



Eficiência de líquidos iônicos na dessulfurização de óleos combustíveis fósseis: revisão bibliográfica sistemática e não sistemática

Efficiency of ionic liquids in the desulfurization of fossil fuel oils: systematic and non-systematic literature review

Eduardo Willian Liebl¹, Irede Angela Lucini Dalmolin², Tania Maria Cassol³

RESUMO

Com exigências mais severas relacionadas ao máximo teor de enxofre permitido em óleos combustíveis fósseis, a demanda de novas tecnologias para a purificação do combustível tem aumentado muito. No entanto, até o momento, não se definiu um método industrial de extração que fosse ao mesmo tempo eficiente e inofensivo em relação ao meio ambiente e à saúde humana. Porém, várias pesquisas recentes têm mostrado que cada vez mais os líquidos iônicos têm se destacado como uma rota verde no âmbito dos solventes e catalizadores, substituindo aqueles orgânicos que trazem risco e eficácia relativamente baixa por consumirem muita energia no processo. Nesse sentido, foi realizada uma revisão bibliográfica de forma sistemática utilizando o Método Methodi Ordinatio e complementada de forma não sistemática, buscando em diferentes bases de dados, fazendo o uso de operadores booleanos e palavras chaves. Essa revisão literária possibilitou verificar que os líquidos iônicos ácidos de Lewis e os de base eutética são muito mais eficientes no processo de extração de compostos sulfurados em combustíveis como diesel e gasolina, comparados aos outros líquidos iônicos presentes na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: combustível; dessulfurização; líquido iônico.

ABSTRACT

With stricter requirements related to the maximum sulfur content allowed in fossil fuel oils, the demand for new technologies for fuel purification has significantly increased in recent years. However, an industrial extraction method that is efficient and harmless to the environment and human health has not yet been defined. However, several recent studies have shown that ionic liquids have increasingly emerged as a green route in solvents and catalysts, replacing organic ones that bring relatively low risk and effectiveness because they consume a significant amount of energy. In this sense, a systematic literature review was carried out using the Methodi Ordinatio Method and complemented in a non-systematic way, searching different databases, using Boolean operators and keywords. This literary review made it possible to verify that Lewis acidic ionic liquids and those with a eutectic base are much more efficient in the extraction process of sulfur compounds in fuels such as diesel and gasoline, compared to other ionic liquids present in the literature.

KEYWORDS: fuel; desulfurization; ionic liquid.

INTRODUÇÃO

O enxofre é utilizado para inúmeros processos industriais e agrícolas, servindo desde à produção de baterias até mesmo fungicidas e fertilizantes. No entanto, ele também está presente nos gases emitidos durante a combustão de óleos combustíveis derivados

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Brasil. E-mail: eduardowillianliebl@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 3201919391348531

²Docente do Departamento Acadêmico De Engenharias. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Brasil. E-mail: irededalmolin@utfpr.edu.br. ID Lattes: 0667595639623212.

³Docente do Departamento Acadêmico De Química E Ciências Biológicas. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Brasil. E-mail: tcassolgil@gmail.com. ID Lattes: 0332752529817022.



do petróleo, sendo responsável por danos ambientais, como a chuva ácida, e à saúde humana. Com o rápido aumento do número de automóveis, a poluição ambiental causada pelo SOx atraiu atenção generalizada, fazendo com que vários governos introduzissem continuamente novas legislações a fim de reduzir a presença do enxofre nos óleos combustíveis (ASUMANA *et al*, 2010).

Sendo assim, a hidrodessulfurização (HDS) tem sido muito empregada por refinarias de petróleo para converter o enxofre orgânico presente no combustível em H₂S. Porém, este processo tem várias limitações, como a necessidade de altas temperaturas e pressões, além de ter uma grande dificuldade de remover moléculas aromáticas contendo enxofre, como por exemplo o benzotiofeno (BT) e o dibenzotiofeno (DBT). Conseqüentemente, a busca por métodos alternativos é urgente, alguns métodos incluem dessulfurização oxidativa, biodessulfurização, adsorção reativa, adsorção não destrutiva, adsorção de nitrogênio, dessulfurização extrativa (EDS) e outros; no entanto, cada um desses métodos tem ainda suas próprias limitações (ZHAO; BAKER, 2015).

Por isso, exige-se novas tecnologias para diminuir a concentração de compostos sulfurados para menos de 10 ppm, sendo um grande desafio. No entanto, os líquidos iônicos (LIs), visto como uma classe de solventes verdes, podem ter um grande potencial para a dessulfurização profunda de óleos combustíveis (KULKARNI; AFONSO, 2010). Isso porque, os líquidos iônicos apresentam a grande vantagem de serem mais seletivos para compostos aromáticos como derivados de dibenzotiofeno, e compostos nitrogenados, os quais podem inclusive inibir o processo de HDS (CASSOL, 2007).

Os líquidos iônicos são sais que apresentam baixo ponto de fusão, compostos por ânions inorgânicos e orgânicos e cátions orgânicos; apresentam a vantagem de não serem voláteis e inflamáveis, e possuir uma forte afinidade com compostos derivados de tiofeno (KAUR; CHOPRA, 2022; KUMAR; BANERJEE, 2009)

Portanto, o objetivo deste trabalho é analisar bibliograficamente, de forma sistemática e não sistemática, o comportamento de diferentes Líquidos Iônicos quando utilizados como solventes ou como cocatalizadores para uma dessulfurização tanto extrativa como oxidativa de combustíveis derivados do petróleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Em uma análise preliminar literária, foi imediatamente detectado que os líquidos iônicos (LIs) tinham uma boa eficiência como cocatalizadores e solventes no âmbito da dessulfurização (DS) de óleos combustíveis fósseis. Partindo desse pressuposto, foi realizado uma revisão bibliográfica de forma sistemática pelo *Methodi Ordinatio*, com o objetivo de selecionar pesquisas que discutiam a eficácia de diferentes LIs no processo de DS de combustíveis como diesel e gasolina.

Primeiramente, utilizando operadores booleanos e com três palavras chaves, “ionic liquid”, “desulfurization” e “fuel”, buscou-se artigos nas bases de dados *Scopus*, *Web of Science*, *American Chemical Society* e *Google Scholar*. Utilizando o *Mendeley* como um gerenciador de referências, foi coletado no total 74 artigos relacionados com os critérios. Em seguida, foi usado o *JabRef* para transportar as referências armazenadas no *Mendeley* para uma planilha no Excel. Sendo assim, foi realizada a busca dos coeficientes para o cálculo do número *InOrdinatio*, apresentado na equação abaixo Eq. (1) e elaborado um ranking. Sendo Fi o fator de impacto da revista encontrado no *Journal Citation Indicator*



(JCR), α um coeficiente atribuído pelo autor ao ano de pesquisa (normalmente 10), *AnoPesq* o ano que a pesquisa está sendo realizada e *AnoPub* o ano que o artigo foi publicado e *Ci* o número de citações no *Google Scholar*.

$$InOrdinatio = \left(\frac{Fi}{1000}\right) + \alpha * [10 - (AnoPesq - AnoPub)] + Ci \quad (1)$$

Posteriormente, após criar o ranking e selecionar os dez primeiros artigos, foi realizada uma busca não sistemática dentre toda a planilha, levando em consideração o título e o resumo do trabalho, pois dentre os escolhidos pelo *Methodi Ordinatio* quatro dos artigos não foram relevantes para o tema de estudo.

Após completar o ranking, foi realizada uma leitura minuciosa dos artigos escolhidos, coletando informações a respeito de diferentes tipos de LIs na dessulfurização, considerando o desempenho no tempo e eficácia na remoção do enxofre e a influência deles durante a DS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Tabelas 1 e 2 abaixo apresentam os resultados do ranking elaborado, sendo a primeira contendo somente os artigos selecionados pelo método *Methodi Ordinatio* e a segundo já com a substituição dos artigos irrelevantes para o assunto, utilizando uma busca não sistemática.

Tabela 1 - Ranking pelo método Methodi Ordinatio

Ranking	Autores	ANO	Fator de Impacto	Nº de Citações	InOrdinatio
1	Bosmann <i>et al</i>	2001	4,9	735	615,0049
2	Kulkarni, Afonso	2010	9,8	491	461,0098
3	Ibrahin <i>et al</i>	2017	15,9	258	296,0159
4	Bhutto <i>et al</i>	2016	5,7	200	230,0057
5	Zhu <i>et al</i>	2011	7,5	205	185,0075
6	Zhang <i>et al</i>	2017	15,1	108	148,0151
7	Zaid <i>et al</i>	2017	7,4	97	137,0074
8	Wang <i>et al</i>	2018	7,5	79	129,0075
9	Takir <i>et al</i>	2021	7,4	43	123,0074
10	Asumana <i>et al</i>	2010	9,8	152	122,0098

Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 2 - Ranking após a busca não sistemática

Ranking	Autores	ANO	Fator de Impacto	Nº de Citações	InOrdinatio
1	Bosmann <i>et al</i>	2001	4,9	735	615,0049
2	Zhu <i>et al</i>	2011	7,5	205	185,0075
3	Zhang <i>et al</i>	2017	15,1	108	148,0151
4	Zaid <i>et al</i>	2017	7,4	97	137,0074
5	Wang <i>et al</i>	2018	7,5	79	129,0075
6	Asumana <i>et al</i>	2010	9,8	152	122,0098
7	Zhao <i>et al</i>	2023	3,4	0	100,0034
8	Kaur, Chopra	2022	7,4	8	98,0074
9	Liu <i>et al</i>	2008	1,5	103	53,0015
10	Schimidt	2008	0,66	54	4,0007

Fonte: Autoria própria (2023).



Após ser realizada de forma minuciosa a leitura dos artigos presentes no segundo ranking (Tabela 2), foi localizado dentre as pesquisas as composições das soluções de diferentes líquidos iônicos que mais tiveram relevância e eficiência na dessulfurização (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição das soluções com diferentes LIs

Solução	Composição	Classificação
1	[MIMPS] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·2H ₂ O + H ₂ O ₂ + [Omim]PF ₆	POM-ILs ¹
2	[HDBN]Cl/nZnCl ₂ + H ₂ O ₂	LIs ácidos de Lewis
3	[ODBU]Cl/3ZnCl ₂ + H ₂ O ₂	LIs ácidos de Lewis
4	ChCl-Glicerol	ILBE ²
5	[BMI][N(CN) ₂]	LIs a base de dicianamida
6	[bmim]AlCl ₄	LIs ácidos de Lewis

Híbrido de polioxomelato (POM) com Líquidos Iônicos¹

Líquido iônico de base eutética²

Fonte: Autoria própria (2023).

Foi observado em cada trabalho também condições como tempo, eficiência de remoção de tiofenos, temperatura e função do líquido iônico no experimento (Tabela 4).

Tabela 4 - Condições de cada experimento e eficiência

Solução	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Eficiência (%)	Função
1	50	30	100	Cocatalizador; solvente
2	60	120	98,8	Solvente; catalizador
3	50	60	100	Solvente; catalizador
4	Ambiente	20	97,06	Solvente
5	25	5	48,5	Solvente
6	Ambiente	30	94,2	Solvente; catalizador

Fonte: Autoria própria (2023).

Com os dados da Tabela 4, é possível perceber que o gasto energético para a DS utilizando LIs é muito baixo, pois as temperaturas e o tempo de extração são pequenos. Comparando com o método mencionado por Zhao e Baker (2015) HDS, muito usado na indústria, os LIs tem uma grande vantagem em questão de custo de operação, abatendo o impasse do alto custo de produção desse solvente verde.

Outro ponto importante a ser estabelecido é a sua eficiência de extração de compostos sulfurados. Pode-se observar na Tabela 4 que todos os solventes testados, desconsiderando o a base de dicianamida, tem altas eficiências na purificação dos combustíveis. Mas, de acordo com Zhang *et al* (2017), entre os LIs, os a base de polioxomelato (POM), apesar de serem altamente eficientes por conta do redox exclusivo, eles são muito complexos de se preparar. O autor também cita que, os LIs ácidos de Bronsted também já foram utilizados no estudo de DS, mas que levam muito tempo para extrair um teor muito baixo de compostos sulfurados, por isso nesta pesquisa não foi considerada essa classe de LIs.

Já os Líquidos Iônicos ácidos de Lewis (ILAL), ainda segundo Zhang *et al* (2017), tem uma performance muito melhor na dessulfurização e uma fácil síntese, sendo recicláveis e duráveis. Isso porque, de acordo com Wang *et al* (2018) após 6 ciclos de reutilização dos ILAL, o desempenho apenas diminuiu de 100% para 97,4%.

No entanto, segundo Bosmann *et al* (2001), pode ser improvável o uso de ILAL por conta de sua toxicidade. Em semelhança de eficiência, os LIS de base eutética (ILBE) tem uma boa vantagem em relação a isso. Visto que segundo Zaid *et al* (2017), por ter uma



estrutura composta por materiais biodegradáveis e facilmente disponíveis, os LIs de base eutética tem sido alternativas promissoras para a dessulfurização extrativa (EDS). Isso porque os ILBE são atóxicos, não corrosivos e recicláveis, em que após 3 ciclos de regeneração do LI, a eficiência caiu somente de 97,06% para 88,34%.

Logo, foi possível constatar que dentre as diferentes classes de líquidos iônicos somente os de base eutética e os LIs ácidos de Lewis tem dados promissores em relação à extração de compostos derivados de tiofeno. Mesmo que os ILAL tenham a desvantagem da toxicidade, esse fator poderia ser contornado, levando em consideração sua eficiência.

Conclusão

A revisão de forma sistemática pelo método *Methodi Ordinatio* auxiliou muito em fazer a seleção de artigos para o início da pesquisa, mesmo que foi necessário realizar uma complementação de forma não sistemática.

A partir dessa revisão literária, comprovou-se que os líquidos iônicos têm muito potencial em relação a extração de compostos sulfurados presentes em óleos combustíveis fósseis. Mas que dentro da vasta gama de combinação desses solventes verdes, foi possível verificar que se destacam duas classes, os de base eutética e LI ácidos de Lewis. O ponto principal que mostra a vantagem desses líquidos iônicos perante os processos extrativos atuais é a baixa necessidade energética, sendo uma boa alternativa para alcançar os exigentes níveis de enxofre exigidos pelos governos. Portanto, com base nessa revisão bibliográfica, planeja-se realizar ensaios práticos futuramente, com diferentes tipos de LI dessas duas classes, com o objetivo de identificar a alternativa mais econômicas.

Agradecimentos

O autor agradece à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Francisco Beltrão, pelo apoio institucional, agradece também o auxílio prestado pela professora Ph.D Irede Angela Lucini Dalmolin e orientação da professora Ph.D Tânia Maria Cassol.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- ASUMANA, Charles et al. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 2030-2037, 2010.
- BÖSMANN, Andreas et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2494-2495, 2001.
- CASSOL, Cláudia Cristiana. Líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados em frações de petróleo. 2007.



KAUR, Pawanpreet; CHOPRA, Harish Kumar. SBA-15 supported benzimidazolium-based ionic liquids: synthesis, characterization, and applications in the fuel desulfurization. **Fuel**, v. 328, p. 125261, 2022.

KULKARNI, Prashant S.; AFONSO, Carlos AM. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. **Green Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1139-1149, 2010.

KUMAR, A. Ananth Praveen; BANERJEE, Tamal. Thiophene separation with ionic liquids for desulphurization: A quantum chemical approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 278, n. 1-2, p. 1-8, 2009.

LIU, D. et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-specific ionic liquids. **Petroleum Science and Technology**, v. 26, n. 9, p. 973-982, 2008.

SCHMIDT, Roland. [bmim] AlCl₄ ionic liquid for deep desulfurization of real fuels. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1774-1778, 2008.

WANG, Jingyuan et al. Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids. **Fuel processing technology**, v. 177, p. 81-88, 2018.

ZAID, Hayyiratul Fatimah Mohd; CHONG, Fai Kait; MUTALIB, Mohamed Ibrahim Abdul. Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent. **Fuel**, v. 192, p. 10-17, 2017.

ZHANG, Luhong et al. Deep oxidative desulfurization of fuels by superbases-derived Lewis acidic ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 445-453, 2017.

ZHAO, Pingping et al. 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undecano-7-ene functionalized ionic liquids for extractive desulfurization of fuels. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 98, n. 3, p. 782-788, 2023.

ZHU, Wenshuai et al. Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1842-1848, 2011.

PAGANI, Regina Negri; KOVALESKI, João Luiz; RESENDE, Luis Mauricio. Tics na composição da methodi ordinatio: construção de portfólio bibliográfico sobre modelos de Transferência de Tecnologia. *Ciência da Informação*; v. 46, n. 2 (2017), v. 24, n. 2, 2017.