno, os resultados mostraram teores de extração de 97,3% de 4-6 DM – DBT.

MITCHELL *et al.* (1996) realizaram um estudo de adsorção e oxidação do SO_2 em alumina e sódio impregnado em alumina, e verificaram que as espécies com a estrutura de sulfato de alumínio parece ser mais facilmente decomposto do que as espécies sulfato de sódio e representa a capacidade de adsorção regenerável. A adsorção de compostos de enxofre em combustíveis fósseis tem mostrado a eficiência e seletividade de diferentes adsorventes testados em sistemas modelo. A alumina ácida se mostrou capaz de adsorver cerca de 98% dos compostos e ainda possui a propriedade de regeneração após etapa de calcinação, tornando-se um adsorvente eficiente e econômico (YEN e ETEMADI, 2007).

A Figura 6 mostra o esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organos-silanos na superfície da sílica gel (LIU, *et al.* 2002).

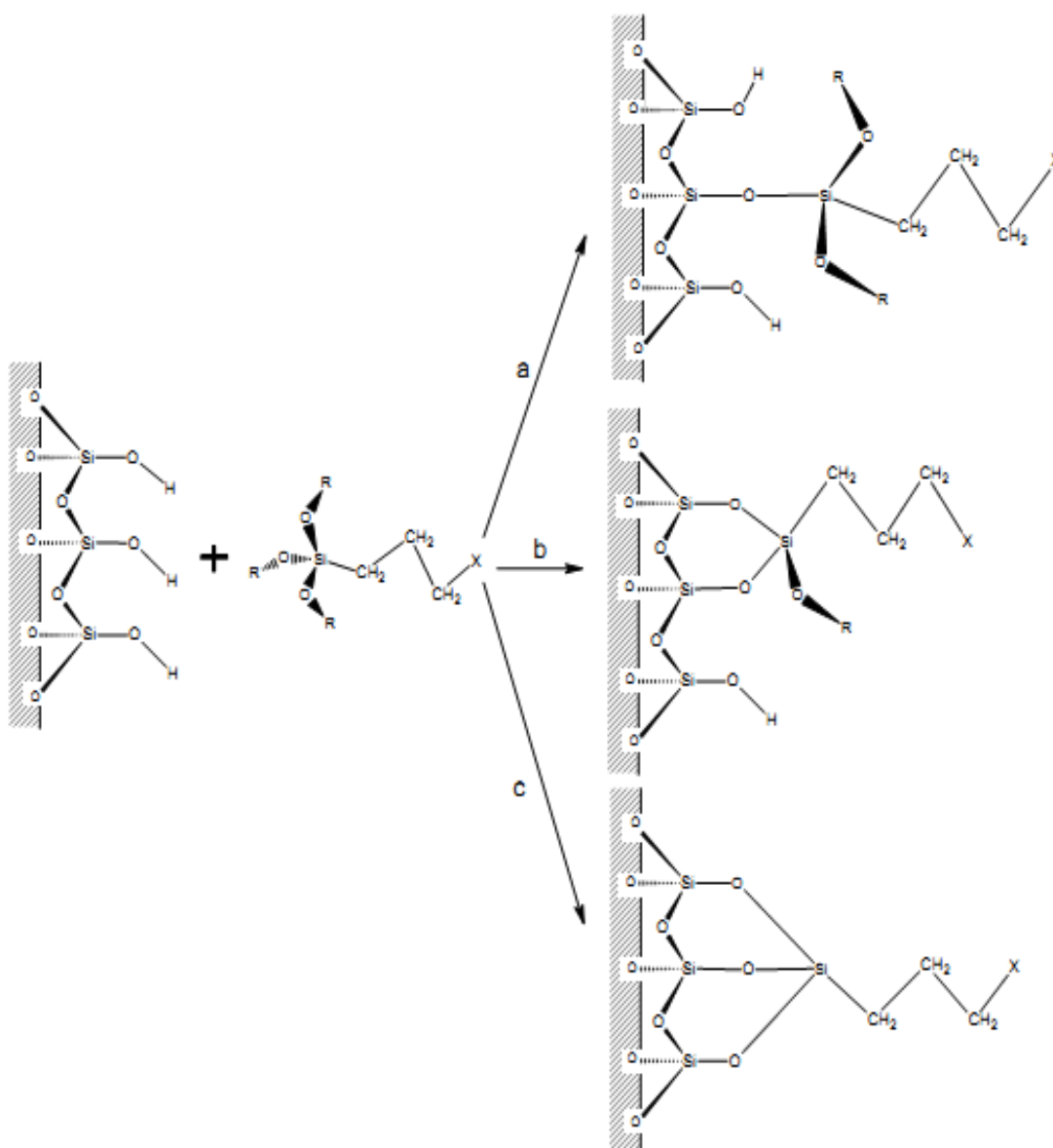


Figura 6 - Esquema representativo das diferentes formas de ancoramento dos organos-silanos na superfície da sílica gel: (a) monodentada; (b) bidentada e (c) tridentada. Onde X representa o grupo funcional pendente na cadeia do organossilano e R representa um grupo metila ou etila (LIU, *et al.* 2002).

SHAN *et al.* (2011) analisaram a remoção de tiofeno pelo processo de adsorção com sílica (MCM – 48) impregnada com Cu. Estudos mostram satisfatórios resultados de remoção de compostos sulfurados utilizando fases estacionárias com impregnação de metais, a literatura não reporta muitas informações incluindo a sílica, tornando essa área um campo promissor.

YANG, *et al.* (2007) prepararam adsorventes de alto desempenho pela funcionalização de esferas de sílica para adsorção de compostos organosulfurados como benzotiofenos (BT),

dibenzotiofeno (DBT) e 4, 6 – dimetildibenzotiofenos (4,6-Me₂DBT). Obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 15.3 mg S/g. SINGH *et al.* (2009) utilizaram nanopartículas de sílica impregnada para remoção de amostras de enxofre. Além dos bons resultados, o estudo mostrou que as nanopartículas de sílica também são adequadas para obter efeito de carga promissora para ser utilizada em diferentes tipos de reações no campo da catálise, conversões químicas, descontaminação de produtos químicos, entre outros processos. PARK, *et al.* (2008) empregaram a análise de adsorção de compostos de enxofre do diesel usando suporte de sílica mesoporosa impregnada de nitrato níquel. Os estudos mostraram que a melhor capacidade de adsorção foi de 1,7 mg/g no nível de enxofre para a proporção de diesel 240 ppm de enxofre utilizando a fase Ni/SBA-15.

2.8 Adsorção

A adsorção acontece quando duas fases imiscíveis são postas em contato, e ocorre quando a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Sendo assim, é a tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra (CIOLA, 1981).

Quanto à classificação da adsorção, podemos ter (CIOLA, 1981):

- a) Aquelas nas quais formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato (adsorção química). Esta adsorção envolve o rearranjo dos elétrons do gás ou do líquido que interage com o sólido e a consequente formação de uma ligação química;
- b) Aquelas que envolvem fenômeno de condensação ou atração por forças de Van der Waals (adsorção física), é causada, por forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes, dipolos induzidos ou atração quadripolar. Sendo a forma mais fraca de adsorção, envolve somente forças intermoleculares relativamente fracas enquanto a adsorção química envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula de sorbato e a superfície do adsorvente. Embora esta distinção seja conceitualmente útil, existem muitos casos intermediários e nem sempre é possível categorizar um sistema em particular sem se equivocar (RUTHVEN, 1984).

A polaridade da superfície corresponde à afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são então chamados de hidrofílicos e alguns exemplos destes são os aluminossilicatos, como as zeólitas, alumina porosa, sílica gel ou sílica-alumina. Por outro lado, adsorventes não polares são geralmente hidrofóbicos. Adsorventes carbonáceos e poliméricos são típicos adsorventes não polares. Estes adsorventes possuem maior afinidade por óleo do que por água (SUZUKI, 1990).

A Tabela 4 mostra as características dos dois tipos de adsorção.

Tabela 4 - Tipos de Adsorção

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van de Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não a transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)
Velocidade rápida	Velocidade lenta
Ocorre em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do adsorbato na pressão de operação	Ocorre em temperaturas muito acima do ponto de ebulição do adsorbato nas pressões de operação
Não Específica	Altamente Específica

Fonte: CIOLA, 1981.

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (RUTHVEN, 1984):

- **Área superficial do adsorvente:** Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização de adsorvidade de adsorventes;

- Temperatura: Normalmente, as etapas de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção física são, em geral, da ordem dos calores de condensação, e assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;
- pH: O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;
- Múltiplos solutos: Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;
- Natureza do adsorvente e do soluto: As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;
- Polaridade: A polaridade superficial corresponde à afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os não-polares são hidrofóbicos. Adsorventes como o carvão, são tipicamente não polares.

A capacidade máxima de um adsorvente não pode ser completamente utilizada na prática devido aos efeitos de transferência de massa, envolvidos no processo de contato fluido-sólido. Para estimar a capacidade de adsorção prática ou dinâmica, primeiramente é essencial ter a informação do equilíbrio de adsorção. Então, análises cinéticas são conduzidas dependendo dos tipos de processos de contato (SUZUKI, 1990).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido circundante de determinada composição, ocorre a adsorção. Após um tempo suficientemente longo, que pode variar de poucos minutos a várias horas, o adsorvente e o fluido circundante entram em equilíbrio, isto é, suas concentrações se mantêm constantes ao longo do tempo. Nesse caso, a relação entre a quantidade adsorvida, q , e a concentração na fase fluida, C , em uma determinada temperatura,

T, é chamada de isoterma de adsorção a esta temperatura, conforme definida pela Equação (1).

$$q = q(C), \text{ a } T \quad (\text{equação 1})$$

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente. Ele é importante, pois a informação obtida é essencial para estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um certo processo e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo. As isotermas de adsorção podem ser descritas de diversas formas matemáticas, muitas das quais são baseadas em modelos físicos simplificados de adsorção e dessorção, enquanto outras são puramente empíricas, apenas com o objetivo de correlacionar os dados experimentais em equações simples, com dois ou três parâmetros; quanto maior o número de parâmetros, melhor o ajuste dos dados experimentais. Porém, as equações empíricas não possuem significância prática, pois não podem ser extrapoladas além da faixa usada para a determinação dos parâmetros (SUZUKI, 1990).

2.8.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas são, sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico (CIOLA, 1981).

A isoterma de adsorção é ponto de partida para qualquer análise do processo de adsorção. Ela é uma parte essencial da modelagem da cinética de adsorção e, portanto, essencial para o design do processo em batelada ou coluna, eficiência e economia. A isoterma revela o grau de purificação que pode ser alcançado, a quantidade aproximada de adsorvente necessária para alcançar um determinado grau de pureza e a sensibilidade do processo de purificação para a concentração do soluto (DECHOW, 1989). A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dissolvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que, a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a

pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (HOHSE, 1945; CIOLA, 1981; TEIXEIRA *et al.* 2001).

2.8.1.1 Isotermas de Langmuir e Freundlich

Entre 1914 e 1918, foram propostas duas descrições independentes do fenômeno de adsorção, associadas aos nomes de Langmuir, Euchen e Polanyi. A equação de Langmuir, inicialmente derivada de estudos cinéticos, assume que a superfície do adsorvente apresenta um número de sítios de adsorção energeticamente equivalentes e definidos e, em cada um destes sítios pode ser adsorvida uma molécula de gás ideal. As interações entre as moléculas de adsorvente e adsorvato podem ser tanto de natureza química como física, no entanto, devem ser fortes suficientes para mantê-las unidas. A equação de Freundlich foi usada, a princípio, sem ser justificada teoricamente. De acordo com Mc Bain, a equação empírica citada foi proposta por Van Bemmelen em 1888 e Boedecker em 1895. No entanto, a isoterma recebeu o nome de Freundlich, uma vez que este autor foi quem contribuiu de forma significativa com a popularização do uso desta equação. Esta equação assume que o adsorvente apresenta sítios com diferentes potenciais de adsorção (DABROWSKI, 2001).

Diferentemente das constantes de Freundlich, as constantes de Langmuir têm um significado físico definido. A equação de Langmuir descreve relativamente bem a adsorção física (ou química) em superfícies sólidas com um tipo de sítio ativo de adsorção. Assim, a adsorção localizada foi distinguida da não-localizada. Nesta, as moléculas do adsorvato podem se movimentar ao longo da superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir corresponde a uma monocamada localizada ideal (DABROWSKI, 2001).

Modelos de isotermas são frequentemente utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção com uma base quantitativa. Os modelos propostos podem ser teóricos, empíricos ou semi-empíricos, ou seja, além dos modelos discutidos anteriormente, foram sendo formuladas diferentes equações de isotermas a fim de explicar os sistemas em estudo. A análise dos dados com diferentes modelos de isotermas é uma etapa importante para encontrar o modelo que melhor se adéqua ao projeto desejado. Isotermas de Langmuir e Freundlich normalmente são modelos usados em sistemas de monocomponentes, se o soluto é retido sob uma única

camada molecular (ARSLANOGLU *et al.* 2005). Dentre os modelos de isothermas híbridas com certo caráter empírico estão a de Langmuir – Freundlich (DABROWSKI, 2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação do Adsorvente Sil-N(Tf₂)⁻

Para promover a remoção de impurezas e ativação da sílica (Macherey–Nagel), esta foi lavada três vezes com acetona (Vetec) no ultrassom, e posteriormente levada à estufa a 110 °C por 12 horas para eliminação da água fisicamente adsorvida. A sílica ativada foi armazenada em dessecador sob vácuo.

3.1.1 Impregnação da Sílica com 3-Cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS)

A quantidade dos grupamentos silanóis da sílica é uma das características mais importantes quando se deseja ancorar uma molécula qualquer sobre a sua superfície. Sabe-se que essa quantidade é tida como uma constante físico-química da sílica, β_{OH} , cujo valor é 5,0 OH/nm² (KITAHAHA *et al.*, 1981). Através da equação 2 é possível calcular a relação em mol requerida para o processo de impregnação.

$$\alpha_{OH} = \beta_{OH} \cdot S_{BET} \quad (\text{equação 2})$$

onde, α_{OH} é o número de grupos silanóis por grama de sílica, OH.g⁻¹.

Utilizando-se o valor encontrado para a área superficial da sílica utilizada neste trabalho, $S_{BET} = 482,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($482,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), têm-se:

$$\alpha_{OH} = (5,0 \text{ OH nm}^{-2}) \cdot (482,0 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = 2,41 \cdot 10^{21} \text{ OH} \cdot \text{g}^{-1}$$

A quantidade de hidroxilas em *mol* é obtida dividindo-se esse valor pela constante de Avogrado:

$$\alpha_{OH} = 2,41 \cdot 10^{21} / 6,023 \cdot 10^{23} = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

Admitindo-se a existência de 0,004 mol de OH por grama de sílica, faz-se necessário 0,80 g de CTPMS ($M = 198,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) para uma ligação monodentada e 0,40 g para uma ligação bidentada. A literatura aponta que em geral a ligação bidentada é mais comum de

ocorrer, devido ao impedimento estérico da molécula de CPTMS (JOSÉ e PRADO, 2005) sendo assim, faremos o cálculo da quantidade de ligante considerando a ligação bidentada. O esquema da reação com da etapa de impregnação da sílica com o agente silano 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) está representado na Figura 7.

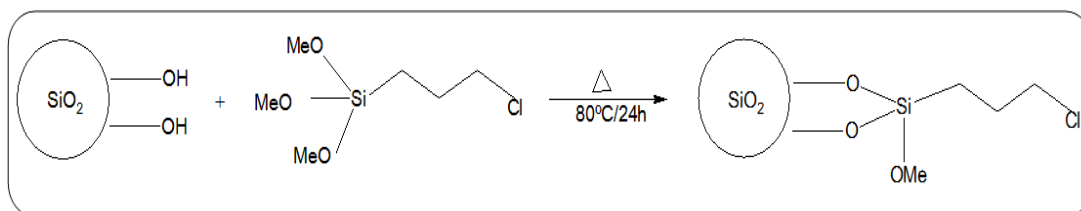


Figura 7 - Esquema da etapa de impregnação da sílica com o agente silano 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) (Adaptado de FANG et al. 2010).

Com o intuito de promover a maior cobertura possível da superfície da sílica, utilizou-se um excesso do ligante, uma massa de CPTMS de 0,53 g. Dessa forma, 20 g de sílica foram adicionadas a uma solução contendo 10,6 g de CPTMS em 200 mL de tolueno. A suspensão foi aquecida a 80 °C e mantida sob refluxo do solvente durante 24 horas. A Figura 8 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado. A sílica modificada foi lavada com 100 mL de tolueno, 80 mL de etanol e, por fim, 50 mL de éter etílico (ambos Vetec) para auxiliar na secagem. A seguir, o material foi seco em estufa a 80 °C por 8 horas. Posteriormente a sílica impregnada passou por uma remoção do excesso de compostos orgânicos através do método Soxhlet com etanol (Vetec) por 24 horas, seguindo-se secagem em estufa a 80 °C por 8 horas. O material assim obtido será chamado de sílica-CPTMS e foi armazenada em dessecador sob vácuo.

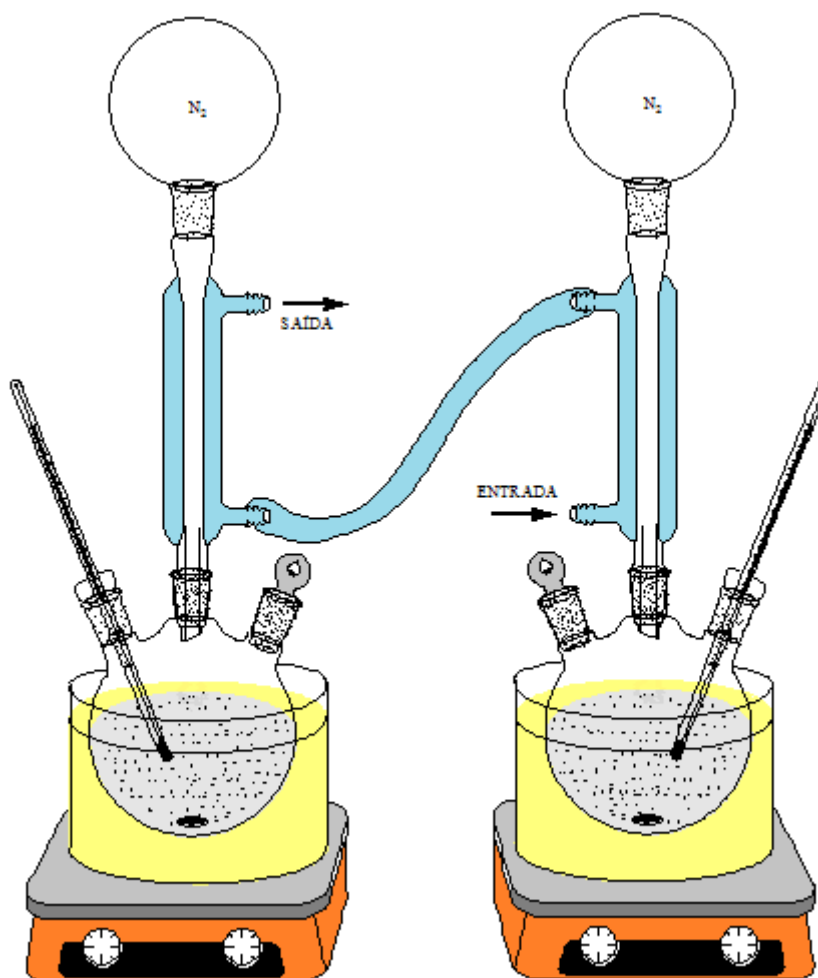


Figura 8 – Esquema do aparato experimental da funcionalização da Sílica-CPTMS à 80° C por 24h e posterior funcionalização da Sílica-CPTMS com 1-n-metil-imidazólio à 110° C por 24h.

3.1.2 Funcionalização da Sílica-CPTMS com 1-n-metil-imidazólio

A sílica-CPTMS foi posta a reagir com o 1-n-metil-imidazólio (Aldrich, $MM = 82 \text{ g.mol}^{-1}$; $d = 1,035 \text{ g.mL}^{-1}$) em um balão de vidro sob refluxo, aquecido a 110°C por banho de óleo durante 24 horas, conforme foi ilustrado na Figura 9. Considerando que temos ancorados na superfície da sílica $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ de CPTMS (correspondentes a 0,40 g, para uma ligação bidentada) e uma estequiometria de 1:1 para a reação com o 1-n-metil-imidazólio, são necessários 4,38 g de 1-n-metil-imidazólio. A Figura 9 mostra a reação de funcionalização da sílica-CPTMS com 1-n-metil-imidazólio. O produto desta reação foi recuperado por filtração e lavado com tolueno, etanol e éter etílico, seguido de lavagem por método Soxhlet por 24

horas para remoção de compostos orgânicos em excesso. Posteriormente foi feita a secagem em estufa a 80°C por 8h e armazenagem em dessecador sob vácuo. O material assim obtido será chamado de Sílica-IMI-Cl⁻.

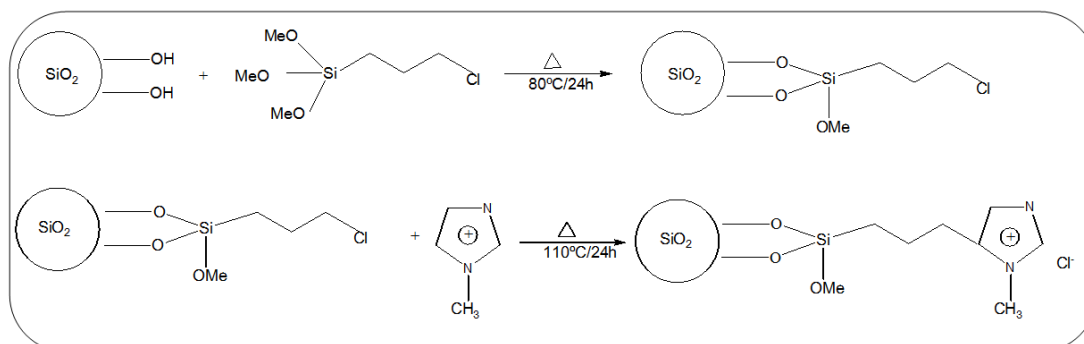


Figura 9 - Esquema da etapa de funcionalização da sílica-CPTMS com 1-metilimidazólio (Adaptado de FANG *et al.*, 2010).

3.1.3 Troca do Ânion Cloreto da Sílica-IMI pelo bis(trifluorometano-sufonilímida)

A troca do ânion de compensação (Cl⁻) do anel imidazólio pelo bis (trifluorometano-sufonilímida), N(Tf₂)⁻, foi realizada conforme procedimento descrito por FATTORI *et al.* (2012). Foram adicionados 5 g da Sílica-IMI-Cl⁻ em uma solução contendo 2 mmol do sal de lítio bis (trifluorometano-sufonilímida) (MM = 287,1 g.mol⁻¹) em 20 mL de água ultrapura. A suspensão formada foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. O sólido foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com 200 mL de água ultrapura, sendo então posto na estufa a 80°C por 8 horas. O esquema reacional está apresentado na Figura 10. O material assim obtido será chamado de Sílica-IMI-N(Tf₂)⁻.

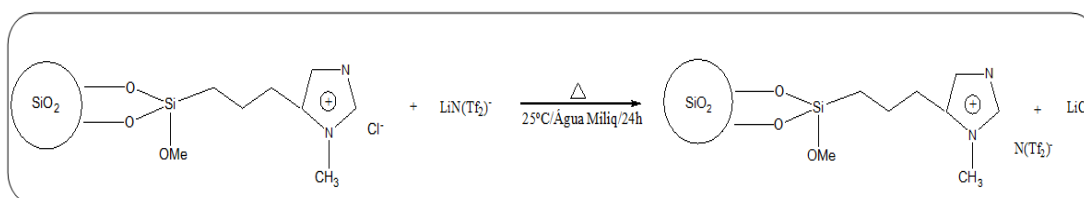


Figura 10- Esquema da etapa de troca do ânion cloreto (Cl⁻) pelo ânion bis (trifluorometano-sufonilímida) N(Tf₂)⁻ (Adaptado de FATTORI *et al.*, 2012).

3.1.4 Análise de Cloreto Livre

Para confirmação da troca do ânion Cl^- pelo bis (trifluorometano-sufonilimida), $\text{N}(\text{Tf}_2)^-$, foi feita análise de cloreto por titulação potenciométrica com AgNO_3 . Não havendo cloreto livre no final da titulação, evidenciava-se que realmente ocorreu a trocados ânions.

Tomava-se 0,150 mg da amostra de sílica funcionalizada e adicionava-se a 40 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta suspensão foi agitada por 30 min a temperatura ambiente. O íon nitrato desloca o íon cloreto ligado ao anel imidazólio, formando HCl em solução. Fez-se então a determinação da quantidade de cloreto na solução por titulação potenciométrica com uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até precipitação do AgCl . Utilizou-se um eletrodo de prata como indicador.

3.2 Caracterização da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico

3.2.1 Isotermas de Adsorção - Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras foram obtidas à temperatura de -196°C usando-se um equipamento Micromeritics Krypton Tristar II 3020. As amostras foram previamente aquecidas a 120°C sob vácuo por 3 horas para eliminar resíduos de umidade ou orgânicos líquidos. As áreas específicas foram calculadas pelo método de BET multiponto (BRUNAUER *et al.* 1938). Curvas de distribuição de tamanho de poros foram obtidas usando-se o método BJH (BARRETT *et al.*, 1951).

3.2.2 Análise Química Elementar (CHN)

A técnica de análise elementar baseia-se na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, convertendo os elementos de interesse em moléculas gasosas. No instrumento utilizado na análise elementar, as amostras são oxidadas a 900°C , sob condições estáticas em um ambiente de oxigênio puro que produz uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar e óxidos de nitrogênio. Posteriormente os produtos são arrastados com um fluxo de hélio através de um forno a 750°C , no qual o óxido de nitrogênio é reduzido a N_2 e o oxigênio não utilizado é removido. Após a mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e óxidos de nitrogênio são

conduzidos a um detector onde as quantidades de gases de CO₂, H₂O e N₂ são registradas. Sabendo-se com precisão o peso inicial da amostra e pelas leituras registradas no detector calculam-se as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na composição do material (SKOOG *et al.*, 2002).

O teor de matéria orgânica na sílica pura, Sil-IMI e Sil-IMI-N(Tf₂) foi determinado por análise elementar CHN (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) utilizando-se o equipamento Perkin – Elemer, modelo PE 2400. As análises foram realizadas em triplicata após o aquecimento dos materiais a 100°C, sob vácuo por 1 hora.

3.2.3 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho refere-se a uma técnica baseada nas vibrações dos átomos e moléculas. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção mais utilizada encontra-se entre 4000 e 666 cm⁻¹ (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). Isso possibilita a obtenção de informações sobre a existência de determinadas ligações no composto a estudar, o que permite tirar informações sobre a composição e estrutura do sólido adsorvente (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Na análise de infravermelho foi utilizado um espectrofotômetro com transformada de Fourier, FTIR Spectrometer Varian 640 IR, na região de 400 a 4000 cm⁻¹. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr, na proporção de 1:100 e as análises foram feitas em temperatura ambiente.

3.3 Metodologia de Análise do Dibenzotiofeno por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (GC-FID)

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Um dos principais motivos que tornam a cromatografia gasosa de uso bastante acentuado é a sua sensibilidade. É importante salientar ainda que a cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, pois possibilita a quantificação de concentrações que variam de picogramas (10⁻¹² g) a miligramas (10³g). (COLLINS *et al.*, 1993; CIENFUEGOS e

VAITSMAN, 2000). O princípio de funcionamento do detector de ionização de chama baseia-se na combustão dos compostos numa chama. Portanto, os compostos não suscetíveis à combustão como a água e compostos inorgânicos em geral, não apresentarão sinal mensurável neste detector, o que possibilita seu uso na análise de compostos orgânicos presentes ao nível de traços em solventes como água, sulfeto de carbono e outros, pois estes solventes não são “vistos” pelo detector (LANÇAS, 1993). A Figura 11 mostra o sistema simplificado de um cromatógrafo a gás.

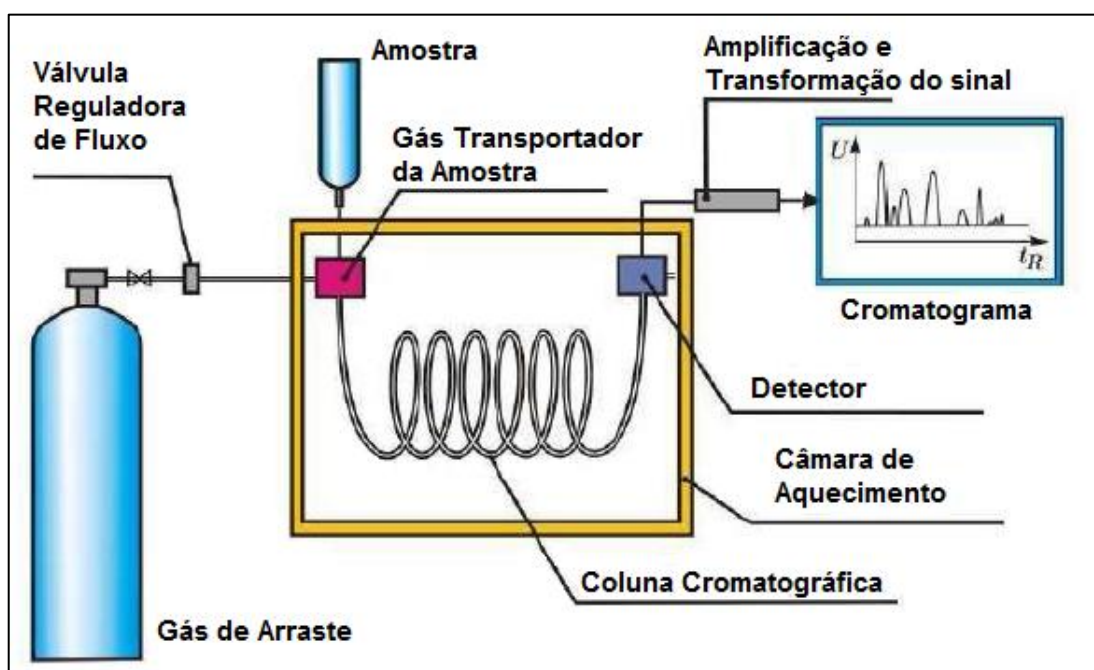


Figura 11 - Sistema simplificado de um Cromatógrafo a Gás.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização em chamas (GC-FID) modelo Shimadzu QP -2010 Plus. A coluna capilar utilizada foi ZB-5MS (5% fenil e 95% metilpolissiloxano, 30 m × 0,25 mm, 0,25 μ m). As condições cromatográficas foram modo de injeção *split* (1:20), temperatura do injetor 250°C, volume de injetado 1 μ L, fase móvel utilizada, gás nitrogênio, hidrogênio e ar sintético com taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹, sendo o gás de arraste o hidrogênio, à temperatura da interface 300°C (FID) e rampa de temperatura de 51°C (1 min) – 3°C min⁻¹– 280°C (20 min). Os dados foram tratados através do software GC Solution, antes de cada análise, foram feitas curvas de calibração com padrão de Dibenzotiofeno, em diferentes concentrações (5, 15, 25, 50, 100, 300, 400, 500 e 1000 ppm).

3.4 Experimentos de Adsorção do Dibenzotiofeno

3.4.1 Estudo Cinético

O estudo da cinética de adsorção foi realizado em frascos de 15 mL tampados, mergulhados em uma câmara incubadora (Marconi, modelo MA830/A) com controle de temperatura. Cada condição experimental foi realizada em frascos individuais, evitando perturbar o equilíbrio da adsorção com a retirada de amostras bem como a perda de dibenzotiofeno por evaporação.

As condições experimentais da cinética de adsorção foram temperatura de 40 °C, massa do adsorvente de 300 mg e 10 ml de hexano como solvente. Foi retirado 1 mL de amostra de cada frasco para análise cromatográfica. As concentrações iniciais de dibenzotiofeno foram 25, 50 e 100 mg/L. O experimento foi conduzido por 180 min. A Tabela 5 resume as condições experimentais estudadas.

Tabela 5–Condições experimentais da cinética de adsorção.

Tempo (min)	Concentração (mg/L)	Temperatura (°C)	Massa Adsorvente Sil-IMI-N(Tf ₂) ⁻	Quantidade de Solvente (Hexano P.a)	Quantidade de amostra Retirada
0	25	40	300 mg	10 mL	1 mL
15					
30					
45					
60					
120					
180					
	100				

3.4.2 Estudo de Equilíbrio de Adsorção

Para estimar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente é essencial ter a informação do equilíbrio de adsorção. O estudo de equilíbrio de adsorção foi feito no mesmo aparato experimental descrito para o estudo cinético.

A quantidade de dibenzotiofeno adsorvido, q (mg/g adsorvente), foi calculada a partir da concentração inicial (C_0) e da concentração final (C) do dibenzotiofeno na solução, considerando o volume (V) da solução e a massa (m) de adsorvente utilizada, conforme a Equação (3):

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{equação 3})$$

A percentagem de remoção de dibenzotiofeno foi obtida pela equação (4).

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{equação 4})$$

As condições experimentais de equilíbrio de adsorção foram massa do adsorvente de 300 mg e 10 ml de hexano como solvente. Foram avaliadas as variáveis concentração inicial do dibenzotiofeno (25, 50 e 100 mg/L) e temperatura (20, 40 e 60 °C). O experimento foi conduzido por 24 horas. Foi retirado 1 mL de amostra de cada frasco para análise cromatográfica. A Tabela 6 resume as condições experimentais estudadas.

Tabela 6- Condições experimentais para obtenção das isotermas de adsorção.

Tempo (h)	Concentração (mg/L)	Temperatura (°C)	Massa Adsorvente Sil – IMI – N(Tf ₂) ⁻	Quantidade de Solvente (Hexano P.a)	Quantidade de amostra Retirada
24	25	20	300 mg	10 mL	1 mL
	50				
	100				
	150				
	200				
	250				
	300				
	350				
	400				
	500	60			

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do Adsorvente

4.1.1 Estudo da Impregnação da Sílica com 3-Cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS)

A Figura 12 mostra os efeitos do tempo e da concentração inicial de CPTMS sobre a impregnação do CPTMS sobre a sílica. Observou-se que o sistema entrou em equilíbrio após 10 horas de reação, mantendo-se estável até 24 horas. Ao aumentar a concentração inicial de CPTMS na fase líquida, obteve-se uma maior impregnação deste sobre a sílica. De fato, num processo adsorptivo, a migração de compostos de uma fase para a outra tem a diferença de concentração como força motriz (RUTHVEN, 1984). Portanto, quanto maior a diferença de concentração de uma espécie química entre a fase líquida e a fase sólida, maior será a adsorção desta espécie.

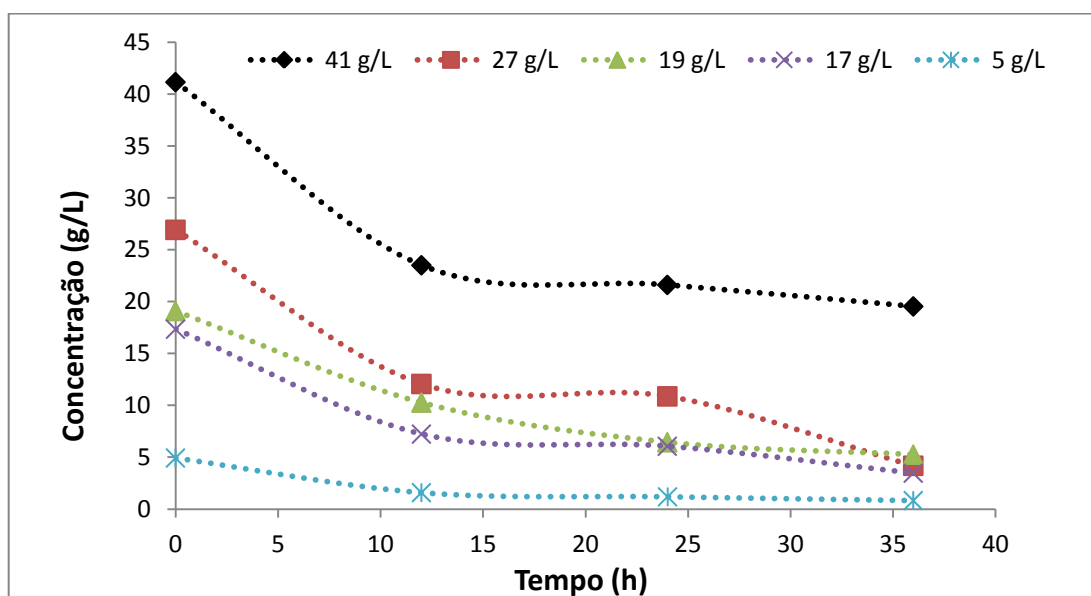


Figura 12 - Diferentes concentrações de CPTMS para determinação do tempo de reação (temperatura = 80 °C).

Os dados de equilíbrio (q_e versus C_e) para o estudo da impregnação do CPTMS na superfície da sílica são apresentados na Figura 13. A isoterma mostra um aumento da concentração de CPTMS ligado à superfície da sílica até quase alcançar a saturação (RUTHVEN, 1984). Entretanto, a monocamada não foi alcançada, visto que não se observa no gráfico o platô característico da cobertura total da superfície.

Os dados de equilíbrio também podem ser analisados pelo modelo de adsorção de Langmuir (inserção na Figura 13), conforme a equação 5.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (\text{equação 5})$$

Onde

C_e é a concentração de equilíbrio do dibenzotiofeno (mg/L^{-1}),

q_e é a quantidade de dibenzotiofeno adsorvido (mg/g) no equilíbrio,

q_m é a capacidade de monocamada do adsorvente (mg/g) e

K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg).

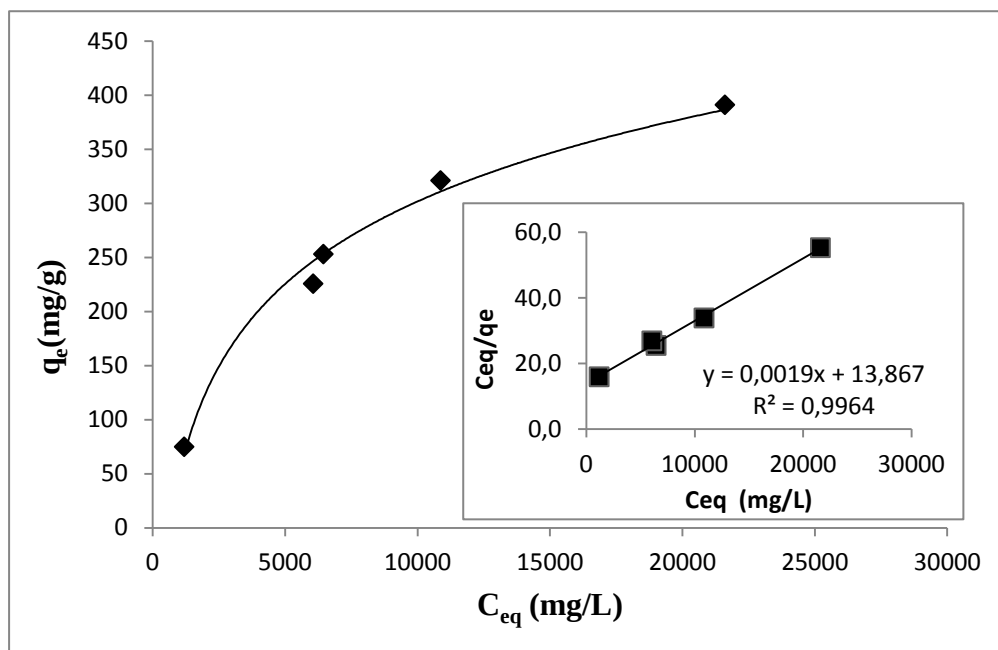


Figura 13 - Isoterma de adsorção para reação com CPTMS. Inserção: Ajuste ao modelo de Langmuir. (temperatura = 80 °C, tempo = 24 h).

Observando a Figura 13 fica evidente que os dados de equilíbrio na reação do CPTMS foram bem ajustados pelo modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção (q_m) foi estimada em 526,32 mg CPTMS/g sílica e a constante de equilíbrio de adsorção (K_L) foi de $1,37 \times 10^{-4} \text{ L/mg}$.

Na Tabela 7 apresenta-se uma estimativa da cobertura da sílica para as diferentes concentrações iniciais do CPTMS. Observa-se que a máxima cobertura obtida na

impregnação do CPTMS sobre a sílica corresponde a 74% da monocamada, corroborando os dados obtidos no estudo do equilíbrio de adsorção em que não se observou a saturação da superfície da sílica.

Tabela 7 - Estimativa da cobertura do CPTMS sobre a sílica.

C_0 CPTMS (mg/L ⁻¹)	C_e CPTMS (mg/L ⁻¹)	q_e (mg/g)	Θ_{CPTMS} q_e/q_m
4934	1192	75	0,14
17342	6063	225	0,43
19095	6449	253	0,48
26920	10873	321	0,61
41156	21611	391	0,74

Na preparação do material Sílica-CPTMS destinado à funcionalização com o cátion imidazólio, foi utilizada uma concentração inicial maior de CPTMS, 53000 mg/L⁻¹. Embora não se tenha feito o estudo de equilíbrio para esta condição, a estimativa da cobertura do CPTMS sobre a sílica seria próxima da monocamada, $\Theta_{\text{CPTMS}} = 0,96$.

4.2 Caracterização da Sílica Funcionalizada com Líquido Iônico

4.2.1 Propriedades Texturais

As propriedades texturais dos materiais sílica pura, sílica funcionalizada com cátion imidazólio (Sil-IMI) e sílica funcionalizada com cátion imidazólio e ânion N(Tf₂)⁻ (Sil-IMI-N(Tf₂)⁻) são mostradas na Figura 14 e na Tabela 8. Apresentam-se a área superficial específica (S_{BET}) e a distribuição do volume de poros obtidos por adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C.

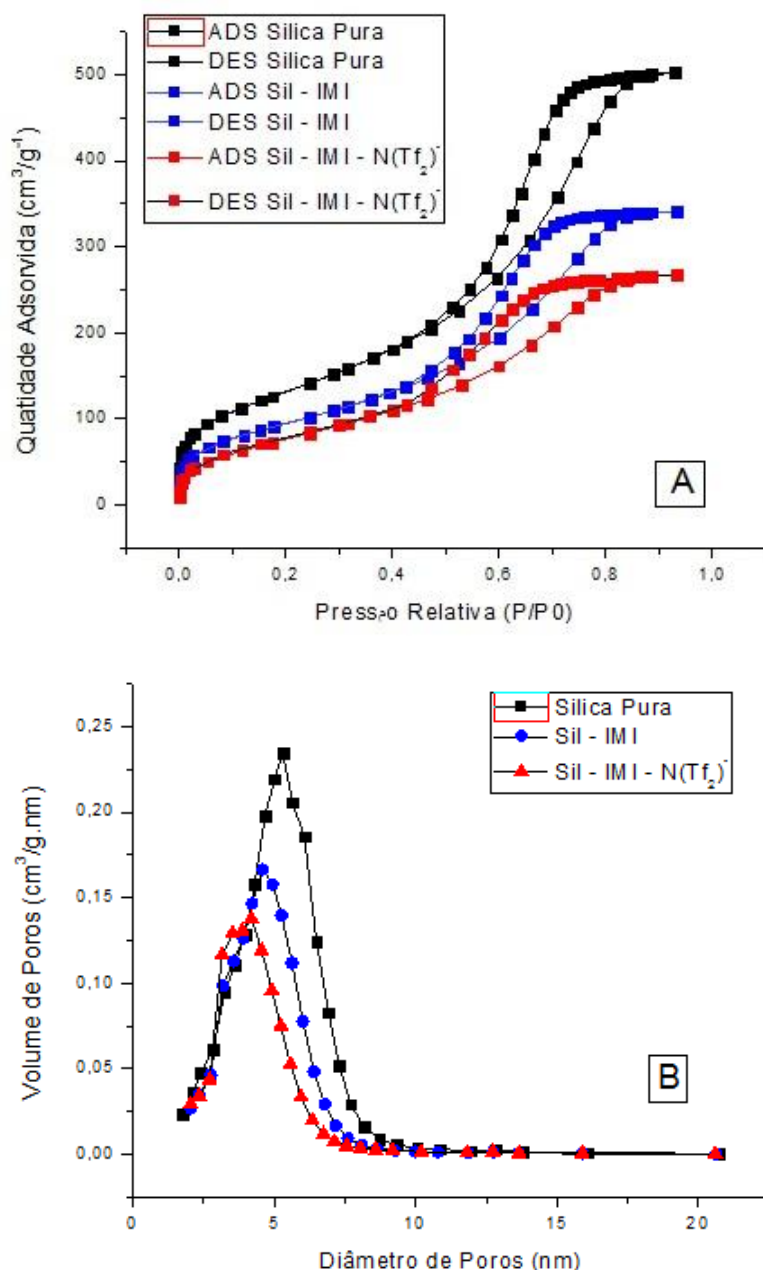


Figura 14 - (A) Isoterma de adsorção/dessorção N₂ e (B) distribuição do tamanho de poro da Sílica pura, Sil-IMI e Sil-IMI-N(Tf₂)⁻.

Os materiais apresentaram perfis similares de adsorção de N₂ característicos de isoterma tipo IV, com duas regiões distintas: uma a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2-0,3$) correspondente à adsorção de N₂ na monocamada; na segunda região ($P/P_0 = 0,5-1,0$) ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos (LOWELL e SHIELDS, 1979; TEIXEIRA *et al.*, 2001). Todas as curvas de dessorção apresentaram histerese do tipo H2 relacionada a poros cilindros abertos nas duas extremidades definida (GREGG e SING, 1982; STORCK, *et al.* 1998). Quanto à distribuição de volume de poros, pode-se observar que as

amostras mostraram distribuições semelhantes, com diâmetro médio de poro em torno de 4-5 nm.

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos na análise textural da sílica pura e funcionalizada. Observa-se que a funcionalização com o líquido iônico diminuiu progressivamente a área da sílica, o seu volume e diâmetro de poros. Entretanto, o efeito da funcionalização foi mais importante para a área superficial (redução de 40 %) e volume de poros (redução de 50 %), afetando pouco o diâmetro de poro.

Tabela 8 - Análise textural da sílica pura e funcionalizada.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)
<i>Sílica Pura</i>	482	0,76	4,68
<i>Sil- IMI</i>	349	0,50	4,35
<i>Sil-IMI-N(Tf₂)⁻</i>	294	0,38	4,01

4.2.2 - Análise Elementar (CHN)

Os resultados da análise elementar por CHN, mostrados na Tabela 9, indicam que a funcionalização da Sílica-IMI ocorreu a contento, pois observa-se um teor de carbono muito superior (6,02 mmol g⁻¹) ao encontrado na sílica pura. Após a adição do grupo orgânico N(Tf₂)⁻ observou-se um pequeno aumento no teor deste elemento para 6,79 mmol g⁻¹, o que nos permite dizer que ocorreu o ancoramento do ânion bis (trifluorometano-sufonilimida) na sílica.

Com relação à análise de cloreto, os resultados mostraram que a funcionalização da sílica com o 1-metilimidazólio, apresentando 2,7 mmol de grupo orgânico por grama de sólido. A quantidade de 2,7 mmol.g⁻¹ corresponde a íons cloretos trocáveis no material Sil-IMI (equivalente à quantidade de grupos imidazólio disponíveis no material). Após a reação de troca iônica do ânion cloreto pelo ânion N(Tf₂)⁻ não mais se detectou cloreto livre na titulação, indicando que todos foram substituídos pelo ânion N(Tf₂)⁻.

Tabela 9 - Análise Elementar

Amostra	Análise Elementar ^a			Análise de Cloreto ^b
	Carbono (mmol g ⁻¹)	Hidrogênio (mmol g ⁻¹)	Nitrogênio (mmol g ⁻¹)	
<i>Sílica Pura</i>	0,07	0,97	0,17	-
<i>Sil-IMI</i>	6,02	1,64	1,85	2,7
<i>Sil-IMI-N(Tf₂)⁻</i>	6,79	0,93	1,18	0,0

^a = análise CHN; ^b = obtida por titulação potenciométrica com AgNO₃;

4.2.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 15 apresenta o espectro no infravermelho da sílica pura, SIL- IMI e SIL- IMI-N(Tf₂)⁻. As atribuições para cada banda nos espectros encontram-se na Tabela 10.

Observam-se as vibrações do ânion de N(Tf₂)⁻ nos comprimentos de onda (cm⁻¹) de 1352, 1230, 741, 617 e 571 onde não aparecem nos demais materiais.

Tabela 10 - Identificação das bandas de infravermelho dos espectros da Sílica Pura, Sil-IMI e Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ (CHIARO, 2011).

Entrada	Número de Onda (cm ⁻¹)	Descrição da atribuição vibracional	
1	3000 a 3700	H-O-H	vibração das hidroxilas da água
2	1632 e 1191	Si-O	ligação e absorção do esqueleto da sílica
3	1352	SO ₂	deformação axial assimétrica
4	1230	CF ₃	deformação axial simétrica
5	812	Si-C	vibração da ligação do CPTMS

6	741	CF ₃	deformação angular simétrica do ânion N(Tf ₂) ⁻
7	652		deformação axial da metila do anel imidazólio
8	617	SO ₂	deformação angular simétrica do ânion N(Tf ₂) ⁻
9	571	CF ₃	deformação angular simétrica do ânion N(Tf ₂) ⁻

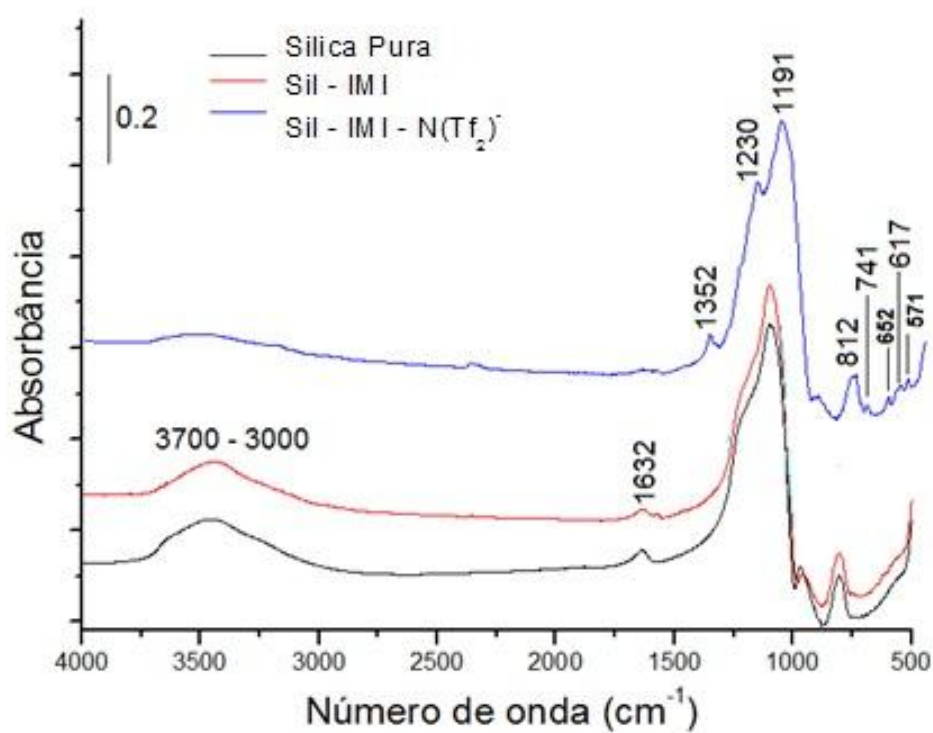


Figura 15 - Espectro de infravermelho da sílica pura e funcionalizada em pastilha de KBr.

4.3 Experimentos de Adsorção do Sil-IMI-N(Tf₂)⁻

4.3.1 Efeito da Massa

O efeito da variação da quantidade de adsorvente Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ (10, 20 e 30 g/L⁻¹) para uma concentração inicial de dibenzotiofeno constante (25 mg/L⁻¹) mostra que à medida em que a quantidade de adsorvente aumenta, a velocidade inicial de degradação aumenta conforme mostrado na Figura 16. A maior velocidade inicial de adsorção do dibenzotiofeno foi alcançada para dosagem de Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ de 30 g/L⁻¹.

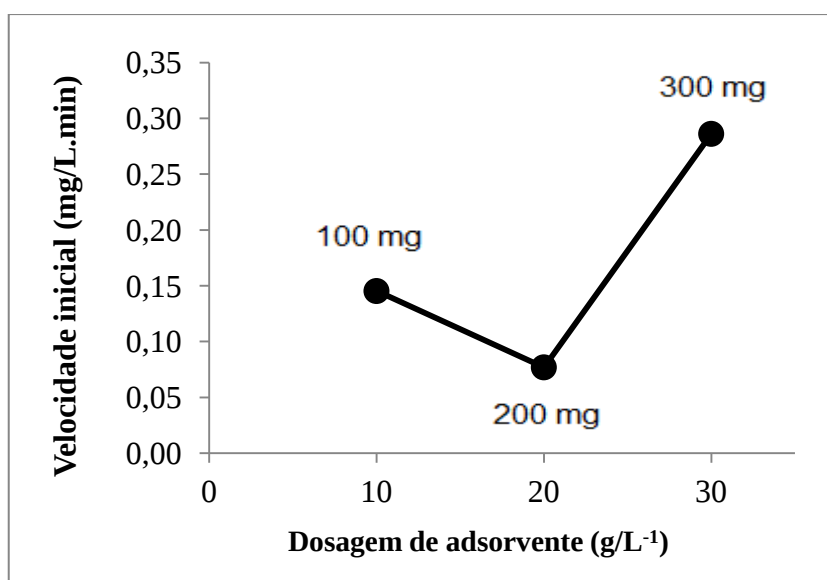


Figura 16 - Efeito da massa do adsorvente sobre a velocidade inicial de adsorção nos primeiros 30 minutos de reação.

4.3.2 Capacidade de Adsorção

A Figura 17 mostra a capacidade de adsorção *versus* o tempo de adsorção em diferentes concentrações iniciais de dibenzotiofeno sobre a Sil-IMI-N(Tf₂)⁻. O aumento da capacidade de adsorção indicou o aumento da quantidade de dibenzotiofeno adsorvido em função do tempo até que o equilíbrio de adsorção foi atingido. Observa-se que a adsorção inicial para as concentrações de 50 mg/L⁻¹ e 100 mg/L⁻¹ foi rápida, seguida por uma etapa

lenta de adsorção devido aos sítios de adsorção serem ocupados gradativamente. Os resultados também mostram que o sistema entrou em equilíbrio a partir de 60 minutos.

A concentração inicial proporciona uma força motriz importante para superar todas as resistências à transferência de massa do adsorvato entre a fase líquida e a fase sólida (ALKAN *et al.*, 2007). Foi visto que a adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial de dibenzotiofeno. A quantidade de dibenzotiofeno adsorvido no equilíbrio reflete a capacidade máxima de adsorção da Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ nas condições estudadas. A capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ no equilíbrio (q_e) aumentou de 0,2 a 1,0 mg/g com o incremento da concentração inicial de 25 a 100 mg/L⁻¹.

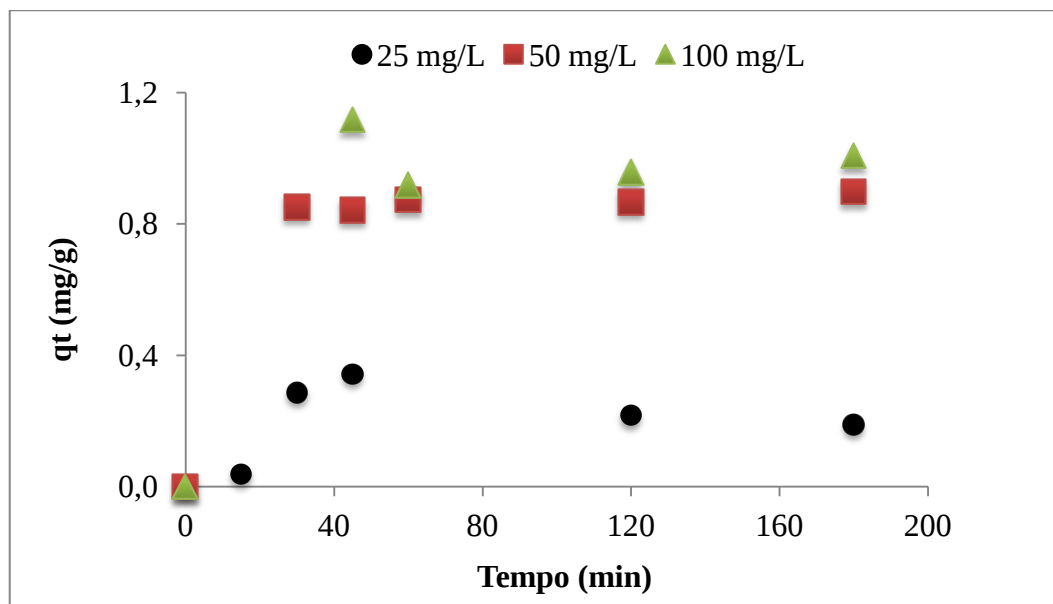


Figura 17- Capacidade de adsorção do dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ versus tempo de adsorção em diferentes concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, $m_{\text{adsorvente}} = 300$ mg.

A Figura 18 mostra o percentual de remoção do dibenzotiofeno sobre Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ em função do tempo para diferentes concentrações iniciais. Aumentando-se a concentração inicial de 50 para 100 mg/L⁻¹, a percentagem de remoção do composto sulfurado diminuiu de 58 para 32 %. Isto aconteceu porque a quantidade de adsorvato aumentou, mas a quantidade de sítios de adsorção permaneceu a mesma, pois a massa de adsorvente foi constante e igual a 300 mg. Portanto, adicionar mais adsorvato não vai aumentar a adsorção, pois todos os sítios já foram ocupados.

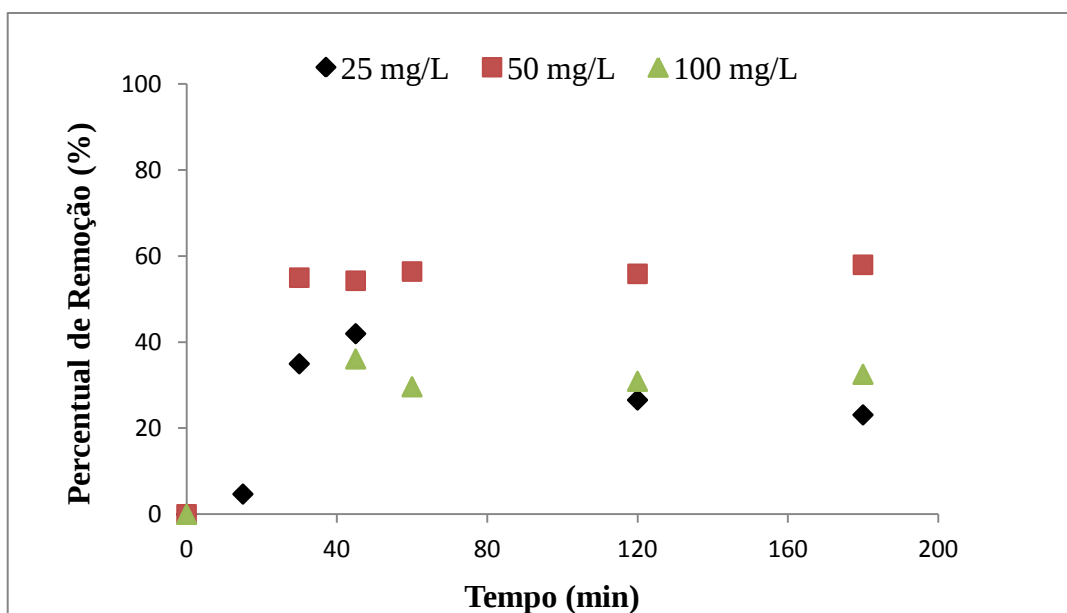


Figura 18 - Percentual de remoção de Dibenzotiofeno por adsorção em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ em função do tempo de adsorção, a várias concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, m_{adsorvente}= 300 mg.

4.3.3 Cinética de Adsorção

Existem diversos modelos cinéticos que permitem descrever o comportamento dos sistemas adsorvente-adsorvato e também explicar o mecanismo que controla o processo de adsorção. Os modelos mais comumente usados são o de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), o de pseudo-segunda ordem (HO e McKAY, 1998). Os dados experimentais deste trabalho foram analisados usando os dois modelos.

A constante de velocidade de adsorção foi determinada segundo a equação 6 linearizada de pseudo-primeira ordem:

$$\log (q_e - q) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{equação 6})$$

em que q_e é a quantidade de dibenzotiofeno adsorvido (mg/g) no equilíbrio, q_t é a quantidade de dibenzotiofeno adsorvido (mg/g) ao longo do tempo t (min), e k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min⁻¹).

Os valores de k_1 foram calculados a partir da inclinação da reta do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t para diferentes concentrações iniciais de dibenzotiofeno a 40°C como mostrado na Figura 19.

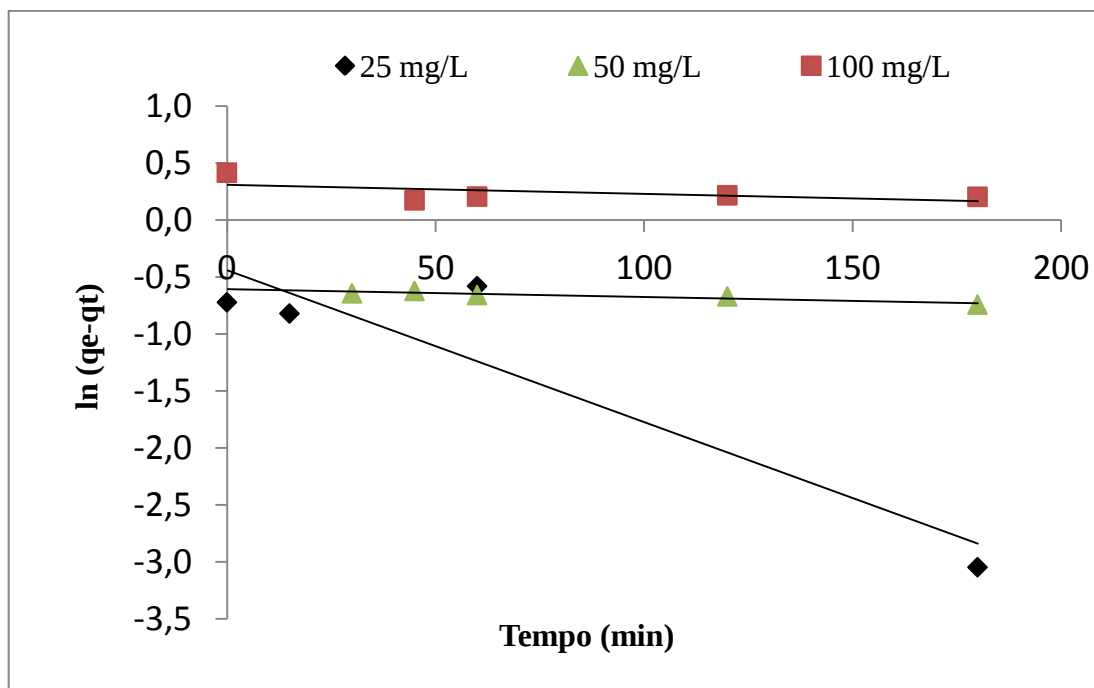


Figura 19 - Cinética pseudo-primeira ordem para adsorção do dibenzotiofeno Sil-IMI-N(Tf2)⁻ em função do tempo, a várias concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, $m_{\text{adsorvente}} = 300$ mg.

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação 7:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{equação 7})$$

em que q_e é a quantidade de dibenzotiofeno adsorvido (mg/g) no equilíbrio, q_t é a quantidade de dibenzotiofeno adsorvido (mg/g) ao longo do tempo t (min), e k_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem (g/(mg min)).

A adequação deste modelo foi verificada pelo gráfico de t/q_t versus t para diferentes concentrações iniciais de dibenzotiofeno a 40°C como mostrado na Figura 20. Os valores de k_2 foram calculados a partir da inclinação da reta e da intersecção do gráfico.

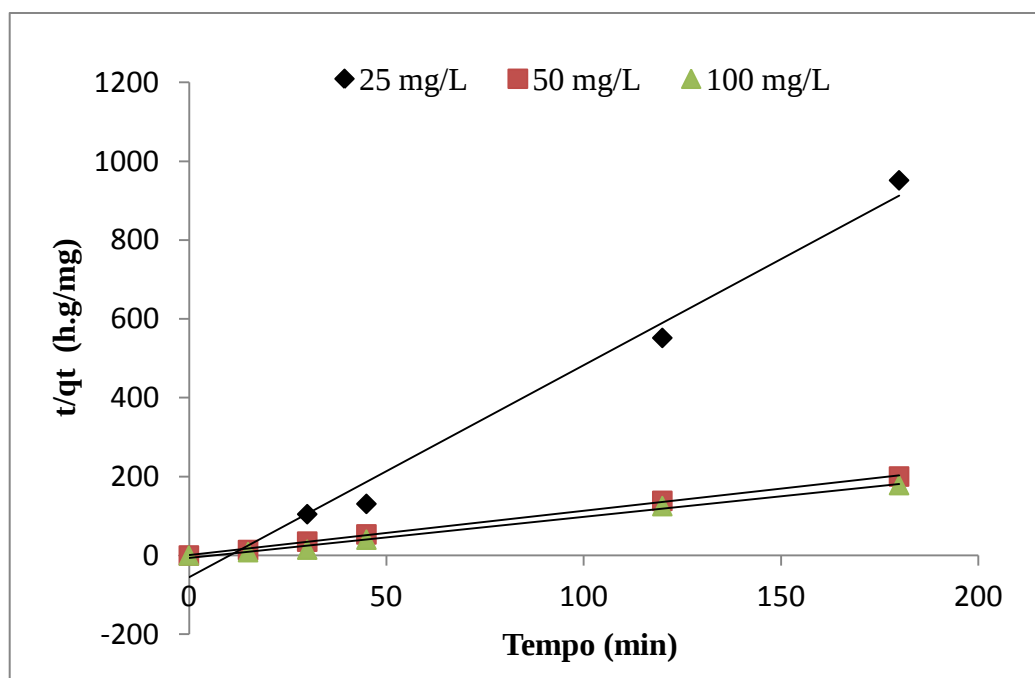


Figura 20 - Cinética pseudo-segunda ordem para adsorção do dibenzotiofeno Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ em função do tempo, a várias concentrações iniciais. Condições: T= 40°C, m_{adsorvente}= 300 mg.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do dibenzotiofeno sobre a Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ foram obtidos a partir da regressão linear dos gráficos de cada modelo. Na Tabela 11 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos bem como os coeficientes de regressão para cada modelo. Os valores de q_e determinados experimentalmente após 24 horas de adsorção também são mostrados para serem comparados com os q_e estimados nos modelos

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para a remoção do dibenzotiofeno sobre a sílica funcionalizada Sil-IMI-N(Tf2), a diferentes concentrações iniciais. Condições: T= 40 °C, $m_{\text{adsorvente}} = 300 \text{ mg}$.

C_0	q_e experim.	Modelo Cinético de 1º Ordem			Modelo Cinético de 2º Ordem		
		k_1	q_e calculado	$R1^2$	k_2	q_e calculado	$R2^2$
(mg/L ⁻¹)	(mg/g)	(h ⁻¹)	(mg/g)		(g/mg min))	(mg/g)	
25	0,19	0,0306	2,77	0,857	0,523	0,19	0,985
50	1,08	0,0016	4,05	0,870	2,592	0,89	0,999
100	2,61	0,0018	2,03	0,322	0,167	0,96	0,993

A avaliação da adequação dos modelos empregados foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2). Os valores de R^2 foram maiores que aqueles de R^1 para a faixa de concentração estudada, confirmando que o mecanismo de pseudo-segunda ordem descreve melhor o processo de adsorção. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_e determinados experimentalmente com os valores de q_e calculados pelos modelos.

4.3.4 Isoterma de Adsorção

Devido às características do dibenzotiofeno acredita-se que o mecanismo de sorção seja através de interação química intermolecular do tipo ligação de hidrogênio (sistema CH--- π) entre os hidrogênios do fragmento imidazólio e a densidade eletrônica do sistema π das moléculas aromáticas no processo de adsorção (CASSOL, 2007; CASSOL, 2012). Essa mesma tendência foi observada para organosulfurados aromáticos no processo de extração líquido-líquido usando LIs derivados do fragmento imidazólio. Porém, não se pode descartar a contribuição das características texturais dos sólidos adsorventes, assim como a ligação de hidrogênio que também pode ocorrer com os grupamentos hidroxila da superfície da sílica.

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível fazer o melhor uso do adsorvente. Os dados de equilíbrio de adsorção deste estudo foram analisados com dois modelos de isotermas mais comumente usados: modelos de Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1984). A aplicabilidade destes modelos foi comparada com base nos coeficientes de correlação, R^2 . Os modelos podem ser descritos pelas equações 8 e 9 a seguir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (\text{equação 8})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Modelo de Freundlich} \quad (\text{equação 9})$$

Onde

C_e é a concentração de equilíbrio do dibenzotiofeno (mg/L^{-1}),

q_e é a quantidade de dibenzotiofeno adsorvido (mg/g) no equilíbrio,

q_m é a capacidade de monocamada do adsorvente (mg/g),

K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg),

K_F (mg/(g(mg/l)^{1/n})) e n são as constantes de adsorção de Freundlich.

A constante K_F está relacionada à energia de ligação e pode ser definida como um coeficiente de adsorção ou distribuição, que descreve a quantidade de dibenzotiofeno adsorvida para cada unidade de adsorvente na concentração de equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

Os gráficos lineares do modelo de Langmuir (C_e/q_e versus C_e) e de Freundlich ($\log q_e$ versus $\log C_e$) estão apresentados na Figura 21.

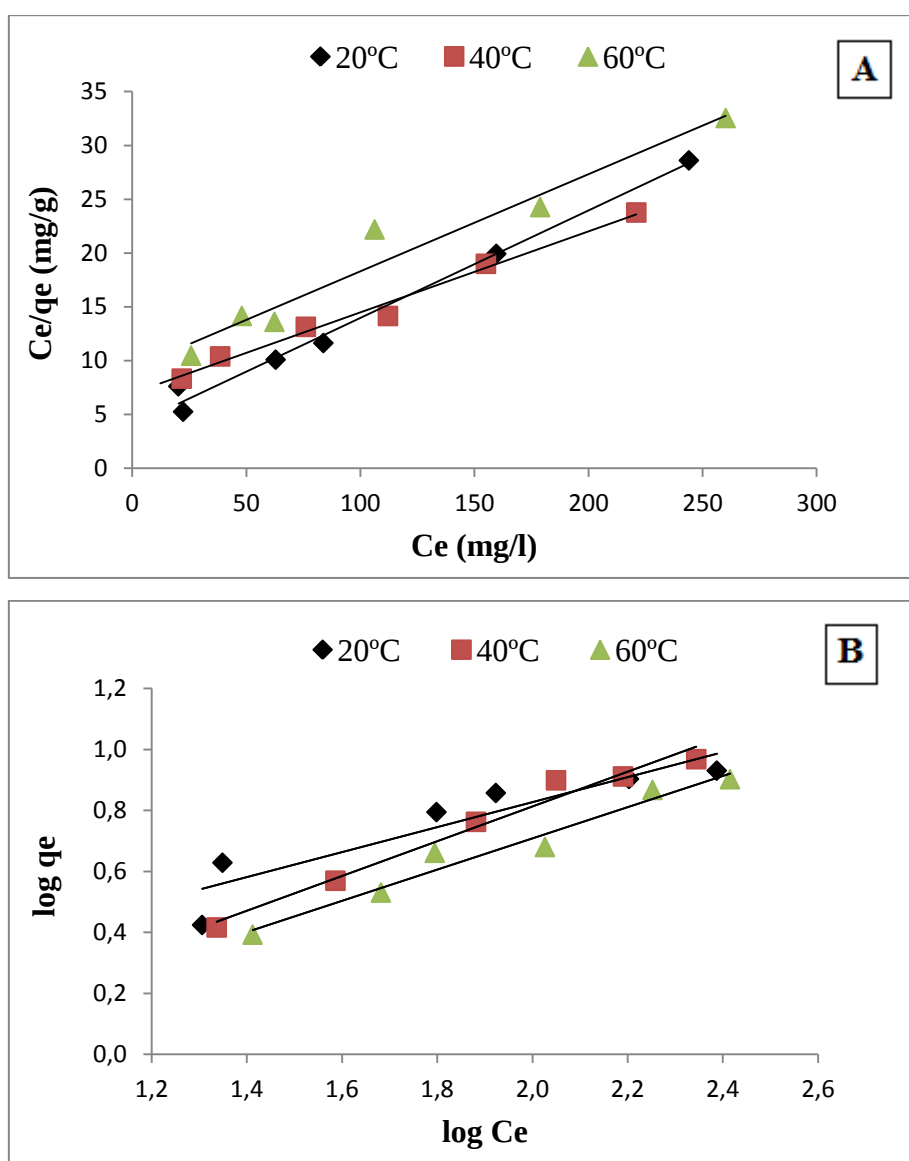


Figura 21 - Isotermas de adsorção de (A) Langmuir e de (B) Freundlich para o dibenzotiofeno sobre Sil-IMI-N(Tf₂) a diferentes temperaturas. Condições: tempo de equilíbrio= 24 h, m_{adsorvente}= 300 mg.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e estão expostos na Tabela 12, bem como os respectivos coeficientes de correlação. Observou-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir nas temperaturas de 20 e 40°C, visto que apresentou uma boa correlação linear com R^2 de 0,98. Os dados de adsorção a 60°C não foram bem descritos por nenhum dos modelos empregados, apresentando valores do coeficiente de correlação menores do que 0,98.

Tabela 12 - Parâmetros de adsorção das isotermas de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação calculados para a Adsorção do dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻.

Isotermas	Temperatura (°C)	Constantes		R^2
		K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	
Langmuir	20	0,0249	10,10	0,989
	40	0,0108	13,33	0,985
	60	0,0097	11,11	0,954
Freundlich	Temperatura (°C)	K_F (mg/g(mg/L) ^{1/n})	1/n	R^2
Freundlich	20	1,0162	0,409	0,852
	40	2,1232	0,57	0,975
	60	2,0654	0,512	0,964

A equação de Langmuir é baseada na adsorção em monocamada no adsorvente com sítios ativos de igual energia, sem interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo de Freundlich considera múltiplas camadas adsorvidas e heterogeneidade de sítios ativos. Podemos então supor que o adsorvente estudado Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ possui sítios homogêneos para adsorção, por isso o melhor ajuste foi do modelo de Langmuir.

Os dados da Tabela 12 demonstram que a constante de adsorção de Langmuir, K_L , aumentou com o aumento da temperatura entre 20 e 40°C, diminuindo um pouco a 60°C. Quando a adsorção é endotérmica, um aumento da temperatura causa um aumento na constante de adsorção. No sistema em estudo, o aumento da temperatura colaborou com a adsorção, obtendo-se o maior valor de $K_L = 0,0108$ L/mg a 40°C. A capacidade máxima de adsorção, q_m , também foi mais alta à temperatura de 40°C obtendo-se o valor de 13,33 mg/g.

O modelo de Freundlich estimou valores de $1/n$ menores que a unidade. Esta fração assume valores entre 0 e 1 e é uma medida da intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície. Quando esta fração é menor que 1, a adsorção ocorre em sítios de igual energia como na isoterma de Langmuir e adsorção é favorável (RUTHVEN, 1984). Valores de $1/n$ maiores que 1 indicam que a interação entre o adsorvente e o adsorvato é mais forte e a adsorção torna-se mais difícil enquanto o adsorvato se acumula (FEBRIANTO, 2009).

4.3.5 Efeito da Temperatura

A Figura 22 mostra o efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção do dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻. Pode ser visto que o equilíbrio de adsorção (q_e) diminuiu com o aumento da temperatura para concentrações iniciais variando de 150 a 500 mg/L⁻¹. No entanto, na menor concentração inicial de dibenzotiofeno (100 mg/L⁻¹) o efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção não foi significativo.

O aumento da temperatura pode aumentar a mobilidade do adsorvato em solução, favorecendo a adsorção física em temperaturas abaixo de 100 °C (AHMAD *et al.*, 2009). Entretanto, dependendo do tipo de ligação estabelecida entre adsorvato-adsorvente, o aumento da temperatura pode favorecer a dessorção. Neste estudo, considera-se que a interação entre o dibenzotiofeno e a Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ acontece por pontes de hidrogênio e aparentemente a estabilidade dessa ligação diminui com o aumento da temperatura entre 20 e 60°C.

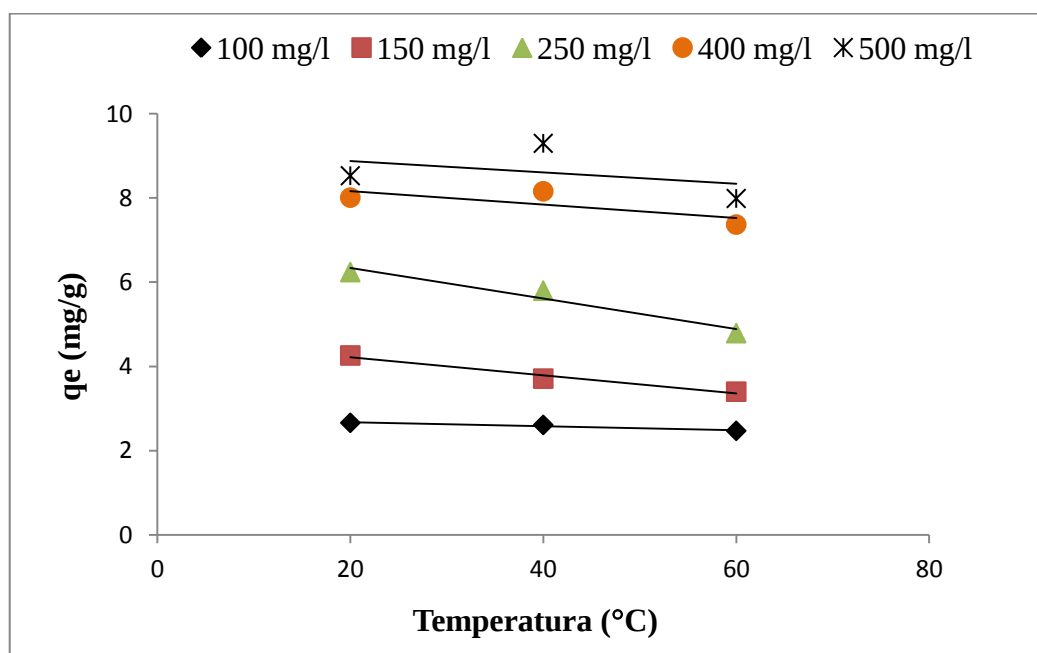


Figura 22 - Efeito da Temperatura no equilíbrio da adsorção de dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ a diferentes concentrações iniciais.

4.3.6 Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção

Os dados obtidos a partir dos modelos de isotermas podem ser usados para determinar parâmetros termodinâmicos tais como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS). A variação da energia livre de Gibbs é calculada pela equação 10.

$$\Delta G = -RT \ln q_e \quad (\text{equação 10})$$

Onde R (8,314 J/(mol K)) é a constante dos gases ideais e T (K) é a temperatura.

Os valores da variação da entalpia (ΔH) e da variação da entropia (ΔS) foram calculados usando a equação seguinte:

$$\ln q_m = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{equação 11})$$

Os valores de (ΔH) e de (ΔS) foram obtidos a partir da inclinação e da intersecção do gráfico de $\ln q_m$ (q_m da isoterma de Langmuir) versus $1/T$, como mostrado na **Figura 23**.

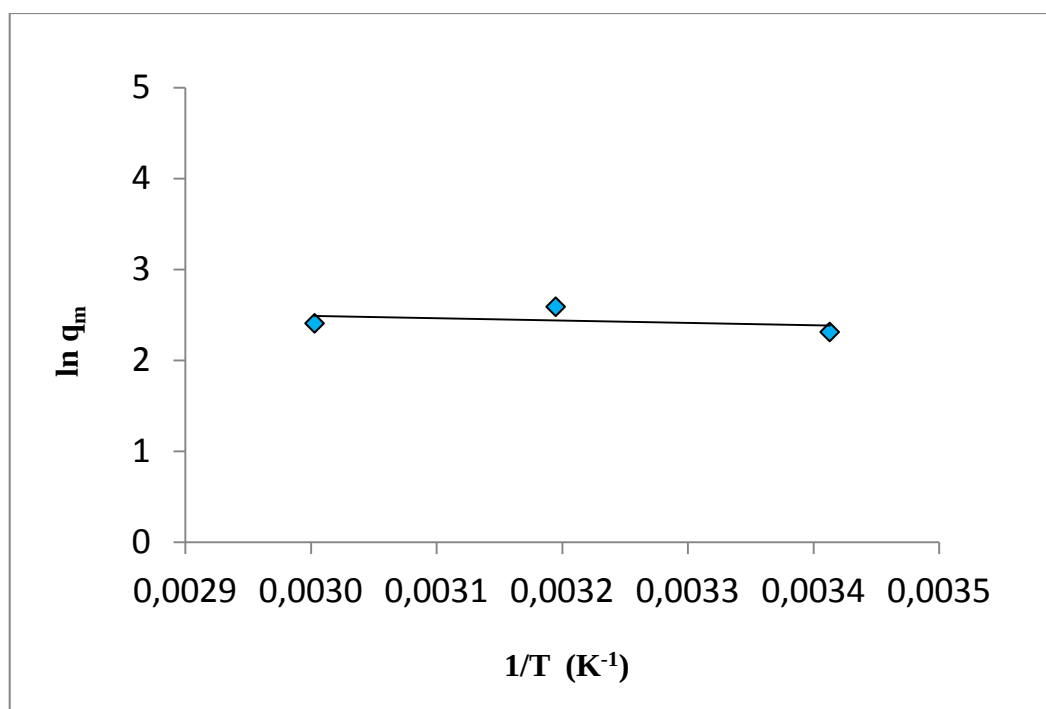


Figura 23- Variação da Entalpia e da Entropia.

Os resultados obtidos para estes parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 13. A energia livre de Gibbs indica o grau de espontaneidade de um processo e valores negativos elevados de ΔG estão relacionados a uma adsorção energeticamente favorável (RUTHVEN, 1984). O valor de ΔG estimado para a adsorção do dibenzotiofeno sobre SIL-IMI-N(Tf₂)⁻ - 6740,60 J/mol a 40°C, indicou a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção. O grau de espontaneidade do processo aumentou com o aumento da temperatura entre 20 e 40°C (de - 5633,58 para - 6740,60 J/mol), diminuindo um pouco com o aumento da temperatura para 60°C (- 6666,55 J/mol). Estes resultados concordam com o aumento observado na capacidade de adsorção entre 20 e 40°C (de 10,10 para 13,33 mg/g), ocorrendo leve diminuição ao se aumentar a temperatura para 60°C (11,11 mg/g).

Tabela 13- Parâmetros Termodinâmicos de dibenzotiofeno sobre SIL-IMI-N(Tf₂)⁻.

T (K)	dG J/mol	dH J/mol	dS J/(mol K)
293	- 5633,58		
313	- 6740,60	2128,63	27,08
333	- 6666,55		

O valor positivo da variação da entalpia, 2128,63 J/mol, mostrou que o processo foi endotérmico. O valor positivo da variação de entropia, 27,08 J/(mol K), indicou um processo espontâneo e sugere um aumento na randomicidade na interface sólido/fluido durante o processo de adsorção, ou seja, há um maior número de arranjos possíveis das moléculas de dibenzotiofeno sobre a superfície da Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ (AHMAD *et al.*, 2009).

5 CONCLUSÕES

A combinação da sílica com material orgânico ionizado (líquido iônico, LI), levou o desenvolvimento de um novo material híbrido orgânico – inorgânico com capacidade de adsorver dibenzotiofeno em torno de 58%. As análises texturais confirmaram a mudança na estrutura da sílica, influenciando na área, volume e diâmetro de poros.

No suporte preparado (Sílica-CPTMS) para a funcionalização com o cátion imidazólio, foi utilizada uma concentração inicial de CPTMS de 53000 mg/L, o que propiciaria uma cobertura próxima da monocamada, $\Theta_{\text{CPTMS}} = 0,96$.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do dibenzotiofeno sobre a Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ mostraram que o mecanismo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o processo de adsorção, com ajuste de R² de 0,99. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_e determinados experimentalmente com aqueles calculados pelo modelo.

Os dados de equilíbrio de adsorção foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir nas temperaturas de 20 e 40 °C, com correlação linear R² = 0,98. No sistema em estudo, o aumento da temperatura colaborou com a adsorção, obtendo-se o maior valor da constante de adsorção, $K_L = 0,0108$ L/mg a 40 °C. A capacidade máxima de adsorção, q_m , também foi mais alta à temperatura de 40 °C obtendo-se o valor de 13,33 mg/g.

O efeito da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção do dibenzotiofeno em Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ mostrou que o equilíbrio de adsorção (q_e) diminui com o aumento da temperatura entre 20 e 60 °C. Este efeito pode ser devido à menor estabilidade da interação adsorvato-adsorvente via ligação de hidrogênio.

Os valores de ΔG estimados entre 20 e 40 °C (de - 5633,58 a - 6740,60 J/mol) para a adsorção do dibenzotiofeno sobre Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ indicam a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção. O grau de espontaneidade do processo diminuiu um pouco com o aumento da temperatura para 60 °C (- 6666,55 J/mol).

O valor positivo da variação da entalpia, 2128,63 J/mol, mostrou que o processo foi endotérmico. O valor positivo da variação de entropia, 27,08 J/(mol K), indicou um processo espontâneo e sugere um aumento na randomicidade na interface sólido/fluido durante o processo de adsorção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a adsorção de dibenzotiofeno sobre sílica pura e Sil-IMI-Cl⁻ para efeito de comparação.
- Avaliar a Sil-IMI-N(Tf₂)⁻ em uma fração real após o processo de hidrotratamento, do petróleo.
- Empregar outros líquidos iônicos na funcionalização da sílica, como por exemplo, Tetrafluoroborato de 1-*n*-Butil-3-metil-imidazólio e Hexafluorofosfato de 1-*n*-Butil-3-metil-imidazólio que a literatura mostra que obtiveram bons resultados com a extração líquido-líquido de sulfurados;
- Uso de outras técnicas mais avançadas de caracterização das amostras de Sil-IMI-N(Tf₂)⁻, como o AFM e o DRS- UV/VIS;
- Verificar a possibilidade de reutilização do adsorvente removendo o sulfurado, através da técnica de ultrassom.

7 REFERÊNCIA

AFONSO, J. C.; PEREIRA, K. S. Análise de Compostos Sulfurados em Efluentes Gasosos de Refinaria de Petróleo, *Química Nova*, 33(4), p.957- 963, 2010.

ALKAN, M.; Özkan, D.; MEHMET, D. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3), p. 388-396, 2007.

ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Gasoline Desulfurization Using Extraction with [C₈mim][BF₄] Ionic Liquid, *Journal American Institute of chemical Engineers*, 53(12), p. 3108 – 3115, 2007.

ANDRADE, J. B.; MARTINS, C. R. Química Atmosférica do Enxofre (iv): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental, *Química Nova*, 25(2), p. 259-272, 2002.

ARCE, A.; EARLE, M. J.; RODRÍGUEZ, H.; SEDDON, K. R.; SOTO, A. Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl} amide ionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures with alkanes: effect of the nature of the cation, *Green Chemistry*, 11, p. 365–372, 2009.

ARMSTRONG, D. W.; HE, L.; LIU, Y. Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography, *Analytical Chemical*, 71, p. 3873-3876, 1999.

ARSLANOGLU, F. N.; KAR, F.; ARSLAN, N. Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon. *Journal of Food Engineering*, 71, p. 156 – 163, 2005.

BAEZA, P.; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia, *Catalysis Community*, 9, p. 751–755, 2008.

BEKÇI, Z.; OZVERI, C.; SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Sorption of malachite green on chitosan bead, *Journal of Hazardous Materials*, 154, p. 254- 257, 2008.

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

BARRICHELLO, N. J.; FARO, A. **Caracterização de Catalisadores**. 2 ed. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, p. 309-19, 1938.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substance.I. computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73, p. 373-380, 1951.

BHATIA, S.; SHAMAR, D. K. Biodesulfurization of dibenzothiophene, its alkylated derivatives and crude oil by a newly isolated strain *Pantoea agglomerans* D23W3, *Biochemical Engineering Journal*, 50, p. 104-109, 2010.

BONHÔTE, P.; DIAS, A.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorganic Chemistry*, 35, p. 1168-1178, 1996.

CARDOSO, A. A.; PITOMBO, L. R. M. Contribuição dos Compostos Reduzidos de Enxofre no Balanço Global do Estoque de Enxofre Ambiental, *Química Nova*, 15(3), p. 219 – 223, 1992.

CHIARO, S. S. X. **Atividade hidrogenante de Pd, Pt, e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado**. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.

CALLISTER, JR. W. D. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 7ed. John Wiley & Sons, New York, 1991.

CASSOL, C. C. **Líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados em frações de petróleo.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

CASSOL, C. C.; UMPIERRE, A. P.; EBELING, G.; FERRERA, B.; CHIARO, S. S. X.; DUPONT, J. On the Extraction of Aromatic Compounds from Hydrocarbons by Imidazolium Ionic Liquids, *International Journal of Molecular Sciences*, 8, p. 593-605, 2007.

CASSOL, C. C.; EBELING, G.; FERRERA, B.; DUPONT, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348, p. 243 – 248, 2006.

CASSOL, C. C. **Remoção de Dibenzotiofeno de n-octano com sílicas híbridas derivadas do fragmento imidazólio.** Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.

CARLSSON, H.; OSTMAN, C. Clean-up and analysis of carbazole and acridine type polycyclic aromatic nitrogen heterocyclics in complex sample matrices. *Journal of chromatography A*, 790, p. 73 – 82, 1997.

CERRUTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeolitas “y” trocadas com cobre.** Tese de Doutorado, UFSC, Santa Catarina, SC, Brasil, 2007.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, 1 ed. São Paulo: Moderna, 1981.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos.** 5 ed, Campinas: Unicamp, 1993.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, p. 135 – 224, 2001.

DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. Room Temperature Molten Salts: Neoteric “Green” Solvents for Chemical Reactions and Processes, *Journal Brazilian Chemical Society*, 11(4), p. 337-344, 2000.

DUPONT, J.; SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, *Chemical Reviews*, 102, p. 3667–3692, 2002.

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

ERICKSON, L. E.; YANG, X.; HOHN, K. L.; JEEVANADAM, P.; KLABUNDE, K. L. Sol-Gel Cu-Al₂O₃ Adsorbents for Selective Adsorption of Thiophene out of Hydrocarbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, p. 6169 - 6174, 2006.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, AN.; SUNARSO, J.; JU, YH.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, p. 616-620, 2009.

FEI, Z.; GELDBACH, T. J.; ZHAO, D.; DYSON, P. J. From Dysfunction to Bis-function: On the Design and Applications of Functionalised Ionic Liquids, *Chemistry European Journal*, 12, p. 2122 – 2130, 2006.

FRANZOI, A.C.; BRONDANI, D.B.; 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, *Química Nova*, 34, p. 1042 – 1050, 2011.

FU, W.; ZHANG, L.; TANG, T.; KE, Q.; WANG, S.; HU, J.; FANG, G.; LI, J. XIAO, F. Extraordinarily High Activity in the Hydrodesulfurization of 4, 6-Dimethyldibenzo thiophene over Pd Supported on Mesoporous Zeolite Y, *Journal of the American Chemical Society*, 133, p. 15346 – 15349, 2011.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., **Adsorption , Surface and Porosity**. 2ed., Academic Press, London, 1982.

GHIACI, M.; ABBASPUR, A.; KIA, R.; SEYEDEYN, A. F. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, *Separation and Purification Technology*, 40(3), p. 217-229, 2004.

HEE, L.; ZHANG, W.; ZHAO, L.; LIU, X.; JIANG, S. Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1007, p. 39–45, 2003.

HERNÁNDEZ, S.; SOLARINO, L.; ORSELLO, G.; RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Desulfurization processes for fuel cells systems, *Journal of Hydrogen Energy*, 33, p. 3209 – 3214, 2008.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, 76(4), p. 822–827, 1998

HUANG, T.; WANGLIANG, L.; QINGFEN, L.; LILI, G.; JIAQING, S.; JIANMIN, X.; HUIZHOU, L. Adsorptive desulfurization of diesel with mesoporous aluminosilicates, *Science China Chemistry* , 52(3), p. 276-281, 2009.

HUANG, C.; CHEN, B.; ZHANG, J.; LIU, Z.; LI, Y. Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids, *Energy & Fuels*, 18, p. 1862-1864, 2004.

HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3, p. 156–164, 2001.

ILIER, R. K. **The chemistry of silica**. 3ed. John Wiley & Sons, New York, 1979.

IGNAT'EV, N. V.; Welz-Biermann, U.; Kucheryna, A.; Bissky, G.; Willner, H. New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate(FAP) anions, *Journal Fluorine Chemistry*, 126, p. 1150–1159, 2005.

IRANI, Z. A.; MEHRNIA, M. R.; YAZDIAN, F.; SOHEILY, M.; MOHEBALI, G.; RASEKH, B. Analysis of petroleum biodesulfurization in an airlift bioreactor using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 102, p. 10585-10591, 2011.

IRVINE, R. L. **Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks**. Dissertação de Mestrado, United States, USA, 1998.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico: Preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, 28, p. 281 – 288, 2005.

LAGERGREN, S. *Handlingar*, 24, p. 1–39, 1898.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. 1ed. São Carlos: Acta, 1993.

LE PAGE, J. F. **Catalyse de Contact – Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels**. 2ed. Paris: Technip, 1978.

LEE, S. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications, *Chemical Communications*, p. 1049–1063, 2006.

LEE, H.; KANG, M.; SONG, Y.; LEE, T.; RHEC, Y. Desulfurization Characteristics of CuO-Fe₂O₃ Sorbents, *Journal Chemical Engineering*, 18(5), p. 635-639, 2001.

LEADBEATER, N. E.; KHAN, M. R. Microwave-Promoted Desulfurization of Heavy and Sulfur-Containing Crude Oil, *Energy & Fuels*, 22, p. 1836–1839, 2008.

LIU, Z.; LINDNER, E.; MAYER, H. A. Applications of Sol-Gel-Processed Interphase Catalysts. *Chemical Reviews*, 102, p. 3543- 3550, 2002.

LIKHANOVA, N. V.; GUZMAN-LUCERO, D.; FLORES, E. A.; GARCIA, P.; DOMINGUEZ – AGUILAR, M. A.; PALOMEQUE, J.; MARTINEZ – PALOU, R. *Molecular Diversity*, 14, p. 777-787, 2010.

LOHSE, H. W. **Catalytic Chemistry**. 2ed. New York: Chemical Publishing, 1945.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. **Powder surface area and porosity**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino do Petróleo**. 1ed, Rio de Janeiro, Interciência, 2005.

MARÍN-ROSAS, C.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F.; MURRIETA-GUEVARA, F. R.; HERNÁNDEZ-TAPIA, G.; RODRÍGUEZ-OTAL, L. M. Desulfurization of Low Sulfur Diesel by Adsorption Using Activated Carbon: Adsorption Isotherms, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, p. 4372–4376, 2010.

MARSZAŁŁ, M. P.; BACZEK, T.; KALISZAN, R. Reduction of silanophilic interactions in liquid chromatography with the use of ionic liquids, *Analytica Chimica Acta*, 547, p. 172–178, 2005.

MARSZAŁŁ, M. P.; BACZEK, T.; KALISZAN, R. Evaluation of the silanol-suppressing potency of ionic liquids, *Journal of Separation Science*, 29, p. 1138 – 1145, 2006.

MEINDERSMA, G. W.; PODT, A.; HAAN, A. B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, p. 1814-1819, 2006.

MITCHELL, M.B.; SHEINKER, V.N.; WHITE, M. G. Adsorption and Reaction of Sulfur Dioxide on Alumina and Sodium-Impregnated Alumina, *Journal of Physical Chemistry*, 100, p. 7550-7557, 1996.

MOCHIZUKI, Y.; SUGAWARA, K. Removal of Organic Sulfur from Hydrocarbon Resources Using Ionic Liquids, *Energy & Fuels*, 22, p. 3303–3307, 2008.

MCKAY G.; HO Y.S. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, p. 115- 124, 1998.

NIE, Y.; LI, C. X.; WANG, Z. H. Extractive Desulfurization of Fuel Oil Using Alkylimidazole and Its Mixture with Dialkylphosphate Ionic Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p. 5108-5112, 2007.

OCHIAI, N.; TAKINO, M.; DAISHIMA, S.; CARDIN, D. B. Analysis of volatile sulphur compounds in breath by gas chromatography–mass spectrometry using a three-stage cryogenic trapping preconcentration system, *Journal Chromatography B*, 762, p. 67–75, 2001.

PARK, J. G.; CO, C. H.; YI, K. B.; PARK, J.; HAN, S.; CHO, S.; KIM, J. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, p. 244–250, 2008.

PEREIRA, A.; MOREIRA, J.; DIAS, A.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.; OLIVEIRA, A.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): Uma revisão metodológica. *Química Nova*, 23, p. 765 – 773, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A.; **Introdução à Química Ambiental**, 1ed, Porto Alegre, Bookman, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de Argilas**. 1ed. São Paulo: Ed. Edgard Blüchner, v. 1, 1989.

SCHREKKER, H. S.; STRACKE, M. P.; SCHREKKER, C. M. L.; DUPONT, J. Ether-Functionalized ImidazoliumHexafluorophosphate Ionic Liquids for Improved Water Miscibilities, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p. 7389-7392, 2007.

SCHREKKER, H. S.; SILVA, D. O.; GELESKY, M. A.; STRACKE, M. P.; SCHREKKER, C. M. L.; GONÇALVES, R. S.; DUPONT, J. Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 19(3),p. 426-433, 2008.

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

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B*, 41, p. 207 – 238, 2003.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.;CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**.8ed. São Paulo: Pioneira, Thomson Learning, 2006.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.**Princípios de análise instrumental**. 5ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

SZKLO, A.; ULLER, V. C.; SCHAEFFER, R.; MACHADO, G.; GOMES, G. **Fundamentos do Refino do Petróleo**, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2008.

SINGH, B.; SAXENA, A.; NIGAM, A. K.; GANESAN, K.; PANDEY, P. Impregnated silica nanoparticles for the reactive removal of sulphur mustard from solutions, *Journal Hazardous Materials*, 161, p. 933–940, 2009.

SUZUKI, M.**Adsorption Engineering**.Tokio: Kodansha LTD e Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

SHAN, J.; CHEN, L.; SUN, L.; LIU, X. Adsorptive Removal of Thiophene by Cu Modified Mesoporous Silica MCM-48 Derived from Direct Synthesis, *Energy & Fuels*, 25, p. 3093–3099, 2011.

SHUGUANG, Z.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z. C.; Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, p. 614 – 622, 2004.

STORCK, S; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General* – 174, p. 137-146, 1998.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A.A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. A. D.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2004.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews*, 99, p. 2071–2083, 1999.

VILLELA, M.; REIS, I.; LUALDI, A. Diesel e Emissões: A nova legislação 2012 [on line]. Disponível na internet via [www. Transportemundial.com.br](http://www.Transportemundial.com.br). Arquivo capturado em 3 de novembro de 2012.

XIE, I.; FAVRE-REGUILLON, A.; WANG, X.; FU, X.; PELLET-ROSTAIN, S.; TOUSSAINT, G.; GEANTET, C.; VRINAT, M.; LEMAIRE, M. Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chemistry*, 10, p. 524–531, 2008.

YANG, L.; WANG, Y.; HUANG, D.; LUO, G.; DAI, Y. Preparation of High Performance Adsorbents by Functionalizing Mesostructured Silica Spheres for Selective Adsorption of Organosulfur Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(2), p. 634 – 639, 2007.

YANG, Q.; DIONYSIOU, D.D. Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 165,p. 229–240, 2004.

YEN, T. F.; ETEMADI, O. Aspects of Selective Adsorption among Oxidized Sulfur Compounds in Fossil, *Energy & Fuels*, 21, p. 1622-1627, 2007.

ZHANG, Z. Y.; JI, W. J.; SHI, T. B.; JIA, C. Z.; CHEN, Y.; HE, M. Y. Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites, *Applied CatalysisB: Environmental*, 82, p. 1-10, 2008.

ZHANG, Z. C.; SHUGUANG, Z. Selective removal from fuels using ionic liquids at room temperature, *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47(2), p. 449 – 451, 2002.

ZHOU, A.; SHALABY, C.; MA, X.; SONG, C. Preparation of Organic Sulfur Adsorbent from Coal for Adsorption of Dibenzothiophene-type Compounds in Diesel Fuel, *Energy & Fuels*, 23, p. 2620–2627, 2009.