



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO
DOPADO COM MOLIBDÊNIO E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

RAQUEL PATRÍCIA RUNGUE ALVIM

BELO HORIZONTE

2018



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO
DOPADO COM MOLIBDÊNIO E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

RAQUEL PATRÍCIA RUNGUE ALVIM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Mestre.

Área: Química Inorgânica

Orientador: Eudes Lorençon

BELO HORIZONTE

2018



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO
DOPADO COM MOLIBDÊNIO E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

RAQUEL PATRÍCIA RUNGUE ALVIM

Dissertação aprovada pela banca examinadora, constituída pelos professores:

PROF^a. DR^a. RAQUEL VIEIRA MAMBRINI

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)

PROF^a. DR^a. DIANA QUINTÃO LIMA

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha força e sustento continuamente.

Aos meus queridos familiares, expresso minha sincera gratidão e amor, por serem minha inspiração e amparo em todo tempo.

Aos companheiros de jornada (Fernanda, Ítalo, Alexandre, Gabriel e Ana Débora), mestres, amigos e todos que, de alguma forma, estiveram presentes durante esta trajetória, agradeço pela companhia, pelos conhecimentos compartilhados e por estarem comigo em mais esta conquista. Em especial a meu orientador Prof. Dr. Eudes Lorençon, à coordenadora Prof^a. Dr^a. Patrícia Patrício e demais docentes do programa por tornarem possível a realização deste.

Também agradeço ao CEFET-MG e ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) pela oportunidade de executar este trabalho e apoio financeiro.

Agradeço e dedico este trabalho a todos vocês. Muito obrigada!!!

“Grandes coisas fez o Senhor por nós, e, por isso, estamos alegres.”

Salmos 126:3

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 <i>Presença de enxofre no petróleo</i>	5
2.2 <i>Remoção de compostos sulfurados do petróleo</i>	6
2.3 <i>Catalisadores em ODS</i>	9
2.4 <i>Nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)</i>	13
3. METODOLOGIA	23
3.1 <i>Síntese dos materiais</i>	23
3.2 <i>Técnicas de caracterização</i>	24
3.3 <i>Oxidação de azul de metileno (AM)</i>	24
3.4 <i>Oxidação de compostos de enxofre</i>	26
3.5 <i>Oxidação de compostos nitrogenados</i>	26
3.6 <i>Epoxidação</i>	26
3.7 <i>Dessulfurização oxidativa (ODS)</i>	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 <i>Caracterização dos materiais sintetizados</i>	30
4.2 <i>Estudo do mecanismo de polimerização do material puro e dopado</i>	39
4.3 <i>Atividade catalítica na oxidação não seletiva de azul de metileno (AM)</i>	43
4.4 <i>Atividade catalítica na oxidação seletiva de substratos orgânicos</i>	50
4.5 <i>Testes de reuso para oxidação não seletiva do AM e oxidação seletiva dos substratos orgânicos</i>	54
4.6 <i>Remoção de composto sulfurado em matriz simulada de petróleo por dessulfurização oxidativa (ODS)</i>	60
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
7. APÊNDICE 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-MDBT – 4-Metildibenzotiofeno

4,6-DMDBT – 4,6-Dimetildibenzotiofeno

AM – Azul de Metileno

AO – Oxalato de amônia

ATE – Alto Teor de Enxofre

BET – Método de Brunauer-Emmett-Teller

BQ – Benzoquinona

BT – Benzotiofeno

BTE – Baixo Teor de Enxofre

Cat – Catalisador

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CHN – Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio

CHP – Hidroperóxido de cumeno

CQDs – Pontos Quânticos de Carbono (do inglês, *Carbon Quantum Dots*)

CYHPO – Peróxido de cicloexanona solúvel em óleo

DBT – Dibenzotiofeno

DCV – Deposição Química de Vapor

DFS – Difenilsulfeto

DFT – Teoria Funcional de Densidade

DMC – Carbonato de Dimetila

DMF – Dimetilformamida

DMPO – N-óxido de 5, 5-dimetil-1-pirrolina

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX – Difração de Raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial (do inglês, *Differential Thermal Analysis*)

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*)

ESI-MS – Espectrometria de Massas com Ionização Eletrospray (do inglês, *Electrospray Ionization-Mass Spectrometry*)

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

g-C₃N₄ ou CN – Nitreto de carbono grafítico

GC-FID – Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chamas (do inglês, *Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*)

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (do inglês, *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

HDS – Hidrodessulfurização

HR-TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)

IPA – Isopropanol

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

KI – Iodeto de potássio

MeOH – Metanol

MFS – Metilfenilsulfeto

Mo/g-C₃N₄ – Nitreto de carbono grafítico dopado com molibdênio

MOF – Estruturas Metalo-Orgânicas (do inglês, *Metal-Organic Frameworks*)

ODS – Dessulfurização Oxidativa

ORR – Reação de Redução de Oxigênio

POM – Polioxometalato

PPGMQ-MG – Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

ppm – Partes por milhão

PtNPs – Nanopartículas de platina

PVA – Álcool polivinílico

PVP – Polivinilpirrolidona

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)

SO_x – Óxidos de enxofre

TBHP – Hidroperóxido de terc-butila

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)

TEMPO – N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

TGA/DTA – Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (do inglês, *Thermogravimetric Analysis / Differential Thermal Analysis*)

TGCN – Nitreto Grafítico de Carbono à Base de Triazina

Th – Tiofeno

UV-vis – Espectroscopia no Ultravioleta Visível

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Processo de Hidrodessulfurização (HDS).	7
Figura 2. Quadro comparativo entre Hidrodessulfurização (HDS) e Dessulfurização Oxidativa (ODS).....	8
Figura 3. Oxidação de compostos de enxofre através da ODS.....	9
Figura 4. Estruturas dimensionais de materiais grafiticos.....	14
Figura 5. Unidades triazina e heptazina para formação de diferentes geometrias do g-C ₃ N ₄ ..	16
Figura 6. Esquema de síntese do g-C ₃ N ₄ e imagens dos produtos obtidos no CEFET/MG pelo nosso grupo de pesquisa antes e após dopagem com Fe ⁺³ [14].....	17
Figura 7. Resumo da síntese do Mo/g-C ₃ N ₄ a partir da melamina.	30
Figura 8. Amostras sintetizadas do (a) g-C ₃ N ₄ puro e (b) Mo/g-C ₃ N ₄	30
Figura 9. (a) Padrão de DRX e (b) Espectro FTIR para g-C ₃ N ₄ puro e Mo/g-C ₃ N ₄	32
Figura 10. Imagens (a) SEM do g-C ₃ N ₄ puro, (b) TEM do g-C ₃ N ₄ puro, (c) SEM e (d) TEM do catalisador Mo/g-C ₃ N ₄ preparado.	33
Figura 11. (a) Imagem SEM e (b) Mapeamento químico do molibdênio para o Mo/g-C ₃ N ₄	34
Figura 12. (a) Imagem TEM e mapeamento químico elementar de (b) molibdênio, (c) carbono e (d) nitrogênio para Mo/g-C ₃ N ₄	35
Figura 13. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K para g-C ₃ N ₄ puro e Mo/g-C ₃ N ₄	36
Figura 14. Espectro XPS para g-C ₃ N ₄ puro e Mo/g-C ₃ N ₄ : (a) Espectro de inspeção (b) N 1s (c) C 1s (d) Mo 3d.....	38
Figura 15. TGA/DTA em atmosfera de N ₂ com cadinho selado a 10 °/min até 550 °C (isotérmica por 2 h a 550 °C) para (a) Melamina pura e (b) 10%Mo/melamina.....	39
Figura 16. (a) Padrão DRX e (b) Espectro FTIR das amostras de Mo/melamina calcinadas a diferentes temperaturas.....	41
Figura 17. Mecanismo de síntese proposto para o Mo/g-C ₃ N ₄ a partir da melamina.	42
Figura 18. (a) Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na oxidação do azul de metileno pelo Mo/g-C ₃ N ₄ . Condições: [AM] = 50 mg L ⁻¹ ; [Cat] = 1 g L ⁻¹ ; pH inicial = 6,5; T = 25 °C (b) Espectro FTIR do Mo/g-C ₃ N ₄ puro e tratado com H ₂ O ₂	45
Figura 19. Porcentagem de degradação de AM na presença de capturadores de radical.....	46
Figura 20. Formação de espécies peroxo ativas no catalisador Mo/g-C ₃ N ₄ por H ₂ O ₂	47

Figura 21. Espectro de massas ESI-MS modo íon positivo para oxidação do AM em água: AM não reagido e após 10, 30, 60 e 90 min de reação com H ₂ O ₂ e Mo/g-C ₃ N ₄ . Condições: [AM] = 50 mg L ⁻¹ ; [Cat] = 1 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C.....	48
Figura 22. Rota de oxidação proposta para o AM pelo catalisador Mo/g-C ₃ N ₄	49
Figura 23. (a) Estudo do reuso nas reações de degradação do AM com o Mo/g-C ₃ N ₄ (b) Estudo do teor de Mo lixiviado nos reusos do catalisador. Condição: [AM] = 50 mg L ⁻¹ ; [Cat] = 1 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C; 90 min.	55
Figura 24. Estudo do Mo lixiviado do Mo/g-C ₃ N ₄ na reação de degradação do AM em solução aquosa de H ₂ O ₂ . Condição: [AM] = 50 mg L ⁻¹ ; [Cat] = 1 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C; 90 min.....	56
Figura 25. Contribuição da reação homogênea na degradação do AM com o Mo/g-C ₃ N ₄ e solução aquosa de H ₂ O ₂ . Condição: [AM] = 50 mg L ⁻¹ ; [Cat] = 1 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C; 90 min.....	57
Figura 26. Análises do catalisador Mo/g-C ₃ N ₄ antes e depois da oxidação do AM (a) TGA em atmosfera de ar sintético, fluxo de gás de 50 mL/min e a 10 °C/min até 800 °C e (b) FTIR.	58
Figura 27. Estudo do reuso na oxidação seletiva do metilfenilsulfeto com Mo/g-C ₃ N ₄ . Condição: 1 mmol de metilfenilsulfeto; 25 mg de Mo/g-C ₃ N ₄ ; 1 mmol de H ₂ O ₂ ; 15 mL de metanol; T = 25 °C; 90 min.	59
Figura 28. Variação da concentração de DBT em cicloexano, na ausência de catalisador, na presença de 1 g L ⁻¹ do g-C ₃ N ₄ puro e de 2 g L ⁻¹ Mo/g-C ₃ N ₄ . Condição: 60 °C e razão O/S igual a 20.....	61
Figura 29. Efeito da concentração do catalisador Mo/g-C ₃ N ₄ na redução da concentração do DBT. Condição: 60 °C e razão O/S igual 20.....	62
Figura 30. Efeito da razão O/S na redução da concentração do DBT. Condição: 60 °C e 2 g L ⁻¹ de Mo/g-C ₃ N ₄	63
Figura 31. Efeito da temperatura na redução da concentração do DBT. Condição: 2 g L ⁻¹ de Mo/g-C ₃ N ₄ e O/S igual a 20.....	64
Figura 32. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ . Condição: 2 g L ⁻¹ de catalisador a 60 °C (b) Dependência linear entre ln (Z) e ln [H ₂ O ₂].....	66
Figura 33. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação o DBT, em diferentes concentrações do catalisador. Condição: razão O/S igual a 20 a 60 °C (b) Dependência linear entre ln (Z) e ln [cat].	67

Figura 34. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes temperaturas. Condição: 2 g L ⁻¹ de catalisador com razão O/S igual a 20 (b) Gráfico de Arrhenius para energia de ativação.	68
Figura 35. Estudo do reuso do catalisador recuperado na dessulfurização oxidativa de fase simulada de gasolina (DBT em cicloexano). Condição: [DBT] ₀ = 500 ppm, 2 g L ⁻¹ de Mo/g-C ₃ N ₄ , O/S igual a 20, 60 °C por 120 minutos.....	69
Figura 36. Análises (a) FTIR e (b) TGA do catalisador Mo/g-C ₃ N ₄ antes e após uso nas reações de ODS. Condições TGA: atmosfera de ar sintético, fluxo de gás de 50 mL/min, a 10 °C/min até 800 °C.....	70
Figura 37. (a) Padrão DRX do catalisador Mo/g-C ₃ N ₄ antes e após uso nas reações de ODS e (b) Imagem MEV do catalisador após uso.	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Frações destiladas do petróleo e algumas de suas propriedades.....	4
Tabela 2. Principais catalisadores e condições reacionais empregadas no processo ODS.....	12
Tabela 3. g-C ₃ N ₄ dopado com metais de transição e suas aplicações catalíticas.....	20
Tabela 4. Condições dos experimentos de ODS.....	28
Tabela 5. Área superficial BET, volume total de poros e análise elementar para os materiais preparados.....	37
Tabela 6. Atividade catalítica do Mo/g-C ₃ N ₄ na oxidação seletiva de substratos orgânicos. ...	52

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese inédita do nitreto de carbono grafitico dopado com molibdênio (Mo/g-C₃N₄) via calcinação. A morfologia, estrutura e composição química do catalisador foram caracterizadas, comprovando a presença de espécies de molibdênio altamente dispersas e estabilizadas pelos átomos de nitrogênio do g-C₃N₄. Este foi aplicado na oxidação de vários substratos com peróxido de hidrogênio ou hidroperóxido de terc-butila (TBHP) como oxidante. Os resultados demonstraram que os sítios de Mo⁺⁶, estabilizados no anel heptazina do suporte podem interagir com H₂O₂ ou TBHP formando grupos peroxo-Mo, ativos para oxidação.

O catalisador apresentou elevada atividade catalítica na oxidação não seletiva de azul de metileno (AM), quando comparada com o MoO₃ ou o g-C₃N₄ puro. Além disso, também mostrou elevada conversão e seletividade na oxidação de sulfetos em sulfóxidos, na oxidação de compostos nitrogenados para N-óxidos em condições suaves de reação (temperatura ambiente e baixa concentração de H₂O₂), além de potencial aplicação na epoxidação de olefinas. Os resultados catalíticos demonstraram que a atividade do Mo/g-C₃N₄ diminuiu sucessivamente durante o reuso na oxidação do AM, porém se manteve praticamente inalterada na oxidação seletiva do MFS, após cinco ciclos de reuso.

Por fim, o desempenho catalítico do Mo/g-C₃N₄ foi avaliado nas reações de remoção de compostos de enxofre em matriz simulada de petróleo (DBT em cicloexano), através da dessulfurização oxidativa (ODS). Os resultados demonstraram que o aumento da concentração do catalisador e da temperatura contribuíram para melhorar a eficiência da reação, enquanto o excesso de H₂O₂ desativa o catalisador, causando a lixiviação das espécies ativas de molibdênio da sua estrutura. Os estudos cinéticos revelaram que a reação apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador, ordem negativa em relação ao H₂O₂ e energia de ativação igual a 43,6 kJ mol⁻¹. O catalisador mostrou boa atividade durante os dois primeiros ciclos de reuso, reduzindo para 60 % no terceiro uso, devido a lixiviação das espécies ativas de Mo da estrutura do g-C₃N₄.

Palavras-chave: Catalisador; g-C₃N₄; Molibdênio; Oxidação; ODS.

ABSTRACT

In this work the graphite carbon nitride doped with molybdenum (Mo/g-C₃N₄) was synthesized by calcination. The morphology, structure and chemical composition of the catalyst were characterized, proving the presence of highly dispersed molybdenum species stabilized by the nitrogen atoms of g-C₃N₄. This material was applied in the oxidation of various substrates with hydrogen peroxide or tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant. The results showed that the Mo⁺⁶ sites stabilized on the heptazine ring of the support can interact with H₂O₂ or TBHP forming peroxo-Mo, active groups for oxidation.

The catalyst showed high catalytic activity in the non-selective oxidation of methylene blue (MB) when compared to MoO₃ or pure g-C₃N₄. In addition, it also showed high conversion and selectivity in the oxidation of sulphides to sulfoxides, oxidation of nitrogen compounds to N-oxides under mild reaction conditions (room temperature and low H₂O₂ concentration), and potential application in epoxidation of olefins. The results showed that the activity of Mo/g-C₃N₄ decreased successively during reuse in MB oxidation, but remained practically unchanged in the selective oxidation of MPS, after five cycles of reuse.

Lastly, the catalytic performance of the Mo/g-C₃N₄ was evaluated in the removal of sulfur compound in simulated petroleum matrix (DBT in cyclohexane) by oxidative desulphurization (ODS). The results demonstrated that the increase of catalyst concentration and temperature can contribute to improve the efficiency of the reaction, while the excess H₂O₂ leads to a deactivation of the catalyst by leaching of the active molybdenum species from its structure. Kinetic studies revealed that the reaction presents a pseudo first order kinetics with respect to DBT and catalyst, negative order to H₂O₂ and activation energy of 43.6 kJ mol⁻¹. The catalyst showed good activity during the two cycles of reuse, reducing to 60 % in the third use, owing to the leaching of the active species of Mo of the g-C₃N₄ structure.

Keywords: Catalyst; g-C₃N₄; Molybdenum; Oxidation; ODS.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um material fóssil, de fonte não renovável e alto valor energético, que se tornou produto estratégico para o desenvolvimento das nações em todo o mundo, devido a progressão cada vez maior do seu valor econômico ^[01]. Atualmente, é uma das principais matérias primas utilizadas em inúmeros produtos, provenientes de suas frações após destilação. Os combustíveis derivados do petróleo respondem por mais da metade do suprimento total de energia do mundo, sendo responsáveis por cerca de 34 % da energia utilizada no Brasil e por 45 % de toda energia nos Estados Unidos ^[02].

Dentre as principais impurezas encontradas no petróleo, os compostos de enxofre se destacam como dos mais nocivos, por causar diversos problemas como: corrosão de materiais, contaminação e desativação de catalisadores durante o processo de refino, estabilização de emulsões, conferência de cor e odor indesejáveis e, principalmente, a geração de gases poluentes ao meio ambiente (SO_x), que contribuem para formação da chuva ácida ^[03]. Com isso, as regulamentações ambientais estão cada vez mais restritivas sobre o conteúdo máximo de enxofre nos combustíveis ^[04]. Nas frações mais leves, geralmente este se encontra na forma inorgânica como sulfetos, que são compostos mais simples e reativos. Entretanto, nas frações mais pesadas, normalmente predomina-se o enxofre orgânico, encontrado em grandes estruturas poliaromáticas e menos reativas, sendo portanto mais difíceis de remover ^[05].

O processo mais utilizado para a remoção dos compostos de enxofre do petróleo é a hidrodessulfurização (HDS). Porém, além da grande demanda de energia e tempo e condições drásticas de reação, este não é capaz de remover os compostos refratários de S. Assim, recentes estudos têm apresentado metodologias alternativas, dentre as quais se destaca o processo de dessulfurização oxidativa (ODS), que utiliza condições suaves, menor tempo de reação, baixo custo e remove com eficiência os compostos de enxofre mais pesados, não removidos pela HDS ^[04]. Na ODS são utilizados solventes polares para a extração dos compostos sulfurados, seguido pela oxidação destes, promovida por um agente oxidante na presença de catalisador ^[06].

Neste cenário, muitas pesquisas têm voltado para o desenvolvimento de processos de oxidação catalítica econômicos, simples, que usam reagentes e oxidantes 'verdes', seguros, bem como condições reacionais mais brandas. Além da remoção de compostos indesejáveis de enxofre, estas reações também apresentam outras aplicações importantes. A oxidação

catalítica seletiva de sulfetos em sulfóxidos ou sulfonas, bem como a oxidação de compostos de piridina para N-óxidos, por exemplo, são reações essenciais devido sua utilidade para a produção de uma ampla gama de produtos químicos finos, moléculas biológicas, agroquímicos, etc [07]. e têm recebido considerável atenção nos últimos anos. Ademais, a epoxidação catalítica de olefinas também exprime grande importância na indústria química, uma vez que epóxidos são intermediários versáteis na síntese orgânica pois, devido a polaridade e a tensão do anel de três membros, são suscetíveis a reações com um grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes redutores e alguns agentes oxidantes [08]. Além disso, podem ser preparados através de uma variedade de materiais de partida [09].

Cada vez mais tem-se estudado novos catalisadores com maior eficiência, praticidade e baixo custo, voltados para as reações de dessulfurização oxidativa do petróleo bruto, como alternativa sustentável ao processo tradicional de hidrodesulfurização. E, com isso, tem crescido o uso de catalisadores suportados em zeólitas, sílicas mesoporosas, matrizes poliméricas, dentre outros, em relação aos catalisadores homogêneos, pois tornam mais fácil a separação destes do meio reacional, mantendo sua boa atividade [10].

O recém-descoberto nitreto de carbono grafítico ($g-C_3N_4$) é um material composto por átomos de carbono e nitrogênio dispostos em uma rede bidimensional, lamelar, similar ao grafeno [09]. Este apresenta características atraentes, como baixo custo, fácil preparação, boa estabilidade e atóxico [11]. Além de potenciais aplicações em semicondutores orgânicos, nanodispositivos fotoelétricos, sensores químicos, células solares fotovoltaicas e armazenamento de energia, com propriedades ópticas e elétricas únicas, este tem sido largamente estudado nas áreas de fotocatalise e catálise química [09, 12].

Devido sua estrutura única, rica em grupos nitrogenados (bases de Lewis), o $g-C_3N_4$ ainda possibilita a inserção de íons metálicos em sua estrutura, melhorando ainda mais sua atividade catalítica [13]. Vários trabalhos tem sido desenvolvidos com a inclusão de metais de transição via complexação ou deposição de nanopartículas em sua estrutura, apresentando desempenhos promissores [14]. Dentre os íons de metais de transição utilizados na catálise, destaca-se o molibdênio (VI), ácido de Lewis em seu mais alto estado de oxidação (d^0) e com baixo potencial de redox. Além disso, diversas pesquisas apontam complexos de Mo como catalisadores efetivos para ativar o H_2O_2 em uma variedade de transformações oxidativas orgânicas [15]. Contudo, até então não foi estudada a dopagem do material $g-C_3N_4$ com molibdênio, o que justifica a relevância da elaboração desta pesquisa.

Assim, o objetivo geral deste trabalho é a síntese do $Mo/g-C_3N_4$ visando a dessulfurização oxidativa de matriz simulada de petróleo. Os objetivos específicos são a

síntese do g-C₃N₄ puro e dopado com o precursor de Mo⁺⁶ a partir da pirólise controlada da melamina, e a caracterização dos materiais sintetizados. Bem como o estudo do mecanismo de polimerização do material puro e dopado. Também objetiva-se avaliar a atividade catalítica do Mo/g-C₃N₄ frente à oxidação não seletiva de corante orgânico (azul de metileno) e a oxidação seletiva de compostos sulfurados, nitrogenados e epoxidação, utilizando H₂O₂ ou hidroperóxido de terc-butila (TBHP) como oxidante. Com essas informações será possível estudar sua aplicação catalítica na ODS, através da remoção de composto sulfurado (dibenzotiofeno) em matriz simulada de petróleo (cicloexano), na presença de peróxido de hidrogênio, estudar as leis de velocidade da reação e calcular a energia de ativação. E também avaliar o reuso do catalisador nas reações descritas acima.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Embora pouco utilizado em estado natural, o petróleo (“óleo de pedra”), encontrado em jazidas no subsolo da crosta terrestre, é um líquido de coloração escura, oleoso, hidrofóbico e apresenta densidade menor do que a da água. Este representa uma matéria-prima essencial à vida moderna, atuando como principal constituinte de mais de 6.000 produtos, obtidos após o refinamento, que são processos físico-químicos para purificação e separação. O principal destes processos é a destilação fracionada, que possibilita a obtenção das frações do petróleo de acordo com o ponto de ebulição dos compostos nelas presentes, conforme indicado na Tabela 1 [01, 02].

Tabela 1. Frações destiladas do petróleo e algumas de suas propriedades.

Fração	Composição (nº de C)	Faixa de ebulição (°C)	Principais aplicações
Gás natural	1 – 2	- 162 a - 75	Combustível
GLP (Gás liquefeito do petróleo)	3 – 4	- 42 a 20	Combustível, gás de cozinha
Éter de petróleo	5 – 6	20 a 60	Solvente orgânico
Benzina	7 – 8	60 a 90	Solvente orgânico
Nafta	8 – 9	38 a 200	Solvente orgânico e matéria-prima petroquímica
Gasolina	6 – 10	40 a 200	Combustível
Querosene	10 – 16	150 a 290	Solvente orgânico, iluminação, combustível
Óleo diesel	15 – 18	250 a 300	Combustível
Óleo lubrificante	16 – 20	300 a 400	Lubrificante

Vaselina	> 20	> 300	Lubrificante, cosméticos, alimentos
Parafina	> 36	470 a 650	Velas, cosméticos, alimentos
Asfalto	Hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e heterocíclicos	-----	Pavimentação, revestimentos
Coque de petróleo	Resíduo sólido (carbonização)	-----	Revestimento fornos refratários

Fonte: [02]

2.1 Presença de enxofre no petróleo

Dentre as impurezas comumente encontradas no petróleo, estão aquelas derivadas do enxofre (sulfetos, dissulfetos, benzotiofenos e mercaptanas), oxigênio (ácidos naftênicos), nitrogênio (piridina e pirrol) e metais (ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio), além de água, sais, argila, areia e sedimentos. Estes contaminantes causam diversos transtornos nas etapas de processamento e até mesmo na utilização dos produtos finais. Os principais inconvenientes causados pela presença do enxofre são: estabilização das emulsões, corrosão dos materiais, contaminação e desativação dos catalisadores, conferência de cor e odor aos produtos finais e geração de gases poluentes (SO_x) [03]. Com isso, o óleo bruto pode ser classificado de acordo com o teor de enxofre presente como:

Alto Teor de Enxofre (ATE): > 1,0 % em massa

Baixo Teor de Enxofre (BTE): < 1,0 % em massa

Petróleo Doce (*Sweet*): < 0,5 % em massa

Petróleo Azedo (*Sour*): > 2,5 % em massa

Os diferentes campos petrolíferos apresentam variadas concentrações de enxofre em sua composição, podendo alternar de quantidades traço, como o petróleo 'leve' da Pensilvânia (cerca de 0,05 % em massa), intermediárias como no Oriente Médio (aproximadamente 2,1 % em massa), a mais 'pesadas' como do México ou Mississippi (em torno de 5 % em massa).

Geralmente nas frações mais pesadas do petróleo bruto há maior proporção e complexidade dos compostos de enxofre [16]. As fontes de enxofre também diferem na forma como eles se encontram, podendo ser inorgânico ou orgânico. Na primeira, está como enxofre elementar, H₂S ou pirita (dissolvida ou suspensa) e na segunda como heteroátomo em um hidrocarboneto (tióis, sulfetos, tio-olanos, tiofenos, benzotiofenos, benzonaftotiofenos e seus derivados alquilados). Por fim, os compostos de enxofre presentes no petróleo bruto, podem ser classificados quanto a sua reatividade como ativos ou inativos. Os pertencentes à classe dos ativos são aqueles que reagem diretamente com metais e causam corrosão (enxofre elementar, sulfetos inferiores, H₂S e mercaptanos), podendo ser removidos facilmente do petróleo devido sua alta reatividade [02]. Já os da classe de inativos, não reagem facilmente com metais (compostos de enxofre aromáticos: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos e seus derivados alquil substituídos), sendo difíceis de remover através da hidrodesulfurização devido esta reatividade limitada, e com isso são chamados de compostos de enxofre refratários [01].

A concentração e a complexidade da estrutura dos compostos de enxofre aumentam com o aumento dos pontos de ebulição das frações de destilação. Nas frações mais leves geralmente o enxofre está presente em formas mais simples e reativas (tióis e sulfetos, por exemplo), podendo ser facilmente extraídos [17]. Porém, nas frações mais pesadas, com alto ponto de ebulição, o enxofre orgânico ocorre como um heteroátomo em compostos poliaromáticos com reatividade limitada e, portanto, difícil de remover [05]. Assim, em uma amostra de gasolina, cerca de 61 % do enxofre total está presente como tiofeno, 25 % como dibenzotiofenos, 11 % como sulfetos, 2 % como dissulfetos e apenas 1 % na forma de tióis [18]. Enquanto no óleo diesel, os compostos de enxofre estão presentes principalmente como sulfetos, dissulfetos, benzotiofeno, dibenzotiofenos, benzonaftotiofeno, dentre outros compostos tiofênicos [19].

2.2 Remoção de compostos sulfurados do petróleo

Com o crescimento cada vez maior da população mundial, o meio ambiente tem sofrido constantes deteriorações e, com isso, aumentando ainda mais a busca por fontes mais limpas de energia. Deste modo, as autoridades mundiais de regulação ambiental impõem rígidos regulamentos limitando a quantidade de contaminantes nos combustíveis líquidos provenientes do petróleo. O teor máximo de enxofre nas especificações dos combustíveis diminuiu drasticamente de 2000 ppm para 10 ppm nos últimos vinte anos. Em países

desenvolvidos como Estados Unidos e na Europa, o teor de enxofre total permitido é, em média, 10 ppm para a gasolina e 15 ppm para o óleo diesel, desde 2006 [01, 03].

Visando atender estes limites regulamentados em prol da preservação do meio ambiente, atualmente o processo amplamente utilizado na indústria petroquímica para a remoção de compostos de enxofre do petróleo é a hidrodessulfurização ou HDS (Figura 1), que promove o tratamento de suas frações em reatores sob condições intensas de temperatura (300 - 500 °C) e pressão parcial de H₂ (30 - 300 psi), na presença de catalisador, transformando-os em sulfeto de hidrogênio (H₂S) e em frações líquidas de hidrocarbonetos com teor reduzido de enxofre [04].

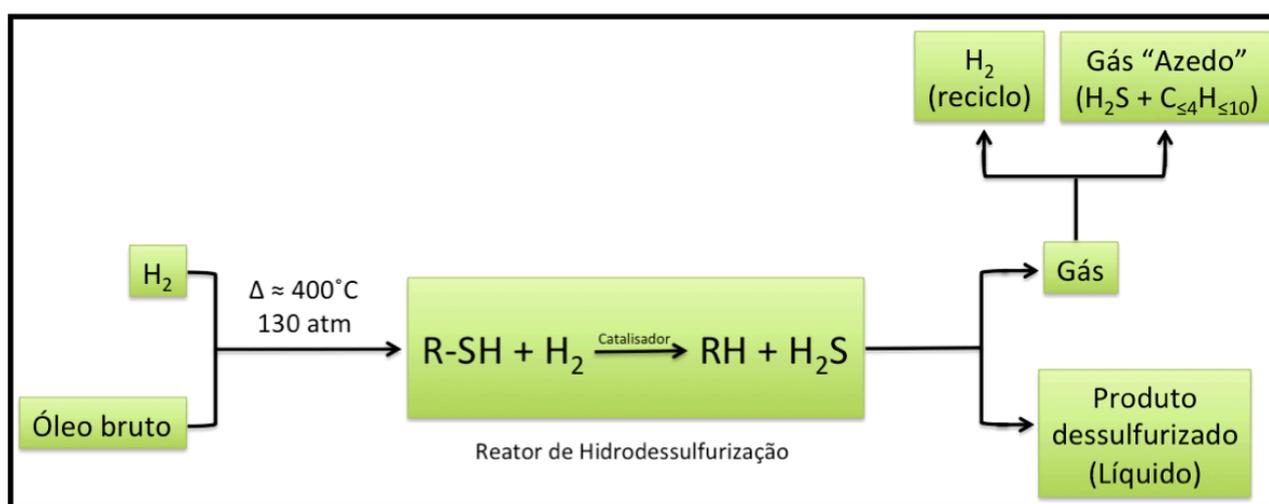


Figura 1. Processo de Hidrodessulfurização (HDS).

Este procedimento apresenta alta capacidade na remoção de tióis, sulfetos, dissulfetos e compostos tiofênicos parciais. No entanto, além da alta demanda energética, longo tempo de reação e do custo elevado, nas condições normais de operação, este processo não é capaz de atingir dessulfurização de baixo nível, uma vez que não é capaz de eliminar certos compostos refratários de enxofre do petróleo, como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e derivados, além da redução da vida útil do catalisador [06]. Estes apresentam baixa reatividade HDS devido ao impedimento estérico para a interação entre o enxofre e os sítios ativos no catalisador, permanecendo no combustível após o processo a um nível de enxofre inferior a 0,1 % em massa [16]. Além disso, também podem ocorrer reações paralelas indesejáveis como a saturação de olefinas, resultando na redução da octanagem da gasolina. Com isso, cada vez mais buscam-se desenvolver tecnologias alternativas ou complementares para HDS, mais eficientes e econômicas, dentre as quais destacam-se: dessulfurização extrativa, dessulfurização adsortiva, dessulfurização por membranas poliméricas, dessulfurização

precipitativa, biodessulfurização e dessulfurização oxidativa, que se encontram em constante desenvolvimento tecnológico [20].

A dessulfurização oxidativa (ODS) foi introduzida inicialmente nos anos 70. Somente a partir de 1998 quando pesquisadores de diversos países começaram a desenvolver trabalhos nesta área, o processo começou a ter maior importância e ganhou popularidade como técnica alternativa à HDS, visando alcançar a dessulfurização profunda no petróleo. Atualmente é considerado um dos métodos mais promissores para enfrentar as regulamentações ambientais, que exigem baixíssimas concentrações de enxofre nos combustíveis [03]. Este processo baseia-se na remoção dos compostos de enxofre através de extração ou adsorção, seguido pela oxidação seletiva destes [05]. As grandes vantagens deste processo incluem condições brandas de operação (pressão atmosférica e temperaturas abaixo de 100 °C) ocorridas em recipientes em condições normais e tempo reduzido (entre 30 a 100 minutos), além de não usar o gás hidrogênio, que é caro, corrosivo e altamente inflamável. A Figura 2 compara as principais diferenças entre a HDS e a ODS [19].

HDS	ODS
<ul style="list-style-type: none">✓ Eficiente remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos✓ Praticamente não remove refratários de enxofre (tiofeno e derivados)✓ Alto consumo de H₂✓ Altas temperaturas e pressão✓ Custo elevado	<ul style="list-style-type: none">✓ Técnica alternativa a HDS✓ Promove dessulfurização profunda do petróleo✓ Remove até baixíssimas concentrações de enxofre ✓ Condições brandas (pressão atm e < 100 °C)✓ Tempo reduzido (30 a 100 min)✓ Não usa H₂ (caro, corrosivo e altamente inflamável)

Figura 2. Quadro comparativo entre Hidrodessulfurização (HDS) e Dessulfurização Oxidativa (ODS).

Na primeira etapa do processo de ODS, os compostos de enxofre são removidos da fase apolar através de extração líquido-líquido (geralmente utilizando solventes orgânicos polares, como acetonitrila, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, furfural ou metanol) e posteriormente oxidados nos respectivos sulfóxidos e sulfonas através de um catalisador e um agente oxidante apropriado [04]. Os oxidantes mais comumente utilizados são: perácidos orgânicos, oxigênio molecular, ozônio, hidroperóxidos, dentre outros. E, para aumentar a eficiência da oxidação, utilizam-se catalisadores a base de metais (Mn, Nb, Mo, V, dentre outros) na forma de *bulk* ou suportados, geralmente em alumina (Al₂O₃). É representado na Figura 3 um esquema do processo de ODS [17].

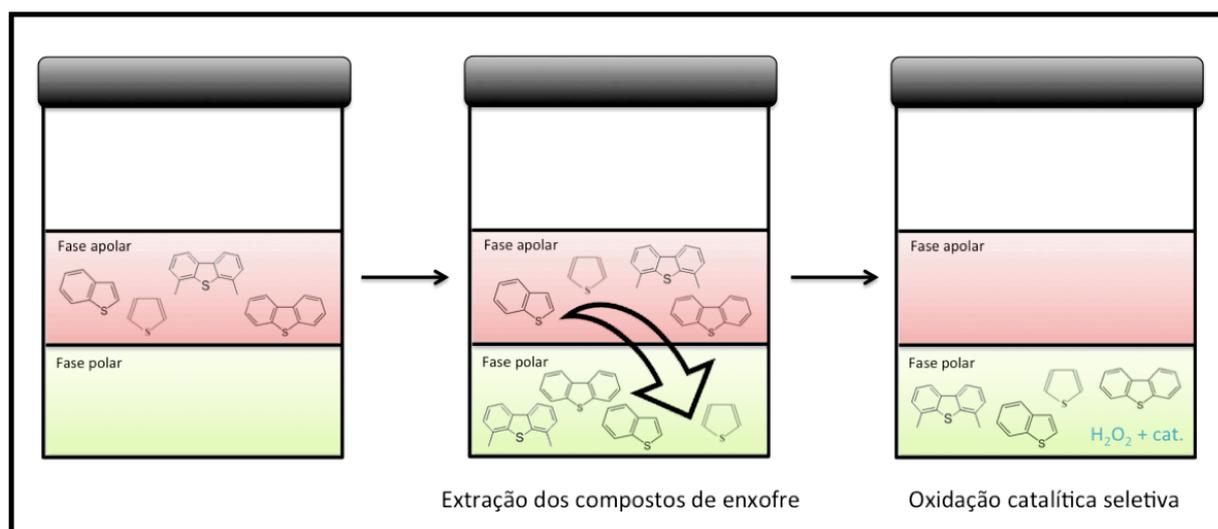


Figura 3. Oxidação de compostos de enxofre através da ODS.

A ordem de reatividade de compostos de enxofre na ODS aumenta com o crescimento das cadeias laterais, devido ao efeito doador de elétrons das cadeias alquila para o átomo de enxofre (aumento de densidade eletrônica neste), favorecendo o ataque eletrofílico sobre o oxigênio. Porém, em contrapartida, o impedimento estérico causado pelas cadeias laterais volumosas dificulta o acesso ao enxofre [21]. Sendo assim, a ordem de reatividade dos compostos de enxofre orgânicos na ODS se dá, em ordem decrescente: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT > Th [22]. Esta ocorre de forma inversa em relação à HDS, haja visto que os compostos mais resistentes a serem tratados pela HDS são os mais reativos na ODS. Assim, a maioria dos compostos refratários de enxofre que não são removidos por HDS, como o DBT por exemplo, são facilmente convertidos por oxidação [19].

2.3 Catalisadores em ODS

Atualmente, o grande desafio nos processos de dessulfurização oxidativa tem sido encontrar os melhores catalisadores e agentes oxidantes que conciliem eficiência e baixo custo [02]. Para aplicação em ODS, o uso de oxidantes considerados 'limpos' (O_2 ou H_2O_2 , por exemplo), bem como catalisadores recicláveis e condições mais brandas de reações são desejáveis para que os processos se tornem cada vez mais favoráveis à preservação ambiental. Os oxidantes clássicos (dicromato, permanganato, ácido nítrico, haletos, ozônio, dentre outros) apesar de eficientes, promovem riscos ao meio ambiente [03]. Com isto, o peróxido de hidrogênio é uma alternativa vantajosa para reações de oxidação (o mais comum em ODS), porque é barato, ambientalmente amigável e comercialmente disponível, além da

possibilidade de ser unido com vários tipos de catalisadores para oxidar efetivamente os compostos de enxofre [10]. Além disso, produz somente H₂O após a reação de ODS e atua rápido e seletivamente em condições moderadas [18, 23].

Muitos metais têm sido estudados como catalisadores nos últimos anos, buscando cada vez mais sínteses facilitadas, baixo custo, boa estabilidade e atividade. Neste cenário, as reações de oxidação catalítica utilizando complexos metálicos apresentam grande importância, pois se baseiam nos princípios da química verde, evitando desperdícios e favorecendo conversões eficientes [23, 24]. Recentes estudos mostram que agentes oxidantes combinados com metais de transição apresentam boa atividade para a oxidação de uma vasta gama de hidrocarbonetos [25].

Catalisadores que apresentam centro ativo constituído por um metal de transição em alto estado de oxidação e com acidez de Lewis, como Mo⁺⁶, Ti⁺⁴, V⁺⁵ e W⁺⁶, desempenham importante papel nas reações de ODS [14, 25, 26]. Dentre estes, o molibdênio apresenta considerável relevância devido suas propriedades físico-químicas singulares, além de seus catalisadores serem extremamente reativos e altamente eficazes para dessulfurização de DBT [03].

A Tabela 2 resume os principais catalisadores e processos empregados nas reações de dessulfurização oxidativa. Mamaghani e colaboradores [16] estudaram a ODS de combustível simulado (DBT em n-octano) através da migração de fase dos compostos de enxofre com acetonitrila e utilizando um sistema de oxidação composto por peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e ácido sulfúrico. Os ácidos foram utilizados para aumentar a acidez do meio bem como a atividade catalítica, promovendo assim uma eficiente remoção do composto sulfurado.

Já Palaić e colegas [17] pesquisaram o efeito das condições do processo de ODS assistido por ultrassom em amostras reais de diesel enriquecidas com dibenzotiofeno, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, ácido acético como catalisador e N,N-dimetilformamida e metanol como solventes de extração. Foram obtidas concentrações muito baixas de enxofre (3 ppm) num curto tempo de reação (30 minutos), confirmando portanto a alta eficiência do processo.

Olajire et al. [05] sintetizaram nanopartículas de platina (PtNPs) para aplicação catalítica em ODS, utilizando solução de dibenzotiofeno (DBT) em n-heptano como simulação de óleo combustível, H₂O₂ como oxidante e acetonitrila como solvente para extração, a 60 °C. Foram comparadas a atividade do catalisador preparado com a do ácido acético nas mesmas condições, onde verificou-se que PtNPs apresentam maior atividade catalítica para ODS do que o catalisador convencional.

Rezvani e colaboradores ^[06] sintetizaram um nanocompósito híbrido orgânico-inorgânico baseado em polioxometalato (POM) $((C_4H_9)_4N)_6Mo_7O_{24}$ e imobilizaram em álcool polivinílico (PVA), via método sol-gel. Sua atividade catalítica foi testada em reações de ODS de compostos de enxofre e em gasolina real, utilizando CH_3COOH/H_2O_2 como oxidante. Verificou-se que o catalisador de $((C_4H_9)_4N)_6Mo_7O_{24}$ suportado em PVA mostrou-se mais ativo do que os catalisadores de POM não suportados, além de seletivo para DBT, sendo, portanto, um sistema eficiente, limpo e barato.

Outros estudos também foram realizados com catalisadores de molibdênio em ODS, como Abdullah *et al.* ^[10], que utilizaram um sistema catalítico de polimolibdato suportado em alumina (MoO_3/Al_2O_3), calcinado a 500 °C, hidroperóxido de terc-butila (TBHP) como agente oxidante e dimetilformamida (DMF) como solvente de extração, onde, em condições suaves de reação, o teor de enxofre em diesel comercial foi reduzido com sucesso de 440 ppm para 105 ppm.

Yang e parceiros ^[03] também reportaram o uso de Mo para dessulfurização oxidativa, onde depositaram uma fina camada de MoO_3 em um material microporoso (peneira molecular 4A) para catalisar a reação de remoção dos compostos alvo DBT e BT, utilizando peróxido de ciclohexanona solúvel em óleo (CYHPO) como oxidante; 6 % de Mo em massa; razão molar CYHPO/DBT de 2,5; razão de volume de gasolina modelo para catalisador ($MoO_3/4A$) de 100; por 30 min a 373 K. A remoção de DBT atingiu 99 %, com um teor de enxofre residual de 5 ppm, sendo que, com até 4 usos do catalisador, o teor de DBT não ultrapassa 10 ppm e, após 9 usos, a atividade é superior a 95 %.

Cedeño-Caero e Alvarez-Amparan ^[04] ainda estudaram o papel do molibdênio em catalisadores para ODS, onde o método de preparação foi modificado para alterar a estabilidade das espécies Mo suportadas. Estes catalisadores foram preparados pela impregnação de soluções de heptamolibdato de amônio em alumina e pseudoboemita, utilizando diferentes oxidantes como hidroperóxido de terc-butila (TBHP), hidroperóxido de cumeno (CHP) ou H_2O_2 . Foi verificado que as espécies suportadas tetraédricas de Mo apresentam participação determinante na reação de oxidação heterogênea, enquanto as espécies octaédricas sofrem lixiviação parcial no solvente de extração, e portanto contribuem para a reação catalítica homogênea.

Tabela 2. Principais catalisadores e condições reacionais empregadas no processo ODS.

Catalisador	Substrato	Oxidante	Solvente extrator	Temp.	Referência
Ácido fórmico / H ₂ SO ₄	DBT em n-octano	H ₂ O ₂	Acetonitrila	80 °C	[16]
Ácido acético	Diesel enriquecido com DBT	H ₂ O ₂	N,N-dimetilformamida e metanol	(Ultrassom)	[17]
Ácido acético e nanopartículas de platina (PtNPs)	DBT em n-heptano	H ₂ O ₂	Acetonitrila	60 °C	[05]
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ Mo ₇ O ₂₄ imobilizado em álcool polivinílico (PVA)	DBT e BT em n-heptano e gasolina	CH ₃ COOH / H ₂ O ₂	Acetonitrila	40 °C	[06]
Polimolibdato suportado em alumina (MoO ₃ /Al ₂ O ₃)	Diesel	Hidroperóxido de terc-butila (TBHP)	Dimetilformamida (DMF)	45 °C	[10]
MoO ₃ suportado em peneira molecular 4A	DBT e BT em n-octano	Peróxido de cicloexanona solúvel em óleo (CYHPO)	N,N-dimetilacetamida	100 °C	[03]
Heptamolibdato de amônio em alumina e pseudoboemita	DBT em decano	Hidroperóxido de terc-butila (TBHP), hidroperóxido de cumeno (CHP) e H ₂ O ₂	Acetonitrila	60 °C	[04]

Os catalisadores a base de óxido de molibdênio (heteropolioxometalatos ou polimolibdofosfatos) são muito estudados devido sua alta atividade, porém, apresentam baixa estabilidade, uma vez que o molibdênio tende a ser lixiviado da estrutura durante a reação, devido a baixa interação entre o metal e o suporte [27]. Com isso, se faz necessária a realização de maiores estudos a respeito de catalisadores de Mo em diferentes suportes (mais usados geralmente Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), visto que pouco tem sido investigado neste aspecto, até o momento [04].

Além disso, diversos complexos de Mo^{+6} coordenados a ligante nitrogenados assemelham-se funcional e estruturalmente às enzimas de molibdênio [23]. Tais enzimas catalisam a oxidação de moléculas em plantas e animais como parte da regulação dos ciclos do nitrogênio, enxofre e carbono. Assim, similarmente, estes complexos possuem a capacidade de catalisar uma variedade de reações de oxidação, como oxidação seletiva de aminas a compostos nitrosos, álcoois a aldeídos e sulfetos a sulfóxidos e sulfonas [26]. Além disso, catalisadores constituídos de complexos de molibdênio homogêneos ou de óxidos de molibdênio também apresentam alta conversão e seletividade para reações de epoxidação. Muitos complexos de carbonil-molibdênio com uma vasta gama de ligantes (haletos contendo nitrogênio e ciclopentadienil) são utilizados para a epoxidação de uma variedade de olefinas [23, 28].

No entanto, apesar de apresentarem alta atividade em reações de oxidação, o uso dos catalisadores homogêneos de molibdênio torna-se inviável industrialmente, devido as dificuldades de separação do meio reacional. Com isso, os suportes são de crucial importância para determinar o número e a natureza dos sítios ativos, influenciando, portanto, diretamente a atividade catalítica do catalisador [03]. No entanto, a espécie ativa geralmente é lixiviada (metal sai da estrutura do suporte e vai para o meio reacional), o que afeta a estabilidade do catalisador e reduz a atividade do mesmo no decorrer dos ciclos catalíticos, sendo, portanto, um problema desafiador ainda a ser totalmente resolvido, uma vez que o mecanismo de perda das espécies de Mo por clivagem do suporte ainda permanece em construção [28].

2.4 Nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4)

Com o passar dos anos, as pesquisas dedicadas à busca de novos materiais ou aperfeiçoamento daqueles já descobertos tem aumentado progressiva e consideravelmente, visando as mais diversas aplicações no ramo de energia, ambiental, biomedicina, tecnologia, dentre outros. Destes, o grafeno exprime significativo impacto revolucionário, uma vez que, devido sua estrutura, apresenta propriedades extremamente atraentes e inovadoras,

propiciando assim as mais diversas aplicações, como em aparelhos com telas sensíveis ao toque, internet, próteses, células de hidrogênio, indústrias civil, automotiva, aeronáutica e naval, painéis solares, iluminação, etc. [29,30].

Este é constituído por uma fina camada de carbono, onde os átomos individuais se encontram densamente alinhados, dispostos em uma rede cristalina de estrutura hexagonal, destacando-se como o material mais fino (espessura de um átomo), leve e forte, até então descoberto. Estima-se que em 1 milímetro caibam 3 milhões de camadas de grafeno empilhadas [11]. Além disso, é um ótimo condutor de calor e eletricidade, praticamente transparente, flexível, elástico, resistente, não enferruja e apresenta baixo custo de produção. Além do grafeno (nanofolha de carbono bidimensional), os materiais carbonosos também podem ser dispostos em outras nanoestruturas dimensionais, como nanofolhas empilhadas (grafite), nanotubos ou fulerenos, conforme mostrado na Figura 4 [29].

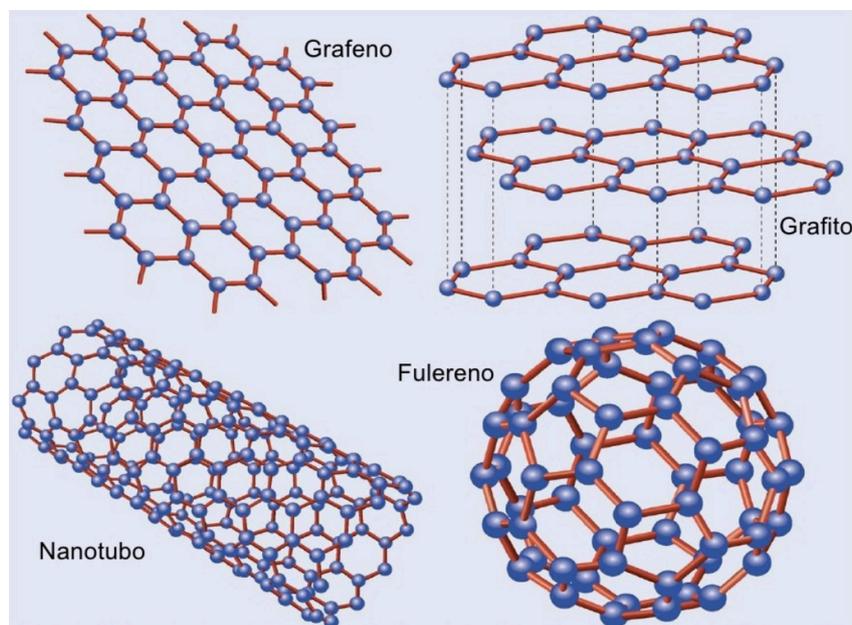


Figura 4. Estruturas dimensionais de materiais gráfiticos.

O grafeno foi descoberto inicialmente pelo físico canadense Philip Russell Wallace em 1947, ao estudar as propriedades eletrônicas do grafite. No entanto, só a partir de 1962 foi observado pela primeira vez pelos químicos alemães Hanns-Peter Boehm e Ulrich Hoffmann, quando Boehm o batizou. Porém, era apenas reconhecido pela comunidade científica, uma vez que suas propriedades ainda eram desconhecidas [29]. Então, em 2004, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, Inglaterra, os cientistas Konstantin Novoselov (russo-britânico) e Andre Geim (russo-holandês), estudaram o melhoramento da condutividade do grafeno, tornando-o cada vez mais fino, até chegar a espessura de um átomo

(isolado por esfoliação mecânica), todavia mantendo sua estrutura e condutividade. Assim, a descoberta concedeu a Geim e Novoselov o Prêmio Nobel de Física em 2010, aumentando cada vez mais o número de pesquisas com o grafeno, devido suas incalculáveis possibilidades de aplicação (só no mesmo ano, pelo menos 3000 estudos foram publicados mostrando diversas funcionalidades para o grafeno) e tornando-o centro das atenções no campo da nanotecnologia [11].

A partir de então, houve grande incentivo nos estudos com outros nanomateriais bidimensionais, onde, cientistas da Universidade de Liverpool produziram pela primeira vez cristais de nitreto de carbono grafite (chamado inicialmente de “Nitreto Gráfico de Carbono à Base de Triazina” ou $g-C_3N_4$), teoricamente previsto em meados de 1996 [13]. Foram preparados a partir da molécula de dicianodiamida, aquecida num tubo de quartzo por 62 horas a 600 °C, onde flocos de $g-C_3N_4$ foram removidos por filtração e comprovados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX) [12, 31].

O nitreto de carbono gráfico, análogo ao grafeno, é lamelar, composto por camadas bidimensionais de átomos de carbono dispostos em redes hexagonais, porém com átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura através de ligações covalentes (sp^2), resultando em um material estável, poroso, resistente ao calor, semicondutor ativo sob irradiação de luz visível (excelentes características para um fotocatalisador), e economicamente sustentável. A descoberta deste novo “membro da família do grafeno” apresentou significativa importância na ciência, uma vez que existem poucos sólidos orgânicos bidimensionais [32, 33].

No decorrer dos anos, dois modelos estruturais foram propostos para explicar a geometria do $g-C_3N_4$, distinguindo-se pelo tamanho das frações aromáticas ligadas ao nitrogênio, formando a camada bidimensional: um baseado em unidades de triazina (C_3N_3) e outro baseado em unidades de heptazina (C_6N_7), conforme mostrado na Figura 5. A triazina é um anel de seis membros, contendo três átomos de carbono e três de nitrogênio e grupos de três anéis triazina são conectados por átomos de nitrogênio adicionais para formar os anéis heptazina [31, 34].

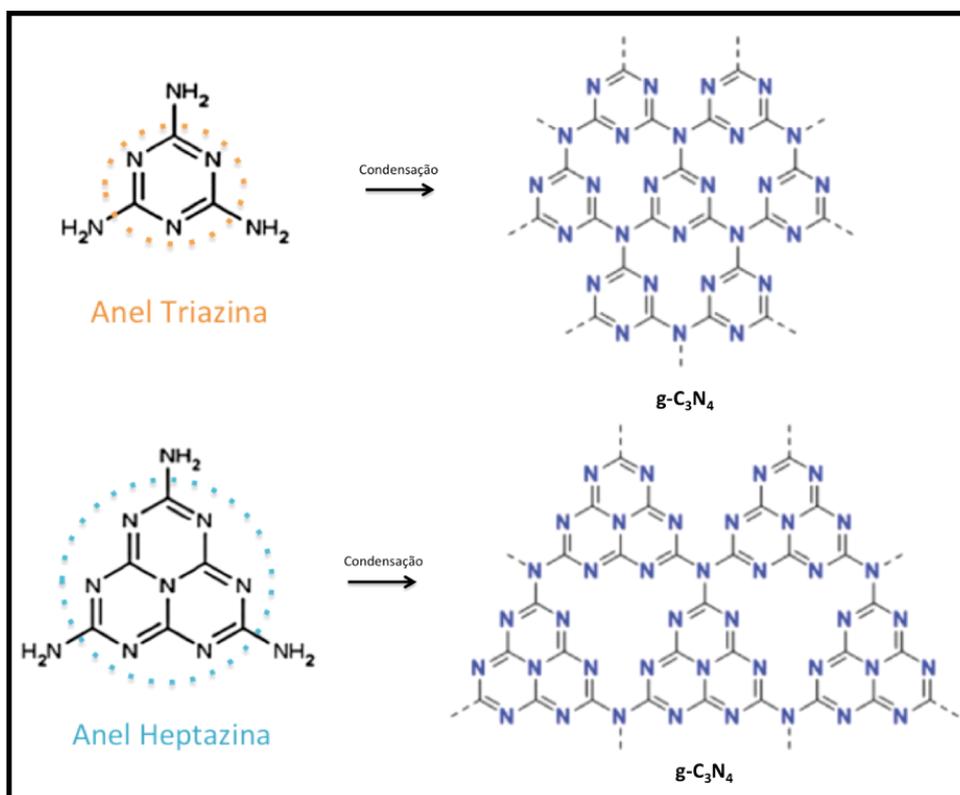


Figura 5. Unidades triazina e heptazina para formação de diferentes geometrias do $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

O material apresenta diversas aplicações nos âmbitos de ciência da energia e dos materiais, atraindo, recentemente, ampla atenção no campo da fotocatalise, por ser um semicondutor polimérico de baixo custo, estável e com *band gap* de 2,7 eV ativo na faixa do visível, sendo largamente utilizado na separação molecular da água em H_2 e O_2 , fotossíntese orgânica, degradação de poluentes, dentre outros [35, 36].

Como mostrado na Figura 6, o aquecimento controlado da melamina leva a reações de condensação dos anéis triazina formando uma vasta rede bidimensional de unidades de heptazina ligados entre si. Assim, além de fácil preparação e baixo custo, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se destaca por ser ambientalmente amigável, abundante, bem como química e termicamente estável [37, 38, 39]. Ademais, sua estrutura particular, rica em grupos nitrogenados (bases de Lewis), confere propriedades interessantes para a inserção de íons de metais de transição por complexação ou deposição de nanopartículas, levando a uma posição estratégica para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos heterogêneos, além de evolução nos campos de biossensores, energia, adsorção, fotocatalise (fotoabsorção na faixa do visível), fungicidas, dentre outros [35, 40].



Figura 6. Esquema de síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e imagens dos produtos obtidos no CEFET/MG pelo nosso grupo de pesquisa antes e após dopagem com Fe^{+3} [14].

Estudos recentes constataram que nanopartículas de metal bem dispersas podem ser obtidas usando $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como suporte catalítico, conforme mostrado na Tabela 3. Wang e colaboradores foram um dos primeiros grupos de pesquisa a explorar essas propriedades [41]. Os autores sintetizaram nanofolhas de nitreto de carbono grafitico dopadas com diferentes proporções de íons Fe^{+3} , através da pirólise controlada da mistura de nitrato férrico e melamina. Os materiais produzidos apresentaram uma atividade catalítica surpreendentemente elevada na oxidação do benzeno a fenol, tendo peróxido de hidrogênio como agente oxidante. O efeito catalítico foi atribuído ao fato dos íons ferro presente na rede do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ interagirem com a fase aquosa contendo peróxido de hidrogênio para formar espécies reativas de oxigênio (radicais hidroxil).

Gao e parceiros [42] estudaram a dopagem do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ com ferro para avaliar sua aplicabilidade na degradação do corante orgânico azul de metileno e na divisão da água sob irradiação de luz visível, por meio da pirólise da melamina com NH_4Cl (*template*) e diferentes percentagens de FeCl_3 (0,2; 0,5 e 1,5 % em massa). As amostras com teor intermediário de Fe (0,5 %) demonstraram melhor atividade em ambas as reações, o que explica-se pelo fato de que a dopagem com o metal promove a esfoliação e aumenta a superfície específica do material, porém, em quantidades excessivas, o ferro pode causar o rompimento da estrutura das nanofolhas.

Wang *et al.* [43] também produziram um catalisador de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com ferro pela calcinação da mistura de melamina, polivinilpirrolidona (PVP) e 0; 5; 10; 15; 20 e 25 g L^{-1} de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, verificando sua atividade frente a degradação do azul de metileno sob irradiação de luz visível. A eficiência máxima (85,2 % degradação em 2 h) se deu com 4 % de Fe, indicando que a presença do metal na estrutura aumentou a capacidade fotocatalítica pela

expansão da capacidade de absorção da luz visível provavelmente devido a doação adicional de elétrons ao sistema.

Liu e colaboradores [44] sintetizaram catalisadores baseados em g-C₃N₄ incorporado com Fe e pontos quânticos de carbono. Inicialmente foi feita a pirólise da dicianodiamida e variadas quantidades de FeCl₃·6H₂O (0; 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 % em massa) em pH ácido (denominados como Fe-dopado-CN). Ao material contendo 0,2 % de Fe, foram adicionadas frações de 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30 % em massa de pontos quânticos de carbono (chamados CQDs/Fe-dopado-CN), sendo selecionado aquele contendo 0,25 % para posteriormente nova adição de 8 % de FeCl₃·6H₂O, originando o material denominado Fe(III)/CQDs/Fe-dopado-CN. Para comparação, o ferro foi novamente incorporado no material previamente dopado, sendo denominado Fe(III)/Fe-dopado-CN. Foi avaliada, então, a atividade fotocatalítica destes materiais na degradação de contaminantes modelo, azul de metileno e fenol, sob irradiação de luz visível.

O catalisador Fe(III)/CQDs/Fe-dopado-CN apresentou melhores resultados, com a região de absorção de luz visível melhorada e produzindo elevados sítios ativos de absorção na superfície, o que aumentou substancialmente sua atividade. Além da absorção óptica aumentada, os nanopontos de carbono aumentam os sítios ativos na superfície para absorção, aumentando a quantidade de espécies de Fe⁺³ ancoradas e, portanto, favorecendo a atividade fotocatalítica. Também foram usados benzoquinona (BQ), isopropanol (IPA), oxalato de amônia (AO), N-óxido de 5, 5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) e 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxil (TEMPO) como capturadores de radicais para superóxido (O₂^{•-}), hidroxil (•OH) e 'buracos' (H⁺), onde foi possível verificar que o fotocatalisador ternário sintetizado produz espécies •OH sob luz visível, apresentando assim altíssimo desempenho na degradação do azul de metileno e do fenol.

He e companheiros [45] estudaram a dopagem do g-C₃N₄ com Pd, ligado aos nitrogênios 'piridídicos', uma vez que apresentam excelente atividade e seletividade para reações de hidrogenação, devido a facilidade de ativação de hidrogênio e adsorção de hidrocarbonetos em sítios de Pd atômica e dispersos. Assim, o eletrocatalisador Pd/g-C₃N₄ em meio ácido com percentagens de metal variando entre 25, 50, 75 e 100 % foi investigado usando os cálculos da teoria funcional de densidade (DFT), visando sua aplicação em reações de redução de oxigênio (ORR), importantes para células de combustíveis. Os estudos comprovaram que o material pode decompor H₂O₂, levando a um mecanismo de quatro elétrons via hidrogenação sequencial. O mecanismo de ORR em Pd_x/g-C₃N₄ (x = 1 - 4) indicou que, x = 1 exibiu maior atividade devido a barreira de energia mais baixa (0,39 eV), x = 2 e 3 também foram

promissores (barreiras de energia de 0,63 eV e 0,68 eV, respectivamente), valores menores do que o calculado para Pt (0,80 eV). E, por fim, $x = 4$ se mostrou desfavorável para ORR, devido a alta barreira de energia (2,61 eV).

Outros pesquisadores também exploraram a combinação do g-C₃N₄ com metais nobres, como Li e colaboradores [46], que investigaram a atividade fotocatalítica deste dopado com platina, eficiente co-catalisador com alta dispersão e estabilidade, representando um novo e altamente eficiente sistema para reações de evolução de H₂. O g-C₃N₄ foi sintetizado através da pirólise da ureia e o Pt-CN através da adição de H₂PtCl₆ na dispersão aquosa do g-C₃N₄, obtendo amostras com 0,075; 0,11; 0,16 e 0,38 % em massa de Pt (condição ótima 0,16 %). Amostras de Pt-NPs-CN foram sintetizadas pela adição de H₂PtCl₆ na solução de g-C₃N₄ via iluminação por lâmpada de Xe. A drástica melhora no desempenho fotocatalítico se deve principalmente pelas alterações induzidas pelos átomos de Pt inseridos na estrutura do nitreto de carbono grafítico através das ligações Pt-N/C, entre as unidades de heptazina e o metal.

Gao *et al.* [47] estudaram a síntese do g-C₃N₄ a partir da melamina bem como sua dopagem com 34 % em massa de CuCl₂ (Cu-g-C₃N₄), que apresenta forte absorção óptica na região do visível e expande até a região próxima do infravermelho. Sua eficiência foi verificada na fotodegradação de azul de metileno com H₂O₂ como agente oxidante, apresentando ótima atividade fotocatalítica frente a reação de degradação do corante sob luz visível e boa estabilidade, bem como o aumento de mais de 7 vezes da área de superfície específica após dopagem com o metal.

Xu e colaboradores [48] pesquisaram a dopagem do g-C₃N₄ com Zn, utilizando dicianodiamida como precursor e haleto de zinco (0,7; 1,4; 2,1; 2,8 e 3,5 %) como fonte do metal, obtendo um catalisador com alta atividade, estável e reproduzível. Este foi aplicado na reação de transesterificação do carbonato de etileno para carbonato de dimetila (DMC) com CH₃OH. Apesar da baixa área de superfície, os catalisadores de Zn-g-C₃N₄ demonstraram atividade catalítica notavelmente maior do que outros materiais mesoporosos de nitreto de carbono (dopados com FeCl₃, CuCl₂, NiCl₂, CoCl₂), sob as mesmas condições catalíticas, com maior conversão, seletividade e rendimento.

Ge *et al.* [49] prepararam g-C₃N₄ carregado com nanopartículas de Ag (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % em massa) a partir da pirólise controlada da melamina e de AgNO₃, e verificaram sua atividade fotocatalítica na decomposição de alaranjado de metila e evolução de hidrogênio sob irradiação de luz visível. Os estudos comprovaram que a prata metálica Ag⁰ foi depositada na estrutura polimérica, aumentando significativamente sua performance

catalítica, que pode ser atribuída ao efeito sinérgico entre o metal nobre e o g-C₃N₄, promovendo eficiente migração dos portadores foto-gerados.

Ainda estudando a dopagem do nitreto de carbono gráfico com metais, Das e companheiros [50] reportaram a síntese do Co-g-C₃N₄ a partir da ureia e Co(NO₃)₂.6H₂O (em torno de 3,05 % de Co) e sua aplicação na degradação do corante Eosina B sob irradiação de luz visível, revelando aumento na estabilidade do material, na área de superfície específica e no tamanho e volume dos poros após a inserção do metal. O aprimoramento da atividade fotocatalítica provavelmente se deve pela armadilha induzida pela dopagem de elétrons, que facilita a separação dos portadores de cargas e impede que os elétrons se recombinem de volta com os orifícios.

Tabela 3. g-C₃N₄ dopado com metais de transição e suas aplicações catalíticas.

Material	Percentagem de metal (em massa)	Aplicações	Vantagens	Referência
Fe/g-C ₃ N ₄	0,2; 0,5 e 1,5 % de Fe	Degradação de Azul de metileno e divisão de água sob luz visível	Área de superfície específica, taxa de degradação e de produção de H ₂ consideravelmente maior do que g-C ₃ N ₄ puro. Método de síntese simples	[42]
Fe/g-C ₃ N ₄	0; 5; 10; 15; 20 e 25 g L ⁻¹ de Fe	Degradação de Azul de metileno	Aumento da atividade fotocatalítica	[43]
Fe/g-C ₃ N ₄	8 % de Fe em material com 0,2 % de Fe e 0,25 % de nanopontos de carbono	Degradação de Azul de metileno e fenol	Altíssima atividade (região de absorção de luz visível melhorada e elevados sítios ativos de absorção na superfície)	[44]

Pd/g-C ₃ N ₄	25; 50 e 75 % de Pd	Eletrocatalisador para reações de redução de oxigênio (ORR)	Alta atividade para ORR devido baixa barreira de energia	[45]
Pt/g-C ₃ N ₄	0,075; 0,11; 0,16 e 0,38 % de Pt	Reações de evolução de H ₂	Novo e altamente eficiente co-catalisador com alta dispersão e estabilidade	[46]
Cu/g-C ₃ N ₄	34 % de Cu	Degradação de Azul de metileno	Ótima atividade fotocatalítica e boa estabilidade	[47]
Zn/g-C ₃ N ₄	0,7; 1,4; 2,1; 2,8 e 3,5 % de Zn	Transesterificação do carbonato de etileno para carbonato de dimetila (DMC)	Atividade catalítica notavelmente alta (maior conversão, seletividade e rendimento)	[48]
Ag/g-C ₃ N ₄	0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 % de Ag	Decomposição de alaranjado de metila e evolução de hidrogênio sob luz visível	Performance fotocatalítica significativamente aumentada	[49]
Co/g-C ₃ N ₄	3,05 % de Co	Degradação de Eosina B	Aprimoramento da atividade fotocatalítica (aumento na estabilidade, na área de superfície específica e no tamanho e volume dos poros)	[50]

Embora diversos estudos têm reportado a síntese e várias aplicações do g-C₃N₄ puro [41, 51, 52, 53, 54, 55] e dopado com metais [35, 45, 56, 57, 58], não foram encontrados estudos sobre a dopagem desses materiais com molibdênio (Mo/g-C₃N₄). Portanto, neste trabalho é proposta a síntese e a caracterização do g-C₃N₄ dopado com molibdênio a partir da pirólise da melamina juntamente com o precursor de Mo⁺⁶ (Figura 7). Bem como o estudo de sua atividade catalítica e reuso frente a oxidação não seletiva do azul de metileno, a oxidação seletiva de compostos sulfurados, nitrogenados, epoxidação e a dessulfurização oxidativa (ODS) em matriz simulada de petróleo (dibenzotiofeno em cicloexano), utilizando H₂O₂ ou hidroperóxido de terc-butila (TBHP) como oxidante.

3. METODOLOGIA

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos de fontes comerciais (Vetec®, Synth®, Anidrol®, Merck®, Acros Organics®, Dinâmica®, Neon®, Êxodo Científica® ou Sigma-Aldrich®) e utilizados sem prévia purificação ou tratamento adicional.

3.1 Síntese dos materiais

O g-C₃N₄ puro foi sintetizado através da dissolução de 6,3 g de melamina (50 mmol) em 100 mL de água destilada a quente com 5 mL de HCl (37 %) sob agitação magnética durante 30 min. A solução foi resfriada, formando um precipitado branco, e a suspensão foi seca em estufa a 80 °C por 24 h para completa remoção da fase líquida. O sólido resultante foi colocado num cadinho de alumina semi-fechado e aquecido a 10 °C/min até 550 °C durante 2 h num forno de mufla, sem qualquer proteção atmosférica. Após resfriamento até temperatura ambiente, os aglomerados obtidos foram moídos em pó fino utilizando almofariz e pistilo, para uso posterior.

O g-C₃N₄ dopado com 10 % em mol de molibdênio (denominado Mo/g-C₃N₄) foi preparado de modo semelhante ao descrito acima, porém 1,63 g do precursor de bis(acetilacetato)-dioxomolibdênio (VI) (5 mmol) foi solubilizado na solução de melamina, obtendo assim o precursor 10 % Mo/melamina. Esse reagente foi escolhido como fonte do íon metálico (ao invés do molibdato, por exemplo), porque não polimeriza. Os demais procedimentos (resfriamento, secagem, calcinação e moagem) prosseguiram de forma análoga aos do material puro, conforme descrito acima.

O trióxido de molibdênio (MoO₃) foi obtido a partir da calcinação do bis(acetilacetato)-dioxomolibdênio (VI) num cadinho de alumina semi-fechado e aquecido a 10 °C/min até 550 °C durante 2 h num forno de mufla, sem qualquer proteção atmosférica. Após resfriamento até temperatura ambiente, os aglomerados obtidos foram moídos em pó fino utilizando almofariz e pistilo, para uso posterior.

3.2 Técnicas de caracterização

Os padrões de difração de raios X foram obtidos com um instrumento Rigaku D/MAX 2400 com uma fonte de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $K\alpha$; 40,0 kV e 30,0 mA), varredura contínua de $5,000^\circ$ a $80,000^\circ 2\theta$, com velocidade de 1,0000 grau/min e passo de amostragem de 0,0200 graus [43, 44].

Os espectros de infravermelho (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR) foram registrados em um espectrofotômetro "IR Prestige-21" da marca "Shimadzu" na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e 40 varreduras [42, 54].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a análise de mapeamento elementar de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram obtidas com um microscópio de quanta de modelo FEI em tensões de aceleração de 15-30 kV. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foram obtidas com um microscópio FEI Tecnai G2 com uma tensão de aceleração de 100 kV [42, 43].

As áreas de superfície específica BET (Brunauer-Emmett-Teller) foram determinadas pelo método BET multiponto em equipamento Autosorb, da Quantachrome Corporation. A análise elementar CHN foi realizada em um analisador elementar Vario EL Cube [50, 59].

As análises termogravimétricas/análise térmica diferencial (TGA/DTA) foram realizados utilizando um instrumento Shimadzu DTG-60H operando de temperatura ambiente até 800°C , a uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e um fluxo de gás de $50 \text{ mL}/\text{min}$ de nitrogênio ultra puro [64].

A análise da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada com uma fonte de raios-X de Al $K\alpha$ ($1486,6 \text{ eV}$) e um analisador concêntrico hemisférico (CLAM2-VG Microtech) [42].

3.3 Oxidação de azul de metileno (AM)

Inicialmente foram preparados 100 mL de uma solução azul de metileno 50 mg L^{-1} e dispersos nesta 100 mg do material preparado ($\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Mo}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ e MoO_3), com o auxílio de banho ultrassom por 1 min. A reação de oxidação do corante foi iniciada pela adição de quantidades adequadas de H_2O_2 (10 M) na suspensão, sem ajuste de pH (pH inicial de 6,5), em temperatura ambiente (25°C) e sob agitação magnética a 250 rpm. Em intervalos de tempos (10, 20, 30, 45, 60 e 90 min) 1 mL da solução foi retirado e centrifugado para a remoção das

partículas sólidas. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através do monitoramento da intensidade da absorbância do AM na faixa do visível. As análises foram realizadas em cubetas de quartzo com 10 milímetros de caminho óptico, lidas em 664 nm, com varredura na faixa de 800 a 400 nm, no espectrofotômetro UV-Visível Varian Cary 50.

Os intermediários formados na oxidação do AM foram avaliados utilizando espectroscopia de massa com ionização por eletrospray (ESI-MS). Para a análise, a reação foi realizada conforme descrito acima, utilizando como catalisador o Mo/g-C₃N₄. Porém, interrompida em 10, 30, 60 e 90 min, onde, em cada tempo, 1 mL da solução foi recolhido e os sólidos resultantes foram removidos por centrifugação. Em seguida, a solução foi diluída para 25 mL com metanol e direcionada para a análise. Os espectros de massas ESI-MS foram obtidos em um espectrômetro de massa de armadilha de íons (ITMS) Thermo Scientific LCQ Fleet, no modo de extração positiva,

Para elucidar o mecanismo de oxidação do AM pelo Mo/g-C₃N₄ na presença de H₂O₂, foram realizadas experiências de controle. Mantidas as condições reacionais descritas acima, foram realizados experimentos adicionando 0,5 e 5 mM dos seguintes capturadores de radicais à reação: benzoquinona (BQ), iodeto de potássio (KI), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH) e N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO). Ao término de cada reação, a intensidade do pico de absorbância do AM foi analisada por espectroscopia no visível, verificando o percentual de degradação dessas em relação à amostra reagida sem capturador.

A quantificação do molibdênio lixiviado da estrutura do catalisador para a solução foi realizada através do espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi, modelo Z8200. A análise foi feita utilizando como fonte de luz lâmpada de Mo 08N1767, com emissão em 390 nm e chama de óxido nitroso fortemente redutora. Foi preparada uma curva de calibração com soluções padrões de molibdato de amônio contendo 0, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm de Mo. Tanto nas soluções padrão, quanto nas amostras, foi adicionada solução de cloreto de alumínio (10 g L⁻¹) na proporção 1:10, como supressor de ionização, para evitar interferências na análise.

Os testes de reuso com Mo/g-C₃N₄ foram realizados em condições semelhantes às descritas acima, repetidas por cinco ciclos de 90 minutos. Ao final de cada reação, o catalisador foi removido por centrifugação e utilizado na próxima, sem qualquer tratamento. Sua atividade em cada reuso foi determinada por espectroscopia no visível. Após os cinco reusos, o catalisador foi seco em estufa a 80 °C por 24 h para completa remoção da fase líquida, e analisado por TGA e FTIR.

3.4 Oxidação de compostos de enxofre

A oxidação seletiva de difenilsulfeto (DFS) e metilfenilsulfeto (MFS) foi realizada em um balão de 50 mL, fechado, à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética. Foram dispersos 25 mg de catalisador em 15 mL de metanol com 1 mmol de substrato. A reação foi iniciada quando 0,1 mL de H₂O₂ 10 mol L⁻¹ foram adicionados à mistura (razão molar H₂O₂/substrato de 1/1). As amostras da reação foram colhidas em intervalos de tempo desejáveis e posteriormente centrifugadas. Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC Agilent Technologies 7890A GC System acoplado ao MS Agilent Technologies 5975C inert MSD Triple-Axis Detector) e quantificados por cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas (GC-FID Agilent Technologies 6890N Network GC System).

Os testes de reuso foram realizados em condições semelhantes às indicadas acima. No final da reação, o catalisador foi removido da mistura reacional por centrifugação e reutilizado sem purificação prévia.

3.5 Oxidação de compostos nitrogenados

A oxidação de piridina e quinolina foi realizada a temperatura ambiente (25 °C). Foram dispersos 50 mg de catalisador em 2 mL de acetonitrila e 3 mL de água com 1 mmol de substrato. A reação foi iniciada quando foram adicionados à mistura, sob agitação magnética constante, 0,5 mL de H₂O₂ 10 mol L⁻¹ (razão molar H₂O₂/substrato de 5/1). Após a reação, os produtos orgânicos foram separados da fase aquosa por extração com diclorometano e analisados utilizando GC-FID e GC-MS.

3.6 Epoxidação

A epoxidação catalítica de ciclocteno e estireno foi realizada num balão fechado de 50 mL a 65 °C, sob agitação magnética. Foram dispersos 100 mg de catalisador em 5 mL de acetonitrila com 1 mmol de olefina. A reação foi iniciada quando foram adicionados 0,2 mL de uma solução 5,0 M de hidroperóxido de terc-butila (TBHP) em decano (proporção molar da mistura TBHP/substrato de 1/1). Após 24 horas de reação, o catalisador foi removido da

suspensão por centrifugação. Os produtos foram identificados por GC-MS e quantificados por GC-FID.

3.7 Dessulfurização oxidativa (ODS)

A dessulfurização oxidativa foi realizada utilizando uma solução de dibenzotiofeno (DBT) em ciclohexano como fração simulada de gasolina. A concentração DBT no combustível modelo foi fixada para fornecer um teor de enxofre de 500 ppm. As reações foram realizadas em um balão de duas bocas, imerso em banho de óleo, sobre uma chapa aquecedora com agitação magnética constante e temperatura controlada, equipado com um condensador de refluxo, por 120 minutos.

As reações foram realizadas utilizando 25 mL de gasolina modelo (solução 500 ppm de DBT em ciclohexano) e 5 mL de acetonitrila (fase polar), e tiveram início com a adição de peróxido de hidrogênio à mistura, sob agitação. Foram variados o volume de H_2O_2 10 mol L^{-1} (medido em razão oxigênio/enxofre (O/S)), a temperatura e a concentração do catalisador (Mo/g- C_3N_4). Ainda foram realizados dois experimentos de controle, um na ausência de catalisador e outro utilizando o g- C_3N_4 puro como catalisador, totalizando 13 experimentos. As condições dos experimentos estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições dos experimentos de ODS.

Experimento	Razão O/S	Temperatura (°C)	Massa de catalisador por litro (g L ⁻¹)
<i>Condição padrão</i>			
1	20	60	2
<i>Variação Razão O/S</i>			
2	5	60	2
3	10	60	2
4	30	60	2
5	40	60	2
<i>Variação de Temperatura</i>			
6	20	25	2
7	20	40	2
8	20	80	2
<i>Variação da massa do Catalisador</i>			
9	20	60	1
10	20	60	3
11	20	60	4
<i>Controle</i>			
12	20	60	0
13	20	60	2 (g-C ₃ N ₄)

Em cada experimento, foram retiradas alíquotas de 1 mL da fase orgânica contendo cicloexano (fase superior) antes da adição de peróxido (tempo 0 ou padrão), e após 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min de reação. Todas as amostras foram armazenadas em frasco âmbar e analisadas por cromatografia gasosa (GC-FID). A concentração de DBT em cada amostra foi calculada de acordo com a Equação 1, a partir da abundância relativa do pico do composto, medida pelo detector FID.

$$[\text{DBT}] = A_a \times \frac{500 \text{ ppm}}{A_p} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, A_a representa a Abundância da Amostra e A_p a Abundância do Padrão.

A partir dos resultados obtidos, foram então realizados os estudos cinéticos da reação e calculada a energia de ativação.

O reuso do Mo/g-C₃N₄ foi avaliado na reação de condição padrão (experimento 1): 25 mL de gasolina modelo, 5 mL de acetonitrila, 800 µL de H₂O₂ (O/S = 20), 60 °C e 50 mg de catalisador (2 g L⁻¹), sob agitação por 120 min. Ao final do ciclo catalítico, toda a fase de cicloexano (superior) foi removida e armazenada em um frasco âmbar. Então, uma nova alíquota de 25 mL da solução de gasolina modelo foi adicionada, juntamente com 800 µL de H₂O₂, e a reação decorreu nas mesmas condições, por mais 120 minutos. Este procedimento foi repetido por duas vezes. A concentração de enxofre nas amostras retiradas ao final de cada ciclo, foi monitorada por cromatografia gasosa (CG-FID).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais sintetizados

A síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi satisfatoriamente alcançada através do método simples de condensação térmica da melamina a $550\text{ }^\circ\text{C}$, onde sua forma molecular foi convertida em nitreto de carbono grafítico. De forma análoga, também foi sintetizado com o $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, através da incorporação de Mo^{+6} na melamina seguido de calcinação (Figura 7).

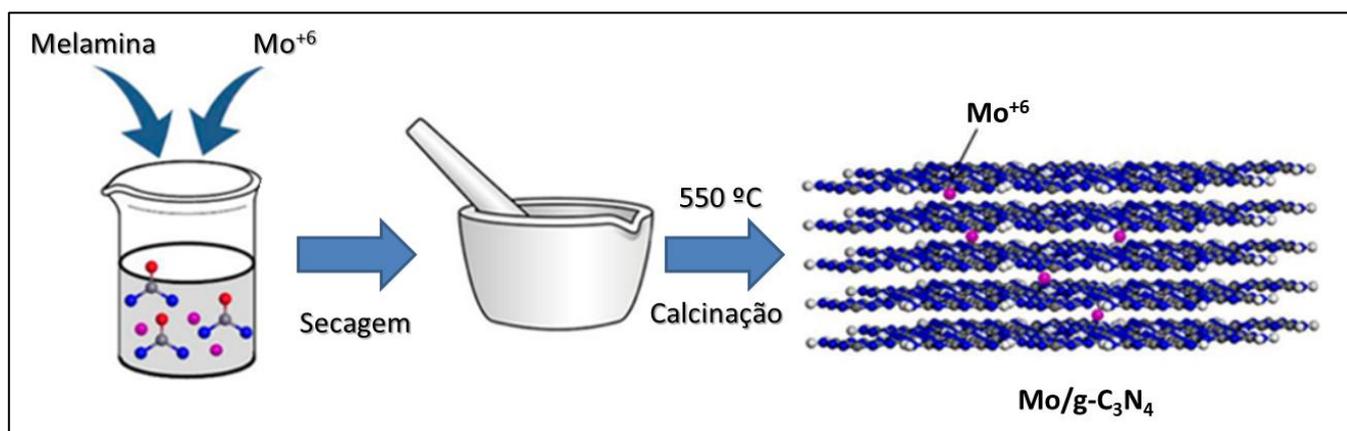


Figura 7. Resumo da síntese do $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ a partir da melamina.

As amostras sintetizadas, na forma de pó fino, são mostradas na Figura 8 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e (b) $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (rendimento $\approx 25\%$), exibindo aparências distintas, sendo levemente amarelada e marrom esverdeado, respectivamente.

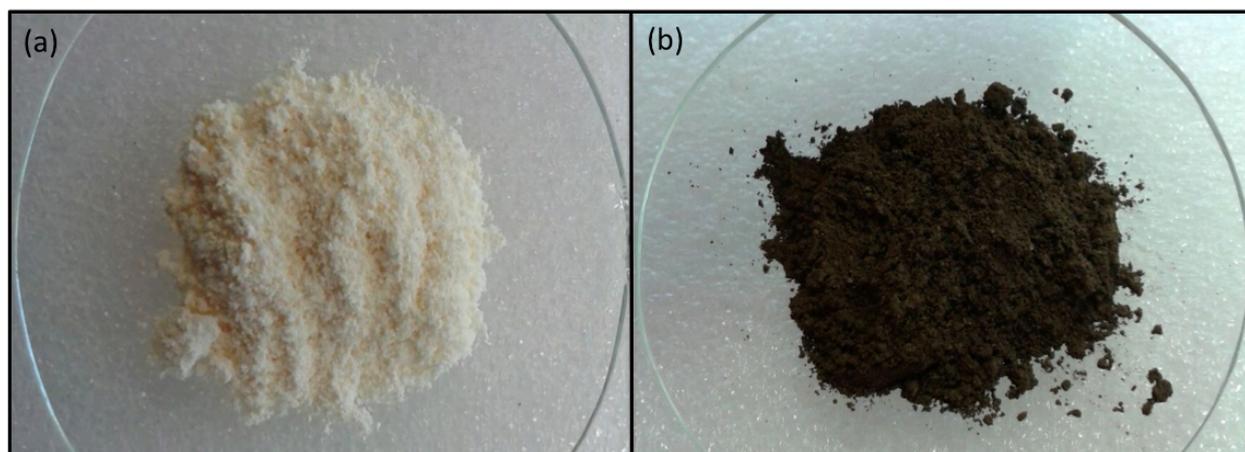


Figura 8. Amostras sintetizadas do (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e (b) $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

A Figura 9 (a) mostra os padrões de Difração de Raios X (DRX) para ambos materiais sintetizados, que exibem padrões de difração característicos do g-C₃N₄ puro (JCPDS 87-1526). Para o g-C₃N₄ puro, o pico de difração em 13,1° pode ser indexado as reflexões do plano (100), que tem origem nas repetições das unidades de heptazina no plano. E o pico mais intenso em 27,4°, que pode ser indexado como o plano (002), que é atribuído ao empilhamento dos planos constituídos pelas unidades de heptazina (estruturas aromáticas conjugadas), característico de materiais grafiticos [14, 42, 43, 44, 48, 56].

Após a inserção do molibdênio na estrutura do g-C₃N₄, observa-se que a intensidade dos picos (100) e (002) é invertida, indicando que os íons Mo incorporados têm uma influência considerável sobre o crescimento cristalino do g-C₃N₄, durante a termocondensação da melamina. Além disso, com a incorporação do Mo, o pico em $2\theta = 13,1^\circ$ é deslocado em direção a ângulos de difração menores ($\approx 7,6^\circ$), visto que o metal se coordena aos átomos de nitrogênio das 'cavidades piridínicas' do g-C₃N₄, ampliando assim a separação entre as unidades de heptazina no plano. Também são observados picos mais largos e menos intensos para a amostra dopada, o que evidencia uma menor cristalinidade na sua estrutura, além de maior desordem, causada pela presença do molibdênio. Ademais, não foram encontrados picos associados a fases de molibdênio isoladas, tais como MoO₃, carboneto ou nitreto de molibdênio.

A partir da Figura 9 (b) observa-se que os espectros FTIR para g-C₃N₄ puro e Mo/g-C₃N₄ são semelhantes, indicando que mesmo com a incorporação do Mo, a rede do g-C₃N₄ foi mantida. Em ambos os materiais é visualizado o modo de respiração típico das unidades de heptazina em 805 cm⁻¹ e os modos de estiramento de heterociclos aromáticos de CN entre 1200 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹ [42, 54, 59]. No entanto, na amostra dopada, estas bandas se tornaram mais fracas, quando comparadas com o g-C₃N₄ puro, o que pode ser um indicativo de que os íons do Mo podem estar interagindo com grupos de nitrogênio das unidades heptazina.

Também é possível observar uma nova banda para o material dopado em 945 cm⁻¹, provavelmente devido a presença de grupo oxo-molibdênio (Mo=O) [23, 60], e outra, fraca, em 2138 cm⁻¹, atribuída à vibração de estiramento das ligações terminais defeituosas -C≡N [50]. Por fim, a banda larga em torno de 3180 cm⁻¹ pode ser referente à vibração de estiramento N-H de grupos amino não condensados [43, 44, 50]. Esta se apresenta mais expressiva no Mo/g-C₃N₄, indicando que a presença dos íons molibdênio na estrutura pode inibir parcialmente a condensação da melamina, resultando em menor grau de polimerização e uma estrutura com mais defeitos, comparado com o g-C₃N₄ puro.

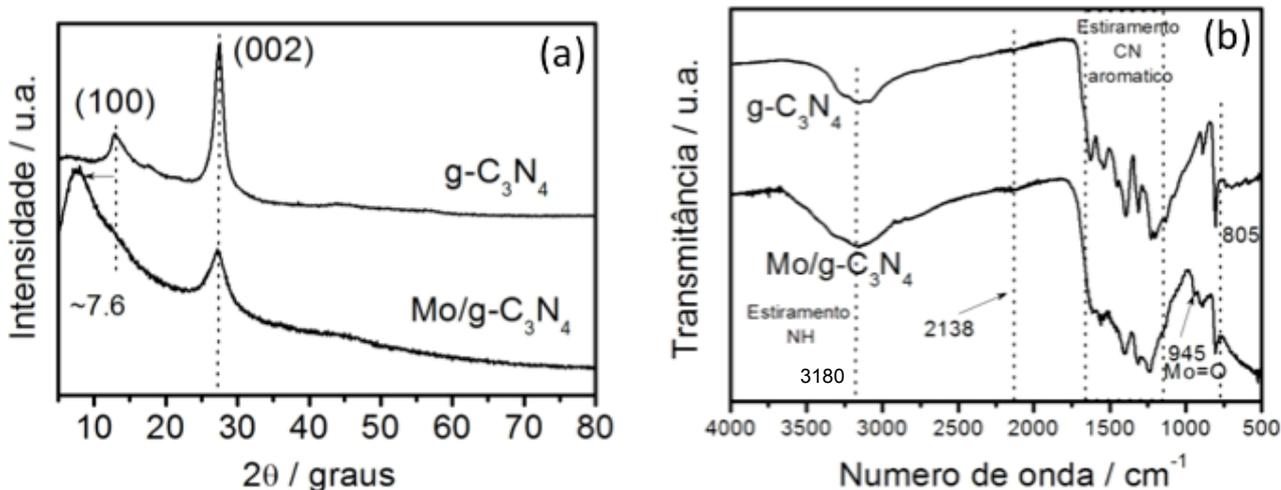


Figura 9. (a) Padrão de DRX e (b) Espectro FTIR para $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro e $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Em seguida, foi investigada a morfologia, por SEM e TEM, dos materiais sintetizados. Conforme mostrado na Figura 10 (a), a imagem SEM do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro mostra uma estrutura típica de folhas em camadas planas, lisas e finas, formando superfícies irregulares, poros [43]. A imagem TEM do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, Figura 10 (b), confirma sua morfologia lamelar com bordas curvas e quase transparente, indicando a espessura fina do material [59].

Já a Figura 10 (c) apresenta a imagem SEM para o $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, onde observa-se que a estrutura típica de folhas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é mantida, mesmo após a inserção do metal, com mais poros (destacados pelos círculos amarelos na figura) e de tamanhos variados, que podem ter sido produzidos pelas das bolhas de gás durante a pirólise da melamina [43]. A estrutura altamente porosa é desejável por se tratar de um catalisador heterogêneo, pois essa promove alta superfície de contato com o substrato e maior disponibilidade de sítios ativos [42]. A imagem TEM para o $\text{Mo}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, mostrada na Figura 10 (d), também constata sua morfologia lamelar, escamosa, com ligeiras rugas de tamanho de nanômetros.

A presença do molibdênio dificulta a condensação polimérica do nitreto de carbono grafitico, por isso as folhas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ são menores na amostra dopada [56]. Este resultado se apresenta consistente com o obtido através da análise DRX, que também comprovou a influência considerável do molibdênio no crescimento cristalino do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [50]. Tanto nas imagens SEM quanto TEM, não foi encontrada evidência de fases segregadas de Mo, indicando, portanto, que o metal se encontra bem disperso na estrutura.

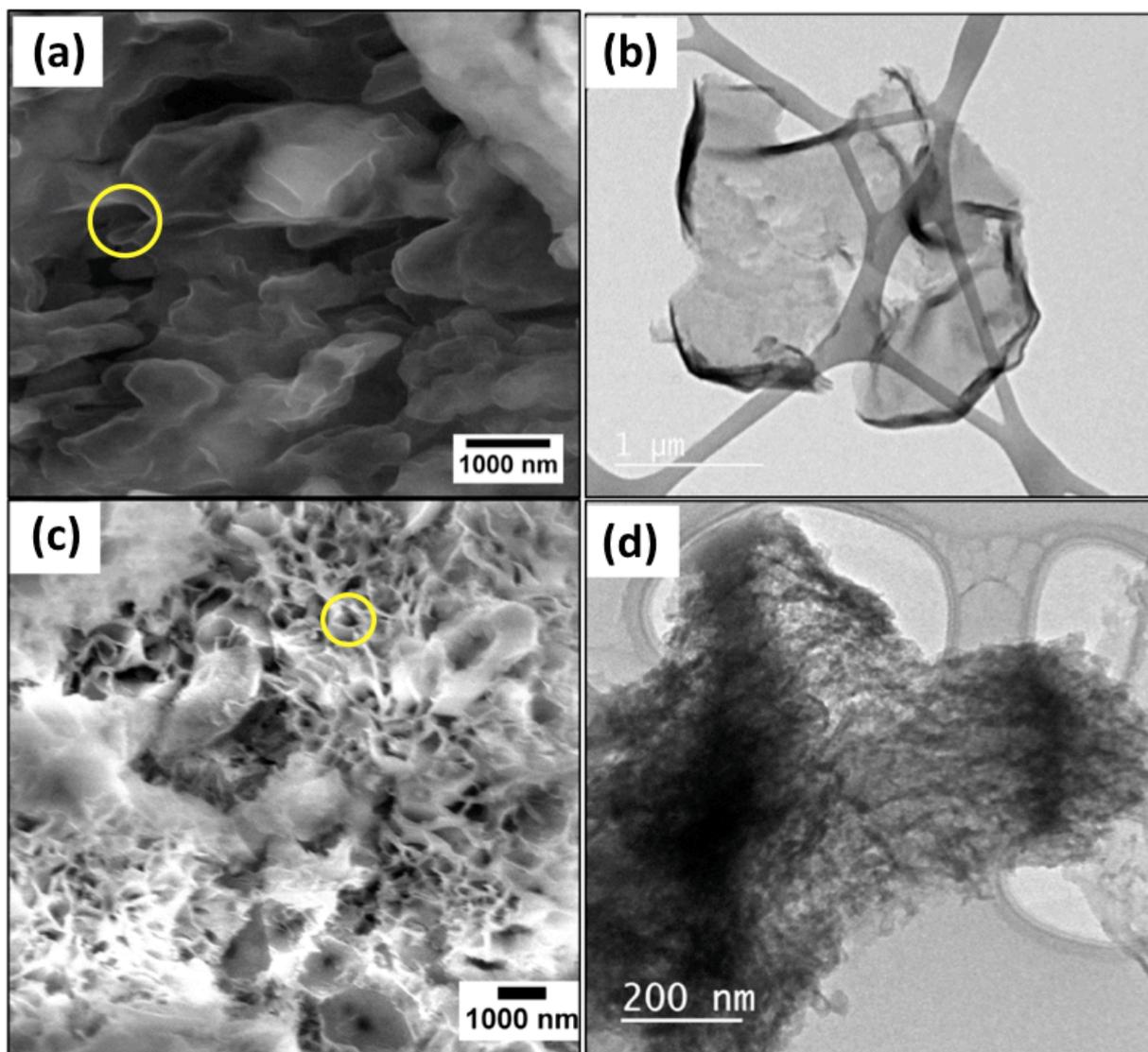


Figura 10. Imagens (a) SEM do g-C₃N₄ puro, (b) TEM do g-C₃N₄ puro, (c) SEM e (d) TEM do catalisador Mo/g-C₃N₄ preparado.

A Figura 11 mostra (a) a imagem SEM, bem como (b) o mapeamento químico para o molibdênio no catalisador preparado, indicando que o Mo incorporado no g-C₃N₄ se encontra homogeneamente disperso ao longo de sua estrutura, devido a provável interação do metal com os grupos de nitrogênio das unidades heptazina [43].

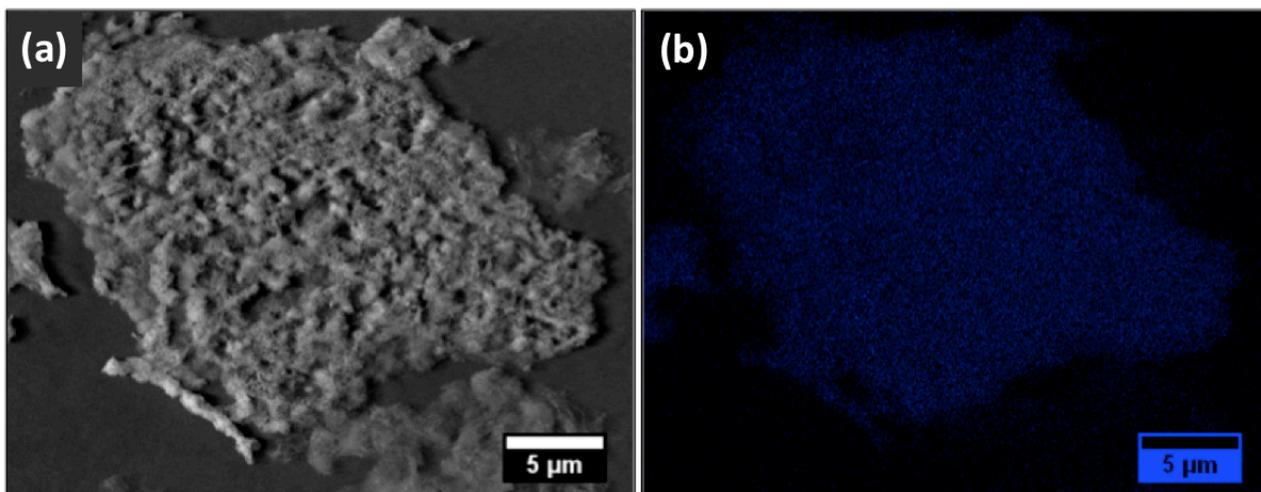


Figura 11. (a) Imagem SEM e (b) Mapeamento químico do molibdênio para o Mo/g-C₃N₄.

Ainda foram realizadas análises de mapeamento elementar de Mo, C e N a partir da imagem TEM do Mo/g-C₃N₄, conforme mostrado na Figura 12. Embora as espécies de Mo não tenham sido detectadas a partir de uma imagem TEM de campo claro, Figura 12 (a), os mapas químicos dos três elementos possuem a forma e a localização semelhante. Assim, o mapeamento para Mo, C e N, indicado nas Figuras 12 (b), (c) e (d), respectivamente, comprova a existência e a distribuição homogênea destes elementos na matriz do g-C₃N₄ [43, 44, 50]. Com isso, confirmando que o g-C₃N₄ dopado com molibdênio altamente disperso foi sintetizado com sucesso.

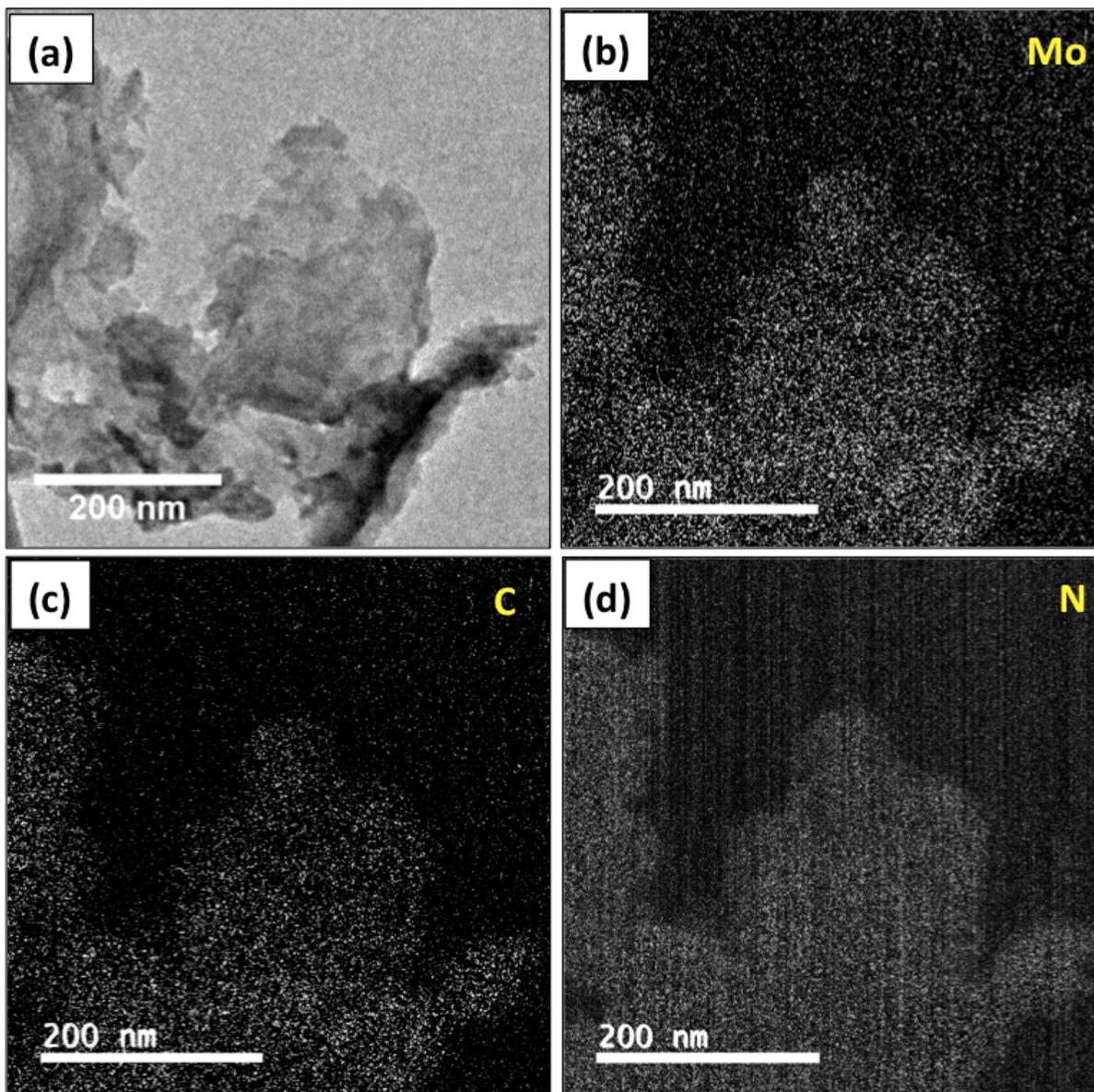


Figura 12. (a) Imagem TEM e mapeamento químico elementar de (b) molibdênio, (c) carbono e (d) nitrogênio para Mo/g-C₃N₄.

A Figura 13 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ efetuada a 77 K para as amostras de g-C₃N₄ puro e de Mo/g-C₃N₄. O formato da isoterma se dá em função do tipo da estrutura porosa do material, importante aspecto a ser estudado no desenvolvimento de novos catalisadores [59]. De acordo com a classificação da IUPAC, ambas identificam-se como isotermas do tipo IV, característica de material mesoporoso, com uma histerese do tipo H3, associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda [57]. O fenômeno da histerese é caracterizado pela não coincidência dos ramos de adsorção e dessorção, devido as pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos mesoporos [57, 59].

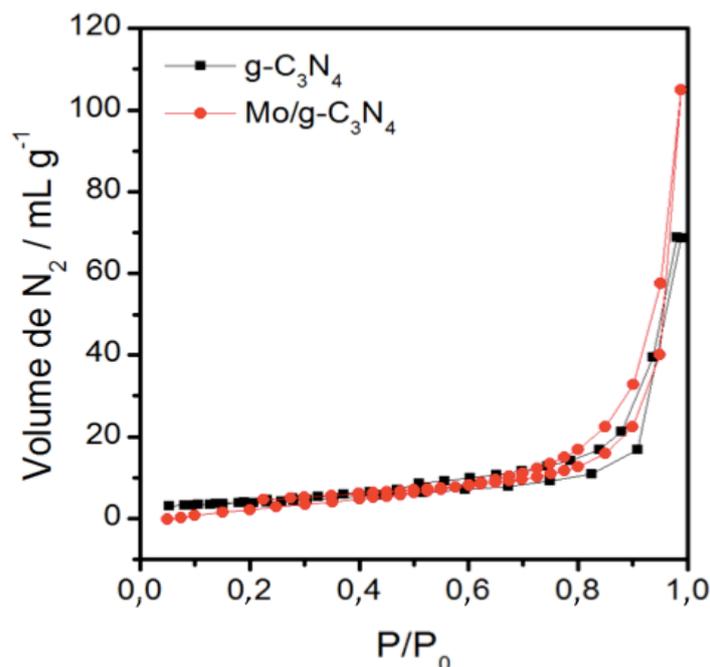


Figura 13. Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio a 77 K para g-C₃N₄ puro e Mo/g-C₃N₄.

A Tabela 5 mostra os resultados de área superficial BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), volume total de poros bem como a análise elementar (CHN) em ambas as amostras. A composição elementar (CHN) em ambas as amostras foi próxima da relatada na literatura [59]. A razão atômica C/N foi de aproximadamente 0,67, enquanto o valor teórico para g-C₃N₄ é de 0,75, indicando uma concentração relativamente alta de N na estrutura do material, podendo ser atribuída à condensação parcial dos grupos amino e à cristalização incompleta da estrutura [59]. O volume total de poros não apresentou variação após a dopagem com o metal (mantido em 0,1 mL g⁻¹), enquanto a área de superfície BET teve um ínfimo aumento de 14 m² g⁻¹ do g-C₃N₄ puro para 16 m² g⁻¹ do Mo/g-C₃N₄, mesmo com a elevada quantidade de molibdênio (18,7 %) presente em sua estrutura. Porém, esta diferença é praticamente irrelevante, considerando o erro do equipamento de aproximadamente 5 % [61]. A área superficial relativamente baixa pode ser atribuída à morfologia em camadas dos materiais, que resulta numa porosidade moderada [50].

Tabela 5. Área superficial BET, volume total de poros e análise elementar para os materiais preparados.

Amostra	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	VT ($mL g^{-1}$)	Mo* (% massa)	Análise Elementar			
				C (% massa)	N (% massa)	H (% massa)	C/N (atômico)
g-C ₃ N ₄	14	0,1	0	35,22	61,29	1,30	0,67
Mo/g-C ₃ N ₄	16	0,1	18,7	24,57	43,55	1,74	0,66

* Obtido pelas análises de TGA.

A composição química superficial do g-C₃N₄ puro e do Mo/g-C₃N₄ foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), mostrado na Figura 14. O espectro largo para as duas amostras, Figura 14 (a), exibiu picos finos em energias de ligação de 284,5 eV e 395,5 eV, devido aos elementos C e N, respectivamente [62]. Na amostra do Mo/g-C₃N₄ foi detectado um novo sinal em 228,6 eV, atribuído ao elemento Mo, e um sinal em energia de ligação de 528,6 eV, praticamente desprezível na amostra não dopada, atribuído ao elemento O associado com Mo.

A Figura 14 (b) mostra os espectros de alta resolução do N 1s para as amostras sintetizadas. Foram identificados três picos principais para o g-C₃N₄ puro. O primeiro, em 397,6 eV, que pode ser associado com as ligações sp² (C-N=C) dos átomos de nitrogênio nos anéis de triazina [42]. O segundo, em 399,0 eV, indicando a presença de átomos de N terciários, ligados a átomos de carbono na forma de N-(C)₃ ou secundários (H-N-(C)₂) [42, 62]. Por fim, o terceiro, mais fraco, em 401,1 eV, pode ser atribuído a grupos -NH₂ ou NH [63]. Para o Mo/g-C₃N₄ os três picos N 1s correspondentes foram deslocados para 397,9; 399,2 e 400,6 eV, respectivamente, sugerindo que o molibdênio interage quimicamente com grupos N através de ligações Mo-N.

Através da Figura 14 (c) observam-se dois picos associados às espécies de carbono para o g-C₃N₄ puro, indicando a existência de dois ambientes químicos diferentes. Um se encontra em 284,6 eV, atribuído às ligações sp² (C=C) e o outro em 288,1 eV, referente às ligações N-C=N. A dopagem com os íons de Mo leva a diminuição da energia de ligação do pico relacionado às ligações N-C=N para 287,5 eV [42, 59].

A partir da Figura 14 (d), verifica-se que o duplete Mo 3d que está fortemente alargado devido ao carregamento eletrostático da amostra Mo/g-C₃N₄. O espectro pode ser simulado usando dois dupletos relacionados ao Mo 3d_{3/2} e Mo 3d_{5/2}. O conjunto de picos com energia de ligação em 230,7 eV e 227,3 eV é atribuído ao Mo 3d_{3/2} e Mo 3d_{5/2} de Mo⁺⁶, enquanto os

sinais em 229,1 eV e 226,1 eV podem ser associados ao Mo⁺⁵. Estes resultados indicam a presença de molibdênio nos estados de oxidação +5 e +6 no material.

Ainda, a análise quantitativa dos dados de XPS revela que a razão atômica O/Mo é de cerca de 2,3. Com isso, é possível propor que espécies dispersas do tipo dióxido-molibdênio (VI), O=Mo=O estão coordenadas com nitrogênios piridínicos dos anéis heptazina no g-C₃N₄.

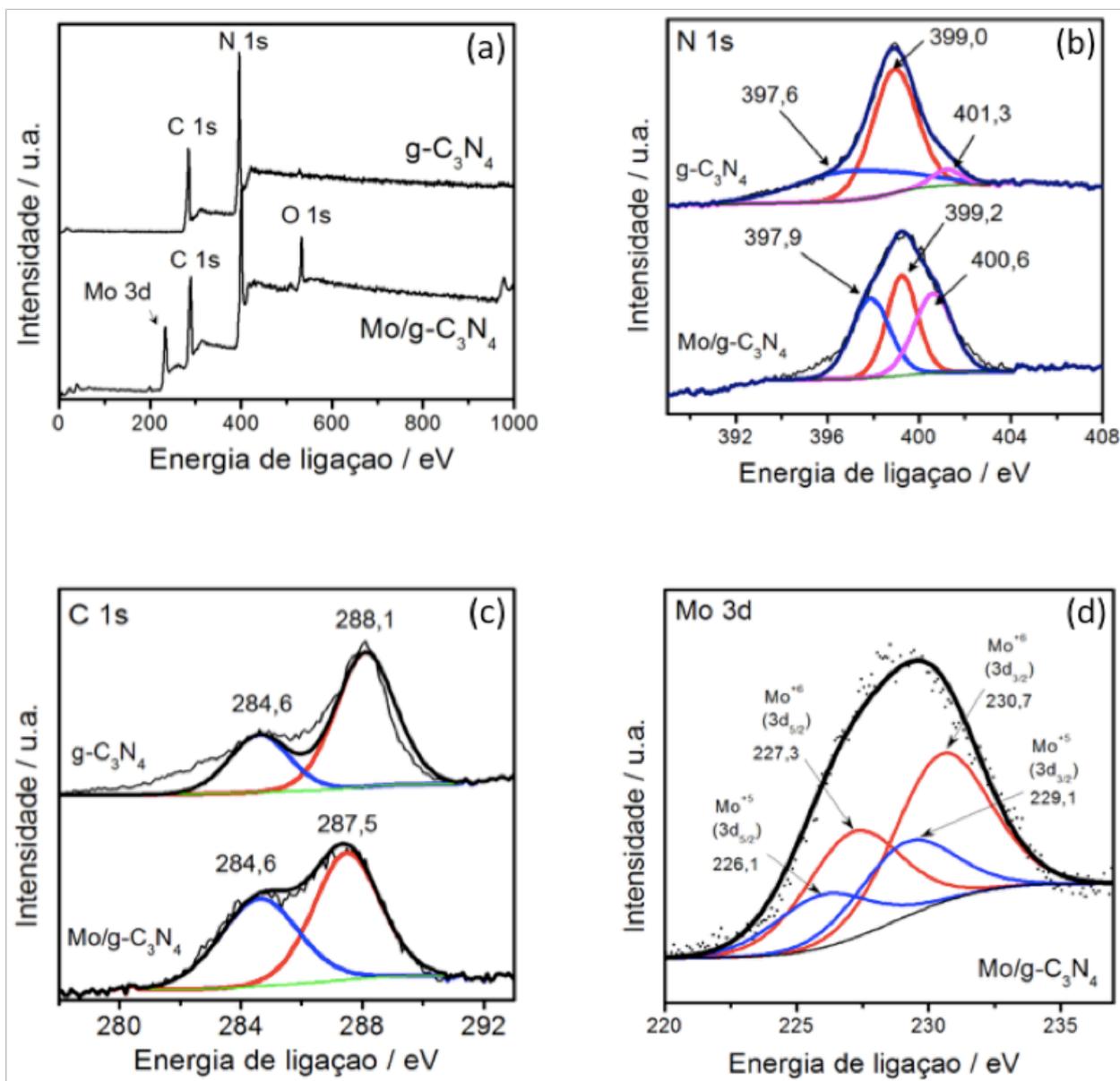


Figura 14. Espectro XPS para g-C₃N₄ puro e Mo/g-C₃N₄: (a) Espectro de inspeção (b) N 1s (c) C 1s (d) Mo 3d.

4.2 Estudo do mecanismo de polimerização do material puro e dopado

Visando estudar o processo de polimerização do g-C₃N₄ puro e Mo/g-C₃N₄, foram realizadas análises para avaliar as mudanças na composição química da melamina pura e do precursor 10%Mo/melamina, em função da temperatura de aquecimento. Inicialmente foi feita a síntese simulada dos precursores de 0% e 10%Mo/melamina, usando análise termogravimétrica/análise térmica diferencial (TGA/DTA), sob atmosfera inerte de N₂, em cadinho selado com folhas de alumínio, para evitar a sublimação da melamina. A análise termogravimétrica é frequentemente utilizada na caracterização de materiais carbonosos, onde a curva TG representa a perda de massa da amostra em função da temperatura [64].

Observando as curvas TGA/DTA para 0%Mo/melamina, mostradas na Figura 15 (a), é possível verificar três regiões distintas de perda de massa (todas endotérmicas), bem como a existência de perdas de massa acopladas. A primeira, com DTA máximo em 155 °C, pode ser atribuída à liberação de moléculas de água. Os seguintes eventos, em 383 °C e 476 °C, podem ser correlacionados com a perda de grupos amina (liberação de amônia) e polimerização inicial da melamina, seguida por uma condensação adicional, que ocorre até temperaturas mais altas (550 °C), formando o material polimérico g-C₃N₄.

As curvas TGA/DTA para o precursor 10%Mo/melamina, Figura 15 (b), exibem perdas de massa semelhantes à melamina pura. Porém, o evento térmico que ocorre em 383 °C, referente a polimerização inicial da melamina, muda para temperatura mais baixa (353 °C) após a incorporação do molibdênio, indicando que a presença do metal influencia o processo de condensação térmica da melamina. Estes resultados concordam com aqueles obtidos na caracterização dos materiais por DRX e TEM.

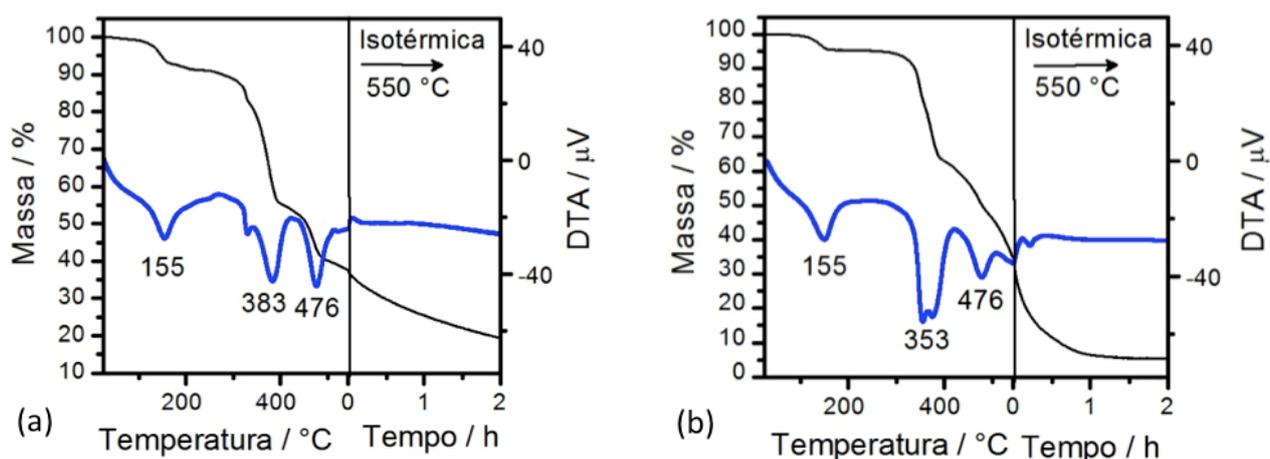


Figura 15. TGA/DTA em atmosfera de N₂ com cadinho selado a 10 °/min até 550 °C (isotérmica por 2 h a 550 °C) para (a) Melamina pura e (b) 10%Mo/melamina.

Em seguida, o material 10%Mo/melamina foi aquecido nas temperaturas de cada evento térmico (380, 450 e 550 °C) e as amostras obtidas foram caracterizadas por DRX e FTIR.

Analisando os padrões de difração de raios X (DRX) para as amostras de Mo/melamina calcinadas a diferentes temperaturas, Figura 16 (a), é possível verificar que a estrutura polimérica do g-C₃N₄ é formada a partir de 480 °C [14]. Pois, de acordo com o aumento da temperatura de síntese, ocorrem mudanças na estrutura cristalina do material, como perda de cristalinidade e desaparecimento de diversas fases. Até chegar em 480 °C, onde o padrão de difração é praticamente o mesmo do material de estudo, sintetizado a 550 °C.

Na Figura 16 (b) são mostradas as análises por espectroscopia de infravermelho (FTIR), normalizadas com relação ao sinal em $\approx 805 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se a existência de diversas bandas entre $1610 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=N aromático), principalmente a 350 °C, o que sugere a possibilidade de estruturas poliméricas intermediárias sendo formadas (dimelem, melem, etc.) [14, 42]. Além disso, a intensidade da banda em aproximadamente 3180 cm^{-1} , referente ao estiramento N-H de grupos amino não condensados, é menor em maiores temperaturas de calcinação, indicando que na amostra 10%Mo/melamina a 550 °C há menor presença de aminas terminais devido a condensação adicional, que promoveu a formação do material com maior grau de polimerização [44, 50].

Ainda é possível observar que, nas amostras sintetizadas a 100 °C, há a presença da banda referente ao anel triazina, em 770 cm^{-1} . Enquanto que, para as amostras sintetizadas em temperaturas a partir de 350 °C, esta banda não existe mais, uma vez que houve o surgimento da banda referente ao anel heptazina, em 805 cm^{-1} , indicando a polimerização do material. Nas amostras dopadas com molibdênio, observa-se que o metal provavelmente é incorporado na estrutura do material em temperaturas a partir de 350 °C, pois a banda referente ao estiramento do grupo oxo-molibdênio (Mo=O), em 945 cm^{-1} , é deslocada, sugerindo mudanças em seu ambiente químico.

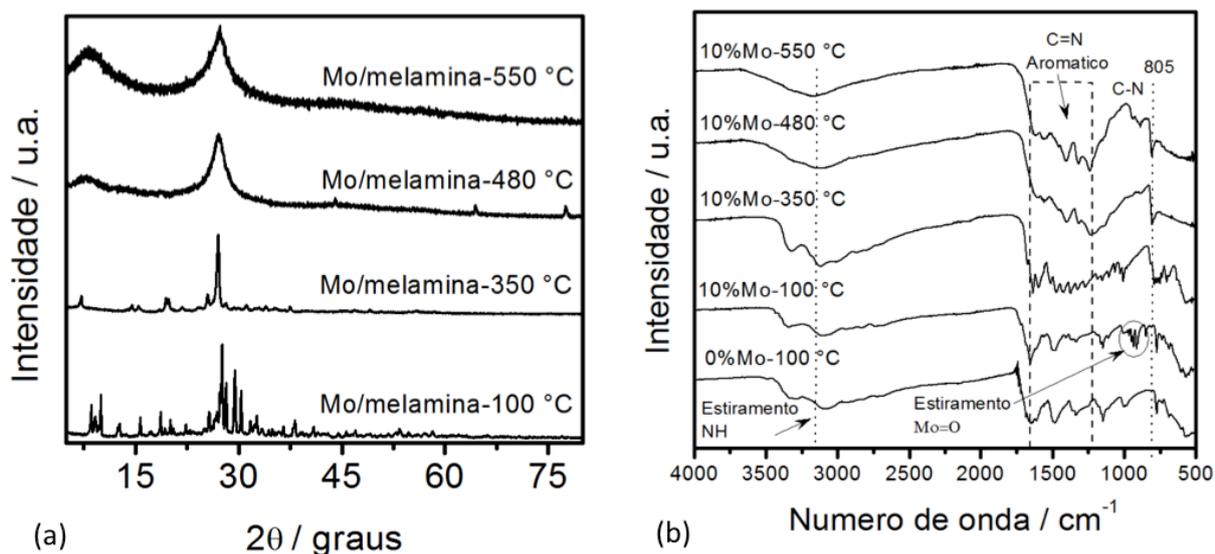


Figura 16. (a) Padrão DRX e (b) Espectro FTIR das amostras de Mo/melamina calcinadas a diferentes temperaturas.

A Figura 17 apresenta um mecanismo proposto para o processo de polimerização do Mo/g-C₃N₄ com base nos resultados previamente obtidos. Inicialmente, o precursor de Mo/melamina a 10 % foi obtido através da secagem de uma solução aquosa de bis(acetilacetato)-dioxomolibdênio (VI)/melamina em meio ácido (HCl), obtendo-se uma boa dispersão dos íons Mo⁺⁶ na melamina. A condensação térmica do Mo/melamina tem início a 350 °C, para formar um dímero de melamina contendo espécies complexadas de dioxomolibdênio. O aquecimento adicional (480-550 °C) leva à estabilização do dioxo-molibdênio dentro da estrutura do g-C₃N₄ e a polimerização completa do material. Os íons de Mo estão provavelmente estabilizados por quelação com os átomos de nitrogênio piridínicos, também podendo estar ligeiramente unidos por grupos amino terminais.

Alguns estudos recentes indicaram que íons de metais de transição, como Au⁺³, Ag⁺, Cu⁺², Fe⁺³, dentre outros, podem ser reduzidos durante a síntese do g-C₃N₄ a ~550 °C [14]. Portanto, possivelmente este processo de redução dos íons de metais de transição durante polimerização, o que promove a redução parcial do Mo⁺⁶ para Mo⁺⁵, justificando também a presença de espécies de Mo⁺⁵ na estrutura do material, observados por XPS.

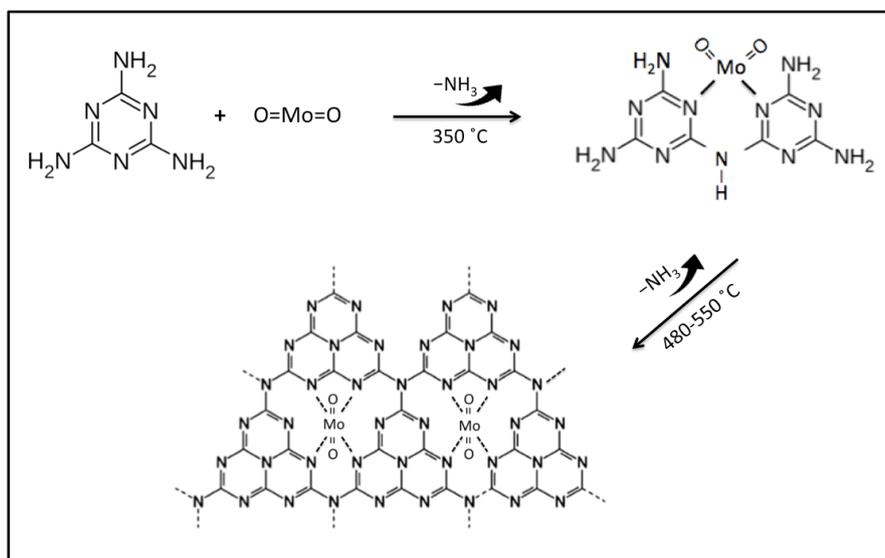


Figura 17. Mecanismo de síntese proposto para o Mo/g-C₃N₄ a partir da melamina.

4.3 Atividade catalítica na oxidação não seletiva de azul de metileno (AM)

Processos oxidativos avançados utilizando catalisadores a base de metais de transição têm sido alvo de diversas pesquisas [03, 04, 05, 10, 18], muitas destas voltadas para o tratamento de soluções aquosas de poluentes orgânicos [14, 42, 58]. Neste cenário, foi estudada a atividade catalítica do Mo/g-C₃N₄ na degradação do azul de metileno (AM), corante catiônico usado como poluente orgânico modelo. A Figura 18 (a) resume o efeito dos materiais sintetizados (MoO₃, g-C₃N₄ e Mo/g-C₃N₄) na oxidação catalítica do AM, bem como o efeito da concentração de H₂O₂ (5, 10, 50, 100 e 400 mM) mantidas demais condições reacionais.

Inicialmente, foi verificada a capacidade de adsorção do g-C₃N₄ puro, na ausência de H₂O₂, obtendo-se um valor de 7 mg de azul de metileno para cada 1 g de material (cerca de 14 % de remoção do AM), que é consistente com os resultados descritos na literatura [61, 65]. Em contrapartida, o Mo/g-C₃N₄ apresentou capacidade de adsorção de 27 mg de azul de metileno para cada 1 g do material (cerca de 47% de remoção do AM, na ausência de H₂O₂). Este efeito pode ser atribuído a um aumento na carga negativa do g-C₃N₄ após a dopagem com o metal, favorecendo a adsorção química das moléculas catiônicas de AM na superfície do Mo/g-C₃N₄.

Para avaliar a oxidação catalítica do corante, inicialmente foi utilizado o trióxido de molibdênio (MoO₃), obtido pela calcinação do MoO₂(acac)₂ a 550 °C e 400 mM de H₂O₂, como agente oxidante. Não foi observada redução significativa na concentração de AM, comprovando que o MoO₃ não atua como catalisador na reação de estudo, uma vez que as moléculas de azul de metileno permaneceram estáveis na solução. Já com o g-C₃N₄ puro como catalisador e 400 mM de H₂O₂, em apenas 30 min de reação, a degradação do AM atingiu um estado estável, não aumentando com o decorrer do tempo.

Todavia, o catalisador Mo/g-C₃N₄ apresentou efeito notável na degradação do AM na presença de H₂O₂. A adição 5 mM de peróxido de hidrogênio à suspensão, nas mesmas condições experimentais, levou a uma forte diminuição da concentração do azul de metileno, mostrando uma descoloração superior a 60 % durante os primeiros 30 min de reação. Além disso, a taxa de degradação do corante aumenta com o aumento da concentração do oxidante de 5 mM a 50 mM. Já os perfis obtidos utilizando 100 mM e 400 mM de H₂O₂ foram muito semelhantes, indicando que a partir de 50 mM a degradação do AM se mantém elevada e praticamente inalterada. Portanto o excesso do oxidante não se faz necessário na reação, uma vez que não favorece a atividade, consome mais reagente e pode desativar o catalisador pela lixiviação das espécies ativas. Assim, 50 mM foi escolhida como a concentração ideal de peróxido de hidrogênio a ser utilizada nos demais experimentos, pois em concentrações

maiores o catalisador é saturado. Estes resultados fornecem fortes evidências de que, espécies altamente ativas são geradas pela interação do Mo/g-C₃N₄ com peróxido de hidrogênio, e estas reagem com as moléculas de AM, levando à sua oxidação.

Visando estudar a interação do Mo/g-C₃N₄ com peróxido de hidrogênio, foram realizadas análises FTIR do catalisador antes e após tratamento com H₂O₂, Figura 18 (b). O tratamento consistiu em umedecer qualitativamente o catalisador com H₂O₂ 10 M e, após secagem, analisar por infravermelho, visando identificar as mudanças na composição química do catalisador.

Pode-se verificar que a estrutura base do g-C₃N₄ é estável frente ao H₂O₂, uma vez que seus modos de vibração característicos (estiramento C-N aromático na faixa de 1570 – 1480 cm⁻¹ e o modo de respiração das unidades de triazina a 805 cm⁻¹)^[54] permaneceram praticamente inalterados após tratamento com H₂O₂. No entanto, novas bandas foram observadas em 958, 858, 650 e 572 cm⁻¹ após o catalisador ser tratado com peróxido de hidrogênio. A banda em 958 cm⁻¹ se relaciona com a vibração de estiramento da ligação oxo de molibdênio de alta valência (Mo=O), que apareceu em 945 cm⁻¹ no espectro da amostra não tratada, e foi deslocada devido as mudanças no ambiente químico dos íons Mo. A banda surgida em 858 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações de estiramento O-O das espécies peroxo (Mo-O₂), enquanto as bandas mais fracas em 650 e 572 cm⁻¹ provavelmente são concernentes à vibrações de estiramento assimétricas e simétricas, respectivamente, do grupo peroxo. Já foi relatado que espécies de oxo-peroxo Mo⁺⁶ cataliticamente ativas podem ser produzidas por tratamento de complexos de Mo⁺⁶ com TBHP ou peróxido de hidrogênio ^[66].

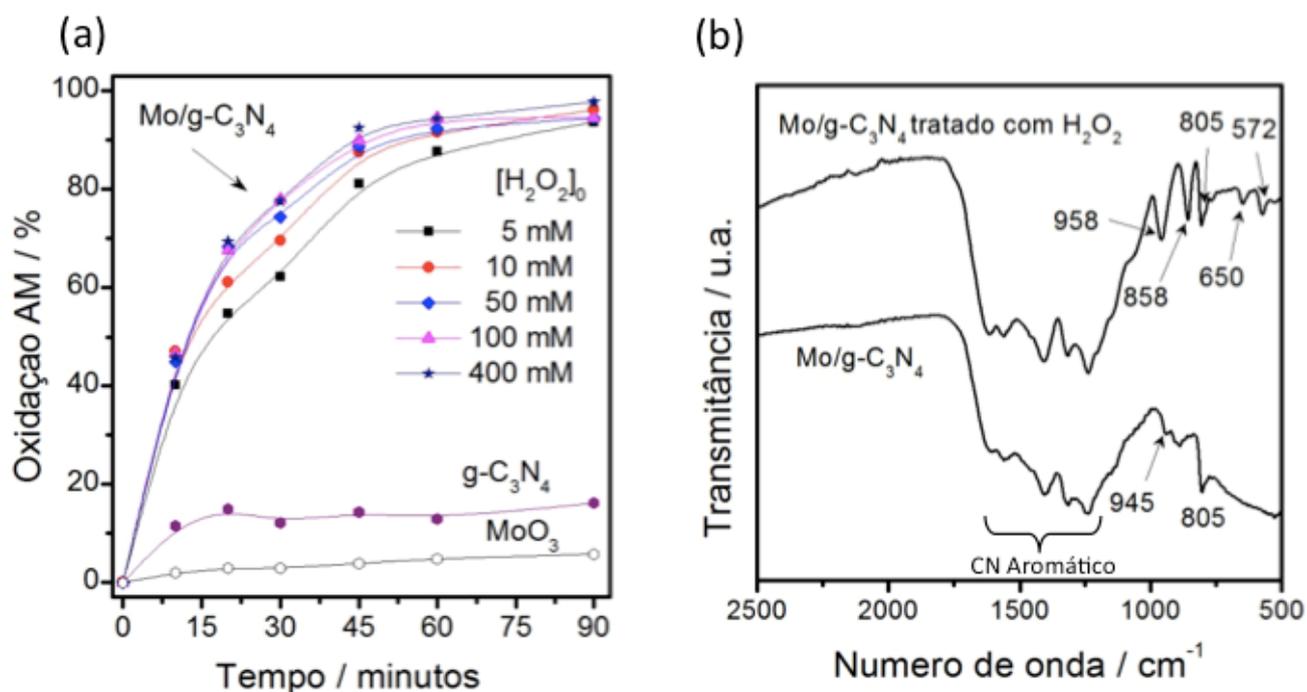


Figura 18. (a) Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na oxidação do azul de metileno pelo Mo/g-C₃N₄. Condições: [AM] = 50 mg L⁻¹; [Cat] = 1 g L⁻¹; pH inicial = 6,5; T = 25 °C (b) Espectro FTIR do Mo/g-C₃N₄ puro e tratado com H₂O₂.

A atividade catalítica depende diretamente das espécies ativas que o catalisador disponibiliza para a reação (a maioria se dá pela formação de radicais) [14, 67]. Para averiguar quais as espécies ativas do Mo/g-C₃N₄ responsáveis pela oxidação catalítica do AM na presença de H₂O₂, a reação foi realizada utilizando diferentes capturadores de radicais, conforme mostrado na Figura 19.

O metanol (MeOH) e o DMSO (dimetilsulfóxido) foram utilizados como agentes para suprimir os radicais OH• na solução. O íon iodeto, proveniente do KI (iodeto de potássio), foi usado para capturar radicais hidroxil produzidos na superfície do catalisador. A benzoquinona (BQ) foi empregada como um capturador de radicais de superóxido (O₂•⁻) e o TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) foi utilizado para capturar qualquer espécie radicalar [44]. Os resultados mostraram que a presença dos capturadores de radicais, mesmo em altas concentrações, não causou redução significativa na taxa de degradação do corante. Comprovando, portanto, que a oxidação do azul de metileno segue uma via majoritariamente não radicalar.

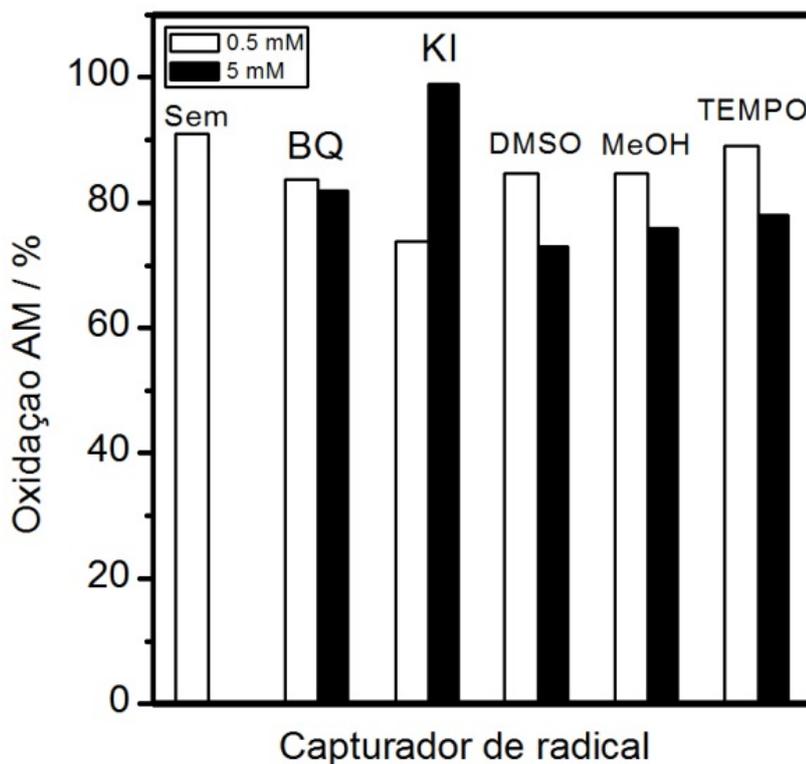


Figura 19. Porcentagem de degradação de AM na presença de capturadores de radical.

Assim, foi proposto um mecanismo de formação das espécies de oxigênio ativas da reação catalítica. Os íons de molibdênio provavelmente se encontram como espécies dispersas e isoladas, como sugerido pelos resultados de FTIR e coordenados quimicamente pelas cavidades N-piridínicas no plano do g-C₃N₄, ligados a dois átomos de O, formando o grupo oxo-molibdênio. Estes sítios de Mo, estabilizados no anel triazina do g-C₃N₄, poderiam interagir com o H₂O₂ para formar grupos peroxo-Mo, que são ativos e responsáveis pela oxidação. Tendo em vista esta discussão, é apresentado na Figura 20 um esquema proposto para a formação das espécies peroxo ativas no catalisador Mo/g-C₃N₄ pelo peróxido de hidrogênio.

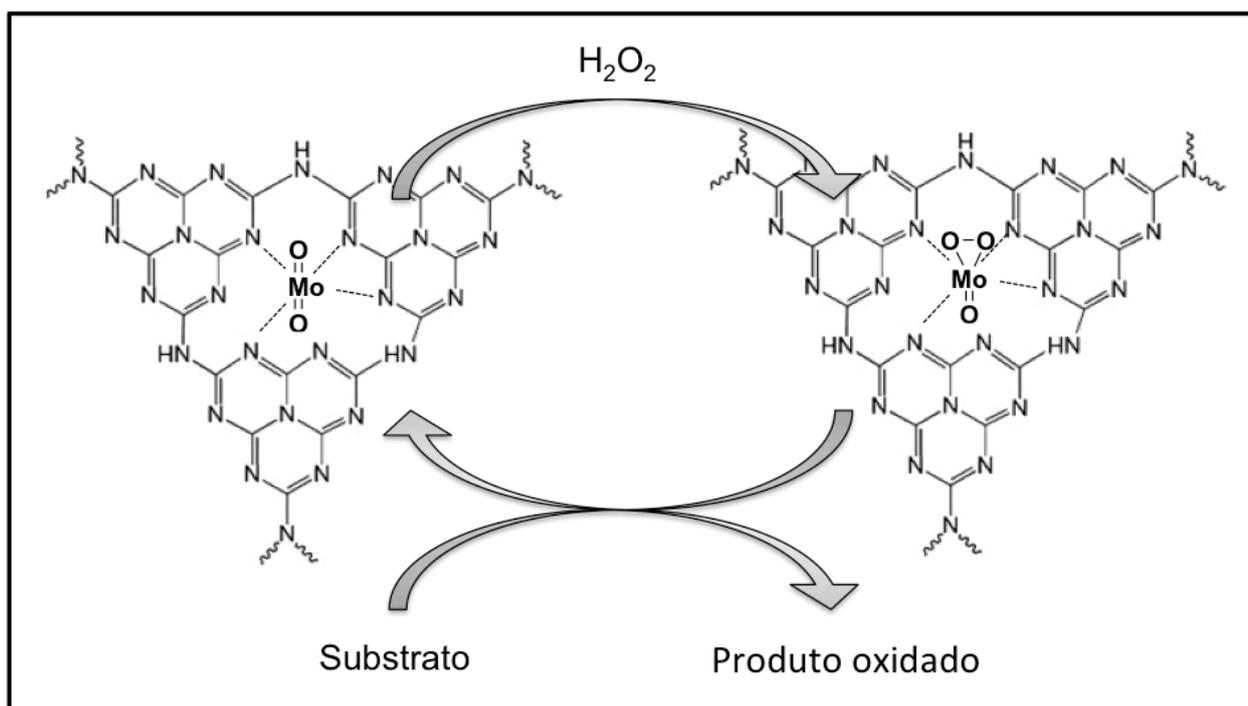


Figura 20. Formação de espécies peroxo ativas no catalisador Mo/g-C₃N₄ por H₂O₂.

Durante a oxidação do azul de metileno com o catalisador sintetizado Mo/g-C₃N₄, na presença de H₂O₂, foram formados intermediários, porém apenas as medidas de descoloração do corante não fornecem informações a respeito destes. Assim, os intermediários foram monitorados por ESI-MS no modo íon positivo, conforme mostrado na Figura 21. O primeiro refere-se ao espectro da solução aquosa de AM antes da reação, que exibe apenas um pico em $m/z = 284$, atribuído à estrutura catiônica característica do corante [68]. Este pico diminui gradualmente com o passar do tempo, em consequência da oxidação do azul de metileno, previamente descrita através da Figura 18. E, após 60 minutos de reação, o pico de $m/z = 284$ desaparece completamente, devido a completa degradação da estrutura do AM, e então surgem outros picos referentes a novos compostos formados.

Após 10 minutos de reação, foram detectados novos picos em $m/z = 318$ e 274 , sugerindo que a oxidação do corante foi iniciada por transferência de oxigênio do grupo peroxo para o átomo de enxofre, formando um sulfóxido [69]. E seguido por desmetilação e oxidação do nitrogênio, representados na Figura 22, através de uma rota proposta para a oxidação do corante. A formação não controlada de diversos intermediários, ruptura do anel aromático e até provável mineralização se devem à elevada razão molar H₂O₂/AM, superior a 300. Esta, promove oxidações sucessivas e não seletivas do substrato, até completa degradação.

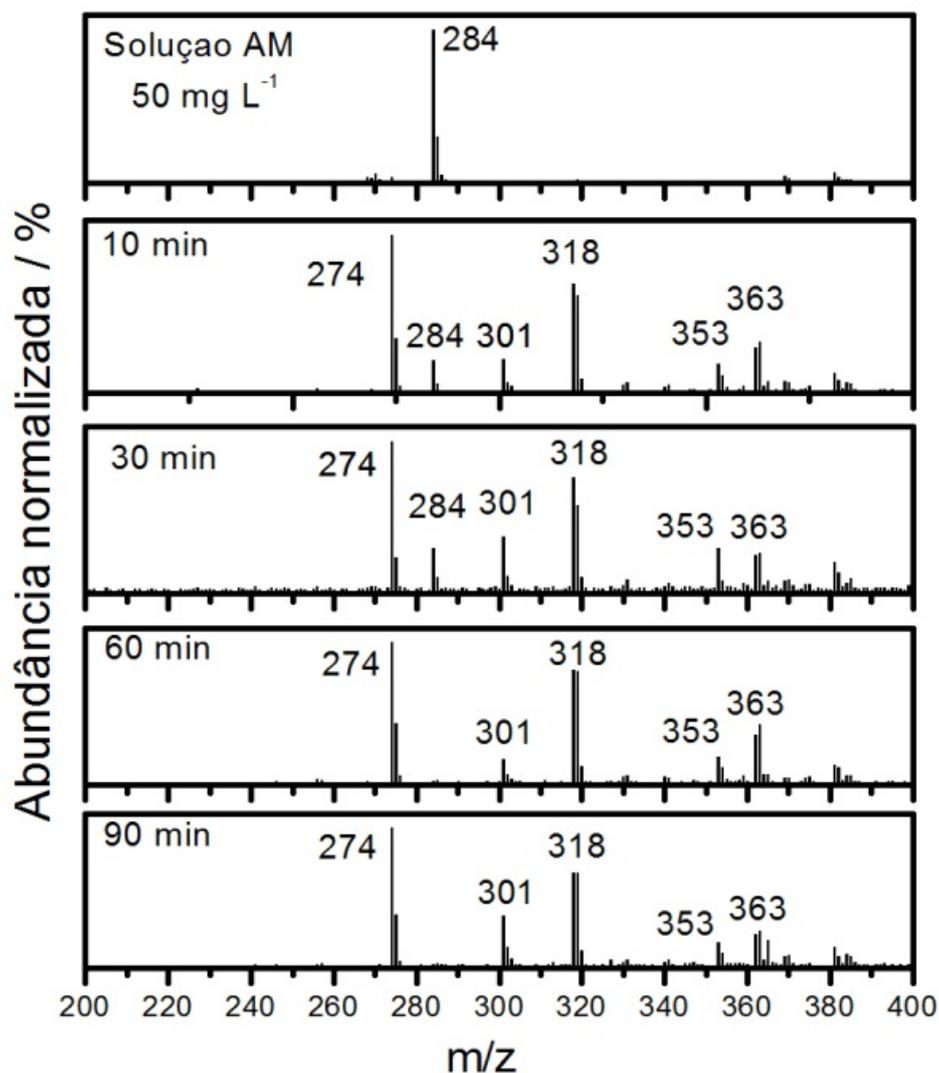


Figura 21. Espectro de massas ESI-MS modo íon positivo para oxidação do AM em água: AM não reagido e após 10, 30, 60 e 90 min de reação com H_2O_2 e $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$. Condições: $[\text{AM}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Cat}] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$; pH inicial = 6,5; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com os resultados descritos acima (Figuras 19, 20 e 21), é proposto um esquema para a rota de oxidação do AM pelo catalisador $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$, bem como as estruturas dos intermediários formados, apresentados na Figura 22. O primeiro, de $m/z = 284$, refere-se à estrutura inicial do corante catiônico. Após possível transferência de oxigênio do grupo peroxo para o átomo de enxofre, seguido de desmetilação para íon $m/z = 274$ e oxidação do nitrogênio, para íon $m/z = 318$ [69]. Os intermediários com $m/z = 353$ e 363 indicam possível ruptura do anel aromático, podendo sofrer oxidações sucessivas até completa degradação, resultando em CO_2 e H_2O e alguns íons inorgânicos, devido a presença de heteroátomos na molécula.

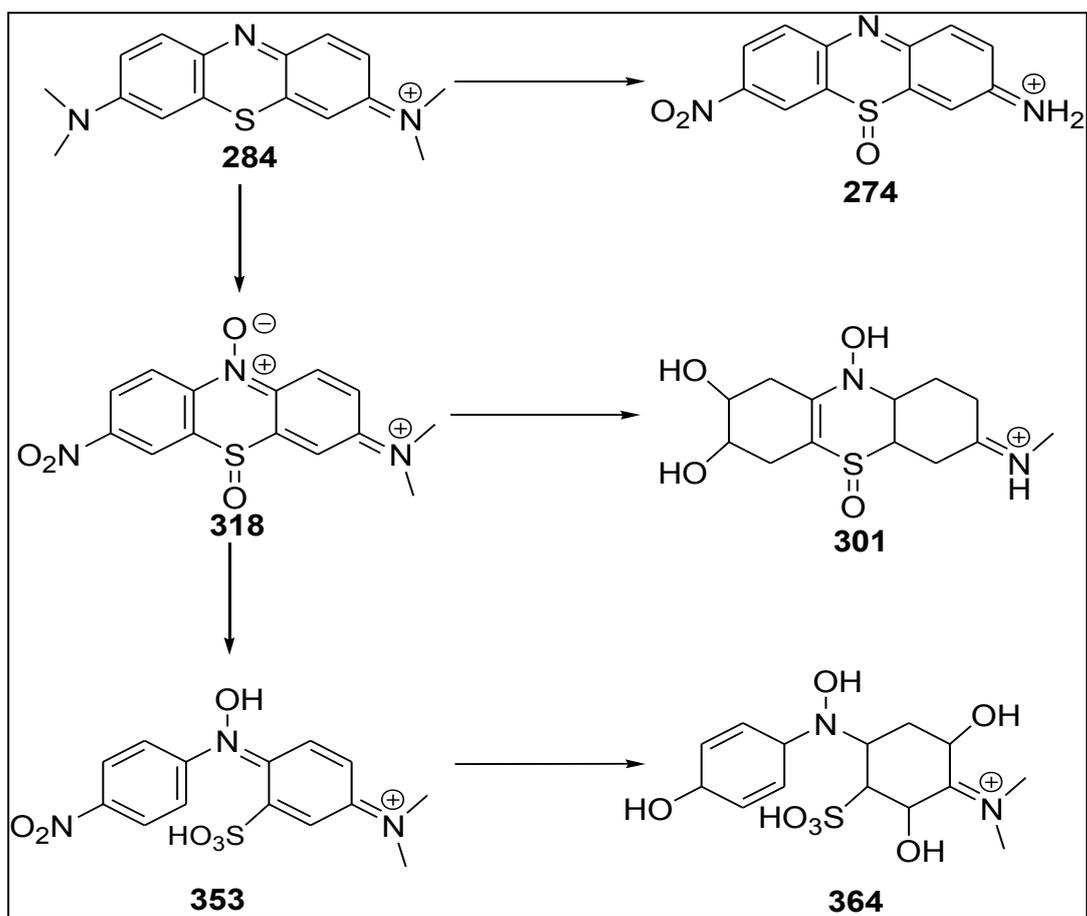
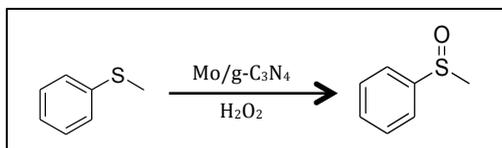


Figura 22. Rota de oxidação proposta para o AM pelo catalisador Mo/g-C₃N₄.

4.4 Atividade catalítica na oxidação seletiva de substratos orgânicos

Catalisadores à base de Mo^{+6} são conhecidos por apresentarem boa atividade e seletividade frente reações de epoxidação, e oxidação de compostos de enxofre e nitrogênio, utilizando H_2O_2 ou TBHP como oxidante [26, 27, 70]. Assim, além do emprego promissor na degradação de poluente orgânico, também foi estudada a aplicação do $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ na oxidação catalítica seletiva de diversos substratos orgânicos, em condições selecionadas, conforme descrito na Tabela 6. A oxidação das espécies foi comprovada através da cromatografia gasosa (identificados por GC-MS e quantificados por GC-FID usando padrões autênticos).

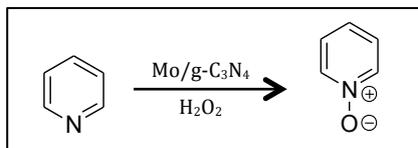
O catalisador sintetizado apresentou alta atividade e seletividade para a conversão de sulfetos em sulfóxidos (entradas 1 e 2), utilizando condições suaves de reação, isto é, temperatura ambiente e 1 equivalente de H_2O_2 (razão H_2O_2 /substrato igual a 1). O esquema abaixo representa a reação de oxidação do composto de enxofre em seu óxido correspondente.



Observa-se conversão de 98 % do metilfenilsulfeto com 1 h de reação (entrada 1) e do difenilsulfeto com 2 h de reação (entrada 2). Em ambos os casos houve alta seletividade para o sulfóxido correspondente (acima de 99 %). Além disso, a oxidação do composto de enxofre também foi direcionada para a formação da sulfona correspondente, usando razão H_2O_2 /substrato de 4 e 60 °C (entrada 3). Esta apresentou 100 % de conversão e seletividade superior a 99 %, demonstrando que o DFS pode ser completamente transformado em sulfóxido de difenila pelo catalisador nas condições estudadas. A oxidação do MFS também foi realizada na ausência do catalisador, apresentando baixíssima conversão de 18 % e 83 % de seletividade, comprovando a grande importância do catalisador nestas reações.

Foi possível, portanto, direcionar a formação do produto desejado (sulfóxido ou sulfona), controlando as condições da reação e utilizando o $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ como catalisador. Este resultado é muito promissor, uma vez que pouquíssimos catalisadores oxidam seletivamente a sulfóxido e/ou sulfona. Karimi *et al.* estudaram a oxidação seletiva de sulfetos, catalisados por tungstato de amônio suportado em sílica, obtendo conversão completa de MFS em sulfóxido com 82 % de seletividade após 1,5 h, utilizando 3 equivalentes de H_2O_2 [71].

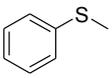
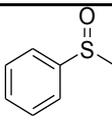
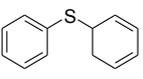
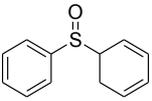
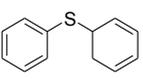
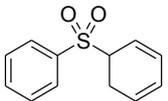
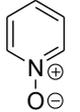
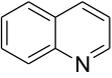
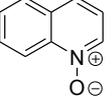
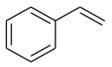
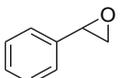
Neste trabalho, também foi estudado o uso do Mo/g-C₃N₄ na oxidação seletiva de compostos nitrogenados à temperatura ambiente, com 5 equivalentes de H₂O₂, apresentando boa atividade. O esquema abaixo representa a reação de oxidação do composto nitrogenado em seu óxido correspondente.



Observa-se que 87 % de piridina (entrada 4) e 81 % de quinolina (entrada 5) foram oxidados com para N-óxidos, com alta seletividade (> 99 %), após 12 h. Estes resultados foram notavelmente próximos daqueles obtidos com polioxometalato homogêneo [70, 72, 73]. Esta elevada eficiência pode ser atribuída à alta dispersão dos sítios catalíticos ativos de Mo na superfície do g-C₃N₄, aproximando sua atividade daquela utilizando catalisadores homogêneos de molibdênio.

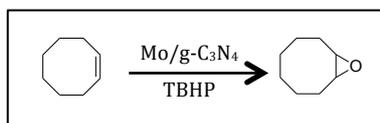
Foram observadas melhores conversões catalíticas para os compostos sulfurados do que para os nitrogenados. Isto se deve porque o enxofre é mais macio do que o nitrogênio e o Mo⁺⁶ é um ácido macio. Portanto, o sítio ativo do catalisador reage melhor com os compostos de 'maciez semelhante', neste caso os de enxofre [73].

Tabela 6. Atividade catalítica do Mo/g-C₃N₄ na oxidação seletiva de substratos orgânicos.

Entrada	Massa (mg)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Substrato	Produto (s)	Conv. (%)	Selet. (%)
1	24	25	2			98	>99
2	25	25	1			98	>99
3 *	25	60	1			100	>99
4	50	25	12			87	>99
5	50	25	12			81	>99
6	100	65	24			42	91
7	100	65	24			47	62

* Condição da reação: 15 mL de acetonitrila, H₂O₂/substrato = 4.

Ainda foi avaliada a potencial aplicação do Mo/g-C₃N₄ frente a epoxidação de olefinas, usando TBHP como oxidante, conforme representado no esquema abaixo.



Nota-se na entrada 6 da Tabela 6 que, dentro de 24 h, o material converteu 42 % de cis-cicloocteno a epóxido, apresentando boa seletividade (91 %). Enquanto para o estireno (entrada 7), o catalisador apresentou 47 % de conversão com 62 % de seletividade para o epóxido, nas mesmas condições.

Resultados semelhantes foram obtidos por Valente *et al.* na epoxidação de cis-cicloocteno utilizando MoO₃/bipiridina como catalisador, alcançando 90-95 % de conversão após 24 h com 100 % de seletividade em relação ao epóxido [74]. Yang e colaboradores

também relataram a epoxidação do cis-cicloocteno e do estireno com catalisadores de zeólitas dopadas com vanádio, obtendo 44 % de conversão e 94 % de seletividade para o cicloocteno e 98 % de conversão com 53 % de seletividade para estireno [75]. Fernandes et al. estudaram a epoxidação de olefinas usando nanopartículas de MoO₃ como catalisador, atingindo 100 % de conversão e seletividade para a o cis-cicloocteno, enquanto a conversão do estireno atingiu 83 % com 23 % de seletividade, em condições semelhantes [08].

Esses resultados comprovam que o Mo/g-C₃N₄ sintetizado é um catalisador versátil para a oxidação seletiva e não seletiva sob condições suaves (temperatura ambiente). Além disso, é o único catalisador até o momento já publicado que promove oxidação seletiva de compostos sulfurados, nitrogenados e epoxidação [76]. Sua atividade catalítica excepcional é atribuída principalmente à presença de sítios ativos de Mo, altamente dispersos, estabilizados por grupos de nitrogênio na superfície do g-C₃N₄ [70].

4.5 Testes de reuso para oxidação não seletiva do AM e oxidação seletiva dos substratos orgânicos

Foram realizadas experiências adicionais para examinar a estabilidade do catalisador Mo/g-C₃N₄ na oxidação não seletiva do azul de metileno com H₂O₂. Os resultados estão representados na Figura 23. É possível observar na Figura 23 (a) uma redução gradativa na degradação do AM ao longo dos cinco ciclos de reuso do catalisador. Esta diminuição pode ser atribuída à perda do catalisador durante o processo de centrifugação e, principalmente, à lixiviação dos centros ativos de Mo da matriz do g-C₃N₄ durante a oxidação. Os resultados apresentados estão concordantes com os encontrados na literatura, mostrando que um dos principais desafios dos catalisadores de molibdênio suportados é evitar a lixiviação dos sítios ativos que são transformados em espécies do tipo peroxo-molibdênio solúveis na presença de peróxido de hidrogênio aquoso [28, 70, 77, 78].

A quantidade de Mo solúvel em cada ciclo foi determinada por espectrometria de absorção atômica e está representada na Figura 23 (b). O resultado da análise de Mo no filtrado mostra que, cerca de 2,7 % em massa de molibdênio foi lixiviado do g-C₃N₄ para a solução no primeiro reuso, e 1,3; 0,80; 0,50 e 0,38 % em massa, foram liberados nos ciclos de reuso consecutivos. Verifica-se que a maior taxa de lixiviação do Mo ocorre no primeiro uso do catalisador, reduzindo drasticamente nos decorrer dos reusos subsequentes, uma vez que grande parte do metal já foi previamente removido do suporte, no ciclo do uso anterior.

Assim, é possível comprovar a relação direta entre a atividade do catalisador e as espécies ativas presentes neste, pois, quanto mais sítios ativos de Mo foram lixiviados da sua estrutura, menor foi o percentual de oxidação do AM.

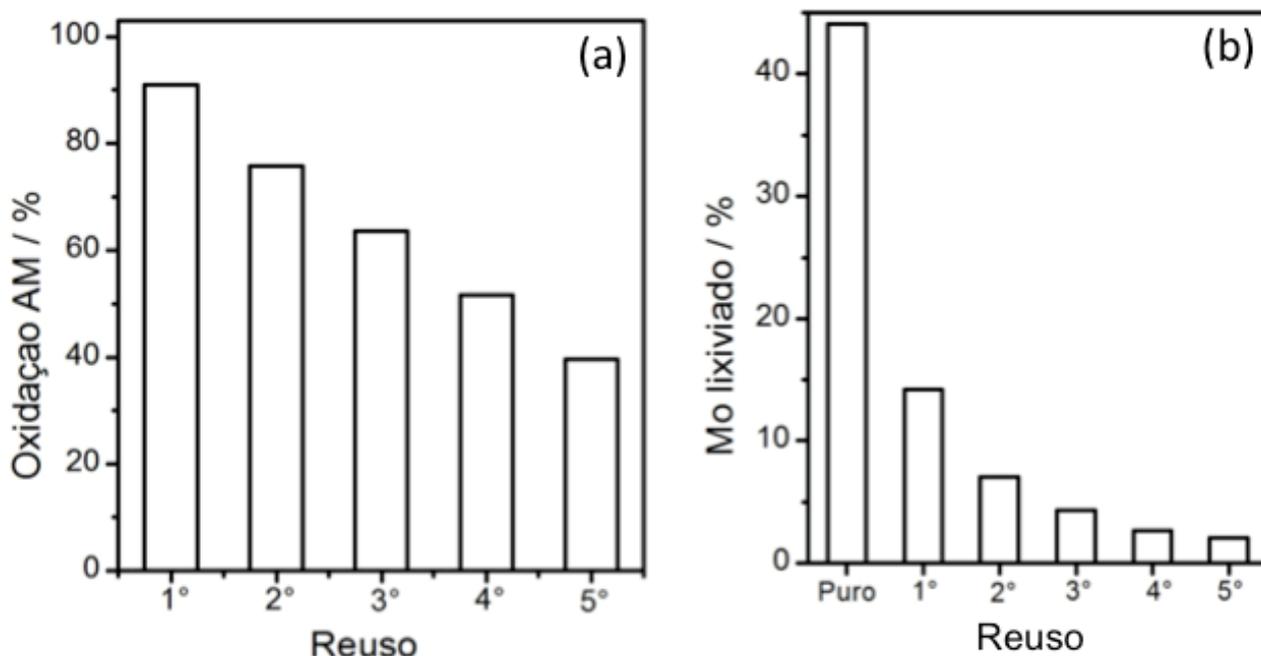


Figura 23. (a) Estudo do reuso nas reações de degradação do AM com o Mo/g-C₃N₄ (b) Estudo do teor de Mo lixiviado nos reusos do catalisador. Condição: [AM] = 50 mg L⁻¹; [Cat] = 1 g L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C; 90 min.

A Figura 24 mostra o teor de Mo lixiviado para o meio reacional durante a reação catalítica de oxidação de AM o quando apenas o catalisador está presente em solução aquosa de H₂O₂ na ausência de substrato. Observou-se que ambos os casos apresentaram taxas de lixiviação semelhantes, com um discreto aumento na lixiviação do metal ao reagir apenas com o peróxido de hidrogênio. Assim, nota-se que o efeito do H₂O₂ em desestabilizar o catalisador e liberar o Mo da estrutura do g-C₃N₄ para a solução, se dá independente da presença do ciclo catalítico de oxidação do corante ocorrer ou não [70]. Portanto, o AM não influencia na lixiviação e a interação direta entre o peróxido e o catalisador é a responsável pela lixiviação das espécies ativas do metal para a solução, reduzindo a atividade do catalisador no decorrer dos ciclos catalíticos.

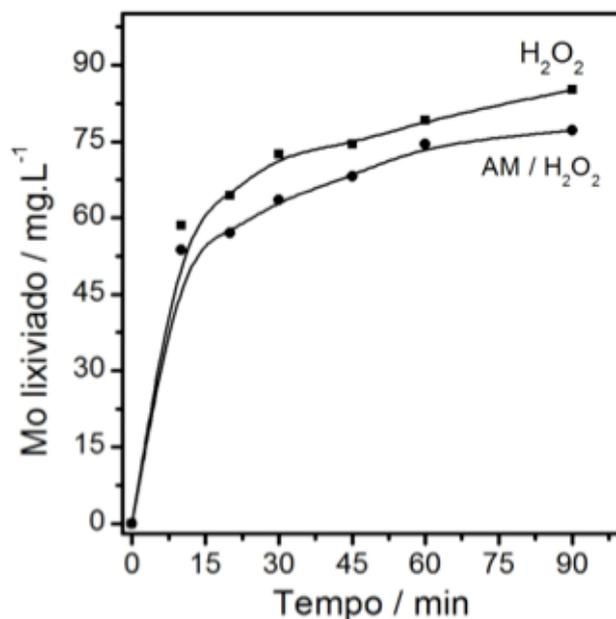


Figura 24. Estudo do Mo lixiviado do Mo/g-C₃N₄ na reação de degradação do AM em solução aquosa de H₂O₂.
 Condição: [AM] = 50 mg L⁻¹; [Cat] = 1 g L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C; 90 min.

Ainda foi estudada a influência de uma possível reação homogênea simultânea do Mo lixiviado durante oxidação do AM, mostrada na Figura 25. Nota-se que, ao remover o catalisador da solução após 10 minutos de reação, o processo de oxidação é interrompido e se mantém praticamente constante com o passar do tempo, resultando em aproximadamente 50 % de degradação do corante. Também não nota-se redução significativa na concentração de AM utilizando a solução lixiviada do catalisador para uma nova oxidação do corante. Este resultado comprova que as espécies ativas de molibdênio suportadas na estrutura do g-C₃N₄ são as responsáveis pela atividade catalítica e que as espécies de Mo solúveis não são ativas para a oxidação do corante.

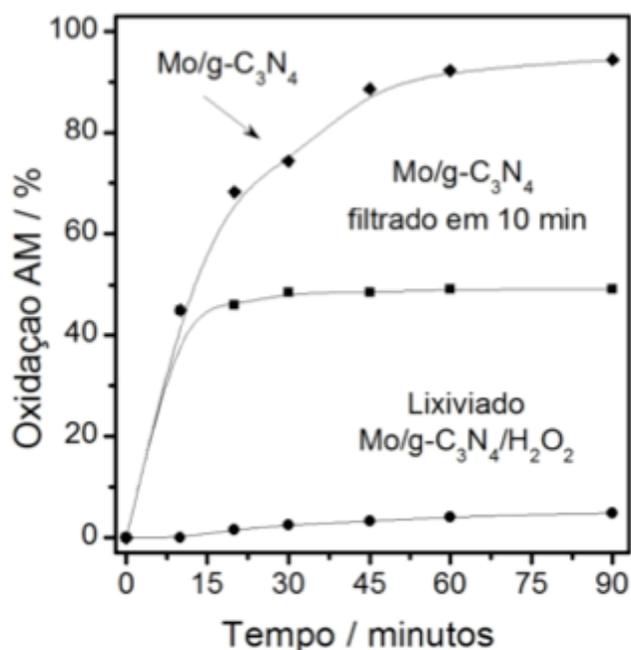


Figura 25. Contribuição da reação homogênea na degradação do AM com o Mo/g-C₃N₄ e solução aquosa de H₂O₂. Condição: [AM] = 50 mg L⁻¹; [Cat] = 1 g L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 50 mM; pH inicial = 6,5; T = 25 °C; 90 min.

A Figura 26 (a) apresenta as curvas de TGA para as amostras de g-C₃N₄ puro e Mo/g-C₃N₄ antes e após uso na oxidação do AM realizadas em atmosfera de ar. Nota-se que o g-C₃N₄ puro apresenta apenas uma perda de massa em torno de 550 °C que pode ser atribuída a referente à combustão completa do material. Por outro lado, a dopagem com o metal fez com que a principal perda de massa da amostra, ocorresse em uma temperatura menor (de 550 °C do g-C₃N₄ puro, para 421 °C do Mo/g-C₃N₄), provavelmente pelo Mo catalisar a queima do g-C₃N₄.

Após a queima, o g-C₃N₄ puro não apresenta resíduo, uma vez que a amostra foi totalmente consumida (0 % de massa restante). Já para o Mo/g-C₃N₄ antes do uso, observa-se um resíduo de 28,1 % de massa, referente ao molibdênio inorgânico (MoO₃) presente na amostra. Como o metal é lixiviado da estrutura do catalisador durante a oxidação do AM, após as reações, nota-se que o resíduo em porcentagem de massa de Mo é menor do que a metade daquele para o material antes do uso. Confirmando, portanto, a perda considerável do metal que ocorre durante as reações de oxidação do corante, conforme descrito previamente.

Por fim, a Figura 26 (b) mostra a análise FTIR para as amostra de Mo/g-C₃N₄ antes e após uso, na oxidação do AM. É possível verificar após o uso ocorre um aumento na intensidade da banda de estiramento O-H, em aproximadamente 3200 cm⁻¹, provavelmente causado pela presença de água não removida na amostra. O espectro também apresenta diferenças na região entre 2000 e 1000 cm⁻¹, devido às deformações das ligações N-H, uma

vez que ocorrem mudanças no ambiente químico. As mudanças podem estar relacionadas à modificações na estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ou à adsorção no catalisador de subprodutos da oxidação do AM. Também são observadas mudanças na região abaixo de 1000 cm^{-1} , possivelmente devido a abertura do anel do grupo peroxo-Mo, seguido pela formação de OH e conseqüente perda da atividade.

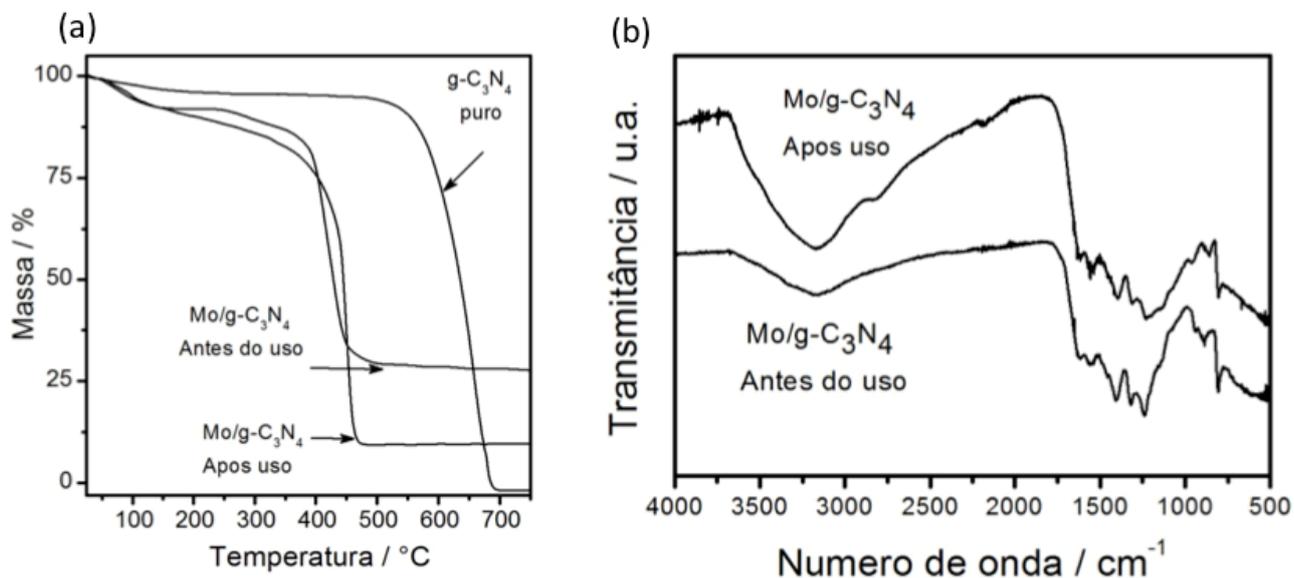


Figura 26. Análises do catalisador $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ antes e depois da oxidação do AM (a) TGA em atmosfera de ar sintético, fluxo de gás de 50 mL/min e a 10 °C/min até 800 °C e (b) FTIR.

Foi estudado ainda o reuso do $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ na oxidação seletiva do metilfenilsulfeto a sulfóxido, na presença de peróxido, por cinco ciclos de reuso, conforme mostrado na Figura 27. No decorrer dos ciclos a conversão permaneceu entre $90 - 94\%$, com seletividade superior a 99% para todos os testes. A alta estabilidade do $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ para a oxidação do MFS pode ser atribuída à baixa concentração de oxidante no meio (razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$ igual a 1), levando à menor formação de espécies peroxo solúveis durante os reusos, ou seja, menor lixiviação das espécies ativas que promovem a oxidação do substrato. Assim, é possível reutilizar pelo menos cinco vezes o catalisador na oxidação de composto de enxofre nestas condições, sem perda da atividade ou seletividade.

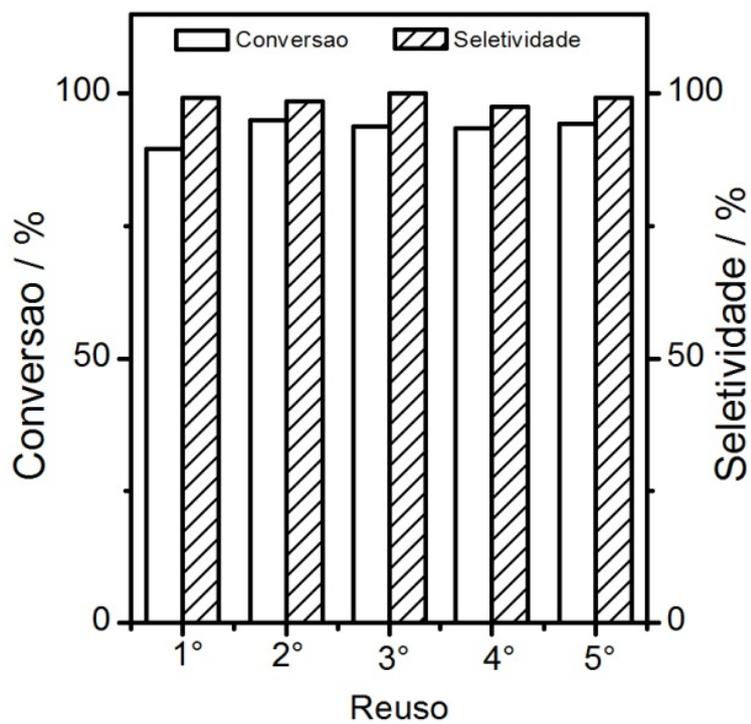


Figura 27. Estudo do reuso na oxidação seletiva do metilfenilsulfeto com Mo/g-C₃N₄. Condição: 1 mmol de metilfenilsulfeto; 25 mg de Mo/g-C₃N₄; 1 mmol de H₂O₂; 15 mL de metanol; T = 25 °C; 90 min.

4.6 Remoção de composto sulfurado em matriz simulada de petróleo por dessulfurização oxidativa (ODS)

Neste trabalho foi demonstrado que o nitreto de carbono grafitico dopado com molibdênio atua como eficiente catalisador nas reações de degradação de azul de metileno e oxidação de compostos sulfurados e nitrogenados, na presença de H_2O_2 como oxidante. A oxidação dos compostos orgânicos sulfurados presentes no petróleo utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante inevitavelmente envolve um sistema bifásico. Neste, os compostos de enxofre estão presentes na fase de apolar e a solução aquosa de peróxido de hidrogênio na fase polar. Com isso, devido à baixa solubilidade dos compostos sulfurados em água, o sistema catalítico apresentará forte limitação por transferência de massa entre fases imiscíveis [79].

Para solucionar parcialmente este problema, foi utilizada a extração/oxidação simultânea (descrito na Figura 3). Inicialmente, os compostos de enxofre foram transferidos para a fase polar, por extração líquido-líquido, e, em seguida, convertidos por oxidação catalítica em moléculas de alta polaridade, insolúveis na fase orgânica [80].

Os resultados obtidos para a dessulfurização oxidativa da gasolina modelo, solução de dibenzotiofeno em cicloexano com teor de enxofre de 500 ppm, estão ilustrados na Figura 28. As reações ocorreram a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e com razão molar H_2O_2/DBT 20:1, por 120 minutos, na ausência de catalisador (Experimento 12; Tabela 4), na presença de 2 g L^{-1} do $g-C_3N_4$ puro (Experimento 13; Tabela 4) e de 2 g L^{-1} do $Mo/g-C_3N_4$ (Experimento 1; Tabela 4). A oxidação do DBT foi comprovada através de cromatografia gasosa (identificado e quantificado por GC-FID).

Observa-se que, para a reação sem catalisador, a concentração de DBT não apresentou alteração significativa no decorrer dos 120 minutos. Com isso, evidenciando que o H_2O_2 é incapaz de oxidar diretamente as moléculas de DBT, fato que já foi reportado por diversos trabalhos [81, 82].

Utilizando o $g-C_3N_4$ puro, foi observada uma ínfima redução, de cerca de 10 %, na concentração do DBT nos primeiros 10 minutos, se mantendo inalterada até o fim da reação. Esta diminuição possivelmente se deve à adsorção das moléculas do composto sulfurado na estrutura do $g-C_3N_4$, reduzindo discretamente sua concentração no meio, porém, atingindo a saturação após 10 minutos de reação.

Na presença do catalisador $Mo/g-C_3N_4$, a concentração de DBT na fase simulada de petróleo diminuiu progressivamente, reduzindo aproximadamente 50 % em apenas 30 minutos. Ao final dos 120 minutos de reação atingiu a remoção quase completa (97 %) do

composto de enxofre. Assim, foi comprovada a elevada eficiência do catalisador Mo/g-C₃N₄ na remoção de DBT da gasolina simulada. Estes resultados evidenciam que a dopagem com molibdênio na matriz de g-C₃N₄ é essencial para a ocorrência da oxidação catalítica.

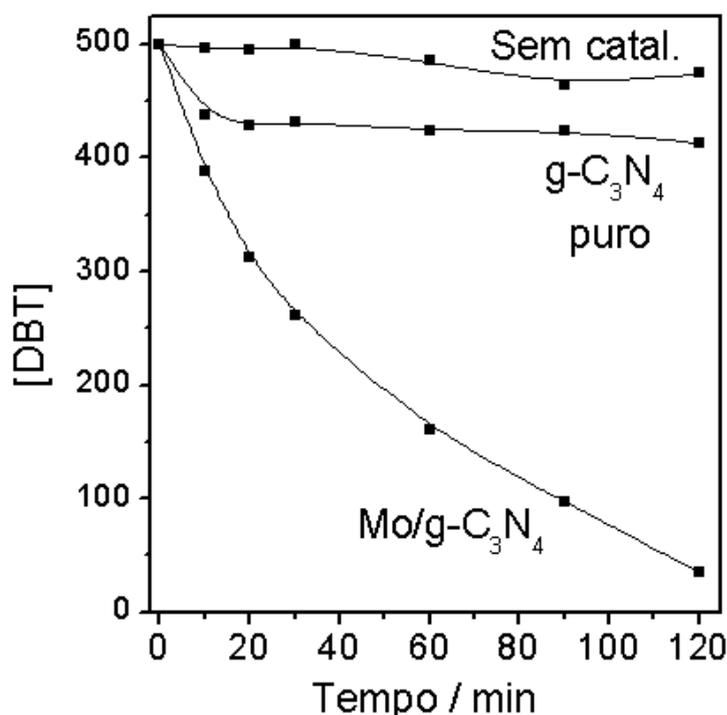


Figura 28. Variação da concentração de DBT em ciclohexano, na ausência de catalisador, na presença de 1 g L⁻¹ do g-C₃N₄ puro e de 2 g L⁻¹ Mo/g-C₃N₄. Condição: 60 °C e razão O/S igual a 20.

Inicialmente, foi estudado o efeito da concentração do catalisador na eficiência da oxidação do dibenzotiofeno (Experimentos 1, 9, 10 e 11; Tabela 4), na mesma temperatura (60 °C) e razão O/S (igual a 20), mostrado na Figura 29. Verificou-se que, com o aumento da concentração do Mo/g-C₃N₄ (de 1 a 4 g L⁻¹), houve maior redução na concentração de DBT no meio, bem como o aumento da velocidade em que a reação se processa. Isto ocorreu pois, se tratando de um catalisador heterogêneo, quanto maior for sua concentração, maior o número de sítios ativos disponíveis no meio, capazes de promover a oxidação do substrato.

A concentração do catalisador definida como padrão para as reações de dessulfurização oxidativa realizadas neste trabalho foi de 2 g L⁻¹. Uma vez que apresenta eficiente redução na concentração de DBT, utilizando baixa quantidade de catalisador, após 120 minutos de reação. A eficiência da reação com 4 g L⁻¹ (melhor atividade, com praticamente 100 % de remoção de DBT, após 120 minutos) é muito próxima daquela

escolhida, porém, gastando o dobro da quantidade de catalisador, o que não é interessante, principalmente do ponto de vista econômico.

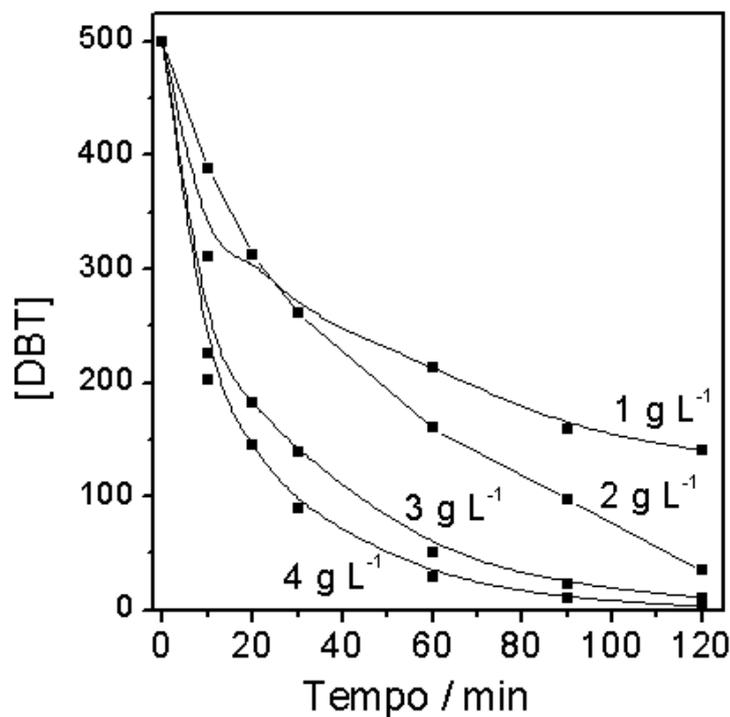


Figura 29. Efeito da concentração do catalisador Mo/g-C₃N₄ na redução da concentração do DBT. Condição: 60 °C e razão O/S igual 20.

Também foi estudada a atividade catalítica do Mo/g-C₃N₄ em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (razão O/S), mantidas as mesmas condições de temperatura (60 °C) e concentração do catalisador (2 g L⁻¹), descritas nos Experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 da Tabela 4. Os resultados estão representados na Figura 30, que mostram elevada atividade catalítica em concentrações mínimas de H₂O₂ (O/S = 5), removendo praticamente 100 % de enxofre, após 120 minutos de reação.

Porém, ao contrário do que se esperava, o aumento da concentração de H₂O₂ (razão O/S) leva a uma diminuição na atividade do catalisador, tornando as reações mais lentas. Este resultado sugere que o excesso do oxidante promove uma desativação parcial do catalisador. Uma possível explicação para este fato é que, com o aumento da concentração de peróxido, ocorre maior lixiviação das espécies ativas de Mo da estrutura do catalisador para a solução, reduzindo assim sua atividade catalítica.

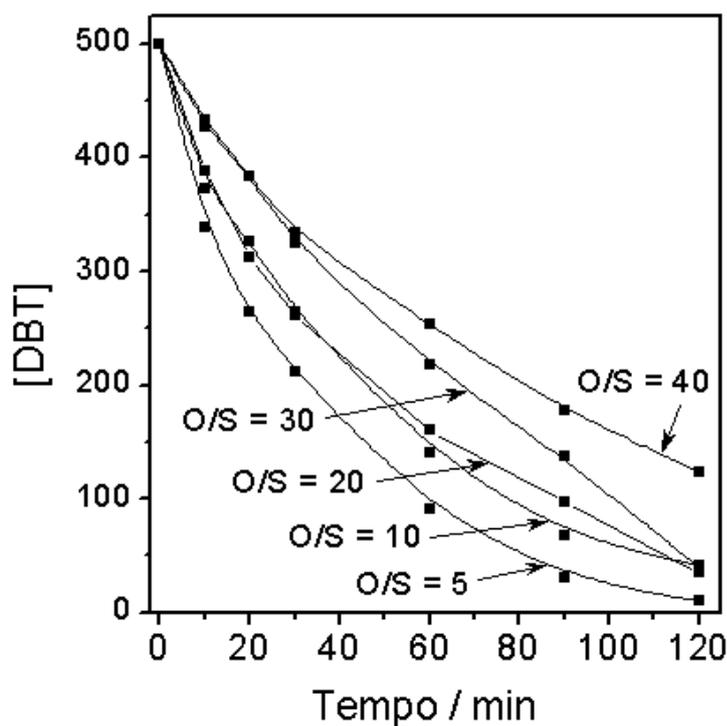


Figura 30. Efeito da razão O/S na redução da concentração do DBT. Condição: 60 °C e 2 g L⁻¹ de Mo/g-C₃N₄.

Por fim, foi investigado o efeito da temperatura na atividade do catalisador (Figura 31), visando a redução da concentração do dibenzotiofeno na gasolina simulada por ODS, mantidas a concentração do Mo/g-C₃N₄ (2 g L⁻¹) e a razão O/S=20, de acordo com os Experimentos 1, 6, 7 e 8 da Tabela 4. Observa-se que o aumento da temperatura leva a um aumento na velocidade de remoção de enxofre, conforme esperado, aumentando de 30 % de redução de DBT a 25 °C, para 99 % a 80 °C. Porquanto, reações catalíticas são mais rápidas e apresentam maiores rendimentos a temperaturas mais elevadas.

Entretanto, o uso de temperaturas muito altas não é interessante, pois, além de suscitar maior perigo, demandam maior gasto energético. Desse modo, a temperatura de 60 °C foi estabelecida como padrão a ser usada nas reações de ODS deste trabalho. Visto que é uma condição mais branda e apresentou eficiência catalítica muito próxima daquela a 80 °C, na redução na concentração de DBT, após 120 minutos de reação.

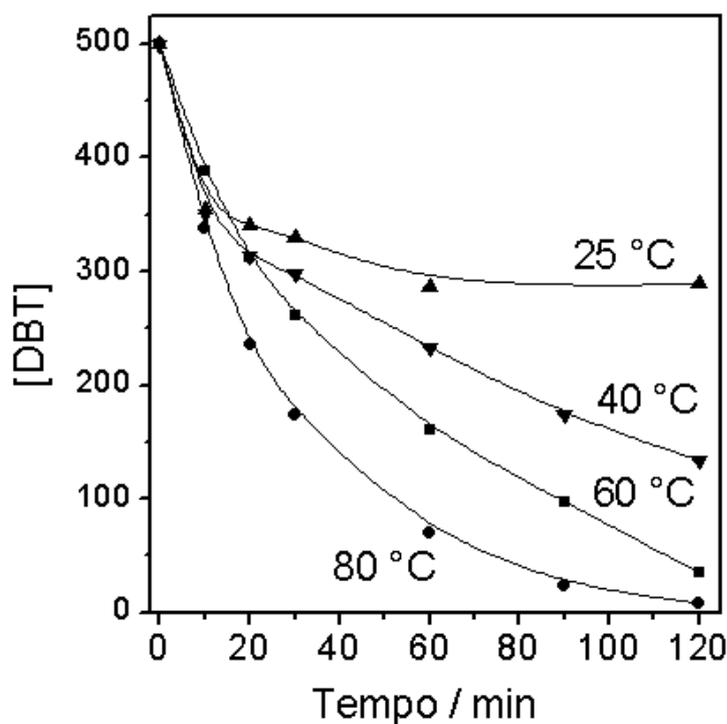


Figura 31. Efeito da temperatura na redução da concentração do DBT. Condição: 2 g L⁻¹ de Mo/g-C₃N₄ e O/S igual a 20.

Assim, as condições escolhidas como padrão para a dessulfurização oxidativa pelo Mo/g-C₃N₄, foram 2 g L⁻¹ de catalisador, razão O/S igual a 20 e 60 °C, promovendo a redução quase completa (97 %) da concentração de DBT, em 2 horas de reação.

Foi realizado também um estudo das leis de velocidade das reações de ODS pelo Mo/g-C₃N₄. Assumindo que a cinética de transferência do dibenzotiofeno da fase do ciclohexano para a fase da acetonitrila seja rápida e que [DBT] é a concentração de DBT na solução, [cat] a concentração do catalisador, [H₂O₂] é a concentração de peróxido de hidrogênio, α , β , γ são as ordens de reação e k a constante de velocidade. Com isso, a equação matemática que representa a lei da velocidade da reação está descrita na Eq. 2.

$$\frac{d [DBT]}{dt} = -k \cdot [cat]^{\alpha} \cdot [H_2O_2]^{\beta} \cdot [DBT]^{\gamma} \quad (\text{Eq. 2})$$

A constante de velocidade (k) é dada pela equação de Arrhenius (Eq. 3), em que, A_0 é o fator pré-exponencial de frequência, E_a a energia de ativação, T a temperatura (em K) e R a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$k = A_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. 3})$$

Assumindo que a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{cat}]$ sejam aproximadamente constantes durante a reação, pode-se escrever a Eq. 4, onde Z é uma constante. E assim reescrever a Eq. 2, conforme a Eq. 5.

$$Z = k \cdot [\text{cat}]^\alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^\beta \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{d [\text{DBT}]}{dt} = -Z \cdot [\text{DBT}]^\gamma \quad (\text{Eq. 5})$$

Além disso, admitindo a cinética da reação como de pseudo primeira ordem com relação ao DBT ($\gamma = 1$), integrando a Eq. 5 obtêm-se a Eq. 6.

$$\ln ([\text{DBT}]/[\text{DBT}]_0) = -Z \cdot t \quad (\text{Eq. 6})$$

Assim, através da Figura 32 (a) observa-se que o modelo de cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT (Eq. 6), pôde ser ajustado com razoável concordância ao conjunto de dados experimentais. Além disso, mantendo constantes a $[\text{cat}]$ e a temperatura, a Eq. 4 pode ser reescrita na Eq. 7.

$$\ln Z = \ln (k \cdot [\text{cat}]^\alpha) + \beta \cdot \ln [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{Eq. 7})$$

O primeiro termo da Eq. 7 é uma constante e representa o coeficiente linear, e β é o coeficiente angular do gráfico da Figura 32 (b), que mostra a dependência linear entre $\ln (Z)$ e $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$. Os resultados indicam que $\beta \approx -0,5$, com relação à concentração de H_2O_2 . Este valor negativo reflete a desativação do catalisador quando a concentração de H_2O_2 aumenta. O que foi comprovado experimentalmente e relatado nos resultados da Figura 30 [83].

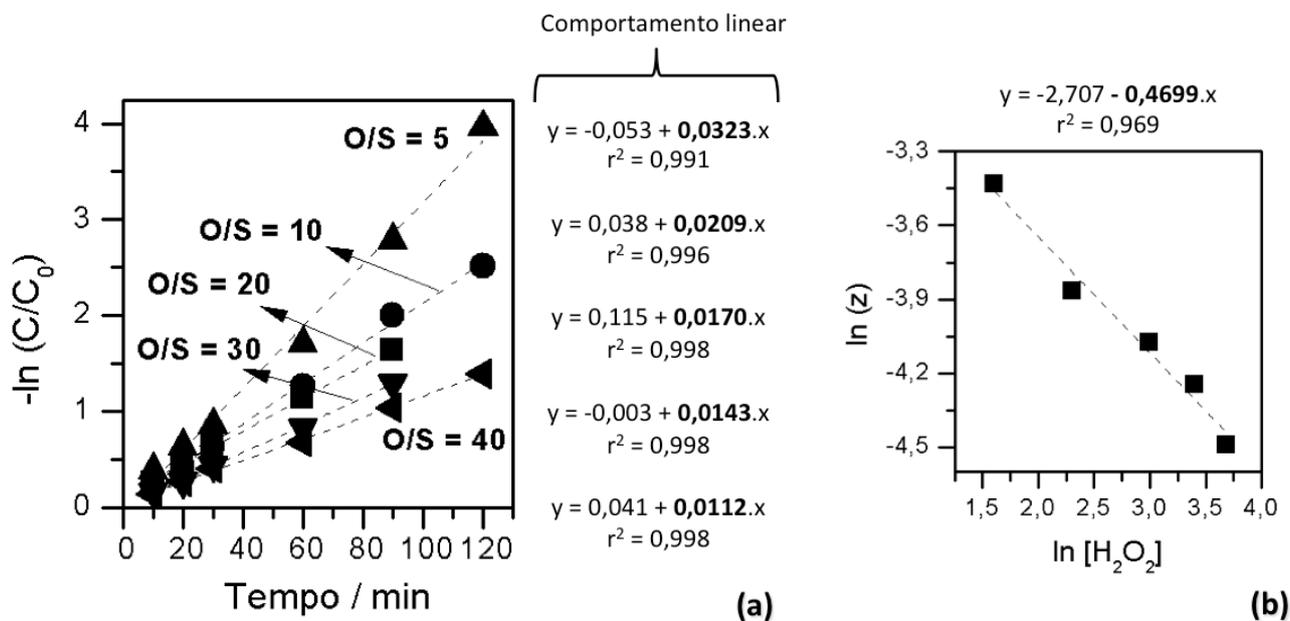


Figura 32. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes concentrações de H_2O_2 . Condição: 2 g L^{-1} de catalisador a 60°C (b) Dependência linear entre $\ln(Z)$ e $\ln[H_2O_2]$.

De forma análoga, também foi obtida a ordem de reação em relação à concentração do catalisador. Para tal, foi analisada a cinética da reação, mantidas constantes a temperatura e a concentração do peróxido, conforme indicado na Figura 33 (a). Os resultados também demonstraram boa correlação linear para as cinéticas de pseudo primeira ordem com relação ao DBT.

Através da Figura 33 (b), que mostra a dependência linear entre $\ln(Z)$ e $\ln[\text{cat}]$, é possível observar que $\alpha \approx 1$. Com isso, confirmando que a cinética é de pseudo primeira ordem com relação ao catalisador.

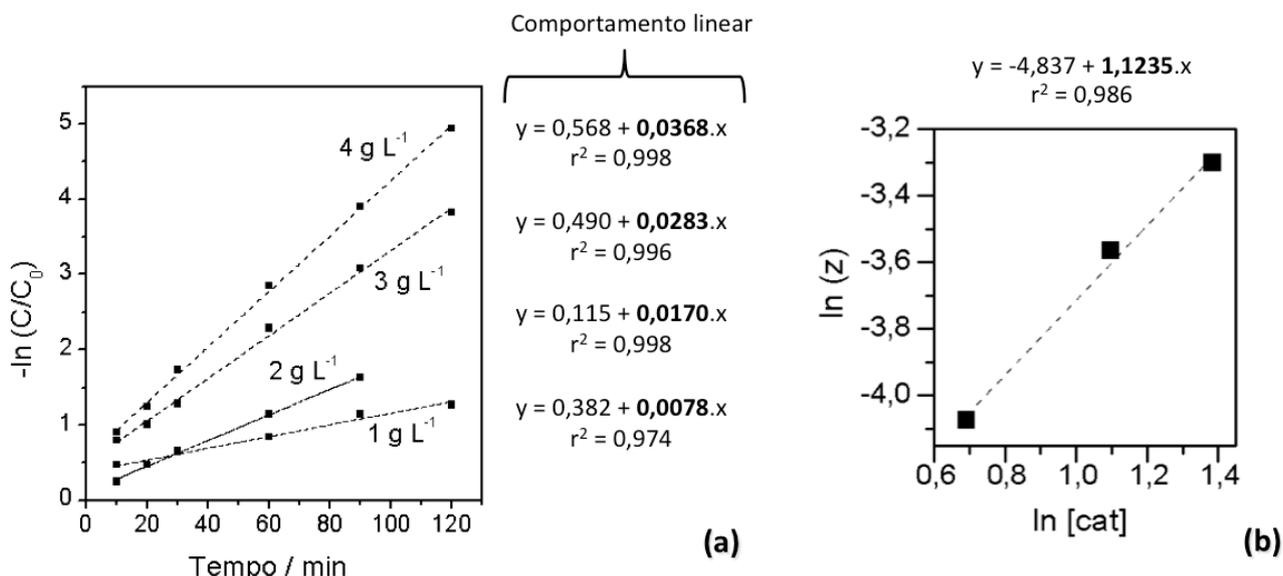


Figura 33. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação o DBT, em diferentes concentrações do catalisador. Condição: razão O/S igual a 20 a 60 °C (b) Dependência linear entre $\ln(Z)$ e $\ln[\text{cat}]$.

Por fim, analisou-se a cinética da reação em relação à temperatura, em constantes concentrações de catalisador e peróxido, mostrados na Figura 34 (a). Onde as cinéticas de pseudo primeira ordem com relação ao DBT, também apresentaram boa relação linear com o conjunto de dados experimentais.

Ainda foi calculada a energia de ativação aparente através das cinéticas de reação em diferentes temperaturas, utilizando o gráfico de Arrhenius, como apresentado na Figura 34 (b). O valor encontrado foi de $E_a = 43,6 \text{ KJ mol}^{-1}$, que está em conformidade com a energia de ativação aparente reportada em outros trabalhos, para a oxidação de DBT, que varia de 32 a 52 KJ mol^{-1} [83, 84].

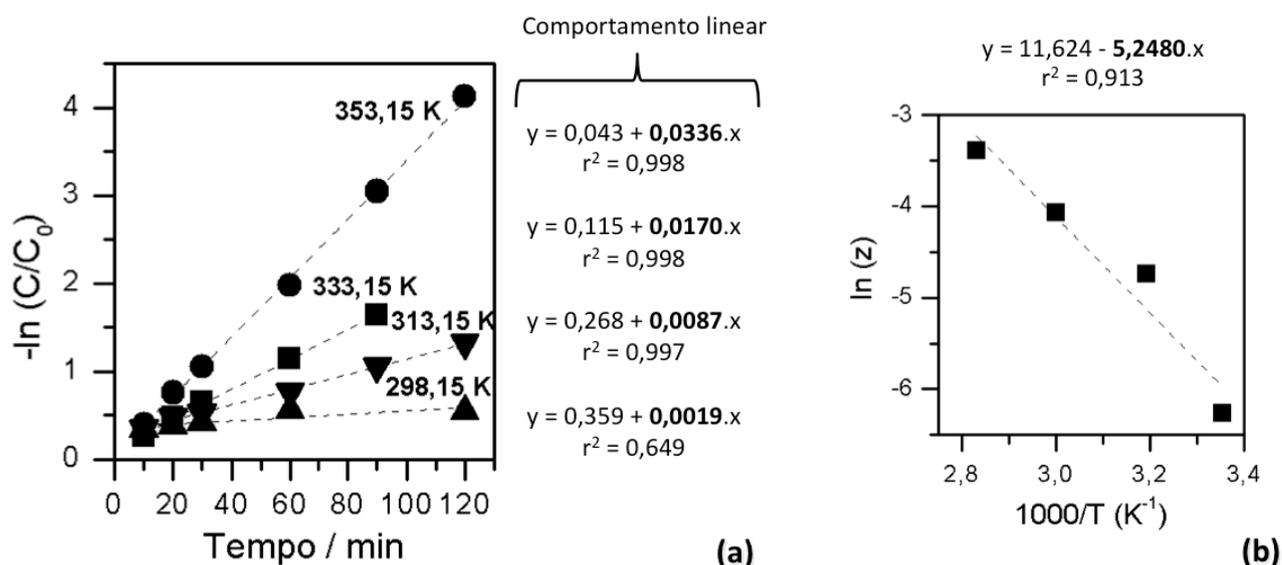


Figura 34. (a) Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes temperaturas. Condição: 2 g L⁻¹ de catalisador com razão O/S igual a 20 (b) Gráfico de Arrhenius para energia de ativação.

Foi avaliado o desempenho do catalisador após três ciclos de uso, nas mesmas condições reacionais, conforme mostrado na Figura 35. É possível observar que, no primeiro uso, o Mo/g-C₃N₄ demonstra um ótimo desempenho catalítico, com um ligeiro decréscimo, de cerca de 5 %, para o segundo uso. Porém, no terceiro uso, verifica-se uma perda acentuada da atividade, com uma queda de 20 % na remoção do DBT, em relação ao primeiro uso. Esta redução na eficiência possivelmente está associada a perdas do material durante os processos de centrifugação, além da lixiviação de sítios ativos de Mo da estrutura do catalisador para espécies solúveis do metal.

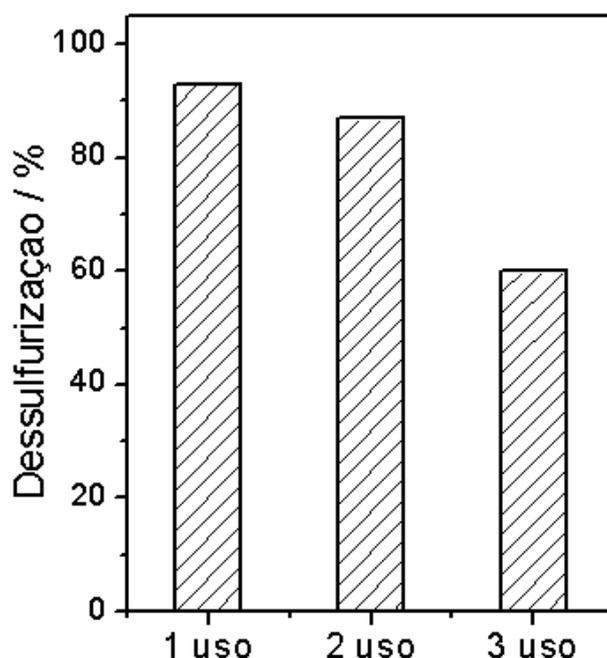


Figura 35. Estudo do reuso do catalisador recuperado na dessulfurização oxidativa de fase simulada de gasolina (DBT em cicloexano). Condição: $[DBT]_0 = 500$ ppm, 2 g L^{-1} de $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$, O/S igual a 20, 60°C por 120 minutos.

Após investigar a atividade no reuso do catalisador na ODS, foram realizadas análises para avaliar as mudanças que ocorreram na estrutura do material depois do uso. A Figura 36 (a) mostra a análise FTIR para as amostra de $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ antes e após uso. Observa-se que, após uso, a banda larga em cerca de 3200 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H, apresenta um discreto aumento na intensidade, possivelmente devido a presença de umidade. Além disso, a banda em aproximadamente 1600 cm^{-1} também aumenta após uso, provavelmente devido às deformações de ligações O-H.

A banda em 805 cm^{-1} , relacionada ao modo de respiração típico das unidades de heptazina, se torna mais intensa na amostra após uso. Isto se deve à perda por lixiviação do molibdênio incorporado nas cavidades piridínicas do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, entre os anéis heptazina. Quando o metal sai da estrutura do material, a intensidade dessa banda característica é aumentada, pois tornam as unidades de heptazina menos presas. Fato que também está comprovado nos espectros do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro e dopado, na Figura 9 (b), que mostram diminuição considerável na banda em 805 cm^{-1} , após a inserção do Mo.

A banda em 945 cm^{-1} , concernente ao grupo oxo-molibdênio (Mo=O), apresenta uma intensidade maior no $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ antes do uso, do que após uso, confirmando também a diminuição destas espécies no catalisador após as reações.

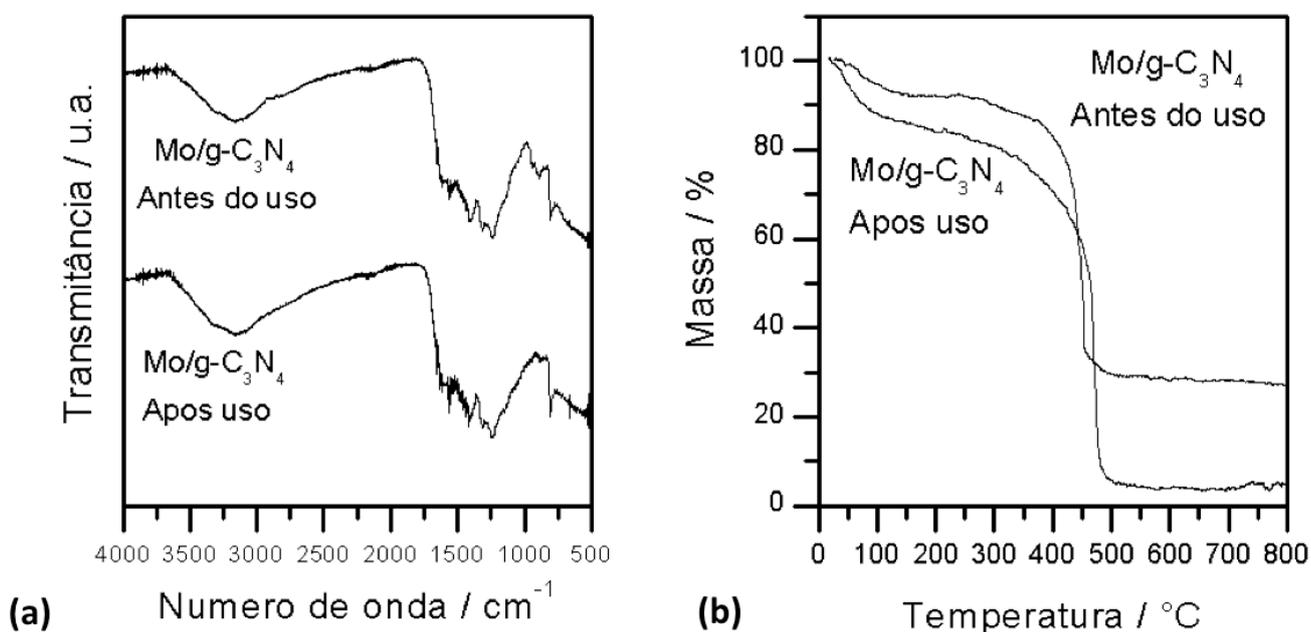


Figura 36. Análises (a) FTIR e (b) TGA do catalisador Mo/g-C₃N₄ antes e após uso nas reações de ODS. Condições TGA: atmosfera de ar sintético, fluxo de gás de 50 mL/min, a 10 °C/min até 800 °C.

A Figura 36 (b) apresenta as curvas da análise termogravimétrica das amostras de Mo/g-C₃N₄ antes e após uso. O percentual de massa da amostra após uso, é menor do que o da amostra antes do uso, desde o princípio da análise. Além disso, em aproximadamente 450 °C ocorre uma expressiva perda de massa, referente à combustão do material. Esta se dá em uma temperatura um pouco mais alta para o material após o uso, novamente confirmando a lixiviação do Mo da estrutura do catalisador. Comparando com a TG para o g-C₃N₄ puro e dopado, mostrada na Figura 26 (a), verifica-se coerência entre os resultados encontrados, uma vez que o g-C₃N₄ puro queima em temperaturas maiores do que o Mo/g-C₃N₄ devido ao Mo catalisar a queima da matriz. Com isso, a diminuição do teor de Mo na mesma, faz com que este evento ocorra em temperaturas levemente maiores.

Por fim, é observado para o Mo/g-C₃N₄ antes do uso, um resíduo de 28,1 % de massa, referente ao molibdênio inorgânico (MoO₃) presente na amostra. No decorrer das reações o metal é lixiviado da estrutura do catalisador. Portanto, o resíduo em porcentagem de massa de Mo para a amostra após o uso diminuiu consideravelmente, para cerca de 5 %. Assim, novamente foi confirmada a perda significativa do metal no decorrer das reações catalíticas.

Afim de complementar a caracterização do catalisador após o reuso nas reações de dessulfurização oxidativa, foram analisados os padrões de DRX para o Mo/g-C₃N₄ antes e após uso, apresentados na Figura 37 (a). Observa-se uma mudança notável nos padrões de difração do catalisador após uso, indicando que ocorrem modificações em sua estrutura no decorrer

das reações. Além do surgimento de diversos picos, referentes a novas fases formadas, o material se tornou mais cristalino, apresentando picos finos, intensos e bem definidos.

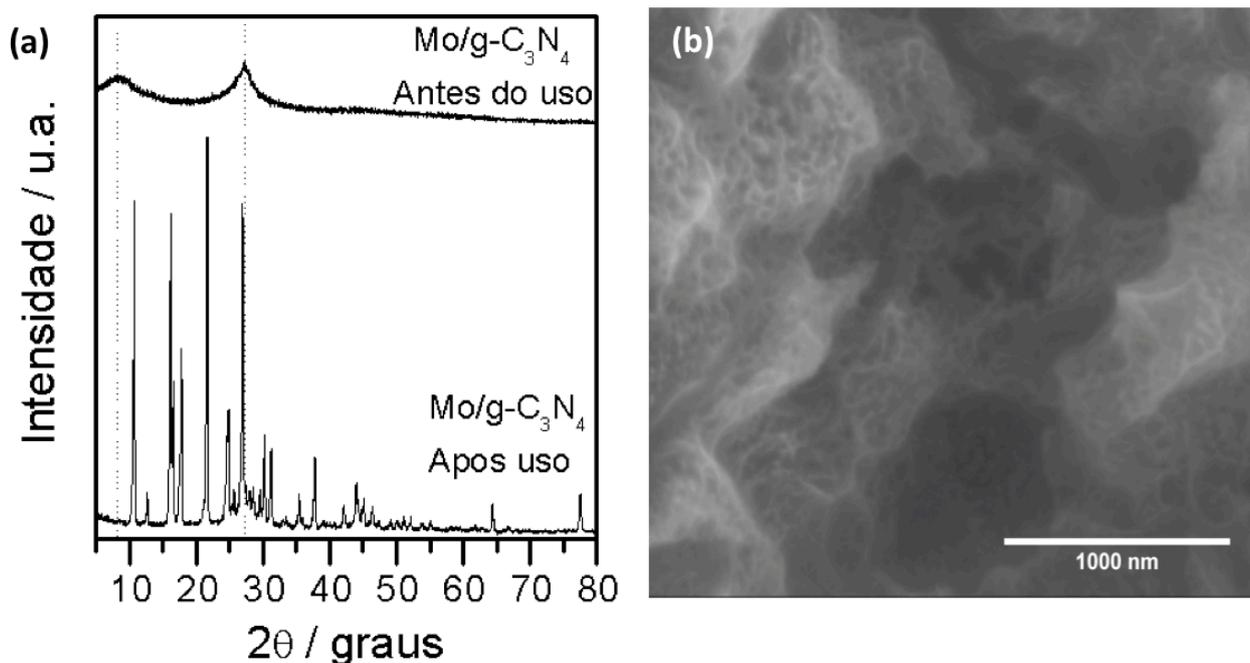


Figura 37. (a) Padrão DRX do catalisador Mo/g-C₃N₄ antes e após uso nas reações de ODS e (b) Imagem MEV do catalisador após uso.

O pico de difração do Mo/g-C₃N₄ antes do uso em 27,4°, indexado como o plano (02), atribuído ao empilhamento de estruturas aromáticas conjugadas para materiais gráfiticos, é mantido após o uso do catalisador. Entretanto, o pico em $\approx 7,6^\circ$ do Mo/g-C₃N₄ antes do uso, referente ao plano (100), não aparece após o uso. Este representa o empilhamento estrutural periódico das unidades de heptazina no plano. Contudo, o pico em 13,1°, presente no difratograma do g-C₃N₄ puro (Figura 9 (a)), e que foi deslocado para 7,6° após a dopagem com o metal, é observado na amostra do catalisador após uso. Estes resultados comprovam novamente a perda de espécies de molibdênio da estrutura do catalisador por lixiviação durante as reações, conforme também constatado pelas análises FTIR e TG.

A Figura 37 (b) mostra a imagem feita por MEV do catalisador após uso na reação de ODS, indicando que sua estrutura porosa foi mantida.

5. CONCLUSÕES

Nanofolhas de nitreto de carbono grafitico dopadas com molibdênio altamente disperso foram sintetizadas e caracterizadas com sucesso. Este material foi aplicado como catalisador na oxidação de vários substratos, na presença de peróxido de hidrogênio ou TBHP como oxidante. Os resultados indicaram que íons de Mo^{+6} estabilizados nos sítios piridínicos do suporte podem interagir com H_2O_2 ou TBPH, formando grupos peroxo-Mo, ativos para oxidação.

Inicialmente, o catalisador foi avaliado na oxidação não seletiva do AM, onde demonstrou excelente atividade. Análises de ESI-MS confirmaram que o corante sofre reações de oxidação sucessivas, até provável mineralização.

O $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ também apresentou alta eficiência na oxidação seletiva de sulfetos em sulfóxidos e N-compostos para os N-óxidos correspondentes, sob condições suaves de reação. Além da grande vantagem em usar temperatura ambiente e obter elevadas conversão e seletividade desses substratos, também foi possível direcionar a formação do produto desejado (sulfóxido/sulfona) com o controle da temperatura e razão oxidante/substrato. Pouquíssimos catalisadores oxidam seletivamente sulfetos a sulfóxidos e/ou sulfonas. Este também se apresentou como potencial catalisador para a epoxidação de olefinas, com TBHP. Com isso, foi comprovada sua atividade catalítica excepcional, como único catalisador da literatura que promove estas três oxidações.

Apesar da atividade do catalisador ter diminuído sucessivamente durante o reuso na oxidação não seletiva de AM, não se observou perda significativa de atividade na oxidação seletiva do MFS após cinco ciclos de reuso, demonstrando grande potencial para oxidação seletiva.

O $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ ainda denotou excelente desempenho catalítico na remoção de composto sulfurado em matriz simulada de petróleo (DBT em cicloexano), através da dessulfurização oxidativa, na presença de H_2O_2 . Sua atividade foi mantida elevada durante os dois primeiros ciclos de reuso, reduzindo para 60 % no terceiro uso. A principal causa da diminuição na atividade do catalisador se deve à lixiviação das espécies ativas de molibdênio da sua estrutura durante os ciclos catalíticos. Assim, os fatores que contribuíram para a melhora na eficiência do $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$, nas reações de ODS, foram: o aumento da concentração do catalisador e da temperatura do processo e a diminuição da concentração de H_2O_2 , que, em excesso, desativa o catalisador.

O estudo matemático das leis de velocidade para as reações ODS indicou uma cinética de pseudo-primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador. Foi obtida uma ordem negativa em relação ao H_2O_2 , confirmando que o aumento de sua concentração desativa o catalisador. E, por fim, a energia de ativação calculada para a reação foi de $43,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, dentro dos valores reportados em outros trabalhos para a oxidação do DBT com catalisadores tendo sítios ativos de Mo^{+6} .

Assim, o $\text{Mo/g-C}_3\text{N}_4$ se mostrou um catalisador de fácil síntese, com precursores de baixo custo e elevada eficiência em reações de oxidação, utilizando condições suaves de reação. Além de alta atividade para a principal aplicação proposta neste trabalho, nas reações de dessulfurização oxidativa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] Ahmad, Waqas. "Sulfur in Petroleum: Petroleum Desulfurization Techniques." In *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, ed. Tawfik A. Saleh, 1-52 (2016). Acesso em: 28 de Junho de 2017.
- [02] A. A. D. Neto, A. Gurgel, Refino de Petróleo e Petroquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, p. 1-244.
- [03] C. Yang, K. Zhao, Y. Cheng, G. Zeng, M. Zhang, J. Shao, L. Lu, *Separation and Purification Technology*, 163 (2016) 153–161.
- [04] L. Cedeño-Caero, M. A. Alvarez-Amparan, *Reac Kinet Mech Cat*, 113 (2014) 115-131.
- [05] A. A. Olajire, G. O. Adeyeye, R. A. Yusuf, *Journal of Cluster Science*, 28:3 (2017) 1565-1578.
- [06] M. A. Rezvani, M. Ali Nia Asli, M. Oveisi, R. babaei, K. Qasemi, S. Khandan, *RSC Adv.*, 6 (2016) 53069-53079.
- [07] S. K. Karmee, L. Greiner, A. Kraynov, T. E. Müller, B. Niemeijera, W. Leitner, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 6705–6707.
- [08] C. I. Fernandes, S. C. Capelli, P. D. Vaz, C. D. Nunes, *Applied Catalysis a-General*, 504 (2015) 344-350.
- [09] D. Masih, Y. Ma, S. Rohani, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206 (2017) 556-588.
- [10] W. N. Wan Abdullah, W. A. Wan Abu Bakar, R. Ali, *Korean J. Chem. Eng.*, 32 (2015) 1999-2006.
- [11] K. Schwinghammer, M. Mesch, V. Duppel, C. Ziegler, J. Senker, B. Lotsch, *J Am Chem Soc*, 136:5 (2014) 1730–1733.
- [12] S. Zhang, J. Li, M. Zeng, G. Zhao, J. Xu, W. Hu, X. Wang, *ACS Appl Mater Interf*, 5 (2013a) 12735–12743.
- [13] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, P. Ajayan, *Adv Mater*, 25 (2013) 2452–2456.
- [14] H. A. Bicalho, J. L. Lopez, I. Binatti, P. F. R. Batista, J. D. Ardisson, R. R. Resende, E. Lorencon, *Molecular Catalysis*, 435 (2017) 156-165.

- [15] R. D. Chakravarthy, V. Ramkumar, D. K. Chand, *Green Chem.*, 16 (2014) 2190–2196.
- [16] A. H. Mamaghani, S. Fatemi, M. Asgari, *International Journal of Chemical Engineering*, 2013 (2013) p. 10.
- [17] N. Palaić, K. Sertić-Bionda, D. Margeta, Š. Podolskib, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 29:3 (2015) 323–327.
- [18] Q. Wang, S. Wang, H. Yu, *Can. J. Chem. Eng.*, 95 (2017) 136–141.
- [19] L. F. Santos, Métodos para remoção de enxofre de (bio) combustíveis: Dessulfurização oxidativa de gasolina sintética e Remoção de H₂S de biogás proveniente de suinocultura, Tese, Universidade Federal de Viçosa, CDD 22, Ed 541.395 (2012) p. 67.
- [20] T. O. Sachdeva, K. K. Pant, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1133-1138.
- [21] Z. E. A. Abdalla, B. S. Li, A. Tufail, *Coll. Surf. A.*, 341 (2009) 86-92.
- [22] L. Y. Kong, G. Li, X. S. Wang, *Catalysis Letters*, 92 (2004) 163-167.
- [23] S. B. Khomane, D. S. Doke, M. K. Dongare, S. B. Halligudi, S. B. Umbarkar, *Applied Catalysis a-General*, 531 (2017) 45-51.
- [24] M. Zare, Z. Moradi-Shoeili, F. Ashouri, M. Bagherzadeh, *Catalysis Communications*, 88 (2017) 9–12.
- [25] S. Das, T. Bhowmick, T. Punniyamurthy, D. Dey, J. Nath, M. K. Chaudhuri, *Tetrahedron Letters*, 44 (2003) 4915–4917.
- [26] J. J. Boruah, K. Ahmed, S. Das, S. R. Gogoi, G. Saikia, M. Sharma, N. S. Islam, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 425 (2016) 21-30.
- [27] S. Pathan, A. Patel, *Dalton Transactions*, 40 (2011) 348-355.
- [28] H. Noh, Y. Cui, A. W. Peters, D. R. Pahls, M. A. Ortuño, N. A. Vermeulen, C. J. Cramer, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Journal of the American Chemical Society*, 138:44 (2016) 14720–14726.
- [29] The University of Manchester. The Home of Graphene. Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>> Acesso em: 07 de agosto de 2017.
- [30] Q. Han, B. Wang, J. Gao, Z. Cheng, Y. Zhao, Z. Zhang, L. Qu, *ACS Nano*, 10 (2016) 2745–2751.

- [31] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krasheninnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, M. J. Bojdys, *Angew. Chem.*, 126 (2014) 1–6.
- [32] Phys.org. Triazine-based, graphitic carbon nitride as novel two-dimensional semiconductor. Disponível em: <<https://phys.org/news/2014-06-triazine-based-graphitic-carbon-nitride-two-dimensional.html>> Acesso em: 09 de agosto de 2017.
- [33] B. Yuan, Z. Chu, G. Li, Z. Jiang, T. Hu, Q. Wang, C. Wang, *J Mater Chem C*, 2 (2014) 8212–8215.
- [34] M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv Mater*, 17 (2005) 1789–1792.
- [35] H. Pang, L. Wang, C. Wang, X. Hu, H. Xue, *Chem. Asian J.*, 11:23 (2016) 3305–3328.
- [36] J. Oh, R. J. Yoo, S. Y. Kim, Y. J. Lee, D. W. Kim, S. Park, *Chem. Eur. J.*, 21:16 (2015) 6241–6246.
- [37] Y. Zhao, F. Zhao, X. Wang, C. Xu, Z. Zhang, G. Shi, L. Qu, *Angew Chem Int*, 53 (2014) 13934–13939.
- [38] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Zhu, *J Phys Chem C*, 117 (2013) 9952–9961.
- [39] X. Li, J. Zhang, X. Chen, A. Fischer, A. Thomas, M. Antonietti, X. Wang, *Chem Mater*, 23 (2011) 4344–4348.
- [40] F. Cheng, J. Yan, C. Zhou, B. Chen, P. Li, Z. Chen, X. Dong, *J Colloid Interface Sci*, 468 (2016) 103–109.
- [41] Y. Zhang, L. Liu, B. Van der Bruggen, F. Yang, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 12673–12698.
- [42] J. Gao, Y. Wang, S. Zhou, W. Lin, Y. Kong, *ChemCatChem*, 9:9 (2017) 1708–1715.
- [43] Q. Wang, A. Chen, X. Wang, J. Zhang, J. Yang, X. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 420 (2016) 159–166.
- [44] Q. Liu, T. Chen, Y. Guo, Z. Zhang, X. Fang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205 (2017) 173–181.
- [45] F. He, K. Li, C. Yin, Y. Wang, H. Tang, Z. Wu, *Carbon*, 114 (2017) 619–627.
- [46] X. Li, W. Bi, L. Zhang, S. Tao, W. Chu, Q. Zhang, Y. Luo, C. Wu, Y. Xie, *Adv. Mater.*, 28 (2016) 2427–2431.

- [47] J. K. Gao, J. P. Wang, X. F. Qian, Y. Y. Dong, H. Xu, R. J. Song, C. F. Yan, H. C. Zhu, Q. W. Zhong, G. D. Qian, J. M. Yao, *Journal of Solid State Chemistry*, 228 (2015) 60-64.
- [48] J. Xu, K.-Z. Long, Y. Wang, B. Xue, Y.-X. Li, *Applied Catalysis A: General*, 496 (2015) 1-8.
- [49] L. Ge, C. Han, J. Liu, Y. Li, *Applied Catalysis A: General*, 409– 410 (2011) 215– 222.
- [50] D. Das, D. Banerjee, B. Das, N. S. Das, K. K. Chattopadhyay, *Materials Research Bulletin*, 89 (2017) 170-179.
- [51] F. Ding, D. Yang, Z. Tong, Y. Nan, Y. Wang, X. Zou, Z. Jiang, *Environ. Sci. Nano*, 4 (2017) 1455.
- [52] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 4893–4908.
- [53] A. Wang, C. Wang, L. Fu, W. Wong-Ng, Y. Lan, *Nano-Micro Lett.*, 9 (2017) 47.
- [54] R. C. Dante, P. Martín-Ramos, A. Correa-Guimaraes, J. Martín-Gil, *Materials Chemistry and Physics*, 130 (2011) 1094– 1102.
- [55] S. Ilic, M. R. Zoric, U. P. Kadel, Y. Huang, K. D. Glusac, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 68 (2017) 14.1–14.27.
- [56] A. A. S. Nair, R. Sundara, N. Anitha, *International journal of hydrogen energy*, 40:8 (2015) 3259-3267.
- [57] A. A. S. Nair, R. Sundara, *J. Phys. Chem. C*, 120:18 (2016) 9612–9618.
- [58] L. Zhou, L. Wang, J. Zhang, J. Lei, Y. Li, *Res Chem Intermed*, 43:4 (2017) 2081–2101.
- [59] Y. L. Liao, S. M. Zhu, J. Ma, Z. H. Sun, C. Yin, C. L. Zhu, X. H. Lou, D. Zhang, *Chemcatchem*, 6 (2014) 3419-3425.
- [60] Pankaj Hazarika, Diganta Kalita & Nashreen S. Islam, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23:4 (2008) 504-513.
- [61] F. Jiang, T. T. Yan, H. Chen, A. W. Sun, C. M. Xu, X. Wang, *Applied Surface Science*, 295 (2014) 164-172.
- [62] S. Zhang, J. Li, M. Zeng, J. Li, J. Xu, X. Wang, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 9805–9812.
- [63] J. H. Yang, X. T. Wu, X. F. Li, Y. Liu, M. Gao, X. Y. Liu, L. N. Kong, S. Y. Yang, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 105 (2011) 161-166.

- [64] M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 3439-3448.
- [65] Q. Z. Wang, L. H. Zheng, Y. Bai, J. J. Zhao, F. P. Wang, R. Zhang, H. H. Huang, B. T. Su, *Applied Surface Science*, 347 (2015) 602-609.
- [66] V. Palermo, G. P. Romanelli, P. G. Vazquez, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 373 (2013) 142-150.
- [67] N. Afifah, R. Saleh, *Journal of Physics: Conf. Ser.*, 820 (2017) 012022.
- [68] E. Lorençon, D. C. Ferreira, R. R. Resende, K. Krambrock, *Appl. Catal. A*, 505 (2015) 566-574.
- [69] C. X. Yang, W. P. Dong, G. W. Cui, Y. Q. Zhao, X. F. Shi, X. Y. Xia, B. Tang, W. L. Wang, *Rsc Advances*, 7 (2017) 23699-23708.
- [70] C. X. Yang, W. Zhao, Z. G. Cheng, B. M. Luo, D. Q. Bi, *Rsc Advances*, 5 (2015) 36809-36812.
- [71] B. Karimi, M. Ghoreishi-Nezhad, J. H. Clark, *Organic Letters*, 7 (2005) 625-628.
- [72] Y. Ding, W. Zhao, W. F. Song, Z. X. Zhang, B. C. Ma, *Green Chemistry*, 13 (2011) 1486-1489.
- [73] D. Sloboda-Rozner, P. Witte, P. L. Alsters, R. Neumann, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 346 (2004) 339-345.
- [74] P. Neves, A. C. Gomes, F. A. A. Paz, A. A. Valente, I. S. Goncalves, M. Pillinger, *Molecular Catalysis*, 432 (2017) 104-114.
- [75] L. L. Bai, K. X. Li, Y. B. Yan, X. L. Jia, J. M. Lee, Y. H. Yang, *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 437-444.
- [76] D. A. F. Gonçalves, R. P. R. Alvim, H. A. Bicalho, A. M. Peres, I. Binatti, P. F. R. Batista, L. S. Teixeira, R. R. Resende, E. Lorençon, *New J. Chem.*, 2018, DOI: 10.1039/C8NJ00316E.
- [77] P. Neves, A. B. Lysenko, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Goncalves, A. A. Valente, *Catalysis Letters*, 147 (2017) 1133-1143.
- [78] A. B. Lysenko, G. A. Senchyk, K. V. Domasevitch, J. Hauser, D. Fuhrmann, M. Kobalz, H. Krautscheid, P. Neves, A. A. Valente, I. S. Goncalves, *Inorganic Chemistry*, 54 (2015) 8327-8338.
- [79] C. Li, Z. X. Jiang, J. B. Gao, Y. X. Yang, S. J. Wang, *Chem. A Euro. J.*, 10 (2004) 2277-2280.

- [80] J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J. L. G. Fierro, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85 (2010) 879-890.
- [81] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. H. Qian, A. Ishihara, T. Imai, *Ener. Fuels*, 14 (2000) 1232-1239.
- [82] L. C. Caero, E. Hernandez, F. Pedraza, F. Murrieta, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 564-569.
- [83] Lorençon, E. Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.
- [84] S. Dhir, R. Uppaluri, M. K. Purkait, *J. Hazardous Materials*, 161 (2009) 1360-1368.

7. APÊNDICE 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Artigo em periódico interacional

D. A. F. Gonçalves, R. P. R. Alvim, A. M. Peres, I. Binatti, P. F. R. Batista, L. Teixeira, K. Kranbrok, R. R. Resende, E. Lorençon. Highly dispersed Mo-doped graphitic carbon nitride: Potential application as oxidation catalyst with hydrogen peroxide. *New Journal of Chemistry*, 2018, DOI: 10.1039/C8NJ00316E.

2. Patente

E. Lorençon, D. A. F. Gonçalves, H. A. Bicalho, R. P. R. Alvim, P. M. Martins, J. L. L. Aguilár, P. F. R. Batista, Catalisadores de molibdênio e tungstênio para aplicações petroquímicas: processo e uso, depositada no INPI, processo BR 10 2016 029676 5.

3. Participações em eventos e congressos

19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise “Catalisador de g-C₃N₄ dopado com Molibdênio: Síntese, caracterização e aplicação ambiental” (Ouro Preto / MG – 2017).

XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química “Síntese de Catalisadores de g-C₃N₄ Dopado com Molibdênio para Aplicações Petroquímicas” (Uberlândia / MG – 2016).