

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese de Líquidos Iônicos N-Alquil-N-Aril-Imidazólicos
e estudo exploratório de suas aplicações na
indústria do petróleo**

Artur Rodrigues Machado

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2012**

Artur Rodrigues Machado

**Síntese de Líquidos Iônicos N-Alquil-N-Aril-Imidazólicos
e estudo exploratório de suas aplicações na
indústria do petróleo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinicius
Ribeiro de Castro

**VITÓRIA
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M149s Machado, Artur Rodrigues, 1988-
Síntese de líquidos iônicos N-Alquil-N-Aril-Imidazólicos e estudo
exploratório de suas aplicações na indústria do petróleo / Artur
Rodrigues Machado. – 2012.
137 f. : il.

Orientador: Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Indústria petrolífera. 2. Líquidos Iônicos. 3. Dessulfurização. 4.
Desnitrogenação. 5. Desemulsificação. I. Castro, Eustáquio Vinicius
Ribeiro de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Síntese de Líquidos Iônicos N-Alquil-N-Aril-Imidazólicos e estudo exploratório de suas aplicações na indústria do petróleo

Artur Rodrigues Machado

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 30 de Novembro de 2012 por:

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Pereira dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos
Universidade de Tiradentes

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Novembro de 2012

***À minha mãe, meu bem mais precioso
nesta vida. Sem a qual eu nada seria.***

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela minha saúde, e por tudo o que me concedeu e me concede durante a minha vida. A minha família pelo apoio incondicional e torcida sempre constante a tudo que faço. A eles agradeço, pois parte do que eu faço é por eles, e para eles.

Ao Professor Eustáquio pela orientação e por aceitar prontamente, independente de qualquer coisa, encarar essa empreitada que foi o desenvolvimento desse trabalho. A Professora Edna não só pela orientação, mas também pela dedicação, amizade e total apoio ao longo desses 2 anos e meio em que trabalhamos juntos. É fundamental para um profissional em formação poder contar com exemplos de dignidade, ética e acima de tudo, respeito. Além de excelente orientadora, ela é para mim um exemplo de pessoa em quem se espelhar.

Aos professores Maria de Fátima e Alexandre pela disponibilidade em participar da banca deste trabalho. Aproveito para agradecer também a todos os membros docentes que compõem o DQUI, estes que contribuíram com a minha formação, através de aulas lecionadas ou com os quais tive a oportunidade de trabalhar e conviver ao longo desses quase 7 anos de UFES. Destaco agradecimento especial à Maria Tereza, que não deixando de lado seu papel principal, que é de educadora, assumiu um importante papel em minha vida, o de amiga, com todo o bônus e ônus que a palavra carrega, tendo se tornado alguém que farei questão de carregar para sempre comigo.

À Maristela Vicente, pelo carinho, amizade e preocupação, a quem eu agradeço pela enorme contribuição para a realização e conclusão desse trabalho. A Cristina Saad pelo carinho, amizade e disponibilidade, sempre pronta a ajudar quando preciso, pelas palavras de apoio e incentivo. Obrigado por acreditarem em mim.

Agradeço também a todos os profissionais que compõe o corpo técnico do departamento. Ao LabPetro e sua equipe pelas análises. Ao programa de pós-graduação, em especial a Dirce pelo carinho.

Agradeço à sempre gentil e pronta colaboração do Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto e os alunos do Laboratório de Geoquímica Ambiental, que tornaram possíveis a realização das análises cromatográficas.

Aos amigos do LPQO, agregados e todas as gerações de alunos que por lá passaram. Em especial Deborah, Thieres, Rodolfo, Larissa, Esther, Mariana, Flora, Thales, Rodrigo, João, Layla, e demais colegas de laboratório, pela ajuda, companheirismo e boa convivência.

Ao amigos de graduação, que presentes ou ausentes, fazem parte de minha vida. Em especial, os amigos da turma de 2006, aos amigos da física, os veteranos e calouros com quem convivi, em especial a Suian e Rodrigo, duas pessoas maravilhosas que tive o prazer de conhecer. Aos demais amigos, que em alguns momentos eram ameaças ao bom andamento desse trabalho, com seus irrecusáveis convites de noitadas, por escutarem minhas lamentações, se interessarem pelo meu trabalho, mesmo na maioria das vezes nem entendendo sobre o que eu falava.

A UFES, PRPPG, CCE, DQUI e PPGQUI, pelo espaço cedido, condições de trabalho e financiamento em congressos. A CAPES E PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Talvez meio caminho andado seja a gente acreditar no que faz. Mas, acima de tudo, o que mais nos incentiva, que mais nos valoriza e também mais nos torna conscientes de nossa responsabilidade é saber que os outros crêem em nós.

E não há palavras que descrevam o que sentimos ao saber dos sacrifícios a que eles se impõem por crerem não apenas em nós, mas também no que cremos.

Albert Einstein

“Hay hombres que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años y son mui buenos. Pero hay los que luchan toda la vida, Esos sin los imprescindibles”

B. Brecht

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de Friedel-Crafts, representando a formação do primeiro Líquido Iônico descrito na literatura.....	26
Esquema 2: Reação de formação do nitrato de etilamônio.....	26
Esquema 3: Reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.	27
Esquema 4: Representação esquemática dos principais cátions e ânions dos Líquidos Iônicos estudados atualmente.	29
Esquema 5: Síntese dos Arilimidazóis Substituídos.....	47
Esquema 6: Síntese dos Ésteres sulfônicos.	49
Esquema 7: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Sulfonatos.	50
Esquema 8: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Hexafluorofosfato.	55
Esquema 9: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Nonafluorbutanossulfonato.....	56
Esquema 10: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Tetrafluorborato.....	57
Esquema 11: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Bis(Trifluormetanossulfonimidato).....	60
Esquema 12: Proposta retrossintética para os Líquidos Iônicos Alquil-Arilimidazólicos.....	68
Esquema 13: Propostas sintéticas descritas na literatura para a síntese de Arilimidazóis.	69
Esquema 14: Síntese dos derivados Arilimidazóis identificando a origem de cada espécie.....	70
Esquema 15: Mecanismo reação de Radziszewski ⁶⁵ – Formação dos derivados arilimidazóis.....	70
Esquema 16: Reação de síntese dos ésteres sulfônicos.	72
Esquema 17: Reação de N-alkilação dos arilimidazóis- Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Sulfonatos.....	73
Esquema 18: Reação de metátese - Troca dos contra-íons.	74
Esquema 19: Síntese dos Líquidos Iônicos derivados do 3-butil-1-metilimidazol. ...	74
Esquema 20: Proposta mecanismo oxidessulfurização.	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Simplificação bidimensional em estado sólido do modelo de estrutura polimérica supramolecular dos Líquidos Iônicos 1,3- dialquilimidazólicos, destacando as ligações de hidrogênio entre os hidrogênios dos cátions imidazólicos (C^+) e os ânions (X^-).	30
Figura 2: Visão da estrutura cristalina do a) Tetrafluorborato de Dimetilbutilimidazol ($[DMBI]BF_4$) ao longo do eixo cristalográfico y, b) Hexafluorofosfato de Dimetilbutilimidazol ($[DMBI]PF_6$) ao longo do eixo cristalográfico z. Imagem reproduzida da referência	31
Figura 3: Estrutura Sulfonato de Fosfônio, o primeiro Líquido Iônico utilizado como catalisador.	34
Figura 4: Principais compostos sulfurados aromáticos presentes no petróleo.	38
Figura 5: <i>Vials</i> contendo os LIs e o Óleo modelo.	63
Figura 6: Sistema utilizado nos testes de extração.	63
Figura 7: Sequência de preparação para os testes de desemulsificação.	66
Figura 8: Equações para o cálculo de coeficiente de partição e eficiência de extração.....	77
Figura 9: Resultado da extração de DBT utilizando diferentes Líquidos Iônicos Alquilimidazóis.....	78
Figura 10: Representação esquemática das possíveis interações presentes nos LIs imidazólicos.....	80
Figura 11: Efeito do substituinte sobre o deslocamento químico do átomo de hidrogênio.....	81
Figura 12: Resultado extrações sucessivas de DBT.	82
Figura 13: Benzotiofenos utilizados como referência de compostos sulfurados.	83
Figura 14: Extrações sucessivas com LI utilizando uma amostra modelo contendo DBT, MDBT e DMDBT.	83
Figura 15: Comparação extração DBT entre sistemas competitivos e isolado.....	84
Figura 16: Resultados comparativos das técnicas de Oxidessulfurização e Dessulfurização extrativa.	85
Figura 17: Compostos nitrogenados disponíveis como referências para extração. .	86
Figura 18: Equações para o cálculo de coeficiente de partição e eficiência de extração.....	88

Figura 19: Resultado extração da Acridina utilizando os Líquidos Iônicos Alquilarilimidazólicos.	88
Figura 20: Representação das estruturas formadas entre o Líquido Iônico BMIM.NTf ₂ com o benzeno, DBT e Piridina	90
Figura 21: Resultado visual comparativo do teste de separação gravitacional.	92
Figura 22: Resultado visual comparativo do teste com aquecimento seguido de centrifugação.....	93
Figura 23: Perfil cromatográfico do óleo, e do deposito formado.	96
Figura 24: Representação esquemática do sistema micelar asfalteno-resina presente no petróleo.	97
Figura 25: Esquema proposto de a) Interação dos LIs com os agregados resina-asfalteno e b) contribuição na estabilização dos agregados com LIs.	98
Figura 26: Espectro de RMN ¹ H do Metanossulfonato de Butila (8).....	122
Figura 27: Espectro de RMN ¹³ C do Metanossulfonato de Butila (8)	122
Figura 28: Espectro de RMN ¹ H do 4-Metilbenzenossulfonato de Butila (9)	122
Figura 29: Espectro de RMN ¹³ C do 4-Metilbenzenossulfonato de Butila (9).....	122
Figura 30: Espectro de RMN ¹ H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (31).	122
Figura 31: Espectro de RMN ¹³ C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (31).....	122
Figura 32: Espectro de RMN ¹ H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (32).....	123
Figura 33: Espectro de RMN ¹³ C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (32).....	123
Figura 34: Espectro de RMN ¹ H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (34).....	Erro! Indicador não definido.
Figura 35: Espectro de RMN ¹³ C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (34).....	124
Figura 36: Espectro de RMN ¹ H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (35).....	125
Figura 37: Espectro de RMN ¹³ C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (35).....	125
Figura 38: Espectro de RMN ¹ H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (38).	126

Figura 39: Espectro de RMN ^{13}C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (38).....	126
Figura 40: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (39).....	127
Figura 41: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (39).....	127
Figura 42: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (40).....	128
Figura 43: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (40).....	128
Figura 44: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol (41).....	129
Figura 45: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol (41).....	129
Figura 46: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (42).....	130
Figura 47: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (42).....	130
Figura 48: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (43).....	131
Figura 49: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (43).....	131
Figura 50: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-Imidazol (44).....	132
Figura 51: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-Imidazol (44).....	132
Figura 52: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol (45).....	133
Figura 53: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol (45).....	133
Figura 54: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (46).....	134
Figura 55: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (46).....	134

Figura 56: Extração DBT - Sobreposição das Expansões dos Cromatogramas. ...	135
Figura 57: Extração Acridina - Sobreposição das Expansões dos Cromatogramas.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades de Caracterização do Óleo.	65
Tabela 2: Rendimento e pureza dos arilimidazóis sintetizados.	71
Tabela 3: Esteres sulfônicos sintetizados, rendimentos e pureza.	72
Tabela 4: Resultados de teor de água nos LIs.	75
Tabela 5: Resultado de densidades e viscosidade dos LIs medidos a 60 °C.	76
Tabela 6: Resultados extração de DBT pelos LIs.	78
Tabela 7: Resultados extração de Acridina.	88
Tabela 8: Dados de caracterização da amostra de petróleo estudada.	91
Tabela 9: Avaliação da atividade desemulsificante dos aditivos por separação gravitacional.	92
Tabela 10: Avaliação da atividade desemulsificante dos aditivos por separação utilizando aquecimento seguido de centrifugação.	93
Tabela 11: Resultado quantitativo da atividade desemulsificante dos LIs com aquecimento seguido de centrifugação.	94
Tabela 12: Eficiência de separação de acordo com a concentração do LI.	94
Tabela 13: Tabela de dados extração de DBT em dodecano.	135
Tabela 14: Tabela de dados extração de Acridina em dodecano.	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CH_3CO_2^-	Acetato
ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A/O	Água/óleo
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
TGA	Análise Termogravimétrica
AC	<i>Analytical Controls</i> (Controles Analíticos)
AILs	<i>Aprotic ionic liquids</i> (Líquidos Iônicos Apróticos)
ATR	Attenuation Total Reflection (Reflexão Total Atenuada)
BT	Benzotiofeno
BMIM.NTf ₂	Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-butil-3-metilimidazol
(CF ₃ SO ₃) ₂ N ⁻ ou NTf ₂	Bis(trifluorometanossulfonimidato)
BMIM	1-Butil-3-metilimidazol
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
K	Coefficiente de Partição
J	Constante de Acoplamento
ccf	Cromatografia em Camada Fina
CG-EM	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
δ	Deslocamento Químico
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
DB	Double Bond (Duas camadas)
d	Dubleto
dd	Duplodubleto
dt	Duplotripleto
ESI	Electrospray
eq.	Equivalente

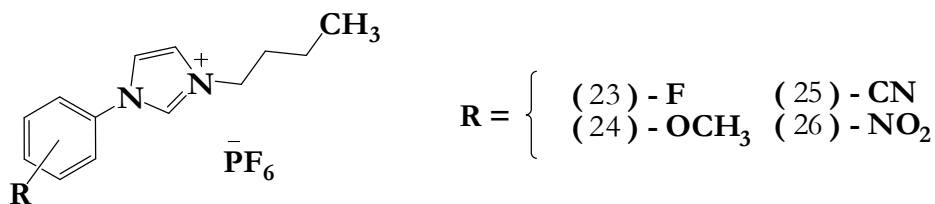
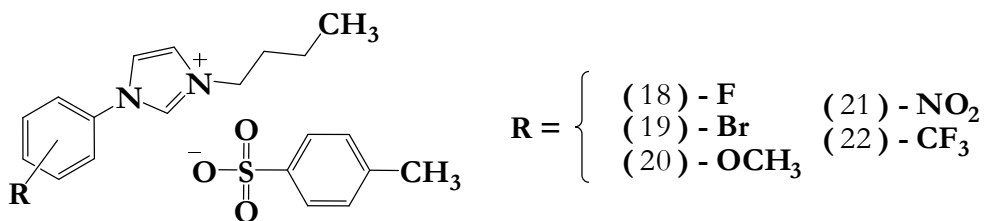
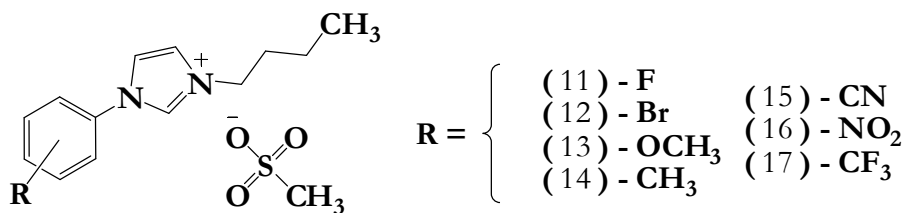
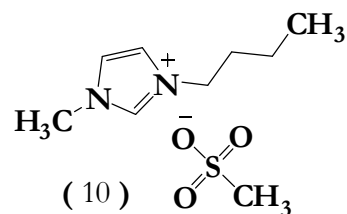
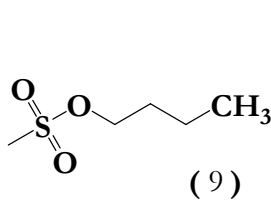
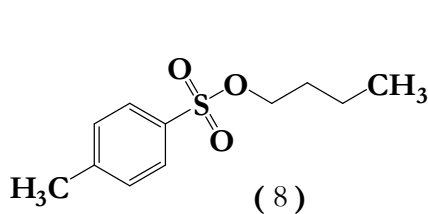
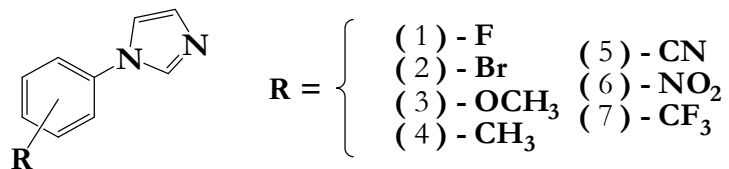
FT-ICR/MS	Espectrômetro de Massas por Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier
IV	Espectroscopia de Infravermelho
E&P	Exploração e Produção
FID	Fire Ionization Detector (Detector de Ionização por chama)
PF ₆ ⁻ ,	Hexafluorofosfato
[DMBI]PF ₆	Hexafluorofosfato de Dimetilbutilimidazol
HDA	Hidrodessaromatização
HDM	Hidrodesimalização
HDN	Hidrodeshidrogenação
HDO	Hidrodeshidrogenação
HDS	Hidrodessulfurização
HO	Hidrogenação de Olefinas
HDT	Hidrotratamento
HPLC	High Pressure Liquid Chromatograph (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
HC	Hidrocraqueamento
IST	Índice de Salinidade Total
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LI	Líquido Iônico
LIs	Líquidos Iônicos
CH ₃ SO ₂ ⁻	Metanossulfato
MDBT	4-metildibenzotiofeno
m	Multiplete
NIST	National Institute of Standards of Technology
PF ₃ (CF ₂ CF ₃) ₃ ⁻	1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutanossulfonato
NAT	Numero de Acidez Total
[OcSO ₄]	Octilsulfato
ODS	Oxidessulfurização
SO _x	Óxidos de Enxofre
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
PA	Para análise

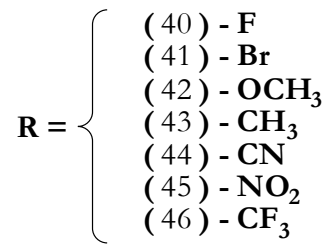
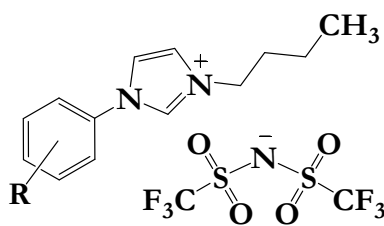
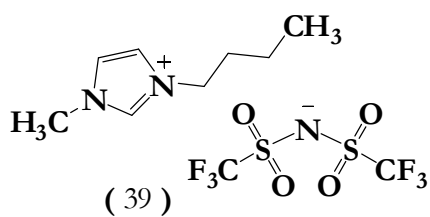
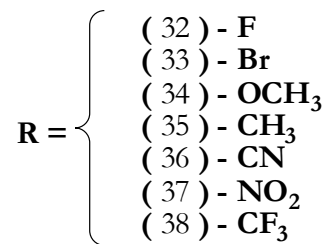
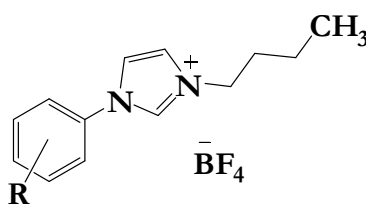
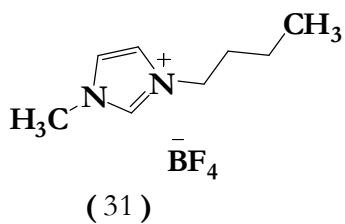
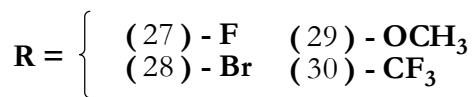
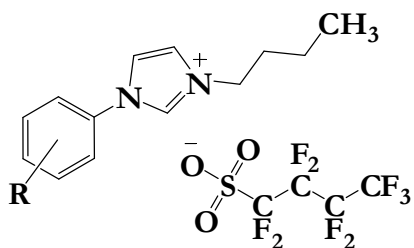
$p\text{-NO}_2$	para-nitro
PTV	Programed Temperature Vaporization (Temperatura de Vaporização Programada)
PILs	<i>Protic ionic liquids</i> (Líquidos Iônicos Próticos)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1
<i>RTIL</i>	Room temperature ionic liquid (Líquido Iônico a Temperatura ambiente)
s	Singleto
sl	Singleto Largo
TSIL	<i>Task specific Ionic Liquid</i> (Líquidos Iônicos de Tarefas Específicas)
AlCl_4^-	Tetracloroeto de Alumínio
BF_4^- ,	Tetrafluorborato
$\text{C}_8\text{Mim.BF}_4$	tetrafluorborato de 1-metil-3-octilimidazol
$[\text{DMBI}]\text{BF}_4$	Tetrafluorborato de Dimetilbutilimidazol
CF_3SO_3^-	Trifluormetanossulfonato
t	Tripleto
TAILs	<i>Tunable Alquil-Aril Ionic Liquids</i> (Líquidos Iônicos alqui-aril ajustáveis)
UV/VIS	Ultravioleta/Visível
UCM	<i>unresolved complex mixture</i> (Mistura complexa mal resolvida)
L	Ligante

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrons
cm	Centímetro
cSt	Centistokes
US\$	Dólar
m	Metro
µm	Micrômetros
MW	Microondas
mS.cm ⁻¹	Microsiemens por segundo
mL	Mililitros
mm	Milímetro
mmHg	Milímetros de Mercúrio
min	Minuto
nm	Nanômetros
ppm	Partes por milhão
kPa	Quilo Pascal
T	Tesla
V	Volts

LISTA DE ESTRUTURAS





RESUMO

Neste trabalho foi sintetizada uma nova classe de Líquidos Iônicos (LIs) onde o grupo Imidazol foi construído a partir de aminas aromáticas substituídas através da reação de Radziszewski resultando em imidazóis N-aril substituídos. A alquilação desses compostos com mesilatos ou tosilatos forneceu os Líquidos Iônicos arilalquilimidazóis. Reação de metátese desses Líquidos Iônicos gerou outros Líquidos Iônicos com ânions tetrafluorborato, hexafluorofosfato, bis(trifluormetanossulfonimidato) ou 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorbutanossulfonato. De modo geral, rendimentos moderados a ótimos (60-97%) foram obtidos para as reações.

A capacidade de extração seletiva de compostos nitrogenados e sulfurados pelos líquidos iônicos alquilarilimidazóis sintetizados foi avaliada utilizando-se um óleo simulado constituído de uma solução de um composto nitrogenado ou sulfurado em *n*-dodecano. Os resultados se mostraram muito bons indicando, quando utilizado o líquido iônico *p*-NO₂ aril-substituído, a possibilidade de remoção de até 99,93% de composto nitrogenado (acridina) e 72,88% de sulfurado (dibenzotiofeno), enquanto a extração com líquidos iônicos do tipo dialquil-imidazóis(1-butil-3-metilimidazol) obteve percentuais de remoção de nitrogenado e sulfurado de 62,85% e 37,96% respectivamente.

A capacidade desemulsificante (remoção de água) de um petróleo foi avaliada na presença de líquidos iônicos alqui-arilimidazóis. Para tal estudo foi utilizado um óleo médio (°API=27.4), contendo 5,60% em massa de água emulsionada. Apesar da alta eficiência apresentada na remoção de água (máximo de 99,6% de remoção de água), os resultados preliminares indicaram a necessidade de maiores estudos devido à deposição de sólidos.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos, petróleo, desemulsificação, dessulfurização e desnitrogenação.

ABSTRACT

In this work, a new class of ionic liquids has been prepared by Radziszewski's reaction from aromatic amines resulting in N-aryl substituted imidazols. Alkylation of these compounds by either mesylates or tosylates generated aryl alkyl ionic liquids which by metathese reaction formed ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, bis(trifluoromethylsulfonyl)amide or 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorbutanosulfonate anions. Reaction yields range from moderate to good.

Nitrogen or sulfur extraction capabilities of the ionic liquids prepared were evaluated using a solution of nitrogen or sulfur compound in *n*-dodecane as a model oil. Good results were obtained when *p*-nitro aryl substituted ionic liquid was used with a 99.93 % removal of the nitrogen compound (acridine) and 72.88 % of sulfur compound (dibenzothiophene) whereas extraction with dialkyl imidazole ionic liquids (1-butyl-3-methylimidazol) resulted in 62.35 and 37.96% removal, respectively.

Additionally, demulsifying action of the *p*-nitro aryl ionic liquid was tested on a medium crude ($^{\circ}$ API 27.4) with 5.60% emulsified water. Despite high efficiency on water removal on preliminary tests, further work is necessary due to deposition of solid material.

Keywords: Ionic Líquids, petroleum, desemulsification, desulfurization and denitrogenation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1. Histórico	26
1.2. Cátions e Ânions.....	28
1.3. Organização Estrutural.....	30
1.4. Propriedades dos Líquidos Iônicos	31
1.5. Líquidos Iônicos e a Química Verde.....	32
1.6. Aplicações	33
1.6.1. Extração Seletiva de Compostos Nitrogenados e Sulfurados	35
2. OBJETIVOS.....	39
2.1. Objetivos Gerais.....	40
2.2. Objetivos Específicos.....	40
3. EXPERIMENTAL	41
3.1. Materiais	42
3.2. Métodos	43
3.2.1. Cromatografia.....	43
3.2.2. Ponto de Fusão	44
3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	45
3.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	45
3.2.5. Espectrometria de Massas de Alta resolução e eficiência	45
3.2.6. Espectrofotometria de UV/VIS.....	46
3.2.7. Densidade e Viscosidade	46
3.2.8. Teor de Água.....	46
3.2.9. Teor de Enxofre	46

3.3. Procedimentos	47
3.3.1. Síntese dos Arilimidazóis Substituídos	47
3.3.2. Síntese dos Ésteres Sulfônicos	49
3.3.3. Reação de Alquilação - Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com ânions Sulfonatos.....	50
3.3.4. Reação de Metátese – Troca dos Contra-íons	54
3.3.5. Testes Extração Seletiva.....	63
3.3.6. Testes Desidratação – Ação Desemulsificante.....	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1. Síntese e Caracterização Físico-química dos Líquidos Iônicos	68
4.2. Extração Seletiva de Compostos Nitrogenados e Sulfurados	77
4.3. Desidratação (Procedimento de remoção de água).....	91
5. CONCLUSÃO	99
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
8. ANEXOS	119
8.1. Espectros Seleccionados.....	120
8.2. Dados Extração Seletiva	135

1. INTRODUÇÃO

Os termos Líquidos Iônicos a temperatura ambiente (*room temperature ionic liquid* - RTIL), sal fundido (*molten salt*), sal orgânico líquido, costumam ser usados para descrever sais em fase líquida. ¹

Em contraste com as altas temperaturas apresentada pelos sais fundidos, Líquidos iônicos são, como o nome indica, sais que são líquidos em temperaturas baixas, muitos à temperatura ambiente ou abaixo, e assim como os sais fundidos, são compostos completamente por íons. ²

O limite superior adotado convencionalmente para a classificação como “líquido iônico” é 100°C (ainda que atualmente se considerem valores ligeiramente maiores que estes, em função das novas classes de líquidos iônicos preparados). ³

Inicialmente líquidos iônicos a temperatura ambiente eram considerados raros, mas atualmente é sabido que muitos sais apresentam essa propriedade. Invariavelmente, estes líquidos iônicos são compostos de cátions orgânicos, conjugados tanto com ânions orgânicos ou inorgânicos. A associação da composição com as propriedades dos líquidos iônicos depende da combinação do cátion e do ânion e, levando-se em conta todos os cátions e ânions conhecidos, bilhões de diferentes estruturas podem ser formadas, estima-se que ultrapassem a marca de 10^{18} . ³

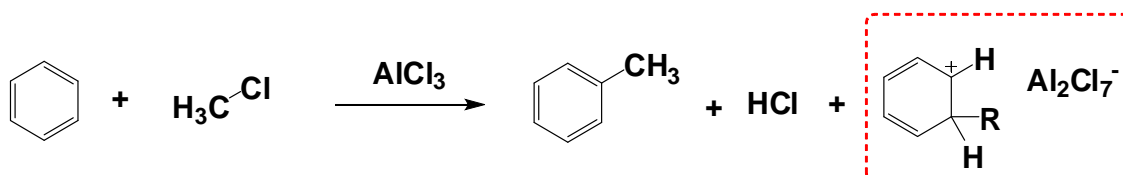
Os baixos pontos de fusão dos líquidos iônicos são resultados de sua composição química, configuração estrutural e interações. Não existe nenhum caminho confiável para prever o ponto de fusão preciso de sais orgânicos, uma aproximação tem sido buscada através de estudos de modelagem molecular, correlacionando configuração estrutural com propriedades físico-químicas dos produtos. ⁴⁻⁶

1.1. Histórico

O primeiro líquido iônico (LI) documentado, ainda que na época sua estrutura não fosse conhecida, remonta de meados do século 19.

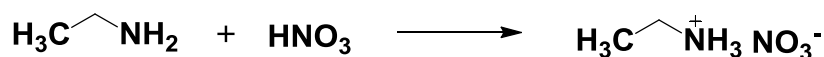
Durante pesquisas com reações de alquilação do benzeno com clorometano, utilizando cloreto de alumínio como catalisador, observou-se, muitas vezes, o aparecimento de uma fase de cor vermelha. Mais tarde, com a popularização da técnica de espectroscopia de RMN esse óleo vermelho, subproduto estável da reação de alquilação de Friedel-Crafts, teve sua estrutura determinada, indicando que este material consistia de um sal de heptaclorodialuminato. (Esquema 1)

Desde então, uma série de patentes descrevendo a preparação desse óleo vermelho e variações estruturais mais complexas foram depositadas, ainda que nenhuma aplicação industrial tenha sido reportada.^{7,8}



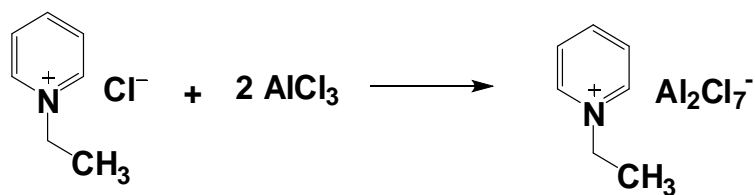
Esquema 1: Reação de Friedel-Crafts, representando a formação do primeiro líquido iônico descrito na literatura.

O primeiro líquido iônico foi sintetizado no início do século XX, em 1914; por WALDEN(1914) *apud* WILKES(2002), estudando a reação de etilamina com ácido nítrico concentrado sintetizou o nitrato de etilamônio (Esquema 2), que possui ponto de fusão de 12 °C. Esse trabalho mostrou ser possível obter uma classe de “líquidos” que possuía vasta faixa de variação de interações entre as moléculas, possibilitando, a obtenção de líquidos com caráter iônico.⁸



Esquema 2: Reação de formação do nitrato de etilamônio.

HURLEY E WIER (1951) baseado na mistura de cátions de haletos de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio mostraram possível sintetizar outro sal, este com baixo ponto de fusão. (Esquema 3)^{9,10}



Esquema 3: Reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.

Interessada nos resultados observados por esses novos compostos, na década de 60, a força aérea Norte Americana financiou uma série de pesquisas, vislumbrando a possibilidade de aplicação dos novos materiais no setor energético, destacando-se os estudos na área eletroquímica no desenvolvimento de baterias.¹¹ Esses sais contendo o ânion aluminato formaram a primeira geração de líquidos iônicos.

Em 1992, WILKES E ZAWAROTKO, trabalhando também com a Força Aérea Americana, sintetizaram o primeiro líquido iônico estável no ar e na água, pela substituição do ânion cloroaluminato por ânions estáveis como tetrafluorborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfato e acetato. Os líquidos iônicos usados hoje em dia frequentemente contêm esses ânions originalmente usados por Wilkes e Zawarotko, denominados de líquidos iônicos de segunda geração,¹² ou ânions isentos de haletos em sua composição, ditos líquidos iônicos de terceira geração.¹³

Os líquidos iônicos, sendo solventes, podem ser classificados como líquidos iônicos apróticos (AILs, do inglês *aprotic ionic liquids*) e líquidos iônicos próticos (PILs, do inglês *protic ionic liquids*).¹³

Ultimamente, os esforços de investigação em relação aos líquidos iônicos têm se concentrado não só no estudo do comportamento e mapeamento das propriedades físico-químicas, mas também, no desenvolvimento de novos cátions e ânions, isso porque, infelizmente, os líquidos iônicos di-alquílicos, baseados no núcleo imidazólico (de longe os cátions mais utilizados) têm sérias limitações quando se tratam de modificações, previsão e controle de suas propriedades.^{7,8,11}

Nesse contexto STRASSNER e colaboradores (2009), propuseram uma nova geração de líquidos iônicos com propriedades promissoras, cujo conceito é combinar substituintes aromáticos e alifáticos no núcleo imidazólico. Esse sistema foi batizado com a sigla *TAAILs* (do inglês *Tunable Alquil-Aril Ionic Líquids*).^{14,15}

Além dos efeitos eletrostáticos observados através da interação entre cátions e ânions, efeitos mesomérico e estéricos, bem como, a interação eletrônica proposta

pela associação entre o anel aromático e o núcleo imidazólico, em conjunto com uma grande variedade de padrões de substituição possíveis sobre o anel aromático, espera-se um controle muito melhor das variações das propriedades, em comparação ao que é atualmente possível.

1.2. Cátions e Ânions

Um grande número de diferentes cátions e ânions podem ser combinados para sintetizar líquidos iônicos e essas combinações possibilitam o ajuste de propriedades físico-químicas desses materiais. Além da combinação de cátions e ânions, tamanho, geometria e distribuição de carga são importantes na determinação das propriedades apresentadas pelos materiais. Normalmente os ânions controlam a miscibilidade em água, apesar de o cátion influenciar na hidrofobicidade, devido à habilidade de formação de ligação de hidrogênio.¹⁶

Os cátions de líquidos iônicos são geralmente estruturas orgânicas com pouca simetria, a maioria baseados em imidazólio, piridínio, fosfônio e amônio.

A mudança do cátion tem um profundo efeito sobre as propriedades físicas, como ponto de fusão, viscosidade e densidade, entre outras. Estudos destacam a dependência do ponto de fusão com o crescimento da cadeia alquílica para cátions imidazólicos.^{17,18} Embora possa esperar-se pouca variação nas propriedades entre os sais do mesmo cátion, as diferenças reais podem ser extremas.

Os ânions de líquidos iônicos são classificados como: os que contêm átomos de flúor (como PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$, e os ânions não fluorados (AlCl_4^- , Cl^- , etc.). Os mais extensamente investigados são os ânions PF_6^- , BF_4^- e $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$, descritos na literatura para uma infinidade de aplicações.^{1-3, 7-13}

O esquema a seguir (Esquema 4) mostra a estrutura dos cátions mais comumente utilizados e alguns ânions possíveis.

1.3. Organização Estrutural

DUPONT (2004) estudando a conformação estrutural de líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólicos propôs o conceito de agregados moleculares, segundo o qual os líquidos iônicos estariam organizados na forma de estruturas poliméricas supramoleculares, nessas estruturas, cada cátion estaria circundado por 3 ânions, estando cada ânion também circundado por 3 cátions.¹⁹ Essa estrutura observada para sólidos, poderia ser mantida em extensão, para o estado líquido e vapor também.²⁰ (Figura 1)

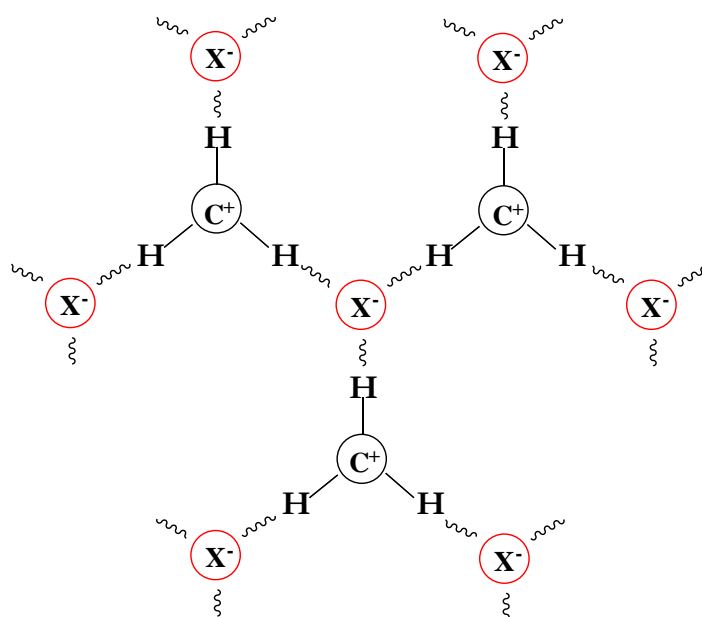


Figura 1: Simplificação bidimensional em estado sólido do modelo de estrutura polimérica supramolecular dos líquidos iônicos 1,3- dialquilimidazólicos, destacando as ligações de hidrogênio entre os hidrogênios dos cátions imidazólicos (C+) e os ânions (X-).¹⁹

Esse modelo prevê a formação de redes tridimensionais de cátions e ânions, e resultaria na formação de canais onde outras moléculas poderiam ser acomodadas.^{19,21} (Figura 2)

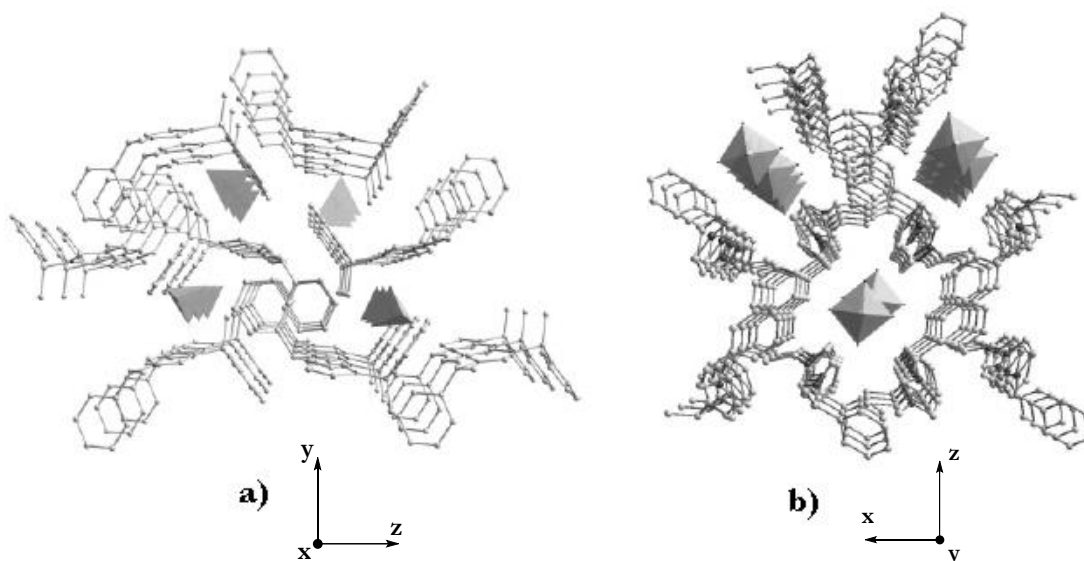


Figura 2: Visão da estrutura cristalina do **a)** Tetrafluorborato de Dimetilbutilimidazol (**[DMBI][BF₄]**) ao longo do eixo cristalográfico y, **b)** Hexafluorofosfato de Dimetilbutilimidazol (**[DMBI][PF₆]**) ao longo do eixo cristalográfico z. Imagem reproduzida da referência ²¹

1.4. Propriedades dos Líquidos Iônicos

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos podem ser ajustadas através da alteração da estrutura dos cátions e ânions e as mais importantes, responsáveis por fazer deles compostos atrativos, são:

- *Pressão de vapor extremamente baixa:* Comparados aos solventes orgânicos clássicos, os líquidos iônicos são conhecidos por apresentar uma pressão de vapor desprezível, abaixo de sua temperatura de decomposição. Esta é a razão principal porque os líquidos iônicos são considerados solventes ambientalmente amigáveis.^{18,}

23-25, 36

- *Estabilidade térmica:* A estabilidade térmica dos líquidos iônicos está limitada pela força da sua ligação carbono-heteroátomo e heteroátomo-hidrogênio. Os líquidos iônicos contendo cátions orgânicos apresentam temperaturas de estabilidade superiores à pirólise, ocorrendo geralmente entre 350-450 °C. Na maioria dos casos, a decomposição ocorre com completa perda de massa e volatilização dos fragmentos componentes. A aplicação de técnicas como TGA (análise

termogravimétrica), calorimetria diferencial de varredura (DSC) entre outras, tem sido aplicadas para a determinação da estabilidade térmica.^{24, 36}

- *Solubilidade*: Líquidos iônicos podem ser adaptados para serem miscíveis com água ou com alguns solventes orgânicos. Adicionalmente, muitos líquidos iônicos possuem a capacidade de dissolver uma ampla gama de compostos inorgânicos e orgânicos. Os líquidos iônicos apresentam carácter anfifílico, ou seja, possuem duas regiões estruturais, uma hidrofóbica (ou apolar) e uma hidrofílica (polar) presentes na mesma molécula. Em função da presença desses grupos de polaridades distintas, os líquidos iônicos podem se localizar nas interfaces das fases fluidas imiscíveis com diferentes graus de polaridade, agindo como tensoativos.³⁶

- *Estabilidade Eletroquímica*: Líquidos iônicos muitas vezes têm amplas janelas de potenciais eletroquímicos, apresentando razoavelmente boa condutividade elétrica. A janela eletroquímica de um líquido iônico é influenciada pela estabilidade do cátion contra processos eletroquímicos de redução, e estabilidade do ânion contra processos de oxidação. Líquidos iônicos exibem ampla variedade de condutividades $0,1-20 \text{ mS.cm}^{-1}$. Em geral, as condutividades mais elevadas são encontradas para líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio.^{9,11}

- *Não-inflamabilidade*: A segurança da utilização de líquidos iônicos não inflamáveis é garantida pela sua volatilidade desprezível, evitando assim a dispersão pelo ar, além de não apresentar capacidade de produzir fogo à temperatura ambiente e superior.^{23, 24}

1.5. Líquidos Iônicos e a Química Verde

Química verde, definida pela IUPAC como “A invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas”²², e regida por 12 princípios originalmente desenvolvidos por ANASTAS E WARNER (2000),²³ mostrou ser uma filosofia altamente eficaz na prevenção e eliminação da poluição, porque se aplicam soluções científicas inovadoras para situações de âmbito real.

A associação dos Líquidos Iônicos à química verde deve-se a propriedades apresentadas por essa classe como sua pressão de vapor desprezível, que inibe a

sua evaporação, e facilita sua reciclagem e reuso. Essa característica é uma vantagem importante em comparação aos compostos orgânicos voláteis tornando Líquidos iônicos não inflamáveis, não explosivos e sem dispersão de longo alcance no ar.²⁴ Apesar disso, é necessário olhar para seu ciclo de produção inteiro discutindo inclusive, assuntos ambientais.²⁵

Quanto à síntese, apesar de no geral compostos orgânicos voláteis e/ou tóxicos serem utilizados no processo de fabricação dos líquidos iônicos, pesquisas já reportam a preparação isenta de solventes. VARMA E NAMBOODIRI colaboradores (2001) sintetizaram haletos de 1-alkil-3-metilimidazol em recipientes abertos utilizando um forno micro-ondas sem quaisquer solventes.²⁶

Outro problema relacionado a reciclagem dos líquidos iônicos, que nos processos iniciais previam a utilização de solventes orgânicos (gerando então desperdício secundário), tem sido contornado. BRENNECKE e MAGINN (2001), por exemplo, estudaram a remoção de espécies orgânicas dissolvidas nos líquidos iônicos usando CO₂ supercrítico²⁷ e ROGER E SEDDON (2002) propuseram limpar os líquidos iônicos, utilizando em seu processo, aquecimento à baixa pressão.¹⁸

1.6. Aplicações

As áreas de investigação sobre os líquidos iônicos estão crescendo muito rapidamente, e os potenciais de aplicação são numerosos, estando ligadas às propriedades específicas e seletivas apresentadas por eles e acompanham o seu desenvolvimento histórico.

Por se tratarem de sais, as primeiras propriedades evidenciadas por esses materiais estavam relacionados às suas características de condutividade (elevada) e ampla janela eletroquímica, além de notadamente apresentarem baixa volatilidade, elevada estabilidade térmica e boa capacidade de solvatação, essas características impulsionaram inicialmente a aplicação nos estudos de eletroquímica e eletroanalítica, destacando funções como: eletrólitos não voláteis,²⁸ sensores eletroquímicos,²⁹ mais recentemente membranas para células a combustível³⁰, etc.

Com o desenvolvimento de novas classes de Líquidos Iônicos que apresentavam alta estabilidade térmica, associada ao possível ajuste de polaridade e seletividade alcançado com modificações estruturais, não demorou muito para que

fossem reconhecidos como materiais versáteis nas ciências de separação,³¹ destacando-se sua utilização como fase estacionária em cromatografia gasosa³², aditivo em fases móveis para cromatografia líquida de alta eficiência³³, além de diversas outras aplicações em técnicas de extração em fase sólida³⁴, extração líquido-líquido³⁵, etc.

Foi através do estudo de sua aplicação como solvente que se desenvolveu o que atualmente corresponde ao seu maior uso.³⁶ O efeito catalítico de certos líquidos iônicos em várias aplicações foi notado no início da história e tem, por vezes, sido denominado "efeito líquido iônico",³⁷ principalmente como um resultado da falta de compreensão do mecanismo de atuação do líquido. Hoje, é bem conhecido que as impurezas comuns no líquido iônico (como vestígios de haletos ou ácido) são surpreendentemente capazes de catalisar reações específicas. É claro, também é possível incorporar grupos funcionais em qualquer um dos ânions ou cátions do líquido iônico para explorar suas interações específicas para aplicações catalíticas. Assim, surgiu o termo "Líquidos Iônicos para tarefas específicas" (em inglês "*Task specific Ionic Liquid*").³⁸

Entre os primeiros exemplos de Líquidos iônicos para tarefas específicas está o sulfonato de fosfônio (Figura 3). Este sal foi utilizado para mediar todos os tipos de reações catalisadas por ácido, tais como esterificação, reações de desidratação, etc.³⁹

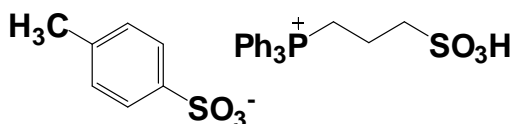


Figura 3: Estrutura Sulfonato de Fosfônio, o primeiro Líquido iônico utilizado como catalisador.

Na indústria do petróleo, conforme demonstrado pelo número de artigos abordando o assunto, se destaca a utilização de líquidos iônicos atuando na melhoria das propriedades de petróleo nas etapas de exploração, exploração, transporte e eliminação de substâncias tóxicas provenientes de combustíveis (compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos), desenvolvimento de novos aditivos "verdes" com aplicação como inibidores de corrosão, desemulsificante, e agentes de dessalinização, além das várias aplicações como catalisadores e solventes para processos petroquímicos. Também têm sido explorados em

tecnologias de membranas para a separação seletiva dos gases combustíveis, líquidos e contaminantes, e em tecnologias de combustíveis alternativos, como os biocombustíveis.⁴⁰

A Indústria de petróleo sendo um dos mais importantes setores industriais no mundo tem, nas últimas décadas entrado em um processo contínuo de modernização e de transição para tornar-se, de certa forma, mais limpa, uma "indústria verde". A produção e processamento dos combustíveis de maneira limpa se tornou um importante tema de pesquisa mundial na área do meio ambiente, de modo que novas regulamentações governamentais referentes à regulação para a produção e utilização de petróleo e derivados, vêm ocorrendo em muitos países.^{18, 41}

Esta indústria apresenta problemas típicos, ligados a fatores operacionais e tecnológicos, como corrosão, formação de emulsões (óleo / água e água / óleo), precipitação de asfaltenos durante a produção e processamento de petróleo, e outros que necessitam de soluções novas e eficientes.⁴¹

Estima-se que os investimentos e despesas operacionais globais em exploração e produção (*upstream*) e transferência de petróleo e gás em todo mundo atingirão a cifra record de US\$ de 1,23 trilhão em 2012. Desse total, US\$ 728 bilhões serão aplicados em novos projetos de E&P e US\$ 500 Bilhões, em áreas que já estão em operação. A perspectiva é que em 2016 a indústria investirá US\$ 1,64 trilhão.⁴²

1.6.1. Extração Seletiva de Compostos Nitrogenados e Sulfurados

Apesar de fazerem parte da composição do petróleo, compostos nitrogenados e sulfurados são altamente indesejáveis. Além da questão ambiental, amplamente discutida (a combustão desses compostos gera NOx e SOx, gases responsáveis pela formação das chuvas ácidas), a presença desses compostos pode resultar em corrosão de equipamentos e envenenamento de catalisadores utilizados no processo de craqueamento.⁴¹

A legislação ambiental tem pressionado bastante quanto à emissão de poluentes, resultando como consequência desse controle rigoroso, em maiores exigências de adequação para a comercialização de petróleo e derivados. No tocante a composição de enxofre, as agências internacionais de regulamentação preveem limites, na gasolina, de 50 mg/kg e 10 mg/kg para o óleo diesel.

Em relação à composição de nitrogenados, esse limite é ainda menor. A meta proposta são cortes com concentração $< 0,1$ mg/kg.^{78,79} A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), como órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis no Brasil propõe, para o diesel tipo A (obtido através dos processos de refino) atualmente contendo teor máximo de sulfurados em 50 mg/kg, que a partir de janeiro 2013, esse valor limite seja reduzido para 10 mg/kg.⁸⁰

O hidrotreatamento (HDT) é o processo responsável pela remoção de compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais e na hidrogenação de insaturados, adotado nas refinarias para o atendimento das especificações finais do produto (teor de enxofre, número de cetano, densidade, viscosidade, etc.), sem que alteração significativa seja observada na faixa de destilação das correntes.

Dependendo da natureza da carga, condições operacionais e tipo de catalisador utilizado nos processos de hidrorrefino, várias reações são possíveis, sendo algumas tão utilizadas que recebem denominações especiais, como hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC).⁸¹

Quando se estuda a melhoria da qualidade de combustíveis como o diesel, os processos de HDS e HDN assumem importância especial para a obtenção de cortes com baixo teor de impurezas, tornando o combustível mais eficiente e menos agressivo ao meio ambiente. Esses métodos foram inicialmente estimulados pela disponibilidade de hidrogênio dos processos de reforma catalítica. Sendo tipicamente catalíticos, ocorrem concomitantemente, consistindo do tratamento da carga de interesse, com hidrogênio, convertendo os vários compostos de enxofre e nitrogênio presentes a H_2S , NH_3 e hidrocarbonetos.⁸¹

Numa etapa adicional do processo, o H_2S gerado é então convertido a enxofre elementar.

Na refinaria, essas reações são realizadas em reatores selados e requerem condições severas, trabalhando normalmente em temperaturas de 300-450 °C, sob pressão de H_2 de 20-100 atm, utilizando catalisadores altamente seletivos como $CoMo/Al_2O_3$ ou $NiMo/Al_2O_3$, de modo que investimentos muito altos são necessários pra manter esse processo. Quando realizadas sob estas condições severas, observa-se a hidrogenação de olefinas através do consumo excessivo de

hidrogênio, promovendo a baixa octanagem/cetanagem do combustível obtido. Por outro lado, trabalhando em condições mais brandas, o H₂S gerado pode vir a se recombinar com as olefinas, promovendo a formação de mercaptanas (tipicamente de 5-12 carbonos), causando a retenção de enxofre no produto, limitando a eficiência do processo. Outra característica limitante na eficiência do processo vem da notável dificuldade de se hidrogenar os compostos sulfurados aromáticos, como o tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno, e seus derivados alquilados.⁸²⁻⁸⁴

Por estas e outras razões, o estudo de processos alternativos de dessulfurização são absolutamente necessário para se produzir combustíveis limpos. Possíveis estratégias atualmente adotadas incluem a dessulfurização oxidativa, a bio-desulfurização, dessulfurização por adsorção, a extração, além de combinações desses processos.⁸⁵

A literatura reporta a aplicação de algumas classes de líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados.⁸⁶⁻⁸⁸

Neste trabalho, foi avaliada a capacidade extrativa de uma nova classe de líquidos iônicos recentemente reportados na literatura,^{14,15} os alquilarilimidazóis, uma vez que de acordo com dados da literatura, e com o que já se sabe sobre a capacidade extrativa dos líquidos dialquilimidazóis, há sugestão que maior caráter aromático do cátion aumentaria a eficiência da extração.⁸⁹

O estudo foi realizado com um óleo modelo, representado pelo composto sulfurado/nitrogenado aromático de referência, solubilizado em dodecano.^{90,91} Além de boa fluidez e baixa volatilidade, esse solvente deve apresentar baixa solubilidade no líquido iônico como observado por ALONSO e colaboradores (2008) no estudo da extração de compostos sulfurados (tiofeno e dibenzotiofeno) com o líquido iônico C₈MIM.BF₄ (tetrafluorborato de 1-metil-3-octilimidazol) utilizando diferentes hidrocarbonetos como solventes. Os autores puderam perceber que, quanto maior a cadeia do n-alcano utilizado, menor sua solubilidade no líquido iônico, tendo como consequência melhor seletividade na extração dos compostos sulfurados.⁹¹

Estudos baseados na razão massa LI:Óleo indicam, de maneira geral, que o processo de dessulfurização tem sua eficiência aumentada de acordo com o aumento da razão massa LI:Óleo. Os resultados observados sugeriram a existência de um ponto, a partir do qual o aumento da eficiência de dessulfurização aumentou apenas ligeiramente com o aumento do teor de Líquido Iônico. Por outro lado esse aumento da relação de massa torna o processo economicamente inviável para

aplicação prática na indústria devido ao aumento da quantidade necessária de líquido iônico, de maneira que uma relação de equivalência em massa (1:1) ou menor foi estabelecida como condição ideal de trabalho.⁹²

Os diversos modelos descritos na literatura para avaliar dessulfurização de frações de petróleo (tipicamente gasolina e diesel) utilizando líquidos iônicos, destacam os compostos sulfurados aromáticos: tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus alquil derivados (Figura 7) como referências ideais de estudo, não só por serem, dentre os compostos sulfurados, os mais abundantes presentes nessas frações, mas também devido à dificuldade que se tem em removê-los de acordo com os processos de dessulfurização convencionalmente utilizados.

81-84

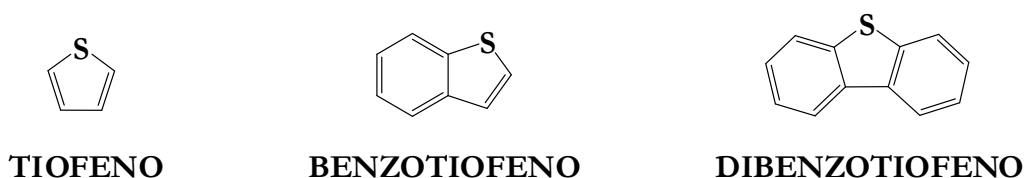


Figura 4: Principais compostos sulfurados aromáticos presentes no petróleo.

Em relação aos compostos nitrogenados presentes nos combustíveis fósseis, já no processo de refino, o principal problema está associado ao fato de serem responsáveis pelo envenenamento de catalisadores, como os utilizados nos processos de hidrodessulfurização (HDS).¹⁰⁷

De acordo com os processos convencionais de tratamento (HDN-desnitrogenação), os compostos alifáticos e derivados de nitrilas são removidos rapidamente se comparados aos derivados heteroaromáticos. Por outro lado, a literatura reporta uma considerável seletividade na remoção dos compostos nitrogenados aromáticos, quando submetidos a processos extrativos utilizando líquidos iônicos.¹⁰⁸

Por isso, o óleo simulado foi preparado a partir de um composto nitrogenado aromático.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Sintetizar novos Líquidos Iônicos e avaliar o uso desses materiais na indústria do petróleo.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar Líquidos Iônicos contendo o cátion alquilarilimidazólico com diferentes substituintes no anel benzeno e diferentes ânions e explorar o efeito dessas variações estruturais no comportamento de extração seletiva de compostos nitrogenados e sulfurados modelos;
- Comparar o desempenho de capacidade extrativa de compostos nitrogenados e sulfurado com líquidos iônicos do tipo 1,3- dialquílimidazólicos.
- Comparar o desempenho do líquido iônico no processo de desidratação de petróleo, utilizando como referência um desmulsificante comercial adequado ao tipo de óleo.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os reagentes glicoxal (Vetec, 40% em água), 4-metilanilina (Aldrich, 99%), 4-metoxianilina (Aldrich, 99%), 4-nitroanilina (Vetec, 99%), 4-aminobenzonitrila (Aldrich, 98%), 4-fluoranilina (Aldrich, 99%), 3-trifluorometilanilina (Aldrich, 99%), 4-bromoanilina (Vetec, 98%), formaldeído (Vetec, 37%), ácido fosfórico (Vetec, 85%), cloreto de amônio (Vetec, 99%), hidróxido de potássio (Vetec, 99%), cloreto de metanossulfonila (Aldrich, 99,7%), cloreto de 4-toluenossulfonila (Aldrich, 99%), butanol (Vetec, 99%), trietilamina (Vetec, 99%), tetrafluoroborato de sódio (Aldrich, 98%), hexafluorofosfato de potássio (Aldrich, 98%), bistrifluorometanossulfonimida de lítio (Aldrich, 99,9%), 2,2-3,3,4,4,5,5,5-nonafluorbutano-1-sulfonato de potássio (Aldrich, 99%), dibenzotiofeno (Aldrich, 98%), 4-metildibenzotiofeno (Aldrich, 96%), 4,6 dimetildibenzotiofeno (Aldrich, 97%), acridina (Aldrich, 97%), octadecano (Vetec, 99%), ácido acético glacial (Vetec, 99%), ácido sulfúrico PA (97%) sulfato de magnésio anidro (Aldrich, 97%) foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

Os solventes metanol (Vetec, 99%) etanol P.A (Vetec, 95%), dodecano (Vetec, 99%), éter etílico P.A (Vetec, 99,5%), acetona pura (Vetec, 99%) e dimetilsulfóxido P.A. (Vetec, 99,9%) também foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Diclorometano (Marka ICK), hexano (Vetec, 65% n-hexano), acetado de etila (Vetec, 99,5%) e 1-metilimidazol (Aldrich, 99%), foram purificados e destilados antes do uso.⁴³

Tolueno (Tedia, 98%) foi utilizado após secagem e destilação de sódio metálico.⁴³

3.2. Métodos

3.2.1. Cromatografia

As análises de cromatografia em camada fina (ccf), com a finalidade de acompanhar o andamento das reações, foram realizadas utilizando cromato-folhas de alumínio recobertas com sílica gel 60F₂₅₄ (Merck) e a visualização das substâncias foi efetuada por exposição à luz U.V. (250 e 300 nm) ou por revelação com solução de vanilina em ácido acético e H₂SO₄ concentrado e aquecimento ou ainda por revelação em câmara de iodo.

Algumas purificações dos produtos obtidos foram realizadas via cromatografia de adsorção em coluna, utilizando sílica gel 70-230 mesh (0,063-0,200 mm, Merck) e misturas de eluentes preparadas volume a volume, a partir de solventes previamente tratados.

Objetivando caracterizar a pureza e ajudar na confirmação do produto obtido, foram realizadas análises de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas, no Laboratório de Cromatografia do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES utilizando-se cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu modelo QP-5050, empregando-se coluna capilar de sílica fundida DB-5 (5% Fenil, 95% dimetilpolisiloxano) marca J&W scientific de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme e hélio como gás de arraste. As condições operacionais de análises foram: pressão interna da coluna de 100 kPa (4 min.), 4,8 kPa/min. até 189 (10 min.), razão de split de 1:18; fluxo de gás na coluna de 1,5 mL/min.; temperatura no injetor: 150 °C; temperatura no detector: 250 °C; programação da coluna: 70 °C (4 min.), 10°C/min. até 250 °C (10 min.). Bibliotecas utilizadas NIST (National Institute of Standards of Technology): NIST21 e NIST107.

Para o acompanhamento da eficiência de remoção de compostos nitrogenados e sulfurados foram realizadas análises de cromatografia gasosa com detecção de ionização por chama (CG-FID), no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Base Oceanógrafa do CCHN/DERN-UFES no cromatógrafo Agilent, modelo 6850 equipado com detector de ionização por chama (FID) e uma coluna capilar de sílica fundida HP-1 (100% de dimetilpolisiloxano) de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme. Os gases utilizados para as análises foram hélio (gás de arraste), hidrogênio e ar sintético

(gases comburentes) e nitrogênio (*make-up*). As condições operacionais estabelecidas para análise foram: pressão interna da coluna de 25 psi; modo “*on column*”; fluxo de gás na coluna de 7.3 mL/min.; temperatura no detector de 250 °C; programação da coluna: 50 °C (2 min.), 5 °C/min. até 100 °C, 10 °C/min. até 250 °C (2 min.).

O perfil do óleo antes e depois do processo de desemulsificação via líquido iônico foi avaliado por análise de Cromatografia Gasosa de alta Temperatura, pelo método de destilação simulada (ASTM D7169)⁴⁴. As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES, no equipamento *AC Agilent 6890N Network GC System*, composto por um sistema de injeção automático (Injetor PTV – Temperatura Programada de Vaporização) e detector de ionização por chama (FID). A coluna capilar utilizada foi de liga metálica recoberta com fase estacionária de 100% dimetilpolisiloxano de dimensões: 5 m x 0,53 mm diâmetro interno x 0,09 µm espessura de fase. As amostras de referência e de petróleo foram diluídas com CS₂, a 1% m/m e 2% m/m, respectivamente. A amostra de calibração (mistura padrão de C₅ a C₁₂₀, AC – *Analytical Controls*), amostra qualitativa, foi também dissolvida em CS₂ conforme a norma da ASTM D 7169. A temperatura inicial do injetor foi 50 °C até 430 °C com programação de 15 °C min⁻¹ e isoterma de 26 minutos, e a temperatura do forno foi de -20 °C até 430 °C com programação de 10 °C min⁻¹ e isoterma de 5 minutos. A temperatura do detector foi programada para 430 °C durante toda a análise. O hélio utilizado como gás de arraste foi otimizado para um fluxo constante de 22,5 mL min⁻¹ e o volume de amostra injetado foi de 1,0 µL. Os resultados foram analisados utilizando os softwares GC ChemStation Rev. B.03.01 – SR-1.1 [317] e SimDis32 version 8,4,0,0.

3.2.2. Ponto de Fusão

A determinação da pureza e caracterização dos sólidos obtidos foi realizada via análise de ponto de fusão, determinados utilizando o equipamento BÜCHI 510 *Melting Point*, com ajuste manual de rampa de aquecimento e não são corrigidos. A técnica é utilizada como ferramenta para avaliara pureza dos compostos obtidos, quando sólidos a temperatura ambiente.

3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho

Para caracterização espectroscópica dos produtos sintetizados, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho, no Laboratório de Instrumentação do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES, no equipamento FTLA2000-102, do fabricante ABB BOMEM. Os acessórios utilizados para a obtenção dos espectros foram: célula de ATR de Single Reflection, de Cristal de ZnSe com 1.8 mm diâmetro 3 reflexões do fabricante *Pike Technologies*. Para as análises em pastilha, utilizou-se o Brometo de Potássio (Aldrich, 99,9%).

Todas as medidas foram efetuadas num intervalo de número de onda de 4000 a 550 cm^{-1} , com média de 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Para caracterização espectroscópica dos produtos sintetizados e confirmação das estruturas, foram realizadas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN), Carbono (^{13}C -RMN), registrados utilizando uma sonda de 5 mm BroadBand $^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{X}$, no espectrômetro Varian 400 MHz, no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno. O clorofórmio-*d* (Aldrich, 99,8%, e Cambridge Isotope laboratories 99,5%), dimetilsulfóxido-*d*6 (Aldrich, 99,8%, e Cambridge Isotope laboratories 99,5%) foram utilizados como solventes para a realização das amostras.

3.2.5. Espectrometria de Massas de alta resolução e exatidão

As medidas de Espectrometria de Massas foram realizadas no Laboratório de Petroleômica do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES, no Espectrômetro FT-ICR/MS Solarix 9.4 T, do fabricante Bruker Daltonics. As medidas foram realizadas com fonte de ionização de eletrospray no modo positivo (ESI-+), nas condições de voltagem do capilar: 3000 V, voltagem *tube lens*: 500 V e fluxo: 4 $\mu\text{L}/\text{min}$.

3.2.6. Espectrofotometria de UV/VIS

As medidas de absorção na região do UV/VIS foram realizados no Laboratório de Instrumentação do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES, obtidos no espectrofotômetro UV/VIS modelo Lambda 45, do fabricante Perkin Elmer.

As análises foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1cm comprimento por 1cm largura. Todas as medidas foram efetuadas num intervalo de frequência de 200 a 700 nm em um ciclo de leitura, com velocidade de varredura de 480 nm/min. As medidas foram realizadas com amostras diluídas em Metanol grau HPLC.

3.2.7. Densidade e Viscosidade

As medidas de Densidade e Viscosidade (dinâmica e cinemática) foram realizados no Laboratório de Caracterização e Processamento Primário do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES, seguindo respectivamente as normas ASTM D 5002,⁴⁵ ASTM D7042,⁴⁶ obtidas em viscosímetro digital modelo SVM3000, do fabricante Anton Paar.

3.2.8. Teor de água

O teor de água ou umidade das amostras de Líquidos Iônicos foi determinado via titulação potenciométrica, pelo método de Titulação potenciométrica com reagente de Karl Fischer de acordo com a norma ASTM D4377,⁴⁷ utilizando titulador automático, marca Metrohm, modelo 836. As análises foram realizadas no LabServ/LabPetro/DQUI-UFES e no Laboratório de Caracterização e Processamento Primário do NCQP/LabPetro/DQUI-UFES.

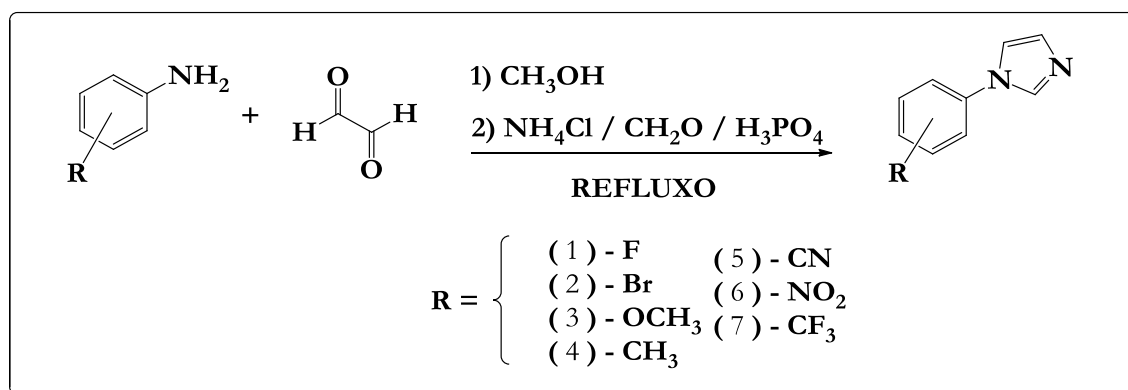
3.2.9. Teor de Enxofre

A determinação de enxofre foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4294.⁴⁸ O equipamento utilizado foi o analisador de enxofre da marca HORIBA, modelo SLFA-2800. A faixa de trabalho do método vai de 17 mg/kg a 4,6% em massa.

3.3. Procedimentos

3.3.1. Síntese dos Arilimidazóis Substituídos

A uma solução da amina aromática substituída (0,01 mol) em metanol (5 mL) foi acrescentado glicoxal (0,01 mol). A solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por cerca de 2 horas, observando-se, ao fim desse tempo, a formação de um sólido. A suspensão foi dissolvida com metanol (40 mL) e foram adicionados cloreto de amônio (0,02 mol), formaldeído (0,021 mol) e ácido fosfórico (1,4 mL). Após aquecimento da mistura sob refluxo por 5-9 h, cerca de 80% do volume de solvente foi removido por evaporação rotativa. A mistura concentrada foi resfriada em banho de gelo e uma solução saturada de hidróxido de potássio foi adicionada ajustando-se o pH final em 9. O produto foi então extraído com diclorometano (3x). As fases orgânicas foram combinadas e a fase orgânica resultante foi secada com sulfato de magnésio. Após filtração e o solvente foi removido em rota-evaporador, e o produto obtido foi purificado por destilação ou recristalização e sua pureza foi determinada por CG-EM.



Esquema 5: Síntese dos Arilimidazóis Substituídos.

- **1-(4-fluorofenil)-imidazol (C₉H₇FN₂) (1)** – Preparado em 80-95 % de rendimento como um óleo amarelado com 98 % de pureza e ponto de ebulição de 122 °C /0,5 mmHg.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.80 (s, 1H), 7.37 (dd, J= 8.9, 4.6 Hz, 2H), 7.26 – 7.14 (m, 4H)

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 162.89, 160.43, 135.78, 133.60, 130.48, 123.55, 118.61, 116.88, 116.65.

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1514, 1303, 1224, 1056, 834.4, 818.1.

- **1-(4-bromofenil)-imidazol (C₉H₇BrN₂) (2)** – Preparado em 75-90 % de rendimento como um sólido marron com 100 % de pureza que se decompõe a 250 °C.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 7.84 (s, 1H), 7.64 – 7.58 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 7.22 (s, 1H)

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 136.33, 135.44, 133.00, 130.73, 122.96, 120.94, 118.10.

IV – (KBr, cm⁻¹) 1597, 1503, 1316, 1114, 1062, 826.5, 751.4.

- **1-(4-metoxifenil)-imidazol (C₁₀H₁₀N₂O) (3)** – Preparado em 75-89 % de rendimento como um sólido amarelo claro com 100 % de pureza e faixa de fusão 30-32°C.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 7.75 (t, *J*= 1.1 Hz, 1H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 7.19 (t, *J*=1.3 Hz, 1H), 7.18 – 7.16 (m, 1H), 7.01 – 6.95 (m, 2H), 3.84 (s, 3H)

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 158.91, 135.85, 130.70, 130.02, 123.21, 118.45, 114.88, 55.12.

IV – (KBr, cm⁻¹) 1512, 1236, 1033, 819.3.

- **1-(4-metilfenil)-imidazol (C₁₀H₁₀N₂) (4)** – Preparado em 75-89 % de rendimento como um sólido branco com 100 % de pureza e com faixa de fusão 32-34 °C.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 7.82 (s,1H), 7.27 (sl, 4H), 7.25 (sl,1H), 7.19 (sl,1H), 2,40 (s, 3H).

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 137.45, 135.62, 134.98, 130.94, 130.19, 121.43, 118.36, 20.97.

- **1-(4-cianofenil)-imidazol (C₁₀H₇N₃) (5)** – Preparado em 65-84% de rendimento como um sólido bege com 99 % de pureza e com faixa de fusão de 182-184°C.

RMN ¹H – (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 8.48 – 8.46 (m, 1H), 8.05 – 8.00 (m, 2H), 7.95 – 7.91 (m, 3H), 7.18 – 7.17 (m, 1H).

RMN ¹³C – (100 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 140.05, 135.72, 134.11, 130.48, 120.32, 118.27, 117.62, 108.93.

IV – (KBr, cm⁻¹) 2222, 1606, 1518, 1056, 832.6.

• **1-(4-nitrofenil)-Imidazol (C₉H₇N₃O₂) (6)** – Preparado em 60-80 % de rendimento como um sólido amarelo com 98 % de pureza e com faixa de fusão 198-200 °C.

RMN ¹H – (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 8.53 – 8.50 (m, 1H), 8.40 – 8.35 (m, 2H), 8.02 – 7.97 (m, 2H), 7.96 (t, *J*=1.4 Hz, 1H), 7.22 – 7.17 (m, 1H)

RMN ¹³C – (100 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 145.06, 141.49, 135.85, 130.59, 125.33, 120.18, 117.69.

IV – (KBr, cm⁻¹) 1599, 1528, 1509, 1341, 1305, 854.

• **1-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (C₉H₇N₃O₂) (7)** – Preparado em 80-94 % de rendimento como um óleo incolor com 97 % de pureza e ponto de ebulição de 136 °C/1,25 mmHg.

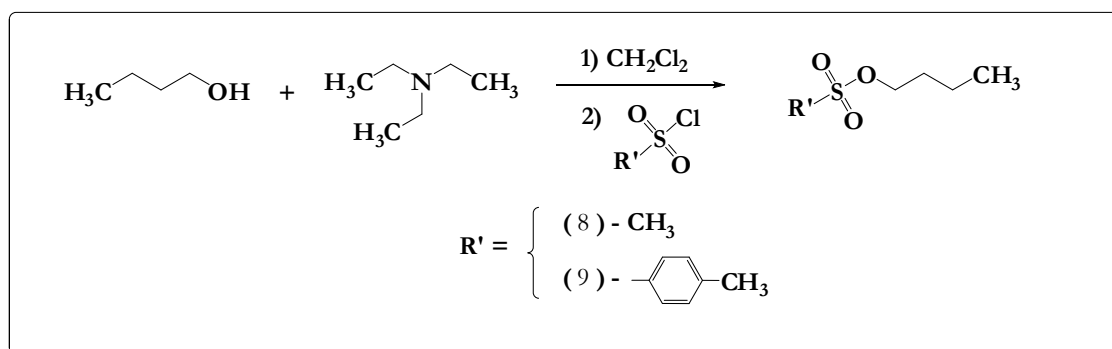
RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 7.90 (s, 1H), 7.68 – 7.58 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 7.25 (s, 1H)

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 137.80, 135.51, 131.07, 130.70, 124.65, 124.22, 118.38, 118.10.

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1504, 1324, 1121, 1055, 798.9, 696.1.

3.3.2. Síntese dos Ésteres Sulfônicos

O cloreto de sulfonila (0,016 mol) foi adicionado lentamente a uma solução de n-butanol (0,016 mol), trietilamina (0,016 mol) em diclorometano (15 mL) mantida sob agitação e imersa em banho de gelo de modo a manter a temperatura entre 10-20 °C. O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas. A seguir, adicionou-se água destilada (3 mL), observando-se então uma separação de fases. A fase orgânica foi lavada com água destilada (3x) secada com sulfato de magnésio e o solvente foi removido em rota-evaporador. O produto obtido foi então purificado por destilação a pressão reduzida e a pureza determinada por CG-EM.



Esquema 6: Síntese dos Ésteres sulfônicos.

• **Metanossulfonato de Butila (C₅H₁₂O₃S) (8)** – Preparado em 86-97 % de rendimento como um líquido incolor com 100 % de pureza e ponto de ebulição de 84 °C /1,0 mmHg.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 4.11(t, J=6.5 Hz, 2H), 2.88 (s,3H), 1.67 – 1.56 (m, 2H), 1.39 – 1.26 (m, 2H)0.84 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 69.91, 37.30, 31.03, 18.65, 13.44.

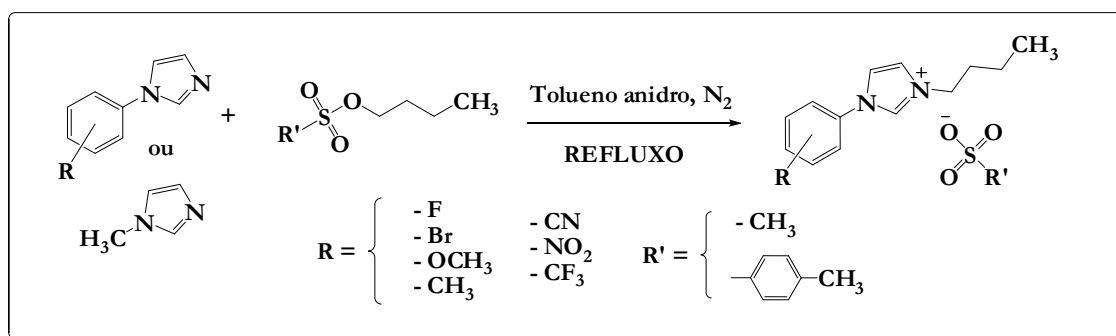
• **4-Metilbenzenossulfonato de Butila (C₁₁H₁₆O₃S) (9)** – Preparado em 70-90 % de rendimento como um líquido incolor com 99 % de pureza e ponto de ebulição de 108 °C/2,0 mmHg.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 7.79 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.03 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.65 – 1.59 (m, 2H), 1.40 – 1.29 (m, 2H), 0.86 (t, J = 7.4 Hz, 3H)

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 144.64, 133.14, 129.80, 127.86, 70.41, 30.76, 21.64, 18.59, 13.38.

3.3.3. Reação de Alquilação – Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânion Sulfonato

O sulfonato de butila (1.1 eq.) foi adicionado a uma solução do composto imidazólico substituído (1 eq.) em tolueno anidro (10 mL) mantido sob atmosfera inerte (Nitrogênio ou Argônio) e a reação foi refluxada por 8-10 h. Ao fim deste tempo, uma separação de fases foi observada. O tolueno foi separado, e o restante foi submetido a sucessivas lavagens com acetato de etila. Quando sólido, o produto foi submetido à filtração a vácuo, lavagem com acetato de etila e secagem ao ar. Para os produtos líquidos o acetato residual das lavagens foi removido em rota-evaporador



Esquema 7: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Sulfonatos.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-metil-imidazol ($C_9H_{18}N_2O_3S$) (10)**– Preparado em 96 % de rendimento como um sólido higroscópico de coloração branca.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 9.81 (s, 1H), 7.46 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.27 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.04 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 1.92 – 1.82 (m, 2H), 1.37 (sexteto, $J = 7.5$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 138.10, 123.52, 121.80, 49.72, 39.67, 36.43, 32.10, 19.44, 14.20, 13.41.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-imidazol ($C_{14}H_{19}FN_2O_3S$) (11)** – Preparado em 90-98 % de rendimento como um sólido branco, com ponto de fusão 65 °C.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 10.30 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.87 – 7.81 (m, 3H), 7.62 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.27 – 7.20 (m, 2H), 4.47 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.76 (s, 3H), 1.98 – 1.87 (m, 2H), 1.46 – 1.34 (m, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 164.23, 161.73, 136.23, 130.70, 124.11, 123.04, 121.21, 117.59, 117.35, 50.17, 39.65, 32.15, 19.44, 13.40.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-imidazol ($C_{14}H_{19}BrN_2O_3S$) (12)** – Preparado em 75-87 % de rendimento como um sólido branco, com ponto de fusão 115 °C.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 10.36 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.79 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.73 (dt, $J = 9.1, 2.4$ Hz, 2H), 7.68 (dt, $J = 9.1, 2.4$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.47 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.78 (s, 3H), 1.96 – 1.87 (m, 2H), 1.46 – 1.35 (m, 2H), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 136.42, 133.68, 133.49, 124.17, 123.40, 122.94, 120.70, 50.35, 39.66, 32.16, 19.51, 13.45.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-imidazol ($C_{15}HN_2O_4S$) (13)** – Preparado em 87-95 % de rendimento como um sólido amarelo claro, com ponto de fusão 77 °C.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 10.15 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.70 – 7.64 (m, 3H), 7.52 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.06 – 7.01 (m, 2H), 4.46 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.78 (s, 3H), 1.96 – 1.86 (m, 2H), 1.46 – 1.35 (m, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 160.67, 135.99, 127.62, 123.32, 122.61, 120.96, 115.50, 55.74, 50.14, 39.62, 32.23, 19.51, 13.47.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-imidazol ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$) (14)** – Preparado em 90-98 % de rendimento como sólido higroscópico de coloração castanha.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 10.13 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.78 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.65 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.64 – 7.59 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 2H), 4.45 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.76 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 1.96 – 1.85 (m, 2H), 1.45 – 1.32 (m, 2H), 0.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 140.38, 135.67, 132.23, 130.95, 123.09, 121.50, 120.96, 50.08, 39.61, 32.20, 21.09, 19.46, 13.46.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-imidazol ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$) (15)** – Preparado em 86-93 % de rendimento como sólido bege com ponto de fusão 155 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 9.98 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.45 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.23 – 8.19 (m, 2H), 8.11 – 8.09 (m, 1H), 8.07 – 8.03 (m, 2H), 4.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.93 – 1.83 (m, 2H), 1.34 (sexteto, $J = 7.5$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 138.48, 136.44, 134.82, 124.05, 122.97, 121.36, 118.25, 112.62, 49.74, 31.49, 19.26, 13.78.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$) (16)** – Preparado em 70-83 % de rendimento como um sólido amarelo com ponto de fusão 154 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 10.03 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.57 – 8.50 (m, 2H), 8.48 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.15 – 8.09 (m, 3H), 4.29 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.94 – 1.84 (m, 2H), 1.35 (sexteto, $J = 7.5$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 147.95, 139.80, 136.68, 125.99, 124.12, 123.33, 121.51, 49.77, 31.49, 19.27, 13.77.

• **Metanossulfonato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-imidazol ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$) (17)** – Preparado em 80-86 % de rendimento como um sólido higroscópico de coloração branca.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 10.49 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.23 – 8.18 (m, 1H), 8.01 – 7.99 (m, 1H), 7.92 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.77 – 7.74 (m, 2H), 7.68 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.76 (s, 3H), 2.00 – 1.89 (m, 2H), 1.41 (sexteto, $J = 7.5$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 136.84, 135.06, 132.92, 132.58, 131.63, 126.77, 125.86, 123.43, 120.90, 118.74, 50.37, 39.59, 32.12, 19.44, 13.38.

• **4-Metilbenzenossulfonato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}_3\text{S}$) (18)** – Preparado em 80-92 % de rendimento como um sólido castanho, com ponto de fusão 103 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 10.14 (s, 1H), 7.78 – 7.69 (m, 5H), 7.55 – 7.52 (m, 1H), 7.16 – 7.08 (m, 4H), 4.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.81 (quinteto, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.28 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 164.13, 161.63, 143.35, 139.59, 136.00, 130.71, 130.68, 128.68, 125.83, 124.09, 124.00, 123.07, 121.19, 117.46, 117.22, 50.16, 32.08, 21.27, 19.43, 13.41.

• **4-Metilbenzenossulfonato de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol**

($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{S}$) (19) – Preparado em 84-93 % de rendimento como um sólido branco recristalizado de acetato de etila, com ponto de fusão 101 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 10.29 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 3H), 7.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.36 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.83 (quinteto, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.30 (sexteto, $J = 7.3$ Hz, 2H), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 143.48, 139.52, 136.13, 133.47, 128.68, 125.85, 123.29, 120.81, 50.26, 32.08, 21.31, 19.44, 13.42.

• **4-Metilbenzenossulfonato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) (20)** – Preparado em 82-95 % de rendimento como um sólido castanho claro, com ponto de fusão 75 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 10.02 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.65 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 6.93 – 6.88 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 1.85 – 1.75 (m, 2H), 1.27 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 160.45, 143.24, 139.53, 135.53, 128.64, 127.63, 125.95, 123.19, 121.05, 115.33, 55.65, 50.03, 32.14, 21.28, 19.43, 13.42.

• **4-Metilbenzenossulfonato de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol**

($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$) (21) – Preparado em 84-93 % de rendimento como um sólido amarelo, com ponto de fusão 160 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 10.34 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.16 – 8.11 (m, 3H), 8.04 – 7.99 (m, 2H), 7.70 – 7.66 (m, 2H), 7.59 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.31 – 1.24 (m, 3H), 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 147.79, 143.10, 140.03, 138.85, 136.41, 128.81, 125.77, 125.70, 123.62, 122.75, 121.24, 50.46, 31.92, 21.23, 19.42, 13.36.

• **4-Metilbenzenossulfonato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol**

($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$) (22) – Preparado em 90-98 % de rendimento como um sólido branco recristalizado de acetato de etila, com ponto de ebulição 102 °C.

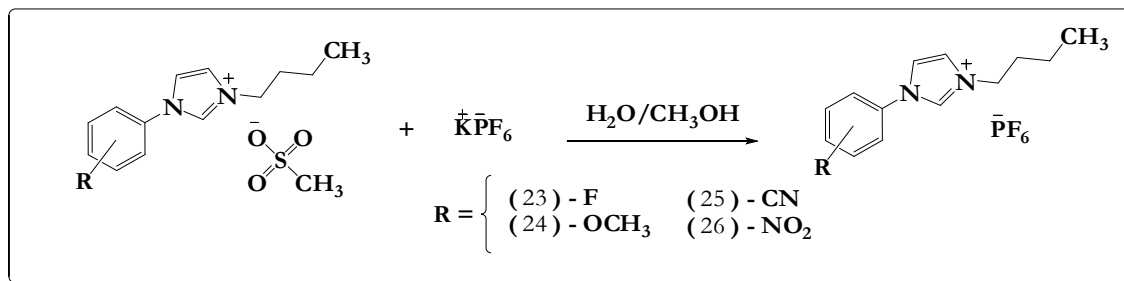
RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$); δ (ppm) 10.40 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.12 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.84 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.74 – 7.68 (m, 3H), 7.64 – 7.59 (m, 2H), 7.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 4.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.87 – 1.78 (m, 2H), 1.29 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$); δ (ppm) 143.68, 139.40, 136.57, 135.05, 131.59, 128.61, 126.68, 125.96, 125.82, 123.58, 120.97, 118.53, 50.36, 32.09, 21.23, 19.42, 13.39.

3.3.4. Reações de Metátese – Troca dos Contra-íons

O líquido iônico com ânion sulfonato (1 eq.) foi dissolvido em uma mistura H_2O /Metanol (1:1). A seguir, o sal alcalino com o contra-íon de interesse foi adicionado (1,1 eq.) e a reação foi agitada por 0,5-1h a temperatura ambiente. A separação de fases foi observada, e o líquido iônico obtido foi separado da fase aquosa por extração com diclorometano (3x). As fases orgânicas foram combinadas e a fase resultante foi lavada com água destilada (3x), secada com sulfato e magnésio (nos líquidos iônicos derivados do tetrafluorborato de sódio e hexafluorofosfato de potássio, antes de rotaevaporada, a fase orgânica foi passada

em uma coluna de filtração contendo alumina neutra) o solvente foi removido em rota-evaporador, fornecendo o produto de interesse que, quando sólido, foi purificado por recristalização.



Esquema 8: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Hexafluorofosfato.

- **Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_7\text{N}_2\text{P}$) (23)** – Preparado em 87-95 % de rendimento como um sólido castanho claro, com ponto de fusão 93 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 8.97 (s, 1H), 7.62 – 7.55 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 4.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.95 – 1.86 (m, 2H), 1.40 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

- **Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{N}_2\text{PO}$) (24)** – Preparado em 80-87 % de rendimento como um sólido marron, com ponto de fusão 70 °C.

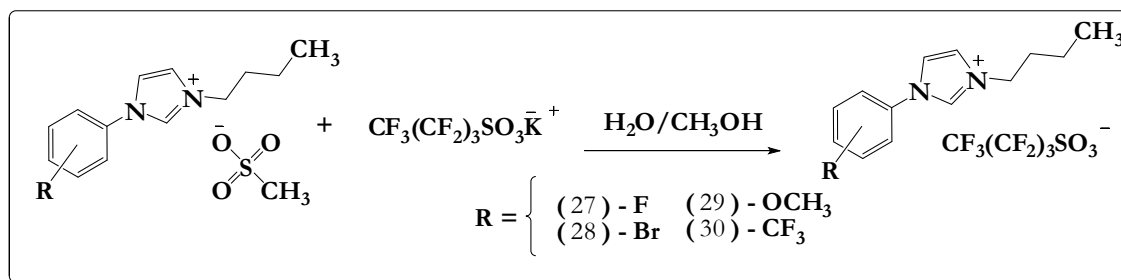
RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 9.70 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.23 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.00 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 2H), 4.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.92 – 1.82 (m, 2H), 1.34 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

- **Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-Imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$) (25)** – Preparado em 78-83 % de rendimento como um sólido castanho claro, com ponto de fusão 108 °C.

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 9.94 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H), 8.43 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.25 – 8.17 (m, 2H), 8.08 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.06 – 8.00 (m, 2H), 4.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.93 – 1.83 (m, 2H), 1.34 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

- **Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol** ($C_{13}H_{16}F_6N_3O_2P$) (26) – Preparado em 87-92 % de rendimento como um sólido amarelo, com ponto de fusão 116 °C.

RMN 1H – (400 MHz, DMSO- d_6); δ (ppm) 9.81 (s, 1H), 8.40 – 8.35 (m, 2H), 8.01 – 7.96 (m, 2H), 7.94 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.39 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.99 – 1.90 (m, 2H), 1.41 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).



Esquema 9: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Nonafluorbutanossulfonato.

- **1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutanossulfonato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol** ($C_{17}H_{16}F_{10}N_2O_3S$) (27) – Preparado em 79-83 % de rendimento como sólido castanho claro, com ponto de fusão 45 °C.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 9.55 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.69 – 7.65 (m, 3H), 7.54 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.27 – 7.20 (m, 2H), 4.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.94 – 1.87 (m, 2H), 1.39 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

- **1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutanossulfonato de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol** ($C_{17}H_{16}BrF_9N_2O_3S$) (28) – Preparado em 85-89 % de rendimento como um sólido branco recristalizado de acetato de etila, com ponto de fusão 101 °C.

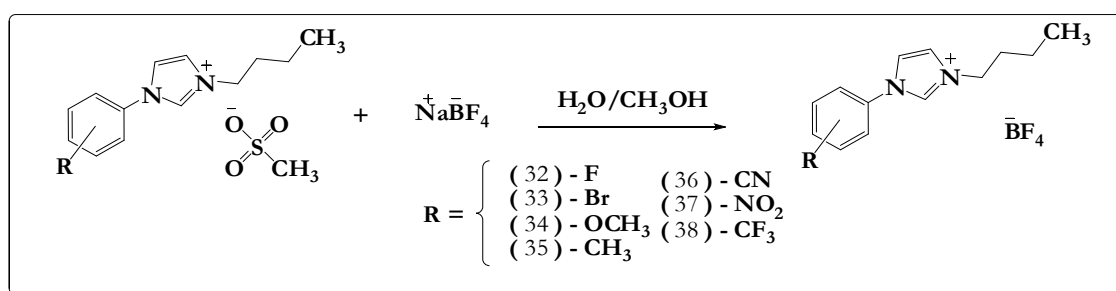
RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 9.76 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.69 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.66 – 7.62 (m, 2H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.94 – 1.83 (m, 3H), 1.37 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

- **1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutanossulfonato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol** ($C_{18}H_{19}F_9N_2O_4S$) (29) – Preparado em 65-73 % de rendimento como um sólido castanho, com ponto de fusão 73 °C.

RMN 1H – (400 MHz, DMSO- d_6); δ (ppm) 9.70 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.23 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.01 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.22 – 7.17 (m, 2H), 4.23 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.92 – 1.82 (m, 2H), 1.34 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

• **1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutanossulfonato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-imidazol** ($C_{18}H_{16}F_{12}N_2O_3S$) (30) – Preparado em 92-97 % de rendimento como um sólido branco recristalizado de acetato de etila, com ponto de fusão 65°C.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 9.76 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.01 – 7.97 (m, 1H), 7.88 – 7.86 (m, 1H), 7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.75 – 7.68 (m, 1H), 7.61 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.39 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.96 – 1.86 (m, 2H), 1.38 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).



Esquema 10: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Tetrafluorborato.

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-Metilimidazol** ($C_8H_{15}BF_4N_2$) (31) – Preparado em 80-85 % de rendimento como um óleo incolor.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 8.83 (s, 1H), 7.33 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.19 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 1.90 – 1.82 (m, 2H), 1.37 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 123.52, 121.94, 49.88, 36.33, 31.89, 19.38, 13.32.

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1574, 1467, 1170, 1039, 846, 622.

ESI (+) – 1[Cátion] + 2[Ânion] = 360.32386.

UV (λ) – 220 nm;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)imidazol** ($C_{13}H_{16}BF_5N_2$) (32) – Preparado em 85-90 % de rendimento como um óleo amarelo.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 9.16 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.69 – 7.63 (m, 3H), 7.57 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 4.33 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.95 – 1.86 (m, 2H), 1.38 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 164.43, 161.93, 134.45, 130.64, 124.45, 123.32, 121.68, 117.66, 117.42, 50.31, 31.94, 19.41, 13.32.

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1556, 1511, 1239, 1204, 1047, 839.3, 751.

ESI (+) – [Cátion] = 219.12923, 2[Cátion] + 1[Ânion] = 525.26213, 1[Cátion] + 3[Ânion] = 478.32183;

UV (λ) – 208 e 226 nm;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BBrF}_4\text{N}_2$) (33)** – Preparado em 83-87 % de rendimento como um sólido laranja;

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 9.81 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.32 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.04 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.93 – 7.88 (m, 2H), 7.79 – 7.73 (m, 2H), 4.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.93 – 1.81 (m, 2H), 1.34 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 135.93, 134.54, 133.45, 124.42, 123.79, 123.08, 121.58, 49.62, 31.51, 19.28, 13.78.

ESI (+) – [Cátion] = 281.04711;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$) (34)** – Preparado em 70-73 % de rendimento como um óleo preto.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 9.11 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.04 – 6.96 (m, 2H), 4.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.95 – 1.85 (m, 2H), 1.38 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 160.76, 133.99, 127.45, 123.43, 123.11, 121.56, 115.45, 55.71, 50.14, 32.02, 19.40, 13.34;

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1555, 1514, 1255, 1055, 1022, 832.9, 751.5;

ESI (+) – [Cátion] = 231.14920, 2[Cátion] + [Ânion] = 549.30238;

UV (λ) – 210 e 248 nm;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{N}_2$) (35)** – Preparado em 90- 94 % de rendimento como um óleo laranja.

RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 9.20 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 7.64 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 2H), 4.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.95 – 1.86 (m, 2H), 1.38 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 140.75, 134.14, 132.07, 131.02, 123.22, 121.68, 121.30, 50.23, 32.06, 21.09, 19.41, 13.36;

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1554, 1203, 1043, 818.7, 753.6;

ESI (+) – [Cátion] = 215.15430, 2[Cátion] + [Ânion] = 517.31230;

UV (λ) – 210 e 235 nm;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{N}_3$) (36)** – Preparado em 70-76 % de rendimento como um sólido bege.

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 9.93 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.43 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.24 – 8.19 (m, 2H), 8.08 (t, $J = 1.0$ Hz, 1H), 8.06 – 8.00 (m, 2H), 4.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.92 – 1.83 (m, 2H), 1.34 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 138.48, 136.39, 134.82, 124.01, 123.00, 121.37, 118.25, 112.65, 49.76, 31.46, 19.26, 13.77;

ESI (+) – [Cátion] = 226.133874, 2[Cátion] + [Ânion] = 539.271371;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-imidazol ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_2$) (37)** – Preparado em 80-85 % de rendimento como um sólido marron.

RMN ^1H – (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 9.98 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 8.57 – 8.52 (m, 2H), 8.47 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.11 – 8.07 (m, 3H), 4.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.93 – 1.85 (m, 2H), 1.36 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.95 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δ (ppm) 147.96, 139.80, 136.63, 126.02, 124.08, 123.33, 121.52, 49.78, 31.46, 19.27, 13.77;

ESI (+) – [Cátion] = 246.12370, 2[Cátion] + [Ânion] = 579.25156;

• **Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-imidazol ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BF}_7\text{N}_2$) (38)** – Preparado em 90-93 % de rendimento como um óleo amarelo.

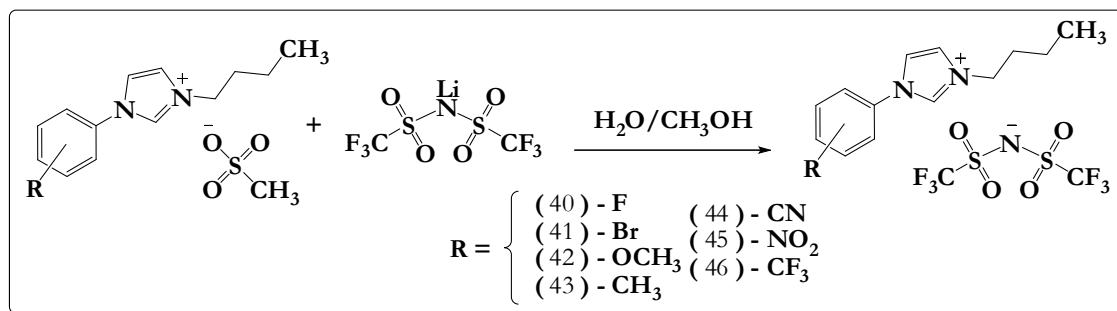
RMN ^1H – (400 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 9.32 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.96 – 7.92 (m, 1H), 7.90 – 7.88 (m, 1H), 7.77 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.76 – 7.69 (m, 2H), 7.61 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.95 – 1.86 (m, 2H), 1.38 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, CDCl_3); δ (ppm) 134.96, 134.82, 132.95, 132.61, 131.59, 127.04, 125.95, 123.65, 121.46, 119.19, 50.46, 31.87, 19.38, 13.27;

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1555, 1465, 1316, 1052, 803.1, 696.9;

ESI (+) – [Cátion] = 269.12597, 2[Cátion] + [Ânion] = 818.17073;

UV (λ) – 210 e 226 nm;



Esquema 11: Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Bis(Trifluorometanossulfonimidato).

• **Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-Metil-Imidazol ($C_8H_{15}BF_4N_2$)**

(39) – Preparado em 85-90 % de rendimento como um óleo incolor.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 8.74 (s, 1H), 7.32 – 7.29 (m, 2H), 4.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.94 (s, 3H), 1.89 – 1.80 (m, 2H), 1.36 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 136.07, 123.64, 122.21, 121.36, 118.17, 49.94, 36.32, 31.91, 19.32, 13.20;

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1572, 1463, 1348, 1180, 1134, 1053, 739.9;

ESI (+) – [Cátion] + 2[Ânion] = 558.16381;

UV (λ) – 220 nm;

• **Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol**

($C_{15}H_{16}F_7N_3O_4S_2$) (40) – Preparado em 89-94% de rendimento como um óleo amarelo.

RMN 1H – (400 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 9.06 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.63 – 7.57 (m, 3H), 7.52 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.30 – 7.23 (m, 2H), 4.30 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.98 – 1.89 (m, 2H), 1.41 (sexteto, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H);

RMN ^{13}C – (100 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm) 164.67, 162.16, 134.26, 130.40, 124.65, 123.23, 122.03, 121.32, 118.13, 117.78, 117.55, 50.48, 31.88, 19.40, 13.23;

IV – (Puro, ATR, cm^{-1}) 1556, 1512, 1348, 1181, 1134, 1053, 839;

ESI (+) – [Cátion] = 219.12922, 2[Cátion] + [Ânion] = 718,17664;

UV (λ) – 208 e 227 nm;

• Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol

(C₁₅H₁₆BrF₆N₃O₄S₂) (41) – Preparado em 86-89 % de rendimento como um óleo castanho.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 9.10 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.73 – 7.68 (m, 2H), 7.66 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.54 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 4.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.97 – 1.88 (m, 2H), 1.41 (sexteto, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H);

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 134.09, 133.77, 133.24, 124.80, 123.75, 123.41, 121.67, 121.33, 118.13, 50.56, 31.88, 19.41, 13.25;

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1552, 1492, 1347, 1180, 1133, 1053, 826.7;

UV (λ) – 209 e 240 nm;

ESI (+) – [Cátion] = 281.04715, 2[Cátion] + [Ânion] = 840.01580

• Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol

(C₁₆H₁₉F₆N₃O₅S₂) (42) – Preparado em 73-80 % de rendimento como um óleo preto.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 8.98 (s, 1H), 7.59 – 7.56 (m, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 3H), 7.07 – 7.02 (m, 2H), 4.29 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.96 – 1.87 (m, 3H), 1.41 (sexteto, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H);

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 161.10, 133.85, 127.25, 123.70, 123.04, 121.97, 121.40, 118.21, 115.58, 55.78, 50.36, 31.96, 19.41, 13.25;

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1555, 1514, 1348, 1179, 1134, 1053, 832.9;

ESI (+) – [Cátion] = 231.14916, 2[Cátion] + [Ânion] = 742.21673;

UV (λ) – 210 e 233 nm;

• Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol

(C₁₆H₁₉F₆N₃O₄S₂) (43) – Preparado em 90-95 % de rendimento como um óleo laranja.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 9.05 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.59 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.52 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 4.34 – 4.28 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.97 – 1.87 (m, 2H), 1.41 (sexteto, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H);

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 141.20, 133.96, 131.87, 131.11, 123.07, 121.88, 121.63, 121.37, 118.17, 50.42, 31.97, 21.14, 19.41, 13.27;

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1554, 1492, 1357, 1180, 1133, 1053, 826;

ESI (+) – [Cátion] = 215.15427, 2[Cátion] + [Ânion] = 710.22672;

UV (λ) – 210 e 223 nm;

- **Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-Imidazol**

(C₁₆H₁₆F₆N₄O₄S₂) (44) – Preparado em 77-82 % de rendimento como um óleo preto.

RMN ¹H – (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 9.94 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.43 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.24 – 8.20 (m, 2H), 8.08 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.05 – 8.01 (m, 2H), 4.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.93 – 1.84 (m, 2H), 1.34 (sexteto, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H);

RMN ¹³C – (100 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 138.47, 136.40, 134.82, 124.01, 122.98, 121.50, 121.37, 118.24, 112.66, 49.76, 31.46, 19.26, 13.75;

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1552, 1348, 1180, 1134, 1053, 840.9;

ESI (+) – [Cátion] = 226.13387, 2[Cátion] + [Ânion] = 732.18581;

UV (λ) – 240 nm;

- **Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol**

(C₁₅H₁₆F₆N₄O₆S₂) (45) – Preparado em 90-94 % de rendimento como um óleo preto.

RMN ¹H – (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 10,00 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.57 – 8.52 (m, 2H), 8.47 (t, *J* = 1,9 Hz, 1H), 8.12 – 8.07 (m, 3H), 4.27 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.95 – 1.83 (m, 2H), 1.36 (sexteto, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H);

RMN ¹³C – (100 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm) 147.44, 139.27, 136.12, 125.49, 125.41, 123.55, 122.79, 122.62, 121.00, 117.78, 114.58, 49.26, 30.94, 18.74, 13.23;

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1531, 1344, 1181, 1133, 1053, 853.5;

ESI (+) – [Cátion] = 246.12371, 2[Cátion] + [Ânion] = 772.16608;

UV (λ) – 210 e 267 nm;

- **Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol**

(C₁₆H₁₆F₉N₃O₄S₂) (46) – Preparado em 90-95 % de rendimento como um óleo amarelo.

RMN ¹H – (400 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 9.18 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.89 – 7.80 (m, 3H), 7.78 – 7.73 (m, 1H), 7.71 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.57 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 4.33 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.98 – 1.89 (m, 2H), 1.42 (sexteto, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H);

RMN ¹³C – (100 MHz, CDCl₃); δ (ppm) 134.73, 134.59, 133.21, 132.87, 131.65, 127.48, 126.17, 123.54, 121.86, 121.28, 119.47, 118.08, 50.65, 31.85, 19.39, 13.21;

IV – (Puro, ATR, cm⁻¹) 1554, 1465, 1348, 1321, 1175, 1131, 1054, 802.4;

ESI (+) – [Cátion] = 269.12597, 2[Cátion] + [Ânion] = 818.17073;

UV (λ) – 209 e 227 nm;

3.3.5. Testes de Extração Seletiva

O óleo modelo foi preparado pela dissolução do(s) composto(s) sulfurado ou nitrogenado em dodecano de acordo com frações mássicas pré-determinadas (esses valores foram escolhidos seguindo dados da literatura)⁴⁹.

Os testes de extração foram realizados utilizando-se *vial* de 8 ml (Figura 5) contendo 3,0 g da mistura óleo modelo e líquidos iônicos (LI/óleo modelo, 1:1 em massa).



Figura 5: *Vials* contendo os LI's e o Óleo modelo.

Os *vials* foram imersos em banho de aquecimento a 60 °C, e a mistura foi submetida à vigorosa agitação mecânica por 30 minutos (Figura 6).⁵⁰

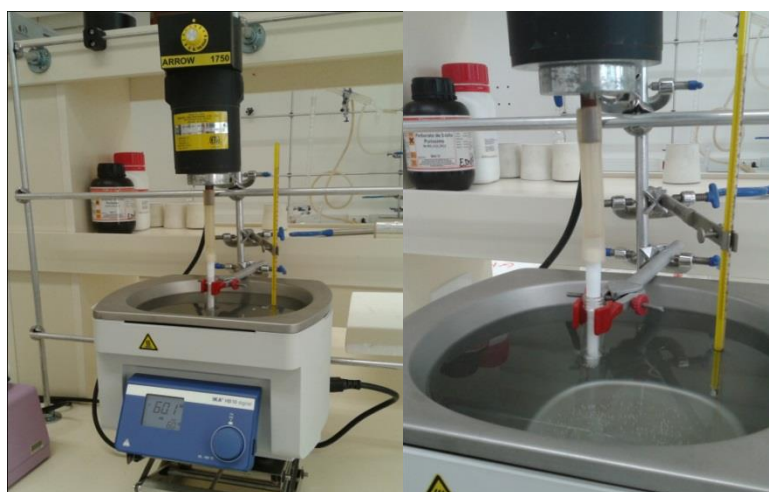


Figura 6: Sistema utilizado nos testes de extração.

Ao fim do tempo estabelecido (5 minutos), a fase do óleo modelo (fase superior) foi separada e analisada por cromatografia gasosa.

A eficiência da extração foi determinada através da comparação dos valores de área dos picos do composto referência no óleo modelo antes da extração (solução original) com os obtidos das amostras após extração.

A oxidessulfurização extrativa foi realizada segundo mesmo procedimento adotado para os processos extrativos, utilizando-se *vial* de 8 ml contendo 3,0 g da mistura óleo modelo e líquidos iônicos (LI/óleo modelo, 1:1 em massa). Adicionalmente foi utilizada uma mistura oxidante composta por peróxido de hidrogênio e ácido acético. Os *vials* foram imersos em banho de aquecimento a 60 °C, e a mistura foi submetida à vigorosa agitação mecânica por 30 minutos. Ao fim do tempo estabelecido (5 minutos), a fase do óleo modelo (fase superior) foi separada e analisada por cromatografia gasosa.

3.3.6. Testes de Desidratação – Ação Desemulsificante

Foi selecionada, para teste de desidratação com aplicação dos líquidos iônicos, uma amostra de petróleo de grau médio ($^{\circ}\text{API} = 27.4$) oriundo de um reservatório da bacia sedimentar litorânea brasileira, recolhida na cabeça do poço, anterior a etapa de processamento e assim, sem a presença de aditivos químicos. A caracterização da amostra de petróleo, segundo as normas ASTM foi realizada. Foram avaliadas a densidade, $^{\circ}\text{API}$, teor de água, viscosidade cinemática, acidez, teor de sal e teor de enxofre total (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades de Caracterização do Óleo.

NORMA ASTM	TESTE	PROPRIEDADES DE CARACTERIZAÇÃO
ASTM D 5002 ⁴⁵	Densidade	Expressa em g/cm^3 . Permite classificar o tipo de petróleo. Utilizada no cálculo do $^{\circ}\text{API}$.
ASTM D4377 ⁴⁷	Teor de Água (Titulação potenciométrica com reagente de Karl Fischer)	Determina a quantidade percentual de água presente na amostra.
ASTM D 664 ⁵¹	Número de Acidez Total (NAT)	Determina a acidez orgânica do petróleo, expressa mg de KOH por g de amostra
ASTM D 4294 ⁴⁸	Enxofre Total	Determina todas as formas de enxofre presente no óleo, expressa em porcentagem (m/m) de enxofre total.
ASTMD 6470 ⁵²	Índice de Salinidade Total (IST- Teor de sal)	Determina a quantidade total de sal (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2) expresso em mg /L na amostra.
ASTM D 7042 ⁴⁶	Viscosidade Cinemática	Indica a facilidade de escoamento do óleo, expresso em mm^2/s .

O teste foi realizado em escala laboratorial, em duas situações: gravitacional, aquecimento/centrifugação. Como referência, também foi realizado o teste de desidratação na amostra utilizando um desemulsificante comercial, avaliando assim, a eficiência dos Líquidos iônicos na desidratação das amostras pelos 2 procedimentos testados.

Desidratação gravitacional - Em tubos cônicos graduados e calibrados, foram adicionados 50 mL de amostra de petróleo e quantidades variadas de líquido iônico puro. As amostras foram homogeneizadas manualmente por 3 minutos. (Figura 7) Em seguida as amostras foram mantidas em repouso por 30 minutos a 20 ± 5 °C.

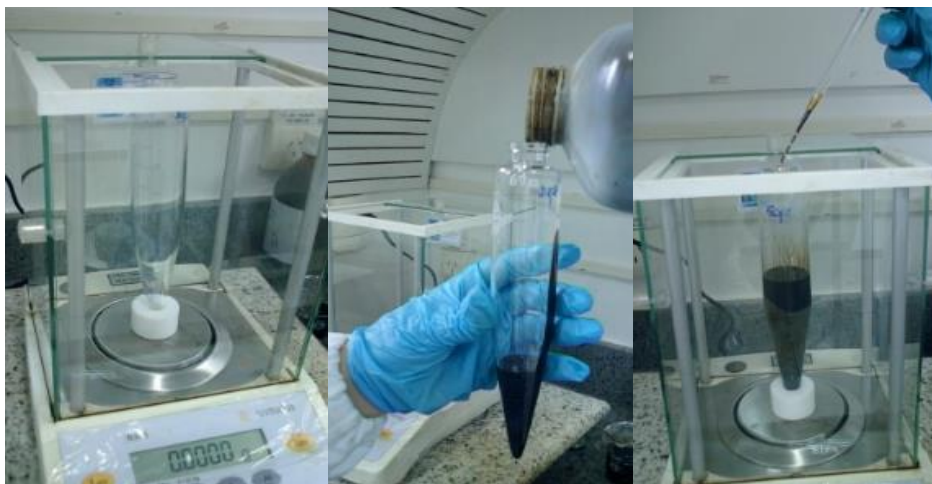


Figura 7: Sequência de preparação dos tubos para os testes de desemulsificação.

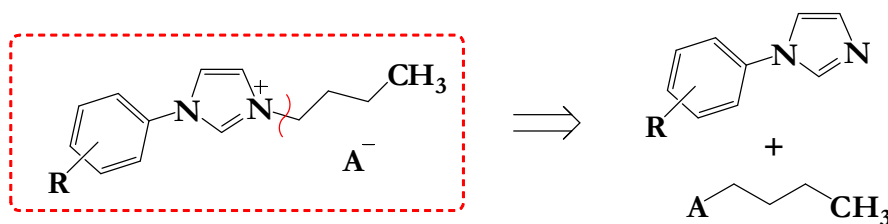
Desidratação por centrifugação - Em tubos cônicos graduados e calibrados, foram adicionados 50 mL de amostra de petróleo e quantidades variadas de líquido iônico puro. As amostras foram homogeneizadas manualmente por 3 minutos. Em seguida as amostras foram mantidas em banho-maria por 15 minutos e depois centrifugadas por 15 minutos. Os testes foram realizados a 60 ± 2 °C a 1600 rpm e a 80 ± 2 °C a 2000 rpm.

Após os ensaios de quebra de emulsão as amostras foram deixadas resfriando até atingir a temperatura ambiente. A fase água e/ou emulsão não resolvida foi completamente retirada juntamente com um excesso da fase óleo; no restante da fase óleo foi caracterizado o teor de água (método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

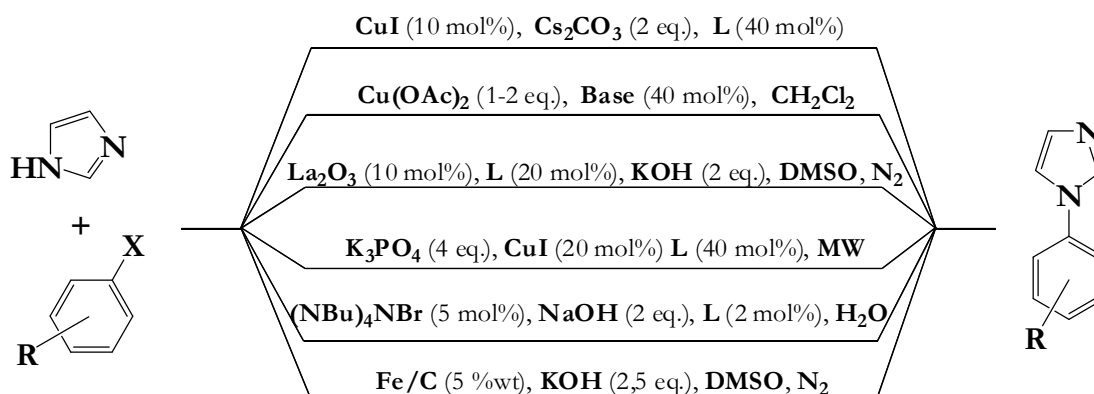
3.4. Síntese e Caracterização físico-química dos Líquidos Iônicos

O grupamento alquila dos líquidos iônicos preparados foi arbitrariamente estabelecido como uma unidade C4 na tentativa de se obter compostos líquidos e também possibilitar a comparação com líquidos iônicos baseados em imidazol mais tradicionais, como o 1-butil-3-metilimidazol [bmim].³⁶ Outra propriedade influenciada pela cadeia carbônica é a polaridade, que no caso de líquidos iônicos com o núcleo imidazol, apresentam um decréscimo com o aumento da cadeia carbônica^{53,54}. A seletividade de processos de extração também sofre influência do tamanho da cadeia, com cadeias maiores resultando em menor seletividade⁵⁵. Estabelecido esse critério, a primeira etapa desse trabalho consistiu da síntese desses líquidos iônicos. E para tanto, a retró síntese que se segue (Esquema 12), mostra os intermediários necessários.



Esquema 12: Proposta retró sintética para os Líquidos Iônicos Alquila-Arilimidazólicos.

A literatura descreve que derivados substituídos do imidazol têm sido amplamente utilizados como *synthons* na obtenção dos cátions dialquilimidazólicos.^{8,56,57} No presente caso, os *synthons* necessários são os arilimidazóis substituídos que podem ser preparados por uma infinidade de métodos, em especial, via reações de acoplamento cruzado mediadas pela utilização de catalisadores metálicos derivados de cobre, através da reação de ácidos arilborônicos, haletos de arila, siloxanos, stannanos, plumbanos, bismutatos, trifluoroboratos (como fontes do grupamento arila) e imidazol (Esquema 13, onde o substituinte X representa as funções citadas anteriormente).⁵⁸⁻⁶³



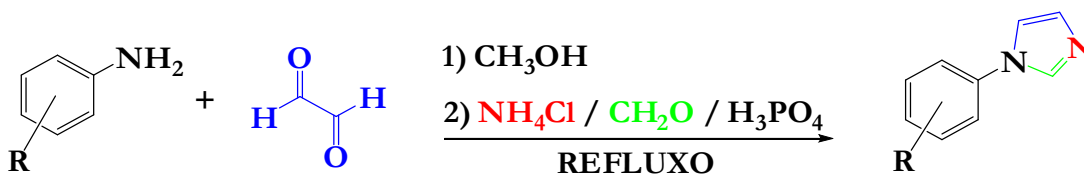
Esquema 13: Propostas sintéticas descritas na literatura para a síntese de Arilimidazóis.

Apesar da provada versatilidade, problemas observados nessas reações de acoplamento estão associados aos catalisadores e ligantes utilizados, seu custo exacerbado aliado ao fato de serem utilizados em grande quantidade inviabiliza sua escolha.⁵⁹ Outras características negativas dessas reações são as condições severas a que devem estar submetidas, e o fato de elas não responderem muito bem a um aumento da escala de trabalho, o que se torna um obstáculo ao objetivo proposto que é a preparação dos líquidos iônicos em quantidade satisfatória para a realização de caracterização completa e testes. Assim sendo, outra proposta sintética foi viabilizada.

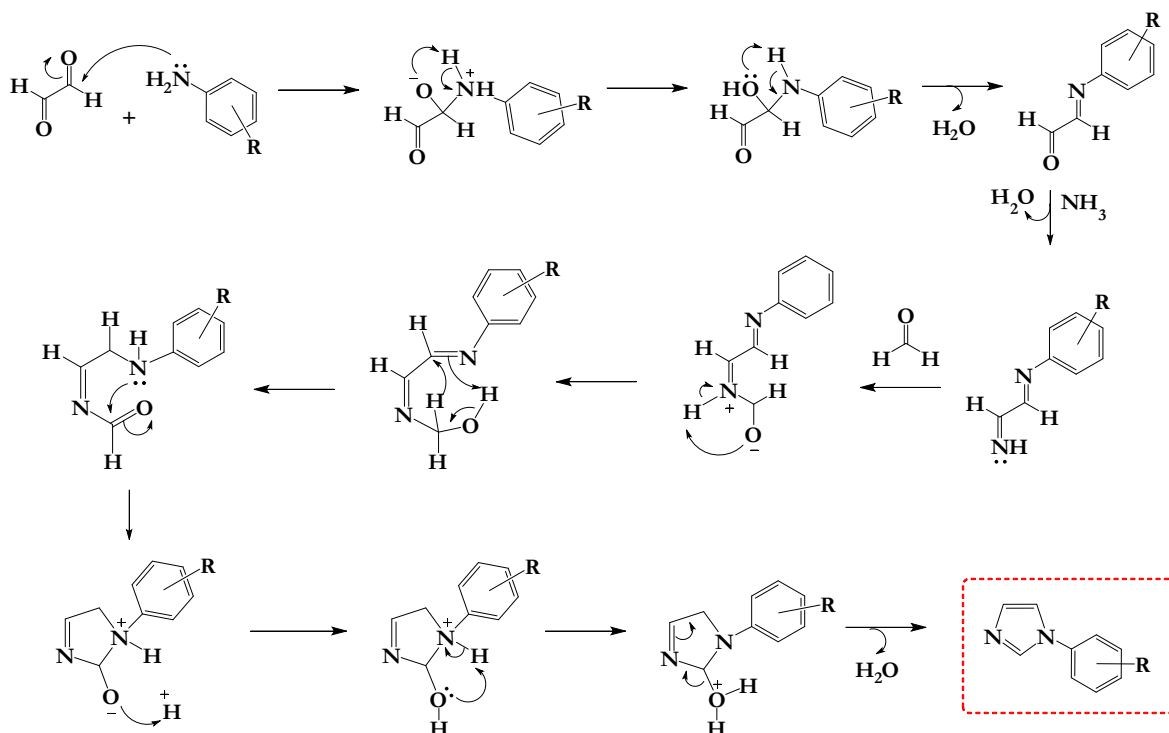
Uma abordagem alternativa para a preparação do arilimidazol substituído lançou mão da reação multicomponente de Radziszewski (Ocasionalmente também chamada de Síntese de Weidenhagen ou Síntese de Debus-Radziszewski) descrita pela primeira vez em 1858 por Debus, mas desenvolvida completamente por Radziszewski em 1882.^{64,65}

Tradicionalmente a reação de Radziszewski apresenta algumas desvantagens. Destaca-se o fato de essa reação produzir subprodutos não voláteis, resinosos de alta viscosidade resultando em baixos rendimentos e dificultando no isolamento e purificação do produto de interesse. Modificações foram propostas a fim de atenuar os problemas observados. Atualmente utiliza-se um sal de amônio como fonte de NH_3 e adicionalmente passou a se utilizar um ácido (geralmente acético ou fosfórico).⁶⁶

Neste trabalho, foram utilizadas aminas aromáticas substituídas, glioxal, cloreto de amônio, formaldeído e ácido fosfórico (Esquema 14) que reagem segundo o mecanismo proposto mostrado a seguir (Esquema 15).



Esquema 14: Síntese dos derivados Arilimidazóis identificando a origem de cada espécie.



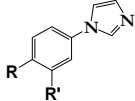
Esquema 15: Mecanismo reação de Radziszewski⁶⁵ – Formação dos derivados arilimidazóis.

As reações foram inicialmente realizadas na escala de 10 mmol de material de partida (amina e glicoxal são nossos limitantes e são usados em proporção estequiométrica, enquanto os demais reagentes são adicionados em excesso conforme descrito na sessão 3.3.1.). A escala foi gradativamente aumentada para 50, 100 e finalmente 500 mmol

Observou-se desse processo de escalonamento que devido à necessidade de construção do anel, quanto maior a escala utilizada, maior foi a quantidade de subproduto gerado. Apesar disso, o processo de purificação eliminou todo esse material e, de maneira geral, foram obtidos rendimentos de 60-90 % dos arilimidazóis purificados, considerados ótimos dada a escala de trabalho e a reação proposta. A Tabela 2 abaixo mostra todos os derivados sintetizados.

Os produtos obtidos foram submetidos às análises de Ressonância Magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , e a análise de espectroscopia no Infravermelho e os dados espectrais estão de acordo com a literatura.⁶⁷⁻⁶⁹

Tabela 2: Rendimento e pureza dos arilimidazóis sintetizados.

Composto	Arilimidazóis 	Rendimentos (%) ^a	Pureza (%) ^b
1	R = F, R' = H	80 – 95	98
2	R = Br, R' = H	75 – 90	100
3	R = OCH ₃ , R' = H	75 – 89	100
4	R = CH ₃ , R' = H	75 – 89	100
5	R = CN, R' = H	65 – 84	99
6	R = NO ₂ , R' = H	60 – 80	98
7	R = H, R' = CF ₃	80 – 94	97

^a Produto isolado.

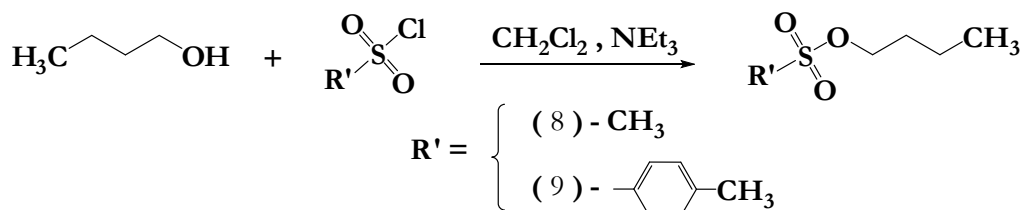
^b Determinada por CG-EM.

Estabelecidas as condições de preparação e purificação dos precursores arilimidazólicos, a etapa seguinte da reação consistiu em *N*-alquilações, gerando líquidos iônicos cujo contra-íon é a espécie liberada durante a reação de alquilação. O destaque para essa etapa vem do fato de ser uma síntese com total economia de átomos, onde todos os átomos dos materiais de partida são combinados para a formação do produto de interesse, sem formação de subprodutos. Tradicionalmente, no tocante a síntese de líquidos iônicos, essa etapa é obtida via utilização de haletos de alquila, geralmente brometo ou cloreto, e o derivado substituído de imidazol.⁷⁰⁻⁷¹

Por outro lado, a literatura reporta também algumas dificuldades quando esses haletos são utilizados, dentre elas destacam-se: a elevada volatilidade (no caso de haletos de alquila de cadeia curta) e como consequência dificuldade de manipulação, a instabilidade dos líquidos iônicos derivados dos haletos (do cloreto em especial) frente a condições de temperatura elevada e umidade. Outra dificuldade da utilização desse material se apresenta na etapa seguinte da reação, a reação de metátese, uma vez que no momento da troca dos contra-íons, os ânions haleto não são facilmente eliminados, acarretando interferências consideráveis nas

propriedades Físico-químicas dos novos líquidos iônicos obtidos, quando comparados aos isentos de haletos.⁷²

Assim por conta dos problemas descritos, optamos por realizar a etapa de N-alquilação com ésteres sulfônicos⁷³ (Esquema 17) tornando-se necessária uma etapa adicional de preparação desses ésteres (Esquema 16).⁷⁴



Esquema 16: Reação de síntese dos ésteres sulfônicos.

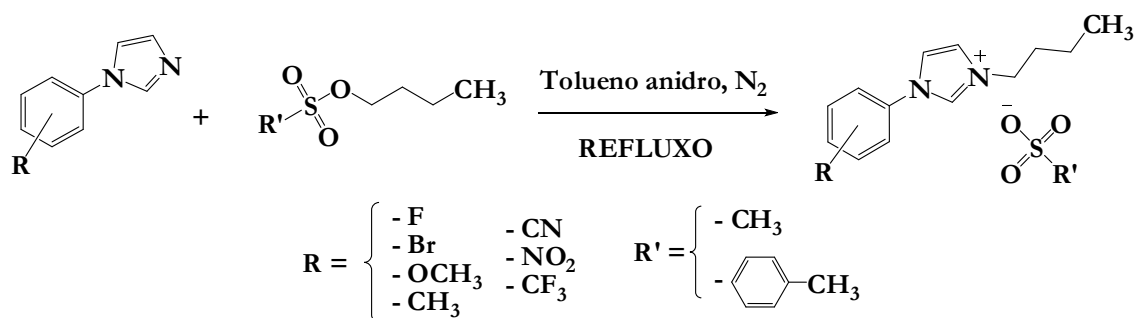
Assim como no caso dos derivados imidazólicos, o escalonamento da preparação dos ésteres de ácidos sulfônicos também foi realizado. A literatura reporta a possibilidade de preparação dos ésteres de ácidos sulfônicos em altas escalas.⁷⁵ Um cuidado a ser tomado, de acordo com observações feitas é o melhor controle da temperatura nesta etapa, uma vez que esse processo é um processo exotérmico.^{74,75} Levando em consideração os aspectos práticos (escala e vidraria disponíveis) o máximo que se alcançou nessa etapa foi a preparação de (em uma única reação) 2,5 mol de éster com rendimentos superiores a 95%.

Tabela 3: Ésteres sulfônicos sintetizados, rendimentos e pureza.

Compostos	Ésteres Sulfônicos	Rendimentos (%) ^a	Pureza (%) ^b
8	R' = CH ₃	86 – 97	100
9	R' =	70 – 90	99

^a Produto isolado (purificado por destilação).

^b Determinada por CG-EM do material purificado.



Esquema 17: Reação de N-alkilação dos arylimidazóis- Síntese dos Líquidos Iônicos Imidazólicos com Ânions Sulfonatos.

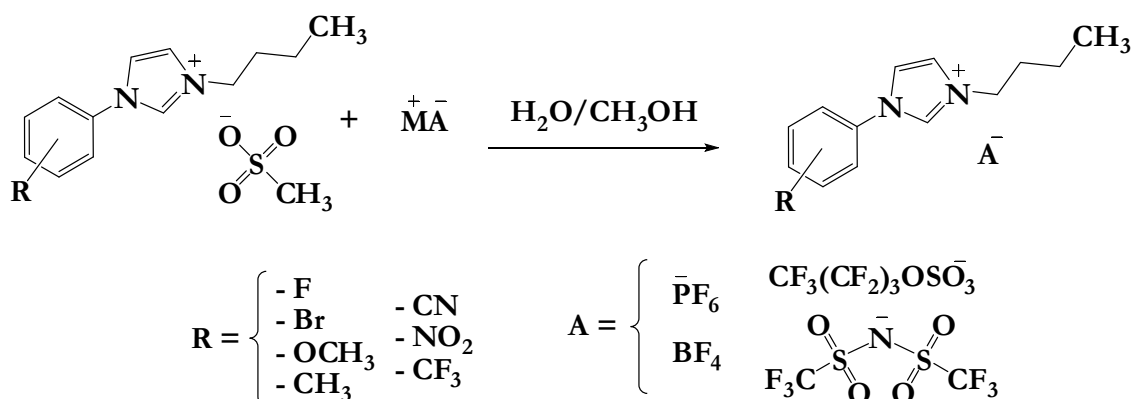
Para evitar a presença de água no meio, o que é prejudicial ao processo reacional, a reação de alquilação foi realizada sob atmosfera inerte, tendo o solvente utilizado (tolueno), sido previamente secado (com sódio metálico) e destilado.

Comparativamente, em relação à escala inicial de trabalho (10 mmol, com tempo total de 6-8 horas) a escala máxima atingida (500 mmol) observa-se um aumento de cerca de 3 horas no tempo reacional. Por outro lado, o rendimento nessa etapa não variou muito de acordo com as diferentes proporções testadas.

A última etapa da sequência sintética proposta, correspondeu às mudanças dos contra-íons, ou reação de metátese.

Observou-se durante os primeiros testes da reação de troca (metátese) que devido a sua maior massa molecular, e como consequência solubilidade na fase orgânica, partindo-se do tosilato, em alguns casos, a troca não ocorria de maneira completa, fato confirmado pela observação do sinal característico da metila do tosilato (singlete em 2,45 ppm) nos espectros de RMN ^1H dos produtos. Assim sendo, para o escalonamento e geração das demais séries dos líquidos iônicos, utilizou-se apenas o mesilato de butila nas reações de alquilação.

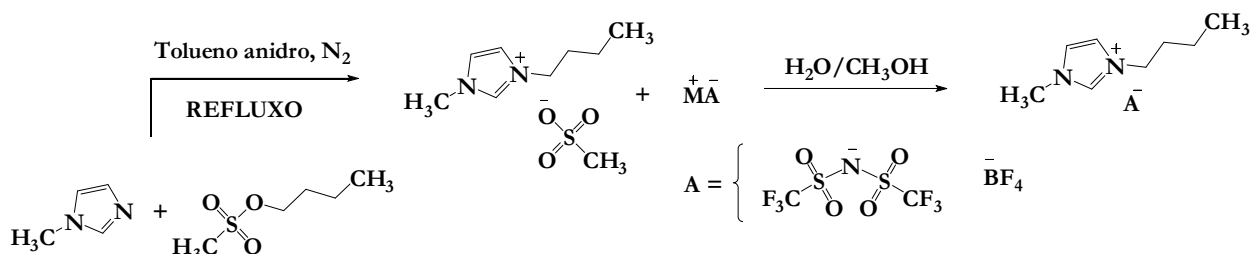
A partir dos líquidos iônicos sulfonatos, uma gama de novos líquidos puderam ser preparados. Foram escolhidos contra-íons já conhecidos e estudados na literatura, são eles o hexafluorofosfato, o tetrafluorborato, o 1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutanossulfonato e o bis(trifluormetanossulfonimidato). O escalonamento observado na reação de metátese, partiu da escala inicial 1 mmol chegando ao patamar máximo de 100 mmol, com rendimentos de bons a ótimos, na ordem de 70-95%.



Esquema 18: Reação de metátese - Troca dos contra-íons.

A observação das características dos líquidos iônicos derivados dos 6 contra-íons estudados indicou que, dos 34 diferentes compostos preparados, 11 apresentavam-se líquidos a temperatura e pressão ambientes e, salvo exceções, eram derivados do ânion tetrafluorborato e bis(trifluormetanossulfonimidato).

Com o intuito de estabelecer um critério de comparação em relação às propriedades evidenciadas pelos líquidos iônicos arylimidazólicos, foram preparados, como referência, os líquidos iônicos 1,3 - dialquilimidazólicos, derivados do cátion 3-butil-1-metilimidazol, largamente estudado na literatura.^{36,53-56, 70-73}



Esquema 19: Síntese dos líquidos iônicos derivados do 3-butil-1-metilimidazol.

Assim, um grupo de 13 compostos (11 arylimidazóis e 2 dialquilimidazóis) foram selecionados para a realização dos testes de aplicação.

A literatura reporta que, algumas propriedades intrínsecas destes líquidos iônicos devem ser conhecidas e controladas a fim de alcançar o máximo de eficiência em suas aplicações.⁷⁶

Inicialmente, foi determinada a quantidade de água presente no líquido iônico (Tabela 4) uma vez que, em alguns casos, a taxa de absorção de água por esses líquidos iônicos pode vir a ser alta e interferir nessas propriedades físico-químicas fundamentais.⁷⁶⁻⁷⁸

Tabela 4: Resultados de teor de água nos LIs.

Abreviações Líquido Iônico (R / Contra-íon)	Massa usada (g)	Volume Consumido (Solução Karl Fischer)	Teor de água (%)
OCH ₃ /NTf ₂	3,1590	-----	< 0,02 ^a
CF ₃ / NTf ₂	2,3179	-----	< 0,02 ^a
NO ₂ / NTf ₂	2,5756	-----	< 0,02 ^a
Br/ NTf ₂	2,1214	0,3360	0,089
CH ₃ / NTf ₂	2,8489	0,8870	0,176
CN/ NTf ₂	2,6381	1,1460	0,245
OCH ₃ /BF ₄	2,2244	1,3270	0,337
BMIM/BF ₄	1,0954	0,8750	0,348
BMIM/ NTf ₂	2,3808	1,7920	0,425
F/ NTf ₂	2,9775	2,3390	0,444
CH ₃ /BF ₄	2,3971	1,9590	0,462
CF ₃ /BF ₄	2,4198	2,3000	0,537
F/BF ₄	2,3552	2,2630	0,543

^a Teor de água abaixo do limite de detecção da técnica.

NTf₂= Derivados do ânion bis(trifluorometanossulfonimidato)

BMIM= Derivados do cátion 1-butil-3-metilimidazol

Das técnicas possíveis, escolheu-se as medidas de titulação potenciométrica com solução de Karl Fischer, a partir da qual, concluiu-se que, o caráter higroscópico dessa nova classe de líquidos iônicos era baixo, uma vez que a porcentagem de água encontrada variou de um máximo de 0,543% a um limite inferior menor que 0,02% (limite de detecção da técnica).

Apesar de preliminar, esses resultados mostraram que, para todos os líquidos testados (comparando fixando-se o cátion, e variando o ânion) os líquidos derivados do tetrafluorborato apresentam caráter higroscópico mais acentuado, e que de maneira geral (agora independentemente do cátion), os líquidos derivados do bis (trifluorometanossulfonimidato) são menos higroscópicos.

De conhecimento da porcentagem de água presente nos líquidos iônicos, a etapa seguinte foi a a determinação da densidade e viscosidade dos líquidos. (Tabela 5)

Assim como o teor de água da amostra, segundo alguns pesquisadores, a indicação da viscosidade e densidade dos líquidos iônicos pode estar diretamente relacionado à sua eficiência em algumas das suas aplicações recentes, evidenciando a importância em se determinar esses parâmetros.^{76,78}

Tabela 5: Resultado de densidades e viscosidade dos LIs medidos a 60 °C.

Abreviações Líquido Iônico (R / Contra-íon)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade	
		Dinâmica (m.Pa.s)	Cinemática (mm ² /s)
BMIM/BF ₄	1,4002	14,45	10,32
BMIM/ NTf ₂	1,4105	159,13	112,82
F/BF ₄	1,5392	72,76	47,27
F/ NTf ₂	1,4209	32,78	23,07
OCH ₃ /BF ₄	1,3863	47,01	33,91
OCH ₃ / NTf ₂	1,1753	22,62	19,25
CH ₃ /BF ₄	1,4421	54,93	38,09
CH ₃ / NTf ₂	1,3021	339,66	260,85
CF ₃ /BF ₄	1,4749	125,13	84,84
CF ₃ / NTf ₂	1,1771	329,85	280,23
Br/ NTf ₂	1,2503	192,67	154,10
CN/ NTf ₂	1,3649	49,48	36,25
NO ₂ / NTf ₂	1,2158	229,09	246,00

NTf₂= Derivados do ânion bis(trifluorometanossulfonimidato)

BF₄ = Derivados do ânion Tetrafluorborato

BMIM= Derivados do cátion 1-butil-3-metilimidazol

Esses resultados mostraram que, para os líquidos testados, exceto os derivados do cátion 1-butil-3-metilimidazol, fixando-se o cátion e variando-se o ânion os líquidos derivados do tetrafluorborato apresentam densidade maior que os derivados do ânion bis(trifluorometanossulfonimidato). Em relação a viscosidade, não foi possível se estabelecer uma tendência de comportamento geral.

3.5. Extração Seletiva de Compostos Nitrogenados e Sulfurados

Os testes para avaliar a atividade extrativa dos líquidos iônicos alquilarilimidazólicos na remoção de compostos sulfurados foram realizados usando-se dibenzotiofeno em dodecano como óleo modelo. Preparou-se uma solução de DBT de concentração $1,59 \times 10^{-2}$ mol/L (totalizando aproximadamente 500 mg/kg de enxofre) em dodecano. A cada *vial*, foi adicionado 1,5 g de líquido iônico, e 1,5 g do óleo simulado (solução de DBT). Tendo como objetivo avaliar o comportamento comparativo dos diferentes líquidos iônicos frente ao processo extrativo e, por se tratarem de muitas variáveis, o tempo de contato e a temperatura não foram otimizados, mas fixados de acordo com dados descritos na literatura para extrações utilizando outras classes de líquidos iônicos e/ou adaptados de acordo com aspectos práticos.⁹¹ O sistema foi submetido à agitação vigorosa (utilizando agitador mecânico) por 30 minutos, em banho de aquecimento a 60 °C (nessas condições, alguns dos líquidos iônicos testados, muito viscosos à temperatura ambiente, tornaram-se fluidos proporcionando um contato mais íntimo entre as fases).

Passados os 30 minutos de contato, o *vial* foi retirado do banho, deixado decantar por 5 minutos e a fase correspondente ao n-alcano (fase superior) foi separada e analisada por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama, utilizando acessório de injeção automática (por eliminar erros de injeção associados ao operador).

Os cromatogramas dos óleos modelos após extração com os diferentes líquidos iônicos apresentaram os picos relativos ao solvente e ao DBT. Desses cromatogramas foram extraídos os valores da área sob a curva, para o pico do DBT. A diferença entre as áreas do pico do DBT no óleo modelo antes, e após processo extrativo, forneceu a quantidade de DBT que migrou para a fase do Líquido Iônico. Os coeficientes de partição (*K*) e eficiência de extração são dados pelas equações (Figura 8).

$$K = \frac{\text{Área DBT Inicial} - \text{Área DBT Final}}{\text{Área DBT Final}}$$
$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{Área DBT Inicial} - \text{Área DBT Final}}{\text{Área DBT Inicial}} \times 100\%$$

Figura 4: Equações para o cálculo de coeficiente de partição e eficiência de extração.

Os resultados obtidos para a porcentagem de extração, de acordo com o líquido iônico utilizado, são mostrados a seguir (Figura 9) e (Tabela 6).

Tabela 6: Resultados de extração de DBT pelos LIs.

LÍQUIDO IÔNICO	K	% EXTRAÍDA
BMIM/NTf ₂	0,61	37,96
CF ₃ /BF ₄	0,66	39,65
BMIM/BF ₄	0,78	43,91
F/BF ₄	0,94	48,37
CF ₃ /NTf ₂	0,97	49,12
CH ₃ /BF ₄	1,25	55,54
OCH ₃ /BF ₄	1,29	56,39
F/NTf ₂	1,44	58,94
OCH ₃ /NTf ₂	1,78	64,09
CH ₃ /NTf ₂	1,83	64,65
Br/NTf ₂	1,95	66,09
CN/NTf ₂	2,11	67,81
NO ₂ /NTf ₂	2,69	72,88

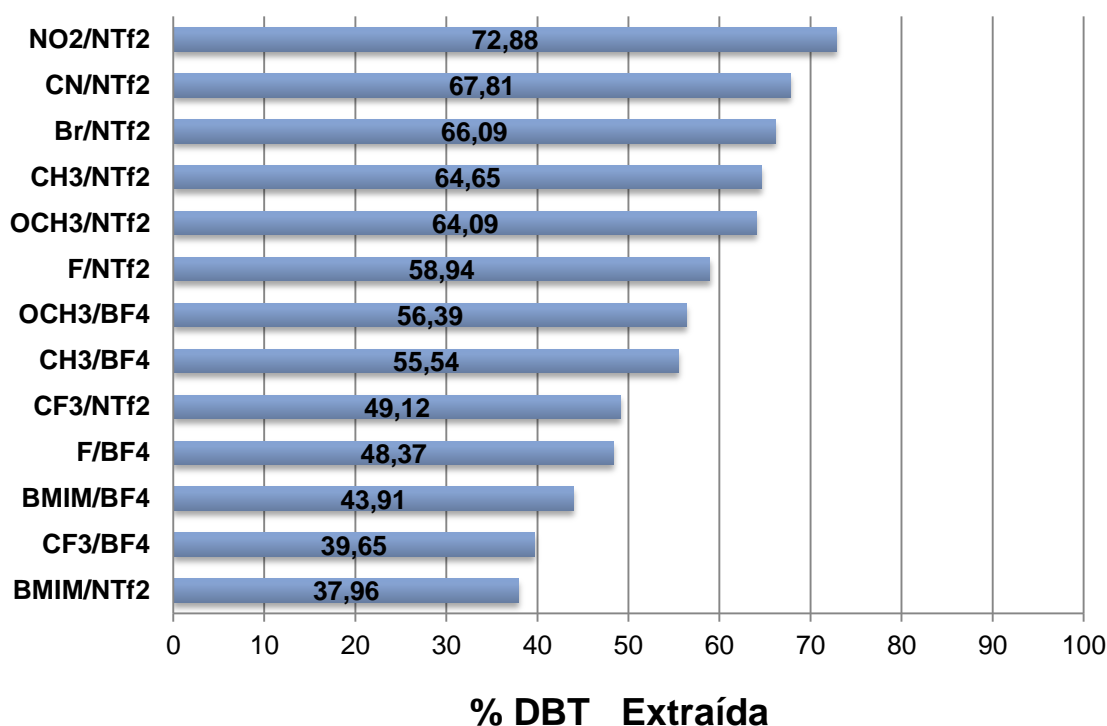


Figura 5: Resultado da extração de DBT utilizando diferentes líquidos iônicos Alquilimidazóis.

De acordo com os dados, duas tendências principais são observadas: fixando-se os cátions e analisando-se a variação dos ânions, os líquidos iônicos

derivados do ânion bis(trifluormetanossulfonimidato) (NTf_2^-) apresentam melhor eficiência de extração, quando comparados aos resultados obtidos para os líquidos iônicos derivados do Tetrafluorborato (BF_4^-), assim como os líquidos iônicos alquilarilimidazólicos, expressam maior potencial extrativo que os líquidos dialquilimidazólicos. A existência de canais na organização estrutural dos líquidos iônicos foi proposta para explicar as propriedades únicas desses materiais,^{94,95} incluindo extrações seletivas.

A energia de interação entre o contra-íon e o cátion responsável pela formação dos canais serve de explicação para o dado observado. Por interagir mais fortemente com o cátion, o BF_4^- adquire uma estrutura mais organizada, localizando-se nas proximidades do cátion e deixando pouco espaço disponível para a acomodação do composto sulfurado.⁹⁶ No caso dos derivados de NTf_2^- , pode-se relacionar maior eficiência a menor energia de interação com este contra-íon. Fisicamente, esses dados de energia de interação são representados pela distância inter-atômica entre os átomos do contra-íon, e os átomos do cátion com os quais eles interagem.⁹⁷ Essa mesma discussão, pode ser dada em termos de volume de Van der Waals dos contra-íons.

CASSOL (2007) no estudo de eficiência de extração de benzeno, utilizando os líquidos iônicos derivados do 1-butil-3-metilimidazol, com contra-íons BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- e $\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$, observa que a eficiência de extração obedece a seguinte tendência: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^- < \text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$ e associou essa tendência aos valores de volume de Van der Waals desses ânions, que são respectivamente, 39 Å, 52 Å, 342 Å, 484 Å. Ou seja, quanto maior o volume de van der Waals apresentado pelo contra-íon, maior o volume dos canais existentes na estrutura do líquido iônico que pode acomodar um número maior de compostos e apresentar uma maior eficiência de extração. Por esse motivo, os líquidos iônicos derivados da NTf_2^- foram melhores nos processos de extração.⁹⁸

HOLBREY e colaboradores (2003) propõem, para sistemas contendo mistura de líquido iônico com compostos aromáticos, a formação de um sistema de organização denominado clatrato. Ao penetrar nos espaços vazios existentes na estrutura do líquido iônico, o composto aromático estaria susceptível a interações do tipo π - π (interação do anel imidazol com o anel aromático), fazendo com que o composto aromático fique “retido” entre os cátions numa estrutura tipo *sandwich*.⁹⁹

A formação de clatratos também é estendida para sistemas heteroaromáticos, argumentando que as interações observadas neste caso seriam mais fortes, devido à existência, agora, de uma região de maior densidade de elétrons π . O mesmo argumento vale pra justificar porque sistemas poliaromáticos são melhor extraídos que os sistemas monoaromáticos.¹⁰⁰

GAO e colaboradores (2008) estudando os processos extrativos de Líquidos iônicos derivados do cátion piridínio, em comparação com os resultados obtidos para o cátion dialquilimidazol, observaram uma capacidade extrativa equivalente.¹⁰¹ Tal capacidade extrativa apresentada pelo cátion piridínio está associada ao sistema de alta densidade de elétrons π , que poderia interagir com os componentes aromáticos por interações do tipo π - π mais fortes, mas também pela possibilidade de ocorrência de interações tipo cátion (+)- π .¹⁰¹

Além do efeito observado pela possibilidade de interação π - π , entre os elétrons do cátion imidazólico e os componentes a serem extraídos, bem como pela possibilidade de ocorrência de interações tipo cátion (+)- π , a presença do anel aromático adicional provoca diferenças de extração porque altera a distribuição eletrônica no sistema e poderia melhorar a capacidade de extração. (Figura 10)

De qualquer forma, as diferenças observadas no processo extrativo, de acordo com o padrão de substituição do anel não seguem uma tendência única e clara, podendo o resultado final da eficiência, ser consequência conjunta de alguns dos efeitos descritos até então.

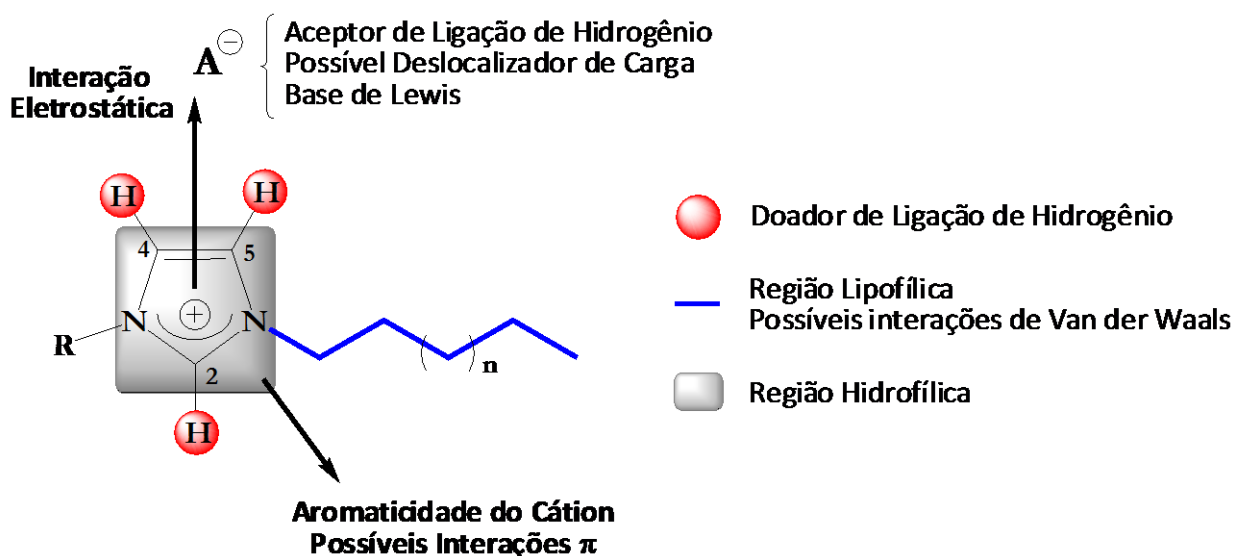


Figura 6: Representação esquemática das possíveis interações presentes nos LIs imidazólicos.

Um último efeito descrito para a extração de compostos com heteroátomos, utilizando líquidos iônicos, vem da possibilidade destes heteroátomos gerarem interações tipo ligação de hidrogênio com o cátion do líquido iônico, em especial com os hidrogênios do anel imidazólico.¹⁰²

A força dessa interação está relacionada de maneira comparativa, com o quão disponível esses átomos de hidrogênio estão, em especial o hidrogênio ligado ao carbono entre os nitrogênios, do anel imidazólico. Tal disponibilidade pode ser verificada experimentalmente através da análise dos dados de deslocamento químico apresentado por esses hidrogênios nos espectros de ressonância magnética nuclear dos líquidos iônicos. Os resultados comparativos de deslocamento para o hidrogênio em destaque são mostrados na figura a seguir. (Figura 11).¹⁰³

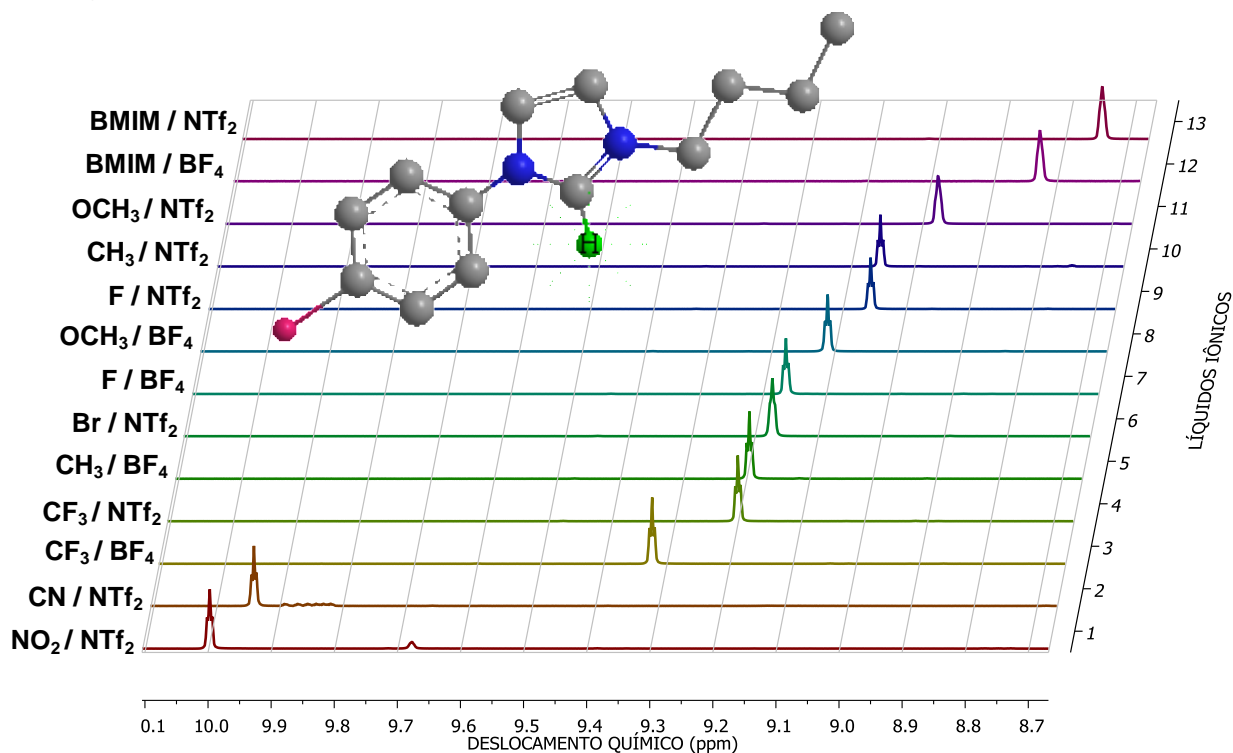


Figura 7: Efeito do substituinte sobre o deslocamento químico do átomo de hidrogênio.

Se as propriedades até então não foram conclusivas na indicação da tendência de eficiência relacionada com os substituintes do anel aromático no líquido iônico esta, porém, aparentemente é a que melhor representa, por que os líquidos com substituinte nitro, e ciano apresentam os melhores resultados de extração.

Extraindo 72,88 % do DBT presente, o composto 45, o ((bis)trifluormetanossulfonimidato de 1-(4-nitrofenil)-3-butilimidazol) em relação aos líquidos iônicos testados foi o que apresentou o melhor resultado. Sendo por isso selecionado para a realização de mais testes.

Em se tratando de aplicação industrial, seria ideal que o agente extrator pudesse ser utilizado mais de uma vez, antes que fosse necessária sua regeneração.¹⁰⁴. Assim, após o procedimento de extração, toda a fase do dodecano (contendo a fração de DBT não extraída), foi separada (para análise de sua composição) e ao *vial* contendo o líquido iônico já utilizado, foram adicionados novamente, 1,5 g do óleo modelo, repetindo-se o procedimento de extração. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes e os dados são mostrados na figura a seguir (Figura 12).

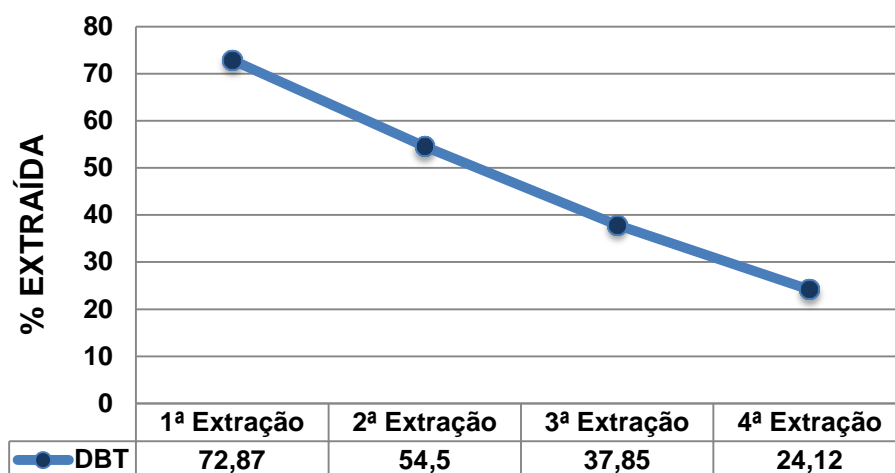


Figura 8: Resultado extrações sucessivas de DBT.

Ainda que apresente uma considerável queda, quando comparadas à primeira utilização, extrações sucessivas do líquido iônico são possíveis, indicando que o limite de saturação da fase líquido iônico não é alcançado num único processo extrativo.

Utilizando óleo modelo cuja composição apresentava apenas um composto sulfurado, pode-se verificar a considerável capacidade extrativa dos líquidos iônicos alquilarilimidazólicos. A próxima etapa seria considerar agora, um sistema de maior complexidade a fim de verificar, como a eficiência de extração se comporta frente a esse sistema competitivo, contendo mais de um composto a ser extraído. Assim um novo óleo modelo contendo 300 mg/kg de enxofre foi preparado, utilizando agora, uma mistura dos compostos dibenzotiofeno (DBT) (100 mg/kg), 4-metil-

dibenzotiofeno (MDBT) (100 mg/kg) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (DMDBT) (100 mg/kg). (Figura 13)

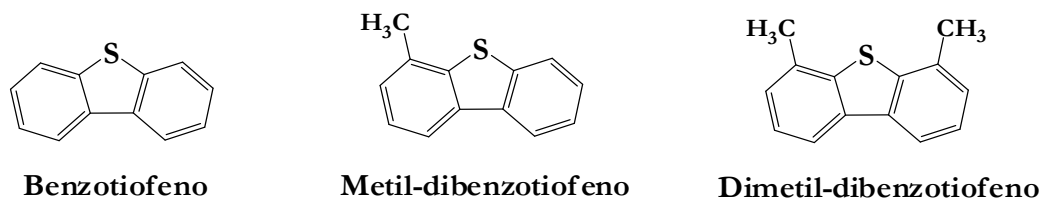


Figura 9: Benzotiofenos utilizados como referência de compostos sulfurados.

Esse novo óleo modelo foi submetido aos testes de extração (simples e sucessiva), e os resultados observados estão indicados a seguir (Figura 14).

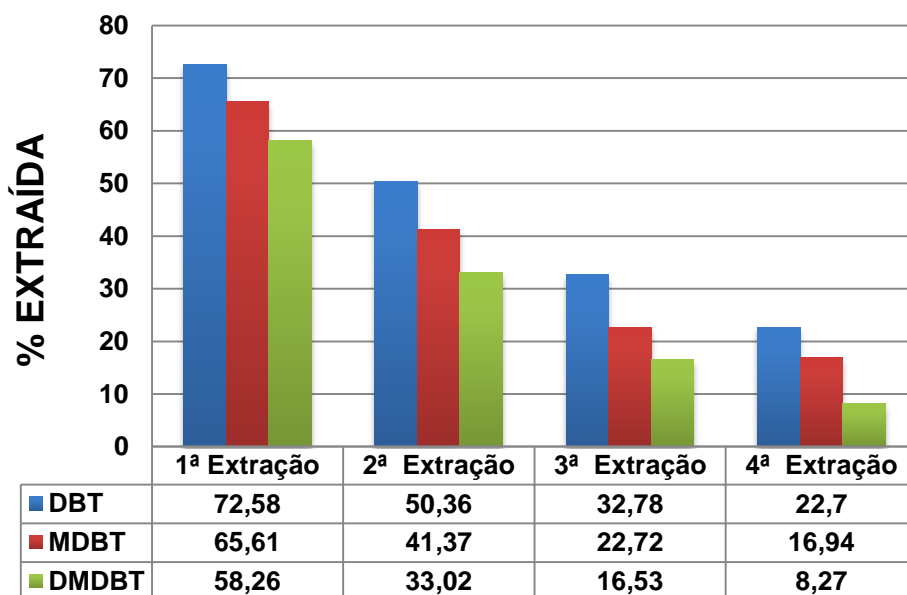


Figura 10: Extrações sucessivas com LI utilizando uma amostra modelo contendo DBT, MDBT e DMDBT.

Assim como observado no óleo modelo contendo apenas DBT, o resultado das extrações sucessivas da mistura de compostos sulfurados indicou também que a saturação do líquido iônico não foi alcançada.

Em relação à ordem de preferência de extração entre os compostos sulfurados, a seguinte tendência é observada: DBT > MDBT > DMDBT. A adição dos substituintes ao DBT dificultaria sua interação com os receptores do LI, por promover impedimento estérico, dessa forma, quanto maior o grau de alquilação, menor a eficiência de extração observada.^{87, 100}

Avaliando a porcentagem de DBT extraída comparando os sistemas competitivos (solução com mais de um composto sulfurado) e isolado (só com DBT) (Figura 15) pode-se notar, que os valores estão bem próximos, indicando que o processo extrativo está associado à estrutura, e a maneira com que esta interage com o composto, apesar de o óleo simulado composto conter apenas 100 mg/kg de DBT, enquanto o óleo simulado simples contem 500 mg/kg.

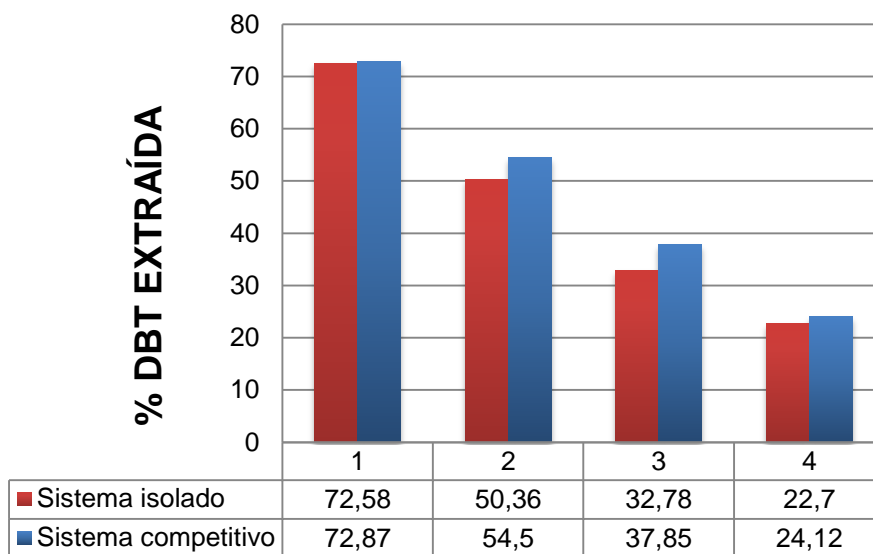


Figura 11: Comparação extração DBT entre sistemas competitivos e isolado.

A partir dos problemas verificados com os métodos convencionais de dessulfurização, um novo método, mais complexo e aparentemente mais eficaz vem sendo amplamente estudado. Identificado como Dessulfurização oxidativa (ou Oxidessulfurização- ODS), esse método consiste, num primeiro momento, em oxidar os compostos sulfurados presentes na amostra, transformando-os em sulfonas e sulfóxidos.¹⁰⁵ A oxidação promoveria o aumento da polaridade destes compostos, fazendo com que fossem mais facilmente removidos, via extração, utilizando solventes polares.¹⁰⁶ Os líquidos iônicos por já apresentarem destacada eficiência na remoção de enxofre, passaram a ser utilizados em substituição aos solventes orgânicos polares.

Tomando como base o trabalho de LO e colaboradores (2003), que estudaram a oxidessulfurização de um óleo modelo (DBT em tetradecano) com peróxido de hidrogênio e ácido acético como agentes oxidantes, foi testada a oxidessulfurização em nossos óleos simulados (contendo somente DBT, e a mistura

de compostos sulfurados) tendo como solvente de extração o composto **45**, o líquido iônico ((bis)trifluormetanossulfonimidato de 1-(4-nitrofenil)-3-butilimidazol), o mesmo que apresentou os melhores resultados para a extração.¹⁰⁷

Da mesma forma que nos testes anteriores, 1,5 g do líquido iônico foi adicionado ao *vial*, seguido da adição de 1,5 g do óleo modelo. Para o teste com o óleo modelo contendo apenas DBT (500 mg/kg de enxofre) foi adicionado a seguir 227 μ L de peróxido de hidrogênio e 68 μ L de ácido acético, observando a existência de 3 fases, sendo uma a do líquido iônico, outra a do dodecano contendo DBT e a fase aquosa contendo o ácido e o peróxido.

A fim de estabelecer comparação com a extração simples, os testes de oxidessulfurização foram também realizados sob agitação mecânica e aquecimento de 60°C por 30 minutos em sistema aberto. O mesmo teste foi realizado para o óleo modelo contendo a mistura de DBT, MDBT e DMDBT, divergindo apenas na quantidade de peróxido e ácido adicionados, uma vez que, esta solução contém um total de 300 mg/kg de enxofre, assim, menos agente oxidante seria necessário, neste caso, 140 μ L de peróxido e 42 μ L de ácido acético.

Os Resultados obtidos são apresentados a seguir (Figura 16):

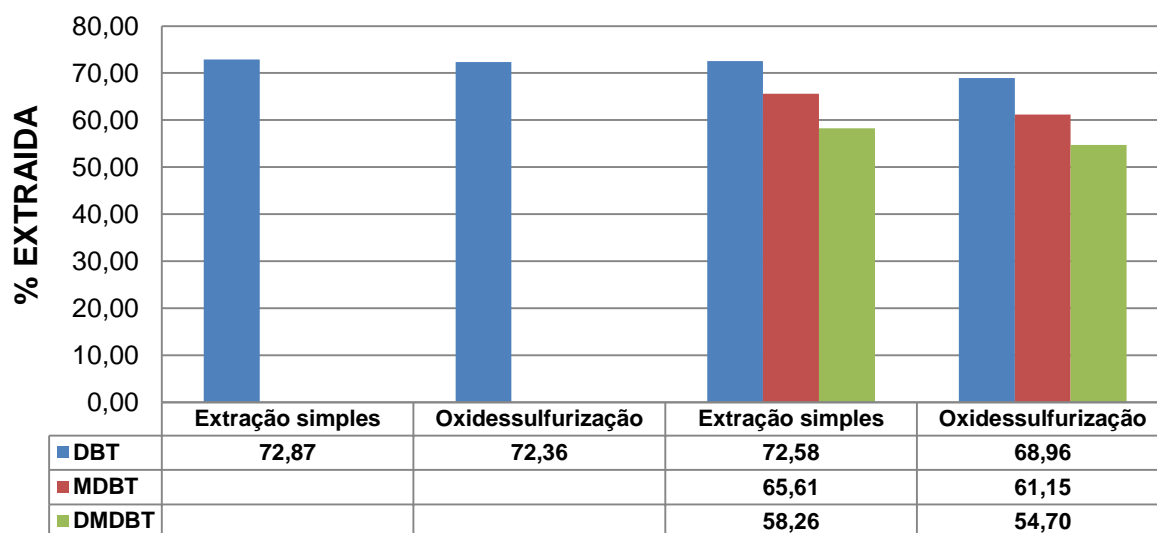
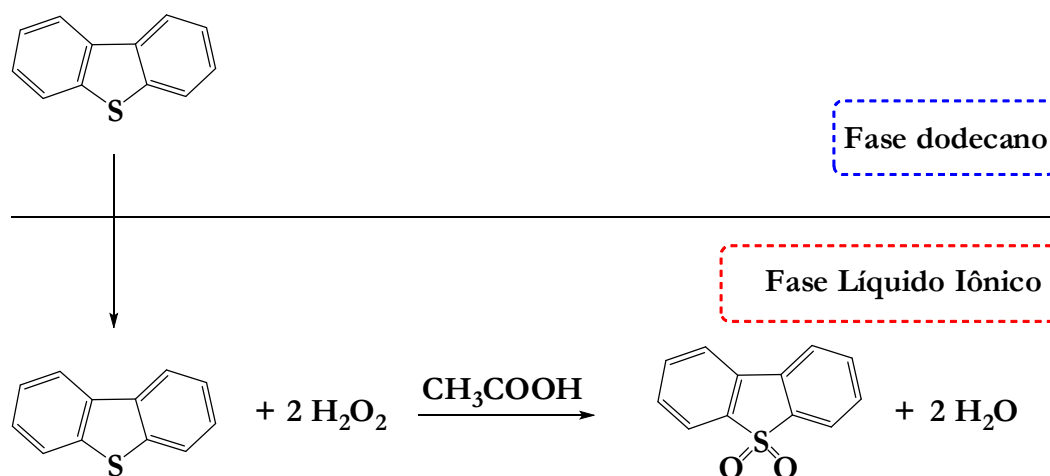


Figura 12: Resultados comparativos oxidessulfurização e dessulfurização extrativa.

O resultado comparativo entre a eficiência de oxidessulfurização e dessulfurização extrativa indicou variação muito pequena entre os resultados com taxas de extração ligeiramente menores para o processo de oxidessulfurização. Esse resultado pode ser explicado de acordo com a proposta do mecanismo de

ocorrência da oxidessulfurização em sistema bifásico, onde num primeiro momento, o composto sulfurado, deve ser extraído para a fase do líquido iônico, onde seria oxidado, permitindo a extração de maior quantidade de composto sulfurado existente, até que um limite fosse atingido. (Esquema 20) ¹⁰⁷

Pode ser então, que o tempo de trinta minutos, seja suficiente apenas para o processo de extração do composto sulfurado pelo LI (daí a proximidade dos resultados), não tendo se iniciado a etapa de oxidação (responsável pelo acréscimo adicional da eficiência de extração).



Esquema 20: Proposta mecanismo oxidessulfurização.

Por outro lado, não se pode descartar a possibilidade de que o processo de oxidação não tenha ocorrido, uma vez que diferentemente do sistema trabalhado por LO e colaboradores (2003),¹⁰⁷ foi observado que o peróxido e o ácido não são solúveis no líquido iônico, fase onde ocorreria a oxidação. Essas suposições indicam a necessidade de estudos mais aprofundados.

Os compostos nitrogenados representativos dos nitrogenados aromáticos disponíveis para avaliar a capacidade extrativa dos líquidos iônicos eram: Acridina, Indol, Piridina e Quinolina (Figura 17).

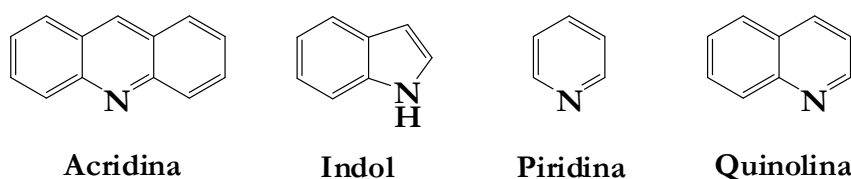


Figura 13: Compostos nitrogenados disponíveis como referências para extração.

EBER e colaboradores (2004) obtiveram em experiências de extração com um óleo modelo com 1000 mg/kg de N, utilizando indol em n-dodecano e [BMIM][O_cSO₄] como agente de extração, um coeficiente de partição K_N de 340 mg (N)/ kg (LI). Esse valor de coeficiente de partição muito alto, indica alta miscibilidade desse composto no LI, tornando difícil avaliar de maneira comparativa a eficiência dos diferentes líquidos iônicos. No mesmo trabalho utilizando a piridina, alcançou-se um K_N de 0,7 mg (N)/ kg (LI), que representa uma faixa de trabalho melhor, garantindo assim a melhor comparação dos efeitos dos diferentes LI testados.¹⁰⁸

Nesse trabalho utilizou-se acridina, pois quinolina e indol, co-eluíram com o solvente dodecano mesmo modificando-se as condições de análise tornando impossível sua detecção. A piridina, depois de submetida a alguns testes de extração, foi também descartada, por apresentar dificuldade na resolução e instabilidade do sinal (gerando um pico de baixa intensidade).

Uma solução de $3,68 \times 10^{-2}$ mol/L de Acridina (\approx 500 mg/kg de Nitrogênio) em dodecano foi preparada. Tendo o teste sido conduzido da seguinte forma: a um frasco tipo *vial*, era adicionado 1,5 g de líquido iônico, e 1,5 g do óleo simulado (solução de acridina). O sistema foi submetido à agitação vigorosa (utilizando agitador mecânico) por 30 minutos, em banho de aquecimento a 60 °C. Uma vez que nosso objetivo era avaliar o comportamento comparativo dos diferentes líquidos iônicos frente ao processo extrativo e, por se tratarem de muitas variáveis, o tempo de contato e temperatura não foram otimizados, mas fixados de acordo com dados descritos na literatura para extrações utilizando outras classes de Líquidos iônicos.⁹¹

Passados os 30 minutos de contato, o *vial* foi retirado do banho, e a fase correspondente ao n-alcano (fase superior) foi separada e analisada por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama, onde através dos cromatogramas, são obtidas as áreas sob a curva, para o pico da acridina para os diferentes Líquidos iônicos testados.

Assim como observado para os compostos sulfurados, a diferença entre as áreas do pico da acridina no óleo modelo antes e após processo extrativo nos fornece a quantidade de acridina que migrou para o Líquido Iônico. Os coeficientes de partição (K) e eficiência de extração são dados pelas equações (Figura 18). Os resultados observados para a extração são mostrados a seguir (Tabela 7) e (Figura 19).

$$K = \frac{\text{Área Acridina Inicial} - \text{Área Acridina Final}}{\text{Área Acridina Final}}$$

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{Área Acridina Inicial} - \text{Área Acridina Final}}{\text{Área Acridina Inicial}} \times 100\%$$

Figura 14: Equações para o cálculo de coeficiente de partição e eficiência de extração.

Tabela 7: Resultados de extração de Acridina.

LÍQUIDO IÔNICO	K	% EXTRAÍDA
BMIM/BF ₄	1,66	62,37
BMIM/NTf ₂	1,69	62,85
CF ₃ /BF ₄	1,83	64,70
F/BF ₄	2,54	71,74
OCH ₃ /BF ₄	3,28	76,64
CH ₃ /BF ₄	3,49	77,71
Br/ NTf ₂	5,32	84,18
F/ NTf ₂	6,21	86,12
CF ₃ / NTf ₂	6,77	87,13
OCH ₃ / NTf ₂	7,77	88,60
CH ₃ / NTf ₂	10,43	91,25
CN/ NTf ₂	29,91	96,76
NO ₂ / NTf ₂	1361,77	99,93

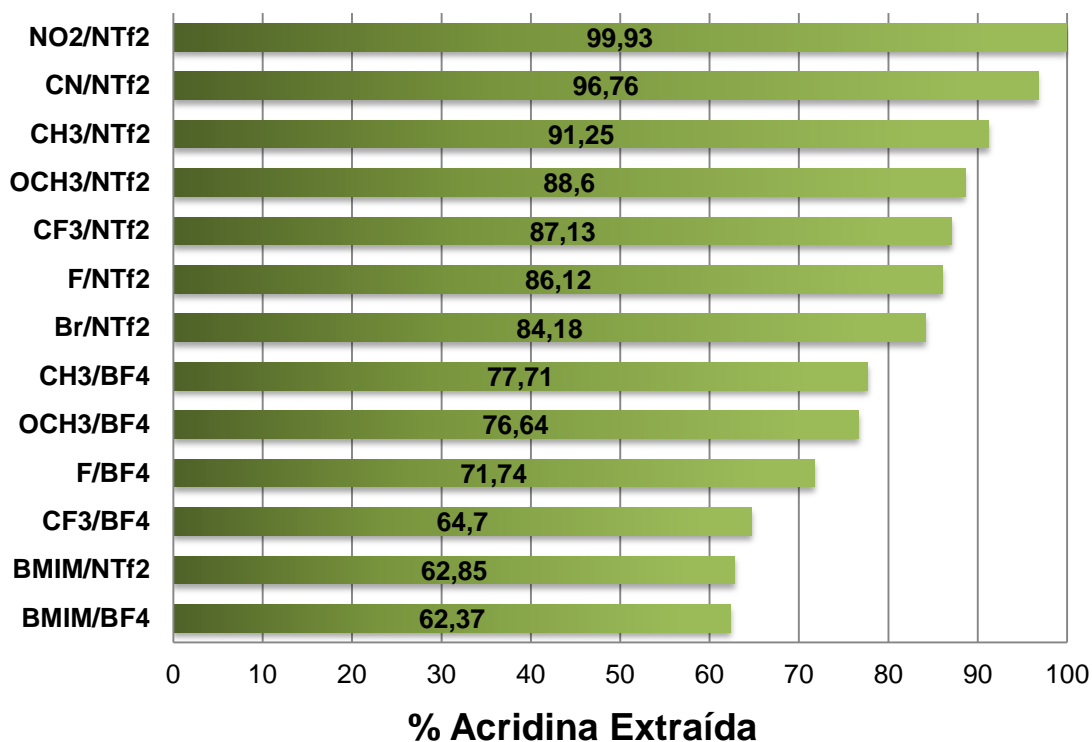


Figura 15: Resultado extração da Acridina utilizando os líquidos iônicos Alquilimidazólicos.

Os testes de extração da acridina indicaram a mesma tendência verificada quando DBT foi utilizado, com os líquidos iônicos derivados do bis(Trifluormetanossulfonimidato) (NTf_2^-) apresentando melhor efeito extrator. Fazendo-se válidas as mesmas justificativas, as quais correlacionam a energia de interação entre o cátion e ânion, e o volume de Van der Waals dos ânions com a eficiência apresentada.^{18,19}

A proposta da melhora da taxa de eficiência, alcançada com a inclusão do anel aromático como substituinte também é verificada, de modo que todos os líquidos alquilimidazólicos se comparados aos dialquilimidazólicos, também apresentaram melhores taxas de remoção de composto nitrogenado.

A eficiência de remoção observada para os testes utilizando a acridina foram superiores aos correspondentes testes com DBT, chegando ao percentual máximo de 99,93% de extração de composto.

Quando comparada a ordem de eficiência dos líquidos iônicos para extração do DBT e da acridina, observou-se alguma variação, ainda que de maneira geral, ambos os processos indiquem o mesmo composto (Líquido iônico 45) como o mais eficiente. Essa variação pode indicar a existência de algumas diferenças nos mecanismos de interação dos compostos aromáticos contendo enxofre e nitrogênio.

Através do acompanhamento do deslocamento químico de hidrogênios nos espectros de RMN de misturas de líquidos iônicos com DBT, piridina e benzeno, CASSOL propôs identificar quais dos mecanismos de interação, seriam os principais, para cada composto. Tanto para o benzeno quanto para o DBT, quando aumentada a proporção desses compostos na mistura com o líquido iônico, nota-se deslocamento dos sinais dos hidrogênios do anel imidazol, devido ao efeito da anisotropia diamagnética, uma vez que os hidrogênios encontram-se no plano do anel e são assim desblindados e deslocados para campo alto (para regiões de menor deslocamento químico) sugerindo assim a ocorrência de interações do tipo $\text{CH}-\pi$.⁹⁸

Para a remoção da piridina, o aumento da proporção, promove um deslocamento químico dos sinais dos hidrogênios do anel imidazol para regiões de maior deslocamento químico, evidenciando um aumento da acidez desses hidrogênios, sugerindo a interação do tipo $\text{CH}-\text{N}$. Espera-se então, que a acridina se comporte de maneira similar à piridina. A proposta de representação das estruturas

formadas entre o líquido iônico BMIM.NTf₂ com o Benzeno, DBT e piridina são mostrados a seguir.⁹⁸

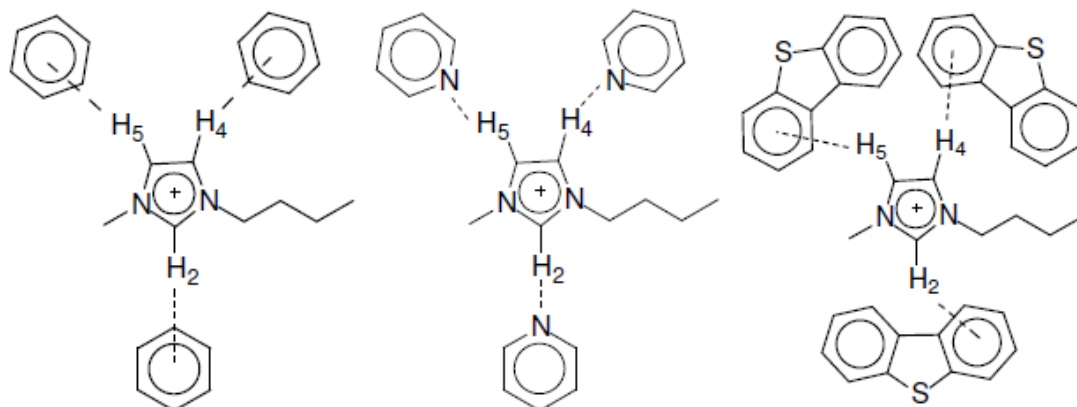


Figura 16: Representação das estruturas formadas entre o líquido iônico BMIM.NTf₂ com o benzeno, DBT e Piridina. Retirado da referência⁹⁸

3.6. Desidratação (Procedimento de remoção de água)

A literatura reporta que a existência de emulsões água/óleo em petróleo está diretamente ligada à estabilidade do filme interfacial das fases contínua e dispersa,¹¹⁰⁻¹¹² e que o enfraquecimento desse filme favorece a coalescência das gotas, e portanto, a desestabilização da emulsão. O mecanismo de desestabilização da emulsão está relacionado com a competição entre os emulsificantes naturais e o desemulsificante pela interface. O desemulsificante desloca os surfactantes naturais da interface e formam um novo filme interfacial que não estabiliza a emulsão.^{113,114}

Ainda assim, a completa separação das fases água/óleo, utilizando os processos convencionais de tratamento, requer aquecimento excessivo, uso de agentes químicos e alto tempo de residência.¹¹⁵

Devido ao seu carácter anfífilo e potencial de se posicionar nas interfaces,¹¹⁶ os líquidos iônicos têm recebido destaque nos estudos de desemulsificação,¹¹⁷⁻¹²⁰ assim, decidiu-se, aleatoriamente, submeter-se os compostos 44 e 45, que apresentaram melhores resultados nos testes de extração, a testes de ação desemulsificante.

Para tal teste, foi selecionada uma amostra de petróleo de grau médio (°API = 27.4) oriundo de um reservatório da bacia sedimentar litorânea brasileira (reservatório do pré-sal). A Tabela 8 apresenta os dados dos principais parâmetros de caracterização deste petróleo.

Tabela 8: Dados de caracterização da amostra de petróleo estudada.

CARACTERIZAÇÃO		NORMA
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,8867	ASTM D5002 ⁴⁵
°API	27,4	ASTM D* 1250 ¹²⁰
Karl Fischer (% m/m)	5,63	ASTM D4377 ⁴⁷
Viscosidade 20°C (mm ² /s)	53,1825	ASTM D7042 ⁴⁶
Ponto de fluidez (°C)	- 30	ASTM D97 ¹²²
IST (mg NaCl/Kg óleo)	8293,5	ASTM D6470 ⁵²
NAT (mg KOH/g óleo)	0,1184	ASTM D664 ⁵¹
Enxofre (% m/m)	0.3548	ASTM D4294 ⁴⁶

O desempenho dos líquidos iônicos foi comparado ao de um desemulsificante comercial previamente selecionado no LabPetro para o petróleo em estudo.¹²³

Assim, um teste preliminar foi realizado, utilizando os líquidos iônicos e um desemulsificante comercial (ambos na proporção de 0,4% m/m) sob duas condições: gravitacional e a metodologia desenvolvida no LabPetro envolvendo aquecimento seguido por centrifugação.¹²⁴

Cada amostra foi preparada através da adição de cerca de 50 mL do óleo a um tubo cônico graduado e com calibração certificada, seguido do líquido iônico ou do desemulsificante comercial e os resultados encontrados são mostrados na tabela a seguir (Tabela 9).

Tabela 9: Avaliação da atividade desemulsificante dos aditivos por separação gravitacional.

Aditivo	Massa de aditivo (g)	Massa de Óleo (g)	Volume de fase separada (mL)
Desemulsificante Comercial	0,1867	42,9338	(-----)
NO ₂ / NTf ₂	0,1777	43,5285	(-----)
CN / NTf ₂	0,1812	42,9168	(-----)

(-----) Sem separação

Observou-se de acordo com a condição de separação gravitacional, que a simples inclusão do aditivo (tanto para o desemulsificante comercial quanto para os líquidos iônicos) não promoveu separação do sistema água/óleo. Mesmo após 24 horas em condição estática, nenhuma alteração visível foi perceptível. (Figura 21).

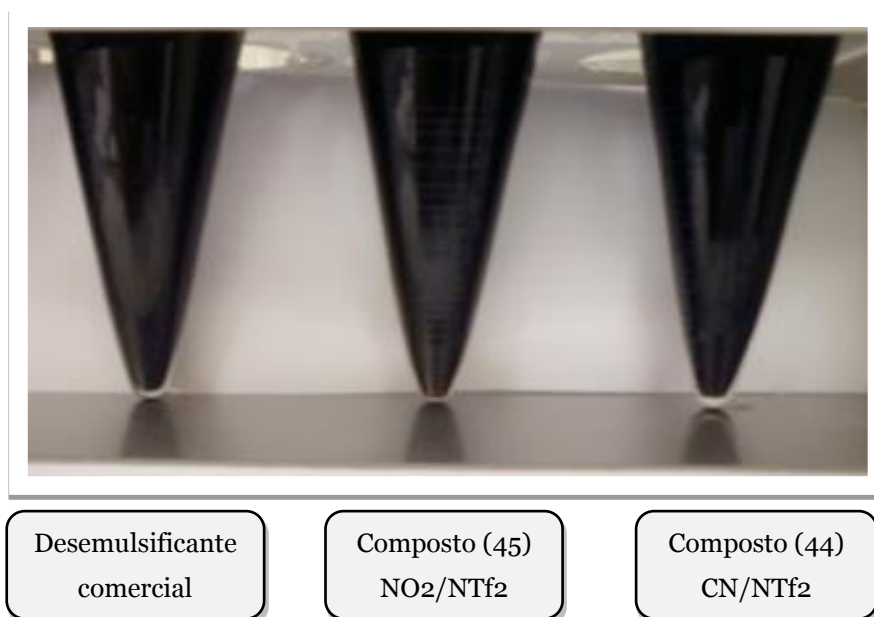


Figura 17: Resultado visual comparativo do teste de separação gravitacional.

Na condição de separação por aquecimento seguido de centrifugação (Tabela 10), para a amostra de referência (contendo o desemulsificante comercial), ocorreu uma separação de 2,8 mL de fase água. Esse valor está de acordo com a caracterização do teor de água no óleo (Tabela 8) e foi tomado como referência para verificar, de maneira comparativa, qual dos líquidos iônicos foi mais eficiente no processo de separação.

Tabela 10: Avaliação da atividade desemulsificante dos aditivos por separação utilizando aquecimento seguido de centrifugação.

Aditivo	Massa de aditivo (g)	Massa de Óleo (g)	Volume de fase separada (mL)
Desemulsificante Comercial	0,1835	43,5572	2,8 (A)
NO ₂ / NTf ₂	0,1804	43,2548	2,7 (E)
CN / NTf ₂	0,1785	42,8084	2,4 (E)

(A) Água, (E) Emulsão

Com a utilização do líquido iônico, em ambos os casos, diferentemente do que ocorreu com o desemulsificante comercial, não se observou separação das fases água/óleo, observando-se a presença de duas fases: a fase óleo, e uma fase emulsionada. (Figura 22).

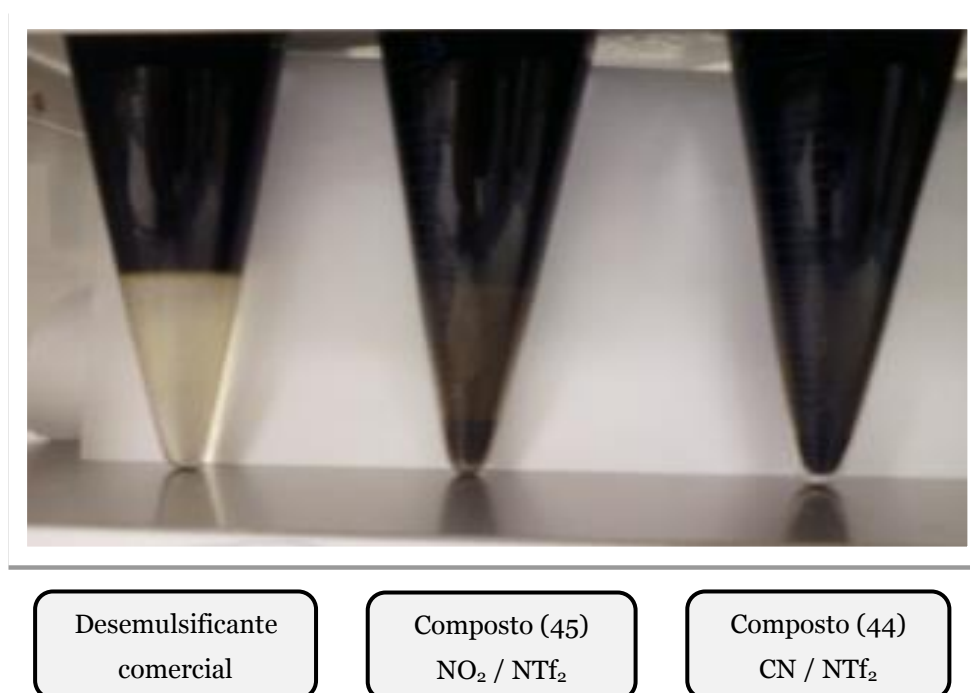


Figura 18: Resultado visual comparativo do teste com aquecimento seguido de centrifugação.

A análise de teor de água (análise potenciométrica, método Karl Fischer) do óleo após desidratação demonstra quantitativamente a eficiência de remoção de água e, portanto, atividade desemulsificante dos aditivos. Os dados estão presentes na tabela a seguir (Tabela 11).

Tabela 11: Resultado quantitativo da atividade desemulsificante dos LIs com aquecimento seguido de centrifugação.

Aditivo	Volume de fase separada (mL)	Teor de água no óleo(%)
Desemulsificante Comercial	2,8 (A)	0,0612 ± 0,0183
NO ₂ / NTf ₂ (45)	2,7 (E)	0,0200 ± 0,0002
CN / NTf ₂ (44)	2,4 (E)	0,0459 ± 0,0023

(A) Água, (E) Emulsão, (-----) Sem separação

Ainda que a quebra completa da emulsão água/óleo não tenha sido observada, ambos Líquidos Iônicos testados resultaram em óleos com baixos teores de água residual após o processo de tratamento (menores até que o desemulsificante comercial). A melhor eficiência na remoção de água (teor final 0,02%) foi obtida com a utilização do composto 45 (Bis(trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol) que foi submetido às próximas etapas de avaliação da atividade desemulsificante .

Visando verificar a melhor concentração de utilização de Líquido Iônico, bem como a eficiência de separação, concentrações acima e abaixo da concentração de aditivo anteriormente testada (0,4% m/m), foram avaliadas e os seguintes resultados foram obtidos. (Tabela 12).

Tabela 12: Eficiência de separação de acordo com a concentração do LI.

	Conc. (m/m)	Massa de LI (g)	Massa de óleo (g)	Volume de fase separada (mL)	Teor de água (%)
1	0,008 %	0,1536 *	43,4446	5,0 (E)	1,4402 ± 0,0461
2	0,02 %	0,0097	43,4808	6,0 (E)	0,5249 ± 0,0095
3	0,1 %	0,0409	44,4303	3,5 (E)	0,1092 ± 0,0033
4	0,2 %	0,0825	43,0079	3,5 (E)	0,2384 ± 0,0033
5	0,4 %	0,1804	43,2548	2,7 (E)	0,0200 ± 0,0002
6	0,8 %	0,3483	43,9542	4,4 (E)	0,0200 ± 0,0002
7	1,6 %	0,6992	43,5808	4,7 (E)	0,0200 ± 0,0002

* massa de uma solução de $1,74 \times 10^{-2}$ g/mL de LI em metanol.

(E) Emulsão

Mesmo variando-se a concentração de líquidos iônicos no óleo, não se observou em nenhum dos casos, a separação visual das fases água/óleo. Por outro lado, foram obtidos ótimos percentuais de água residual na fase óleo onde, salvo oscilações, o teor de água remanescente no óleo após tratamento indicou como tendência, que maiores eficiências eram obtidas quanto maiores eram as concentrações de líquido iônico utilizadas até o limite de 0,4 % (m/m) depois não houve mais variação. Essa necessidade de altas concentrações de Líquido Iônico pode ser explicada, conforme observado na prática, pela baixa solubilidade do Líquido Iônico tanto na fase água quanto na fase óleo e, portanto, dificuldade em atingir a interface. Outro aspecto diferenciado, agora do ponto de vista estrutural desse líquido iônico, se comparado às classes de compostos frequentemente encontradas nas formulações dos desemulsificantes comerciais,¹¹³ este não apresenta porção lipofílica muito extensa (tendo cadeia lateral com apenas 4 carbonos), isso pode promover uma dificuldade em interagir (e conseqüentemente substituir) com a superfície do filme formado pelos agentes emulsionantes naturais presentes no óleo.

A etapa seguinte do estudo foi análise da emulsão formada nos testes, isso por que, em todos os casos onde o Líquido Iônico foi utilizado, essas emulsões formadas apresentavam aspecto semi-sólido, semelhante a um depósito, dessa maneira buscando explicar esse aspecto através do conhecimento de sua composição, uma alíquota da amostra que apresentou maior formação de emulsão (0,02 % m/m de Líquido iônico, entrada 2, Tabela 12) foi retirada e submetida a análise de cromatografia gasosa de alta temperatura.

O perfil cromatográfico da emulsão (curva azul) indicou a presença de compostos parafínicos e não só isso, a comparação com o perfil cromatográfico do óleo utilizado (curva verde), indicou composição idêntica, salvo uma atenuação observada da sua mistura complexa não resolvida (UCM- *unresolved complex mixture*). (Figura 23).

Por outro lado, a técnica não é conclusiva em relação à composição total da emulsão não permitindo afirmar se além de composição parafínica esse depósito poderia conter, por exemplo, asfaltenos, ou mesmo outras classes de compostos.

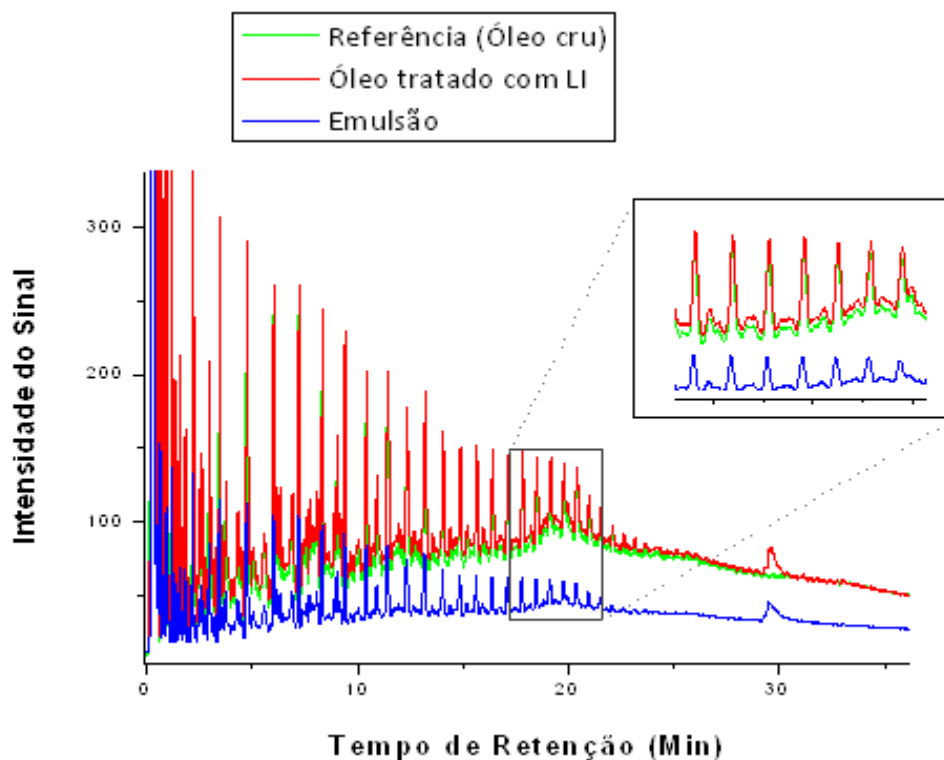


Figura 19: Perfil cromatográfico do óleo, e do depósito formado.

Dos resultados de cromatografia também foi possível a observação que mesmo após submetido ao processo, o óleo manteve suas características iniciais (curva verde óleo antes do processo, curva vermelha óleo depois) exceto pelo aparecimento de um sinal com tempo de retenção de cerca de 30 min, anteriormente ausente. O mesmo sinal pode ser observado no cromatograma do depósito indicando poder ser o líquido iônico solubilizado no óleo após o tratamento bem como no depósito.

A participação das emulsões, em especial as de tipo água em óleo (A/O), durante o processo de deposição de parafinas é observada tendo em vista o incremento dado por estas emulsões na viscosidade do petróleo.¹²⁶ A presença de sais aumenta também a viscosidade e estabilidade das emulsões, pois o aumento da força iônica pode reduzir a atração eletrostática entre as gotículas de água e que pode, portanto impedir a floculação e a coalescência dessas gotículas.¹²⁸

Um dos problemas enfrentados atualmente pelas indústrias de petróleo em diversos lugares do mundo são as eventuais precipitação e deposição de compostos orgânicos pesados.¹²⁵ Os depósitos orgânicos são constituídos por várias substâncias onde predominam as parafinas. Dentre as principais substâncias co-

depositadas às parafinas estão os asfaltenos, as resinas e parte do próprio petróleo aprisionado no depósito, além de outros materiais de constituição inorgânicas tais como: areia, argilas e resíduos de corrosão.¹²⁶

Os cristais de parafina são, em geral, mais densos que o óleo solvente, portanto deposição gravitacional é um possível mecanismo de deposição a ser considerado. O mecanismo de deposição predominante dependerá da quantidade e da qualidade da parafina presente no petróleo, da presença e do tipo de emulsão e das condições de temperatura e cisalhamento impostas.¹²⁷

O líquido iônico pode ter atuado como uma espécie de tensoativo, que ao invés de promover a desestabilização da emulsão, contribuiu para o aumento da estabilidade do depósito formado. Por outro lado, a consolidação da discussão do processo de deposição de parafinas requer informações relevantes sobre o petróleo utilizado, por exemplo o resultado da análise de SARA, dado este não disponível.

Em relação aos asfaltenos a literatura reporta que, devido a sua ampla faixa de massa molecular, eles existem no petróleo sob duas formas: dissolvidos, sob a forma de moléculas livres, ou dispersos, sob a forma de partículas estabilizadas por resinas que se adsorvem sobre sua superfície (Figura 24), mantendo-os suspensos no meio reduzindo a sua deposição natural.¹²⁹⁻¹³¹

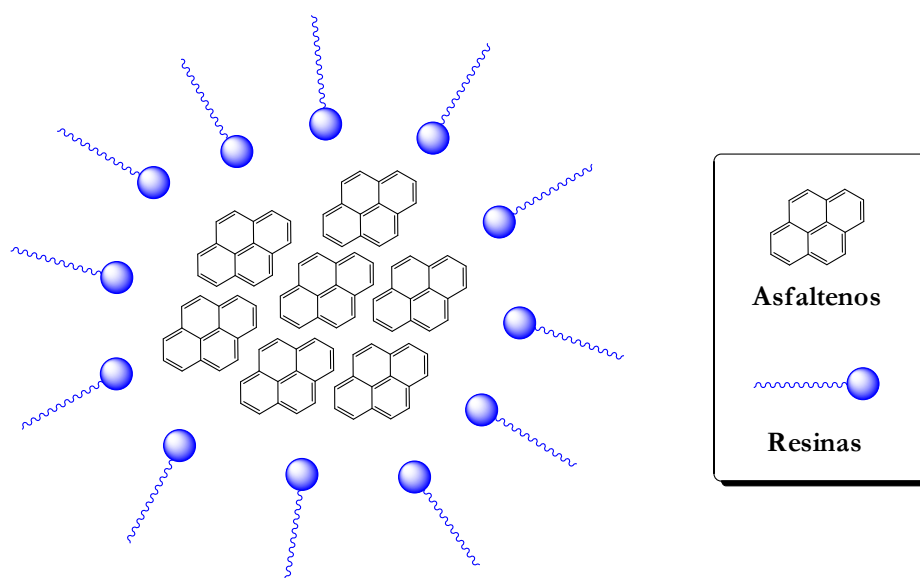


Figura 20: Representação esquemática do sistema micelar asfalteno-resina presente no petróleo.¹³³

Os Líquidos Iônicos têm sido indicados como possíveis agentes dispersantes de asfaltenos, devido ao seu alto poder de dissolução destes agregados.¹³² O problema é que os Líquidos iônicos podem também interagir com os sistemas

micelares asfaltenos-resina promovendo recobrimento de sua superfície. (Figura 25 a) Com a possibilidade de alta interação Líquido iônico-Líquido Iônico, pode-se verificar a formação de sistemas agregados mais organizados, vindo a favorecer o processo de deposição. No caso particular dos líquidos Iônicos utilizados, a presença de grupamento aromático na molécula, pode ter favorecido a interação com a superfície apolar aromática das resinas, e o efeito indutivo provocado pelos grupos substituintes no anel, levado a uma maior polarização do Líquido Iônico, podendo fortalecer a interação Líquido iônico-Líquido Iônico. (Figura 25 b).¹³³

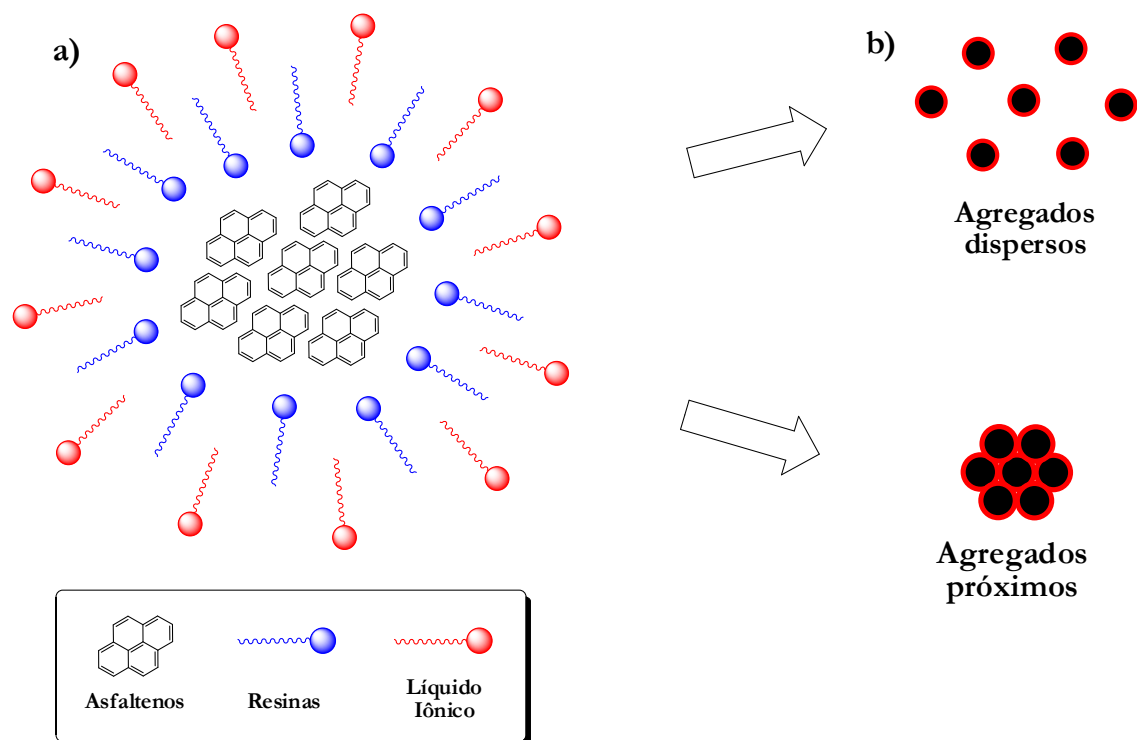


Figura 21: Esquema proposto de a) Interação dos LIs com os agregados resina-asfalto e b) contribuição na estabilização dos agregados com LIs.

Os resultados indicaram a necessidade de um estudo mais aprofundado, testando-se os outros líquidos iônicos a fim de verificar se a precipitação ocorre pra todos os tipos de líquidos alquilarilimidazóis. Recomenda-se também a realização de testes com outros tipos de óleo, uma vez que, mesmo desemulsificantes comerciais, em alguns casos, apresentam o problema da precipitação.

5. CONCLUSÃO

Os líquidos iônicos alquilarilimidazólicos foram sintetizados em rendimentos moderados a bons com cátions contendo tanto grupos retiradores de elétrons quanto doadores de elétrons ligados ao anel aromático da posição N-1 do anel imidazol e os ânions tosilato, mesilato, 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorbutanossulfonato, BF_4^- , PF_6^- ou NTf_2 . Em geral os tetrafluorboratos e bis(trifluormetanossulfonimidatos) apresentaram-se como líquidos à pressão atmosférica e temperatura ambiente enquanto os demais líquidos iônicos formaram sólidos nessas condições.

Os tetrafluorboratos e os bis(trifluormetanossulfonimidatos) líquidos foram avaliados quanto à capacidade de extração de compostos nitrogenados e sulfurados modelos. Com a exceção do líquido iônico *m*- CF_3 aril substituído, todos os líquidos iônicos alquilarilimidazóis têm melhor capacidade de extração dos compostos modelo que os dialquilimidazóis. Ainda, a extração de compostos nitrogenados foi mais eficiente que a correspondente extração dos compostos sulfurados em todos os casos, como relatado na literatura.⁸⁷

Independentemente do cátion, os bis(trifluormetanossulfonimidatos) líquidos têm maior poder de extração que os tetrafluorboratos, sugerindo que as interações cátions ânions desempenham um papel importante no processo de extração. Porém, não há uma correlação clara entre a capacidade de extração dos bis(trifluormetanossulfonimidatos) e a natureza do grupo substituinte do anel aromático, excetuando-se os grupos nitro e ciano, fortemente retiradores de elétrons, que apresentaram os melhores resultados.

Nos testes realizados aplicando os líquidos iônicos alquilarilimidazólicos como desemulsificantes, a eficiência de remoção de água foi alta chegando a limites remanescentes de 0,02% (m/m) de água no óleo. Salvo oscilações, o teor de água remanescente no óleo após tratamento indicou como tendência, que maiores eficiências eram obtidas quanto maiores eram as concentrações de líquido iônico utilizadas até o limite de 0,4 % (m/m) depois não houve mais variação.

Apesar da boa taxa de remoção de água, a observação de formação de depósito, apresenta-se como um empecilho a aplicação prática desse material.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar os testes de extração e dessulfurização oxidativa com amostras de cortes de petróleo e verificar o comportamento do sistema.
- Ampliar o numero de amostras de petróleo, e de líquidos iônicos para testes como desemulsificantes. Realizando inclusive, modificações estruturais porventura necessárias.
- Submeter os líquidos iônicos a outros testes de aplicação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) WELTON, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem.Rev.*, **99**, 2071-2084, 1999.
- 2) DAVIS, J.H.; FOX, P.A. From Curiosities to Commodities: Ionic Liquids Begin the Transition. *Chemm.Comm.*, **11**, 1209-1212, 2003.
- 3) VISSER, A.E.; SWATLOSKI, R.P.; REICHERT, W.M.; MAYTON, R.; SHEFF, S.; WIERZBICKI, A.; DAVIS, J.H.; ROGERS, R.D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺. Synthesis, Characterization and Extraction Studies. *Environ.Sci.Technol.*; **36**, 2523-2529, 2002.
- 4) EIKE, D. M.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Predicting melting points of quaternary ammonium ionic liquids. *Green Chem.*, **5**, 323–328, 2003.
- 5) KATRITZKY, A.R.; JAIN, R.; LOMAKA, A.; PETRUKHIN, R.; KARELSON, M.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **42**, 225-231, 2002.
- 6) KATRITZKY, A.R.; JAIN, R.; LOMAKA, A.; PETRUKHIN, R.; KARELSON, M.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. QSPR Correlation of the Melting Point for Pyridinium Bromides, Potential Ionic Liquids. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **42**, 71-74, 2002.
- 7) SEDDON, K.R. Ionic liquids: A taste of the future. *Nat. Mat.*, **2**, 363 – 365, 2003.
- 8) WILKES, J. S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.*, **4**, 73–80, 2002.
- 9) HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203-206, 1951.

- 10) CONSORTI, C. S., SOUZA, R. F de, DUPONT, J. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. *Quim. Nova*, **24**, 830–837, 2001.
- 11) WILKES, J. S. Ionic Liquids in Perspective: The Past with an Eye Toward the Industrial Future in *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*, ed. R. D. Rogers and K. R. Seddon, Washington D.C, 214, 2002.
- 12) WILKES, J. S.; ZAWOROTKO M. J., Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids, *Chem. Comm.*, **13**, 965-967, 1992.
- 13) ZHANG, S.; SUN, N.; HE, X.; LU, X.; ZHANG, X. "Physical Properties of ILs : Database and Evaluation" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1475, 2006.
- 14) STRASSNER, T.; AHRENS, S.; PERITZ, A. Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs): The Next Generation of Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7908–7910, 2009.
- 15) MEYER, D.; STRASSNER, T. 1,2,4-Triazole-Based Tunable Aryl/Alkyl Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **76**, 305–308, 2011.
- 16) 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 Chem.* **3**, 156–164, 2001.
- 17) CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 275–297, 2005.
- 18) ROGERS, R.D.; SEDDON, K.R. in *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*. Ed. ACS Symposium Series 818; American Chemical Society: Washington, D.C. 2002;
- 19) DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 341-350, 2004.

- 20) GOZZO, F. C.; SANTOS, L. S.; AUGUSTI, R.; CONSORTI, C. S.; DUPONT, J.; EBERLIN, M. N. Gaseous Supramolecules of Imidazolium Ionic Liquids: "Magic" Numbers and Intrinsic Strengths of Hydrogen Bonds *Chem. Eur. J.* **10**, 6187-6193, 2004.
- 21) CONSORTI, C. S.; SUAREZ, P. A. Z.; DE SOUZA, R. F.; BURROW, R. A.; FARRAR, D. H.; LOUGH, A. J.; LOH, W.; DA SILVA, L. H. M.; DUPONT, J. Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4341-4349, 2005.
- 22) TUNDO, P.; ANASTAS, P.; BLACK, D. ST.; BREEN, J.; COLLINS, T.; MEMOLI, S.; MIYAMOTO, J.; POLYAKOFF, M.; TUMAS, W. Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1207–1228, 2000.
- 23) ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. *Green chemistry theory and practice*, New York, Oxford: University Press, 2000.
- 24) EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1391–1398, 2000.
- 25) RENNER, R.; Ionic Liquids: an Industrial Cleanup Solution. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 410-413, 2001.
- 26) NAMBOODIRI, V. V.; VARMA, R. S. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids, *Org. Lett.*, **4**, 3161-3163, 2002.
- 27) BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, *AIChE J.* **47**, 2384–2388, 2001.
- 28) ITO, Y.; NOHIRA, T. Nonconventional electrolytes for electrochemical applications. *Electrochim. Acta*, **45**, 2611–2622, 2000.

- 29) SILVESTER, D. S. Recent advances in the use of ionic liquids for electrochemical sensing. *Analyst*, 136, 4871, 2011.
- 30) PADILHA, J. C.; BASSO, J.; TRINDADE, L. G.; MARTINI, E.M.A.; SOUZA, M. O.; SOUZA, R. F. Ionic liquids in proton exchange membrane fuel cells: Efficient systems for energy generation. *J. Power Sources*, **195**, 6483–6485, 2010.
- 31) JOSHI, M. D.; ANDERSON, J. L. Recent advances of ionic liquids in separation science and mass spectrometry. *RSC Adv.*, **2**, 5470-5484, 2012.
- 32) TRAN, C. D.; MEJAC, I.; REBEK, J.; HOOLEY, R. Gas Chromatographic Separation of Isotopic Molecules Using a Cavitand-Impregnated Ionic Liquid Stationary Phase. *J. Anal. Chem.*, **81**, 1244–1254, 2008.
- 33) POOLE, C. F.; KERSTEN, B. R.; HO, S. S. J.; CODDENS, M. E.; FURTON, K. G. Organic salts, liquid at room temperature, as mobile phases in liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, **352**, 407–425, 1986.
- 34) HE, Y.; POHL, J.; ENGEL, R.; ROTHMAN, L.; THOMAS, M. Preparation of ionic liquid based solid-phase microextraction fiber and its application to forensic determination of methamphetamine and amphetamine in human urine. *J. Chromatogr. A*, **1216**, 4824–4830, 2009.
- 35) ZHOU, Q.; YE, C. Ionic liquid for improved single-drop microextraction of aromatic amines in water samples. *Microchim. Acta.*, **162**, 153–159, 2008.
- 36) WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2^aed. vol1. 2008.
- 37) GIERNOTH, R. *Topics in Current Chemistry, Homogeneous Catalysis in Ionic Liquid*, **276**, 2007.
- 38) LEE, S. G. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications, *Chem. Commun.*, **10**, 1049-1063, 2006,

- 39) COLE , A. C.; JENSEN, J. L.; NTAI, J.; TRAN, K. L. T.; WEAVER, K. J.; FORBES, D. C.; DAVIS, J.H. Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent–Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5962–5963, 2002.
- 40) PALOU, R. M.; SANCHEZ, P. F. Perspectives of Ionic Liquids Applications for Clean Oilfield Technologies, *chapter 24. In Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*. Edited by Kokorin, A.; InTech, 567-607, 2011.
- 41) SPEIGHT JG. Handbook of petroleum product analysis. New Jersey: John Wiley and Sons; 2002.
- 42) YERGIN, D. Technical Indexes - America's New Energy Reality. IHS Cambridge Energy Research Associates, Inc. 2012, disponível em: <http://www.ihs.com/products/cera/energy-report.aspx?ID=1065970288>
- 43) ARMAREGO, W. L. E.; CHAI, C. L. L. Purification of laboratory chemicals. 6th ed. Elsevier Science, 2009.
- 44) Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography ASTM **D 7169**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- 45) Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer ASTM **D 5002**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2010.
- 46) Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity) ASTM **D 7042**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2012.

- 47) Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration ASTM D **4377**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- 48) Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry ASTM **D 4294**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2010.
- 49) WILFRED, C.D.; KIAT, C.F.; MAN, Z.; BUSTAM, M.A.; MUTALIB, M.I.M.; PHAK, C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids. *Fuel Process. Technol.* **93**, 85–89, 2012.
- 50) Chu, X. M.; Hu, Y. F.; Li, J.G.; Liang, Q. Q.; Liu, Y. S.; Zhang, X. M.; Peng, X. M.; Yeu, W. J. Desulfurization of diesel fuel by extraction with [BF₄]-based ionic liquids, *Chin. J. Chem. Eng.* **16**, 881–884, 2008.
- 51) Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration ASTM **D 664**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- 52) Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method) ASTM **D 6470**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2010.
- 53) RANI, M. A. A.; BRANT, A.; CROWHURST, L.; DOLAN, A.; LUI, M.; HASSAN, N. H.; HALLETT, J. P.; HUNT, P. A.; NIEDERMEYER, H.; PEREZ-ARLANDIS, J. M.; SCHREMS, M.; WELTON, T.; WILDING, R. Understanding the polarity of ionic liquids *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 16831, 2011.
- 54) CHIAPPE, C.; POMELLI, C.S.; RAJAMANI, S. Influence of Structural Variations in Cationic and Anionic Moieties on the Polarity of Ionic Liquids. *J. Phys Chem B*, **115**, 9653-9661, 2011.

- 55) BÖSMANN, A.; DATSEVICH, L.; JESS, A.; LAUTER, A.; SCHIMITZ, C.; WASSERSCHIED, P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chem. Commun.* **23**, 2494-2495, 2001.
- 56) DUPONT, J.; SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.*, **102**, 3667 – 3691, 2002.
- 57) WASSERSCHIED, P.; KEIM W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3773 – 3789, 2000.
- 58) ALCALDE, E.; DINARES, I.; RODRÍGUES, S.; MIGUEL, C.G., Synthetic Approaches to Sterically Hindered *N*-Arylimidazoles through Copper-Catalyzed Coupling Reactions, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 1637–1643, 2006.
- 59) THOMAS, A. W.; LEY, S. V. Modern Synthetic Methods for Copper-Mediated C(aryl)-O, C(aryl)-N, and C(aryl)-S Bond Formation *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5400 – 5449, 2003,
- 60) MURTHY, S. N.; MADHAV, B. ; REDDY, V. P.; NAGESWAR, Y. V. D. A New, Efficient and Recyclable Lanthanum (III) Oxide Catalyzed C-N Cross-Coupling, *Adv. Synth. cat.* **352**, 3241–3245, 2009.
- 61) CHOW, W. S.; CHAN, T. H. Microwave-assisted solvent-free N-arylation of imidazole and pyrazole, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1286–1289, 2009.
- 62) WANG, Y.; WU, Z.; WANG, L.; LI, Z.; ZHOU, X.; A Simple and Efficient Catalytic System for N-Arylation of Imidazoles in Water, *Chem. Eur. J.*, **15**, 8971 – 8974, 2009.
- 63) SWAPNA, K.; KUMAR, A. V.; REDDY, V. P.; RAO, K. R.; Recyclable Heterogeneous Iron Catalyst for C-N Cross-Coupling under Ligand-Free Conditions, *J. Org. Chem.*, **74**, 7514–7517, 2009.
- 64) DEBUS, H. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glioxal. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **107**, 199-208, 1858.

- 65) RADZISZEWSKI, B. Ueber Glyoxalin Homologe und seine. *Berichte der deutschen Gesellschaft chemischen*, **15**, 2706-2708, 1882.
- 66) LAUE, T.; PLAGENS, A. *Named Organic Reactions*, 2nd ed., Wiley, 518, 2293-2297.
- 67) LI, L.; ZHU, L.; CHEN, D.; HU, X.; WANG, R. Use of Acylhydrazine- and Acylhydrazone-Type Ligands to Promote CuI-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions of Aryl Bromides with N-Heterocycles. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2692–2696, 2011.
- 68) WANG, Y.; WU, Z.; WANG, L.; LI, Z.; ZHOU, X. A Simple and Efficient Catalytic System for N-Arylation of Imidazoles in Water. *Chem. Eur. J.* **15**, 8971 – 8974, 2009.
- 69) XI, Z.; LIU, F.; ZHOU, Y.; CHEN, W. CuI/L (L=pyridine-functionalized 1,3-diketones) catalyzed C-N coupling reactions of aryl halides with NH-containing heterocycles. *Tetrahedron*, **64**, 4254-4259, 2008.
- 70) NETO, B. A. D.; EBELING, G.; GONCALVES, R. S.; GOZZO, F. C.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; Organoindate Room Temperature Ionic Liquid: Synthesis, Physicochemical Properties and Application, *Synthesis*, **8**, 1155 – 1158, 2004.
- 71) WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* **99**, 2071–2083, 1999.
- 72) SEDDON, K. R.; STARK, A. TORRES, M.J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2275–2287, 2000.

- 73) CASSOL, C.C.; EBERLING, G.; FERRERA.B., DUPONT,J. A Simple and Pratical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. *Adv.Synth. Catal.*, **348**, 243-248, 2006.
- 74) KABALKA, G.W.; VARMA, M.; VARMA, R.S. Tosylation of Alcohols. *J. Org. Chem.*, **51**, 2386-2388, 1986.
- 75) ROOS, A.T.; GILMAN, H.; BEABER. N.J. n-Butyl p-Toluenesulfonate. *Org. Synth.*, **1**, 145, 1941.
- 76) TOKUDA, H.; HAYAMIZU, K.; ISHII, K.; SUSAN, A. B. H.; WATANABE, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6103-6110, 2005.
- 77) ENDRES, F.; ABEDINW, S. Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2101–2116, 2006.
- 78) JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; PADUA, A. A. H.; MAJER, V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.*, **8**, 172–180, 2006.
- 79) JAYARAMAN, F. H. Y.; YANG, R. T. Effects of Nitrogen Compounds and Polyaromatic Hydrocarbons on Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π -Complexation with Cu(I)Y Zeolite. *Energy Fuels*, **20**, 909, 2006.
- 80) STANISLAUS,A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis T.*, **153**, 1–68, 2010.
- 81) ANP. Resolução ANP nº 65 de 09/12/2011, disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)

- 82) GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2021-2058,1991.
- 83) KWAK,C.; LEE,J. J.; BAE,J. S.; CHOI,K.; MOON, S. H.; Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃. Catalysts. *Appl. Catal. A*, **200**, 233, 2000.
- 84) SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catal. Today*, **59**, 423, 2000.
- 85) MA, X.; SAKANISHI K.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 218, 1994.
- 86) SEEBERGER, A.; JESS, A. Desulfurization of diesel by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids- a contribution to a competitive process design. *Green Chem.*, **12**, 602-608, 2010.
- 87) ZHANG, S. G.; ZHANG, Q. L.; ZHANG, Z. C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 614, 2004.
- 88) KROLIK, K. K.; FABRICE, M.; JAUBERT,J.N. Extraction of Thiophene or Pyridine from n-Heptane Using Ionic Liquids. Gasoline and Diesel Desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 2296–2306, 2011.
- 89) HOLBREY, J. D.; MARTIN, I. L.; ROTHENBERG, G.; SEDDON,K. R.; SILVERO G.; ZHENG, X. Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency. *Green Chem.*, **10**, 87, 2008.
- 90) WANG, J.L.; ZHAO, D.S.; ZHOU, E.P.; DONG, Z.; Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl- pyridinium-based ionic liquids, *J.Fuel Chem. Technol.* **35**, 293–296, 2007.

- 91) WILFRED, C.D.; KIAT, C.F.; MAN, Z.; BUSTAM, M.A.; MUTALIB, M.I.M.; PHAK, C.Z. Extraction of dibenzothiophene from dodecane using ionic liquids. *Fuel Process. Technol.* **93**, 85–89, 2012.
- 92) ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M.; SOTO, A. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C₇, C₁₂, and C₁₆) using the ionic liquid [C₈mim][BF₄] J. Chem. Thermodyn., **40**, 966-972, 2008.
- 93) LIU, D.; GUI, J.; SONG, L.; SUN, Z. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-specific ionic liquids, *Pet. Sci. Technol.*, **26**, 973–982, 2008.
- 94) DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 341-350, 2004.
- 95) Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J. Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4341-4349, 2005.
- 96) BINI, R.; BORTOLINI, O.; CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D.; SICILIANO T. Development of Cation/Anion “Interaction” Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 598-604, 2007.
- 97) Zhou, J.; Mao, J.; Zhang, S. Ab initio calculations of the interaction between thiophene and ionic liquids. *Fuel Process. Technol.*, **89**, 1456– 1460, 2008.
- 98) CASSOL, C.C. Líquidos Iônicos em Processos de Extração Seletiva de Compostos Aromáticos, Nitrogenados e Sulfurados em Frações do Petróleo. Dissertação de mestrado, UFRGS, 2007.
- 99) HOLBREY, J. D.; REICHERT, W. M.; NIEUWENHUYZEN, M.; SHEPPARD, O.; HARDACRE, C.; ROGERS, R. D. Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chem. Commun.*, **2003**, 476–477, 2003.

- 100) ZHANG, S. G.; ZHANG, Z. C. Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chem.*, **4**, 376–379, 2002.
- 101) GAO, H.; LUO, M.; XING, J.; WU, Y.; LI, Y.; LI, W.; LIU, Q.; LIU, H. Desulfurization of Fuel by Extraction with Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8384–8388, 2008.
- 102) NIE, Y.; YUAN, X. Theoretical study on interaction between ionic liquids and aromatic sulfur compounds. *J. theoret. comput. Chem.*, **10**, 31-40, 2011.
- 103) SU, B. M.; ZHANG, S.; ZHANG Z. C. Structural Elucidation of Thiophene Interaction with Ionic Liquids by Multinuclear NMR Spectroscopy *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19510-19517, 2004.
- 104) FRANCISCO, M.; ARCE, A.; SOTO, A. Ionic liquids on desulfurization of fuel oils. *Fluid Phase Equilibria*, **294**, 39-48, 2010.
- 105) SHIRAISHI, Y.; TACHIBANA, K.; HIRAI, T.; KOMASAWA, I.; Desulfurization and Denitrogenation Process for Light Oils Based on Chemical Oxidation followed by Liquid–Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 4362, 2002.
- 106) OTSUKI, S.; NONAKA, T.; TAKASHIMA, N.; QIAN, W.; ISHIHARA, A.; IMAI, T.; KABE, T. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy Fuels*, **14**, 1232, 2000.
- 107) LO, W.H.; YANG, H.Y.; WEI, G.T. One pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. *Green chem.*, **5**, 639, 2003.
- 108) EBER, J.; WASSERSCHIED, P.; JESS, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem.*, **6**, 316– 322, 2004.
- 109) MEINDERSMA, G.W.; HAAN, A.B. Economical feasibility of zeolite membranes for industrial scale separations of aromatic hydrocarbons. *Desalination*, **149**, 29–34, 2002.

- 110) SALAGER, J. L. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.
- 111) LEE, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Sci. Technol. Bulletin*, **5**, 117-126, 1999.
- 112) SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T. E., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E. E., KALLEVIK, H., Our current understanding of water in- crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100**, 399-473, 2003.
- 113) URDAHL, O., MØVIK, A. E., SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsions from Norwegian continental shelf 8. Surfactant and macromolecular destabilization. *Colloids Surf. A*, **74**, 293-302, 1993.
- 114) KANG, W.; JING, G.; ZHANG, H.; LI, M.; WU, Z.; Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids Surf A*. **272**, 27-31, 2006.
- 115) EOW, J.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chem. Eng. J.*, **85**, 357–368, 2002.
- 116) WANG, J.; WANG, H.; ZHANG, S.; ZHANG, H.; ZHAO, Y., Conductivities, Volumes, Fluorescence, and Aggregation Behavior of Ionic Liquids [C4mim][BF4] and [Cnmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6181-6188, 2007.
- 117) SANTOS, A. F. ; GUIMARAES, R ; FERREIRA, B. M. S. ; DARIVA, C ; FREITAS, L. S. ; SANTOS, M. F. P. ; HEREDIA, M. F. ; GUARNIERI, R. A. ; LEMOS, R. C. B. . Processo para o tratamento de emulsões água/óleo. 2009, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI09052534, data

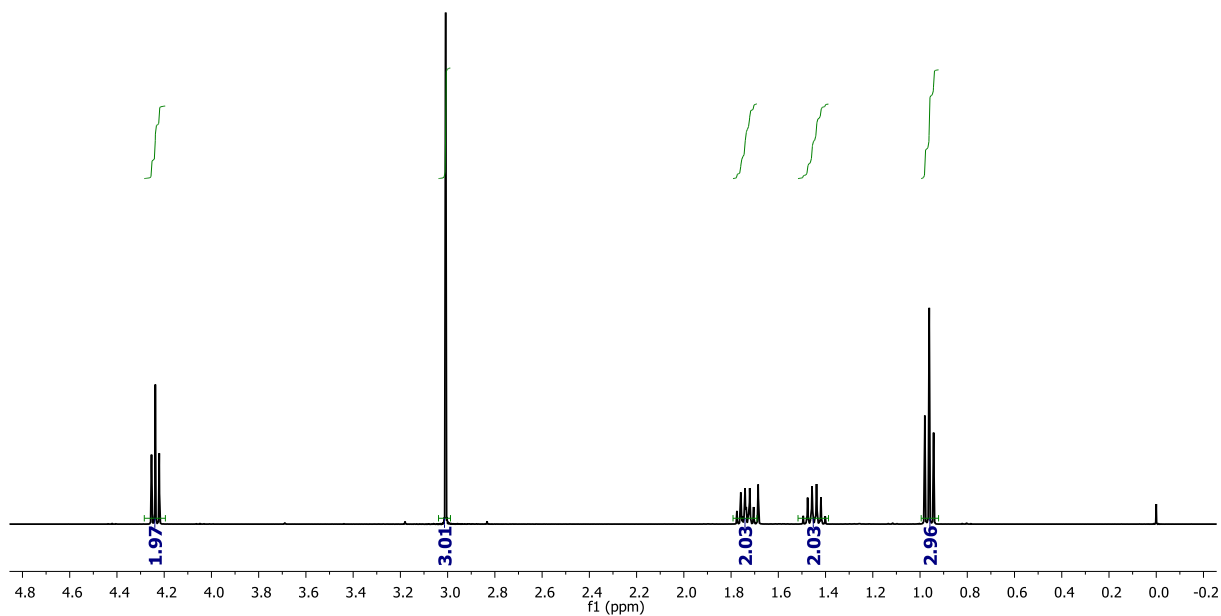
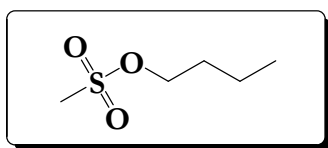
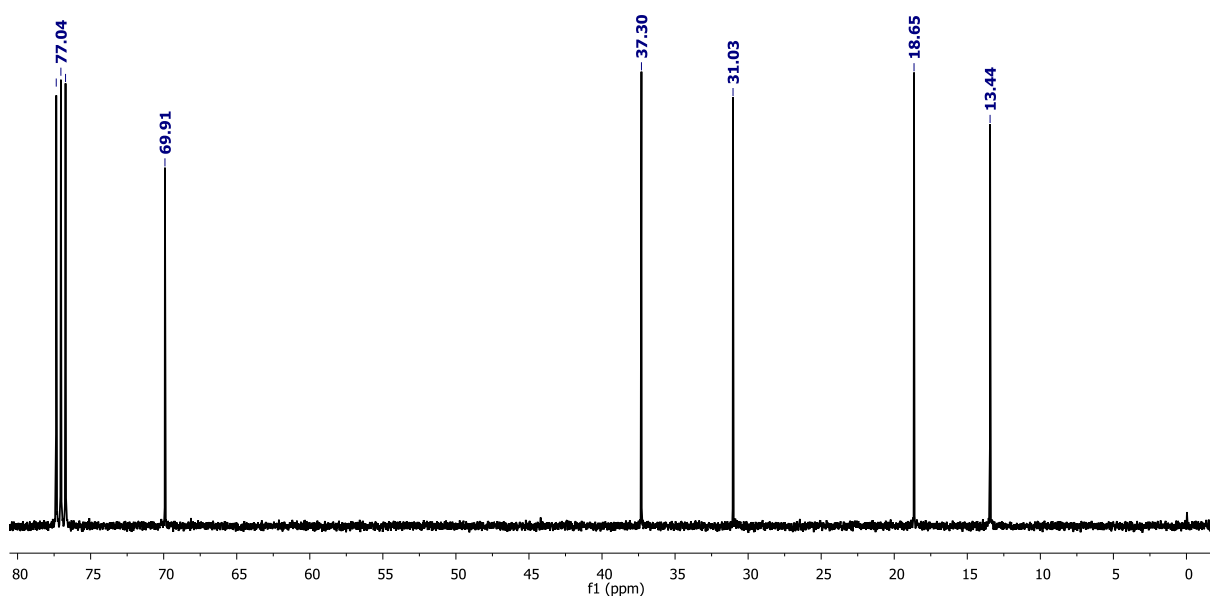
de depósito: 28/12/2009, título: "Processo para o tratamento de emulsões água/óleo" . Instituição(ões) financiadora(s): Petróleo Brasileiro S.A - Petrobrás.

- 118) LEMOS, R. C. B.; Dissertação de mestrado, Estudo da Desestabilização de Emulsões de Petróleo pelo uso de Líquidos Iônicos acoplado a tecnologia de micro-ondas. Universidade Tiradentes, Aracaju, Brazil, 2009.
- 119) LEMOS, R. C. B.; SILVA, E. B.; SANTOS, A.; GUIMARÃES, R.C.L.; FERREIRA, B. M. S; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy Fuels*, **24**, 4439–4444, 2010.
- 120) GUZMÁN-LUCERO, D.; FLORES, P.; ROJO, T. & MARTÍNEZ-PALOU, R. Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect. *Energy Fuels*, **24**, 3610-3615, 2010.
- 121) Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables ASTM **D 1250**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.
- 122) Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products ASTM **D 97**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- 123) SAD, C.M.S.; FILGUEIRAS, P.R.; MORIGAKI, M.K.; MEDEIROS. E.F.; CASTRO, E.V.R.; VICENTE, M.A.; SANTOS, M.F.P. Desidratação de Petróleos utilizando desemulsificantes comerciais e centrifugação. Trabalho apresentado no 5º congresso ibero-americano de química analítica, Montevideu- Uruguai, 2012.

- 124) PERINI, N.; PRADO, A.R.; SAD, C.M.S.; CASTRO, E.V.R.; FREITAS, M.B.J.G. Electrochemical impedance spectroscopy for *in situ* petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. *Fuel*, **91**, 224–228, 2012.
- 125) BECKER, J. R., *Crude Oil Waxes Emulsion and Asphaltenes*, PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.
- 126) OLIVEIRA, R. C. G., CARVALHO, C. H. M. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos. *Boletim técnico*. Rio de Janeiro: Petrobrás. v.41, n.3-4, p.153-159, jul./dez. 1998a.
- 127) LEIROZ, A. T. *Estudo sobre a Deposição de Parafinas em Linhas de Petróleo*. Tese de doutorado. Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Engenharia Mecânica, 2004.
- 128) GHANNAN, M. T. Water-in-crude oil emulsion stability investigation. *Pet. Sci. Technol.*, **23**, 649-667, 2005.
- 129) SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed.; Marcel Dekker: New York, 1999.
- 130) STRAUSZ, O. P.; PENG, P.; MURGICH, J. About the Colloidal Nature of Asphaltenes and the MW of Covalent Monomeric Units *Energy Fuels*, **16**, 809, 2002.
- 131) DOUDA, J.; LLANOS, M. E.; ALVAREZ, R.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J. Structure of Maya Asphaltene–Resin Complexes through the Analysis of Soxhlet Extracted Fractions. *Energy Fuels*, **18**, 736, 2004.
- 132) BOUKHERISSA, M.; MUTELET, F.; MODARRESSI, A.; DICKO, A.; DAFRI, D.; ROGALSKI, M. Ionic Liquids as Dispersants of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **23**, 2557–2564, 2009.
- 133) HERNÁNDEZ, M.; ALBERTO, J.; JORGE, A. Current Knowledge and Potential Applications of Ionic Liquids in the Petroleum Industry, chapter 18. In *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. Edited by Kokorin, A.; InTech, 2011, .442.

8. ANEXOS

8.1. Espectros Seleccionados

Figura 22: Espectro de RMN ¹H do Metanossulfonato de Butila (8).Figura 23: Espectro de RMN ¹³C do Metanossulfonato de Butila (8).

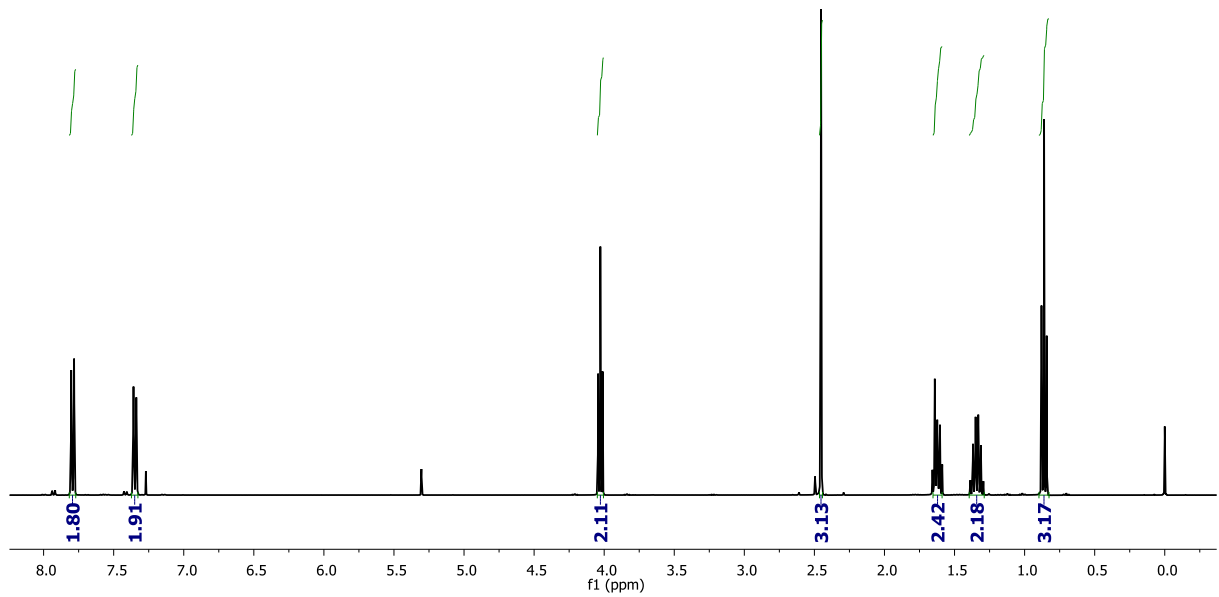
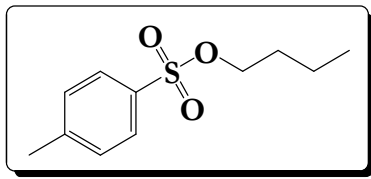


Figura 24: Espectro de RMN ^1H do 4-Metilbenzenossulfonato de Butila (9).

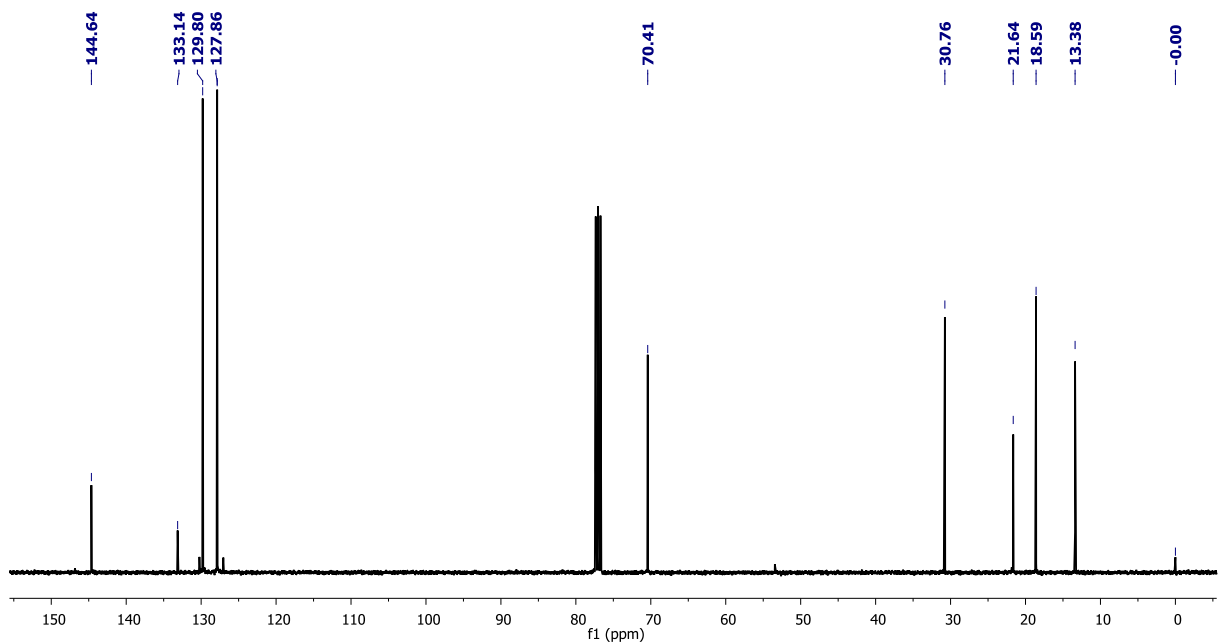


Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C do 4-Metilbenzenossulfonato de Butila (9).

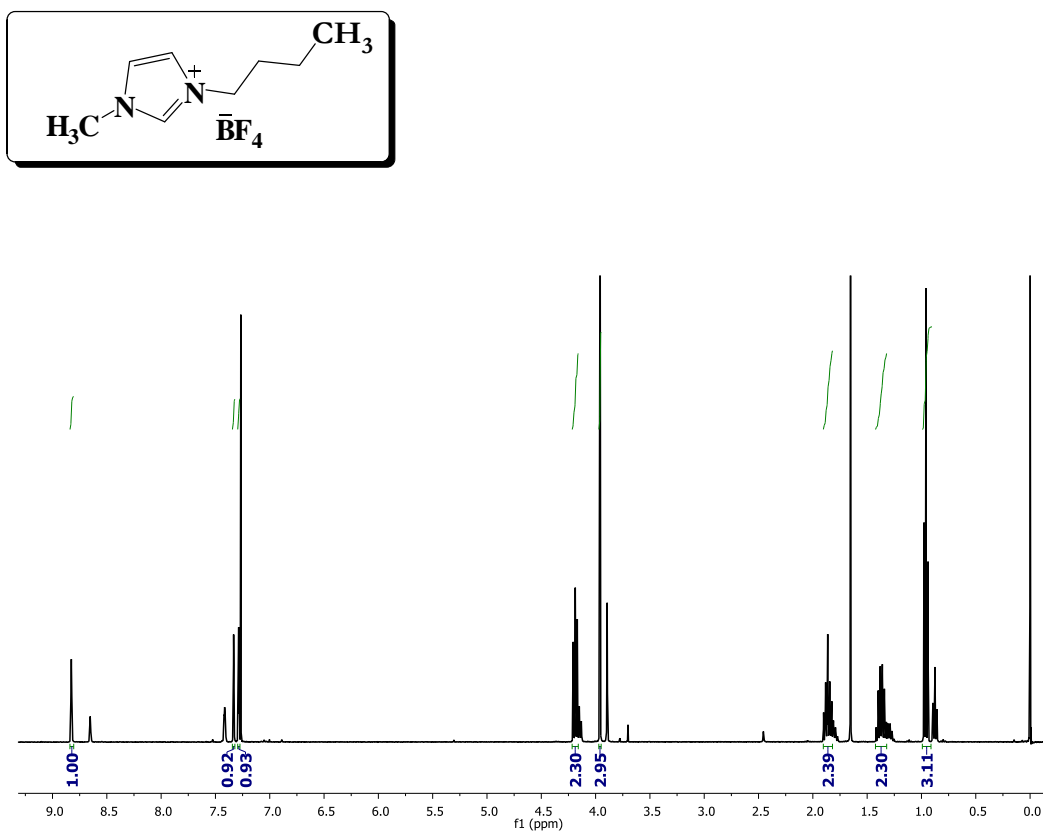


Figura 26: Espectro de RMN ¹H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (31).

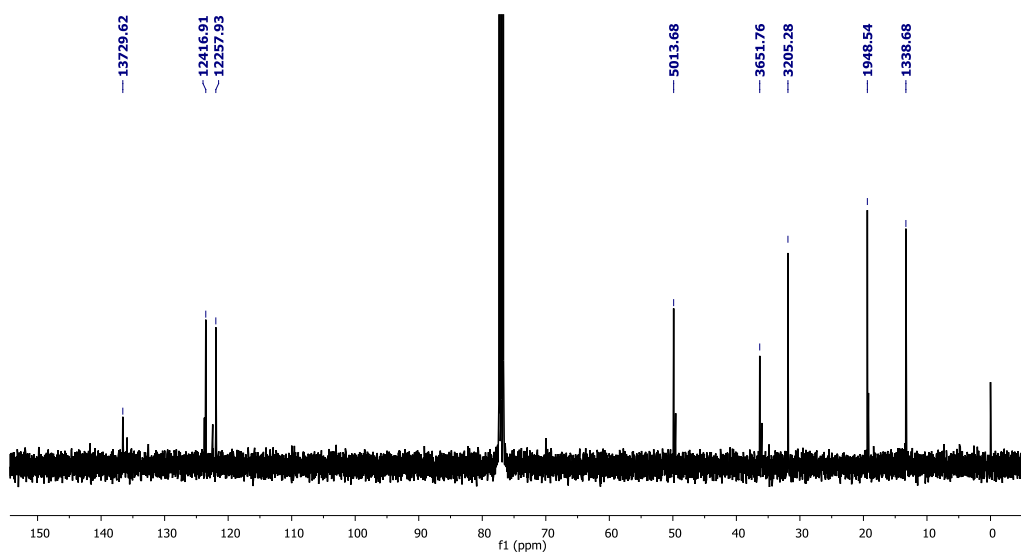


Figura 27: Espectro de RMN ¹³C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (31).

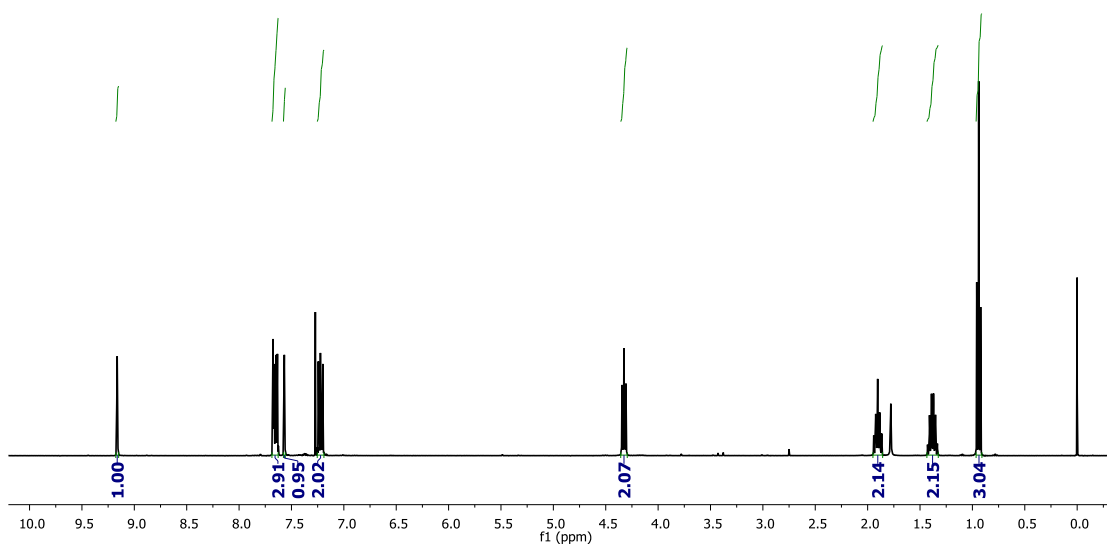
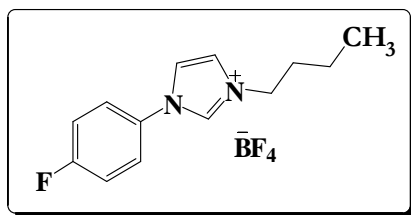


Figura 28: Espectro de RMN ^1H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (**32**).

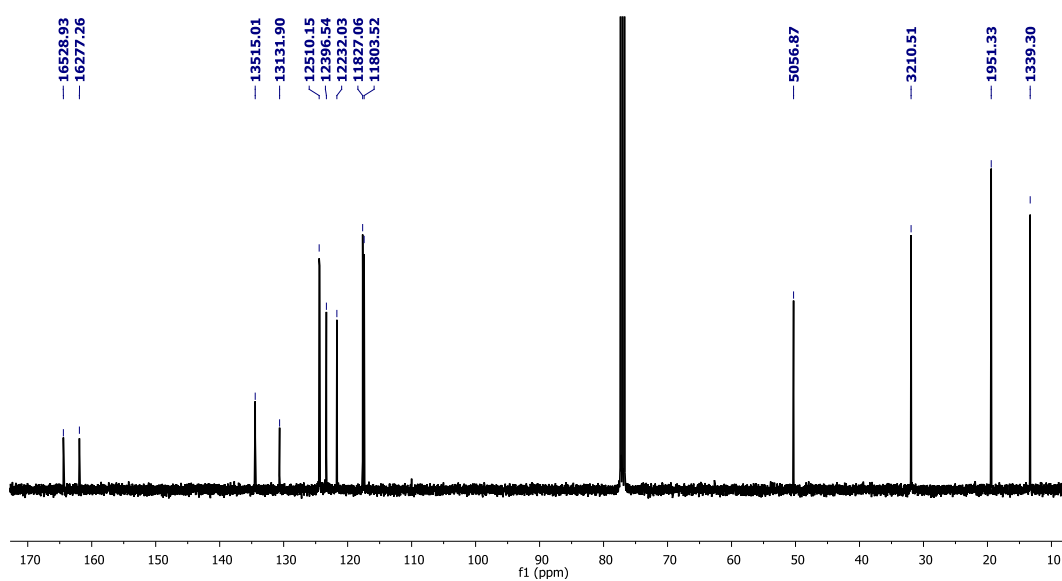


Figura 29: Espectro de RMN ^{13}C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (**32**).

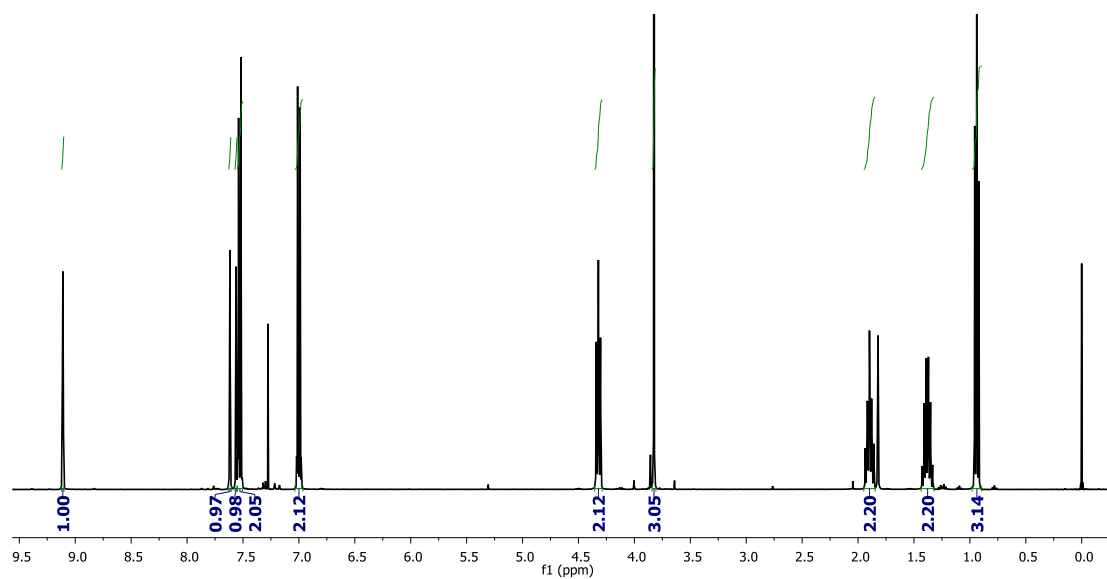
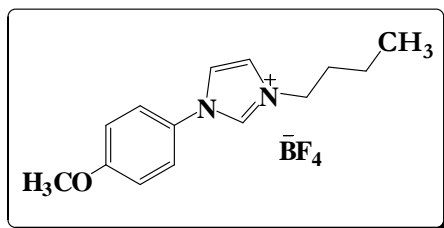


Figura 34: Espectro de RMN ^1H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (**34**).

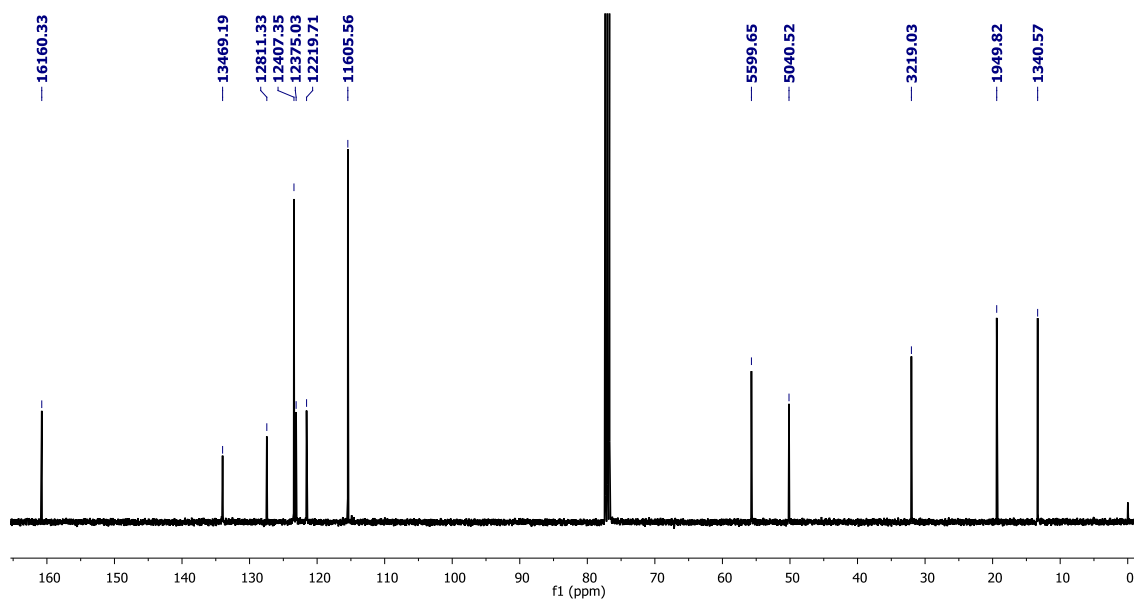


Figura 30: Espectro de RMN ^{13}C do Tetrafluorborato de 3-Butil-1-(4-metoxifenil)-Imidazol (**34**).

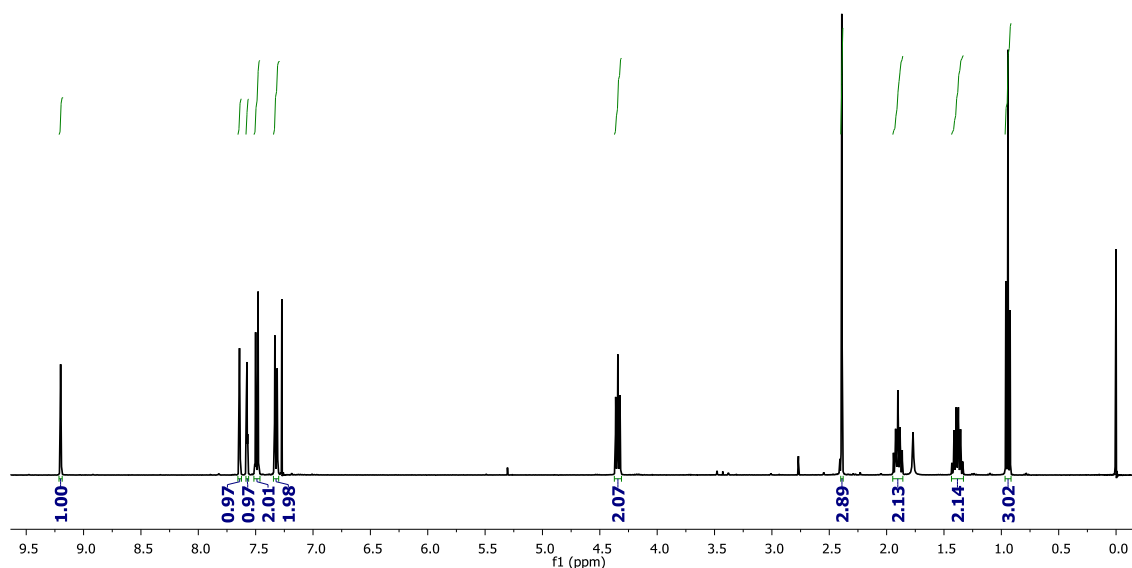
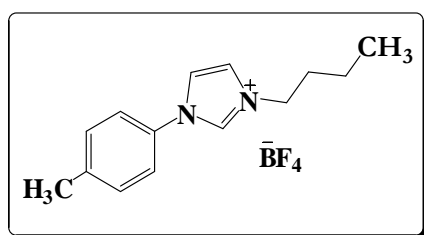


Figura 31: Espectro de RMN ^1H do Tetrafluorborato de 3-Butil-1-(4-metilfenil)-Imidazol (35).

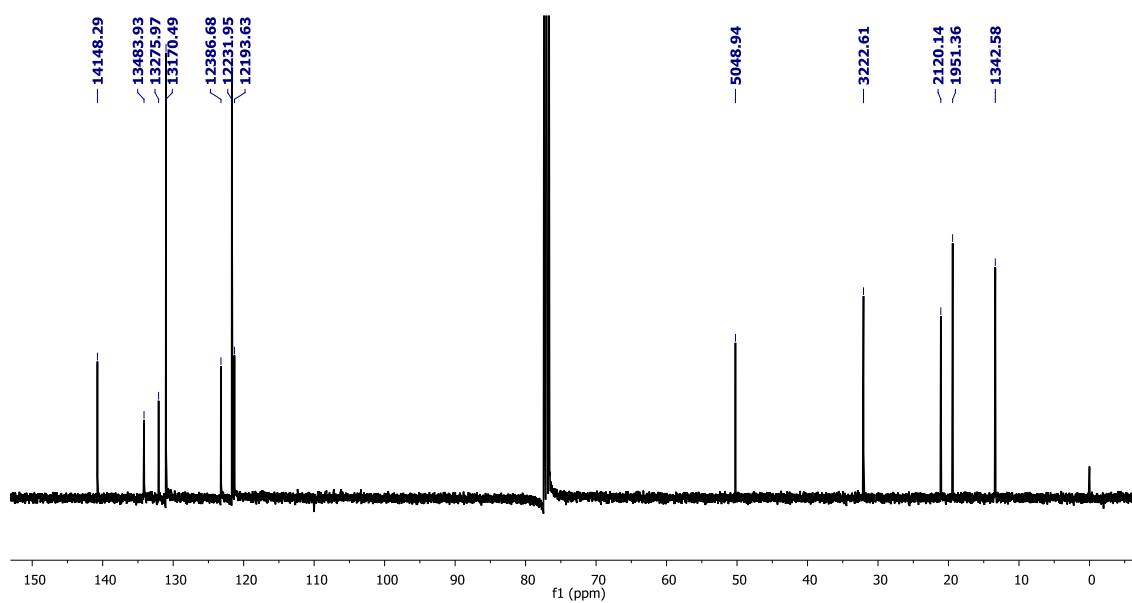


Figura 32: Espectro de RMN ^{13}C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (35)

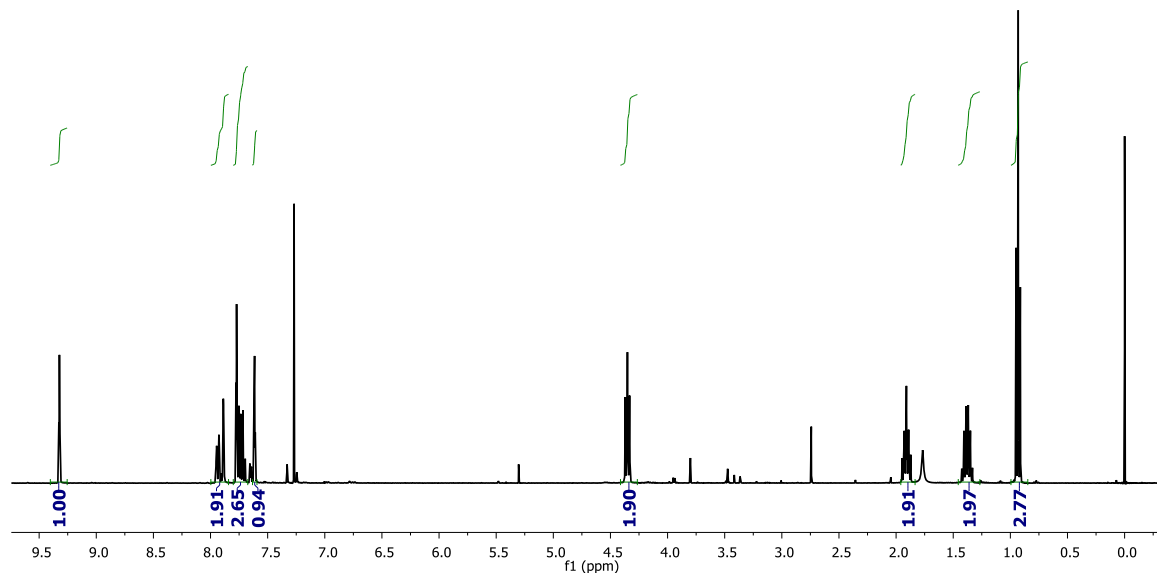
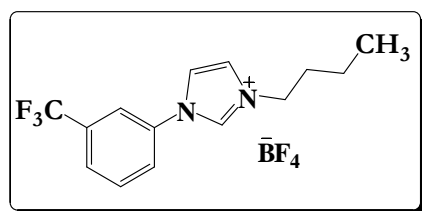


Figura 33: Espectro de RMN ^1H do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (**38**).

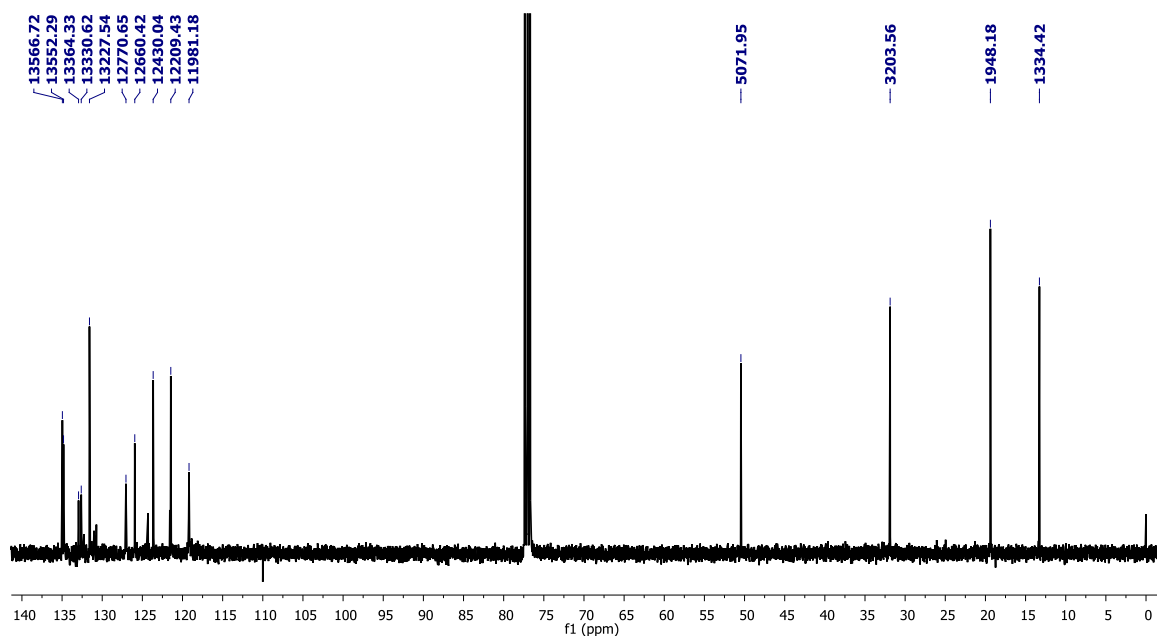


Figura 34: Figura: Espectro de RMN ^{13}C do Tetrafluorborato de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (**38**).

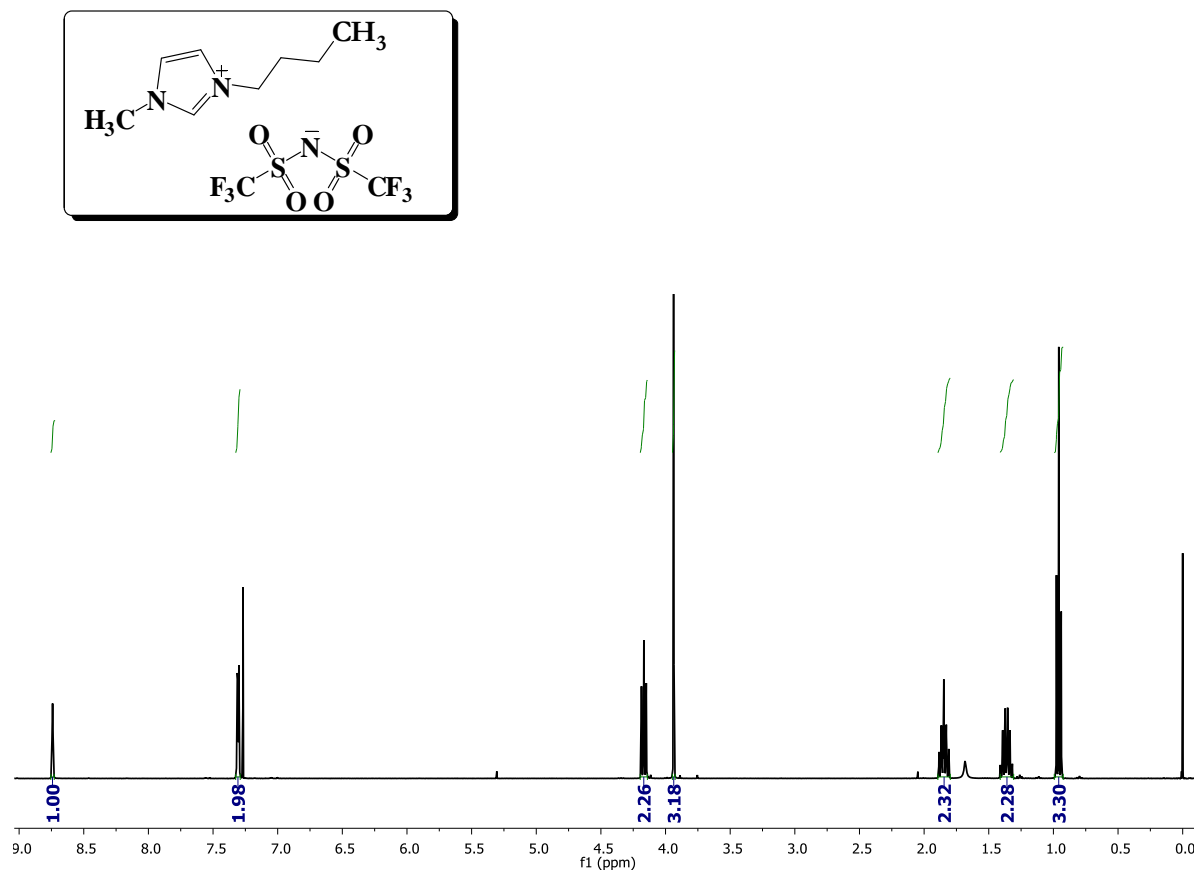


Figura 35: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (39).

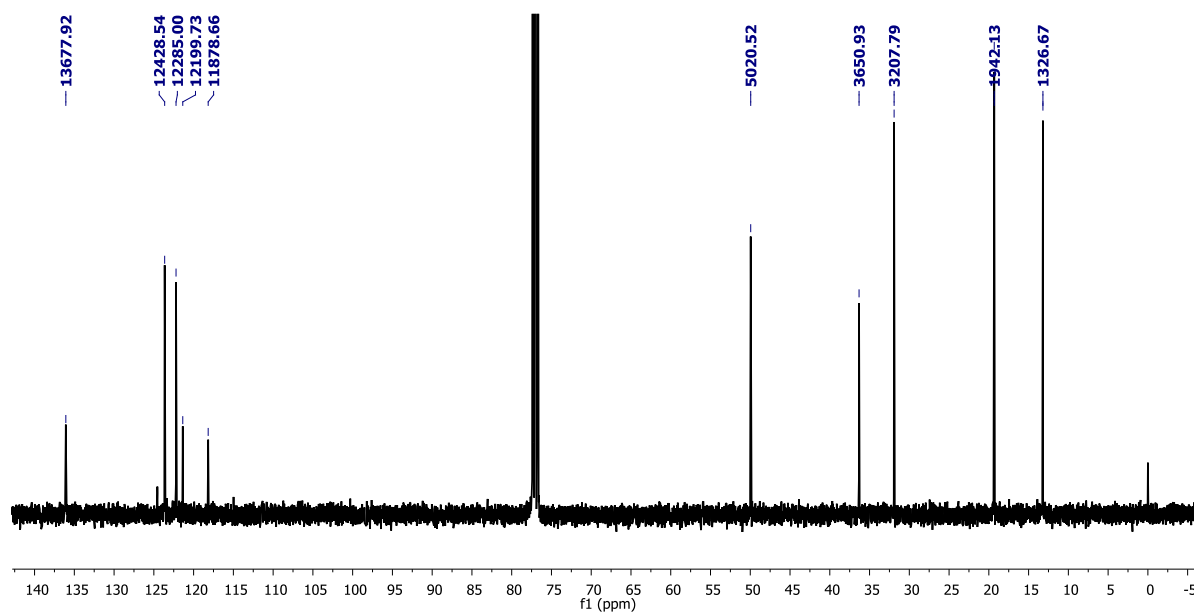


Figura 36: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluormetanossulfonimidato) de 1-Butil-3-Metil-Imidazol (39).

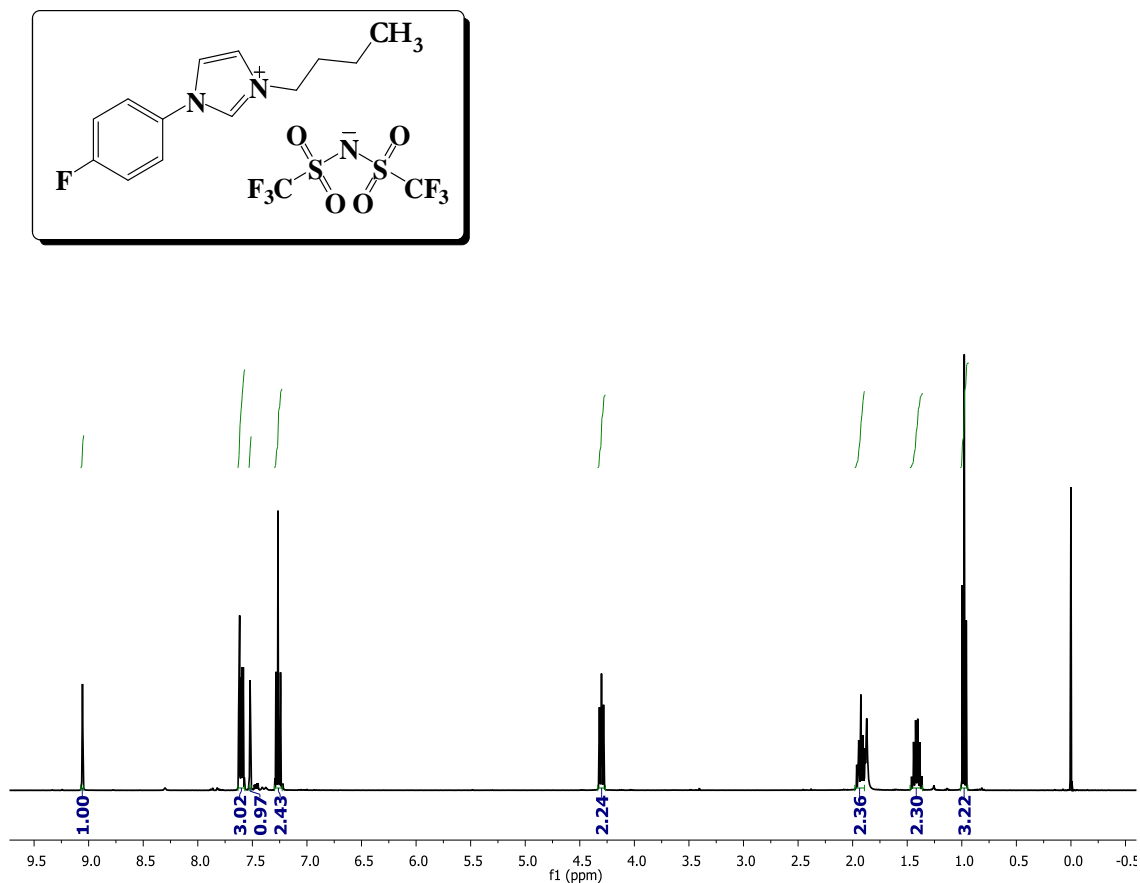


Figura 37: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (40).

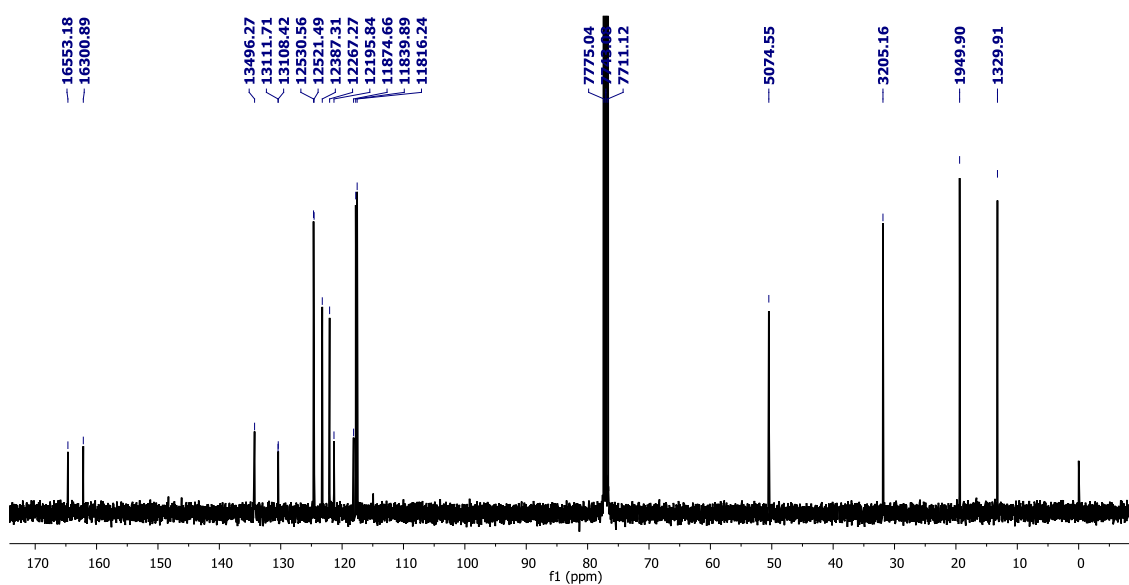


Figura 38: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-fluorofenil)-Imidazol (40).

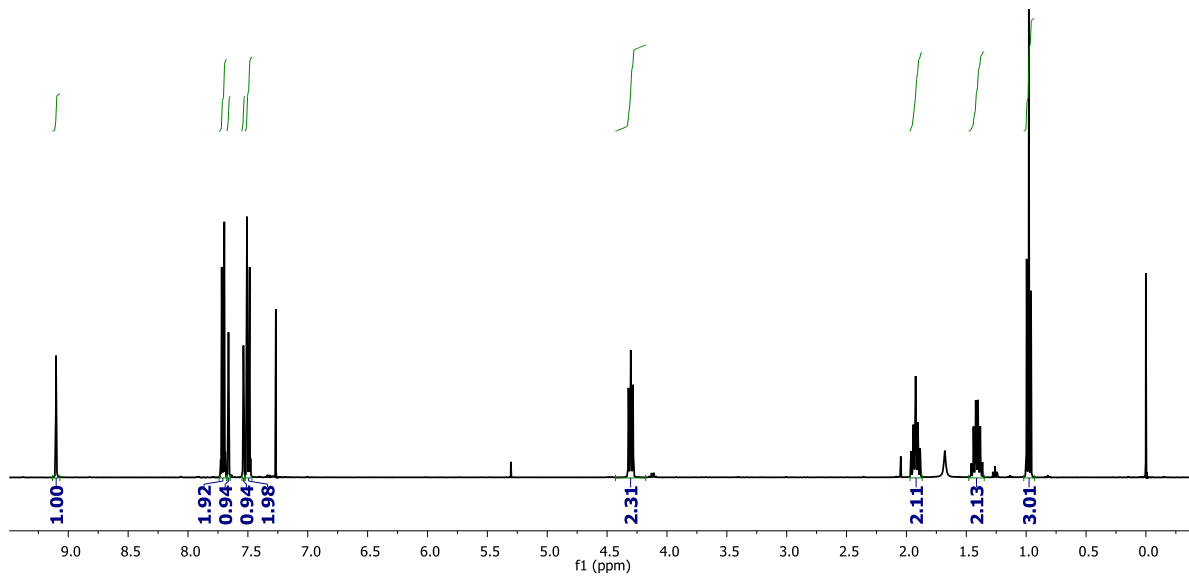
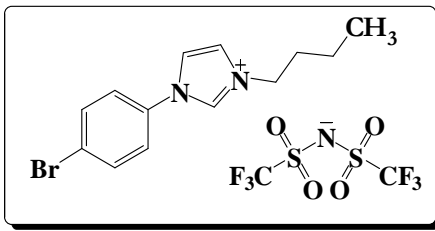


Figura 39: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol (41).

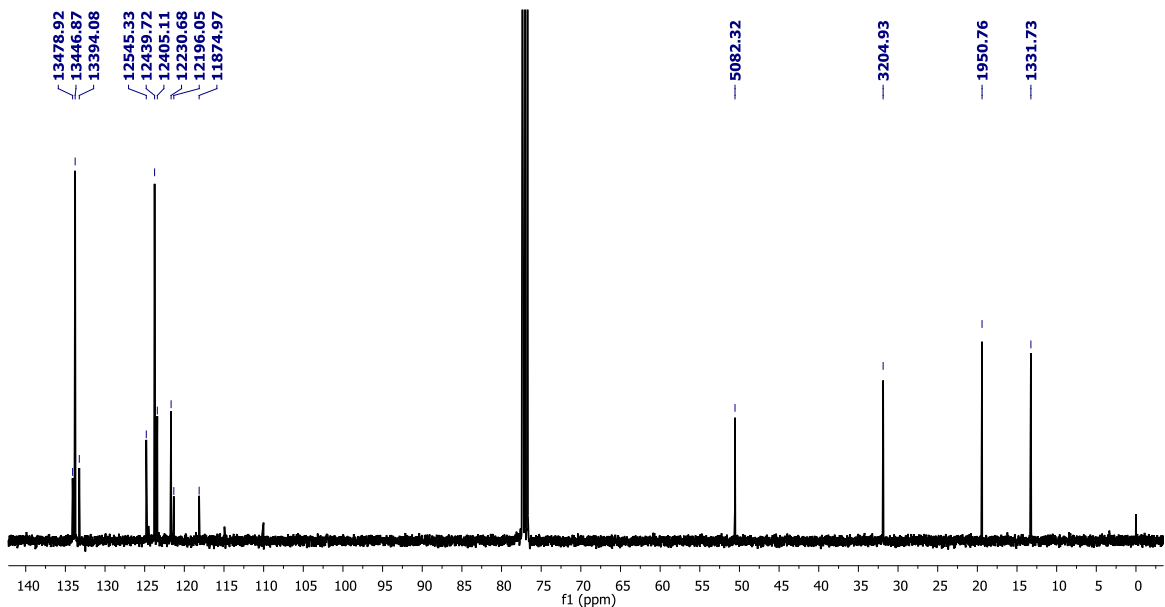


Figura 40: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-bromofenil)-Imidazol (41).

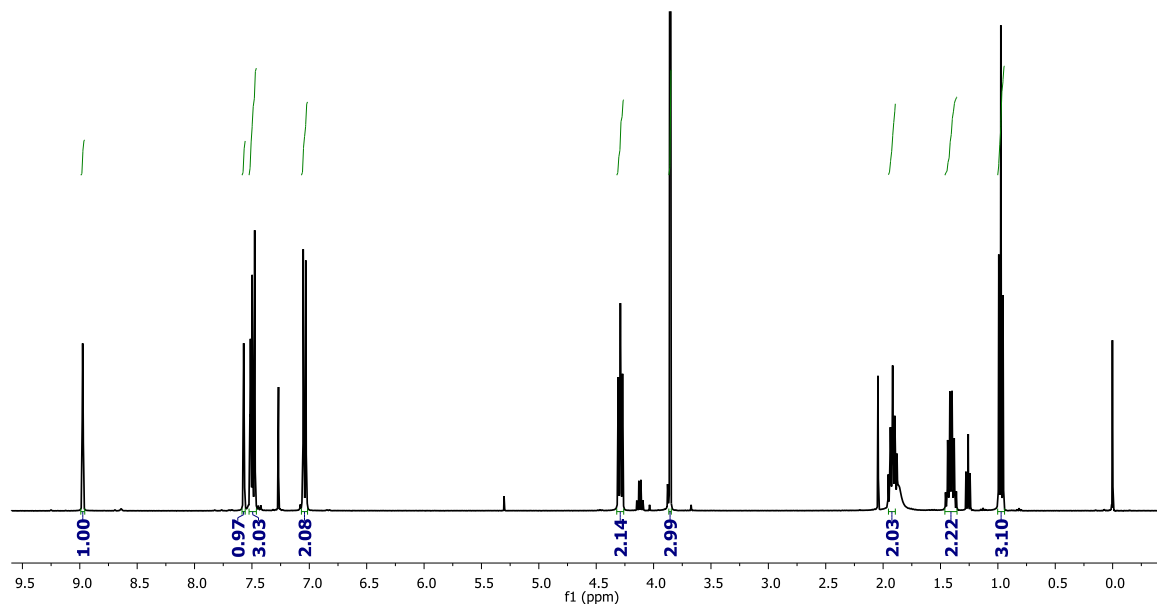
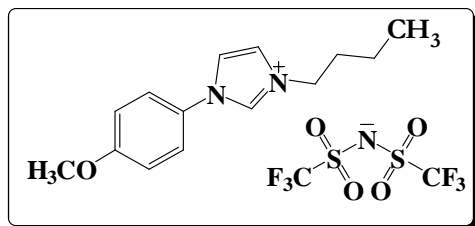


Figura 41: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (42).

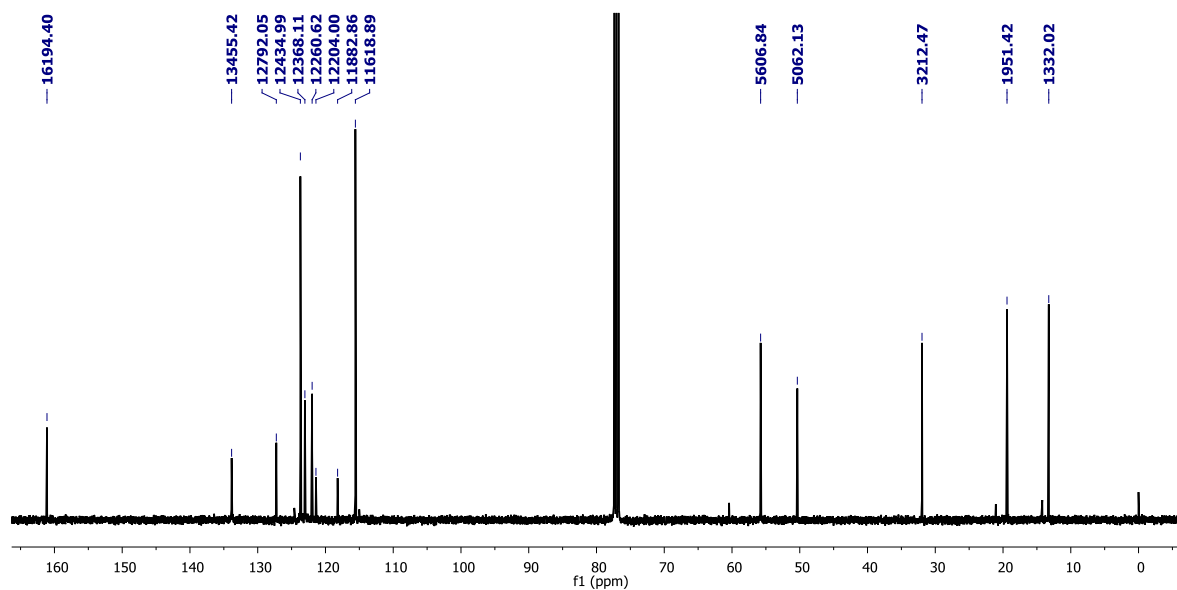


Figura 42: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metoxifenil)-Imidazol (42).

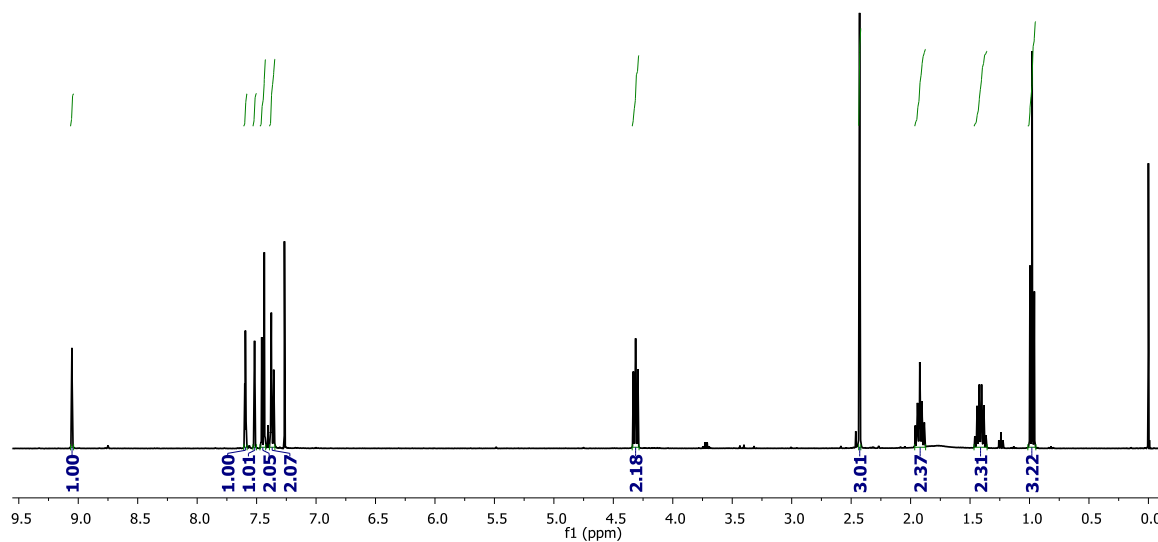
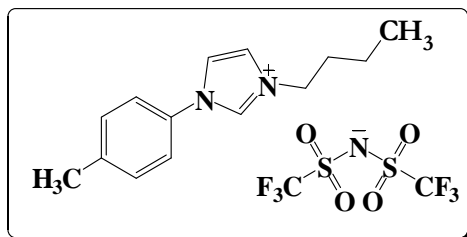


Figura 43: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (**43**).

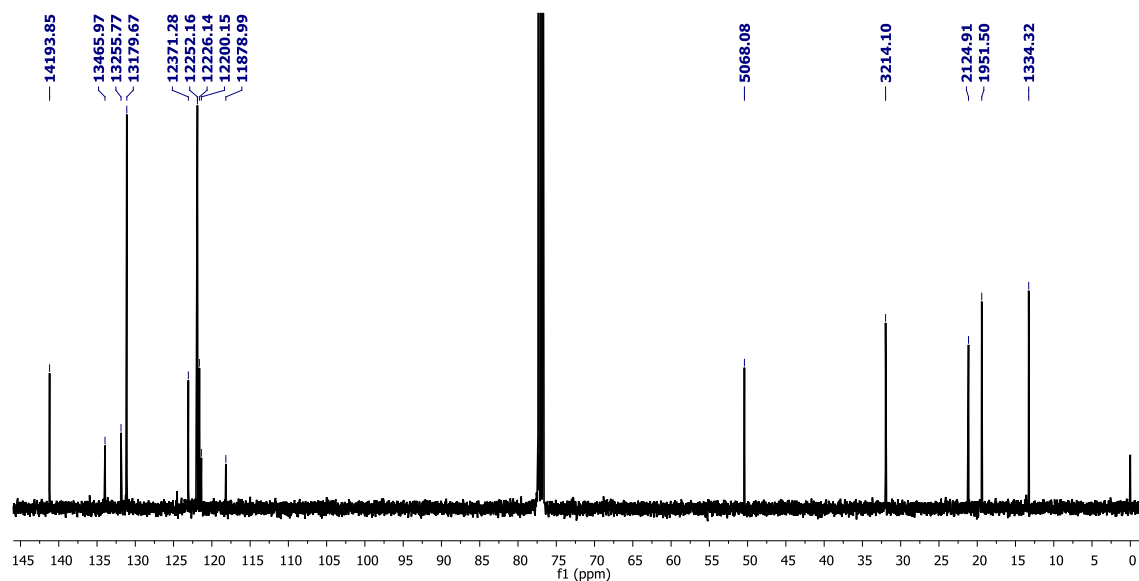


Figura 44: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-metilfenil)-Imidazol (**43**).

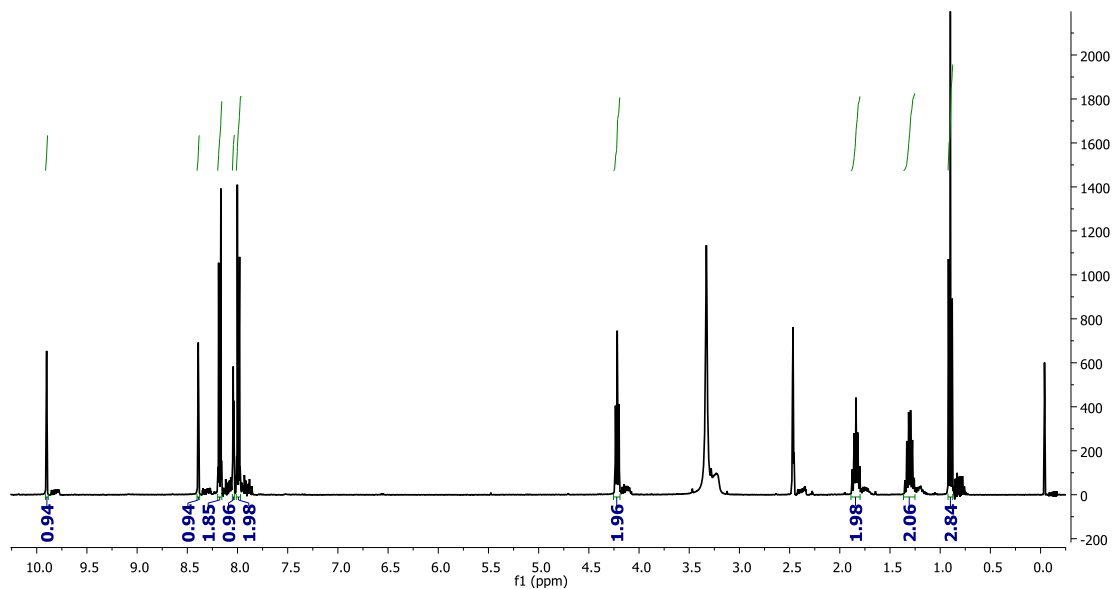
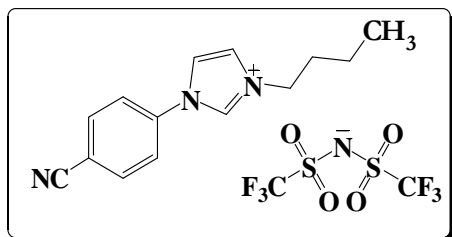


Figura 45: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-Imidazol (**44**).

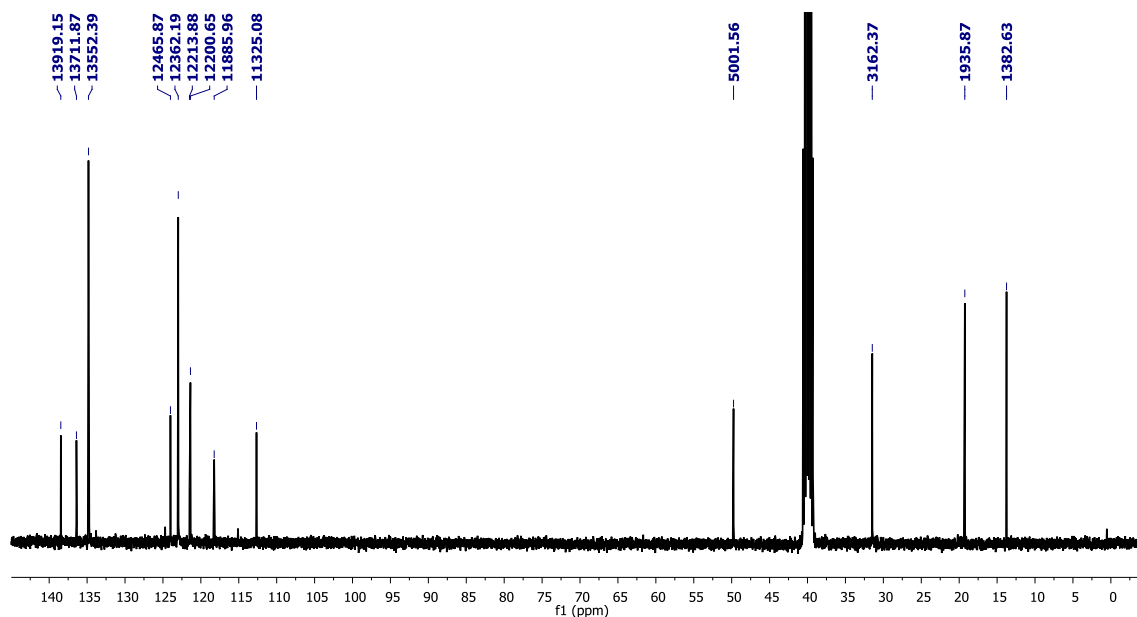


Figura 46: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-cianofenil)-Imidazol (**44**).

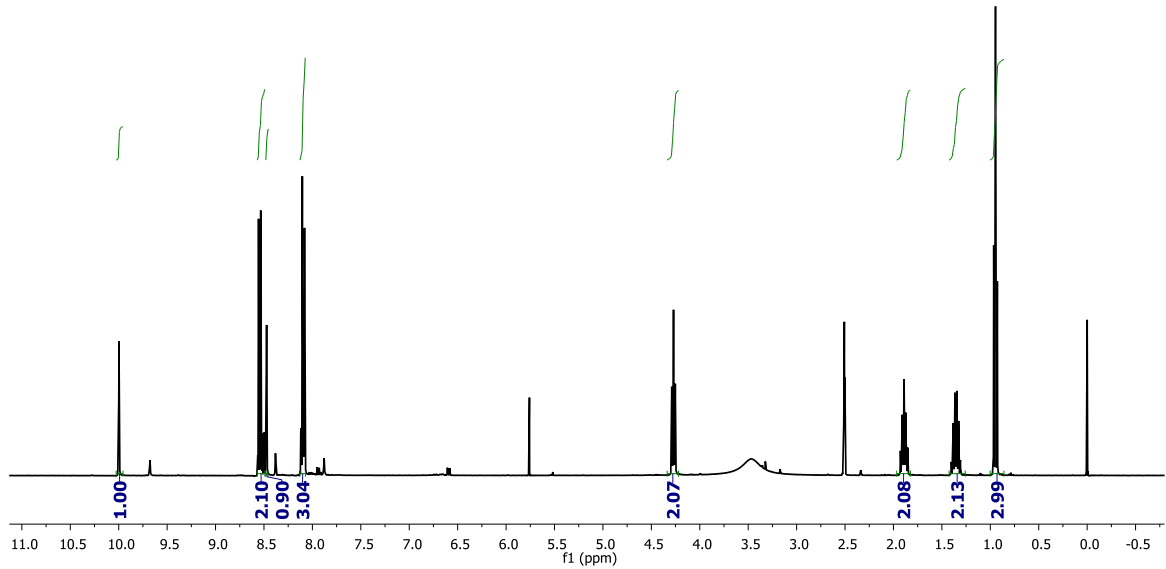
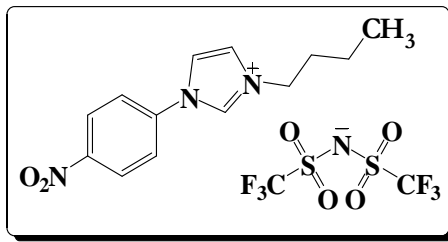


Figura 47: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol (45).

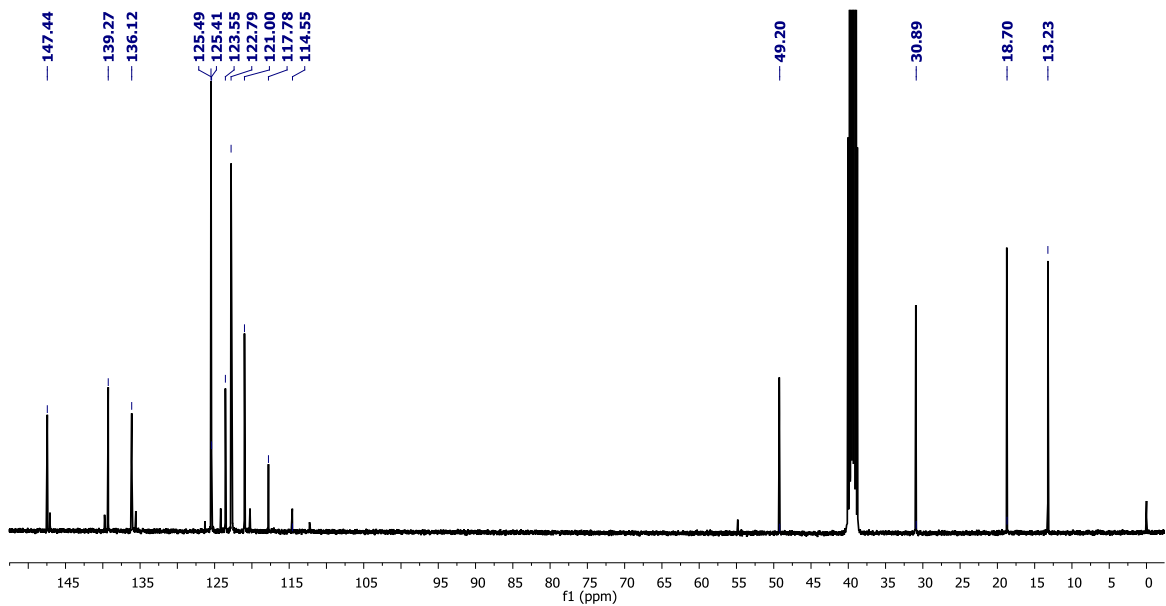


Figura 48: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(4-nitrofenil)-Imidazol (45).

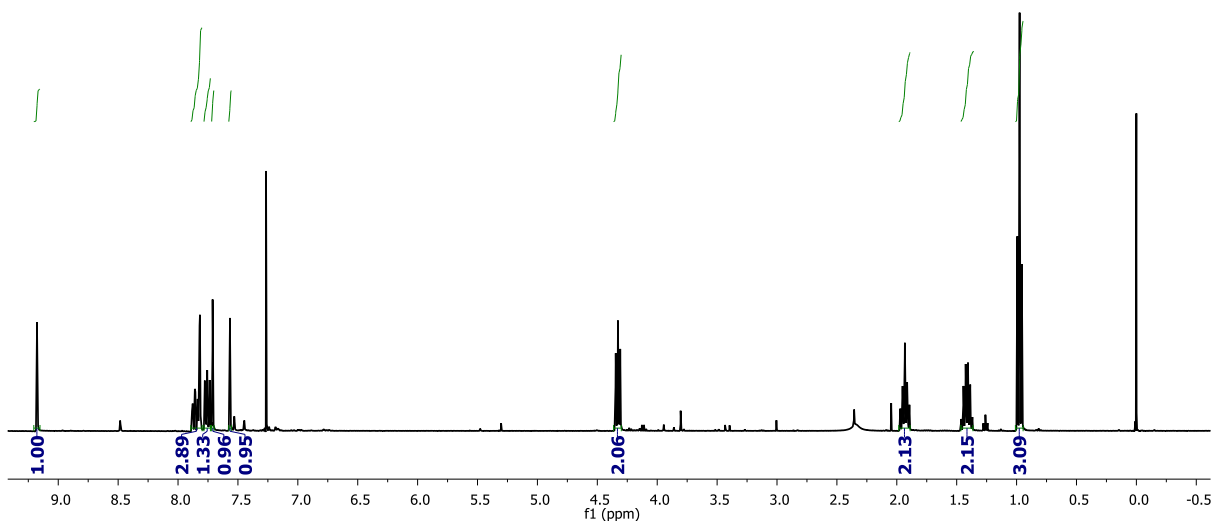
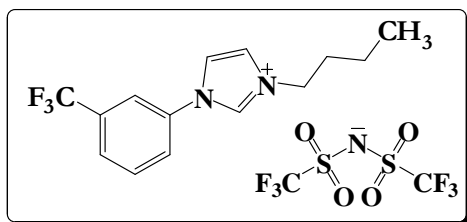


Figura 49: Espectro de RMN ^1H do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (**46**).

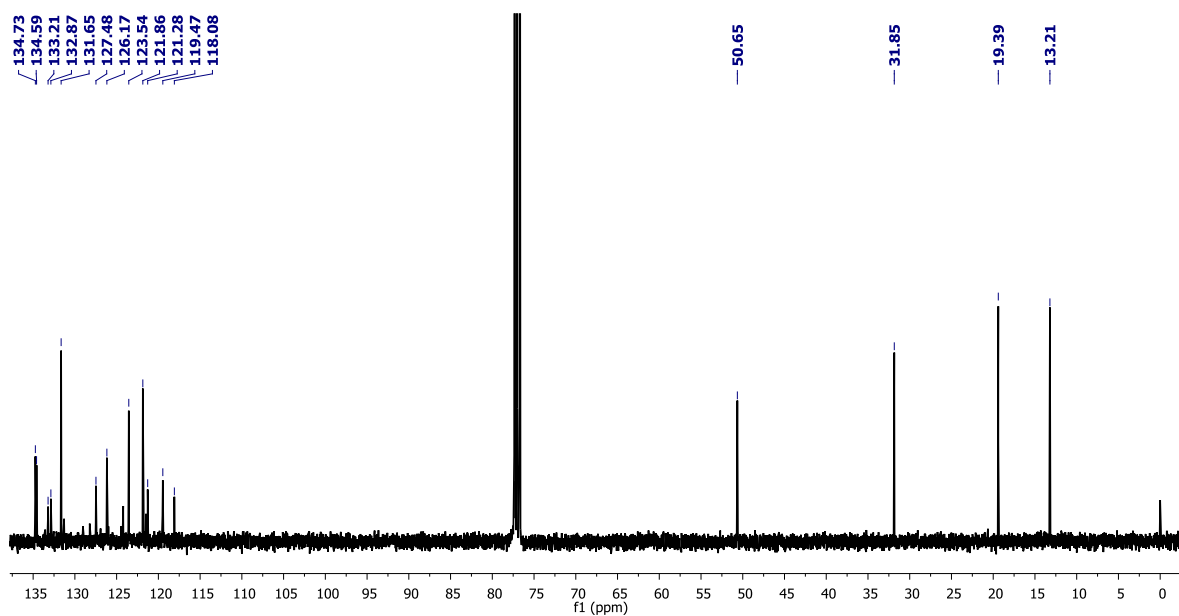


Figura 50: Espectro de RMN ^{13}C do Bis(Trifluorometanossulfonimidato) de 1-Butil-3-(3-trifluorometilfenil)-Imidazol (**46**).

8.2. Dados Extração

Tabela 13: Tabela de dados extração de DBT em dodecano.

EXTRAÇÃO SOLUÇÃO DIBENZOTIOFENO 500 mg/kg				
LÍQUIDO IÔNICO	ÁREA DO PICO NA SOLUÇÃO PADRÃO	AREA DO PICO NA SOLUÇÃO EXTRAÍDA	K	% EXTRAÍDA
BMIM/NTf ₂	42.397,9	26.301,9	0,61	37,96
CF ₃ /BF ₄	42.403,9	25.589,0	0,66	39,65
BMIM/BF ₄	42.398,9	23.782,1	0,78	43,91
F/BF ₄	42.401,9	21.893,9	0,94	48,37
CF ₃ / NTf ₂	42.402,9	21.575,4	0,97	49,12
CH ₃ /BF ₄	42.409,9	18.856,5	1,25	55,54
OCH ₃ /BF ₄	42.407,9	18.493,0	1,29	56,39
F/ NTf ₂	42.400,9	17.408,8	1,44	58,94
OCH ₃ / NTf ₂	42.406,9	15.229,6	1,78	64,09
CH ₃ / NTf ₂	42.408,9	14.990,1	1,83	64,65
Br/ NTf ₂	42.399,9	14.378,7	1,95	66,09
CN/ NTf ₂	42.405,9	13.650,1	2,11	67,81
NO ₂ / NTf ₂	42.404,9	11.500,6	2,69	72,88

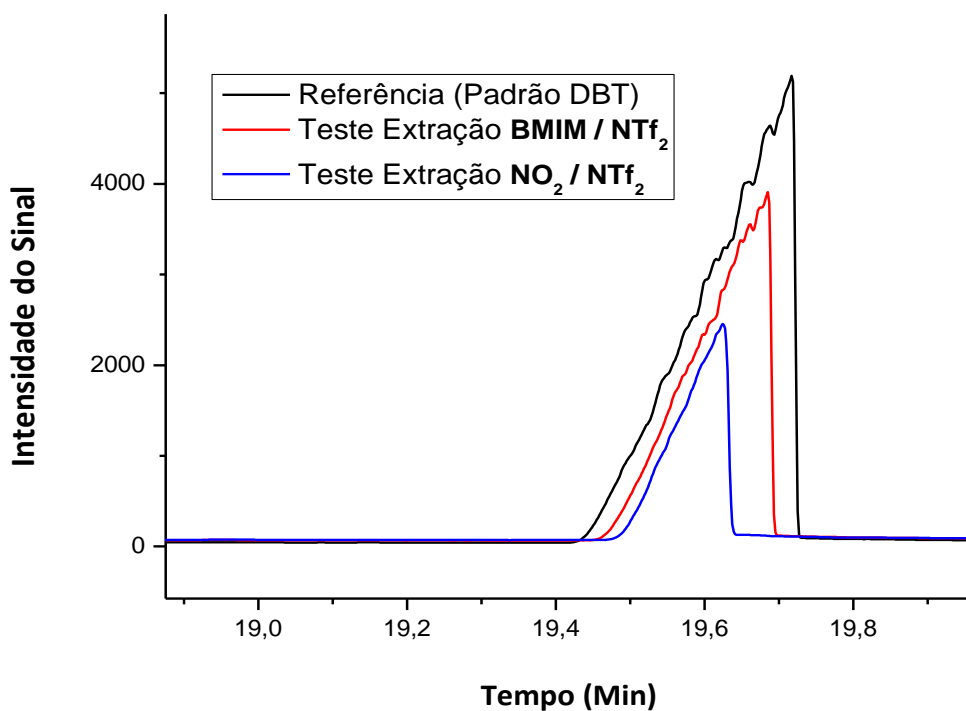


Figura 51: Extração DBT - Sobreposição das Expansões dos Cromatogramas.

Tabela 14: Tabela de dados extração de Acridina em dodecano.

EXTRAÇÃO SOLUÇÃO ACRIDINA 500 mg/kg				
LÍQUIDO IÔNICO	ÁREA DO PICO NA SOLUÇÃO PADRÃO	AREA DO PICO NA SOLUÇÃO EXTRAÍDA	K	% EXTRAÍDA
BMIM/BF ₄	97.140,10	36.551,80	1,66	62,37
BMIM/ NTf ₂	97.139,10	36.090,10	1,69	62,85
CF ₃ /BF ₄	97.145,10	34.292,20	1,83	64,70
F/BF ₄	97.143,10	27.454,70	2,54	71,74
OCH ₃ /BF ₄	97.149,10	22.691,40	3,28	76,64
CH ₃ /BF ₄	97.151,10	21.651,40	3,49	77,71
Br/ NTf ₂	97.141,10	15.366,10	5,32	84,18
F/ NTf ₂	97.142,10	13.481,60	6,21	86,12
CF ₃ / NTf ₂	97.144,10	12.498,90	6,77	87,13
OCH ₃ / NTf ₂	97.148,10	11.073,10	7,77	88,60
CH ₃ / NTf ₂	97.150,10	8.501,25	10,43	91,25
CN/ NTf ₂	97.147,10	3.143,00	29,91	96,76
NO ₂ / NTf ₂	97.146,10	71,29	1361,77	99,93

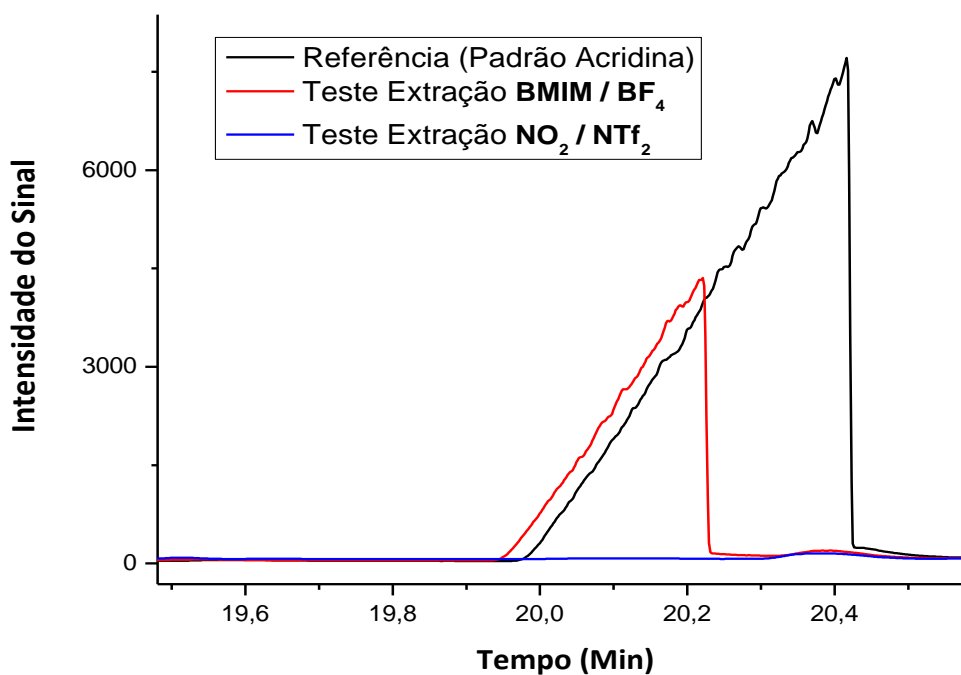


Figura 52: Extração Acridina - Sobreposição das Expansões dos Cromatogramas.