

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

CLÁUDIA CRISTIANA CASSOL

**REMOÇÃO DE DIBENZOTIOFENO DE N-OCTANO COM SÍLICAS
HÍBRIDAS DERIVADAS DO FRAGMENTO IMIDAZÓLIO**

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

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos
Coorientador

Porto Alegre, Abril/2012

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais foram devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro/2008 e abril/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Jairton Dupont e Co-orientação do Professor Doutor João Henrique Z. dos Santos. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher

Prof. Dr. Flávio André Pavan

Profa. Dra. Ione Maluf Baibich

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos
Co-orientador

Cláudia Cristiana Cassol
Doutoranda

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Jairton Dupont pela possibilidade de realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador João Henrique Z. dos Santos pelas conversas e conhecimentos dados.

Ao professor e amigo Sérgio Ribeiro Teixeira (Durão)

Aos colegas do laboratório K-102 do Instituto de Química da UFRGS.

Em especial aos colegas Fabrício e Aline.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS.

A todos meus amigos que de alguma maneira me ajudaram durante essa fase.

Aos amigos Ana e Arnold e todos seus filhotes.

A amiga e conselheira Rose Möhler e ao Tomás.

A amiga Fabi casada ou solteira.

A amiga Carla desde o início lá no cursinho.

Ao meu grande amigo de Coração Bauer Ferrera.

A amiga de longe mas sempre pertinha Rachel.

A minha maninha e sobrinha Micheli Cassol.

Aos presentes que meu mano me deu Gabriela, LEONARDO e Luiza.

Aos meus maninhos Sandra e Leandro.

A minha mana Liliana que tem destaque especial por ter me aguantado bem mais que os outros.

A minha mãezinha querida.

Ao meu pai amado.

Ao meu time do coração. INTER!!!!

Ao mais especial de todos e que fez de tudo isso mais fácil, que sempre esteve do meu lado sem me cobrar nada. Meu gato lindo e gostoso. AMARELO.

Foi isso que aprendi durante este trabalho:
“Felicidade não é ter o que você quer, é querer o que você tem”

Spencer Johnson

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	IX
ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O ESTADO DA ARTE	1
1.2. UMA ALTERNATIVA: EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS	4
1.3. LÍQUIDOS IÔNICOS	5
1.3.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	5
1.4. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO: LÍQUIDOS IÔNICOS.....	9
1.5. O SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO.....	14
2. OBJETIVOS.....	35
3. EXPERIMENTAL	36
3.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS FUNCIONALIZADO COM ALCÓXIDO DE SILÍCIO E DOS ADSORVENTES.....	36
3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE	40
3.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	40
3.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	41
3.2.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	42
3.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	42
3.2.5 ANÁLISE TEXTURAL (ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO)	42
3.3. ANÁLISE QUANTITATIVA.....	44
3.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH	44

3.3.2 UV-VISÍVEL	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	47
4.2. ESTUDOS EXPLORATÓRIOS	49
4.3. SÍNTESE DOS ADSORVENTES	58
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	64
4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE ELEMENTAR.....	64
4.5. ANÁLISE TEXTURAL	74
4.6. TESTES DE EXTRAÇÃO.....	78
4.6.1 PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	79
5. CONCLUSÕES.....	100
6. REFERÊNCIAS	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reações de HDS do tiofeno.....	2
Figura 2. Reatividade dos vários compostos orgânicos de enxofre no HDS. Relação entre o tamanho do anel e as posições das substituições no anel. Figura adaptada da referência9.....	2
Figura 3. Número de citações bibliográficas em trabalhos envolvendo dessulfurização nos últimos anos. Fonte http://apps.isiknowledge.com	3
Figura 4. Esquema geral do processo de extração líquido-líquido via dessulfurização oxidativa (ODS).....	5
Figura 5. Exemplos de cátions e ânions constituintes dos LIs.....	6
Figura 6. Alguns cátions dicatiônicos e tricatiônicos simétricos e assimétricos.....	7
Figura 7. Relação das diferenças estruturais do cátion imidazólio associado ao mesmo ânion PF_6^- , com os respectivos pontos de fusão.....	8
Figura 8. Síntese dos LIs derivados do cátion imidazólio com diferentes grupos funcionais, tais como, alcenos, alcinos, ácido carboxílico, éster, contendo grupo $Si(OMe)_3$, tiol, hidroxila, álcool, éter, tiol, dieno, cadeias fluoradas, entre outros.....	8
Figura 10. Estrutura molecular do composto (1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza (A). Vista da estrutura cristalina (B) ao longo do eixo cristalográfico b. O ânion $CH_3SO_3^-$ é mostrado como tetraedros.....	12
Figura 11. Capacidade de extração de benzeno (b), compostos sulfurados (DBT) e piridina (py) em <i>n</i> -octano com o $BMI.N(Tf)_2$. Tempo de contato sob agitação de cada experimento 20 minutos.....	13
Figura 12. Classificação das nomenclaturas de interação. Imobilizado corresponde a ligações covalentes. Suportado quando a estrutura é governada por interações fracas de van der Waals e ligações de hidrogênio.....	20
Figura 13. Imobilização dos LIs via ânion.....	21
Figura 14. Imobilização via cátion (processo grafting).....	21
Figura 15. Imobilização via cátion (processo sol-gel). As diferenças na forma de como o LI esta interagindo com a superfície do suporte podem levar a uma ampla faixa de aplicação	

destes materiais uma vez que diferentes características serão obtidas dependendo do tipo de interação deste com o suporte sólido.....	22
Figura 16. Interação por confinamento. As moléculas ficam dispersas fisicamente dentro de uma estrutura pré-formada.....	22
Figura 17. Modos de interação com o suporte. R representa um fragmento iônico-orgânico. Esquema adaptado do artigo.149.....	24
Figura 18. Estrutura de alguns monômeros funcionalizados usados na síntese sol-gel de materiais híbridos.....	26
Figura 19. Reação de hidrólise de um alcóxissilicato.....	26
Figura 20. Reação de Condensação.....	26
Figura 21. Policondensação com a formação de uma rede de sílica.....	27
Figura 22. Metodologia Sol-gel associada ao processo <i>template</i>	28
Figura 23. Comparação para diferentes ânions para o LI de forma geral BMI. Ânion. Comparação para diferentes cátions derivados do núcleo piridínio com os LIs de forma geral, cátion.BF ₄ . Comparação para natureza das moléculas aromáticas sulfuradas.....	29
Figura 24 Interação de hidrogênio do tipo CH— π entre DBT e os hidrogênios do anel imidazólio.....	30
Figura 25. Interação de hidrogênio do tipo CH— π entre DBT e os hidrogênios do anel imidazólio.....	31
Figura 26. Esquema geral da parte experimental: síntese dos LI-Si, rota de síntese, sistema de adsorção, caracterização e quantificação dos materiais. Metil (Me), n-butil (Bu), acetonitrila (CN), bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf) ₂ -). Análise termogravimétrica (TGA), análise espectroscópica no infravermelho (FTIR), análise elementar (CHN), propriedades texturais de nitrogênio (SBET) e dibenzotiofeno (DBT).....	36
Figura 27. Síntese do LI-Si funcionalizado. Metil (Me), n-butil (Bu).....	37
Figura 28. Metátese do ânion cloreto por bis(trifluorometano-sulfonil)imidato. Metil (Me), n-butil (Bu), acetonitrila (CN).....	37

Figura 29. Síntese dos adsorventes. Séries de síntese sol-gel, S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), S2 (com etanol e pré-hidrólise) e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise). n-Butil (Bu), cloreto (Cl).....	37
Figura 30. Rotas de síntese sol-gel com e sem LI. S1: TEOS, água, etanol e HF. S2: TEOS, água e HF. S3: pré-hidrólise, TEOS, água, etanol e HF. Metil (Me), n-butil (Bu) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf) ₂ -). Técnicas de caracterização utilizadas. Ressonância magnética nuclear (RMN), análise elementar (CHN), propriedades texturais de nitrogênio (SBET), análise espectroscópica no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Metil (Me), n-butil (Bu) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf) ₂ -).....	38
Figura 31. Técnicas de caracterização utilizadas. Ressonância magnética nuclear (RMN), análise elementar (CHN), propriedades texturais de nitrogênio (SBET), análise espectroscópica no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Metil (Me), n-butil (Bu) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf) ₂ -).....	40
Figura 32. Síntese dos LIs funcionalizados com alcóxido de silício (LI-Si). Metil (Me) e butil (Bu). Ânion cloreto (Cl ⁻).....	47
Figura 33 Espectro de ¹ H RMN (A) e ¹³ C RMN, APT (B). BISiCl, 300 MHz, 25 °C em CD ₃ CN.....	47
Figura 34. Metátese do ânion cloreto (Cl ⁻) para bis(trifluorometano-sulfonil)imidato, (N(Tf) ₂ -).....	48
Figura 35. Fluxograma com as rotas exploradas nos estudos exploratórios.....	50
Figura 36. Reação sol-gel com os quatro LIs em água, etanol e HF. Permanência de 1 semana à temperatura ambiente (TA). Metil (Me), butil (Bu), cloreto (Cl) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf) ₂ -).....	50
Figura 37. Reação sol-gel com dois Lis-Si em água, etanol, HF e fonte adicional de silício (TEOS). Metil (Me), butil (Bu), e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf) ₂ -).....	51
Figura 38. Foto da aparência da sílica sintetizada com o LI-Si, bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio.....	52
Figura 39. Reação Sol-gel com dois LIs em água, etanol, NH ₄ OH e fonte adicional de silício (TEOS). Metil (Me), butil (Bu), e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato N(Tf) ₂ -.....	53

Figura 40. Reação sol-gel com dois LIs em água, etanol, NH ₄ OH e fonte adicional de silício (TEOS). Metil (Me), butil (Bu), e ânion cloreto.....	54
Figura 41. Formação do gel durante a síntese. Fase inicial e após algum tempo de reação a 60 °C que possibilitou a secagem do solvente.....	54
Figura 42. Espectros de FTIR de (a) ESG, (b) ESGLI e (c) BISiCl. ESGLI, tal que, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), LI para o líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl).....	56
Figura 43. Representação esquemática da sílica gel e seus respectivos grupos SiOH encontrados nas extremidades assim como o fragmento imidazólio incorporado para as séries usadas. S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), S2 (com etanol e pré-hidrólise) e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise).....	58
Figura 44. Espectros de ¹³ C RMN de sólidos das amostras SGLI e SGLIP.....	60
Figura 46. Esquema geral com a descrição das condições de síntese das diferentes séries S1, S2 e S3.....	62
Figura 47. Foto da aparência da sílica sintetizada com o LI-Si, Cloreto de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio.....	63
Figura 48. Decomposição térmica de EMI.Br com os produtos de decomposição brometano, bromoetano, metilimidazol, etilimidazol e etileno.....	67
Figura 49. Termogramas do cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl) e da iono-sílica (ESGLI), correspondente, respectivamente a linha tracejada e a linha sólida. Com valores de perda de peso (%/°C) variando para cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl), I (0%), II (71%) e III (8%) e ESGLI, I (5%), II (17%) e III (9%). ESGLI, tal que, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), LI para o líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl).....	68
Figura 50. Termogramas (A) TGA e (B) DTA para os materiais sintetizados com LI como na S1 (II), S2 (I) e S3 (III). S1 (com etanol e pré-hidrólise), S2 (com etanol e sem pré-hidrólise); e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise).....	69
Figura 51. Termogramas (A) TGA e (B) DTA para os materiais sintetizados na mesma S2 (com etanol e sem pré-hidrólise). Gráfico I, (com fragmento iônico e processo <i>template</i>), gráfico II (com fragmento iônico e processo <i>imprinting</i>) e gráfico III (somente com fragmento iônico).....	70

Figura 52. Termogramas (A) TGA e (B) DTA. Gráfico I, líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício, BISiNT e gráfico II, iono-sílica derivada do mesmo fragmento iônico.....	71
Figura 53. Estruturado da iono-sílica (MESGLI). Metil (Me), cloreto (Cl).....	72
Figura 54. Tipos de isotermas de adsorção (A) e tipos de histereses (B).203, ²⁰⁴	74
Figura 55. Isotermas para os sistema estudados HESGLIPT, tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo <i>imprinting</i> (P), processo <i>template</i> (T).....	75
Figura 56. Método S1 (com etanol e sem pré-hidrólise) dos quatro diferentes adsorventes (■) ESG, (●) ESGLI, (▲) ESGLIP e (○) ESGLIT, para o ajuste não linear. O sistema ESGLI foi representado, mas não teve valores de y. Em que, ESGLIPT, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo <i>imprinting</i> (P), processo <i>template</i> (T). No gráfico, enxofre (S), adsorvente (Si), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (Ce) e quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (qe).....	81
Figura 57.Sistema S2 (com etanol e pré-hidrólise) dos quatro diferentes adsorventes (■) HESG, (●) HESGLI, (▲) HESGLIP e (○) HESGLIT, para o ajuste não linear. Em que, HESGLIPT, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo <i>imprinting</i> (P), processo <i>template</i> (T). No gráfico, enxofre (S), adsorvente (Si), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (Ce) e quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (qe).....	87
Figura 58. Sistema S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise) dos quatro diferentes adsorventes (■) SG, (●) SGLI, (▲) SGLIP e (○) SGLIT, para o ajuste não linear. Em que, SGLIPT, rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo <i>imprinting</i> (P), processo <i>template</i> (T). No gráfico, enxofre (S), adsorvente (Si), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (Ce) e quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (qe).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais bandas de espectroscopia molecular no infravermelho com Transformada de Fourier, atribuídas a diferentes grupos presentes em ESG, ESGLI e BISiCl.....	57
Tabela 2. Tipos de carbonos no cátion e seus respectivos deslocamentos químicos em ppm, para os sistemas LI-Si precursor, as iono-sílicas SGLI, SGLIP e a sílica pura SG.....	60
Tabela 3 Percentagem de átomos de silício designado Q ₂ , Q ₃ , Q ₄ de acordo com o número de grupos ligados OSi e T ₂ , T ₃ e T ₄ , conforme incorporação de um novo átomo de silício.....	61
Tabela 4. Medidas quantitativas comparativas do fragmento iônico-orgânico nas iono-sílicas por análise elementar e termogravimétrica.....	64
Tabela 5. Medidas das temperaturas de decomposição comparativas do fragmento iônico-orgânico nas iono-sílicas e LI-Si por análise de DTA.....	69
Tabela 6. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação do modelo de Langmuir.....	82
Tabela 7. Propriedades texturais dos sistemas da série (S1) e percentagem de enxofre removida por grama de adsorvente.....	83
Tabela 8. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação dos modelos de Freundlich.....	86
Tabela 9. Propriedades texturais dos sistemas da série (S2) e percentagem de enxofre removida por grama de adsorvente.....	88
Tabela 10. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S2 (com etanol e com pré-hidrólise), ajustados segundo a equação do modelo de Langmuir.....	90
Tabela 12. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S2 (com etanol e com pré-hidrólise), ajustados segundo a equação de Freundlich.....	91

Tabela 13. Propriedades texturais dos sistemas da série (S3) e percentagem de enxofre removida por grama de adsorvente.....	93
Tabela 14. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação do modelo de Langmuir.....	94
Tabela 15. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação de Freundlich.....	96

ABREVIATURAS

HDT = Hidrotatamento

HDS = Hidrodessulfurização

ODS = Dessulfurização oxidativa de enxofre

LI = Líquido iônico

Cl^- = Ânion cloreto

Br^- = Ânion brometo

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ = Ânion etanosufônico

CH_3SO_3^- = Ânion metanosulfonato

BF_4^- = Ânion tetrafluoroborato

PF_6^- = Ânion hexafluorofosfato

$\text{N}(\text{Tf})_2^-$ = Ânion bis(trifluorometano-sulfonil)imidato

Me = Metil

Bu = *n*-Butil

EM = 1-Etil-3-metil

PM = 1-Propil-3-metil

BM = 1-*n*-Butil-3-metil

HM = 1-Hexil-3-metil

DM = 1-Decil-3-metil

BISiCl = Cloreto de 1-*n*-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio

MISiCl = Cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio

MISiN = Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio

BISiN = Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-Butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio

EMI.Br = Brometo de 1-etil-3-metilimidazólio

MOI.BF₄ = Tetrafluoroborato de 1-metil-3-*n*-octilimidazólio

BMI.PF₆ = Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3metilimidazólio

BMI.N(Tf)₂ = Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3metilimidazólio

LiN(Tf)₂ = Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de lítio

Py = Piridina

S = Enxofre

DBT = Dibenzotiofeno

H₂S = Sulfeto de hidrogênio

MeCN = CN = acetonitrila

DMSO = Dimetilsulfóxido

DMF = Dimetilformamida

CO₂ = Dióxido de carbono

KBr = Brometo de potássio

HBr = Ácido bromídrico

HF = Ácido fluorídrico

NH₄OH = Hidróxido de amônio

BET = Brunauer – Emmett – Teller

BJH = Barret – Joyner – Halenda

FTIR = Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

3D FTIR = Três dimensões FTIR

DRIFTS = Espectroscopia de refletância difusa no Infravermelho Médio com transformada de Fourier

ATR = Espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada

¹H RMN = Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

¹³C RMN = Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

APT = Teste de próton anexada

CP/MAS = Caracterização de polimorfismo por RMN de alta resolução no estado sólido

²⁹Si RMN = Ressonância Magnética Nuclear de sílcio

HPLC = Em inglês: High Performance/Pressure Liquid Chromatography ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

CG = Cromatografia gasosa

CHN = Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

TGA = Análise termogravimétrica

DTA = Análise térmica diferencial

MCPs = Polímeros de coordenação microporosos

CA = Carvão ativado

MCM = Mobil material cristalino, série de materiais mesoporosos

ETS = Titanosilicatos do tipo Engelhard

TBM = Terc-butil mercaptana

THT = Tetrahidrotiofeno

PEG = Polietilenoglicol

PES = Polietersulfano

PU = Poliuretano

PVDF = Polímero fluoreto de polivinilideno

Cu-Y = Zeólita tipo Y modificada com cobre

PAA = Ácido poliacrílico

PSSA = Ácido poliestireno sulfônico

PEI = Polieterimida

Al₂O₃ = Trióxido de alumínio ou alumina

SiO₂ = Dióxido de silício ou sílica

SiOSi = Ligações silicato

OMe = Grupo metóxi

TEOS = $\text{Si}(\text{OEt})_4$ = tetraetoxissilano

$\text{Si}(\text{OEt})_3$ = Trietoxissilano

PDMS = Polidimetilsiloxano

TMOS = Tetrametoxissilano

MTMS = Metiltrimetoxissilano

PTMOS = Propiltrimetoxissilano

SLPs = Sistema de fase líquida suportada

S1 = Série com etanol e sem pré-hidrólise

S2 = Série com etanol e pré-hidrólise

S3 = Série sem etanol e sem pré-hidrólise

H = Pré-hidrólise

E = Etanol

SG = Rota sintética sol-gel

Li-Si = Líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício

P = Processo *imprinting*

T = Processo *template*

HESGLIPT = tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T)

μs = Microsegundo

Hz = Unidade de frequência hertz

V_p = Volume de poro

D_p = Diâmetro de poro

C_e = Concentração inicial do analito na fase líquida

q_e = Quantidade do analito adsorvido no equilíbrio

C_0 = Concentração de equilíbrio do analito na fase líquida

K_F = Constante de Freundlich

n = Expoente de Freundlich

K_L = Constantes de equilíbrio de Langmuir

q_m = Capacidade de adsorção da monocamada

a_m = Afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes

q'_m = Densidade máxima de sítios ativos por unidade de área do adsorvente

TA = Temperatura ambiente

T_M = Temperatura máxima do pico de decomposição

v_{as} = Estiramento assimétrico

v_s = Estiramento simétrico

(δ) = Deformação

R^2 = coeficientes de determinação

RESUMO

A síntese dos líquidos iônicos funcionalizados com alcóxido de silício foi realizada através da reação de quaternização de alquilimidazol com (3-cloropropil)trimetoxisilano. Os resultados demonstram que o fragmento iônico está presente no material sintetizado. As temperaturas de decomposição do fragmento imidazólio aumentaram quando ligado na estrutura da sílica confirmando o aumento de estabilidade do mesmo. As medidas texturais foram realizadas por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Os parâmetros das equações das isotermas, segundo os modelos de Langmuir e Freundlich podem explicar o sistema de adsorção. Devido às características do composto de enxofre utilizado (DBT) acredita-se que o mecanismo de sorção seja através de interação química intermolecular entre os hidrogênios do fragmento imidazólio e a densidade eletrônica do sistema π das moléculas aromática.

As iono-sílicas demonstraram favorável capacidade de adsorção para moléculas de enxofre. Os dados experimentais se adequam bem ao modelo da isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich que foram confirmados por uma boa correlação linear encontrada pelos valores obtidos dos coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,98 dentro da faixa de concentração analisada.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O ESTADO DA ARTE

A indústria do refino do petróleo tem realizado esforços na tentativa de reduzir os níveis de enxofre na gasolina devido à necessidade de combustíveis menos poluentes e a crescente conscientização em relação às questões ambientais.¹ Todos os esforços visam à preservação dos recursos naturais do planeta. Compostos de enxofre representam um risco ao meio ambiente, uma vez que são transformados, durante a combustão de óleos combustíveis, em espécies SO_x , dotadas de elevada toxicidade para os seres humanos. Além disso, colaboram para a chuva ácida e são capazes de oxidarem e destruírem materiais metálicos.

O processo padrão usado na remoção de compostos de enxofre é através de hidrotratamento (HDT) pelo processo de hidrodessulfurização (HDS).² Trata-se de uma tecnologia bem estabelecida na indústria de petróleo, com algumas limitações em constante busca de aprimoramento, como o envenenamento do catalisador por moléculas de nitrogênio.^{3, 4} O processo de HDS consiste, de uma maneira geral, no tratamento de frações do petróleo, durante o qual a maioria dos compostos de enxofre são removidos por reação catalítica, na presença de hidrogênio e catalisador, tais como $CoMo/Al_2O_3$ ou $NiMo/Al_2O_3$,⁵ entre outros. Essas reações requerem consumo alto de energia devido à utilização de altas pressões (20-100 atm) e temperaturas (300-340 °C).⁶

As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis. Os compostos contendo enxofre são convertidos em H_2S e nos hidrocarbonetos correspondentes. No exemplo da Figura 1, pode-se ver a reação de hidrodessulfurização do tiofeno que produz 1,3-butadieno o qual, por sua vez, sofre hidrogenação e resulta em buteno e butano pela saturação das duplas ligações das moléculas.⁷

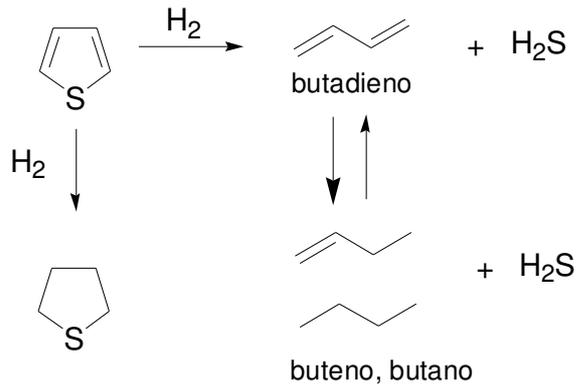


Figura 1. Reações de HDS do tiofeno.

A reatividade dos compostos sulfurados no processo HDS está fortemente relacionada à sua estrutura molecular⁸. O processo de HDS é eficiente na remoção de compostos sulfurados lineares, tais como, tióis, tioésteres os quais são convertidos facilmente. Por outro lado, compostos aromáticos derivados do anel tiofênico, como exemplificado na Figura 2, são menos reativos.⁹

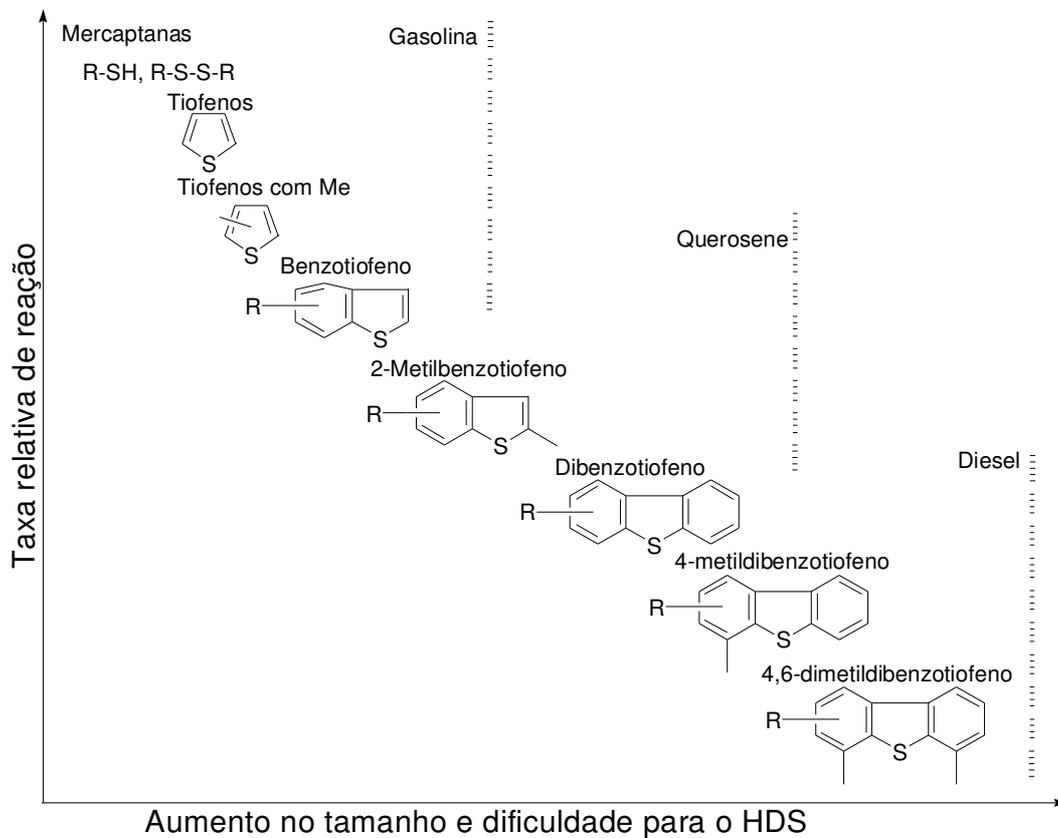


Figura 2. Reatividade dos vários compostos orgânicos de enxofre no HDS. Relação entre o tamanho do anel e as posições das substituições no anel. Figura adaptada da referência⁹

O processo de HDS apresenta limitações e o maior desafio é a remoção de compostos aromáticos sulfurados. Deste modo, esse processo necessita de inovações levando em consideração as demandas dos cenários nacional e mundial: a diminuição no limite de enxofre permitido implica que mais compostos refratários tem que ser convertidos.

Várias tecnologias recebem destaques na literatura como aplicações alternativas que podem ser acopladas às unidades tradicionais de HDS numa pré- ou pós-dessulfurização. Estas tecnologias se baseiam na ausência de hidrodessulfurização agindo seletivamente nos compostos de enxofre refratários derivados do anel tiofênico. A facilidade na combinação com outras tecnologias e o fato de serem interessante do ponto de vista econômico, torna estes estudos relevantes.¹⁰

A obtenção de um combustível com baixo teor de enxofre, associado a um custo menor do processo mostra ser um importante ponto de estudo. Um crescente número de publicações, nos últimos dez anos, demonstra o interesse em dessulfurização inclusive com aplicações industriais, conforme apresentado na Figura 3.

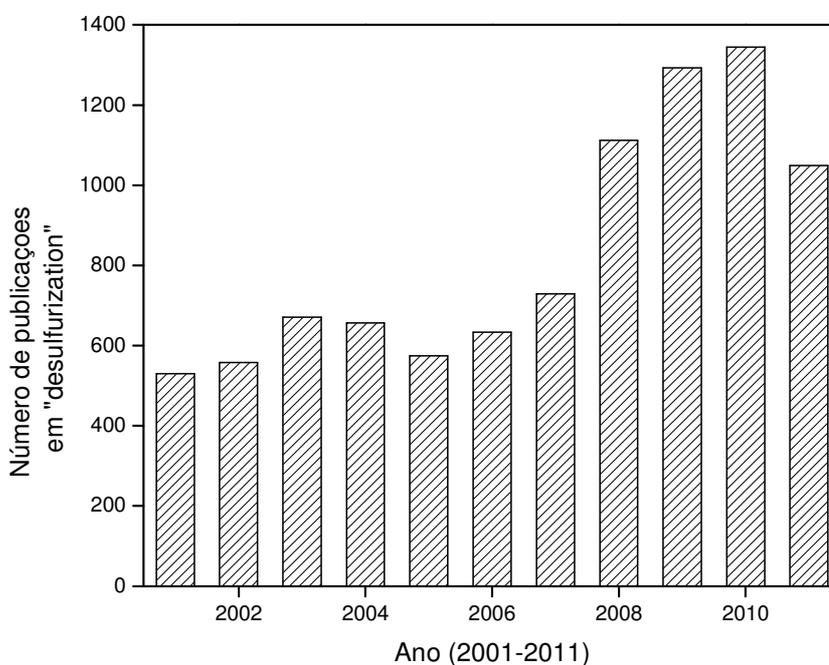


Figura 3. Número de citações bibliográficas em trabalhos envolvendo dessulfurização nos últimos anos. Fonte <http://apps.isiknowledge.com>.

A utilização de temperaturas mais amenas ou mesmo a temperatura ambiente e pressão atmosférica são em geral as características desses processos. Como exemplos, pode-se destacar a extração líquido-líquido,¹¹ oxidação catalítica, biodessulfurização, separação por membranas que tem mostrado alta seletividade para compostos de enxofre,¹²⁻¹⁴ pervaporação¹⁵ e adsorção ou extração sólido-líquido que são aplicadas para a remoção de compostos refratários de enxofre derivados do benzotiofeno.¹⁶

1.2. UMA ALTERNATIVA: EXTRAÇÃO COM SOLVENTES ORGÂNICOS

O processo de extração líquido-líquido pode se dar pela remoção de organosulfurados pelo processo de dessulfurização oxidativa de enxofre (ODS).¹⁷ Neste processo, as reações de oxidação e extração são combinadas em um único sistema em duas etapas simultâneas de oxidação e extração líquido-líquido.¹⁸ As maiores vantagens do processo de ODS são o uso de pressão atmosférica, temperaturas de reação de 60 a 90 °C e a ausência de hidrogênio, quando comparadas ao processo de HDS.¹⁹

Outra característica do processo de ODS é que compostos como dibenzotiofeno (DBT) são facilmente oxidados usando um agente oxidante para formar compostos que são preferencialmente extraídos do óleo.²⁰ Os derivados formados, sulfóxidos e sulfolanas, conforme representado esquematicamente na Figura 4, são extraídos por um solvente polar devido ao aumento relativo da polaridade destes tiocompostos.²¹⁻²⁹

O processo ODS é um dos exemplos que aparece na literatura como um complemento antes ou após do processo de HDS. A fase solvente em geral é representada por solventes orgânicos polares como acetonitrila (MeCN),^{26,30} dimetilsulfóxido (DMSO),²³ dimetilformamida (DMF)²⁴ ou metanol.³¹

Como desvantagens nestes sistemas de extração líquido-líquido, que utilizam solventes orgânicos, pode-se destacar o uso de grandes quantidades destes materiais voláteis e inflamáveis, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana.³² O uso de um agente oxidante durante o processo, torna-o problemático quanto à reutilização e/ou descarte final. O uso de catalisadores heterogêneos elimina este problema, mas ainda deixa o sistema com um elevado custo.³³⁻³⁵

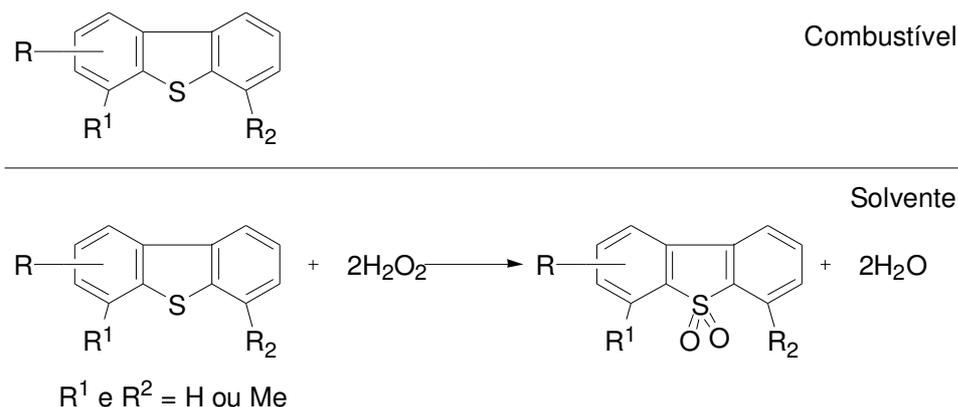


Figura 4. Esquema geral do processo de extração líquido-líquido via dessulfurização oxidativa (ODS).

Uma alternativa que tem recebido destaque na literatura para substituição de solventes orgânicos tradicionais para laboratório e aplicações industriais é o uso de líquidos iônicos (LI).^{36, 37} Recebe destaque o uso de LI no processo ODS²⁷⁻²⁹ em que complexos oxidantes derivados de tungstênio e molibdênio são imobilizados para o reação de oxidação em um LI.³⁸ Aqui, apesar do uso de agente oxidante, é possível reutilizar o solvente e diminuir os custos do processo.

1.3. LÍQUIDOS IÔNICOS

Nos últimos anos, o uso de sais fundidos a temperatura ambiente ou líquidos iônicos,^{27, 29, 38} tem se tornado muito difundido devido à crescente preocupação com o meio ambiente, de forma que a aplicação de LIs em processos de separação tem se mostrado promissor.

1.3.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

O interessante em LIs é a possibilidade da combinação entre cátions e ânions permitir o ajuste e modificação de suas propriedades.³⁹

Estes materiais apresentam interessantes propriedades, ambientalmente benignas (processo “verde”), tais como, pressão de vapor negligenciável⁴⁰ e não são inflamáveis.

Comparado aos solventes orgânicos tradicionais, os LIs apresentam ainda a vantagem da possibilidade de modificação de suas estruturas iônicas, tanto com relação ao cátion, como com relação ao ânion. Esses líquidos são termicamente estáveis com uma considerável distância entre o ponto de fusão e a temperatura de decomposição.⁴¹

Apresentam alta solubilidade para substâncias orgânicas e inorgânicas, polares e não polares. Além disso, os solventes iônicos podem ser em geral, recuperados e reutilizados. Por serem formados unicamente de íons, em vez de moléculas, apresentam diferente seletividade e reatividade quando comparados com solventes orgânicos tradicionais. Devido a essa versatilidade, os líquidos iônicos são utilizados em catálise,⁴² síntese, processos de extração, preparação de novos materiais, em processos de engenharia,⁴³ analítica e aplicação em biotecnologia, entre outros.⁴⁴

Do ponto de vista estrutural, como exemplo de cátions pode-se citar os derivados amônio ou fosfônio quaternário, piridínio,^{45, 46} isoquinolínio,⁴⁷ pirrolidínio e imidazólio. Entre os ânions merecem destaque Cl^- , Br^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$, CH_3SO_3^- , BF_4^- e PF_6^- . Associados, esses cátions e ânions formam os LIs. Cátions e ânions, bem como suas respectivas estruturas, podem ser vistas na Figura 5.

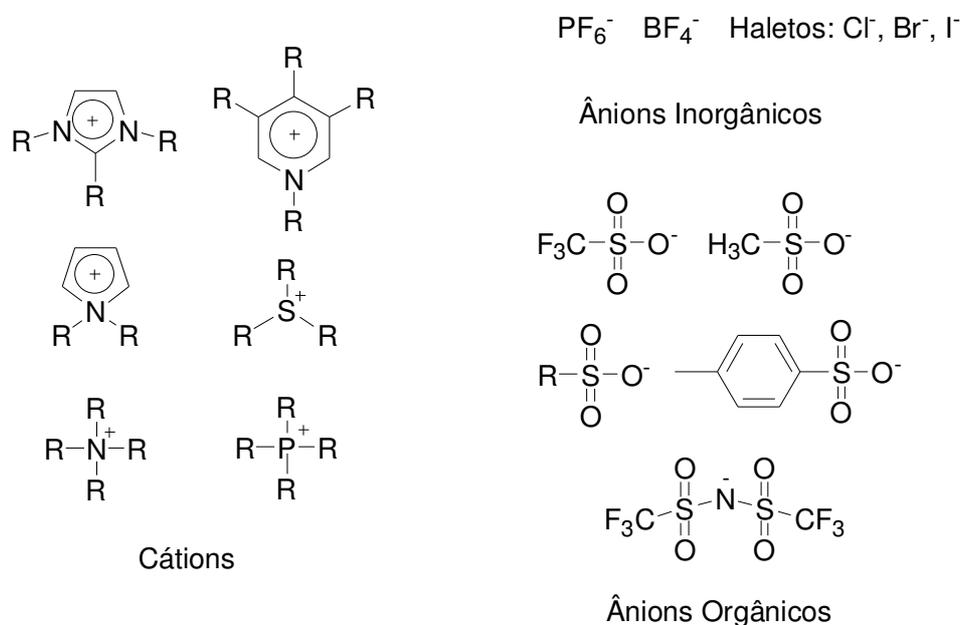


Figura 5. Exemplos de cátions e ânions constituintes dos LIs.

Além de LIs monocatiônicos, vem crescendo o número de trabalhos de investigação em LIs dicatiônicos⁴⁸ e tricatiônicos⁴⁹ simétrico e assimétrico com diferentes estruturas que podem ser visualizadas na Figura 6.⁵⁰⁻⁵²

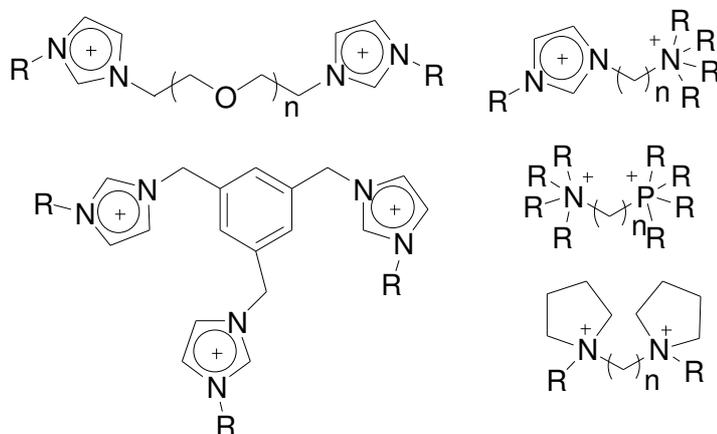


Figura 6. Alguns cátions dicatiônicos e tricatiônicos simétricos e assimétricos.

As propriedades destes materiais estão relacionadas com fatores estruturais como o substituinte da cadeia lateral do cátion, espaçador no caso de di- ou tricatiônicos ou a natureza do ânion, que afetam o ponto de fusão, a estabilidade térmica, entre outras propriedades.⁴⁸

Ânions haleto conferem menor estabilidade aos sais do que ânion, tais como, BF_4^- e PF_6^- .⁵³ Em relação aos cátions, o cátion imidazólio é mais estável termicamente quando comparado aos cátions piridínio, pirrolidínio e amônio uma vez que é mais resistente à abertura do anel durante o tratamento térmico.⁵⁴ A estrutura do cátion interfere nas propriedades térmicas dos LIs. A Figura 7 ilustra a dependência do ponto de fusão da estrutura do cátio imidazólio.⁵⁵ A estabilidade térmica relacionada e dada por TGA/DTA, também são relacionadas com a estrutura do cátion dos LIs.⁵⁶

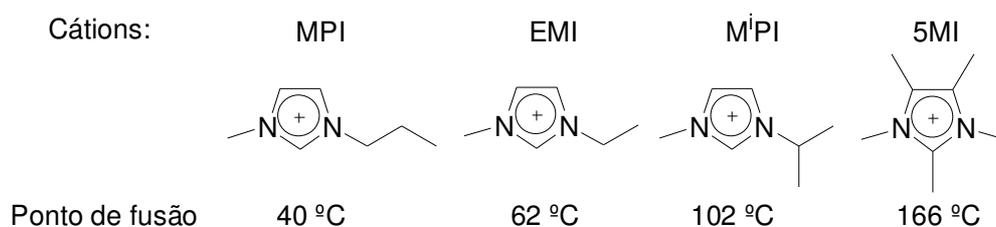


Figura 7. Relação das diferenças estruturais do cátion imidazólio associado ao mesmo ânion PF_6^- , com os respectivos pontos de fusão. 1-metil-3-propilimidazólio (MPI), 1-etil-3-metilimidazólio (EMI), 1-metil-3-isopropilimidazólio (MⁱPI) e pentametilimidazólio (5MI).

Uma das formas de síntese, ou funcionalização, de um LI pode ser via modificação do cátion, como por exemplo, o cátion imidazólio. A maioria dos grupos funcionais é introduzida via quaternização diretamente no núcleo imidazólio e geralmente resulta nos LIs desejados com bons rendimentos.⁵⁷ Um esquema geral dessa reação pode ser vista na Figura 8. A reação é geralmente fácil e em muitos casos não é necessário solvente.

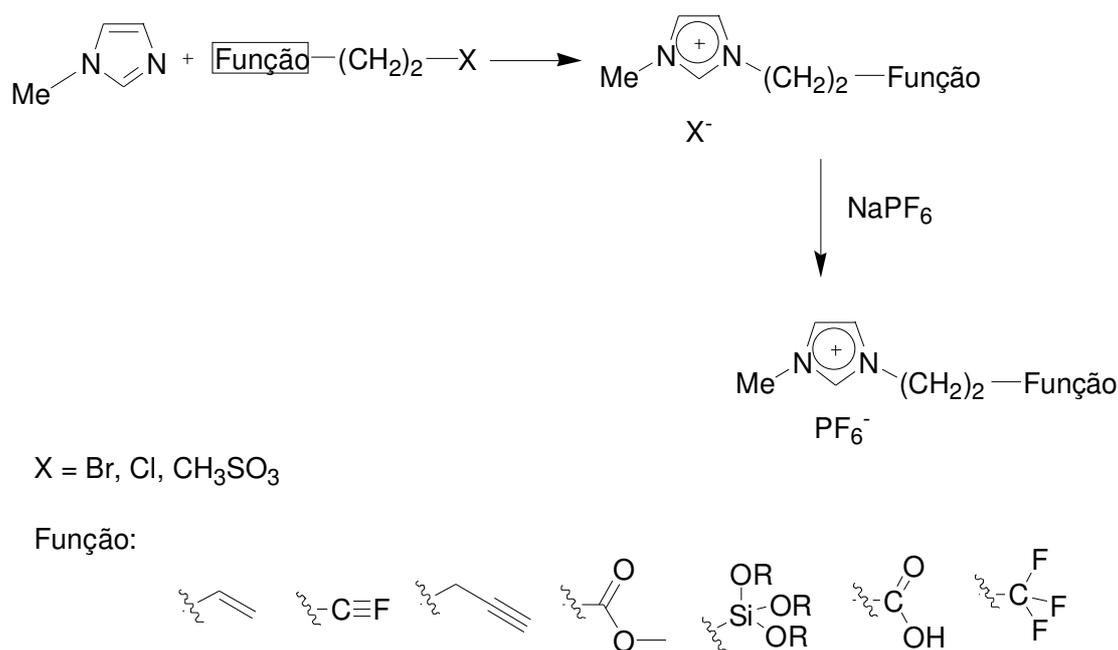


Figura 8. Síntese dos LIs derivados do cátion imidazólio com diferentes grupos funcionais, tais como, alenos, alcinos, ácido carboxílico, éster, contendo grupo $\text{Si}(\text{OMe})_3$, tiol, hidroxila, álcool, éter, tiol, dieno, cadeias fluoradas, entre outros.

A introdução de outras moléculas ou macromoléculas no LI provoca a perturbação da rede de ligações de hidrogênios podendo gerar, em alguns casos, nano-

estruturas com regiões polares e apolares onde compostos de inclusão podem ser formados. Uma nova fase líquida pode ser formada com solventes aromáticos.⁵⁸ Os LIs apresentam a característica de formar estruturas semi-ordenadas. Na Figura 9 é possível observar moléculas de benzeno presas nas cavidades do LI por interações π entre o anel aromático do fragmento imidazólio e o anel benzênico.

Devido a essa organização nanoestruturada dos sais,⁵⁹ LIs foram usados com o referido propósito de aplicação como agentes de extração, em processos de separação, uma vez que esses materiais apresentam propriedades seletivas para compostos aromáticos em geral.

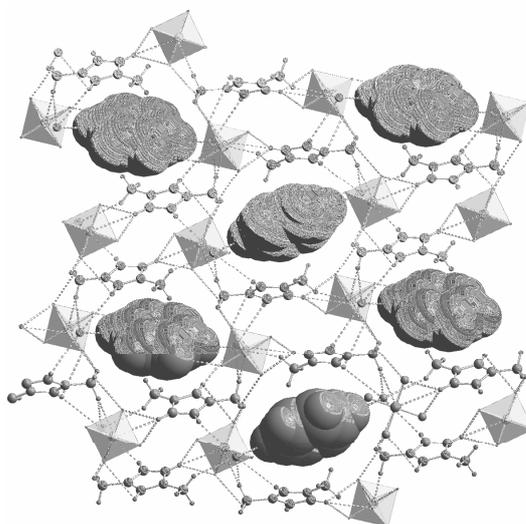


Figura 9. Estrutura cristalina do líquido iônico mostrando os canais nos quais as moléculas de benzeno estão inclusas.⁵⁸

1.4. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO: LÍQUIDOS IÔNICOS

É sabido que a remoção de compostos aromáticos de enxofre derivados do anel tiofênico é difícil devido a sua resistência ao processo de HDS.⁶⁰ Os LIs são uma alternativa na remoção desses compostos por extração líquido-líquido.⁶¹

Os LIs derivados do cátion imidazólio apresentam baixa ou quase nula miscibilidade em hidrocarbonetos alifáticos e alta miscibilidade em compostos aromáticos em geral.⁶² Líquidos iônicos do cátion 1,3-alquilimidazólio podem ser

descritos como estruturas poliméricas supramoleculares com ligações de hidrogênio do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ em que DAI representa o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X representa o ânion.^{63, 64} Esse padrão estrutural é uma tendência geralmente observada em estado sólido e mantida em grande extensão no estado líquido e mesmo em fase gasosa.⁶⁵ A química supramolecular é a química da ligação intermolecular, a respeito da estrutura e funções do fragmento formado pela associação de duas ou mais espécies químicas

As propriedades de extração dos LIs estão relacionadas com sua estrutura organizacional supramolecular. A existência de elétrons π nos orbitais acima e abaixo do anel aromático permite que estes interajam com os hidrogênios do anel imidazólio através de interação do tipo CH- π .⁶⁶ Estudos mostram que as interações entre o LI derivado do cátion imidazólio e as moléculas sulfuradas aromáticas ocorrem via interação CH (núcleo imidazólio) e o sistema π (núcleo aromático). Através de estudos de RMN pode-se comprovar estas interações no exemplo entre o LI BMLN(Tf)₂ e as moléculas de DBT.⁶⁷

Vários fatores são considerados no processo de separação de tioaromáticos de alifáticos com o uso de LIs derivados do cátion imidazólio. Por exemplo, no uso do LI tetrafluoroborato de 1-metil-3-*n*-octilimidazólio (MOI.BF₄) na separação de tiofeno de *n*-alcanos (C7, C12 e C16), a seletividade para tiofeno aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do *n*-alcano do solvente.⁶⁸⁻⁷⁰

Em outro exemplo, em testes de extração, usando o ânion N(Tf)₂⁻ e com a variação do número de carbonos da cadeia lateral do cátion imidazólio de (C2-C12) permitiu observar que o aumento na cadeia lateral contribui para o aumento da eficiência de extração de HCs aromáticos. Porém, esse aumento da cadeia lateral também remove mais *n*-octano, diminuindo assim a seletividade do processo, conforme apresentado na Figura 10.⁷¹ Esse resultado sugere que o tamanho dos substituintes do cátion imidazólio ligado diretamente ao átomo de nitrogênio afeta a capacidade de adsorção, e evidencia que a extração é dependente de fatores estéreos dentro do LI.

Uma vez que o aumento do substituinte alquila pode aumentar o tamanho dos canais formados na estrutura supramolecular dos LIs e aumentar a possibilidade de maior adsorção de analito.

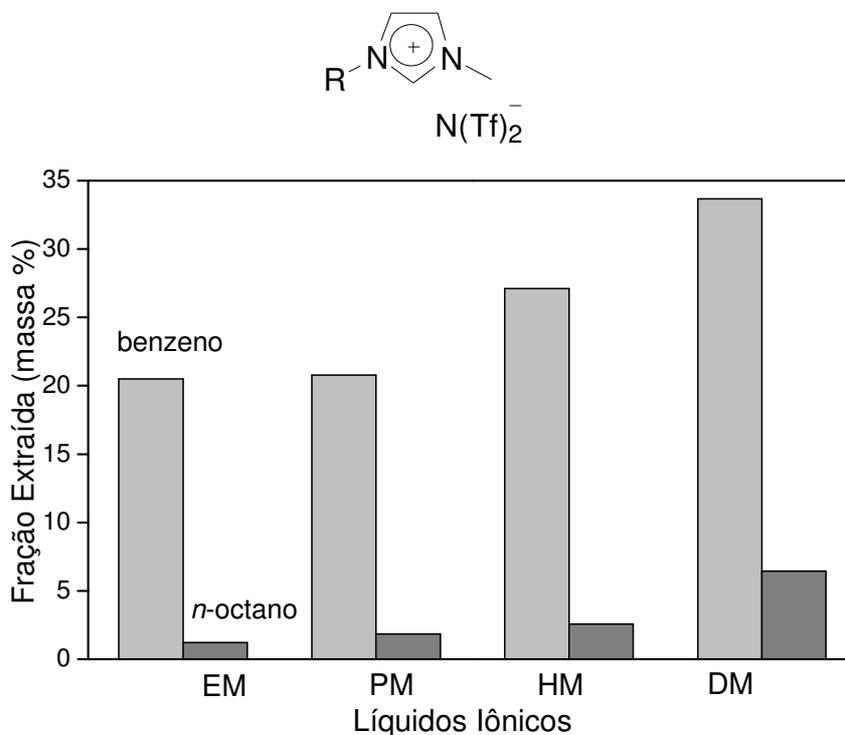


Figura 10. Variação da cadeia lateral (R) do cátion para os derivados do cátion 1-metilimidazol e ânion $N(Tf)_2^-$. Extração de benzeno de um combustível modelo com 10 % em massa de benzeno em n octano. Relação molar de benzeno/LI de 1:1(mol:mol). Em que 1-etil-3-metil (EM), 1-propil-3-metil (PM), 1-butil-3-metil (BM), 1-hexil-3-metil (HM) e 1-decil-3-metil (DM). Tempo de contato sob agitação de cada experimento 20 minutos.⁷¹

Este comportamento pode estar relacionado com a estrutura da parte catiônica do LI, inerente à heterogeneidade estrutural dos domínios polares e não polares. Essa estruturação das fases dos líquidos iônicos da família do cátion imidazólio pode ser vista em cálculos teóricos.⁷² O domínio polar tem uma estrutura de canais iônicos tridimensional, enquanto que o domínio apolar é organizado como uma dispersão devido à existência de microdomínios. Esses microdomínios são mais dispersos para cadeias menores como etil ou butil e envolve maiores e mais conectados domínios não-polar com o aumento da cadeia alquílica, como hexil ou decil.^{73, 74}

Em processo de remoção de sulfurados, LIs contendo substituintes de menor tamanho no cátion têm maior seletividade entre tiosulfurados e alifáticos. Na

comparação entre diferentes cátions, a seletividade é maior para cátion imidazólio que cátion piridínio.⁷¹

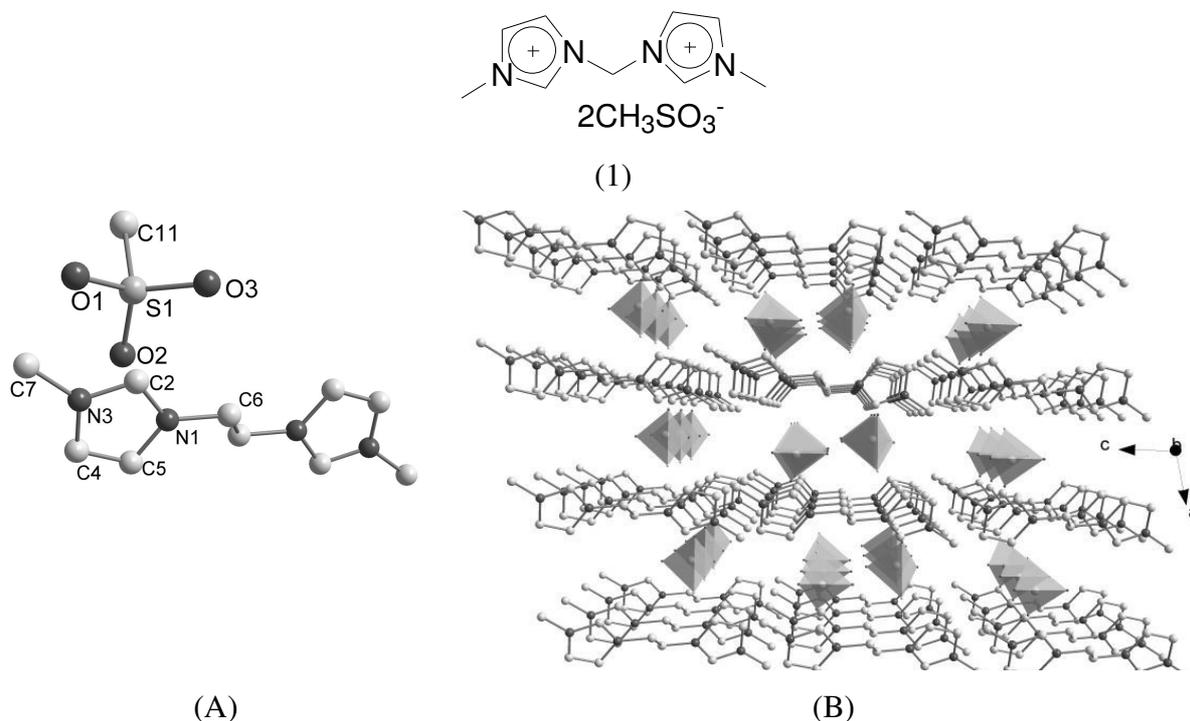


Figura 10. Estrutura molecular do composto (1). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza (A). Vista da estrutura cristalina (B) ao longo do eixo cristalográfico b. O ânion CH_3SO_3^- é mostrado como tetraedros.

Os ânions nestes sais demonstram um papel importante no processo de dessulfurização.⁷⁵ A combinação de um determinado cátion com diferentes ânions, mais fortemente coordenantes, dificulta a possibilidade de interação do LI com a molécula a ser extraída. Por exemplo, líquidos iônicos de mesmo cátion combinados com ânions como haletos tendem a apresentar menor capacidade de extração de compostos sulfurados que ânions menos coordenantes como BF_4^- , PF_6^- e $\text{N}(\text{Tf})_2^-$, cuja capacidade de extração de tiofeno aumenta com o aumento do volume van der Waals.

Compostos aromáticos com heteroátomos (nitrogenados e sulfurados)^{8, 76} apresentam uma maior seletividade quando comparado a hidrocarbonetos aromáticos. As diferenças observadas na capacidade de captura desses compostos podem ser devidas à maior densidade eletrônica e polarizabilidade das moléculas que contêm átomos maiores como enxofre e nitrogênio, respectivamente. Diferentes experimentos, como mostrado na Figura 11, consideram as propriedades de extração do LI selecionado

BMI.N(Tf)₂ perante um hidrocarboneto aromático modelo (benzeno), composto nitrogenado modelo (piridina) e composto sulfurado modelo (DBT), comparado as moléculas que contém apenas átomos de carbono e hidrogênio.

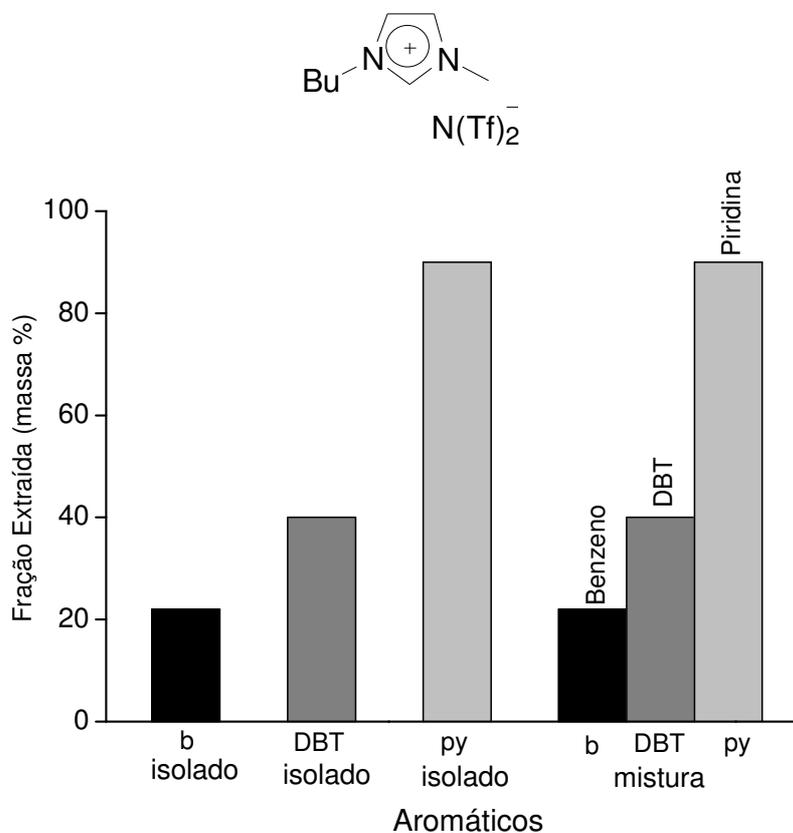


Figura 11. Capacidade de extração de benzeno (b), compostos sulfurados (DBT) e piridina (py) em *n*-octano com o BMI.N(Tf)₂. Tempo de contato sob agitação de cada experimento 20 minutos.⁶⁷

Estudos demonstram que não é detectada uma remoção competitiva entre benzeno, DBT e piridina.⁶⁷ A adsorção preferencial de piridina está de acordo com os dados de miscibilidade, uma vez que piridina é totalmente miscível em LI a 25 °C. Neste estudo foi mostrado que na extração competitiva na simulação de um combustível real, a extração de compostos de diferente natureza não afeta a outra.

Apesar das vantagens no sistema líquido-líquido, esse processo de separação, em geral, apresenta alguns problemas. Se a água estiver presente, emulsões estáveis podem ser formadas, o que dificulta a separação de ambos os líquidos componentes do sistema após o contato. Aliado a isso, pode ocorrer o aumento da quantidade de solvente transportado para a corrente do produto, que proporciona perdas excessivas de solvente.

Na busca por soluções para estes problemas encontrados no sistema de extração líquido-líquido seria necessário o desenvolvimento de um novo processo que sanasse essas dificuldades. Assim, o processo sólido-líquido pode ser uma alternativa.

1.5. O SISTEMA SÓLIDO-LÍQUIDO

O processo sólido-líquido de extração ou adsorção de compostos sulfurados apresenta uma grande vantagem quando comparado a outros processos de separação, por ser potencialmente mais “limpo”. A separação dos dois constituintes destes sistemas, contituídos de adsorvente e solução, se dão por decantação ou filtração, evitando assim a formação de emulsão e reduzindo as emissões voláteis.⁷⁷

Portanto, estudos sistemáticos têm de ser realizados com relação à eficiência do processo, uma vez que, a fase sólida pode reter o líquido, e algumas vezes, as partículas sólidas podem contaminar a fase líquida.

A eficiência do processo de separação sólido-líquido depende da seleção de uma tecnologia apropriada e da viabilidade econômica. Inúmeras são as alternativas em termos de materiais sólidos sorventes usados em processo de adsorção^{78, 79} e investigados para a dessulfurização. Zeólitas,^{16, 80} óxidos metálicos (alumina, zircônia, titânia⁸¹ e magnésia), carvão,⁸² polímeros de coordenação microporosos (MCPs),^{83, 84} podem ser citados, entre outros. Esses materiais apresentam na superfície uma variedade de sítios ativos que desempenham um papel importante nas interações que ocorrem na superfície destes sólidos com as moléculas dos sulfurados.

Na grande maioria dos casos, esses materiais apresentam boa capacidade de separação para compostos simples de enxofre, como as mercaptanas e baixa capacidade para compostos aromáticos de enxofre, como os mais complexos derivados do anel tiofênico e seus metil derivados.⁸⁵

Esses adsorventes têm sua capacidade de adsorção e seletividade para compostos de enxofre aromático aumentada com variação da superfície ativa. Por exemplo, o carvão ativado (CA) tem elevada área específica e de poros com tamanho controlável. A

capacidade de adsorção do carvão ativado parece estar relacionada às diferenças estruturais (características químicas). Em geral carvão ativado não processado tem baixa capacidade de adsorção. Seu potencial para a remoção de compostos sulfurados pode ser aumentado através da modificação da sua superfície⁸⁶ com diferentes tipos de manipulações, como, modificação ácida da superfície⁸⁷ ou tratamento com CO₂ e/ou térmico (900–1200 °C).⁸⁸ A adsorção de tiocompostos em carvão ativado parece ser impulsionada pela complexa estrutura química do adsorvente, o que influencia a interação com o adsorbato.

A classe das zeólitas representa outro tipo de adsorvente. Elas são aluminossilicatos cristalinos hidratados e cujas características são dadas pela razão molar Si/Al que varia de um a infinito. As zeólitas têm uma característica peculiar uma vez que a remoção de alumínio altera a força dos sítios ácidos de Brønsted e os sítios de troca iônica.⁸⁹ A capacidade de troca iônica que está relacionada à presença de cátions é devido à compensação das cargas negativas dos tetraedros de alumínio. Algumas zeólitas apresentam baixa capacidade de troca iônica ou acidez, porém esta capacidade tem mostrado aumentar após algumas modificações inorgânicas e orgânicas.⁹⁰ Após essas modificações, os materiais mostram característica superior na adsorção de compostos sulfurados.

Uma variedade de zeólitas pode ser encontrada, dentre as quais se pode citar zeólitas do tipo A (Si/Al igual a 1),⁹¹ X,⁹² ZSM-5 (intervalo Si/Al de 15 a 75), ETS-10, entre outras. Estes materiais são seletivos para adsorção de tiocompostos presentes em combustíveis fósseis. Algumas dessas zeólitas, como Y, mostrou se eficaz para remover compostos de enxofre a partir de soluções modelo ou em gasolina real.^{93, 94,95} Sintetizada com cátions Na, a zeólita Y foi modificada através da troca por metais de transição como Ag, Cu e Ni.⁹⁶ Essas trocas resultaram em melhores propriedades de adsorção.⁹⁷

Devido aos valores de características texturais com tamanho de poros > 20 Å, nesta classe de zeólitas, uma nova família de peneira molecular mesoporosa,⁹⁷ as MCM são relatadas para a adsorção de tiofeno⁹⁸. Com a família das MCM foi possível obter materiais com elevada área específica, tamanho dos poros entre 40 e 100 Å e elevada estabilidade térmica, porém, dotada de baixa capacidade de troca iônica e pequeno teor

de acidez.⁹⁹ Os resultados mostram que o desempenho da MCM-41¹⁰⁰ foi maior depois de processada, quando sintetizada sob condições ácidas e modificada pela introdução de heteroátomos metálicos.

A adsorção de tiofeno de uma solução de tiofeno em *iso*-octano por MCM-22 envolve a adsorção reativa de espécies carregadas positivamente e a sequente transformação em compostos organosulfurados de maior peso molecular.¹⁰¹ Os resultados foram correlacionados com os sítios ácidos e os compostos foram identificados por CG/MS após os experimentos de adsorção.

Nessa mesma direção, a classe dos titanossilicatos do tipo Engelhard (ETS), como a ETS-10,¹⁰² pertence a uma classe de peneiras moleculares microporosas, em que, 1-2 % dos átomos de silício são substituídos por átomos de titânio. Esse material zeolítico foi aplicado para a remoção de *tert*-butil mercaptana (TBM) e tetrahidrotiofeno (THT) em gás metano.

Processos de modificação ou mistura, para formar materiais com características mais promissoras, também pode ser feita para a obtenção de membranas poliméricas reticuladas.¹⁰³ Entre alguns estudos de dessulfurização pode-se destacar o uso de membranas preparadas com diferentes polímeros. Por exemplo, a membrana baseada em polietilenoglicol (PEG) e modificada com vários graus de reticulação foi efetiva no processo de dessulfurização por adsorção e difusão para os componentes de uma mistura padrão benzotiofeno/*n*-dodecano. A variação do grau de reticulação mostrou-se eficiente para aumentar o desempenho desses materiais frente à aplicação.

As membranas compostas, preparadas pela combinação e interação apropriada de dois ou mais polímeros, compreendem uma camada ativa e uma camada suporte porosa. Elas são melhores do que as membranas homogêneas em relação às propriedades mecânicas, resistência à corrosão e resistência ao inchaço,^{104, 105} que apresentaram melhores desempenhos, como exemplo, encontram-se as membranas composta com PEG/polietersulfano (PES) ou PEG/poliuretano (PU) remoção de espécies de enxofre que a membrana de PEG.¹⁰⁶ Essas membranas foram preparadas pelo revestimento de uma camada suporte (PES) com uma camada ativa (PEG). O

método de confinamento de solução de PEG no processo de revestimento da superfície apresentou uma fronteira clara entre as camadas.

Sendo assim, os sistemas construídos pela mistura de dois ou mais polímeros continuam a ser assunto de investigação. O motivo deste comportamento foi mostrado estar relacionado ao efeito sinérgico entre os polímeros. Pode-se citar ainda o estudo das membranas sintetizadas com diferentes composições de monômeros (copoliimidadas fluoradas) a fim de remover benzotiofeno da mistura de benzotiofeno em *n*-dodecano pelo método de pervaporação.

Quando se fala em carvão, zeólitas e membranas poliméricas podem ser observadas que as modificações da estrutura ou das características químicas proporcionam a esses materiais uma melhora nas suas propriedades frente ao processo de separação de tiocompostos. Além desses sólidos, os materiais resultantes da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, denominados materiais híbridos,^{107, 108} apresentam características promissoras.

O crescente desenvolvimento desses materiais híbridos dá lugar a uma nova classe de compostos multifuncionais pela combinação de componentes.¹⁰⁹ Material híbrido é a união em uma única estrutura de propriedades que não são encontradas nos precursores individualmente. A exemplo da membrana polimérica citada anteriormente, que compara o composto com PEG e seu híbrido PEG/PES.

Para entender melhor essa nova classe de materiais pode-se falar um pouco sobre a síntese e formação desses compostos. Aqui será feita a conexão entre espécies orgânicas e inorgânicas, e também, espécies iônicas. A variação da escala de micro-para nanométrica é feita de várias maneiras,¹¹⁰ como, por ajuste das taxas de formação das fases ou através do controle das variáveis de reação.

A imobilização de moléculas orgânicas em uma rede inorgânica ou orgânica-inorgânica, previamente definida, pode se dar basicamente pela mistura de ambos os componentes em solução.¹¹¹ Neste sistema, por exemplo, as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas nos interstícios da rede inorgânica pré-formada. A estrutura é

governada por interações fracas de van der Waals, ligações de hidrogênio ou ainda por interações hidrofóbicas, pelo ajuste do balanço hidrofóbico/hidrofílico.¹¹²

Dessa maneira foi possível preparar membranas derivadas do polímero fluoreto de polivinilideno (PVDF) como suporte impregnadas com diferentes LIs.¹¹³ Esses materiais foram utilizados no processo de separação de compostos aromáticos nitrogenados e *n*-heptano. O uso de uma zeólita modificada (Cu-Y) para a formação de uma membrana orgânica-inorgânica com PEG foi usada na remoção de derivados contendo enxofre da mistura tiofeno/hidrocarbonetos.^{114, 115}

Os polímeros aniônicos derivados do ácido poliacrílico (PAA) e ácido poliestireno sulfônico (PSSA) foram misturados com sílica. Este estudo resultou em polímeros híbridos com excelentes propriedades térmicas e mecânicas.¹¹⁶ Estes resultados podem ampliar o caminho para a preparação de novos híbridos orgânico-inorgânicos.

No caso de compostos com interação covalente na interface dos constituintes, os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados quimicamente e representam uma importante função.¹¹⁷ A preparação desses materiais pode ocorrer pela formação de uma rede acima de uma já formada ou formação sequencial de duas diferentes redes. A estabilização ocorre através de ligações químicas mais fortes (covalente ou iônica-colavente) entre os componentes.

A reação concomitante de monômeros orgânicos funcionalizados e precursores inorgânicos como polidimetilsiloxano (PDMS)¹¹⁸ e TEOS resulta em duas redes poliméricas formadas *in situ* e entrelaçadas.¹¹⁹ Materiais mais resistentes com excelentes propriedades térmicas e higroscópicas são formados, devido à natureza do componente inorgânico.¹²⁰

A possibilidade de fixar através de ligação covalente na superfície de óxido inorgânico,¹⁰⁰ um catalisador ou reagente na síntese em fase sólida já oferece a facilidade de separação e de utilização desse tipo de reação, como quando LIs imobilizados foram utilizados como catalisadores ácidos para a alquilação de isobutano na produção de gasolina. Ou, a membrana híbrida polieterimida

(PEI)/polidimetilsiloxano (PDMS) foi utilizada na dessulfurização da gasolina.¹²¹ Esses processos tiveram as vantagens de minimizar o consumo de material e facilitar a reutilização e melhorar as condições de operação e desempenho.

Estes conceitos de materiais híbridos suportado ou ligado podem ser usados juntos e envolvem o tratamento de uma monocamada de LI covalentemente ligada na superfície de sílica com líquido iônico adicional suportado.¹²² Estas camadas servem como a fase de reação e bons rendimentos comparáveis com aqueles obtidos em condições homogêneas foram obtidos. Além disso, este material mostra regenerabilidade alta.¹²³⁻¹²⁵

Sólidos híbridos, bifuncionais ou multifuncionais, apresentam uma sinergia que contribui para o aumento da capacidade de aplicação observada pelos materiais sintetizados. Neste caso, o interesse de estudo está na combinação de propriedades, como a capacidade e simplicidade de manuseio da parte inorgânica e a potencial operacionalidade e funcionalidade química da parte orgânica.

A elaboração de um material híbrido com a formação simultânea de duas redes de precursores moleculares com funcionalidades orgânicas e inorgânicas, não é um objetivo trivial.¹¹⁹ Muitas vezes, a incompatibilidade termodinâmica de ambos os constituintes da rede exige um longo processo exploratório. A combinação de duas subunidades em uma única molécula no planejamento dos compostos híbridos pode levar a obtenção de um composto inativo.

Assim como outras moléculas, os LIs (fragmento iônico), já citados, também podem ser suportados ou imobilizados em uma matriz inorgânica (zeólitas, sílicas, etc) ou orgânica (polímeros) por diferentes metodologias.¹²⁶

A adição de um fragmento iônico em suportes sólidos constitui uma nova alternativa para a síntese de diferentes materiais híbridos que buscam o sinergismo. Aqui pode ser gerado um híbrido com características iônicas ativas em sua estrutura. No entanto, há uma necessidade desafiadora para imobilizar LIs: manter suas propriedades específicas mesmo após heterogeneizados.

A classificação dos materiais híbridos se dá conforme a estratégia de planejamento da forma de interação entre os LIs e os materiais suporte,¹²⁷ seja por dispersão ou imobilização conforme mostrado no esquema da Figura 12, para as nomenclaturas encontradas na literatura.

Aqui também se podem destacar as zeólitas, óxidos metálicos (alumina, zircônia, titânia e magnésia), nanotubos de carbono, carvão ativado,¹²⁸ entre outros, além das sílicas. Inúmeras são as alternativas de sólidos usados como suporte. Sílicas, em geral, são materiais tipicamente amorfos,¹²⁹⁻¹³¹ rígidos mecanicamente, estáveis química e termicamente, polares, não tóxicos e de menor custo de síntese. Os poros destes materiais são geralmente irregulares e apresentam uma ampla distribuição de diâmetros. A exploração de síntese de sílicas híbridas nanoestruturadas contendo espécies iônicas tem atraído grande atenção.^{132, 133}

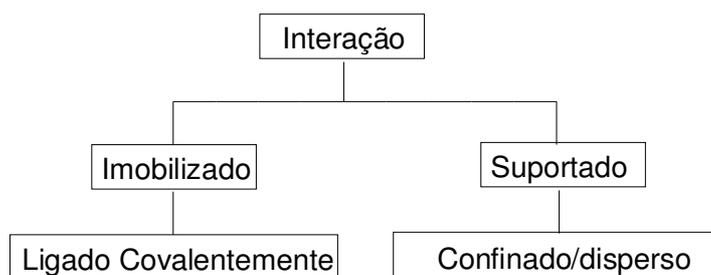


Figura 12. Classificação das nomenclaturas de interação. Imobilizado corresponde a ligações covalentes. Suportado quando a estrutura é governada por interações fracas de van der Waals e ligações de hidrogênio.

LIs são imobilizados via ligação covalente em superfície de óxidos inorgânicos.¹³⁴ Essa imobilização proporciona resistência à lixiviação, uma característica importante que evita perdas durante o processo, minimiza o consumo de líquidos iônicos e facilita a reciclagem dos materiais durante as aplicações. É possível observar esquematicamente que os LIs podem ser imobilizados via interação com o ânion (Figura 13), na imobilização via cátion pode ocorrer, ou por processo grafting esquematizado na Figura 14 ou pelo processo sol-gel como no esquema da Figura 15.

1. Imobilização via ânion: LIs podem ser ligados à superfície do suporte, através do ânion por ligações covalentes com os grupamentos silanóis de materiais amorfs como sílica. Esta modificação mostra-se mais apropriada para materiais amorfs como

sílica apresentando desvantagens no caso de materiais estruturados como zeólitas, onde a estrutura pode vir a ser destruída.

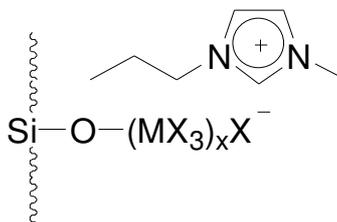


Figura 13. Imobilização dos LIs via ânion.

2. Imobilização via cátion (processo *grafting*): LIs derivados do cátion imidazólio foram ligados covalentemente através do fragmento $(-\text{Si}(\text{OR})_3)^{135}$ contido na cadeia lateral do cátion, à superfície do suporte sólido já sintetizado.

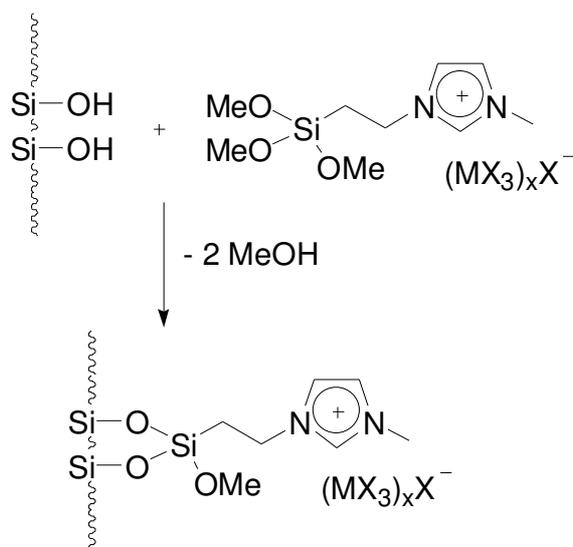


Figura 14. Imobilização via cátion (processo *grafting*).

3. Imobilização via cátion (processo sol-gel): a imobilização via grupamento $\text{Si}(\text{OMe})_3$ da cadeia lateral do cátion se dá concomitantemente com a formação da rede de SiO_2 durante a reação sol-gel.

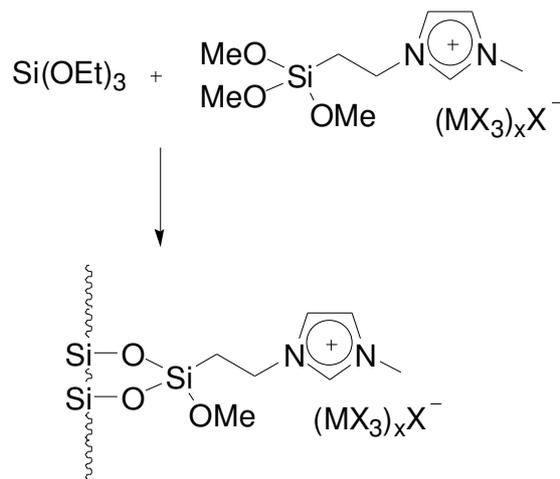


Figura 15. Imobilização via cátion (processo sol-gel). As diferenças na forma de como o LI esta interagindo com a superfície do suporte podem levar a uma ampla faixa de aplicação destes materiais uma vez que diferentes características serão obtidas dependendo do tipo de interação deste com o suporte sólido.

4. Confinado: o termo confinado foi usado na literatura de duas maneiras: para expressar a imobilização do fragmento iônico via ligação covalente¹³⁶ ou dispersão física do sal, quando uma pequena quantidade de um composto é disperso no interior de um material poroso.¹³⁷ Neste trabalho, o termo confinamento foi usado como no segundo caso e será descrito como sistema de fase líquida suportada (SLPs) ou fase líquida iônica suportada (SLPs).^{138, 139} A Figura 16 mostra um esquema da dispersão de diferentes moléculas dentre de redes já formadas.

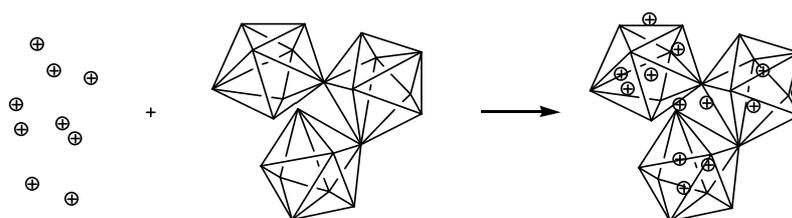


Figura 16. Interação por confinamento. As moléculas ficam dispersas fisicamente dentro de uma estrutura pré-formada.

Dessa maneira, o LI pode simplesmente ser disperso nos poros do material suporte por um confinamento físico.⁹⁴ No caso do BMLN(Tf)₂ disperso em uma rede inorgânica formada por tetrametoxisilano (TMOS) e metiltrimetoxisilano (MTMS), em que ele não perde suas propriedades.

Sistemas do tipo suportados apresentam como desvantagem a possibilidade do LI ser removido, uma vez que o LI não está ligado covalentemente e pode ser removido por solventes em que o mesmo é solúvel. Uma questão importante com relação às aplicações é de que o líquido iônico não seja removido da matriz hospedeira. Na verdade, o líquido iônico poderia ser extraído do gel por solventes polares como acetonitrila, diclorometano ou etanol, que dissolvem o líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício.

De acordo com a literatura, a dispersão de tetrafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.PF₆) em uma matriz sólida foi bastante estável quando imersa em solventes apolares aos quais o líquido iônico não é solúvel. Porém, eles são extraídos do suporte por solventes polares nos quais são miscíveis.¹³⁷ Este comportamento é apresentado por outros LI independente do tipo de cátion e/ou ânions confinados dentro de uma matriz de sílica porosa, pela rota sol-gel.¹⁴⁰

Duas metodologias de síntese foram citadas para a imobilização via cátion. O processo *grafting* e processo sol-gel.

Grafting é um método onde moléculas são ligadas covalentemente (imobilizadas) na superfície ativada de um suporte, sílica, por exemplo, e formam um revestimento na estrutura. Geralmente ocorre em uma única etapa. O processo *grafting* muda as propriedades reativas do suporte.¹⁴¹ É necessária a ativação da superfície do suporte, em geral, com tratamento ácido, vácuo e cuidados ao manusear em atmosfera inerte. A ligação covalente entre a cadeia lateral do cátion e a superfície do suporte sólido durante o processo *grafting* dificulta a perda de material durante a aplicação dos mesmos.

Estudos com técnica de ²⁹Si RMN mostram que o LI funcionalizado com alcóxido de silício está predominantemente ligado à superfície através de uma ligação do tipo [SiO-SiR(MeO)₂] ou duas unidades [(SiO)₂-SiR(MeO)],¹⁴² embora exista uma pequena contribuição do silano trifuncional [(SiO)₃-SiR], em que R, corresponde ao fragmento iônico ou grupamento OH que não reagiu.¹⁴³⁻¹⁴⁵

A superfície de suportes sólidos inorgânicos é modificada com uma monocamada de líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício, pelo processo *grafting*,¹⁴⁶ conforme ilustra a Figura 17. Segundo relatos da literatura esse processo é utilizado para anexar covalentemente LIs para a aplicação destes materiais como recheio de colunas cromatográficas de alta resolução (HPLC).¹⁴⁷ Neste exemplo, a imobilização do LI não afeta necessariamente a seletividade da fase estacionária, mas pode sim proporcionar uma fase estacionária mais durável e robusta.¹⁴⁸

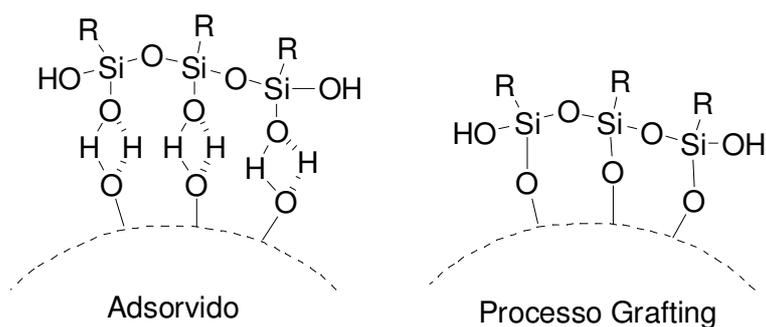


Figura 17. Modos de interação com o suporte. R representa um fragmento iônico-orgânico. Esquema adaptado do artigo.¹⁴⁹

Uma outra forma de ligação covalente via cátion pelo grupamento $\text{Si}(\text{OMe})_3$ da cadeia lateral e a superfície do suporte sólido é pelo processo sol-gel. Essa metodologia é uma via sintética versátil que procede em condições brandas de temperatura e à pressão atmosférica. São passíveis de variações das condições reacionais como tempo, temperatura, catalisador, concentração de reagentes, etc, o que proporcionará diferentes características aos materiais como velocidade de hidrólise e condensação, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, etc.

Materiais híbridos obtidos pelo método sol-gel têm sido intensamente investigados nos últimos anos.^{150, 151} O uso de sílica para rota sol-gel é devido à praticidade dos alcóxidos precursores uma vez que alumina, por exemplo, tem alta reatividade, às vezes, com precursores pirofóricos. Em muitos casos, derivados de silício são comercialmente disponíveis e relativamente fáceis de manipular.

A síntese pode ser descrita de uma maneira geral pela condensação hidrolítica do monômero SiX_4 . Aqui X pode ser um halogênio, OH, OR (grupo alcóxido) ou OAc (grupo acetóxido). No caso dos grupos OR, eles hidrolisam e condensam para formar a

estrutura da sílica (SiOSi). A versatilidade desses materiais permite que um ou mais dos substituintes X, por exemplo, o grupo alcóxido OR, seja substituído por um grupo funcional R'. O substituinte R' é um grupo funcional orgânico ou iônico contendo aminas, acrilatos, vinila, heterociclos, sais de imidazólio e pirolidínio. Alguns exemplos podem ser vistos na Figura 18.

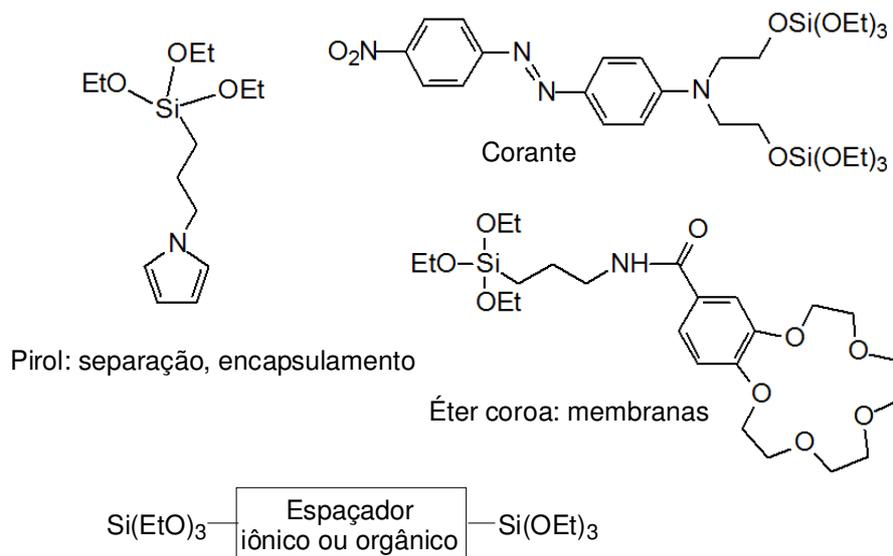


Figura 18. Estrutura de alguns monômeros funcionalizados usados na síntese sol-gel de materiais híbridos.

Alguns desses substratos estão disponíveis comercialmente, enquanto outros podem ser facilmente sintetizados. A reatividade e a compatibilidade dos substituintes com matrizes poliméricas podem ser controladas não apenas pelas condições experimentais, mas também, pelas características impostas pelo substituinte.¹⁵² A combinação de componentes inorgânicos com fragmentos orgânicos ou iônicos em um único material faz com que uma imensa área de novos materiais que exibem uma diversificada variedade de propriedades funcionais seja desenvolvida.

O processo sol-gel envolve duas reações: hidrólise e condensação. A reação de hidrólise pode ocorrer em direção reversa (re-esterificação), na qual uma molécula de água desloca, por exemplo, um grupo alcóxido para produzir um grupo hidróxido mais álcool como subproduto, como mostrado na Figura 19. Entre os alcóxidos de silício mais usados pode-se destacar TMOS, em que, R = metil e TEOS, em que, R =etil. Aqui

tem de ser levado em consideração a diferença na velocidade de hidrólise de precursores de diferentes grupos alcóxidos, o que pode levar a uma microheterogeneidade.

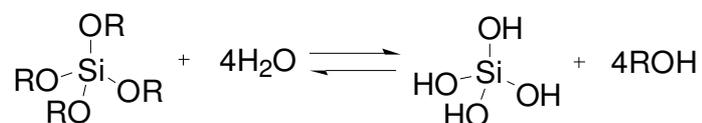


Figura 19. Reação de hidrólise de um alcóxido de silício.

Uma vez que o alcóxido de silício e a água não são miscíveis, torna-se necessário o uso de um solvente como álcool. Entretanto, algumas reações podem ser realizadas sem solvente, pois o álcool produzido na fase inicial do processo é suficiente para homogeneizar o sistema. A reação entre o derivado alcóxido de silício e a água pode ser direta, mas para que a hidrólise se processe mais rapidamente, um catalisador, em geral, ácido ou básico pode ser utilizado.

A unidade SiO_2 é o monômero que constitui o esqueleto da rede sílica, sendo assim as ligações silicato (SiOSi) são produzidas como mostrado na reação de condensação da Figura 20, a qual pode, na maioria das vezes, começar antes que a hidrólise esteja completa. Essas diferenças no tempo de condensação podem afetar a morfologia, tamanho, peso molecular e outras características das partículas de sílica.

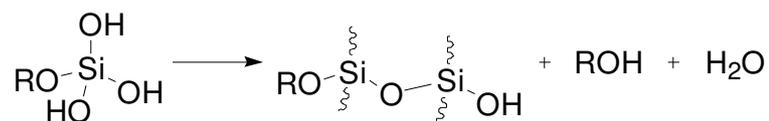


Figura 20. Reação de Condensação.

A policondensação ilustrada na Figura 21 mostra uma rede de sílica resultante. A água e o álcool produzido na reação permanecem nos poros da rede da sílica. Grupos alcóxidos residuais podem também estar presentes.

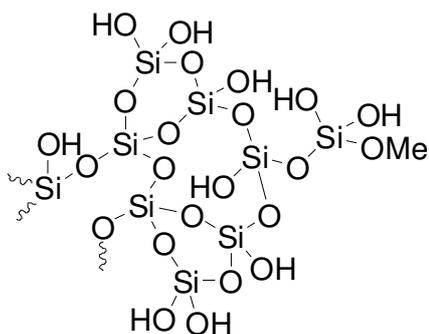


Figura 21. Policondensação com a formação de uma rede de sílica.

A elaboração de estruturas híbridas mais organizadas por uso de agentes direcionadores e formadores de poros é possível. Um dos processos que tende a aumentar as características estruturais de materiais com pequena área específica é o processo *template*. Esse processo é amplamente utilizado na síntese de zeólitas. As moléculas utilizadas nesse processo são chamadas de agentes ou espécies direcionadores, uma vez que foi mostrado ditarem o resultado estrutural final de zeólitas. O resultado dessa síntese são materiais mesoporosos nanoestruturados¹²⁹ com arquitetura hexagonal ou lamelar.¹⁵³

Sais contendo fragmento imidazólio são meios pré-organizados na forma livre e têm sido usados no processo *template* como agente direcionador de estrutura¹⁵⁴ na síntese de sólidos amplamente ordenados,¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ por este motivo esses sais são conhecidos como solventes “designer.”^{44, 148, 159}

A imobilização via cátion pelo processo sol-gel pode ser combinada ao processo *template* (Figura 22). A reação ocorre entre os precursores inorgânicos como tetraetilortosilicato (TEOS) e os derivados iônicos, como $R_xSi(OR')_{4-x}$, em que R contém um fragmento iônico derivado do cátion imidazólio,¹⁶⁰ passível de variação de R e associação com diferentes ânions.

As diferenças na forma de como o LI está interagindo com a superfície do suporte podem levar a uma ampla faixa de aplicação destes materiais, uma vez que diferentes características serão obtidas dependendo do tipo de interação deste com o suporte sólido.^{127, 161} Desta maneira, o fragmento iônico pode estar covalentemente

ligado ao suporte¹³⁴ ou na forma de fase líquida suportada (SLPs),¹⁶² nome dado quando ocorre apenas um confinamento ou dispersão da fase líquida no suporte.^{122, 163}

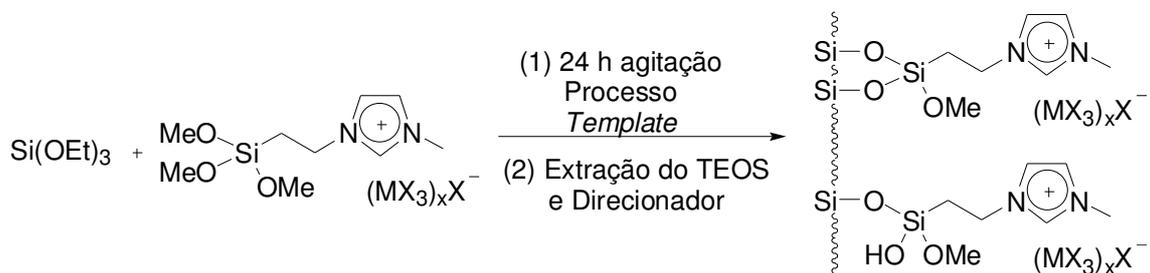


Figura 22. Metodologia Sol-gel associada ao processo *template*.

Outro processo utilizado para a síntese das sílicas associado ao método sol-gel foi o assim chamado processo de impressão molecular, já descrito na literatura na síntese de polímeros.²⁰ A síntese do material pelo processo *imprinting*, agente formador de poros, foi mostrada que proporciona ao material uma melhora nas suas propriedades frente ao objetivo de estudo.¹⁶⁴

Na síntese do material pelo processo *imprinting* uma rede concisa do material cresce ao redor de um agente formador de poros. É importante destacar que a impressão molecular geralmente proporciona o reconhecimento das propriedades para o sólido, isto é, a cavidade assim formada é capaz de ligação reversível com a molécula problema.

Durante a síntese, uma cavidade é formada com as dimensões adequadas e durante a aplicação essa cavidade serve de sítio de adsorção para a molécula problema. A molécula usada durante o processo *imprinting* pode ser eliminada da estrutura da sílica por dissolução com solvente apropriado ou decomposição térmica.²¹ Inúmeros materiais como polímeros, óxidos metálicos amorfos, peneiras moleculares (MCM-41) e zeólitas foram preparados e suas características melhoradas frente à catálise enzimática ou assimétrica pelo uso de impressão molecular.¹⁶⁵

O processo *imprinting* em geral foi amplamente aplicado para a melhora das características dos materiais frente à adsorção seletiva do analito de interesse, como em filmes para a aplicação em separação enantiosseletiva, fabricados através da rota sol-gel (TMOS e PTMOS) pelo encapsulamento físico de uma molécula quiral inerte ao

sistema¹⁶⁶ durante a síntese com a formação de cavidades na estrutura do material e final tratamento para a remoção com extração (extrator Soxhlet com refluxo de metanol por 24 h) ou calcinação (400 °C por 1 h).¹⁶⁷ Porém, pouco foi estudado em sistema de dessulfurização para materiais sintetizados via processo *imprinting*.

Já foi demonstrado na literatura que LIs derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio na forma livre apresentam capacidade de extração e podem ser empregados no processo de extração líquido-líquido para compostos aromáticos nitrogenados e sulfurados de frações de petróleo, mas com as limitações tecnológicas inerentes aos processos líquido-líquido, além de que esses processos já foram patenteados.⁶⁷ Essa capacidade de remoção pode variar, conforme a Figura 23, de acordo com o tamanho da cadeia lateral do cátion,^{45, 168} a natureza do ânion^{169, 170} e/ou da natureza do composto de enxofre.^{8, 171}

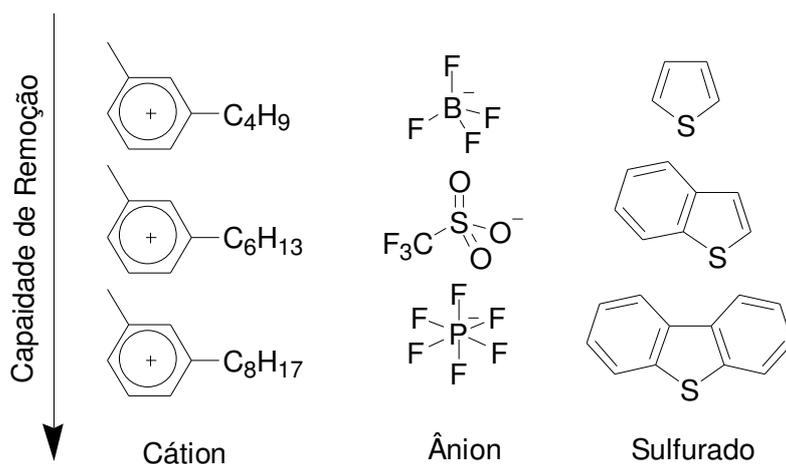


Figura 23. Comparação para diferentes ânions para o LI de forma geral BMI. Ânion. Comparação para diferentes cátions derivados do núcleo piridínio com os LIs de forma geral, cátion. BF_4^- . Comparação para natureza das moléculas aromáticas sulfuradas.

Estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) mostraram a interação de tiomoléculas e diferentes LIs na forma condensada.^{67, 172, 173} A variação de deslocamentos químicos pode ser explicada por diversas contribuições, como o efeito anel aromático, isto é, a interação π - π , dentro do LI, a interação de hidrogênio do tipo CH- π entre os hidrogênios do cátion imidazólio e o sistema π das moléculas aromáticas sulfuradas, o efeito dos ânions, o efeito de diluição e os efeitos do campo eletrostático.

Na fase livre, os hidrogênios dos LIs derivados do núcleo imidazólio foram os principais responsáveis pelas interações com as moléculas sulfuradas. À medida que se aumenta a concentração de tiomoléculas (tiofeno ou DBT), ocorre um leve deslocamento dos hidrogênios do anel imidazólio para campo alto, o que demonstra que a interação foi do tipo CH— π . Na Figura 24 é visualizada uma proposta possível para a influência da interação dos hidrogênios do anel imidazólio que se dá com o sistema π das moléculas aromáticas de enxofre e não com o átomo de enxofre.

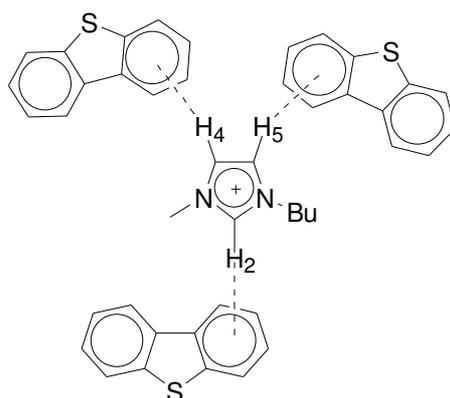


Figura 24. Interação de hidrogênio do tipo CH— π entre DBT e os hidrogênios do anel imidazólio.

Conforme já mencionado, os LIs em geral têm notável capacidade de adsorção para moléculas sulfuradas que, por sua vez, é claramente influenciada pela natureza e efeito estéreo das tiomoléculas adsorvidas. Quando estudos comparativos foram realizados foi possível observar na Figura 25 que a adição de um grupamento metila em 2-metiltiofeno diminuiu a capacidade de adsorção devido ao impedimento estéreo, em relação ao tiofeno.

A sorção de 2-metilpropano-1-tiol é muito menor por causa da falta de aromaticidade da molécula. Na fase livre, LIs são mais efetivos a tiomoléculas aromáticas, que consomem mais energia para serem removidas no tradicional sistema de HDS. Essa é uma das vantagens de usar esses derivados iônicos.

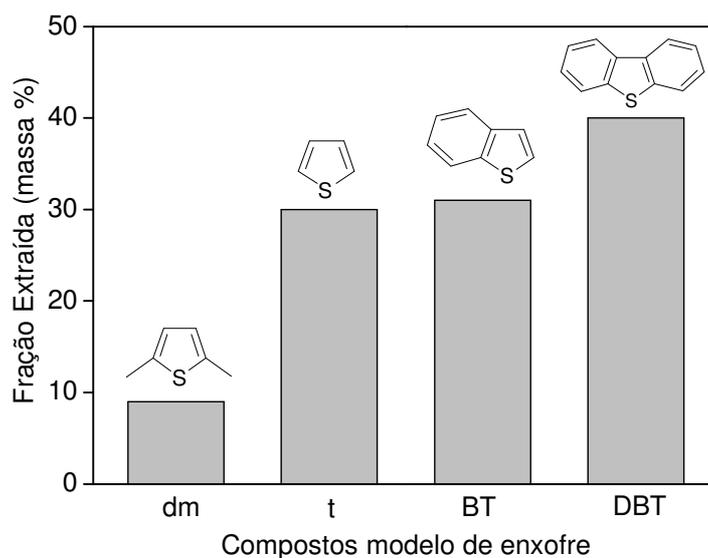


Figura 25. Interação de hidrogênio do tipo CH— π entre DBT e os hidrogênios do anel imidazólio.

Cabe salientar, conforme anteriormente discutido, quando da comparação de sistemas bifásico líquido-líquido descritos com líquido iônico, que estes são mais interessante que os tradicionais solventes orgânicos voláteis.³³ Ambos os sistemas ainda requerem uma grande quantidade de solvente. Atualmente, existem mais de 1000 LIs diferentes disponíveis comercialmente e mais de 1014 combinações são possíveis. O tipo de ânion e os grupamentos alquil nos diferentes cátions podem ser usados para ajustar as propriedades dos LIs.

Existem ainda ferramentas de simulação adequadas para a predição do desempenho de líquidos iônicos como solventes de extração. Diferentes possibilidades podem melhorar a capacidade de remoção dos LIs quando na fase condensada.

Combinações promissoras de cátions e ânions podem ser projetadas com a possibilidade de funcionalizar o LI para uma aplicação específica, pelo ajuste gradual das propriedades relevantes do solvente. No entanto, algumas vezes essas modificações podem levar a alguns problemas, como a elevação no valor da viscosidade desses solventes,¹⁷⁴ o que pode ocasionar complicações de transferência de massa.^{14, 175} A formação de emulsão entre os líquidos pode levar, também, a um maior gasto de energia pelo uso de temperatura durante o processo de separação.

No sistema líquido-líquido de purificação de frações do petróleo, os LIs derivados do cátion imidazólio na fase condensada interagem com compostos aromáticos de enxofre via interações intermoleculares de hidrogênio do tipo CH— π como já determinado por ^1H RMN. Este sistema de extração líquido-líquido pode formar emulsão e dificultar o processo de decantação e separação da fase de alimentação e da fase solvente extrator. Sendo assim, busca-se uma alternativa que possibilitasse o melhor desempenho destes materiais em nível industrial.

A necessidade para a indústria química e o desenvolvimento acadêmico de adsorventes mais eficientes promove a investigação de procedimentos para encontrar a síntese de novos adsorventes, resultando em uma ótima combinação de propriedades. Uma das possíveis soluções é a imobilização via ligação covalente do fragmento imidazólio em um suporte inorgânico. Isso levaria a diminuição da probabilidade de lixiviação deste para a fase combustível e facilitaria o processo de separação.

A separação poderia ser por decantação do adsorvente sólido e da fase de alimentação e regeneração/reciclagem do adsorvente via filtração e lavagem. Neste sentido, questionou-se a possibilidade do desenvolvimento de um sólido híbrido: um material que contenha um precursor inorgânico, tal como a sílica e um precursor com propriedades iônicas, como o núcleo imidazólio aromático.

Um sólido híbrido, iônico-inorgânico, representa um material em que o fragmento iônico ligado covalentemente ao suporte sólido,^{176, 177} além de apresentar alta seletividade potencial e gerar sítios de adsorção para compostos aromáticos sulfurados, pode também ser responsável pela formação de sólidos nanoestruturados.¹⁷⁸ A estabilização nesse processo é devida, principalmente, a efeitos estéreo-eletrônicos, promovidos devido às propriedades estruturais dos sais de imidazólio, que são convenientemente descritos como estruturas poliméricas supramoleculares.

A escolha da metodologia sol-gel^{179, 180} como rota de obtenção desses materiais (sílicas) funcionalizados com LI (LI-Si) foi devido à relativa simplicidade e versatilidade desta metodologia. Desta maneira o método mostra-se interessante para a síntese desses materiais híbridos pela incorporação de partículas iônicas em matrizes inorgânicas. A combinação de componentes inorgânicos com fragmentos iônicos ou

orgânicos em um único material faz com que uma imensa área de novos materiais, que exibam uma diversificada variedade de propriedades funcionais, seja desenvolvida.

Quando estudos comparativos foram feitos para sistemas que usam LI na fase livre e LI suportado,¹⁸¹ os materiais ditos confinados demonstram ser meios mais versáteis frente à separação,^{122, 182, 183} reação catalítica^{146, 184} e síntese orgânica¹⁸⁵ e mais adequados para o processamento contínuo. Essa tecnologia de ancoragem covalente de líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício torna o uso destes materiais nos processos de extração interessante, pois mantém a carga iônica no apoio sólido. Esse problema leva-nos a alguns questionamentos:

1. Uma vez suportado, o fragmento iônico do LI funcionalizado com alcóxido de silício em menor quantidade diminui os custos devido a uma menor quantidade de LI-Si utilizado para um melhor desempenho de separação?¹⁸⁶

2. Imobilizar de forma covalente LIs-Si derivados do cátion imidazólio contendo um grupamento precursor contendo silício, como, SiOMe₃, e posterior reação para a ligação na estrutura de uma sílica, permitirá reter suas propriedades intrínsecas com relação a adsorção de compostos aromáticos de enxofre?

3. Mudanças nas características do fragmento iônico que foi imobilizado, como tamanho da cadeia lateral do cátion (metil ou butil) e variação do ânion (Cl⁻ ou N(Tf)₂⁻) afetarão as propriedades dos sólidos híbridos formados e serão determinantes em suas propriedades de adsorção?

4. As variações reacionais, como catalisador, temperatura, entre outras, durante a rota de imobilização, sol-gel, afetarão o desempenho do adsorvente?

5. Os sistemas sólidos resultantes evitarão o problema de emulsão e separação?

6. A seletividade característica desses líquidos iônicos será afetada pelo processo de imobilização? Uma vez que com isso teria-se um material cujas propriedades de adsorção das sílicas foram combinadas com as propriedades de adsorção dos LIs e não são apenas a interação das contribuições individuais de seus constituintes e sim um sinergismo?

A hipótese da presente tese é que a imobilização via fragmento aromático iônico, do anel imidazólio, em redes de sílica é capaz de gerar sistemas estáveis frente à lixiviação do líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício, ativos na remoção de tiocompostos e seletivos para remoção de compostos sulfurados aromáticos e não geradores de emulsão.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar como a variação das condições de síntese durante o processo sol-gel interfere nas características das sílicas híbridas. Investigar se a capacidade de interação com moléculas aromáticas sulfuradas com o fragmento imidazólio se mantém mesmo após a ligação com a rede de sílica. Verificar a capacidade destas sílicas híbridas à base de fragmentos iônicos derivado do cátion imidazólio na adsorção de enxofre de uma solução de DBT em *n*-octano.

3. EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS FUNCIONALIZADO COM ALCÓXIDO DE SILÍCIO E DOS ADSORVENTES

No esquema da Figura 26 pode-se observar de um modo resumido as diferentes etapas da parte experimental deste trabalho desde a síntese e caracterização dos materiais até a análise e quantificação do percentual de enxofre extraído. A partir desse ponto, quando se fala de enxofre, esta-se referindo aos valores calculados em relação ao enxofre proveniente da molécula de DBT contida na solução padrão de estudo, DBT em *n*-octano.

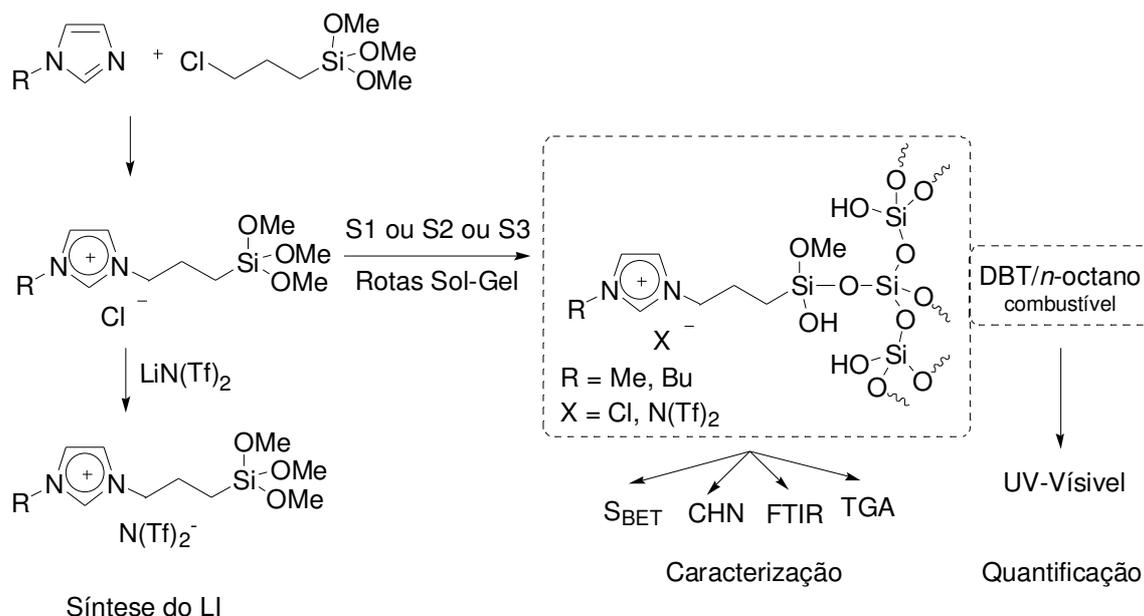


Figura 26. Esquema geral da parte experimental: síntese dos LI-Si, rota de síntese, sistema de adsorção, caracterização e quantificação dos materiais. Metil (Me), n-butil (Bu), acetonitrila (CN), bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf)_2^-). Análise termogravimétrica (TGA), análise espectroscópica no infravermelho (FTIR), análise elementar (CHN), propriedades texturais de nitrogênio (S_{BET}) e dibenzotiofeno (DBT).

O grupo funcional contendo silício foi introduzido diretamente no nitrogênio do 1-alkylimidazol através da reação de quaternização, como na Figura 27. Uma mistura de (3-cloropropil) trimetoxissilano (4,97 g, 25 mmol) e 1-alkylimidazol (2,05 g, 25 mmol) foi aquecida a 90 °C, sem adição de solvente, por 72 h, sob agitação magnética.

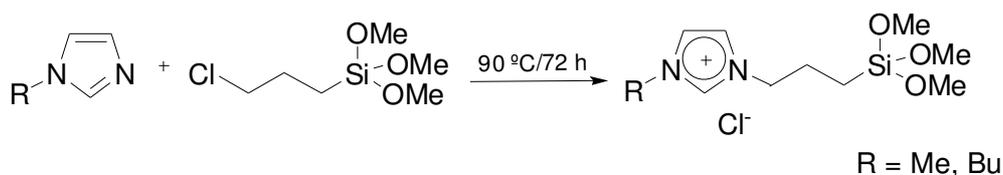


Figura 27. Síntese do LI-Si funcionalizado. Metil (Me), n-butil (Bu).

A metátese do ânion cloreto como na Figura 28, quando necessária, se deu através da reação do sal de imidazólio com o sal de $\text{LiN}(\text{Tf})_2$, em condições anidras, na presença de acetonitrila, como solvente.

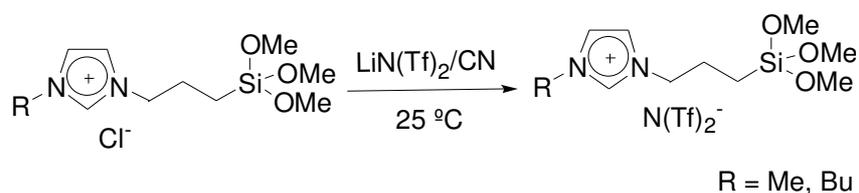


Figura 28. Metátese do ânion cloreto por bis(trifluorometano-sulfonyl)imidato. Metil (Me), n-butil (Bu), acetonitrila (CN).

A metodologia sol-gel adotada para preparar diferentes sílicas, com e sem LI, utilizou catalisador ácido o qual foi eficiente para a síntese dos adsorventes. Três séries com diferentes condições reacionais foram escolhidas e analisadas levando em consideração diferentes fatores. As séries, S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), S2 (com etanol e pré-hidrólise) e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise) de uma forma geral foram todas realizadas pelo uso da rota sol-gel Figura 29.

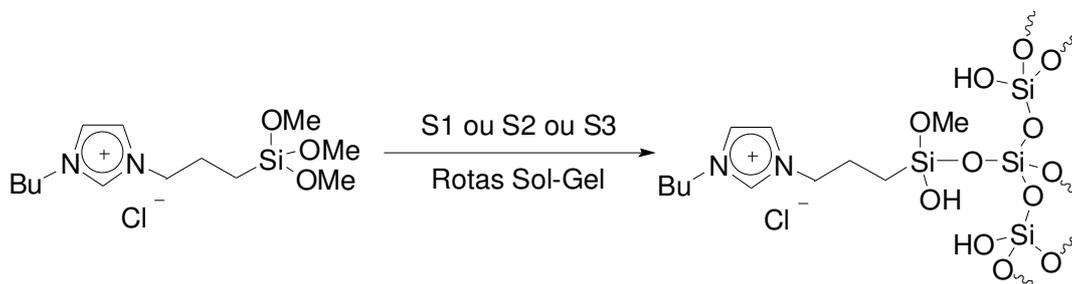


Figura 29. Síntese dos adsorventes. Séries de síntese sol-gel, S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), S2 (com etanol e pré-hidrólise) e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise). n-Butil (Bu), cloreto (Cl).

A primeira rota (S1) foi escolhida por se tratar da metodologia tradicional de síntese via sol-gel: TEOS, água, etanol e catálise ácida (HF). TEOS como fonte de silício, água para a hidrólise, etanol uma vez que TEOS e água não são miscíveis e catálise ácida após estudos preliminares que demonstraram que foi melhor que catálise básica (NH₄OH).

A rota via S2, baseada na S1, porém sem o uso de etanol.¹⁸⁷ Foi escolhida baseada em estudos da literatura que mostravam que a remoção de etanol durante a síntese proporcionava aumento na área específica do sólido.^{188, 189}

A escolha da rota S3 foi também baseada em S1. A diferença nesta rota foi devido à reação de pré-hidrólise, por 15 minutos dos precursores de silício TEOS e LI-Si, água e etanol, antes da adição do catalisador HF.

Um esquema geral com detalhes dentro de cada série pode ser observado na Figura 30.

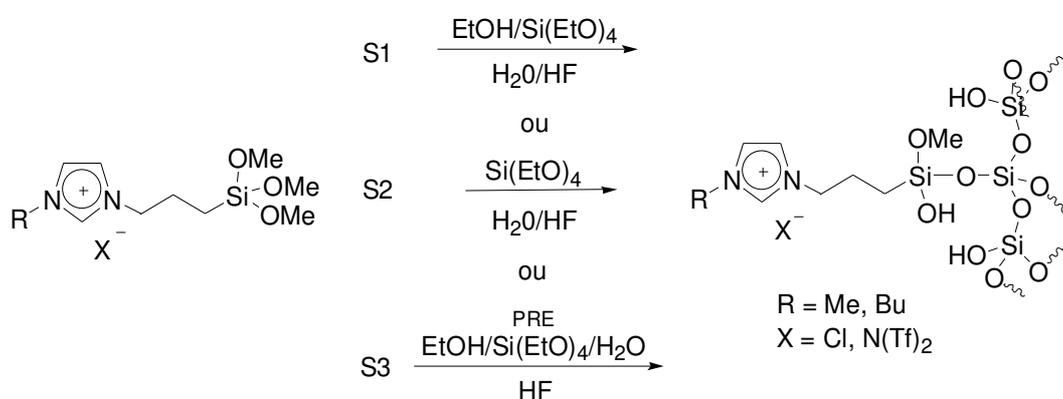


Figura 30. Rotas de síntese sol-gel com e sem LI. S1: TEOS, água, etanol e HF. S2: TEOS, água e HF. S3: pré-hidrólise, TEOS, água, etanol e HF. Metil (Me), n-butil (Bu) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf)₂⁻).

O método sol-gel foi associado ao processo *template*, com BMI.BF₄ (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio) como molécula direcionadora da estrutura. Ou ainda com o processo de impressão molecular através da utilização da molécula *imprinting* problema, dibenzotiofeno (DBT).

Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes siglas para identificar os materiais sintetizados. Pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI-Si), cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BISiCl), processo *imprinting* (P), processo *template* (T). Tal que, por exemplo, HESGLIP representa o sistema com pré-hidrólise, com etanol, pela rota sol-gel e utilização do processo *imprinting* durante a síntese.

Todos os materiais foram sintetizados com as mesmas relações molares, como por exemplo, LI:TEOS:T:EtOH:H₂O de 1:10:0,1:40:40. A mistura foi agitada até que uma solução monofásica foi obtida. Se uma solução monofásica não foi prontamente obtida, a mistura bifásica foi agitada para assegurar uma mistura adequada.

Quantidades das substâncias, quando utilizadas, espécie direcionadora da estrutura (BMI.BF₄) ou a formadora de poros (DBT) foram usadas nas mesmas quantidades para as respectivas sínteses. Uma solução catalítica de HF (2,50 mmol, solução 0,5 mol/L em água) foi preparada com H₂O (277 mmol). A solução final foi mantida à temperatura de 60 °C por 24 h.

A pré-hidrólise consiste da agitação da mistura dos substratos TEOS, LI, etanol, água e DBT ou BMI.BF₄, quando utilizadas, por 15 minutos, antes da adição do catalisador (HF) e aquecimento por 24 horas.

3.2. TÉCNICAS DE ANÁLISE

Diferentes técnicas complementares de análise foram utilizadas para caracterizar estes materiais e compreender as possíveis interações dentro do material sintetizado e deste com as moléculas de DBT.

Todas as amostras dos adsorventes foram previamente tratadas sob vácuo a 110 °C, durante 24 horas, antes dos testes de adsorção. Os sólidos sintetizados foram caracterizados como exposto na Figura 31, por análise termogravimétrica (TGA/DTA), análise espectroscópica no infravermelho (FTIR), análise elementar (CHN) e propriedades texturais de nitrogênio (métodos BET e BJH). O enxofre presente na fase orgânica foi quantificado por espectrometria molecular no UV/Visível.

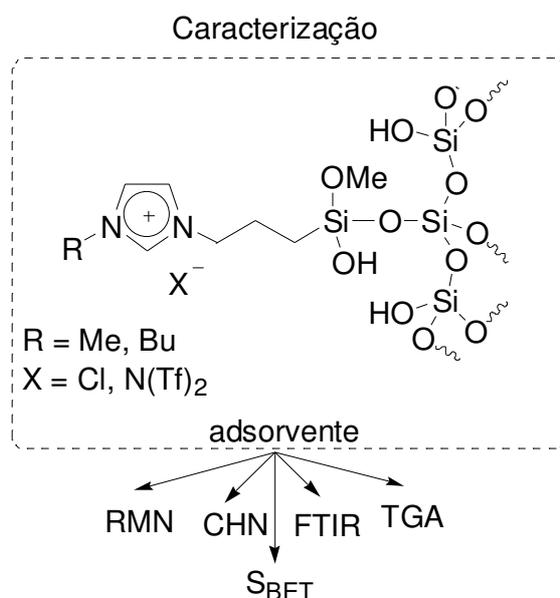


Figura 31. Técnicas de caracterização utilizadas. Ressonância magnética nuclear (RMN), análise elementar (CHN), propriedades texturais de nitrogênio (S_{BET}), análise espectroscópica no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Metil (Me), n-butil (Bu) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato ($N(Tf)_2^-$).

3.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados utilizando um analisador Perkin Elmer M-CHNSO/2400. O grau de incorporação do fragmento

iônico-orgânico (teor de nitrogênio) ligado na rede da sílica foi quantificado através dos resultados da composição elementar.

Apenas o valor percentual de nitrogênio foi levado em consideração para os cálculos, uma vez que o fragmento imidazólio foi a única fonte de nitrogênio. Enquanto que carbono e hidrogênio podem ser de resíduos de TEOS não hidrolisado ou ainda dos grupos -OMe que não reagiram da cadeia lateral do cátion imidazólio.

3.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises de TGA/DTA dos materiais foram realizadas em um instrumento Q50 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments).

A análise termogravimétrica (TGA) em combinação com a análise térmica diferencial (DTA) foi usada para determinar a composição iônica-orgânica das ionossílicas e as características térmicas dos líquidos iônicos e dos adsorventes sintetizados, através da T_M , temperatura máxima do pico de decomposição. Amostras foram pesadas entre 5-10 mg em uma panelinha de platina e aquecidas de 20 à 700 °C, operando em regime de não-isotérmica,¹⁹⁰ a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio nitrogênio, como atmosfera.

As medidas de interface TGA/FTIR foram realizadas em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments), acoplado ao equipamento FTIR, um Espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific).

Os resultados de TGA e FTIR acoplado forneceram uma análise espectroscópica completa da amostra, relacionada com os dados quantitativos de perda de peso dados por TGA e identificação durante a evolução dos resíduos por FTIR. Os resultados foram analisados segundo a probabilidade percentual dos compostos formados na decomposição de MESGLI através de bibliotecas de correlação para compostos, como HR Georgia State Forensic Drugs, HR Toronto Forensic, Hazardous Chemicals - Vapor Phase Spectra e EPA Vapor Phase, obtendo-se a percentagem de probabilidade de atribuição do composto.

3.2.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas com filmes dos LIs em solução com análise através de sonda ou com pastilhas de KBr. Todos os espectros para os sólidos foram coletados em modos de transmitância. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Foram realizadas também análises por modo DRIFTS e ATR.

3.2.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

O equipamento utilizado para as análises foi um Varian IINFINITY-PLUS-400 equipado com sonda VT CP/MAS de 4,0 mm e com rotor de zircônia de 7,5 mm. Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, CENPES, da Petrobras.

As condições para ^{13}C CP/MAS foram uma frequência de 100,26 MHz, sequência (cpb), pulso de $2,75\ \mu\text{s}$ (^1H 90), intervalo entre pulsos (1,0 s), tempo de contato (2,0 ms), potência (para atingir condição de H-H), número de transientes (50000). Velocidade de rotação no MAS (5000 Hz). Descrição do processamento, linebroadening (LB) de 300 Hz e referência HMB (sinal das metilas a 17,3 ppm).

As condições para ^{29}Si MAS, foram frequência (79,2 MHz), pulso de 90° por 4,5 us, intervalo entre pulsos (20 s), núcleo desacoplado ^1H , modo do desacoplador ("gated"), número de transientes (1500), velocidade de rotação no MAS (10000 Hz). Descrição do processamento, line Broadening (LB) de 200 Hz e referência caulim (minério) em - 91,5 ppm.

3.2.5 ANÁLISE TEXTURAL (ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO)

O TriStar II 3020 (Micromeritics) é um analisador de gases automatizado de adsorção que contém três portas, permitindo analisar a amostra em triplicata simultaneamente. Um relatório de medidas é gerado com os valores de volume (V_p) e diâmetro (D_p) de poros calculados pelo método BJH e a área específica foi dada por S_{BET} . Foram realizadas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio com 300 mg dos

adsorventes previamente tratados, durante 24 horas sob vácuo de 50 mTorr e aquecimento de 110 °C. As isotermas foram coletadas sob um nitrogênio líquido em equilíbrio à - 196 °C e foram medidas na faixa de 0 - 1 p/p₀.

3.3. ANÁLISE QUANTITATIVA.

3.3.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH

As sílicas sintetizadas foram utilizadas para a remoção de DBT, de uma solução de DBT em *n*-octano, utilizado como modelo de hidrocarboneto (C₈). Os testes para a determinação das isotermas de adsorção foram realizados por meio de técnica de equilíbrio.

Para cada isoterma seis frascos com cerca de 100 mg dos adsorventes sintetizados (sílicas pura ou iono-sílicas) foram postos em contato com 2 mL de soluções de diferentes concentrações de enxofre (10 - 1000 ppm S) da solução de DBT em *n*-octano (mg/L).

A avaliação quantitativa dos dados para a capacidade de adsorção de enxofre da solução de DBT em *n*-octano pelas sílicas foi realizada através das isotermas de adsorção no equilíbrio conforme a equação (2).

A concentração C_0 é a concentração inicial do soluto na solução em g/L de enxofre, a concentração C_e é a quantidade de enxofre em miligramas no equilíbrio na fase líquida por litro da solução (mg/L), q_e é a quantidade em miligramas de enxofre adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente (mg/g) e M representa a concentração de adsorvente usado em gramas por litro da solução (g/L).¹⁹¹⁻¹⁹³

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \quad (2)$$

A percentagem de enxofre removida por grama de sólido foi obtida por cálculos seguindo a seguinte equação (3):

$$\text{teor removido (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do processo de remoção de enxofre foram descritos segundo o método de ajuste não linear dos parâmetros, segundo equações matemáticas de:

A equação (4) representa o modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

O modelo de Langmuir esta representado na equação (5):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Levando em consideração que os modelos destas isotermas, embora tenham sido primeiramente designados para adsorção de gases, foram estendidos para a adsorção de espécies em solução.

Na equação da isoterma de Freundlich, K_F representa a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção e n é o expoente de Freundlich relacionado à intensidade de adsorção.

Na equação da isoterma de Langmuir, K_L e q_m são as constantes de equilíbrio de Langmuir relacionadas à energia de adsorção e à capacidade de adsorção, respectivamente.

Na isoterma de adsorção de Langmuir, há três fatores principais que incluem área de superfície acessível (S), sítios de adsorção por unidade de área, e o equilíbrio de adsorção constante do sítio (K). Através das constantes de equilíbrio de Langmuir pode-se determinar a afinidade molecular dos sítios ativos (a_m) do adsorvente¹⁹⁴ como sendo o produto da constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) e capacidade de adsorção (q_m), segundo a equação (6):

$$a_m = K_L q_m \quad (6)$$

A densidade máxima dos sítios de adsorção na superfície por unidade de área do adsorvente pode ser definida como o quociente da capacidade de adsorção por unidade de área do adsorvente,¹⁹⁵ conforme a equação (7):

$$q'_m = q_m / S \quad (7)$$

3.3.2 UV-VISÍVEL

As concentrações de enxofre da solução sobrenadante foram determinadas em um espectrômetro de UV-Vísivel pelo acompanhamento da banda de adsorção da molécula de DBT em $\lambda = 312$ nm. As medidas foram feitas antes e após o contato com o adsorvente. Os cálculos foram feitos em relação à curva de calibração de amostras de concentrações conhecidas na faixa estudada e determinada de acordo com a lei de Lambert–Beer.

Equação da reta:

$$Y = 0,043 + 0,013X \quad (1)$$

Com um fator de determinação $R^2 = 0,999$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

A síntese dos líquidos iônicos funcionalizados com alcóxido de silício (LI-Si), representada na Figura 32, foi realizada através da reação de quaternização do metilimidazol ou butilimidazol com (3-cloropropil) trimetoxissilano mantidos sob agitação por 72 horas a 90 °C. Não foi utilizado solvente, pois tratam-se de dois líquidos miscíveis e o processo de remoção do solvente necessita de aquecimento, o que pode levar à hidrólise dos grupos metóxi (-OMe).

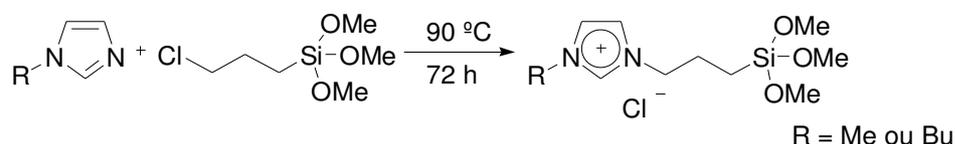


Figura 32. Síntese dos LIs funcionalizados com alcóxido de silício (LI-Si). Metil (Me) e butil (Bu). Ânion cloreto (Cl⁻).

Os líquidos iônicos funcionalizados com alcóxido de silício (LI-Si) em uma das cadeias laterais foram obtidos com rendimento de mais de 90% e o produto final foi caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (¹H e ¹³C).

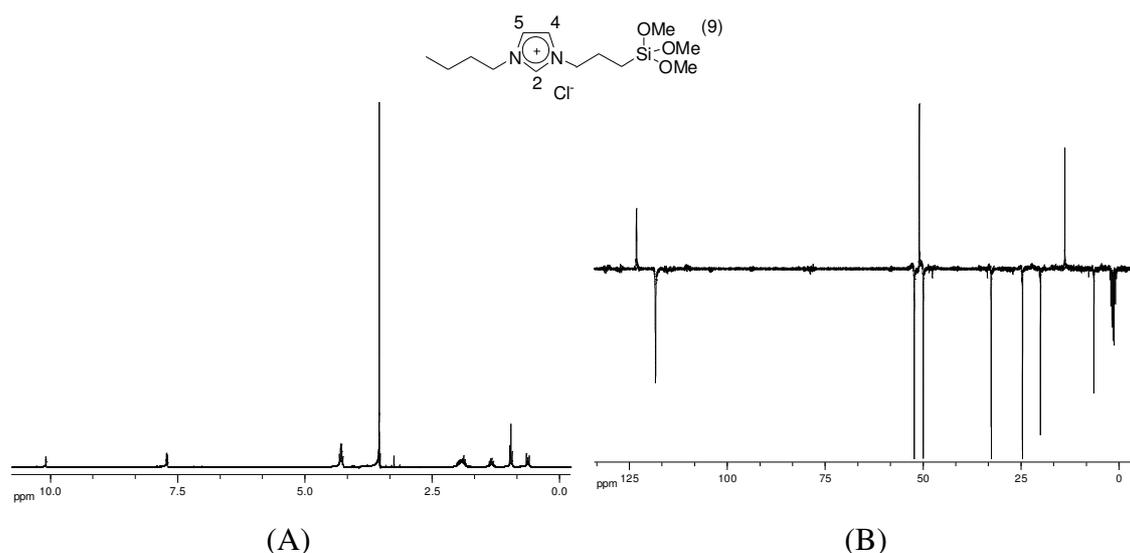


Figura 33. Espectro de ¹H RMN (A) e ¹³C RMN, APT (B). BISiCl, 300 MHz, 25 °C em CD₃CN.

No espectro de ^1H RMN (300 MHz, 25°C) da Figura 33 (A) do cloreto de 1-*n*-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio pode ser observado, na região acima de 7 ppm, os picos referentes aos hidrogênios do anel imidazólio. Um dubleto para os hidrogênios dos carbonos quatro e cinco em 7,69 e 7,71 ppm e um singleto em 10,09 ppm para hidrogênio do carbono dois. A confirmação da alquilação de butil-imidazólio por (3-cloropropil)trimetóxisilano pode ser observada pelo pico na região entre três e quatro ppm referente aos nove hidrogênios dos grupamentos metóxi OMe (3,52 ppm).

O espectro resultante do experimento de APT, (300 MHz, 25°C), Figura 33 (B) do cloreto de 1-*n*-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio foi realizado para identificar a presença dos carbonos do LI-Si precursor, carbono ímpar, CH e CH₃ e os sinais pares, CH₂, em um total de onze carbonos.

A metátese do ânion cloreto no esquema da Figura 34 foi facilmente realizada com o sal de bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de lítio, em acetonitrila seca, a temperatura ambiente e apresentou elevado rendimento de 89%.

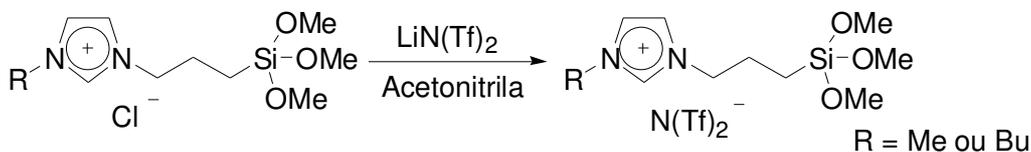


Figura 34. Metátese do ânion cloreto (Cl⁻) para bis(trifluorometano-sulfonil)imidato, (N(Tf)₂⁻).

A meta inicial deste trabalho foi alcançada, com a incorporação covalente de um líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI-Si), derivado da unidade imidazólio à estrutura de uma sílica e pode levar ao aumento da resistência à lixiviação. Os ânions cloreto e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato foram investigados. Inicialmente, foram sintetizadas sílicas híbridas, produzidas sob diversas condições de reação.

4.2. ESTUDOS EXPLORATÓRIOS

Os primeiros testes para a síntese dos adsorventes foram realizados variando as condições reacionais, como o efeito das diferentes proporções dos reagentes usados na reação, pela metodologia sol-gel, para a otimização das condições de síntese durante os estudos exploratórios das rotas R1, R2, R3 e R4.

O uso dos LIs para a síntese de materiais híbridos com sílica gel foi devido ao já conhecido e descrito na literatura, de que LIs, em geral, apresentam grande interação com moléculas aromáticas sulfuradas, podendo assim ser estes utilizados para a separação destas tiomoléculas de frações do petróleo. Sendo assim, fragmentos derivados do cátion imidazólio foram então imobilizados em sílica via método sol-gel para estudo.

Os líquidos iônicos funcionalizados com alcóxido de silício (LI-Si) sintetizados neste trabalho e as respectivas legendas usadas foram: cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (MISiCl), bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (MISiN), cloreto de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-Butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiN). As reações foram realizadas com a seleção de um dos quatro líquidos iônicos funcionalizados com alcóxido de silício (LI-Si). O tamanho da cadeia alquílica lateral do cátion imidazólio foi variada entre metil e butil, assim como a natureza do ânion entre Cl^- e $\text{N}(\text{Tf})_2^-$.

Por se tratar de materiais versáteis, que tem a possibilidade de variar suas propriedades físico-químicas em função da variação da sua estrutura, os líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio permitiram a funcionalização da cadeia lateral do mesmo pela introdução de grupamento contendo silício, $\text{Si}(\text{OMe})_3$. A presença dos grupamentos metóxi (OMe) permitirá que os mesmos sofram hidrólise e posterior policondensação permitindo que a ligação covalente entre o grupamento iônico derivado da cátion imidazólio e a fonte de silício utilizada (TEOS).

Os estudos exploratórios para a síntese das iono-sílicas a partir dos LI-Si com variações nas condições reacionais na rota de síntese sol-gel são descritos abaixo. O

fluxograma da Figura 35 ilustra as diversas rotas exploradas na busca de um sistema potencialmente ativo para a remoção do tiocomposto.

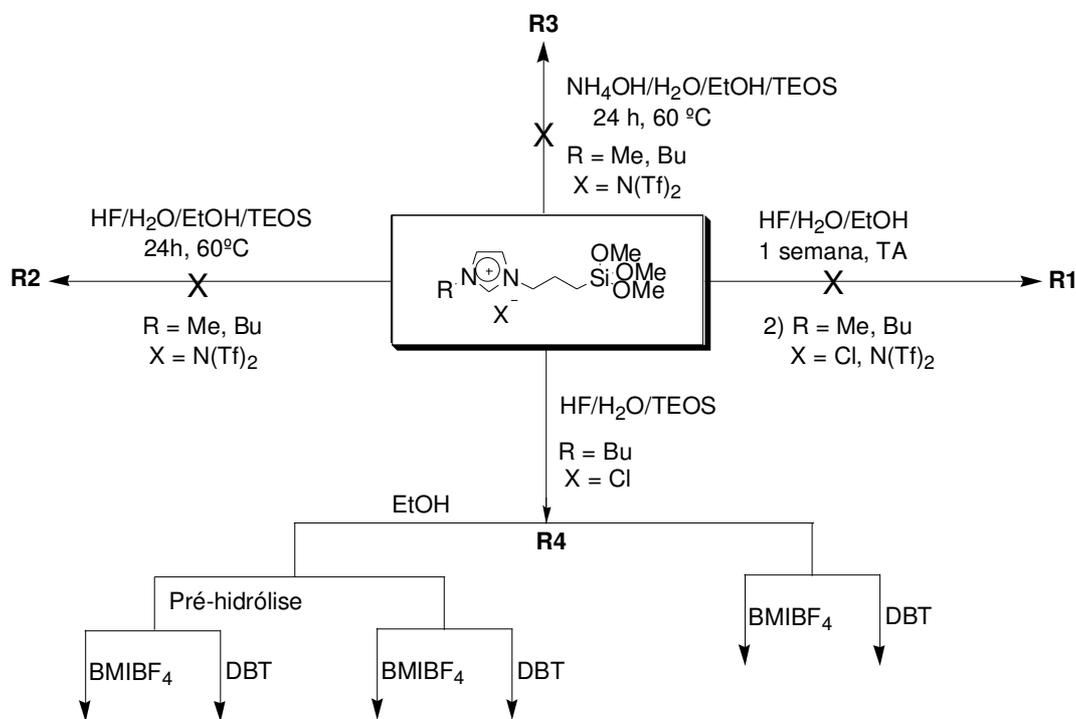


Figura 35. Fluxograma com as rotas exploradas nos estudos exploratórios.

A metodologia sol-gel foi empregada na rota **R1** (sem TEOS) para a síntese de um híbrido a partir dos quatro diferentes líquidos iônicos funcionalizados. Os grupamentos alcoxilano presentes nos precursores iônicos, MISiCl, MISiN, BISiCl ou BISiN foram misturados conforme reação da Figura 36.

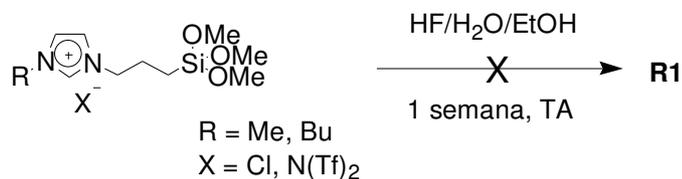


Figura 36. Reação sol-gel com os quatro LIs em água, etanol e HF. Permanência de 1 semana à temperatura ambiente (TA). Metil (Me), butil (Bu), cloreto (Cl) e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato (N(Tf)_2^-).

A mistura reacional contendo água, etanol, catalisador HF e a respectiva fonte de silício, os líquidos iônicos funcionalizados foram mantidos sob agitação por uma semana a temperatura ambiente: apenas um monólito (vítreo) foi formado em todos os sistemas usando os diferentes LIs.

Na rota **R2**, rota ácida, da Figura 37, foram selecionados dois dos LI-Si, MISiN e BISiN. A mudança do cátion foi testada com objetivo de identificar a influência do cátion do LI-Si na estrutura dos materiais formados. A escolha do ânion $N(Tf)_2^-$ foi devido aos resultados prévios de estudos desses sais em fase condensada. Desta maneira, o ânion foi mantido constante.

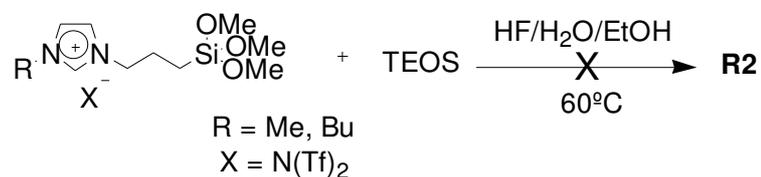


Figura 37. Reação sol-gel com dois Lis-Si em água, etanol, HF e fonte adicional de silício (TEOS). Metil (Me), butil (Bu), e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato ($N(Tf)_2^-$).

A relação molar utilizada aqui foi fundamentada em resultados da síntese de materiais híbridos via sol-gel. Ela foi fixada em 1:1 em relação a LI-Si:TEOS. A hidrólise foi considerada estequiométrica com o uso de 4 mols de água para cada mol de TEOS. A condensação ocorre por um processo nucleofílico catalisado usando quantidades de HF em água as quais foram variadas para as concentrações da solução catalítica de 10^{-3} até 5 mol/L. A concentração total da solução foi calculada para o uso de 4 mols de etanol como solvente.

O sistema foi mantido em agitação magnética e o tempo de síntese para concentrações muito baixas do ácido (10^{-3} mol/L) foi muito longo, enquanto que, em uma concentração mais elevada da solução de HF em água (5 mol/L), a gelificação e secagem do solvente foi rápida. A gelificação ocorreu muito rapidamente, em questão de minutos, provavelmente impedindo que a parte iônica mais volumosa consiga, por fatores estéreos e cinéticos, interagir com o TEOS e ligar-se quimicamente à rede de sílica formada. Sob essas condições ocorreu a separação visual das fases no sólido final gelificado (sistema com aparência heterogênea).

Os resultados negativos na formação de uma sílica de aparência uniforme podem ser vistos na foto da Figura 38. Estes resultados podem ser devidos à parte iônica, principalmente ao ânion, muito volumoso que pode ter impedido a gelificação de sílica em seu entorno. Este material foi descartado considerando o aspecto visualmente heterogêneo.

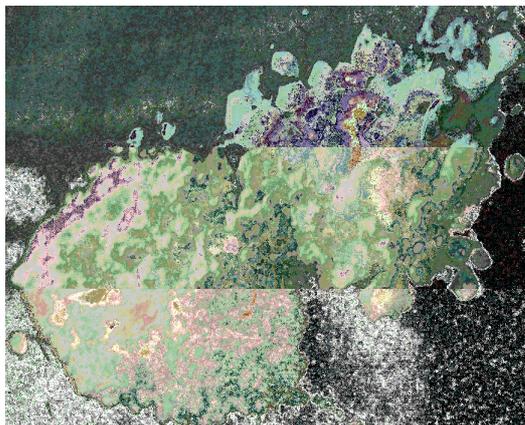


Figura 38. Foto da aparência da sílica sintetizada com o LI-Si, bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio.

Nesta mesma rota foi fixada em 0,5 mol/L a concentração da solução de HF em água, quantidade mínima na qual a formação do gel ocorreu após poucas horas, logo após o início da reação. O tempo de gelificação foi dependente do LI-Si utilizado, uma vez que o tempo de secagem, em geral, não foi superior a 24 horas.

Ao final do tempo de secagem de 24 horas, os materiais foram lavados com uma sequência inicial de solventes: hexano, etanol, acetona, água e diclorometano para remover algum material não ligado covalentemente à estrutura da sílica.^{196, 197} O critério estabelecido para saber se tudo havia sido removido durante a lavagem foi a avaliação dos termogramas dos materiais pelos valores de T_M dados pelas curvas de DTA para as sílicas analisadas antes e após o tratamento com lavagem.

No entanto, quando da lavagem com acetona, o sólido resultante se mostrou solúvel, o que pode ser o indício da formação de um “híbrido” onde as características da parte iônica são predominantes, uma vez que o LI-Si precursor é solúvel em acetona, não tendo sido assim formada a rede de sílica proposta e sim um polímero de peso

molecular baixo o qual foi desconsiderado.¹⁹⁸ De posse destes resultados, os LIs derivados do ânion $N(Tf)_2^-$ foram desconsiderados para a rota sol-gel ácida.

Uma terceira rota **R3**, com representação esquemática visualizada na Figura 39, foi proposta e testada, fundamentada na rota básica e com os LIs derivados do ânion $N(Tf)_2^-$. A metodologia sol-gel foi utilizada, todavia, agora com NH_4OH como catalisador, na mesma relação de 0,5 mol/L em água e com dois LI-Si descritos como MISiN e BISiN.

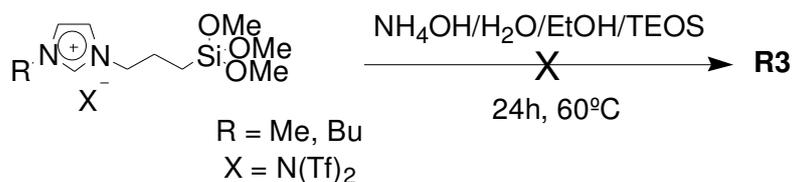


Figura 39. Reação Sol-gel com dois LIs em água, etanol, NH_4OH e fonte adicional de silício (TEOS). Metil (Me), butil (Bu), e bis(trifluorometano-sulfonil)imidato $N(Tf)_2^-$.

Foram experimentadas as relações molares de LI-Si e variadas entre 1:5 e 1:10 molar para com TEOS. As quantidades de água e etanol foram utilizadas ambas na proporção 4:1 em relação ao TEOS. A melhor relação de LI-Si:TEOS foi de 1:10 como pode ser observado durante o processo de gelificação, secagem e lavagem dos materiais. Porém, estes materiais apresentaram medidas de área específica baixas; de $45 \text{ m}^2/\text{g}$ para MISiN e $1,50 \text{ m}^2/\text{g}$ para BISiN. Em função disto, estes materiais também foram desconsiderados.

Por fim, uma quarta rota **R4**, cuja sinopse foi ilustrada na Figura 40, foi realizada a partir da determinação das condições de síntese e das observações feitas quanto à possível influência do volume (fator estérico) do ânion, agora menor, associado ao grupamento imidazólio.

Desta maneira, os LIs-Si precursores, MISiCl e BISiCl, foram utilizados na síntese via metodologia sol-gel dos materiais híbridos, uma vez que o ânion cloreto trata-se de um ânion menos volumoso que o ânion $N(Tf)_2^-$. Baseados nos resultados já citados a relação LI-Si:TEOS 1:10 foi testada para a metodologia sol-gel catalisada por uma solução 0,5 mol/L de HF em H_2O para os líquidos iônicos funcionalizados com alcóxido de silício, MISiCl e BISiCl.

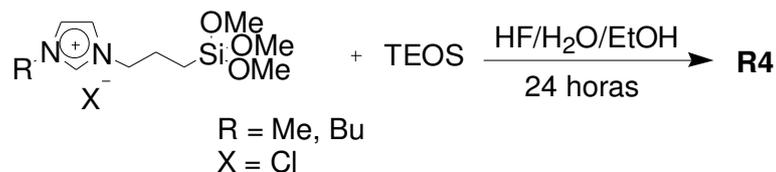


Figura 40. Reação sol-gel com dois LIs em água, etanol, NH_4OH e fonte adicional de silício (TEOS). Metil (Me), butil (Bu), e ânion cloreto Cl^- .

Um gel homogêneo foi formado nas primeiras horas de síntese, que foi mantido a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para secagem durante aproximadamente 24 horas. Na Figura 41 é possível observar dois estágios do gel, logo no início (A) e após a secagem (B).

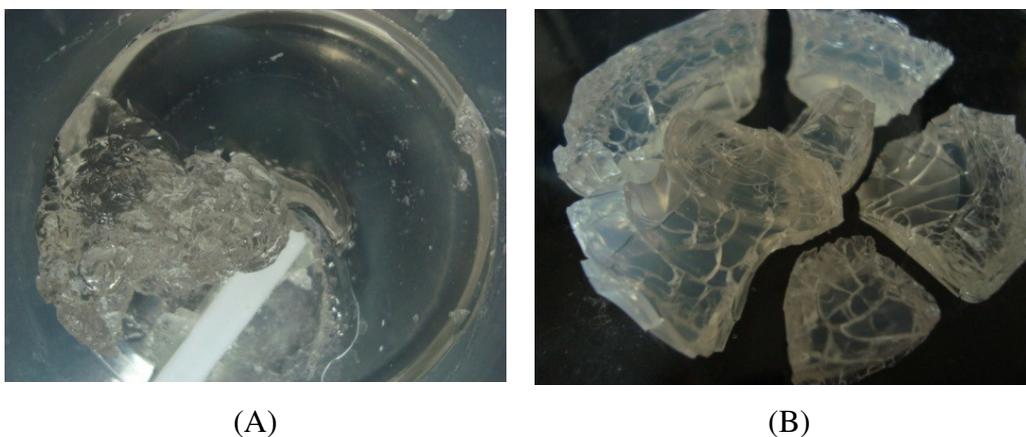


Figura 41. Formação do gel durante a síntese. Fase inicial e após algum tempo de reação a $60\text{ }^\circ\text{C}$ que possibilitou a secagem do solvente.

Em um primeiro momento tendo como critério os valores da área específica e análise das sílicas na região do infravermelho, foram realizados testes preliminares de extração e a metodologia sol-gel pela via ácida (HF) do LI-Si derivado do ânion cloreto (BISiCl) foi definida como o método de aprofundamento dos estudos. Os resultados dos valores das áreas específicas foram muito pequenos para os LIs derivados do ânion $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ (entre 1,5 e $45\text{ m}^2/\text{g}$) e nos teste de adsorção não foi observada remoção de enxofre.

Os melhores resultados preliminares foram usando LI-Si derivado do íon cloreto, obtendo-se área específica na faixa de $240\text{ m}^2/\text{g}$. A provável ligação da parte iônica à rede de sílica formando o híbrido representado como LI-Si tem forte indício através das técnicas empregadas na caracterização destes materiais, tais como no caso das perdas por TGA quando compara-se as perdas de massa de BISiCl e ESGLI. Devido aos

resultados obtidos pela **R4**, a mesma foi escolhida para posteriores variações nas condições de síntese.

A análise dos espectros na região do infravermelho foi utilizada para verificar a incorporação do fragmento iônico-orgânico, pelo monitoramento das bandas características. Esta técnica relativamente simples foi utilizada para identificação molecular dos compostos iônico-orgânicos na região espectral de 4000-400 cm^{-1} . As bandas vibracionais características do LI-Si puro, dos materiais adsorventes híbridos (iono-sílicas) e da sílica pura são mostradas nos gráficos da Figura 42.

Através das medidas de espectroscopia molecular no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise das bandas características, foi possível notar que as bandas características dos LIs precursores foram também constatadas nos sólidos híbridos sintetizados. O espectro do LI-Si (BISiCl) apresenta nitidamente as bandas devido à presença de carbonos alifáticos, CH, CH₂ e CH₃, $\nu_{\text{as(C-H)}}$ e $\nu_{\text{s(C-H)}}$ em 2961, 2876 e 2843 cm^{-1} devido à presença de carbonos alifáticos. As mesmas podem ser visualizadas na iono-silica (ESGLI), levemente deslocadas, em 2964, 2937 e 2879 cm^{-1} .

Pode-se observar no espectro da iono-sílica, ESGLI, as bandas ν_{as} e ν_{s} para SiO assim como a banda referente ao δ_{OSiO} . A banda em 1637 cm^{-1} , que aparece nas iono-sílicas em ESGLI e ESG, e não foi observada no LI BISiCl, é atribuída à ligação de hidrogênio de SiOH terminais com a H₂O. A banda em 775 cm^{-1} que aparece no BISiCl pode ser a sobreposição de duas bandas relacionada ao -CH₃ terminal e ao estiramento assimétrico SiO.

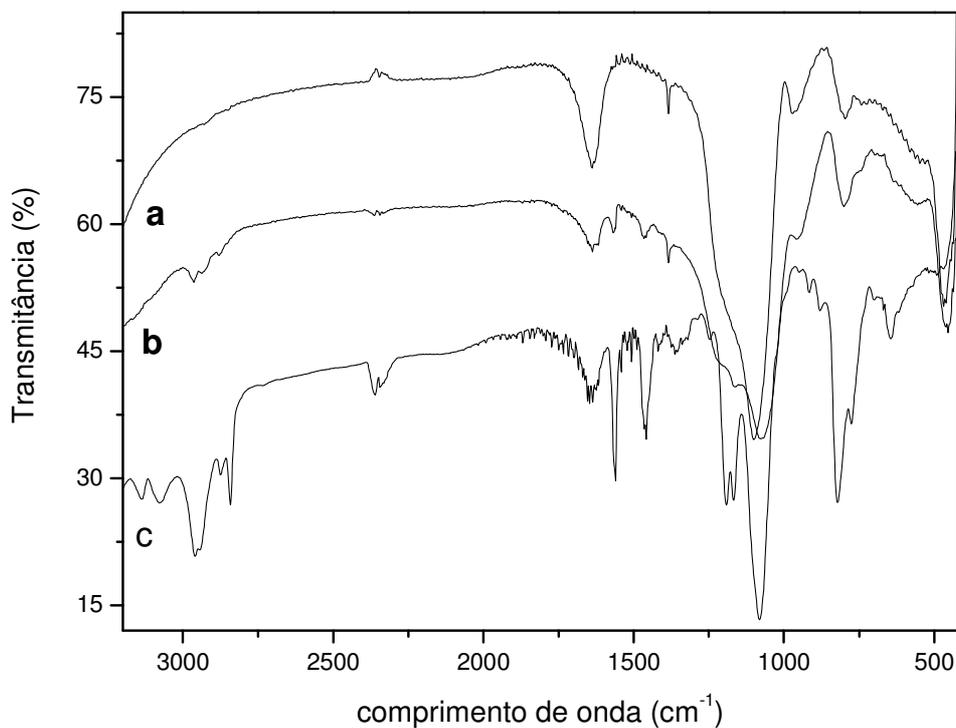
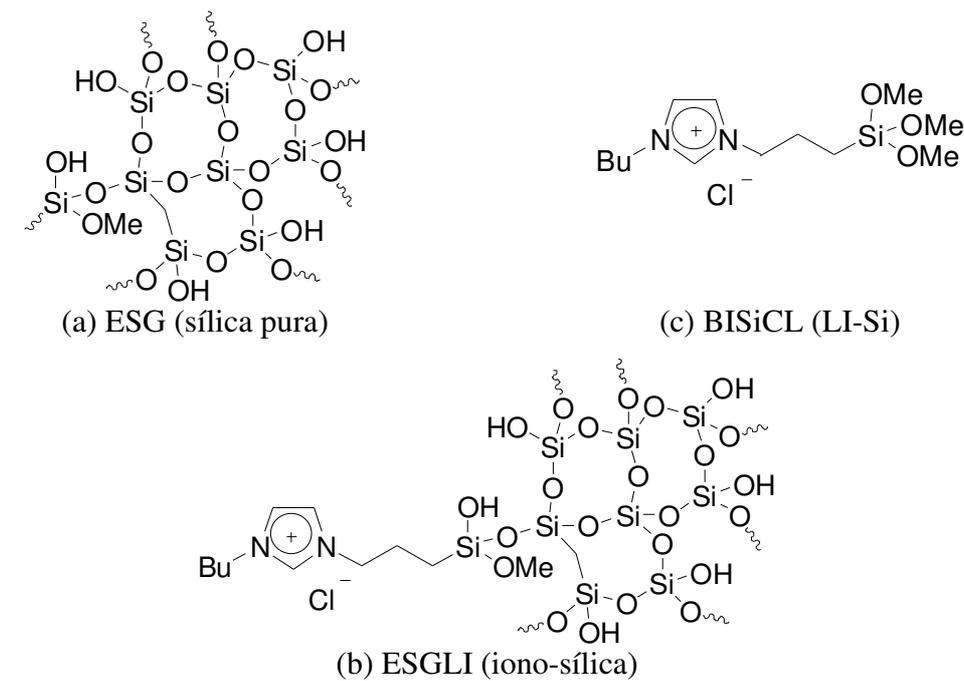


Figura 42. Espectros de FTIR de (a) ESG, (b) ESGLI e (c) BISiCl. ESGLI, tal que, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), LI para o líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl).

Algumas das atribuições vibracionais juntamente com seus valores de número de onda estão citados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais bandas de espectroscopia molecular no infravermelho com Transformada de Fourier, atribuídas a diferentes grupos presentes em ESG, ESGLI e BISIcI.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)			Atribuições vibracionais
BISIcI	ESG	ESGLI	
3138 e 3078	-	-	ν_{C-H}
2961, 2876 e 2843	-	2964, 2937 e 2879	$\nu_{as C-H}$
--	1637	1637	δ_{H_2O}
1560	-	1566	$\nu_s C=C$
1458	-	1466	$\nu_s C=N$
1167	-	1161	$\nu_s Si-C$
1082	1101	1078	$\nu_{as Si-O}$
-	-	953	$\nu_{as Si-O(H)}$
-	800	802	$\nu_s Si-O$
642	-	-	δ_{C-C}
-	469	455	$\delta_{Si-O-Si}$

Estiramento (ν), deformação (δ), simétrico (s), assimétrico (as). ESGLI, em que, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISIcI) (LI).

4.3. SÍNTESE DOS ADSORVENTES

Fixando o líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) e as condições reacionais segundo a rota **R4**, outras variáveis foram levadas em consideração, como a utilização do processo *template* (BMLBF₄), processo *imprinting* (DBT) além de um pré-tratamento de hidrólise. Essas variáveis deram origem a três diferentes séries, S1, S2 e S3, de síntese de estudo e esquematizado na Figura 43.

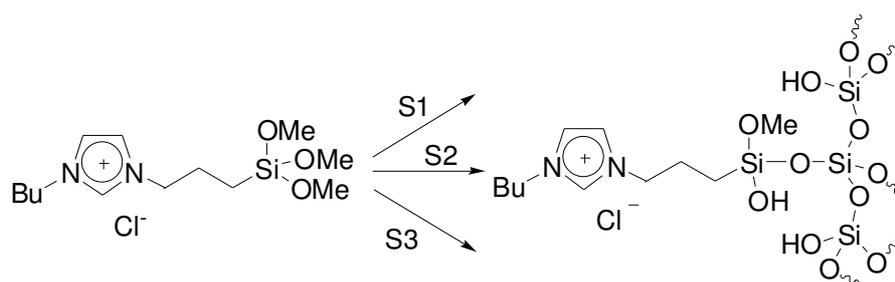


Figura 43. Representação esquemática da sílica gel e seus respectivos grupos SiOH encontrados nas extremidades assim como o fragmento imidazólio incorporado para as séries usadas. S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), S2 (com etanol e pré-hidrólise) e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise).

As três séries (S) de rota sintética foram escolhidas e desenvolvidas devido a diferentes fatores. A primeira rota (S1) foi escolhida por se tratar da metodologia tradicional de síntese via sol-gel. A escolha da rota S2 foi também baseada em S1. A diferença nesta rota foi à reação de pré-hidrólise. A rota via S3 foi baseada na S1, porém, sem o uso de etanol.

Etanol é frequentemente utilizado para homogeneizar os precursores água e alcoxisilano durante a mistura reacional que é imiscível. Sabe-se que a presença ou não de solvente muda a concentração, viscosidade e pode ocasionar a variação do meio ambiente interno do sol-gel. As condições de hidrólise e policondensação de alcoxisilanos foram investigadas e as condições de síntese afetaram as características da sílica formada. Porém pouco se sabe sobre o efeito que a adição de um alcoxisilano com um fragmento iônico teria nas características da sílica formada.

Estudos da literatura baseados na síntese e caracterização de sílicas híbridas a partir dos LIs BMI.N(Tf)₂ e BMI.Cl mostraram que as reações sem solvente, neste caso,

metanol, tiveram influência sobre as características dos materiais proporcionando aumento na área específica. Em ausência de metanol, a taxa de gelificação diminuiu à medida que a quantidade de fragmento iônico do LI funcionalizado com alcóxido de silício aumentou, como resultado do bloqueio dos grupos metóxi e diluindo a concentração do monômero dentro do sistema.

Após a secagem sob condições ambientes, os géis encolheram devido à perda de metanol e o volume de poros e contração subsequente da matriz de sílica. O grau de encolhimento foi menor quando o sistema foi sem metanol, devido a volumes maiores de LI e menor contração durante a secagem e calcinação.^{189, 199}

No sistema S3, as amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido com o objetivo de verificar se houve alguma alteração importante na estrutura do suporte e/ou dos LIs que possam indicar se o LI-Si foi imobilizado pelo suporte.

O uso de BMI.BF₄ como molécula direcionadora de estrutura foi devido as suas propriedades físico-químicas, uma vez que os ânions BF₄⁻ interagem com os grupos silanol e se organizam ao longo das paredes dos poros. Sendo assim, os cátions BMI estão também alinhados e dispostos ao longo da fase de sílica formando interações de empilhamento π - π entre os anéis imidazólio e a formação de longos canais. Esse LI ajudará na síntese usando somente o LI-Si que devido às propriedades altamente coordenantes do ânion cloreto e sua forte capacidade de ligação de hidrogênio pode levar à formação de microdomínios ao invés de longos canais.

Nos espectros de ^{13}C RMN CP/MAS da Figura 44, adquiridos para as amostras, foi possível observar os picos correspondentes a todos os carbonos da estrutura do LI-Si (referente à estrutura do cátion imidazólio).

Para efeito de comparação, os deslocamentos químicos do fragmento iônico impregnados nos suportes foram comparados com os deslocamentos químicos do espectro da amostra de LI-Si puro no estado líquido.

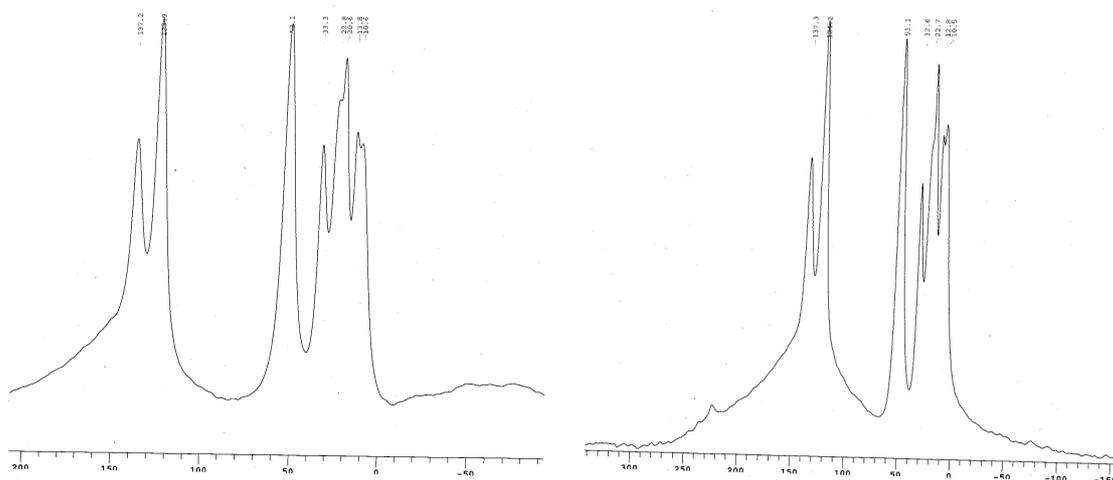
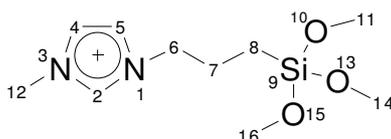


Figura 44. Espectros de ^{13}C RMN de sólidos das amostras SGLI e SGLIP.

Para efeito de comparação, na Tabela 2 estão em destaque os deslocamentos químicos correspondentes aos carbonos dos sólidos formados com e sem LI-Si precursor e sua comparação com os deslocamentos químicos dos carbonos no espectro da amostra de LI-Si puro no estado líquido (viscoso).

Tabela 2. Tipos de carbonos no cátion e seus respectivos deslocamentos químicos em ppm, para os sistemas LI-Si precursor, as iono-sílicas SGLI, SGLIP e a sílica pura SG.



Tipo de carbono no cátion	δ (ppm)			
	LI-Si	SG	SGLI	SGLIP
CH_3 O-Si (11,14,16)	50,0	^b	51,1	53,1
CH_2 - Si (8)	5,5	^b	10,5 a 12,8	11,9 a 13,8
CH_2 - CH_2 - Si (7)	23,7	^b	22,7 ^{a, c}	24,4 ^{a, c}
CH_2 - N (6)	52,0	^b	51,1	53,1
CH_3 - N (12)	36,0	^b	32,6	33,3
CH (2)	136,0	^b	137,3	137,2
CHs (4 e 5)	123,4 e 122,3	^b	124,2 ^b	122,3 ^a

^aSinais largos, o que pressupõe a presença de dois sinais não resolvidos devido à maior desordem da amostra no estado sólido. ^bNesta amostra foram observados os sinais a 17,6 ppm e 60,9 ppm os quais são atribuídos a grupos alcóxidos de etila (O-CH₂-CH₃) remanescentes devido à hidrólise incompleta do TEOS. ^cOmbro. SGLIP, em que, rota sintética sol-gel (SG), cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl) (LI) e processo *imprinting* (P).

Não foram observadas alterações significativas entre os respectivos deslocamentos químicos, exceto para o sinal 8. Este resultado sugere que possivelmente o átomo de silício tenha participado em algum tipo de interação com o suporte sólido, o que provocou uma mudança no deslocamento químico do CH₂ diretamente ligado ao átomo de silício na amostra suportada. SG, SGLI e SGLIP.

Pelos espectros quantitativos de ²⁹Si RMN (MAS) foi possível obter a distribuição dos tipos de silício presentes nas amostras, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Percentagem de átomos de silício designado Q₂, Q₃, Q₄ de acordo com o número de grupos ligados -OSi e T₂, T₃ e T₄, conforme incorporação de um novo átomo de silício.

Sistema	% m					
	Q ₂	Q ₃	Q ₄	T ₂	T ₃	T ₄
SG	-	21,0	79,0	-	-	-
SGLI	-	34,0	46,0	-	12,0	8,0
SGLIP	-	38,0	46,2	-	2,0	13,7

Q = representa o número de grupos OSI ligados. T = átomos de silício incorporado. SGLIP, em que, rota sintética sol-gel (SG), cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl) (LI) e processo *imprinting* (P).

Foi possível observar, em todas as amostras, a presença de espécies de silícios próximas a hidrogênios tais como: Q₃ de silanóis (SiOH) e Q₄ atribuído a sílica gel (SiO₂) que não possui hidrogênios próximos. Os grupos Q₃ e Q₄ são característicos de sílica. Os espectros de RMN de ²⁹Si MAS das amostras SGIL e SGIL foram comparados, quanto ao deslocamento químico, com o espectro de ²⁹Si do líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício puro no estado líquido, o qual apresentou um único deslocamento químico observado a -42,6 ppm.

Foi observada uma variação no ambiente químico do Si nas amostras sintetizadas o que também sugere uma possível interação do LI-Si com este suporte e corrobora o observado anteriormente para o sinal de ¹³C do carbono deste mesmo LI. Foi observada ainda, a presença de espécies de Si do tipo T₃ (-59 ppm) e T₄ (-64 a -70 ppm) os quais são atribuídos a espécies de siloxanos alquilados di e tri-subsituídos, respectivamente, conforme ilustra a Figura 45.

Em todas as amostras predominam estruturas de sílica (cerca de 80%) e na amostra SGIL foi observada maior predominância das espécies do tipo T₃ quando comparadas a amostra SGIL, em que predominam estruturas T₄.

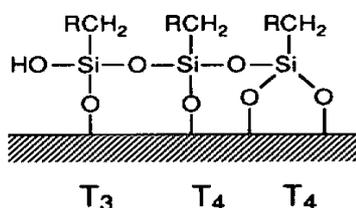


Figura 45. Representação esquemática dos tipos de átomos de silício, conforme incorporação de um novo átomo de silício.

O esquema da Figura 46 representa de forma resumida as séries de síntese estudadas:

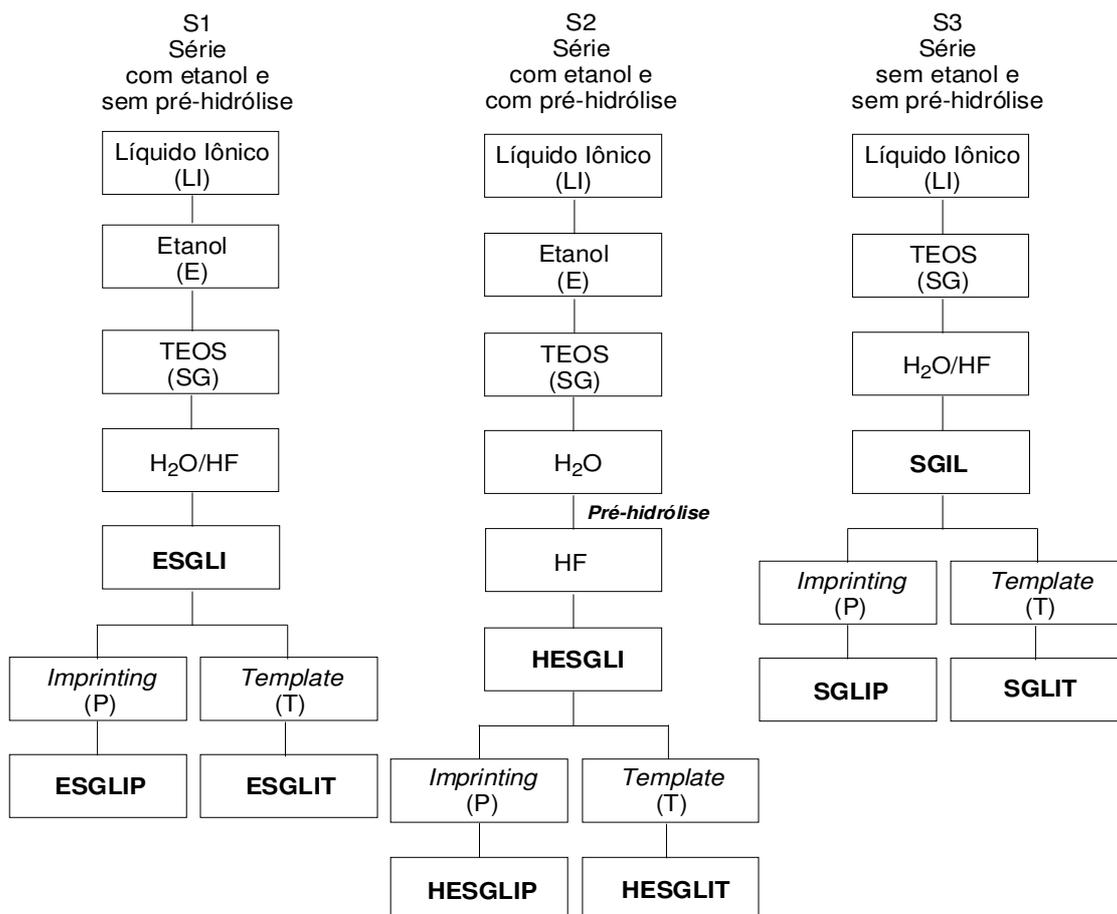


Figura 46. Esquema geral com a descrição das condições de síntese das diferentes séries S1, S2 e S3.

Após a síntese, todas as amostras foram maceradas com gral e pistilo de ágata e lavadas diversas vezes com diferentes solventes para eliminar qualquer espécie que não estivesse ligada quimicamente à rede de sílica. Em primeiro lugar foi realizado refluxo com álcool etílico por 20 horas em um aparelho Soxhlet, o qual foi utilizado para remover o excesso de reagentes ou subprodutos. Após, os materiais foram lavados várias vezes com acetona a frio para remover o LI-Si(BISiCl) que não estivesse ligado covalentemente e por fim, com dietil éter para remover a acetona. Em seguida, os sólidos foram secos sob vácuo à temperatura de 110 °C.

A olho nu foi possível observar que se tratavam de sólidos brancos, características apresentadas por todos os materiais sintetizados, como exemplificado na fotografia da Figura 47 para os adsorventes, na ausência de grupamento iônico (A) e com líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (B).²⁰⁰



(A)

(B)

Figura 47. Foto da aparência da sílica sintetizada com o LI-Si, Cloreto de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados das análises termogravimétricas (TGA/DTA) foram correlacionados com os resultados das análises elementares (CHN) na quantificação do conteúdo iônico-orgânico pela determinação do grau de incorporação (funcionalização) para os sólidos híbridos sintetizados.

Estudos mostram que a atmosfera de análise apenas pode influenciar o valor da temperatura de decomposição.⁵⁵ A temperatura de decomposição não é afetada significativamente pela natureza do gás usado durante a análise: atmosfera oxidante (O₂) ou inerte (N₂), dos sais de imidazólio. No entanto, há evidências de que alguns sais de imidazólio decompõem a temperaturas mais baixas na presença de O₂. Baseado nisso, os dados de CHN e TGA/DTA podem ser correlacionados, mesmo que as análises de CHN foram sob atmosfera de O₂ e as análises de TGA foram sob atmosfera de N₂.

Tabela 4. Medidas quantitativas comparativas do fragmento iônico-orgânico nas iono-sílicas por análise elementar e termogravimétrica.

Série	Sistema	Análise Elementar			TGA
		Nitrogênio (m/m %)	Conteúdo orgânico (mmol/g)	Conteúdo orgânico (m/m%)	Perda orgânica (peso %)
S1	ESGLI	3,76	1,92	27	26
	ESGLIP	3,41	1,74	24	25
	ESGLIT	3,56	1,82	25	-
S2	HESGLI	2,78	1,42	20	21
	HESGLIP	2,80	1,43	20	21
	HESGLIT	2,22	1,13	16	19
S3	SGLI	3,31	1,69	24	24
	SGLIP	3,82	1,95	27	27
	SGLIT	3,96	2,02	28	26

HESGLIPT, tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T). Análise termogravimétrica (TGA).

Os valores do conteúdo de nitrogênio foram usados, em detrimento aos valores de carbono e hidrogênio, uma vez que, a superfície da sílica consiste também de pequena porção de grupamento hidroxila ou mesmo grupos metóxi que não reagiram.

Os resultados das análises termogravimétricas (TGA/DTA) apresentaram uma ótima concordância com os resultados de análise elementar (CHN). O valor de nitrogênio determinado, presente na amostra, demonstra que o fragmento iônico está presente no material sintetizado, uma vez que, esse seria a única fonte de nitrogênio presente.

A análise dos resultados comparativos da Tabela 4 mostram que uma diferença maior foi observada para os sistemas sob as condições da S2 (com etanol e com pré-hidrólise), na qual foi observado um menor valor de incorporação quando comparado aos demais sistemas de S1 (com etanol e sem pré-hidrólise) e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise). O teor final de nitrogênio variou entre 53 e 93 % dentre as séries, em relação às quantidades de precursor iônico adicionado.

Segundo a Tabela 4, as diferentes condições reacionais utilizadas nos sistemas das três séries S1, S2 e S3 afetaram o teor do fragmento iônico-orgânico imobilizado. Esse fato terá influência nas quantidades de enxofre adsorvido, como se verá mais abaixo.

Em relatos da literatura para a produção de partículas de sílica organicamente modificadas, foi constatado que o tempo de pré-hidrólise afetou as características do material final.²⁰¹ Deste modo, o uso de pré-hidrólise foi considerada aqui como fator de controle da estrutura. Entretanto, a síntese sol-gel com pré-hidrólise proporcionou a menor incorporação do fragmento iônico-orgânico. O procedimento de pré-hidrólise pode ter favorecido uma explosão inicial de nucleação das moléculas de TEOS e a formação de monômeros menores de SiO₂, dificultando a incorporação do fragmento iônico, devido ao maior impedimento estérico do fragmento.

Dentro de cada série, os valores de fragmento iônico incorporado variaram independentemente um dos outros: pelo uso exclusivo de LI-Si ou LI-Si associado ao processo *imprinting* (P) ou LI-Si associado ao processo *template* (T). As diferenças

dentro de cada série não são significativas, os sistemas da S1 apresentaram um acréscimo, porém pequeno, no teor do fragmento iônico-orgânico na ordem de HESGLIT<HESGL <HESGLIP. O processo *imprinting* foi o mais eficiente no objetivo proposto. Para a S2, a ordem foi de ESGLIP<ESGLIT<ESGLI. Conseqüentemente, o uso de um agente formador de poros (processo *imprinting*) ou de uma espécie direcionadora da estrutura (processo *template*) não aumentaram a incorporação de fragmento iônico.

Desta maneira, adicionar um agente formador de poros ou uma espécie direcionadora da estrutura é válido para a S3, quando não for utilizado solvente (etanol), devido à seqüência crescente na extração SGLI<SGLIP<SGLIT. De uma forma geral, a ligação do fragmento iônico-orgânico, na estrutura da sílica, não é um fator determinante relacionado com a variação dos parâmetros do processo sol-gel, seja, pelo uso do processo *template* ou *imprinting*, nem mesmo o uso ou não de solvente.

Os resultados de TGA/DTA em relação às propriedades térmicas dos materiais são importantes para verificar a temperatura de estabilidade do fragmento iônico-orgânico dos materiais. Duas temperaturas são consideradas: a temperatura de início ($T_{início}$), na qual, a decomposição começa e a T_M , temperatura de intersecção da curva de perda de peso inicial com a tangente da curva de temperatura. Neste trabalho, será sempre referido aos valores de T_M . Sabe-se da literatura,²⁰² que a decomposição de LIs derivados do cátion imidazólio, associados com ânions haletos, quando submetidos a pirólise, pode se dar a partir do ataque nucleofílico, como no caso, do íon brometo na Figura 48.

Os estudos de pirólise foram feitos com um instrumento tipo pirolisador diretamente acoplado ao injetor do cromatógrafo a gás (GC) equipado com diferentes detectores para clarificar o mecanismo de decomposição térmica dos LIs.

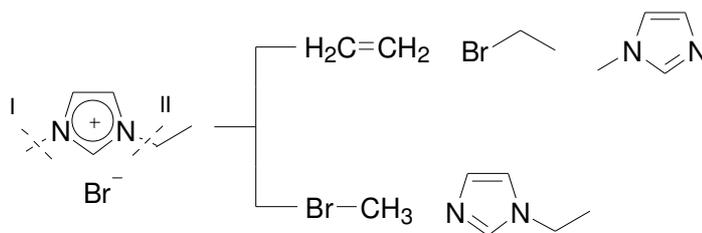


Figura 48. Decomposição térmica de EMI.Br com os produtos de decomposição brometano, bromoetano, metilimidazol, etilimidazol e etileno.

Esses estudos servem para a determinação do comportamento térmico da decomposição de LIs. No caso do cátion 1-metil-3-etilimidazólio, associados ao ânion brometo, o ataque do haleto aos grupamentos etil e metil forma, respectivamente, bromoetano mais metilimidazol e bromometano mais etilimidazol. Em adição a isso, a ligação C–N rompe e leva à formação de etileno. Provavelmente ocorre também a formação de HBr que não foi detectado.

Neste trabalho a reação de pirólise do fragmento imidazólio pode se dar pelo ataque do ânion cloreto, seguindo o mesmo princípio do brometo acima. Sendo assim, podem-se determinar os produtos de decomposição, em um comparativo entre as sílicas formadas e os LI-Si precursores. Na Figura 49, pode-se observar dois termogramas comparativos entre o LI-Si precursor BISiCl e a iono-sílica ESGLI.

Como pode ser observado na Figura 49, os materiais exibem alta estabilidade térmica, em que ambos apresentam temperaturas de decomposição, que podem ser mais bem visualizadas nas curvas de DTA, derivado do peso x temperatura, em duas faixas de temperatura entre 200 e 400 °C e outra perda entre 400 e 600 °C. O máximo dos picos de decomposição no LI-Si se dá em 319 °C para o pico II e 534 °C para o pico III. Três máximos foram observados na iono-sílica em 55 °C para o pico I, 356 °C para o pico II e 557 °C para o pico III.

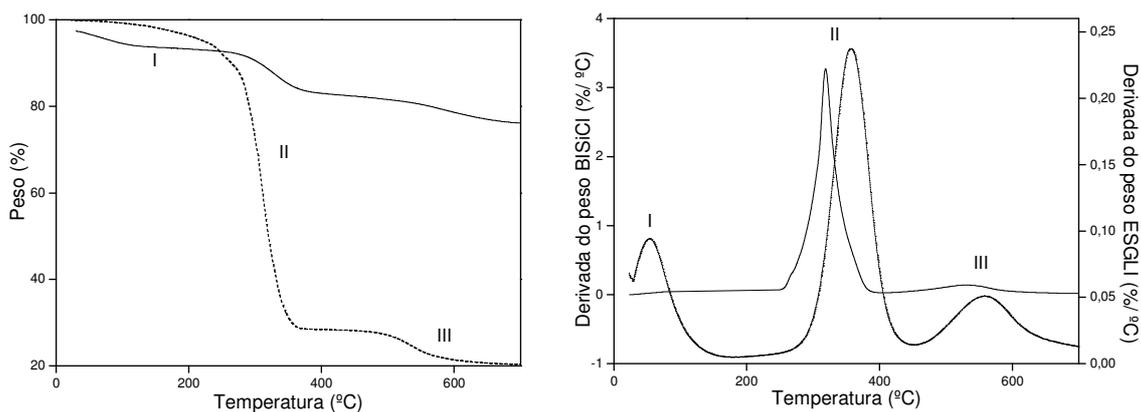


Figura 49. Termogramas do cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl) e da iono-sílica (ESGLI), correspondente, respectivamente a linha tracejada e a linha sólida. Com valores de perda de peso (%/°C) variando para cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl), I (0%), II (71%) e III (8%) e ESGLI, I (5%), II (17%) e III (9%). ESGLI, tal que, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), LI para o líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl).

As temperaturas de T_M foram maiores para a decomposição do fragmento imidazólio quando ligado na estrutura da sílica em ambos os estágios, confirmando o aumento de estabilidade quando ligado covalentemente ao apoio sólido. A confirmação da incorporação do fragmento iônico na estrutura da sílica formada será melhor entendida posteriormente com o acoplamento da análise de TGA com FTIR.

Os dois estágios de perda de massa no BISiCl (II e III) apresentaram valores de derivada do peso (%/°C) de 71% para a perda II e de 8% para a perda III. Enquanto que, na iono-sílica (ESGLI) três estágios foram observados: I com perda de 5%, II com perda de 17% e III com perda de 9%. O primeiro estágio de perda de massa na derivada do peso em função da temperatura (%/°C) foi atribuído à presença de água, estágio este que não foi observado no LI-Si (BSiCl). Os resultados das T_M são resumidos em forma de tabela, para todas as série, na Tabela 5.

Tabela 5. Medidas das temperaturas de decomposição comparativas do fragmento iônico-orgânico nas iono-sílicas e LI-Si por análise de DTA.

Série	Sistema		T _M (°C)	
	LI		319	534
S1	ESGLI	55	356	557
	ESGLIP	53	353	588
	ESGLIT	-	-	-
S2	HESGLI	25	325	573
	HESGLIP	28	329	528
	HESGLIT	45	319	540
S3	SGLI	57	357	592
	SGLIP	59	349	546
	SGLIT	49	352	529

HESGLIPT, tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T). Análise termogravimétrica (TGA).

A comparação dos diferentes sistemas S1(II), S2(I) e S3(III) nos resultados da temperatura de pirólise do fragmento imidazólio, pode ser observado na Figura 50, em que, destaca-se a derivada do peso (%/°C) do primeiro pico de decomposição na faixa de temperatura de 200 - 450 °C.

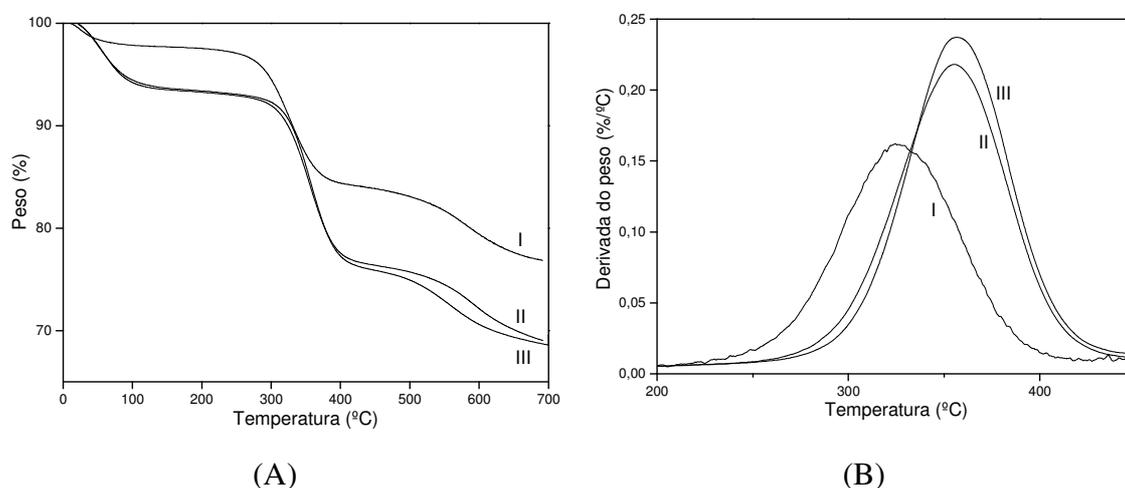


Figura 50. Termogramas (A) TGA e (B) DTA para os materiais sintetizados com LI como na S1 (II), S2 (I) e S3 (III). S1 (com etanol e pré-hidrólise), S2 (com etanol e sem pré-hidrólise); e S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise).

Conforme Figura 50, a influência das diferentes rotas S1, S2 e S3 nos resultados de T_M mostraram que o material sintetizado sem pré-hidrólise, II e III, respectivamente, apresentaram um aumento de 36 °C para S1 (356 °C) e de 37 °C para S3 (357 °C),

enquanto que, na rota com pré-hidrólise (I), S2 (325 °C) a variação na temperatura (T_M) foi de apenas 5 °C, valores de temperatura relacionados com o LI-Si, cloreto de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (BISiCl) em 319 °C, para a primeira perda e 534°C, para a segunda perda.

Somado a estes resultados, pode ser observado, na Figura 51, a comparação dos dados das temperaturas de pirólise do fragmento imidazólio, dentro de uma mesma S2 para os diferentes sistemas. Em destaque está a derivada do peso (%/°C) do primeiro pico de decomposição na faixa de temperatura de 180 - 420 °C.

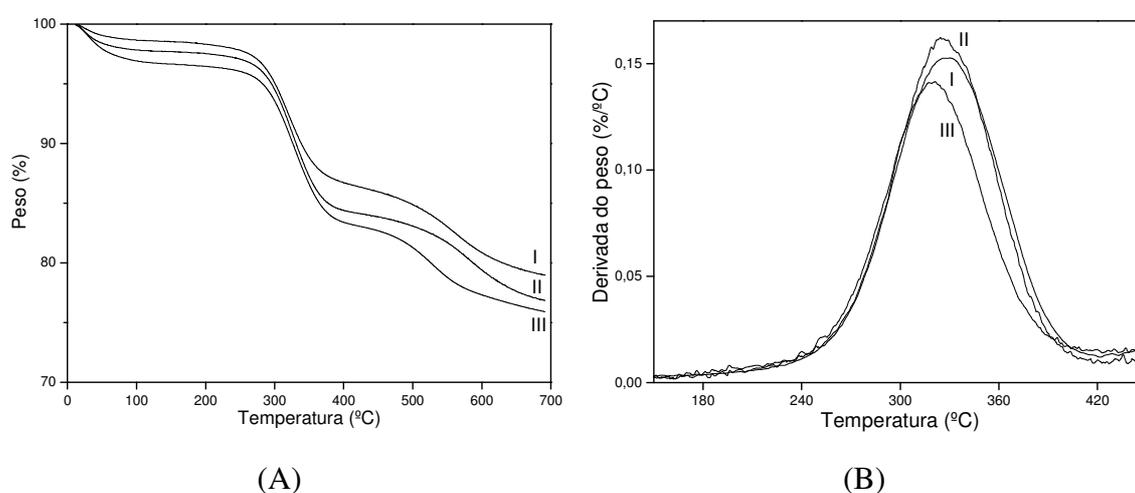


Figura 51. Termogramas (A) TGA e (B) DTA para os materiais sintetizados na mesma S2 (com etanol e sem pré-hidrólise). Gráfico I, (com fragmento iônico e processo *template*), gráfico II (com fragmento iônico e processo *imprinting*) e gráfico III (somente com fragmento iônico).

Conforme a Figura 51, a influência dentro da mesma S2, os resultados de T_M mostraram que os materiais sintetizados apresentaram uma leve diferença quando da comparação dos valores das T_M , para o primeiro pico de decomposição (pirólise do cátion/ ânion).

O aumento varia com a rota pelo uso do processo *template*, HESGLIT (I), (320 °C), processo *imprinting*, HESGLIP (II), (329 °C) ou HESGLI (III), (325 °C). Apenas um pequeno aumento foi observado, de 9 °C para HESGLIP e de 5 °C para HESGLI, enquanto que, HESGLIT não houve variação na temperatura em relação aos valores de T_M do líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício precursor.

Para fins de comparação, outro líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício sintetizado com o mesmo cátion, porém com ânion diferente $N(Tf)_2^-$ é descrito e apresentou decomposição na faixa entre 400 e 500 °C, como pode ser visto nos termogramas da Figura 52.

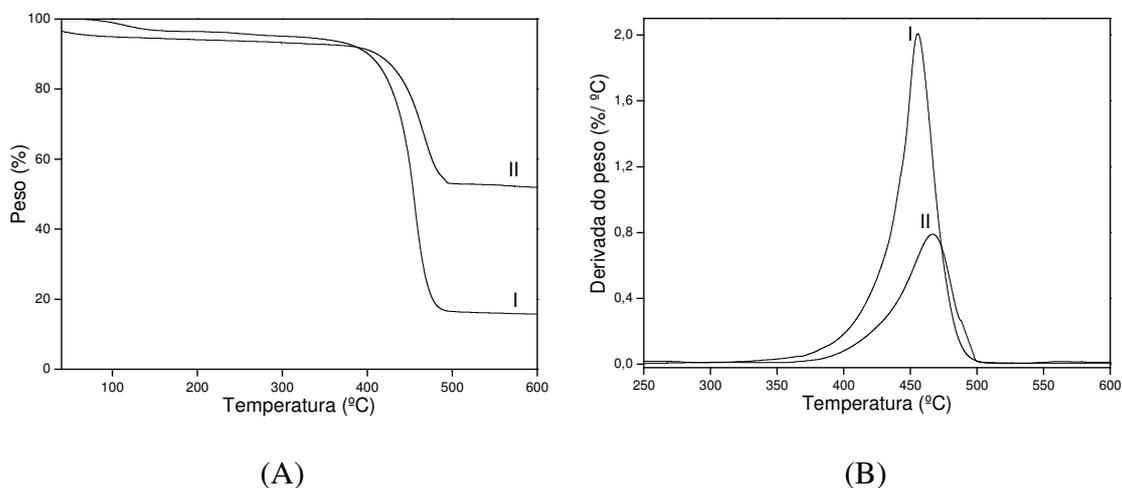


Figura 52. Termogramas (A) TGA e (B) DTA. Gráfico I, líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício, BISiNT e gráfico II, iono-sílica derivada do mesmo fragmento iônico.

Foi observado, na Figura 52, apenas um máximo de decomposição na curva da DTG dos materiais derivados do líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiNT). Os valores de 455 °C para o LI (BISiNT) e de 483 °C na iono-sílica. A provável explicação seria a natureza do ânion haleto, como brometo e cloreto, como citados acima, quando comparado ao ânion usado neste caso, $N(Tf)_2^-$. A mesma tendência foi observada para os valores de temperaturas, em que, o fragmento imidazólio é mais estável quando ligado covalentemente na estrutura da sílica.

Uma maneira possível de identificar a natureza dos picos de decomposição térmica de uma iono-sílica (MESGLI), estrutura ilustrativa no acoplamento a um equipamento de infravermelho logo após a decomposição por TGA. Os dados das amostras são analisados pela correlação dos valores dos picos de DTA, (I, II e III) e a análise 3D da FTIR. Cada espectro na região do infravermelho (adsorbância x comprimento de onda) foi correlacionado ao tempo em minutos no termograma TGA/DTA da amostra.

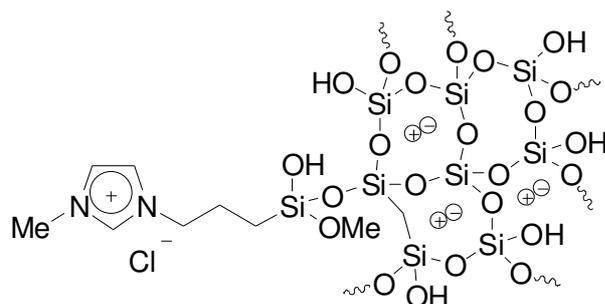


Figura 53. Estruturado da iono-sílica (MESGLI). Metil (Me), cloreto (Cl).

Com os dados de T_M da análise de TGA/DTA foi possível selecionar o tempo no espectro tridimensional de IV-FTIR, no qual foram confirmadas as três bandas de decomposição, que correspondem, a no mínimo três componentes. Essas bandas são registros químicos dos gases em evolução. Os resultados espectrais obtidos no FTIR representam a coleta dos dados de infravermelho 3D da absorvância *versus* comprimento de onda no tempo e os produtos de decomposição observados nos resultados de TGA/DTA foram, na sequência, identificados por análise na região do infravermelho.

As temperaturas máximas de perda de massa para a iono-sílica, cuja estrutura é apresentada na Figura 49, ocorrem em duas faixas. A primeira delas entre 200 e 400 °C e outra perda entre 400 e 600 °C e os valores das T_M (temperatura máxima) foram de 356 °C e 558 °C, para o segundo e terceiro pico.

Não foi possível fazer a comparação com o LI-Si precursor desta iono-sílica e determinar a estabilidade do fragmento iônico quando ligado a estrutura da sílica, porém, esses valores podem ser comparados, dentro de uma faixa de temperatura, aos do BISiCl na Figura 49. A primeira decomposição em 319 °C e a segunda decomposição em 534 °C.

A correlação entre a derivada da curva de perda de peso ($\%/^{\circ}\text{C}$) no tempo e os dados espectrais obtidos a partir do sistema de FTIR foi estabelecida. Diferenças em alturas de pico ou deslocamento de tempo nos resultados de TGA/DTA ou FTIR são devidas às absorvidades dos vários componentes.

A primeira decomposição ocorre no tempo de 2,78 minutos. Os resultados obtidos por FTIR sugerem que o produto da decomposição seja vapor de H₂O com CO₂ e etanol. Resultados condizentes, uma vez que, as amostras foram apenas secas por algumas horas, sob vácuo, antes deste tipo de análise, sem tratamento e esses resultados são relativos às propriedades higroscópicas das sílicas e da presença do etanol de lavagem.

Os dados que correlacionam os dados TGA/DTA com FTIR, no tempo de 8,54 minutos para a segunda decomposição foram analisados e os resultados descritos. O máximo é devido à pirólise do cátion do fragmento imidazólio, 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio, a qual é potencializada pela presença do ânion cloreto no líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício funcionalizado cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (MISiCl). Os resultados de FTIR para o tempo de 8,54 minutos são prováveis resíduos de clorometano e vapor de H₂O com CO₂ em menor proporção.

Os dados que correlacionam os valores de TGA/DTA com FTIR, no tempo de 13,45 minutos para a terceira decomposição são descritos. O terceiro e último pico de decomposição, no tempo de 13,45 minutos, apresentou resultados dos espectros na região do infravermelho (FTIR) correspondem à presença de etileno, além de vestígios de amônia, o que pode ser indício da abertura do anel do cátion imidazólio. Sabe-se da literatura que o cátion imidazólio esta entre os cátions constituintes de líquidos iônicos mais estáveis termicamente, uma vez que ele é resistente à abertura do anel durante tratamento térmico. Nenhum mecanismo foi encontrado na literatura que explique como a reação se processa.

Os dois últimos picos, em 8,54 e 13,45 minutos são devido à pirólise do cátion 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio a qual é potencializada pela presença do ânion cloreto no líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício funcionalizado com cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (MISiCl).

4.5. ANÁLISE TEXTURAL

As medidas de área específica, volume e diâmetro de poros foram realizadas por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. As curvas das isotermas podem ser observadas na Figura 54 abaixo.

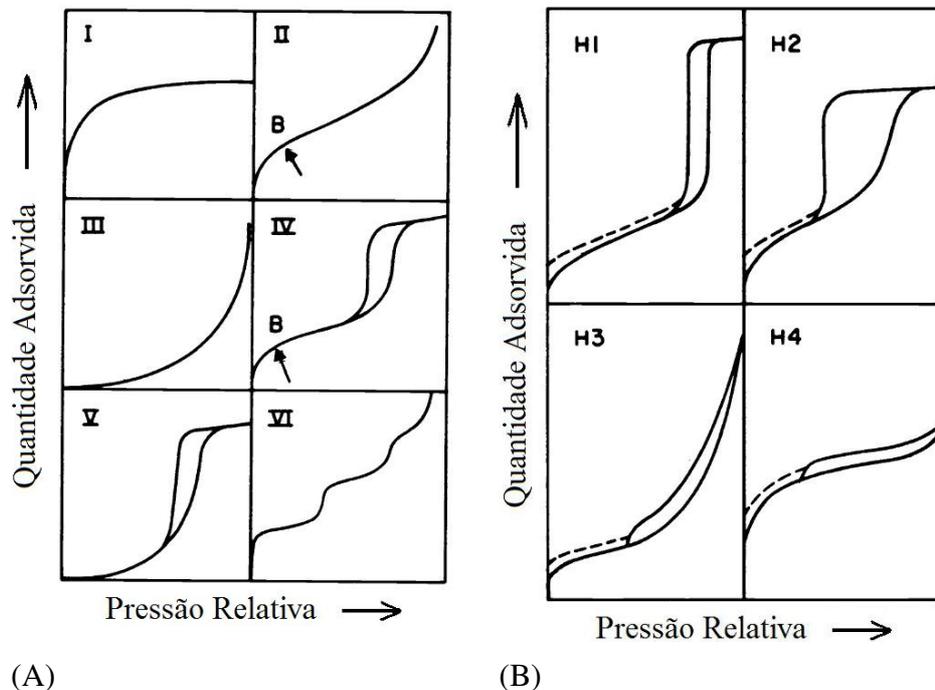


Figura 54. Tipos de isotermas de adsorção (A) e tipos de histereses (B).^{203, 204}

A descrição e classificação das isotermas de fisissorção e histerese podem ser agrupadas em seis tipos como mostrados, segundo classificação da IUPAC.^{203, 204} Nos gráficos da Figura 54, pode-se observar os tipos de isotermas de adsorção de N₂ na representação da adsorção (condensação de líquido nos poros) e dessorção (evaporação de líquido nos poros) e a classificação dos respectivos tipos de ciclos de histerese em todos os casos.²⁰³ Após alcançar a saturação de adsorção inicial, o ciclo de dessorção, mas a evaporação em materiais mesoporosos geralmente ocorre a uma pressão menor do que a condensação capilar dando uma histerese.

A histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros. Na realidade, a estrutura de poros é muito complicada, com poros sendo interconectados e com diâmetros e formas variáveis.

Neste trabalho, os estudos das isothermas de adsorção foram usados para determinar as características texturais dos sólidos. Na Figura 55, pode-se observar o perfil das isothermas de adsorção de nitrogênio para os sistemas das S1, S2 e S3.

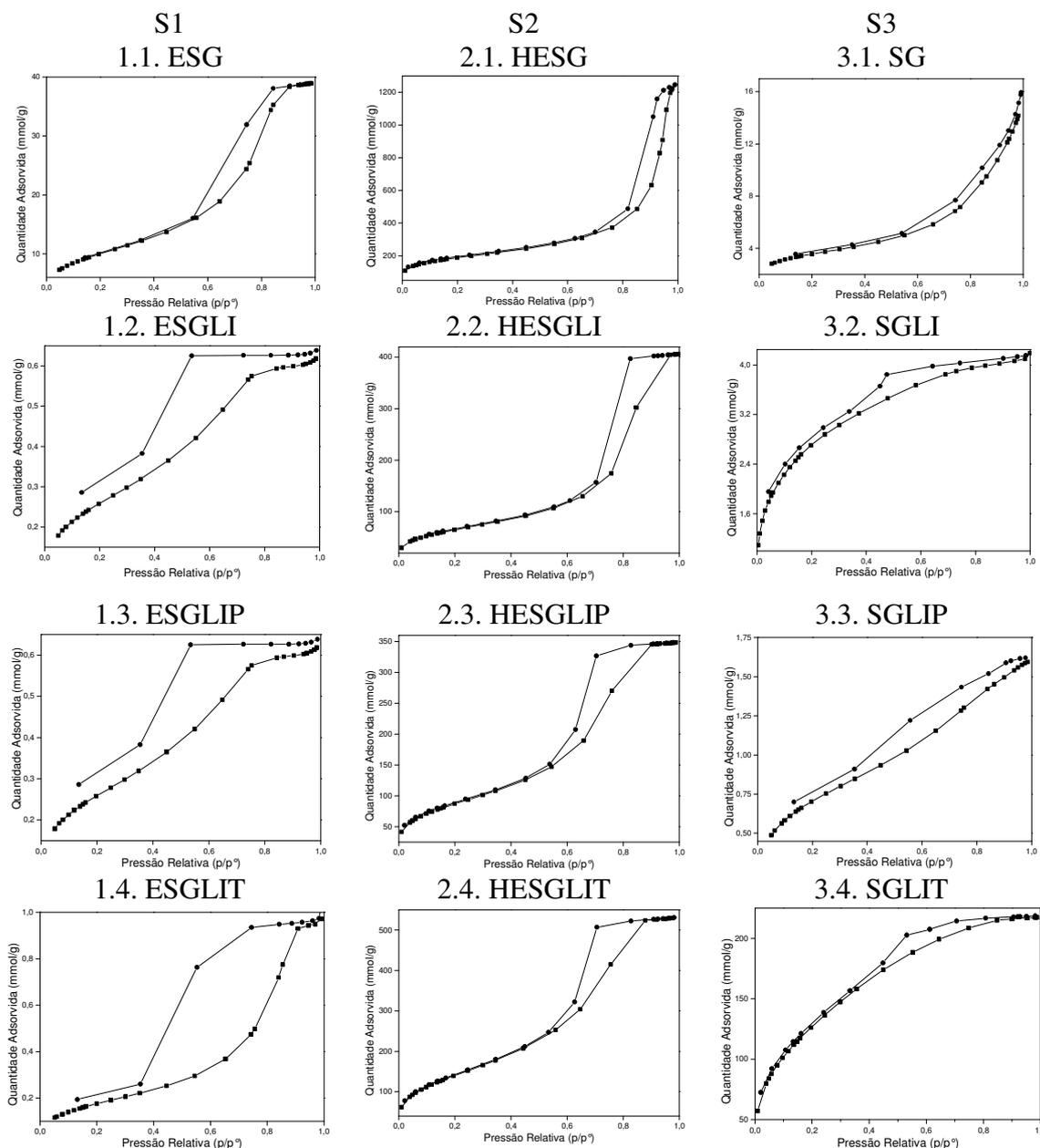


Figura 55. Isothermas para os sistema estudados HESGLIPT, tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T).

Nos sistemas da S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), (1.1 a 1.4) e nos sistemas da S2 (com etanol e com pré-hidrólise), (2.1 a 2.4) pode ser visto que as isothermas apresentam formatos similares, enquanto que os sistemas da S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), (3.1 a 3.4) apresentaram perfis diferentes das demais e entre si. Dessa forma

pode-se observar que a condição de síntese das diferentes séries afetou as propriedades texturais dos materiais diferenciando da presença ou não de solvente (etanol) durante o processo de síntese sol-gel.

Para os sistemas da S1 (1.1 a 1.4) e S2 (2.1 a 2.4), sintetizados com etanol, pode-se considerar que as isotermas são do tipo IV (características de materiais mesoporosos), com a correspondente histerese do tipo H2, definida para materiais com tamanho e formato de poros variado. As sílicas sintetizadas sem etanol, S3 foram as que apresentaram uma maior variação em suas características texturais, quando compara-se os sistemas de (3.1 a 3.4) . As sílicas 3.1 e 3.3 apresentam as curvas de adsorção com um formato típico de isotermas do tipo II, a qual apresenta um contínuo aumento da adsorção em pontos de alta pressão (p/p^0).

Por definição, a curva da isoterma da sílica 3.2 e 3.4 são do tipo I e este tipo de isoterma é encontrado quando a adsorção limita-se a apenas uma camada de moléculas e é representada por uma curva côncava para os valores de p/p^0 . Além disso, todas as curvas das sílicas 3.1 a 3.4 apresentam histerese do tipo III, a qual, não apresenta um patamar linear altos valores de p/p^0 .

As isotermas de fisissorção de N_2 para a S2 exibe uma região de histerese entre a adsorção e dessorção entre as pressões relativas (p/p^0): HESG (0,69 - 0,98) HESGLI (0,45 - 0,88), HESGLIT (0,45 - 0,88) e HESGLIP (0,45 - 0,89). A histerese na sorção de N_2 revela a irreversibilidade do fenômeno e os valores de $p/p^0 > 0,45$ indicam a presença de defeitos estruturais e que esses materiais apresentam mesoporos (entre 2 nm e 50 nm).²⁰⁵

O tamanho do ciclo de histerese de adsorção-dessorção é proporcional ao volume dos defeitos nos poros os quais, em geral, são dependentes das condições de síntese.²⁰⁶ Em geral, em materiais mesoporosos, a fisissorção ocorre em duas etapas mais ou menos distintas (adsorção de monocamada-multicamada e condensação capilar).²⁰⁷

Na S1, as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 apresentam uma característica não convencional. A curva de volta na dessorção não coincide em valores de p/p^0 das

curvas de adsorção, apesar da provável histerese que aparenta estar ocorrendo em valores intermediários de p/p^0 .

4.6. TESTES DE EXTRAÇÃO

Nos experimentos de remoção de enxofre, de uma solução combustível de DBT em *n*-octano, foram realizados em um primeiro momento, os estudos cinéticos para verificar o tempo que o sistema leva para alcançar o equilíbrio, na temperatura de 25 °C.

A influência do tempo de contato da solução com os sólidos adsorventes foi monitorada com o acompanhamento de diferentes sistemas, nas mesmas condições, três tempos foram considerados de uma, quatro e oito horas. Um tempo de quatro horas foi suficiente para alcançar o equilíbrio. Tempo, bem inferior aos três dias necessários quando utilizados outros adsorventes, como carbono.⁸⁶ Por conseguinte, pode ser dito, que os estudos cinéticos são muito importantes uma vez que o tempo de equilíbrio é uma característica intrínseca do material utilizado.

O conjunto de adsorvente mais combustível foi mantido sob agitação a 400 rpm, por quatro horas. Este foi o tempo necessário para atingir o equilíbrio como inicialmente comprovado por testes preliminares. Foi usado um agitador tipo *shaker*, para evitar a quebra da partícula durante o tempo de contato.

Os valores das concentrações de DBT em *n*-octano, nas soluções com concentrações conhecidas, foram escolhidos levando em consideração valores semelhantes aos encontrados em amostras reais de petróleo.

A textura dos poros origina-se a partir do método usado na preparação dos sólidos adsorventes. O conhecimento dos parâmetros texturais pode ser realizado por uma variedade de técnicas, tais como, porosimetria ao/de mercúrio, método da umidade incipiente, picnometria e a já detalhada e utilizada neste trabalho: adsorção de nitrogênio a -196 °C (área específica, volume e diâmetro de poros).

Os valores de percentagem de enxofre removido foram correlacionados com as propriedades texturais dos sólidos formados, porém, outros fatores foram levados em consideração, como será discutido a seguir. As diferentes condições reacionais das séries S1, S2 e S3 tiveram grande influência nas propriedades texturais dos sólidos e nos valores observados de enxofre extraído.

4.6.1 PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

As isotermas de adsorção explicam o processo de remoção em condições de equilíbrio, ou seja, são equações de equilíbrio que resultam após o contato da fase contendo adsorbato com o adsorvente por um tempo suficiente para atingir o equilíbrio, a uma temperatura constante. As equações das isotermas de equilíbrio de adsorção são umas ferramentas utilizadas para os estudos de delineamento dos sistemas de adsorção.

Os diferentes parâmetros destas equações e as suposições termodinâmicas subjacentes destes modelos de equilíbrio fornecem algumas compreensões sobre o mecanismo de sorção, as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente pelo analito. Algumas das equações de isotermas que podem explicar os sistemas sólido-líquidos de adsorção são os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, dois dos exemplos mais usados para descrever o equilíbrio de adsorção de compostos de enxofre.

As isotermas de equilíbrio para os sistemas de adsorção de enxofre da solução de DBT em *n*-octano com os adsorventes sintetizados foram ajustadas aos dois diferentes modelos matemáticos considerando a massa total do adsorvente. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) das curvas representam a variação explicada em relação à variação total, em geral, pode ser expresso em percentagem indicando quanto por cento da variação da variável 'y' está relacionada com a variável 'x'.

Os processos de sorção em geral procedem através de mecanismos de controle da cinética variados e relacionados com as características texturais dos adsorventes, os quais podem ocorrer por transferência de massa de soluto da solução para a fronteira do sólido, a adsorção pode se dar em sítios específicos ou ainda por difusão interna. A menos que, extensos dados estejam disponíveis, é impossível prever o passo determinante envolvido no processo.

Devido às características do composto de enxofre utilizado (DBT) acredita-se que o mecanismo de sorção seja através de interação química intermolecular do tipo ligação de hidrogênio (sistema CH— π), entre os hidrogênios do fragmento imidazólio e a densidade eletrônica do sistema π das moléculas aromáticas no processo de adsorção. Essa mesma tendência foi observada para organosulfurados aromáticos no processo

líquido-líquido usando LIs derivados do fragmento imidazólio.⁶⁷ Porém, não se pode descartar a contribuição das características texturais dos sólidos adsorventes, assim como a ligação de hidrogênio que também pode ocorrer com os grupamentos hidroxila da superfície da sílica.²⁰⁸

Os resultados serão discutidos em relação às características texturais dos sólidos adsorventes em estudo, como área específica, volume e diâmetro de poros e avaliados através da comparação com a capacidade de enxofre removida (%). A capacidade percentual (%) de enxofre removido é definida como, o quociente entre a diferença da concentração inicial de enxofre na solução padrão de DBT em *n*-octano e a concentração de equilíbrio de enxofre na fase líquida, pela concentração inicial de enxofre na solução padrão de DBT em *n*-octano, como já definido na equação 3, que define a percentagem de enxofre removido teor removido (%) = $\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$.

Os resultados da avaliação quantitativa da capacidade de adsorção de enxofre de uma solução de DBT em *n*-octano podem ser visualizados nos gráficos a seguir da Figura 56, Figura 57 e Figura 58. Os valores descritos relacionam a quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e) e a quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), segundo a equação da reta 1, já citada, $Y = 0,043 + 0,013X$.

Em um primeiro momento, foi verificada a eficiência das sílicas puras (SiO_2) em todas as séries, S1, S2 e S3, em relação a remoção de enxofre de DBT em *n*-octano. Uma vez que já é conhecido da literatura²⁰⁹ que estes materiais têm propriedades de adsorção, devido a fatores como a reatividade dos grupos silanóis na sua superfície (SiOH) ou das dimensões de área específica e tamanho de poros variados.

De um modo geral, em todas as séries (S1, S2 e S3), com exceção da iono-sílica ESGLI, que não apresentou propriedades de remoção, todas as demais isotermas para os dados experimentais são do tipo L, definida como uma curva com concavidade voltada para o eixo das abscissas, formato este favorável de acordo com a classificação Giles²¹⁰ e demonstraram favorável capacidade de adsorção para moléculas de enxofre, presentes na solução padrão de DBT em *n*-octano. Os parâmetros foram determinados baseados no método não linear das equações dos modelos de Langmuir e Freundlich.

As curvas da Figura 56 representam os dados das isotermas ($C_e \times q_e$), segundo a capacidade de adsorção de enxofre de uma solução de DBT em *n*-octano, a 25 °C, pelos diferentes adsorventes sintetizados via S1 (com etanol e sem pré-hidrólise).

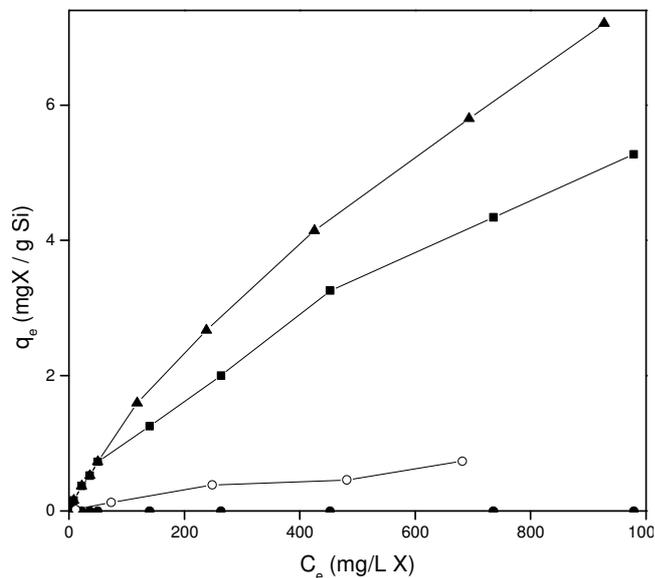


Figura 56. Método S1 (com etanol e sem pré-hidrólise) dos quatro diferentes adsorventes (■) ESG, (●) ESGLI, (▲) ESGLIP e (○) ESGLIT, para o ajuste não linear. O sistema ESGLI foi representado, mas não teve valores de y. Em que, ESGLIPT, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T). No gráfico, enxofre (S), adsorvente (Si), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e) e quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e).

A iono-sílica sintetizada na presença de LI, nesta série (S1), com a adição de uma molécula formadora de poros (DBT), no processo *imprinting* (ESGLIP)²¹¹ apresentou o melhor resultado de remoção de enxofre de 7,21 mg enxofre/grama de ESGLIP para a quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida C_e de 930 mg/L de enxofre.

Os dados da Tabela 6 representam os parâmetros das equações calculados segundo o modelo de Langmuir para os valores experimentais dos sistemas da S1 (com etanol e sem pré-hidrólise) na comparação da remoção de enxofre de uma solução de DBT em *n*-octano a 25 °C.

Os dados experimentais se adequam bem ao modelo da isoterma de equilíbrio de Langmuir. Isso foi confirmado por uma boa correlação linear encontrada pelos valores obtidos dos coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99.

Tabela 6. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação do modelo de Langmuir.

Série	Sistema	Langmuir		$a_m = K_L q_m$	$q'_m = q_m / S_{BET}$
		$(q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e})$			
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)		
S1	ESG	10,94	0,00093	0,01017	0,01337
	ESGLI	-	-	-	-
	ESGLIP	16,54	0,00081	0,01339	0,13127
	ESGLIT	1,80	0,00091	0,00164	0,00373

ESGLIPT: etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), LI-Si (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P) e processo *template* (T). Quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e), constante de equilíbrio de Langmuir relacionada à energia de adsorção (K_L) e capacidade de adsorção da monocamada (q_m). Afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes (a_m), densidade máxima de sítios ativos por unidade de área do adsorvente (q'_m) e área específica (S_{BET}).

Segundo a isoterma de Langmuir sabe-se que há três fatores que determinam a afinidade relativa do adsorvente, ou seja, o grau de adsorção. Fatores estes que incluem a acessibilidade aos sítios ativos por unidade de área específica do adsorvente, sendo que não se trata de uma simples função relacionada com as propriedades texturais, mas sim ao número de sítios de adsorção por unidade de área e a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L).

Através dos dados de K_L e q_m , como podem ser vistos segundo os valores citados na Tabela 6, obtidos através da equação da isoterma de Langmuir, foi possível calcular o valor da afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes e a densidade máxima dos sítios ativos por unidade de área do adsorvente. Segundo os parâmetros de Langmuir uma ordem crescente nos valores da capacidade de adsorção da monocamada para os sistemas de S1 é observada ESGLIT < ESG < ESGLIP, enquanto que nos valores de energia de adsorção, representado por K_L , para os três sistemas, foi apenas observada uma pequena diferença.

Na Tabela 7, os valores são descritos para a correlação entre o teor de enxofre removido em percentagem da solução padrão DBT em *n*-octano e as características texturais dos adsorventes testados.

Tabela 7. Propriedades texturais dos sistemas da série (S1) e percentagem de enxofre removida por grama de adsorvente.

Série	Sistema	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g) ^a	D _p (Å) ^a	% de [S] removida $\frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100\%$
S1	ESG	818	1,39	57	38
	ESGLI	21	0,016	38	-
	ESGLIP	126	0,126	44	42
	ESGLIT	483	0,333	29	9

Área específica (SBET). Volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p).
^aDeterminados pelo método BJH. Com etanol sem pré-hidrólise (S1). HESGLIPT, tal que, etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI), (BISiCl), processo *imprinting* (P), processo *template* (T).

Incorporar LI-Si na estrutura do suporte inorgânico diminui os valores de área específica, volume de poros e diâmetro de poros, em todos os casos, quando comparado ao sistema sem LI-Si. No entanto, não afetaram de forma proporcional os valores de remoção de enxofre, relação que pode ser vista quando se compara as colunas três e seis da Tabela 7.

A funcionalidade química da superfície do adsorvente mostrou ser importante na capacidade de adsorção. A sílica pura em comparação com as iono-sílicas apresentou valor intermediário de percentagem de enxofre removido. Os resultados observados podem ser uns indícios de que a acessibilidade ao fragmento iônico foi um dos outros fatores decisivos no processo, uma vez que possibilita a interação para a adsorção. Ambas as iono-sílicas, ESGLIP e ESGLIT apresentaram valores próximos de quantidade de LI-Si incorporado, como já descrito nos resultados de CHN, porém o sistema ESGLIP apresentou valor mais elevado de capacidade de adsorção da monocamada representado pelos valores de q_m obtidos, quando comparados ao sistema ESGLIT. Essas informações podem ser indícios de que o fragmento iônico pode ter ficado bloqueado dentro dos poros da rede de SiO₂ e inacessível para interagir com as

moléculas de enxofre, explicação esta comprovada pelos valores de diâmetro de poros, de 44 Å e 29 Å, respectivamente.

Em geral, bons adsorventes possuem valores elevados das características texturais, as quais permitem um acesso mais fácil ao sítio ativo. Valores elevados de área são importantes e representam um dos fatores que contribuem no processo de remoção utilizando sólidos porosos. Quando relacionados os resultados de ESGLI com as demais iono-sílicas, dentro da S1, esta não apresentou função na remoção de enxofre, o material obtido trata-se apenas de um aglomerado de baixa área específica o que pode ser constatado pelos baixos valores de área específica (21 m²/g).

Além dos valores de área específica foram levados em consideração os valores de tamanho de poro que são responsáveis pela acessibilidade das moléculas de analito aos sítios de adsorção que estão nos poros. Materiais microporosos têm alta área específica, mas devido ao pequeno tamanho de poros não possibilita a entrada das moléculas de DBT. Dessa maneira, as moléculas de enxofre têm dificuldade de acesso aos sítios de adsorção, o que já foi dito que pode estar acontecendo no caso da iono-sílica ESGLIP (483 m²/g).

Segundo dados da literatura,²¹² uma melhora nas propriedades de materiais foi observada quando fragmentos orgânicos quirais são ligados covalentemente e permanecem após tratamento com solvente, como resultado tem-se uma rede orgânica-inorgânica. A adição de uma molécula que permanece ancorada quimicamente (LI-Si), neste trabalho, também foi usada neste sentido, no entanto, os resultados obtidos não corroboraram com os da literatura. Na série S1, apesar da presença quantitativa do fragmento iônico-orgânico como confirmado pelos resultados de TGA e CHN, a iono-sílica ESGLI não detém propriedades para a extração de DBT. Sendo assim, ancorar um fragmento iônico na estrutura de um sólido suporte através destas condições interfere na capacidade de remoção de enxofre de uma solução de DBT em *n*-octano.

Seguindo o raciocínio que visa melhorar as características dos adsorventes, tem-se a possibilidade de preparação de novos materiais que mantenham suas particularidades e apresentem maior versatilidade e propriedades específicas atribuídas às espécies iônicas quando ligadas na rede formada. A síntese de materiais com

fragmento iônico na estrutura, somado a um processo auxiliar, foi usada para modificar as propriedades destes materiais frente à remoção de enxofre.

O sistema de estudo realizado através da síntese do material via sol-gel na presença de LI-Si associado ao uso do processo *imprinting* (agente formador de poros). Que tem sido amplamente aplicado na literatura, para a melhora das características dos materiais frente à adsorção seletiva do analito de interesse.¹⁶⁷ Filmes para a aplicação em separação enantiosseletiva foram fabricados através da rota sol-gel com o uso de TMOS e PTMOS, pelo encapsulamento físico de uma molécula quiral inerte ao sistema, durante a síntese, para a formação de cavidades na estrutura do material.

Essa tendência apresentada na literatura foi confirmada neste trabalho. A iono-sílica ESGLIP, sintetizada aqui através do emprego o uso de LI-Si associado ao processo *imprinting*, molécula DBT, seguiu a tendência da literatura. Ocorreu um aumento nos valores das características texturais, como esperado, quando da comparação da ESGLI com ESGLIP.

O sistema ESGLIP quando comparado ao sistema ESG sem LI exibiu maior capacidade de remoção de enxofre. Os resultados comparativos entre a iono-sílica ESGLIP (126 m²/g) e ESG (818 m²/g) demonstra uma maior capacidade de adsorção para o material com menor área específica. Este fato pode ser explicado pela comparação entre os valores de densidade máxima de sítios ativos por unidade de área do adsorvente (q'_m). Sendo assim, pode-se enfatizar que o mecanismo de adsorção apresentada pelo material é bem mais complexo do que simplesmente a análise de suas propriedades texturais. Os resultados têm que ser relacionados com as características híbridas e o efeito sinérgico entre a parte iônica e inorgânica do suporte.

Quando se compara os sistemas ESGLIP, com menor área específica e maior diâmetro de poro, em comparação à ESGLIT, provavelmente, as moléculas de enxofre tem mais acesso a um número maior de sítios contendo o fragmento imidazólio. Isso pode ser indício de que o fragmento iônico pode ter ficado bloqueado dentro da estrutura da rede de SiO₂ e inacessível para interação dos sítios ativos do núcleo imidazólio com as moléculas de enxofre, dado que, os resultados de quantificação do fragmento iônico incorporado em ambos os sistemas, são muito semelhantes: em torno

de 26 % em peso de perda orgânica. Aqui os valores de diâmetro de poro são dos fatores determinantes.

Os parâmetros da equação da isoterma de Freundlich, seguindo a Tabela 8, representaram bem os dados experimentais de remoção de enxofre, devido aos valores de R^2 maiores que 0,98.

Tabela 8. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S1 (com etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação dos modelos de Freundlich.

Série	Sistema	Freundlich ($q_e = K_F C_e^{1/n}$)	
		K_F (L/g)	n
S1	ESG	0,041	1,33
	ESGLI	-	-
	ESGLIP	0,0431	1,34
	ESGLIT	0,0054	1,42

ESGLIPT = etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P) e processo *template* (T). Quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e), constante de equilíbrio de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (K_F) e expoente de Freundlich relacionado à intensidade de adsorção (n).

Os valores da constante (K_F) e do expoente (n) retirados das equações das isotermas de Freundlich e listados na Tabela 8, são correlacionados com o grau de capacidade de adsorção e heterogeneidade da superfície do adsorvente (intensidade de adsorção), respectivamente. A avaliação dos dados dos parâmetros da equação da isoterma de Freundlich se dá a partir da capacidade relativa de adsorção (K_F) e energia ou intensidade do sistema adsorvente/adsorbato (n), uma vez que valores de $n > 1$ representam condições favoráveis de adsorção.²¹³

Segundo os resultados descritos na Tabela 8, os maiores valores da constante de Freundlich representam uma maior capacidade adsorção, na ordem, ESGLIP > ESG > ESGLIT, considerando que essa mesma tendência também foi explicada pelos valores de q'_m da Tabela 6. Uma maior capacidade de remoção está relacionada com a maior quantidade de sítios de interação com o núcleo aromático da molécula de DBT, seja,

pelo hidrogênio das hidroxilas na sílica pura ou os hidrogênios do fragmento imidazólio somado aos das hidroxilas, na iono-sílica ESGLIP.

A Figura 57 ilustra as curvas das isotermas da avaliação quantitativa dos dados para a capacidade de adsorção de enxofre pelas sílicas do sistema S2 (com etanol e pré-hidrólise).

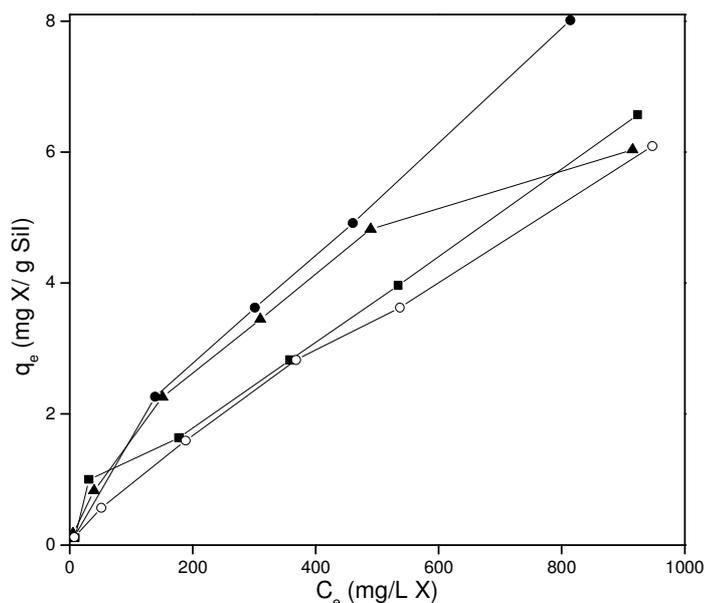


Figura 57. Sistema S2 (com etanol e pré-hidrólise) dos quatro diferentes adsorventes (■) HESG, (●) HESGLI, (▲) HESGLIP e (○) HESGLIT, para o ajuste não linear. Em que, HESGLIPT, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T). No gráfico, enxofre (S), adsorvente (Si), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e) e quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e).

Em todos os casos, as curvas de S2 (com etanol e pré-hidrólise), os sistemas apresentaram capacidade de remoção de enxofre, uma vez que a forma das isotermas de adsorção apresenta um tipo L.²¹⁰ Os dados experimentais se ajustam bem ao modelo de isoterma de Langmuir devido aos valores obtidos dos coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99.

Todas as sílicas apresentaram valores de percentagem de enxofre adsorvido e uma ordem crescente pode ser observada pela análise dos gráficos da Figura 57, HESG<HESGLIT<HESGLI<HESGLIP. Esses resultados descrevem que o fragmento iônico tem suas propriedades de adsorção mantidas quando imobilizado na rede

inorgânica. Apesar da pequena diferença entre os sistemas, ESGLIP foi o melhor sólido para a remoção de enxofre com 8,01 mg de enxofre/grama de HESGLI para a quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida de 814 mg de enxofre/L de solução.

Na Tabela 9 pode-se ver as correlações das propriedades texturais com os resultados de enxofre removido, para os sistemas da S2, com etanol e com pré-hidrólise.

Tabela 9. Propriedades texturais dos sistemas da série (S2) e percentagem de enxofre removida por grama de adsorvente.

Série	Sistema	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g) ^a	D_p (Å) ^a	% de [S] removida $\frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100\%$
S2	HESG	676	1,871	121	39
	HESGLI	240	0,620	83	46
	HESGLIP	324	0,527	55	62
	HESGLIT	529	0,795	50	44

Área específica (SBET), volume de poros (Vp) e diâmetro de poros (Dp). ^adeterminados pelo método BJH. Com etanol e com pré-hidrólise (2). HESGLIPT, tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI), (BISiCl), processo *imprinting* (P), processo *template* (T).

Os dados da Tabela 9 apontam que a sílica HESG, sem LI, tem a maior área específica (676 m²/g), enquanto que a área específica das iono-sílicas diminuíram HESGLIT (529 m²/g), HESGLIP (324 m²/g) e HESGLI (240 m²/g). Apesar da diminuição nos valores das propriedades texturais após a adição de líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício todas as iono-sílicas apresentaram maior capacidade de adsorção em relação à sílica pura HESG com destaque para HESGLIP com 62 % de enxofre removido.

Sendo assim, ancorar um fragmento iônico na estrutura de um sólido suporte, com o uso de etanol e pré-hidrólise, demonstrou ser a melhor rota, no que diz respeito à remoção de DBT. Em todos os casos, na S2, vale a pena incorporar o fragmento iônico uma vez que os valores de remoção de enxofre são maiores. Portanto, isso pode ser um indício do sinergismo iônico-inorgânico constatado nesses materiais, que apresentaram menores valores das áreas específicas, quando comparadas a sílica pura. A interação química do fragmento iônico com as moléculas de DBT possibilitada pelos valores de

diâmetro de poros maior que 50 Å, é tão importante quanto os valores de área específica.

Essas correlações podem ser mais bem entendidas com os parâmetros da isoterma de Langmuir e atribuídas às diferenças nas propriedades químicas da superfície ativa para a remoção de moléculas de DBT. Os dados da Tabela 10 representam os parâmetros das equações, calculados segundo o modelo de Langmuir, para os dados experimentais dos sistemas da S2 (com etanol e com pré-hidrólise). Comparação da remoção de enxofre de soluções de DBT em *n*-octano a 25 °C.

Tabela 10. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S2 (com etanol e com pré-hidrólise), ajustados segundo a equação do modelo de Langmuir.

Série	Sistema	Langmuir			
		$(q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e})$			
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	$a_m = K_L q_m$	$q'_m = \frac{q_m}{S_{BET}}$
S2	HESG	31,27	0,00028	0,00876	0,04626
	HESGLI	24,42	0,00059	0,01441	0,10175
	HESGLIP	9,20	0,00211	0,01941	0,02839
	HESGLIT	24,75	0,00034	0,00842	0,04678

HESGLIPT = Pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P) e processo *template* (T). Quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e), constante de equilíbrio de Langmuir relacionada à energia de adsorção (K_L) e capacidade de adsorção da monocamada (q_m). Afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes (a_m), densidade máxima de sítios ativos por unidade de área do adsorvente (q'_m) e área específica (S_{BET}).

Através dos valores de K_L e q_m , obtidos através da equação da isoterma de Langmuir, Tabela 10, foi possível calcular o valor da afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes e a densidade máxima dos sítios ativos por unidade de área do adsorvente.

A ordem crescente de densidade máxima de sítios ativos por unidade de área da sílica pode ser dada como HESGT<HESG<HESGLI<HESGLIP e não apresentou uma

relação direta com os dados de área específica HESGLI<HESGLIP<HESGLIT<HESG e os valores de percentagem de enxofre extraído, relacionados na ordem crescente, HESG<HESGLIT<HESGLI<HESGLIP. Sendo assim, pode-se falar aqui que o fator determinante pode trata-se de um sinergismo dessas características. Conforme um resumo geral no esquema da Tabela 11.

Tabela 11. Correlação resumida entre afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes (a_m), área específica (S_{BET}) e quantidade de enxofre removida (%).

ORDEM CRESCENTE	↓	a_m	S_{BET}	% de [S] removida
		$\frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100\%$		
		HESGLIT	HESGLI	HESG
		HESG	HESGLIP	HESGLIT
		HESGLI	HESGLIT	HESGLI
		HESGLIP	HESG	HESGLIP

A sílica HESGLIP apresenta o valor mais elevado de percentagem de enxofre removida uma vez que o seu valor de afinidade molecular dos sítios ativos se sobressai aos valores da área específica. Isso é devido ao efeito que o LI presente neste material quando comparado ao sistema HESG sem LI, sendo assim, é eficiente ligar covalentemente LI no suporte de sílica para aumentar suas propriedades de remoção de enxofre.

A presença de LI no sólido adsorvente é de suma importância, uma vez que as moléculas de enxofre tem acesso aos sítios ativos dentro dos poros, pois os poros possuem diâmetro suficiente para permitir isso, maior que 50 Å. Uma maior interação se dará nos sistemas híbridos quando comparado ao sistema sem o fragmento iônico.

O modelo de Langmuir é usado na maioria dos estudos, apesar dos problemas quanto à heterogeneidade dos adsorventes. No sistema HESGLIP pode-se ver uma relação direta entre a energia de extração (K_L), parâmetros do modelo de Langmuir, e a capacidade de adsorção, valores retirados da isoterma ($C_e \times q_e$). Somado a isso uma relação inversa se dá entre a densidade máxima de sítios ativos por unidade de área do

adsorvente (q'_m) e a capacidade de adsorção. Mais sítos de adsorção, não significa maior adsorção e sim a natureza desses sítos parece ser importante neste caso.

Os parâmetros da equação da isoterma de Freundlich, segundo a Tabela 12, que também representaram bem os dados experimentais de remoção de enxofre, devidos aos valores de R^2 maiores que 0,98.

Tabela 12. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S2 (com etanol e com pré-hidrólise), ajustados segundo a equação de Freundlich.

Série	Sistema	Freundlich ($q_e = K_F C_e^{1/n}$)	
		K_F (L/g)	n
S2	HESG	0,0105	1,22
	HESGLI	0,0180	1,30
	HESGLIP	0,0286	1,78
	HESGLIT	0,0091	1,20

HESGLIPT = Pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P) e processo *template* (T). Quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e), constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção (K_F) e expoente de Freundlich relacionado a intensidade de adsorção (n).

Os dados experimentais se adequam bem ao modelo de isoterma de Freundlich devido aos valores obtidos dos coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,99. Com o aumento da concentração de enxofre na solução, a quantidade de enxofre adsorvido aumenta. Isso mostra que à medida que mais os sítos de adsorção no adsorvente são preenchidos, torna-se mais difícil para uma nova molécula de DBT encontrar um local vago. Com a sequência dos resultados obtidos para a constante de Freundlich e o expoente de Freundlich pode-se supor que a capacidade de adsorção está relacionada com a intensidade de adsorção de uma forma direta.

Na Figura 58 pode-se observar as curvas da avaliação quantitativa dos dados para a capacidade de adsorção de enxofre da solução de DBT em *n*-octano pelas sílicas para o sistema S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise).

Através da avaliação dos resultados quantitativos de remoção de enxofre segundo a Figura 58, plotados nas curvas ($c_e \times q_e$), pode ser determinada a influência da

parte iônica presente na iono-sílica associado ao uso de um espécie direcionadora da estrutura no processo *template* durante a síntese da sílica. Uma vez que este sistema é o que mais se destacou quanto à modificação das características dos materiais sintetizados com as diferentes rotas utilizadas.

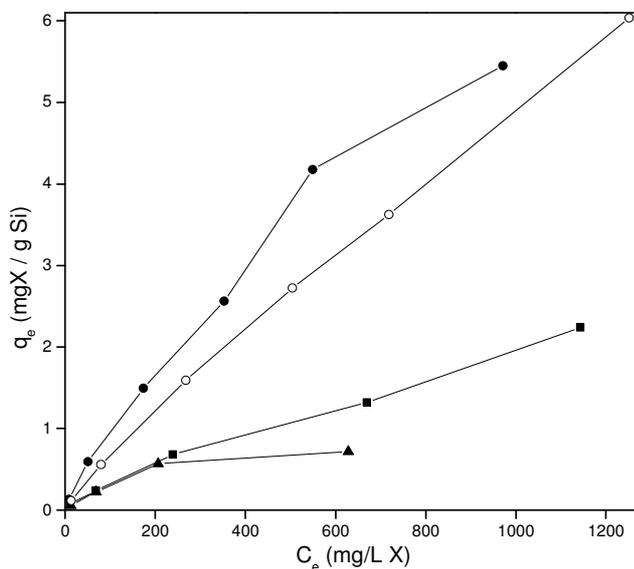


Figura 58. Sistema S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise) dos quatro diferentes adsorventes (■) SG, (●) SGLI, (▲) SGLIP e (○) SGLIT, para o ajuste não linear. Em que, SGLIPT, rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T). No gráfico, enxofre (S), adsorvente (Si), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e) e quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e).

Os valores obtidos dos coeficientes de determinação (R^2) das curvas são maiores que 0,98 quando ajustados para a equação de Langmuir. O sistema que apresentou a melhor capacidade para a remoção foi de 5,45 mg enxofre/grama de SGLI para uma quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida de 971,44 mg/L. Na Tabela 13 pode-se ver as correlações das propriedades texturais com os resultados de enxofre removido para os sistemas da S3 sem etanol e sem pré-hidrólise.

A adição do fragmento iônico nesta série S3 afetou as características estruturais, ocasionando uma diminuição na área específica nos sistemas com uso de LI-Si em SGLI e SGLIP, porém diferente do observado nas outras séries deste trabalho, S1 e S2, ocorreu um aumento na área específica quando do uso associado do LI-Si com o processo *template* (SGLIT).

Na síntese sem o uso de solvente de ionogels, derivados do LI, BMI.N(Tf)₂, estudos demonstram que a associação de BMI.N(Tf)₂, na síntese de sílicas híbrida, sem metanol como solvente, mostrou que essa variável de reação teve influência sobre a porcentagem de enxofre removida pelos materiais. Os dados da Tabela 13 demonstram os valores médios das propriedades texturais relacionadas com a porcentagem de enxofre removida para todas as sílicas dentro desta série.

Tabela 13. Propriedades texturais dos sistemas da série (S3) e porcentagem de enxofre removida por grama de adsorvente.

Série	Sistema	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g) ^a	D _p (Å) ^a	% de [S] removida $\frac{(Co - Ce)}{Co} \cdot 100\%$
S3	SG	283	0,138	29	25
	SGLI	224	0,061	42	43
	SGLIP	59	0,079	25	18
	SGLIT	478	0,291	29	43

Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p). ^adeterminados pelo método BJH. Sem etanol e sem pré-hidrólise (3). SGLIPT, tal que, rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (LI), (BISiCl), processo *imprinting* (P), processo *template* (T).

Os estudos da literatura¹⁸⁷ levaram em consideração a influência: (i) da natureza da matriz, uma sílica organicamente modificada (RSiO₂), tal que R corresponde a um substituinte orgânico, (ii) a influência do conteúdo de LI-Si sobre a textura da rede de sílica e (iii) o efeito do confinamento físico do LI. Sem metanol, a taxa de gelificação diminuiu à medida que a quantidade de LI aumentou como resultado do bloqueio dos grupos metóxi, diluindo o monômero dentro do sistema.

Após a secagem, sob condições ambientes, os géis encolheram devido à perda de metanol e volume de poros e contração subsequente da matriz de sílica. O grau de encolhimento foi baixo quando o sistema foi feito sem metanol, como resultado, a ausência de metanol criou poros maiores devido a volumes maiores de LI e levou a uma menor contração durante a secagem.

A capacidade de remoção de enxofre não tem uma relação direta com a área específica nesta série. A comparação de duas iono- sílicas com diferentes valores de área específica, SGLI (224 m²/g) e SGLIT (478 m²/g), que apresentaram capacidade de

remação distintos de 25 % e 43 %, respectivamente, vê-se que ambas apresentaram o mesmo valor percentual de adsorção de enxofre, assim o efeito do diâmetro do poro pode estar influenciando, uma vez que o valor D_p para a SGLIT (478 m²/g) foi de 29 Å, um vez que este valor refere-se a um valor médio e assim existem poros menores que impossibilitam o acesso das moléculas de DBT aos sítios ativos dos fragmento iônicos.

O baixo valor de área específica iono-sílica SGLIP (59 m²/g) não interferiu na capacidade de extração deste material com D_p médio de (25 Å), permitindo a acessibilidade das moléculas de DBT aos sítios de adsorção.

A avaliação e comparação dos resultados para as iono-sílicas da série S3, conforme Tabela 14, mostra a correlação dos dados. Esses resultados foram correlacionados com a percentagem de fragmento iônico no material.

Tabela 14. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação do modelo de Langmuir.

Série	Sistema	Langmuir			
		$(q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e})$			
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	$a_m = K_L q_m$	$q'_m = \frac{q_m}{S_{BET}}$
S3	SG	8,79	0,00029	0,00255	0,03106
	SGLI	12,48	0,00082	0,01023	0,05571
	SGLIP	0,94	0,00589	0,00554	0,01593
	SGLIT	32,64	0,00018	0,00588	0,06828

HESGLIPT = Pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P) e processo *template* (T). Quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e), constante de equilíbrio de Langmuir relacionada à energia de adsorção (K_L) e capacidade de adsorção da monocamada (q_m). Afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes (a_m), densidade máxima de sítios ativos por unidade de área do adsorvente (q'_m) e área específica (S_{BET}).

As iono-sílicas SGLIP e SGLIT foram estudadas quanto aos valores de K_L e capacidade de adsorção da monocamada, conforme Tabela 14, e mostram que elas apresentam uma correlação inversa com relação a esses dois fatores. Esses resultados

foram correlacionados com a percentagem de fragmento iônico no material e pode-se ver que SGLIP e SGLIT apresentaram valores próximos de 27 e 28 de conteúdo iônico-orgânico (m/m%), respectivamente. Sendo assim, a quantidade de fragmento imidazólio não é um fator determinante e sim a sua acessibilidade por unidade de área, para interação com as moléculas de enxofre no processo de adsorção

Um efeito sinérgico pode estar baseado na relação dos valores observados para as propriedades texturais e os diferentes mecanismos de controle da cinética nos fenômenos de adsorção relacionados, como, transferência de massa de soluto, da solução para a fronteira do sólido, sorção em sítios de massa ou ainda difusão interna, tem de ser levados em consideração.

Baseados nos dados retirados das equações de Langmuir segundo a constante de equilíbrio de Langmuir e a capacidade de adsorção da monocamada (q_m) foram possíveis calcular os valores de afinidade molecular dos sítios ativos dos adsorventes e a densidade máxima dos sítios ativos por unidade de área do adsorvente, conforme resultados da Tabela 14.

Pode ser dito que a capacidade de remoção de enxofre é uma combinação da afinidade molecular dos sítios ativos da sílica e a densidade máxima dos sítios de adsorção na superfície por unidade de área do adsorvente resulta em valores iguais de percentagem extraída para as iono-sílicas SGLI e SGLIT.

As iono-sílicas SGLI e SGLIT apresentam conteúdo iônico-orgânico (m/m%) na mesma faixa de valores. Ambas apresentam os mesmos valores numéricos na adsorção percentual e apresentou uma relação direta com os valores de afinidade molecular dos sítios ativos. Como a área de SGLIT é maior que a área de SGLI os valores de densidade de sítios ativos pela superfície exposta são maiores e assim SGLIT apresenta melhores resultados por densidade de área que SGLI.

O modelo de Langmuir pode apresentar alguns desvios devido à heterogeneidade dos sítios de adsorção ou a interação entre as moléculas de enxofre. No entanto, a equação de isoterma de Freundlich pode ser usada para afirmar estas características. Quando os dados experimentais foram adicionados na isoterma de

Freundlich, têm-se os dados resultantes segundo descrito na Tabela 12, foi possível observar um bom ajuste dos dados de remoção de enxofre, devido aos valores de R^2 maiores que 0,98.

Os dados de equilíbrio foram ajustados para a isoterma do tipo Freundlich e as constantes características de equilíbrio K_L e n foram obtidas (Tabela 15). O modelo de Freundlich²¹⁴ representa a adsorção em superfície heterogênea em multicamadas.

Tabela 15. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação de Freundlich.

Série	Sistema	Freundlich ($q_e = K_F C_e^{1/n}$)	
		K_F (L/g)	n
S3	SG	0,0073	1,23
	SGLI	0,0391	1,38
	SGLIP	0,0371	2,13
	SGLIT	0,0116	0,88

SGLIPT = rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P) e processo *template* (T). Quantidade de enxofre no equilíbrio no adsorvente (q_e), quantidade de enxofre no equilíbrio na fase líquida (C_e), constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção (K_F) e expoente de Freundlich relacionado a intensidade de adsorção (n).

Nos resultados que descrevem os parâmetros obtidos pela equação da isoterma de Freundlich, os valores de K_F são relacionados com o grau de capacidade de adsorção e $1/n$ que está relacionado à heterogeneidade da superfície do sorvente e intensidade de adsorção, os quais são maiores que a unidade, em todos os casos, o que indica que o processo é favorável.

De uma maneira geral, o modelo de isoterma de Langmuir respeita a equação de Henry de baixa capacidade de adsorção. Portanto, para um modelo de dois parâmetros ajustáveis, o modelo de Langmuir é o preferido. O modelo de Freundlich, embora continue a ser um modelo amplamente utilizado, não dá qualquer limite para a capacidade de adsorção, fazendo a quantidade adsorvida tender para infinito quando a concentração aumenta. Assim, o modelo de Freundlich é aplicável apenas em faixas limitadas de adsorção.

É possível fazer uma comparação dos resultados de remoção de sulfurado obtidos com o sistema HESGLI, o melhor resultado obtido, e o uso de LIs em processo líquido-líquido ou sólidos adsorventes de outra natureza, no sistema sólido-líquido.

O método de extração líquido-líquido com BMI.Cl, um sal iônico sólido à temperatura ambiente e por isso sua capacidade de remoção esta vinculada à temperatura de 80 °C. A aplicação de BMI.Cl rendeu 18 % de conteúdo de DBT removido para uma comparação com o sistemas HESGLIP com 21 % de fragmento iônico que apresentou capacidade de extração de DBT de 62 %, no mesmo ponto da curva com a mesma relação óleo/sulfurado. Porém, esse valor foi menor quando comparado ao BMI.N(Tf)₂ que é líquido à temperatura ambiente, de baixa viscosidade, aplicado no processo líquido-líquido.

A comparação dos melhores adsorventes dentro de cada série, S1 a iono-sílica ESGLIP, S2 foi HESGLI e S3 o sistema SGLI, com combustível modelo DBT em *n*-octano evidencia que estes sistemas são melhores, com remoção de 7,21 mg/g, 8,01 mg/g e 5,4 mg/g, respectivamente, que outros tipos de adsorvente sólidos, como, Zn/Al₂O₃ (Zn = 5-25 %), utilizado em um sistema combustível, constituído por tiofeno em pentano com 1,5-2,8 mg/g, ou ainda um método que utiliza carvão ativado, com área específica de 1610 m²/g e condições de tratamento com CO₂ durante 4 horas, que resultou em 1,91 mg/g extraído de um combustível modelo contendo tiofeno em *n*-octano.

As diferentes condições reacionais das séries S1, S2 e S3 tiveram grande influência nas propriedades texturais dos sólidos e nos valores observados de enxofre extraído. Foi possível correlacionar esses resultados com a capacidade destes materiais de remover enxofre de uma solução DBT em *n*-octano. Em todos os sistemas da S1, S2 e S3, o perfil côncavo das isotermas,²¹⁵ demonstra que todos os materiais testados são favoráveis à adsorção de DBT em *n*-octano dentro da faixa de concentração analisada segundo Kovach.²¹⁶

A comparação dos sistemas com e sem fragmento iônico mostra que a diminuição nos valores dos parâmetros texturais pode ser devido ao bloqueio dos poros causada pelo aglomerado do fragmento iônico-orgânico imidazólio. Na S1 (com etanol e

sem pré-hidrólise) sílica pura ESG (818 m²/g) e iono-sílica ESGLI (21 m²/g). Na S2 (com etanol e sem pré-hidrólise), HESG (676 m²/g) e HESGLI (240 m²/g) e também na S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), porém em menor proporção, SG (283 m²/g) e SGLI (224 m²/g).

Dados da literatura mostram que a modificação do arranjo das moléculas do agente direcionador (processo *template*) na mistura de hidrólise e policondensação representam as mudanças observadas na estrutura final do material. Essa variável de estudo, que usou como agente direcionador, um LI com estrutura BMI.BF₄ também provocou uma variação, pelo aumento nos valores das propriedades texturais como proposto e observado na literatura. Na S1 (com etanol e sem pré-hidrólise) iono-sílicas ESGLI (21 m²/g) e ESGLIT (483 m²/g). Na S2 (com etanol e sem pré-hidrólise) iono-sílicas HESGLI (240 m²/g) e HESGLI (529 m²/g) e também na S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise) para SGLI (224 m²/g) e SGLIT (478 m²/g). O que enfatiza que o uso do processo *template* promove o aumento dos valores das propriedades texturais das iono-sílicas aqui estudadas, mas não necessariamente aumenta as propriedades de remoção de enxofre na comparação dos valores de percentagem de enxofre removidos, para S1, iono-sílicas ESGLI (-) e ESGLIT (9), S2, iono-sílicas HESGLI (46) e HESGLI (44) e S3, SGLI (43) e SGLIT (43).

Em uma análise geral uma correlação dos resultados é expressa para os valores de área específica dos materiais sintetizados para a descrição da relação dos grupos por correlação por tamanho de área, segundo a Tabela 16.

No grupo (1), os sistemas são divididos em subgrupos (A) contendo ESGLIT, HESGLIT e SGLIT e subgrupo (B), corresponde a ESG e HESG. O segundo grupo, subdividido em dois subgrupos: (A) representado por HESGLI, SGLI, HESGLIP e SG e subgrupo (B), que corresponde a ESGLI, SGLIP e ESGLIP.

Tabela 16. Parâmetros calculados para os dados experimentais dos sistemas da S3 (sem etanol e sem pré-hidrólise), ajustados segundo a equação de Freundlich.

Grupo	Subgrupo	Sistema	S_{BET} (m^2/g)
1	A	ESGLIT	483
		HESGLIT	529
		SGLIT	478
	B	ESG	818
		HESG	676
2	A	HESGLI	240
		SGLI	224
		HESGLIP	324
		SG	283
	B	ESGLI	21
		SGLIP	59
ESGLIP		126	

De uma forma geral, HESGLIPT, tal que, pré-hidrólise (H), etanol (E), rota sintética sol-gel (SG), líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício (BISiCl) (LI), processo *imprinting* (P), processo *template* (T).

No grupo (1), os sistemas são divididos em subgrupos (A) contendo ESGLIT, HESGLIT e SGLIT e subgrupo (B), corresponde a ESG e HESG. O segundo grupo, subdividido em dois subgrupos: (A) representado por HESGLI, SGLI, HESGLIP e SG e subgrupo (B), que corresponde a ESGLI, SGLIP e ESGLIP.

Os sistemas tendem a se associar seguindo aos valores dos tamanhos das áreas específicas, para os sistemas das séries S1, S2 e S3. Com os maiores valores para os sistemas do grupo (1) e subgrupo (B), ESG de $818 \text{ m}^2/\text{g}$ e HESG de $676 \text{ m}^2/\text{g}$. Resultados de menor área específica para o grupo (2) e subgrupo (B) com os sistemas ESGLI, SGLIP e ESGLIP com valores de $21 \text{ m}^2/\text{g}$, $59 \text{ m}^2/\text{g}$ e $126 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

A tecnologia de ancoragem covalente de líquido iônico funcionalizado com alcóxido de silício na produção de materiais para o uso nos processos de extração mantém a carga iônica no apoio sólido. Uma vez suportado, o fragmento iônico do LI funcionalizado com alcóxido de silício em menor quantidade diminui os custos devido a uma menor quantidade de LI-Si utilizado para um melhor desempenho de separação.

A imobilização de forma covalente LIs-Si derivados do cátion imidazólio contendo um grupamento precursor contendo silício, como, SiOMe_3 , e posterior reação para a ligação na estrutura de uma sílica, permitiu reter suas propriedades intrínsecas com relação à adsorção de DBT, composto fonte de enxofre. As mudanças nas características do fragmento iônico que foi imobilizado, como tamanho da cadeia lateral do cátion (metil ou butil) e variação do ânion (Cl^- ou $\text{N}(\text{Tf})_2^-$) e as variáveis reacionais, como catalisador, temperatura, entre outras, durante a rota de imobilização, sol-gel, afetaram as características dos sólidos formados e foram determinantes em suas propriedades de adsorção.

Os sistemas sólidos resultantes evitaram o problema de emulsão e separação no processo, uma vez que se tem a facilidade de separação do sistema sólido-sólido. A seletividade característica desses líquidos iônicos não foi afetada pelo processo de imobilização. Deste modo, obtém-se um material cujas propriedades de adsorção das sílicas foram combinadas com as propriedades de adsorção dos LIs e não são apenas a interação das contribuições individuais de seus constituintes e sim resultantes provavelmente de um sinergismo.

Em suma, imobilizar líquido iônico funcionalizado com silício, via fragmento aromático iônico do anel imidazólio, em redes de sílica é capaz de gerar sistemas estáveis frente à lixiviação da fração iônica. Apresentando atividade na remoção de tiocompostos e seletivos para remoção de compostos sulfurados aromáticos em processo de separação sólido-líquido e assim evitando o problema de emulsão do sistema líquido-líquido.

6. REFERÊNCIAS

1. Muzic, M.; Sertic-Bionda, K.; Gomzi, Z., A Design of Experiments Investigation of Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **24** (3), 253-264.
2. Lee, S. W.; Ryu, J. W.; Min, W., SK hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultralow sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Surveys from Asia* **2003**, *7* (4), 271-279.
3. Xie, L.-L.; Favre-Reguillon, A.; Wang, X.-X.; Fu, X.; Pellet-Rostaing, S.; Toussaint, G.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Lemaire, M., Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chemistry* **2008**, *10* (5), 524-531.
4. Xie, L.-L.; Favre-Reguillon, A.; Wang, X.-X.; Fu, X.; Vrinat, M.; Lemaire, M., Selective Extraction of Neutral Nitrogen-Containing Compounds from Straight-Run Diesel Feed Using Polymer-Supported Ionic Liquid Moieties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (8), 3973-3977.
5. 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. *Applied Catalysis a-General* **2000**, *200* (1-2), 233-242.
6. Yang, X. X.; Cao, C. D.; Klabunde, K. J.; Hohn, K. L.; Erickson, L. E., Adsorptive desulfurization with xerogel-derived zinc-based nanocrystalline aluminum oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (14), 4819-4823.
7. Girgis, M. J.; Gates, B. C., Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, *30* (9), 2021-2058.
8. Zhang, S. G.; Zhang, Q. L.; Zhang, Z. C., Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (2), 614-622.
9. Song, C. S., An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* **2003**, *86* (1-4), 211-263.
10. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M., Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44* (12), 4368-4372.
11. Choi, Y. J.; Cho, K. W.; Cho, B. W.; Yeo, Y. K., Optimization of the sulfolane extraction plant based on modeling and simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (22), 5504-5509.
12. Branco, L. C.; Crespo, J. G.; Afonso, C. A. M., Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41* (15), 2771-+.

13. Branco, L. C.; Crespo, J. G.; Afonso, C. A. M., Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes. *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8* (17), 3865-3871.
14. Matsumoto, M.; Inomoto, Y.; Kondo, K., Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids. *Journal of Membrane Science* **2005**, *246* (1), 77-81.
15. Lin, L.; Zhang, Y.; Kong, Y., Recent advances in sulfur removal from gasoline by pervaporation. *Fuel* **2009**, *88* (10), 1799-1809.
16. Cheng, Z. L.; Liu, X. S.; Lu, J. Q.; Luo, M. F., Deep desulfurization of FCC gasoline by selective adsorption over nanosized zeolite-based adsorbents. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2009**, *97* (1), 1-6.
17. Toteva, V.; Georgiev, A.; Topalova, L., Oxidative desulphurization of light cycle oil Monitoring by FTIR spectroscopy. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90* (7-8), 965-970.
18. Campos-Martin, J. M.; Capel-Sanchez, M. C.; Perez-Presas, P.; Fierro, J. L. G., Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* *85* (7), 879-890.
19. De Filippis, P.; Liuzzo, G.; Scarsella, M.; Verdone, N., Oxidative Desulfurization II: Temperature Dependence of Organosulfur Compounds Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* *50* (18), 10452-10457.
20. Zhao, D.; Wang, J.; Zhou, E., Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Bronsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H₂O₂. *Green Chemistry* **2007**, *9* (11), 1219-1222.
21. Ali, M. F.; Al-Malki, A.; Ahmed, S., Chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90* (4), 536-544.
22. Lu, L.; Cheng, S. F.; Gao, J. B.; Gao, G. H.; He, M. Y., Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H₂O₂. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (1), 383-384.
23. Shiraishi, Y.; Hirai, T., Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Energy & Fuels* **2004**, *18* (1), 37-40.
24. Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S., Desulfurization of Petroleum Fractions by Oxidation and Solvent-Extraction. *Fuel Processing Technology* **1995**, *42* (1), 35-45.
25. Jia, Y. H.; Li, G.; Ning, G. L.; Jin, C. Z., The effect of N-containing compounds on oxidative desulphurization of liquid fuel. *Catalysis Today* **2009**, *140* (3-4), 192-196.
26. Yazu, K.; Yamamoto, Y.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K., Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil. *Energy & Fuels* **2001**, *15* (6), 1535-1536.

27. Lissner, E.; de Souza, W. F.; Ferrera, B.; Dupont, J., Oxidative Desulfurization of Fuels with Task-Specific Ionic Liquids. *Chemsuschem* **2009**, *2* (10), 962-964.
28. Zhu, W. S.; Li, H. M.; Hang, X.; Yan, Y. S.; Lu, H. D.; Xia, J. X., Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2514-2516.
29. 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 Chemistry* **2003**, *5* (5), 639-642.
30. Deshpande, A.; Bassi, A.; Prakash, A., Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system. *Energy & Fuels* **2005**, *19* (1), 28-34.
31. Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; Jin, C., The effect of N-containing compounds on oxidative desulfurization of liquid fuel. *Catalysis Today* **2009**, *140* (3-4), 192-196.
32. Tanada, S.; Nakamura, T.; Kawasaki, N.; Torii, Y.; Kitayama, S., Removal of aromatic hydrocarbon compounds by hydroxypropyl-cyclodextrin. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *217* (2), 417-419.
33. Li, B.; Liu, Z.; Liu, J.; Zhou, Z.; Gao, X.; Pang, X.; Sheng, H., Preparation, characterization and application in deep catalytic ODS of the mesoporous silica pillared clay incorporated with phosphotungstic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* **362** (2), 450-456.
34. Cedeno-Caero, L.; Ramos-Luna, M.; Mendez-Cruz, M.; Ramirez-Solis, J., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene compounds with titania based catalysts. *Catalysis Today* **172** (1), 189-194.
35. De Filippis, P.; Scarsella, M., Functionalized hexagonal mesoporous silica as an oxidizing agent for the oxidative desulfurization of organosulfur compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (3), 973-975.
36. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chemical Communications* **1998**, (16), 1765-1766.
37. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J., Room temperature molten salts: Neoteric "green" solvents for chemical reactions and processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11* (4), 337-344.
38. Zhu, W.; Li, H.; Hang, X.; Yan, Y.; Lu, J.; Xia, J., Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (5), 2514-2516.
39. Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.-i.; Kuwabata, S., New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Advanced Materials* **22** (11), 1196-1221.
40. Neto, B. A. D.; Santos, L. S.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J., On the species involved in the vaporization of imidazolium ionic liquids in a steam-

distillation-like process. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7251-7254.

41. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., Dialkylimidazolium cation based ionic liquids: Structure, physico-chemical properties and solution behaviour. *Quimica Nova* **2001**, *24* (6), 830-837.

42. Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J., The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (10), 3298-3299.

43. Brennecke, J. F.; Maginn, E. J., Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *Aiche Journal* **2001**, *47* (11), 2384-2389.

44. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (1), 123-150.

45. Gao, H. S.; Li, Y. G.; Wu, Y.; Luo, M. F.; Li, Q.; Xing, J. M.; Liu, H., Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2690-2694.

46. Meindersma, G. W.; Podt, A.; de Haan, A. B., Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an aromatic plus an aliphatic hydrocarbon+4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, *51* (5), 1814-1819.

47. Visser, A. E.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations. *Chemical Communications* **2001**, (23), 2484-2485.

48. Anderson, J. L.; Ding, R. F.; Ellern, A.; Armstrong, D. W., Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (2), 593-604.

49. Trilla, M.; Pleixats, R.; Parella, T.; Blanc, C.; Dieudonne, P.; Guari, Y.; Man, M. W. C., Ionic liquid crystals based on mesitylene-containing bis- and trisimidazolium salts. *Langmuir* **2008**, *24* (1), 259-265.

50. Qi, M.; Armstrong, D. W., Dicationic ionic liquid stationary phase for GC-MS analysis of volatile compounds in herbal plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *388* (4), 889-899.

51. Huang, K.; Han, X.; Zhang, X.; Armstrong, D. W., PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *389* (7-8), 2265-2275.

52. Han, X.; Armstrong, D. W., Ionic liquids in separations. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40* (11), 1079-1086.

53. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, *357*, 97-102.

54. Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, R. H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C.; Fox, D. M., Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta* **2004**, *409* (1), 3-11.
55. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S.; Brennecke, J. F., Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2004**, *49* (4), 954-964.
56. Zhu, M.; Yan, J.; Mo, Y.; Bai, M., Effect of the anion on the tribological properties of ionic liquid nano-films on surface-modified silicon wafers. *Tribology Letters* **2008**, *29* (3), 177-183.
57. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348* (1-2), 243-248.
58. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Hardacre, C.; Rogers, R. D., Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures. *Chemical Communications* **2003**, (4), 476-477.
59. Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H. J.; Di Cola, E., Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (18), 4641-4644.
60. Alsolami, B.; Carneiro, J. T.; Moulijn, J. A.; Makkee, M., On-site low-pressure diesel HDS for fuel cell applications: Deepening the sulfur content to ≤ 1 ppm. *Fuel* **90** (10), 3021-3027.
61. Liu, X.; Zhou, G.; Zhang, X.; Zhang, S., Molecular Dynamics Simulation of Desulfurization by Ionic Liquids. *Aiche Journal* **56** (11), 2983-2996.
62. Arce, A.; Earle, M. J.; Rodriguez, H.; Seddon, K. R., Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl} amide. *Green Chemistry* **2007**, *9* (1), 70-74.
63. 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. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10* (23), 6187-6193.
64. 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. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (10), 4341-4349.
65. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 341-350.
66. Araujo, R. S.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L., Jr.; Jimenez-Lopez, A.; Rodriguez-Castellon, E., Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *108* (1-3), 213-222.

67. Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Chiaro, S. S. X.; Dupont, J., On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids. *International Journal of Molecular Sciences* **2007**, *8* (7), 593-605.
68. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A., Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *270* (1-2), 97-102.
69. Hanke, C. G.; Johansson, A.; Harper, J. B.; Lynden-Bell, R. M., Why are aromatic compounds more soluble than aliphatic compounds in dimethylimidazolium ionic liquids? A simulation study. *Chemical Physics Letters* **2003**, *374* (1-2), 85-90.
70. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A., Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C-7, C-12, and C-16) using the ionic liquid [C(8)mim][BF₄]. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* (6), 966-972.
71. Cassol, C. C. Líquidos Iônicos em Processos de Extração Seletiva de Compostos Aromáticos, Nitrogenados e Sulfurados em Frações do Petróleo. 2007.
72. Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A., Structure and solvation in ionic liquids. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40* (11), 1146-1155.
73. Lopes, J.; Padua, A. A. H., Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (7), 3330-3335.
74. Lopes, J. N. C.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H., Nonpolar, polar, and associating solutes in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (34), 16816-16818.
75. Firestone, M. A.; Rickert, P. G.; Seifert, S.; Dietz, M. L., Anion effects on ionogel formation in N,N'-dialkylimidazolium-based ionic liquids. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357* (13), 3991-3998.
76. Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I., Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (17), 4362-4375.
77. Weber, W. J.; Smith, E. H., SIMULATION AND DESIGN MODELS FOR ADSORPTION PROCESSES. *Environmental Science & Technology* **1987**, *21* (11), 1040-1050.
78. Salem, A.; Hamid, H. S., Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents. *Chemical Engineering & Technology* **1997**, *20* (5), 342-347.
79. Wang, S. Q.; Zhou, L.; Su, W.; Sun, Y.; Zhou, Y. P., Deep Desulfurization of Transportation Fuels by Characteristic Reaction Resided in Adsorbents. *Aiche Journal* **2009**, *55* (7), 1872-1881.

80. Bhandari, V. M.; Ko, C. H.; Park, J. G.; Han, S. S.; Cho, S. H.; Kim, J. N., Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61* (8), 2599-2608.
81. Kunitake, T.; Lee, S. W., Molecular imprinting in ultrathin titania gel films via surface sol-gel process. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *504* (1), 1-6.
82. Deliyanni, E.; Seredych, M.; Bandosz, T. J., Interactions of 4,6-Dimethyldibenzothiophene with the Surface of Activated Carbons. *Langmuir* **2009**, *25* (16), 9302-9312.
83. Cychosz, K. A.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (40), 14538-14543.
84. Ahmad, R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J., Microporous Coordination Polymers As Selective Sorbents for Liquid Chromatography. *Langmuir* **2009**, *25* (20), 11977-11979.
85. Bettermann, I.; Staudt, C., Permeation of binuclear, sulphur containing aromatic compounds. *Desalination* **250** (3), 1144-1146.
86. Ania, C. O.; Bandosz, T. J., Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir* **2005**, *21* (17), 7752-7759.
87. Yu, C.; Qiu, J. S.; Sun, Y. F.; Li, X. H.; Chen, G.; Bin Zhao, Z., Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry. *Journal of Porous Materials* **2008**, *15* (2), 151-157.
88. Jeon, H. J.; Ko, C. H.; Kim, S. H.; Kim, J. N., Removal of Refractory Sulfur Compounds in Diesel Using Activated Carbon with Controlled Porosity. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2537-2543.
89. Bagreev, A.; Rahman, H.; Bandosz, T. J., Study of regeneration of activated carbons used as H₂S adsorbents in water treatment plants. *Advances in Environmental Research* **2002**, *6* (3), 303-311.
90. Li, W.; Tang, H.; Zhang, T.; Li, Q.; Xing, J.; Liu, H., Ultra-Deep Desulfurization Adsorbents for Hydrotreated Diesel with Magnetic Mesoporous Aluminosilicates. *Aiche Journal* **56** (5), 1391-1396.
91. Rigo, R. T.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I.; dos Santos, J. H. Z., A NEW PROCEDURE FOR A ZEOLITE SYNTHESIS FROM NATURAL CLAYS. *Quimica Nova* **2009**, *32* (1), 21-25.
92. Muzic, M.; Sertic-Bionda, K.; Gomzi, Z.; Podolski, S.; Telen, S., Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. *Chemical Engineering Research & Design* **88** (4A), 487-495.

93. Takahashi, A.; Yang, F. H.; Yang, R. T., New sorbents for desulfurization by pi-complexation: Thiophene/benzene adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (10), 2487-2496.
94. Yang, R. T.; Takahashi, A.; Yang, F. H., New sorbents for desulfurization of liquid fuels by, pi-complexation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40* (26), 6236-6239.
95. Oliveira, M. L. M.; Miranda, A. A. L.; Barbosa, C. M. B. M.; Cavalcante, C. L., Jr.; Azevedo, D. C. S.; Rodriguez-Castellon, E., Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). *Fuel* **2009**, *88* (10), 1885-1892.
96. Wang, L.; Sun, Z.; Ding, Y.; Chen, Y.; Li, Q.; Xu, M.; Li, H.; Song, L., A theoretical study of thiophenic compounds adsorption on cation-exchanged Y zeolites. *Applied Surface Science* *257* (17), 7539-7544.
97. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (27), 10834-10843.
98. Liu, L.; Wu, X. M.; He, M. R.; Song, Y. J., Research on modification and oil desulphurisation properties of MCM-41. *Materials Research Innovations* *15* (1), 13-16.
99. Gu, F. N.; Wei, F.; Yang, J. Y.; Wang, Y.; Zhu, J. H., Fabrication of Hierarchical Channel Wall in Al-MCM-41 Mesoporous Materials to Enhance Their Adsorptive Capability: Why and How? *Journal of Physical Chemistry C* *114* (18), 8431-8439.
100. Ogoshi, T.; Chujo, Y., Synthesis of anionic polymer-silica hybrids by controlling pH in an aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (2), 315-322.
101. Delitala, C.; Cadoni, E.; Delpiano, D.; Meloni, D.; Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Ferino, I., Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolites. Acidity, adsorption behaviour and nature of the adsorbed products. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *118* (1-3), 11-20.
102. Jung, G. S.; Park, D. H.; Lee, D. H.; Lee, H. C.; Hong, S. B.; Woo, H. C., Adsorptive removal of tert-butylmercaptan and tetrahydrothiophene using microporous molecular sieve ETS-10. *Applied Catalysis B-Environmental* *100* (1-2), 264-270.
103. Bettermann, I.; Staudt, C., Desulphurization of kerosene: Pervaporation of benzothiophene/n-dodecane mixtures. *Journal of Membrane Science* **2009**, *343* (1-2), 119-127.
104. Kong, Y.; Lin, L.; Zhang, Y.; Lu, F.; Xie, K.; Liu, R.; Guo, L.; Shao, S.; Yang, J.; Shi, D., Studies on polyethylene glycol/polyethersulfone composite membranes for FCC gasoline desulphurization by pervaporation. *European Polymer Journal* **2008**, *44* (10), 3335-3343.

105. Lin, L.; Kong, Y.; Xie, K.; Lu, F.; Liu, R.; Guo, L.; Shao, S.; Yang, J.; Shi, D.; Zhang, Y., Polyethylene glycol/polyurethane blend membranes for gasoline desulphurization by pervaporation technique. *Separation and Purification Technology* **2008**, *61* (3), 293-300.
106. Lin, L.; Kong, Y.; Zhang, Y., Sorption and transport behavior of gasoline components in polyethylene glycol membranes. *Journal of Membrane Science* **2008**, *325* (1), 438-445.
107. Arkhireeva, A.; Hay, J. N.; Lane, J. M.; Manzano, M.; Masters, H.; Oware, W.; Shaw, S. J., Synthesis of organic-inorganic hybrid particles by sol-gel chemistry. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *31* (1-3), 31-36.
108. Czarnobaj, K.; Prokopowicz, M.; Lukasiak, J., The effect of PEG concentration on the release rate of cisplatin from PEG-modified silica xerogels. *Drug Delivery* **2006**, *13* (5), 339-344.
109. Brambilla, R.; Pires, G. P.; dos Santos, J. H. Z.; Lacerda Miranda, M. S.; Chornik, B., Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2007**, *156*, 413-420.
110. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T., Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials. *Quimica Nova* **2004**, *27* (5), 798-806.
111. Voss, R.; Brook, M. A.; Thompson, J.; Chen, Y.; Pelton, R. H.; Brennan, J. D., Non-destructive horseradish peroxidase immobilization in porous silica nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4854-4863.
112. Morales-Florez, V.; Toledo-Fernandez, J. A.; de la Rosa-Fox, N.; Pinero, M.; Esquivias, L., Percolation of the organic phase in hybrid organic-inorganic aerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *50* (2), 170-175.
113. Matsumoto, M.; Mikami, M.; Kondo, K., Separation of organic nitrogen compounds by supported liquid membranes based on ionic liquids. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2006**, *49* (5), 256-261.
114. Ma, Z. G.; Gao, J. D.; Huai, Y. J.; Guo, J.; Deng, Z. H.; Suo, J. S., Preparation and characterization of inorganic-organic hybrid proton exchange membranes based on phosphorylated PVA and PEG-grafted silica particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *48* (3), 267-271.
115. Lin, L.; Zhang, Y.; Li, H., Pervaporation and sorption behavior of zeolite-filled polyethylene glycol hybrid membranes for the removal of thiophene species. *Journal of Colloid and Interface Science* *350* (1), 355-360.
116. Kanamori, K., Organic inorganic hybrid aerogels with high mechanical properties via organotrialkoxysilane-derived sol-gel process. *Journal of the Ceramic Society of Japan* *119* (1385), 16-22.
117. Jose, N. M.; Prado, L., Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. *Quimica Nova* **2005**, *28* (2), 281-288.

118. Queiroz, S. C. N.; Melo, L. F. C.; Jardim, I. C. S. F., New sorbents based on poly(methyloctylsiloxane) immobilized on silica for use in solid-phase extraction. *Quimica Nova* **2006**, *29* (4), 637-640.
119. Kanamori, K.; Aizawa, M.; Nakanishi, K.; Hanada, T., Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *48* (1-2), 172-181.
120. Brambilla, R.; Pires, G. P.; dos Santos, J. H. Z.; Lacerda Miranda, M. S., Octadecylsilane hybrid silicas prepared by the sol-gel method: Morphological and textural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *312* (2), 326-332.
121. Zhao, C.; Li, J.; Chen, J.; Qi, R.; Luan, Z., Separation of Sulfur/Gasoline Mixture with Polydimethylsiloxane/Polyetherimide Composite Membranes by Pervaporation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2009**, *17* (4), 707-710.
122. Kuhlmann, E.; Haumann, M.; Jess, A.; Seeberger, A.; Wasserscheid, P., Ionic Liquids in Refinery Desulfurization: Comparison between Biphasic and Supported Ionic Liquid Phase Suspension Processes. *Chemsuschem* **2009**, *2* (10), 969-977.
123. Gruttadauria, M.; Riela, S.; Lo Meo, P.; D'Anna, F.; Noto, R., Supported ionic liquid asymmetric catalysis. A new method for chiral catalysts recycling. The case of proline-catalyzed aldol reaction. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45* (32), 6113-6116.
124. Van Doorslaer, C.; Wahlen, J.; Mertens, P.; Binnemans, K.; De Vos, D., Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. *Dalton Transactions* *39* (36), 8377-8390.
125. Zamboulis, A.; Moitra, N.; Moreau, J. J. E.; Cattoen, X.; Man, M. W. C., Hybrid materials: versatile matrices for supporting homogeneous catalysts. *Journal of Materials Chemistry* *20* (42), 9322-9338.
126. Ma, Z.; Yu, J.; Dai, S., Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids. *Advanced Materials* *22* (2), 261-285.
127. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Holderich, W. F., Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry* **2002**, *4* (2), 88-93.
128. Seredych, M.; Bandosz, T. J., Removal of dibenzothiophenes from model diesel fuel on sulfur rich activated carbons. *Applied Catalysis B-Environmental* *106* (1-2), 133-141.
129. Tilgner, I. C.; Fischer, P.; Bohnen, F. M.; Rehage, H.; Maier, W. F., Effect of Acidic, Basic and Fluoride-Catalyzed Sol-Gel Transitions on The Preparation of Sub-Nanostructured Silica. *Microporous Materials* **1995**, *5* (1-2), 77-90.
130. Vioux, A., Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides. *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (11), 2292-2299.
131. Brunel, D.; Cauvel, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Fubini, B.; Onida, B.; Garrone, E., Preferential grafting of alkoxy silane coupling agents on the hydrophobic portion of

the surface of micelle-templated silica. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24* (10), 807-813.

132. Polshettiwar, V.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E., Palladium containing nanostructured silica functionalized with pyridine sites: a versatile heterogeneous catalyst for Heck, Sonogashira, and cyanation reactions. *Tetrahedron* **2007**, *63* (29), 6784-6790.

133. Zhang, J.; Ma, Y.; Shi, F.; Liu, L.; Deng, Y., Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119* (1-3), 97-103.

134. Han, P.; Zhang, H. M.; Qiu, X. P.; Ji, X. L.; Gao, L. X., Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2008**, *295* (1-2), 57-67.

135. Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E., Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species. *Chemical Communications* **2004**, (15), 1768-1769.

136. Van Meter, D. S.; Sun, Y. Q.; Parker, K. M.; Stalcup, A. M., Retention characteristics of a new butylimidazolium-based stationary phase. Part II: anion exchange and partitioning. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, *390* (3), 897-905.

137. Neouze, M. A.; Le Bideau, J.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A., Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (17), 3931-3936.

138. Gu, Y.; Li, G., Ionic Liquids-Based Catalysis with Solids: State of the Art. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2009**, *351* (6), 817-847.

139. Lemus, J.; Palomar, J.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **17** (3), 561-571.

140. Neouze, M. A.; Le Bideau, J.; Vioux, A., Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, *33* (2-4), 217-222.

141. Bhattacharya, A.; Misra, B. N., Grafting: a versatile means to modify polymers - Techniques, factors and applications. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29* (8), 767-814.

142. Besland, M. P.; Guizard, C.; Hovnanian, N.; Larbot, A.; Cot, L.; Sanz, J.; Sobrados, I.; Gregorkiewitz, M., Silicon and Carbon Solid-State MAS and Liquid-State Nmr-Study of The Polycondensation of Heteropolysiloxanes. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (6), 1982-1987.

143. Wang, Q.; Baker, G. A.; Baker, S. N.; Colon, L. A., Surface confined ionic liquid as a stationary phase for HPLC. *Analyst* **2006**, *131* (9), 1000-1005.

144. Xia, H.-S.; Zhou, C.-H.; Tong, D. S.; Lin, C. X., Synthesis chemistry and application development of periodic mesoporous organosilicas. *Journal of Porous Materials* **17** (2), 225-252.
145. Fakhfakh, F.; Baraket, L.; Fraile, J. M.; Mayoral, J. A.; Ghorbel, A., Synthesis of diamine functionalized mesoporous organosilicas with large pores. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *52* (3), 388-397.
146. Sasaki, T.; Tada, M.; Zhong, C.; Kume, T.; Iwasawa, Y., Immobilized metal ion-containing ionic liquids: Preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2008**, *279* (2), 200-209.
147. Van Meter, D. S.; Oliver, N. J.; Carle, A. B.; Dehm, S.; Ridgway, T. H.; Stalcup, A. M., Characterization of surface-confined ionic liquid stationary phases: impact of cation and anion identity on retention. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *393* (1), 283-294.
148. Anderson, J. L.; Armstrong, D. W., Immobilized ionic liquids as high-selectivity/high-temperature/high-stability gas chromatography stationary phases. *Analytical Chemistry* **2005**, *77* (19), 6453-6462.
149. de Monredon-Senani, S.; Bonhomme, C.; Ribot, F.; Babonneau, F., Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by (29)Si NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *50* (2), 152-157.
150. Zarzycki, J., Past and present of sol-gel science and technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, *8* (1-3), 17-22.
151. MacKenzie, J. D., Sol-gel research - Achievements since 1981 and prospects for the future. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26* (1-3), 23-27.
152. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Ribot, F.; In, M., Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19* (1-3), 31-38.
153. de Farias, R. F.; Airoidi, C., Synthesis and reactivity of lamellar silica. *Quimica Nova* **2000**, *23* (1), 88-93.
154. Oliveira, E. C. d.; Pires, C. o. T. G. V. M. T.; Pastore, H. O., Why are carbon molecular sieves interesting? *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 16-29.
155. Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M., Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a sol-gel nanocasting technique. *Nano Letters* **2004**, *4* (3), 477-481.
156. Zhou, Y.; Antonietti, M., A series of highly ordered, super-microporous, lamellar silicas prepared by nanocasting with ionic liquids. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (3), 544-550.

157. Jia, A. Z.; Li, J.; Zhang, Y. Q.; Song, Y. J.; Liu, S. X., Synthesis and characterization of nanosized micro-mesoporous Zr-SiO₂ via Ionic liquid templating. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2008**, *28* (8), 1217-1226.
158. Zhang, J.; Ma, Y. B.; Shi, F.; Liu, L. Q.; Deng, Y. Q., Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119* (1-3), 97-103.
159. Meindersma, G. W.; Sanchez, L. M. G.; Hansmeier, A. R.; de Haan, A. B., Application of task-specific ionic liquids for intensified separations. *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, *138* (11), 1125-1136.
160. Cazin, C. S. J.; Veith, M.; Braunstein, P.; Bedford, R. B., Versatile methods for the synthesis of Si(OR)₃-functionalised imidazolium salts, potential precursors for heterogeneous NHC catalysts and composite materials. *Synthesis-Stuttgart* **2005**, (4), 622-626.
161. Drisko, G. L.; Imperia, P.; de los Reyes, M.; Luca, V.; Caruso, R. A., Size Matters: Incorporation of Poly(acrylic acid) and Small Molecules into Hierarchically Porous Metal Oxides Prepared with and without Templates. *Langmuir* *26* (17), 14203-14209.
162. Reilly, C. R.; Lerou, J. J., Supported liquid phase catalysis in selective oxidation. *Catalysis Today* **1998**, *41* (4), 433-441.
163. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media. *Topics in Catalysis* **2006**, *40* (1-4), 91-102.
164. Davis, M. E.; Katz, A.; Ahmad, W. R., Rational catalyst design via imprinted nanostructured materials. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (8), 1820-1839.
165. Lacasta, S.; Sebastian, V.; Casado, C.; Mayoral, A.; Romero, P.; Larrea, A.; Vispe, E.; Lopez-Ram-de-Viu, P.; Uriel, S.; Coronas, J., Chiral Imprinting with Amino Acids of Ordered Mesoporous Silica Exhibiting Enantioselectivity after Calcination. *Chemistry of Materials* *23* (5), 1280-1287.
166. Campo, L. F.; Rodembusch, F. S.; Lerouge, F.; Alauzun, J.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P., Silica-based organic-inorganic hybrid materials prepared from chiral precursors. *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11* (10), 1271-1276.
167. Fireman-Shoresh, S.; Popov, I.; Avnir, D.; Marx, S., Enantioselective, chirally templated sol-gel thin films. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (8), 2650-2655.
168. Holbrey, J. D.; Lopez-Martin, I.; 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 Chemistry* **2008**, *10* (1), 87-92.

169. Bosmann, A.; Datsevich, L.; Jess, A.; Lauter, A.; Schmitz, C.; Wasserscheid, P., Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications* **2001**, (23), 2494-2495.
170. Nie, Y.; Li, C. X.; Sun, A. J.; Meng, H.; Wang, Z. H., Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ionic liquids. *Energy & Fuels* **2006**, 20 (5), 2083-2087.
171. Esser, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A., Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chemistry* **2004**, 6 (7), 316-322.
172. Su, B. M.; Zhang, S. G.; Zhang, Z. C., Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (50), 19510-19517.
173. Revelli, A.-L.; Mutelet, F.; Jaubert, J.-N., Extraction of Benzene or Thiophene from n-Heptane Using Ionic Liquids. NMR and Thermodynamic Study. *Journal of Physical Chemistry B* **114** (13), 4600-4608.
174. 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. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36 (11), 2523-2529.
175. Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. E., Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research* **2001**, 35 (14), 3357-3366.
176. Udayakumar, S.; Park, S. W.; Park, D. W.; Choi, B. S., Immobilization of ionic liquid on hybrid MCM-41 system for the chemical fixation of carbon dioxide on cyclic carbonate. *Catalysis Communications* **2008**, 9 (7), 1563-1570.
177. Qiu, H. D.; Jiang, S. X.; Xia, L.; Zhao, L., Novel imidazolium stationary phase for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1116 (1-2), 46-50.
178. Karout, A.; Pierre, A. C., Porous texture of silica aerogels made with ionic liquids as gelation catalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 49 (3), 364-372.
179. Hench, L. L.; West, J. K., The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* **1990**, 90 (1), 33-72.
180. Uhlmann, D. R.; Teowee, G., Sol-gel science and technology: Current state and future prospects. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, 13 (1-3), 153-162.
181. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Haumann, M.; Gorle, B. S. K.; Wasserscheid, P., Stability and kinetic studies of supported ionic liquid phase catalysts for hydroformylation of propene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44 (26), 9853-9859.

182. Kumar, P.; Vermeiren, W.; Dath, J. P.; Hoelderich, W. F., Production of alkylated gasoline using ionic liquids and immobilized ionic liquids. *Applied Catalysis a-General* **2006**, *304* (1), 131-141.
183. Zhong, C. M.; Sasaki, T.; Tada, M.; Iwasawa, Y., Ni ion-containing ionic liquid salt and Ni ion-containing immobilized ionic liquid on silica: Application to Suzuki cross-coupling reactions between chloroarenes and arylboronic acids. *Journal of Catalysis* **2006**, *242* (2), 357-364.
184. Liu, G.; Hou, M.; Song, J.; Zhang, Z.; Wu, T.; Han, B., Ni(2+)-containing ionic liquid immobilized on silica: Effective catalyst for styrene oxidation with H₂O₂ at solvent-free condition. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **316** (1-2), 90-94.
185. Miao, W. S.; Chan, T. H., Ionic-liquid-supported synthesis: A novel liquid-phase strategy for organic synthesis. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39* (12), 897-908.
186. Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A., Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society Reviews* **40** (2), 907-925.
187. Gupta, R.; Mozumdar, S.; Chaudhury, N. K., Effect of ethanol variation on the internal environment of sol-gel bulk and thin films with aging. *Biosensors & Bioelectronics* **2005**, *21* (4), 549-556.
188. Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Subramanian, R.; Holbrey, J. D.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D., Gelation of ionic liquids using a cross-linked poly(ethylene glycol) gel matrix. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (16), 3091-3097.
189. Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (48), 5174-5180.
190. Pimentel, A. S.; Arbilla, G., Thermal analysis kinetics for non-isothermal reactions of solids. *Quimica Nova* **1998**, *21* (3), 263-266.
191. Almarri, M.; Ma, X. L.; Song, C. S., Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (2), 951-960.
192. Kim, J. H.; Ma, X. L.; Zhou, A. N.; Song, C. S., Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today* **2006**, *111* (1-2), 74-83.
193. Srivastav, A.; Srivastava, V. C., Adsorptive desulfurization by activated alumina. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170* (2-3), 1133-1140.
194. Shalaby, C.; Ma, X.; Zhou, A.; Song, C., Preparation of Organic Sulfur Adsorbent from Coal for Adsorption of Dibenzothiophene-type Compounds in Diesel Fuel. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2620-2627.

195. Zhou, A.; Ma, X.; Song, C., Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *87* (3-4), 190-199.
196. Azolin, D. R.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V., Effects of organic content and H₂O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *337* (3), 201-206.
197. Singh, S.; Wegmann, J.; Albert, K.; Muller, K., Variable temperature FT-IR studies of n-alkyl modified silica gels. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (4), 878-888.
198. Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T., The utilization of materials obtained by the sol-gel process in biosensors construction. *Quimica Nova* **2002**, *25* (5), 835-841.
199. Neouze, M.-A.; Le Bideau, J.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A., Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (17), 3931-3936.
200. Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegna, M. A.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Pavan, F. A.; Schrekker, C. M. L.; Benvenuti, E. V.; Dupont, J.; Schrekker, H. S., Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *49* (1), 71-77.
201. de Oliveira Nassor, E. C.; Avila, L. R.; dos Santos Pereira, P. F.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J., Influence of the Hydrolysis and Condensation Time on the Preparation of Hybrid Materials. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* *14* (1), 1-6.
202. Ohtani, H.; Ishimura, S.; Kumai, M., Thermal Decomposition Behaviors of Imidazolium-type Ionic Liquids Studied by Pyrolysis-Gas Chromatography. *Analytical Sciences* **2008**, *24* (10), 1335-1340.
203. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41* (1-3), 207-219.
204. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603-619.
205. Wang, X.; Sun, T.; Yang, J.; Zhao, L.; Jia, J., Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *142* (1), 48-55.
206. Zhou, W.-J.; Albela, B.; Perriat, P.; He, M.-Y.; Bonneviot, L., Accessibility Control on Copper(II) Complexes in Mesoporous Silica Obtained by Direct Synthesis using Bidentate Organosilane Ligands. *Langmuir* *26* (16), 13493-13501.

207. Paniego, A. R., Reporting Physisorption Data for Gas-Solid Systems with Special Reference to The Determination of Surface-Area and Porosity. *Anales De Quimica Serie a-Quimica Fisica Y Quimica Tecnica* **1989**, 85 (3), 386-399.
208. Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K., Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 121 (1-3), 77-110.
209. Christy, A. A., Effect of Hydrothermal Treatment on Adsorption Properties of Silica Gel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (9), 5543-5549.
210. Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D., Studies in adsorption .11. A System of Classification of solution adsorption Isotherms, and its use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society* **1960**, (OCT), 3973-3993.
211. de Oliveira, E. C.; Pires, C.; Pastore, H. O., Why are carbon molecular sieves interesting? *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17 (1), 16-29.
212. Litschauer, M.; Neouze, M.-A., SiO₂ units networking through ionic liquid-like bridges. *Monatshefte Fur Chemie* **2008**, 139 (10), 1151-1156.
213. Xu, Z. Y.; Zhang, Q. X.; Wu, C. L.; Wang, L. S., Adsorption of naphthalene derivatives on different macroporous polymeric adsorbents. *Chemosphere* **1997**, 35 (10), 2269-2276.
214. Giles, C. H., History and use of Freundlich Adsorption Isotherm. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1973**, 89 (8), 287-291.
215. Suen, S. Y., An isotherm model describing concave-down Scatchard curve for heterogeneous affinity adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, 70 (3), 278-286.
216. Bakr, A.; Salem, S. H., Naphtha Desulfurization by Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, 33 (2), 336-340.