



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE NITRETO DE  
CARBONO GRAFÍTICO E NIÓBIO E SUAS APLICAÇÕES COMO CATALISADORES EM  
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

Diogo Augusto Fonseca Gonçalves

BELO HORIZONTE

2021



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE NITRETO DE  
CARBONO GRAFÍTICO E NIÓBIO E SUAS APLICAÇÕES COMO CATALISADORES EM  
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO**

Diogo Augusto Fonseca Gonçalves

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

**Área:** Química Inorgânica

**Orientador:** Dr. Eudes Lorençon

BELO HORIZONTE

2021

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por minha vida e por minhas capacidades. Aos meus pais e a minha irmã por todo o apoio e pelo amparo nos momentos difíceis. A todos os amigos de laboratório, especialmente Marcia, Mari, Clara, Gabi, Klaudinha e Desireé, pelo companheirismo, possibilitando uma caminhada mais leve. Aos mestres Raquel, Paulo, Breno, Emerson e em especial ao meu orientado Eudes, que nos inspiram e nos proporcionam ensinamentos tão valiosos. Ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em química de Minas Gerais e ao Cefet-MG, esta instituição pela qual sempre tive a maior admiração e respeito e que hoje considero como minha segunda casa. Por fim e não menos importante à Jade e à Costelinha pelo amor incondicional que só os caninos sabem dar.

# SUMÁRIO

<i>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</i> .....	1
<i>LISTA DE FIGURAS</i> .....	2
<i>LISTA DE TABELAS</i> .....	4
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	9
1.1. NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE HETEROGENEA .....	9
1.2. APLICAÇÕES DO NIÓBIO EM CATALISE HETEROGENEA ASSOCIADO AO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO 13 .....	13
1.3. OXIDAÇÃO SELETIVA DE SULFETOS ORGÂNICOS .....	15
1.4. REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DO PETRÓLEO .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	21
3.1. SINTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO E NIÓBIO .....	21
3.2. CARACTERIZAÇÕES .....	22
3.3. DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO .....	23
3.4. DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA .....	25
3.5. OXIDAÇÃO SELETIVA DE DIFENISSULFETO E METILFENILSULFETO .....	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
4.1. SÍNTESE .....	29
4.2. CARACTERIZAÇÃO .....	30
4.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	30
4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	31
4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA NUCLEAR .....	33
4.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	34
<b>5. TESTES CATALÍTICOS</b> .....	40
5.1. DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO .....	40
5.2. DESSULFURIZAÇÃO .....	45
5.3. OXIDAÇÃO SELETIVA DE SULFETOS ORGÂNICOS .....	56
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	59
<b>7. REFERENCIAS</b> .....	61

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- 1-Nb/CN** – Nitreto de carbono grafitico dopado com Nióbio (1% de Oxalato de Nióbio m/m no precursor)
- 5-Nb/CN** – Nitreto de carbono grafitico dopado com Nióbio (5% de Oxalato de Nióbio m/m no precursor)
- 10-Nb/CN** – Nitreto de carbono grafitico dopado com Nióbio (10% de Oxalato de Nióbio m/m no precursor)
- AM** – Azul de Metileno
- DBT** – Dibenzotiofeno
- DFS** – Difenilsulfeto
- DRX** – Difracao de Raios X
- EELS** – Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (do inglês, electron energy loss spectroscopy)
- EPR** – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês, Electron Paramagnetic Resonance)
- ESI-MS** – Espectrometria de Massas com Ionizacao Eletrospray (do ingles, Electrospray Ionization-Mass Spectrometry)
- FT-IR** – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês Fourier-transform infrared spectroscopy)
- g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou CN** – Nitreto de carbono grafitico
- GC-FID** – Cromatografia Gasosa com Detector por Ionizacao de Chamas (do ingles, Gas
- GC-MS** – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (do ingles, Gas
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** – Peroxido de hidrogenio
- HDS** – Hidrodessulfurização
- JCPDS** – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MFS** – Metilfenilssulfeto
- MFSO<sub>2</sub>** – Metilfenilssulfona
- MFSO** – Metilfenilsulfóxido
- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** - pentóxido de nióbio
- ODS** – Dessulfurizacao Oxidativa
- ONA** - Oxalato de nióbio amoniacal
- SEM** – Microscopia Eletronica de Varredura (do ingles, Scanning Electron Microscopy)
- SO<sub>x</sub>** – Oxidos de enxofre
- TEM** – Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, Transmission Electron Microscopy)
- TG/DTA** – Analise Termogravimetrica/Analise Termica Diferencial (do ingles,
- UV-vis** – Espectroscopia no Ultravioleta Visivel

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estruturas de Diferentes Tipos de Nitretos de Carbono. (a) melamina (b) melam (c) melem (d) melon (e) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> formado por unidades triazina condensadas (f) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> formado por unidades heptazinas condensadas.....	<b>10</b>
<b>Figura 2</b> - Representação da Coordenação de Átomos Metálicos Isolados na Estrutura do Nitreto de Carbono Grafitico .....	<b>11</b>
<b>Figura 3</b> - Esquema representativo da Movimentação de Cargas em Heterojunções .....	<b>14</b>
<b>Figura 4</b> - Etapas de Oxidação dos Sulfetos Orgânicos.....	<b>16</b>
<b>Figura 5</b> - Compostos Refratários de Enxofre .....	<b>18</b>
<b>Figura 6</b> - Esquema de Mecanismo Geral da Dessulfurização Oxidativa .....	<b>19</b>
<b>Figura 7</b> - Esquema do Experimento de Efeito Catalítico Resultante da Lixiviação de Metal.....	<b>25</b>
<b>Figura 8</b> - Foto dos materiais sintetizados. a) 0-Nb/CN b) 1-Nb/CN c) 5-Nb/CN d) 10-Nb/CN e) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	<b>29</b>
<b>Figura 9</b> - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Materiais Sintetizados.....	<b>30</b>
<b>Figura 10</b> - Padrões de Difração de Raios X dos Materiais Sintetizados.....	<b>32</b>
<b>Figura 11</b> - Espectros EPR no 10-Nb/CN antes e após tratamento com peróxido de hidrogênio .....	<b>33</b>
<b>Figura 12</b> - Análise Termogravimétrica em Fluxo de Ar Sintético (10 °C/min) .....	<b>35</b>
<b>Figura 13</b> - Imagens MEV do (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro, (b) do 5-NbCN e (c) e (d) do 10-NbCN.....	<b>37</b>
<b>Figura 14</b> - Imagens MET do material 10-NbCN.....	<b>38</b>
<b>Figura 15</b> - Espectroscopia de perda de energia de elétrons da amostra de 10-NbCN.....	<b>39</b>
<b>Figura 16</b> - Imagem TEM e mapeamento químico elementar de (b) carbono (c) oxigênio (d) nitrogênio (e) nióbio para o 10-NbCN.....	<b>39</b>
<b>Figura 17</b> - Degradação de Azul de Metileno 50 ppm . 100 mg catalisador, 25°C, luz ambiente. Variação dos Parâmetros a) Concentração de peróxido, e b) Catalisador. c) Estudo do efeito de lixiviação do catalisador sobre a descoloração .....	<b>41</b>
<b>Figura 18</b> - Atividade do 10-Nb/CN na Degradação de Azul de Metileno Após 4 Ciclos de Uso.....	<b>43</b>
<b>Figura 19</b> - Espectro de Massas ESI-MS Modo íon Positivo Para Oxidação do AM em Água com 10-Nb/CN e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	<b>44</b>
<b>Figura 20</b> - Possível rota de oxidação proposta para o AM pelo catalisador 10-Nb/CN.....	<b>45</b>
<b>Figura 21</b> - Efeitos de Diferentes Materiais na Reação de Dessulfurização Oxidativa (100 mg todos, 60°C, 800 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	<b>46</b>
<b>Figura 22</b> - Efeito do Peróxido de Hidrogênio na Reação de Dessulfurização Oxidativa (100 mg 10-Nb/CN, 60 °C).....	<b>48</b>
<b>Figura 23</b> - Efeito da Concentração de Catalisador na Reação de Dessulfurização Oxidativa (60 °C, 800 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	<b>49</b>
<b>Figura 24</b> - Efeito da Temperatura na Reação de Dessulfurização Oxidativa (800 µL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	<b>50</b>
<b>Figura 25</b> - Efeito da Presença de Quinolina na Reação de Dessulfurização Oxidativa (100 mg 10-Nb/CN, 60 °C, O/S).....	<b>51</b>
<b>Figura 26</b> - a) Reuso do Material 10-Nb/CN Frente à Dessulfurização Oxidativa b) Análise Termogravimétrica Comparativa do 10-Nb/CN antes e Após o Reuso (Ar sintético, 10 ° min).....	<b>52</b>
<b>Figura 27</b> - a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem em Relação ao Volume de Peróxido, em Diferentes Concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (b) Dependência Linear Entre ln (Z) e ln Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	<b>54</b>

<b>Figura 28</b> - a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem em Relação à Massa de Catalisador. (b) Dependência Linear Entre $\ln(Z)$ e Massa de Catalisador.....	<b>55</b>
<b>Figura 29</b> - (a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem em Relação ao DBT, em Diferentes Temperaturas. (b) Gráfico de Arrhenius da Energia de Ativação.....	<b>55</b>
<b>Figura 30</b> - Reações de Oxidação dos Sulfetos Orgânicos .....	<b>56</b>
<b>Figura 31</b> - Cromatogramas do Metilfenilssulfeto e Difenissulfeto Antes e Após a Reação de Oxidação .....	<b>57</b>

## LISTA DE TABELAS

<b><i>Tabela 1</i></b> - Aplicações de Nitreto de Carbono Graffítico em Processos Não-Fotocatalíticos.....	<b>12</b>
<b><i>Tabela 2</i></b> - Variação das Condições de Reação na Degradação de Azul de Metileno .....	<b>24</b>
<b><i>Tabela 3</i></b> - Testes de oxidação de Dibenzotiofeno .....	<b>27</b>
<b><i>Tabela 4</i></b> - Proporções dos reagentes nos ciclos de reuso do catalisador 10-Nb/CN .....	<b>28</b>
<b><i>Tabela 5</i></b> - Resultados de Conversão de Seletividade Para a as Reações de Oxidação Seletiva de Sulfetos Orgânicos (1 mmol substrato, OS= 1:1, 2h, 25 °C, 25 mg 10-Nb/CN) .....	<b>58</b>

## RESUMO

Embora nas últimas décadas tenha-se observado um desenvolvimento substancial das tecnologias em fontes de energia limpa, o petróleo ainda ocupa um papel central como fonte primária de hidrocarbonetos e como matéria prima de combustíveis na economia contemporânea. Um problema relacionado ao uso destes combustíveis é a presença de contaminantes sulfurados, que são responsáveis por problemas ambientais e pelo desgaste de motores, e cuja remoção envolve processos onerosos. Desta forma é de extrema relevância o desenvolvimento de tecnologias que ofereçam métodos mais econômicos, simples e limpos para a remoção destes contaminantes, dentre os quais se destaca a dessulfurização oxidativa.

No presente trabalho foram sintetizados materiais híbridos de nanofolhas de nitreto de carbono grafitico e nióbio (Nb/CN) para aplicação em processos oxidativos. O material foi produzido por uma via simples de co-precipitação de melamina e oxalato de nióbio amoniacal, seguida de calcinação a 550 °C, e aplicado na decomposição de corantes orgânicos, na dessulfurização oxidativa, e na oxidação seletiva de sulfetos orgânicos.

Os materiais do tipo Nb/CN sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Com relação aos testes catalíticos os materiais apresentaram atividade significativa na oxidação de azul de metileno, atingindo um máximo 97% de descoloração em 240 minutos, sob condições brandas e luz ambiente, além de alta estabilidade, mantendo o desempenho por 4 ciclos. Com relação à aplicação em processos ODS, foram realizados ensaios em matriz simulada de petróleo (dibenzotiofeno em ciclohexano) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Foi obtida remoção máxima de 90% do contaminante após um ciclo de 120 minutos, com destaque também para a alta estabilidade do material, mantendo sua atividade após seis ciclos de reuso. Os estudos cinéticos revelaram que a reação apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador, ordem 0,5 em relação ao

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e energia de ativação igual a 41,16 kJ mol<sup>-1</sup>. Como catalisador para oxidação seletiva de sulfetos orgânicos, o material atingiu 80% de conversão do metilfenilssulfeto, com seletividade de 99% para o metilfenilssulfóxido.

Os resultados permitiram concluir que foi sintetizado um catalisador com grande potencial para aplicação em processos oxidativos avançados, a oxidação seletiva de compostos orgânicos e a dessulfurização oxidativa, mostrando-se uma alternativa promissora para aplicações em reações de oxidação.

Palavras Chave: Catalisador; Nitreto de Carbono; Nióbio; Oxidação; ODS.

## ABSTRACT

Although in recent decades there has been a substantial development of technologies in clean energy sources, oil still occupies a central role as a primary source of hydrocarbons and as a fuel raw material in the contemporary economy. A problem related to the use of these fuels is the presence of sulfur contaminants, which are responsible for environmental problems and engine damage, and whose removal involves costly processes. Thus, the development of technologies that offer more economical, simple and clean methods for the removal of these contaminants is extremely important, among which the oxidative desulfurization stands out.

In the present work hybrid materials of graphitic carbon nitride and niobium (Nb/CN) nanosheets were synthesized for application in oxidative processes. The material was produced by a simple way of co-precipitation of melamine and ammoniacal niobium oxalate, followed by calcination at 550 °C, and applied in the decomposition of organic dyes, in the oxidative desulfurization, and in the selective oxidation of organic sulfides.

The synthesized Nb/CN materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetry, scanning and transmission electron microscopy, and paramagnetic resonance spectroscopy.

Regarding the catalytic tests, the materials showed significant activity in the oxidation of methylene blue, reaching a maximum 97% discoloration in 240 minutes, under mild conditions and ambient light, in addition to high stability, maintaining performance for 4 cycles. Regarding the application in ODS processes, tests were carried out in a simulated petroleum matrix (dibenzothiophene in cyclohexane) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent. A maximum removal of 90% of the contaminant was obtained after a cycle of 120 minutes, with emphasis also on the high stability of the material, maintaining its activity after six cycles of reuse. Kinetic studies revealed that the reaction presents pseudo first order kinetics with respect to DBT and catalyst, 0.5 order in relation to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and activation energy equal to 41.16 kJ mol<sup>-1</sup>. As a catalyst for selective oxidation of organic sulfides, the material reached 80% conversion of methylphenylsulfide, with selectivity of 99% for methylphenylsulfoxide.

The results allowed to conclude that a catalyst with great potential for application in advanced oxidative processes, the selective oxidation of organic compounds and the oxidative desulphurization was synthesized, showing itself to be a promising alternative for applications in oxidation reactions.

KeyWords: Catalyst; Carbon Nitride; Niobium; Oxidation; ODS.

## 1. INTRODUÇÃO

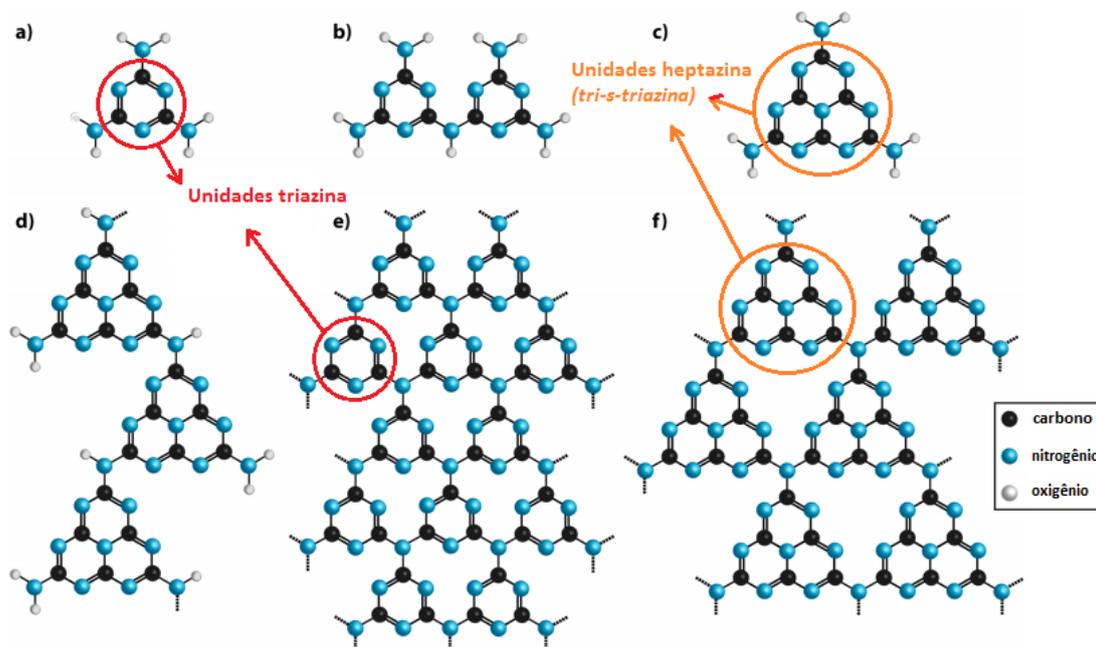
### 1.1. NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE HETEROGÊNEA

O nitreto de carbono grafítico constitui uma família de compostos de nitreto de carbono com uma fórmula mínima teórica  $C_3N_4$  e duas principais subestruturas baseadas nas unidades tri-s-triazina (heptazina) e poli (imida triazina) (Fig. 1) que, a depender das condições de síntese, exibem diferentes graus de condensação, propriedades e reatividades. Dentre elas destaca-se o nitreto de carbono grafítico (g- $C_3N_4$ ), que é formado pelo empilhamento de unidades lamelares 2D, mantidas unidas pelas interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  das unidades aromáticas conjugadas, de forma análoga às folhas de grafeno em uma estrutura grafítica.

O g- $C_3N_4$  pode ser produzido por polimerização de compostos orgânicos ricos em nitrogênio como a cianamida, dicianodiamida ou melamina (Fig. 1(a)) em temperaturas próximas a 550 °C. A estrutura polimérica intermediária de  $C_3N_4$ , denominada melon (Fig. 1(d)), com grupos amino terminais, é um polímero altamente ordenado. Reações adicionais levam a espécies  $C_3N_4$  mais condensadas e menos defeituosas, baseadas em unidades de tri-s-triazina ( $C_6N_7$ ) como blocos de construção elementares (Fig. 1(f)) [1].

As propriedades especiais do g- $C_3N_4$ , aliadas ao seu baixo custo de produção e baixa toxicidade tem motivado seu emprego em um considerável número de estudos aplicados como semicondutores, eletro-catálisadores, foto-catálisadores, suporte catalítico, entre outros [2]. O número de resultados para uma busca com os termos "*carbon nitride*" no *Web of Science*, retorna um total de 26.000 trabalhos até fevereiro de 2020.

**Figura 1** - Estruturas de Diferentes Tipos de Nitretos de Carbono. (a) melamina (b) melam (c) melem (d) melon (e)  $C_3N_4$  formado por unidades triazina condensadas (f)  $C_3N_4$  formado por unidades heptazinas condensadas



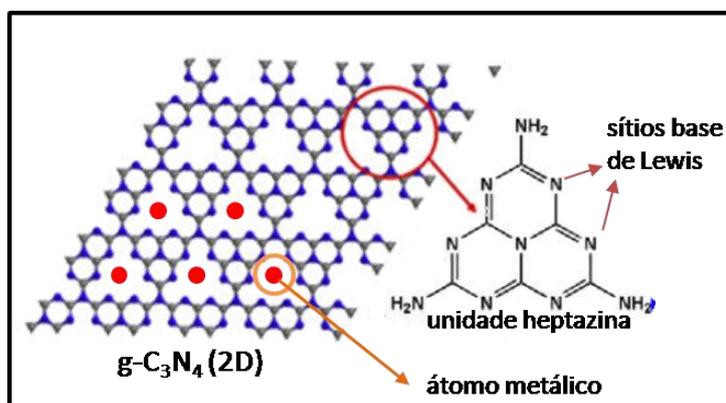
Fonte: Ong et al. (adaptado)

Os primeiros estudos envolvendo nitretos de carbono remetem a Berzelius e Liebig [3], que, em 1834, publicaram a descoberta de diversos compostos formados por anéis aromáticos de carbono e nitrogênio, dentre eles um composto polimérico, insolúvel e de cor amarela, denominado melon, obtido a partir da pirólise de cloreto de amônio e tiocianato de potássio. Esse foi o primeiro registro de um composto de fórmula  $C_3N_4$ , porém devido às limitações das técnicas de caracterização da época estes materiais apenas se tornariam um grande foco de pesquisa no final do século XX. Na década de 1940, já eram conhecidas evidências [2] que apontavam para a existência de diferentes fases cristalinas possíveis para o  $C_3N_4$ , porém sua estrutura somente seria elucidada nos anos 90, quando inúmeros estudos foram motivados por previsões teóricas sobre a notável dureza do material, com potencial de exceder àquela do diamante. Teter e Hemley [4], em 1996, previram a existência de cinco fases alotrópicas diferentes para o  $C_3N_4$ , com especial destaque para a fase grafitica (g- $C_3N_4$ ) devido a sua maior estabilidade em relação às outras.

As pesquisas sobre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em catálise ganharam impulso em 2008, quando em um estudo pioneiro o material foi empregado como um eficiente fotocatalisador livre de metais para a reação de evolução do hidrogênio, no qual foi verificado que seu *band-gap* de 2,7 eV é favorável para sua atividade sob luz visível [5]. O mesmo estudo ainda mostrou que a deposição de nanopartículas de platina sobre o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permite elevar a taxa de produção de H<sub>2</sub>. A partir de então inúmeras abordagens têm sido tomadas no sentido de expandir a aplicabilidade e aumentar a eficiência do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como fotocatalisador para outras reações, como processos oxidativos avançados, degradação de poluentes orgânicos, redução de CO<sub>2</sub>, entre outros [2].

Embora o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tenha grande destaque como fotocatalisador, suas vantagens como material de baixo custo e não tóxico o tornam vantajoso mesmo quando aplicado como suporte para catalisadores heterogêneos em reações que não dependem da ação da luz, devido à sua estrutura favorecer a estabilização de metais e influenciar no ambiente de coordenação dos mesmos. Como pode ser observado na Figura 2, o espaço entre as unidades tris-s-triazina se apresentam como potencial sítio para ancoragem de metais de transição, nos quais os átomos de nitrogênio atuam como sítios básicos de Lewis disponíveis para ligações coordenadas. A possibilidade da estabilização de átomos metálicos isolados abre portas para a aplicação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como suporte em catalisadores atômicamente dispersos (*single-atom catalysts ou SACs*), um foco de pesquisa em catálise que busca aliar a máxima eficiência na utilização dos sítios catalíticos com alta seletividades e rendimentos nos processos heterogêneos [5].

**Figura 2** - Representação da Coordenação de Átomos Metálicos Isolados na Estrutura do Nitreto de Carbono Grafítico



A possibilidade do uso de nitreto de carbono grafitico como suporte para SACs foi confirmada por trabalhos teóricos e experimentais. Chen et al. [6] sintetizou SAC de Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtendo alta seletividade na reação de hidrogenação do 1-hexino, e por meio de cálculos teóricos computacionais, foi determinada a posição entre as unidades heptazina como o sítio mais estável para coordenação dos metais. Um material similar sobre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com 0,5% de Pd atômicamente disperso possibilitou seletividade próxima a 100% na semi-hidrogenação do acetileno [7]. Estudos recentes incluem a síntese de Fe e Pd atômicamente disperso em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para processos oxidativos avançados e síntese de amônia, respectivamente [8][9].

O número de estudos que buscam aplicar o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em catálise heterogênea sem a ação da luz ainda permanece proporcionalmente baixo, entretanto algumas aplicações incluem a dopagem de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com Zn, que permitiu um aumento de 260% no rendimento da reação de transesterificação do carbonato de etileno para produção do dimetil carbonato com relação ao suporte puro [10]. Na biotecnologia, a síntese de materiais compósitos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com nanopartículas de cobre dispersas sobre sua superfície pode ser aplicado como material biomimético da peroxidase. A eficiência do material como catalisador da oxidação da substância cromogênica TMB por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é atribuída a efeitos sinérgicos entre o Cu e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [11]. Alguns estudos que aplicam g-C<sub>3</sub>N<sub>3</sub> como suporte em catálise heterogênea são resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Aplicações de Nitreto de Carbono Grafitico em Processos Não-Fotocatalíticos

<b>Material</b>	<b>Proporção de dopagem</b>	<b>Aplicações</b>	<b>Vantagens</b>	
CuO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuO em proporção 1:1, 1:5, 1:10 e 1:15	Ozonólise do Ácido Oxálico	Aumento significativo na rendimento da reação com relação ao CuO e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puros	[12]
Pd/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10 % nanopartículas de Pd dispersas em g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hidrogenação do fenol à ciclohexanona	Conversão e seletividade próximas de 100% à ciclohexanona	[13]

Tabela 1 – Continuação'

WO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	12%, 24%, 36%, e 50% WO <sub>3</sub> em massa	Dessulfurização Oxidativa	Aumento na área superficial e rendimento da reação.	[14]
MoO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,5%, 1%, 3%, 5% MoO <sub>2</sub> em massa	Dessulfurização Oxidativa	Aumento significativo na área superficial e rendimento da reação	[15]
Mo/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10% Mo	Oxidação de quinolina, piridina, sulfetos orgânicos e epoxidação de olefinas	Aumento significativo na conversão e seletividade de diversas reações	[16]
Pd/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e Pt/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,5% de metal atômicamente disperso	Hidrogenação do 1-Hexino	Alta seletividade relativa à baixa percentagem de metal	[6]
Zn/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,6 % de Zinco	Transesterificação do carbonato de etileno	Aumento significativo da conversão e seletividade ao dimetil carbonato	[9]
Cu/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Não especificado	Oxidação do cromóforo do 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine (TBM) por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Comportamento análogo à enzima peroxidase. Baixo limite de detecção do TMB	[10]

## 1.2. APLICAÇÕES DO NIÓBIO EM CATÁLISE HETEROGÊNEA ASSOCIADO AO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

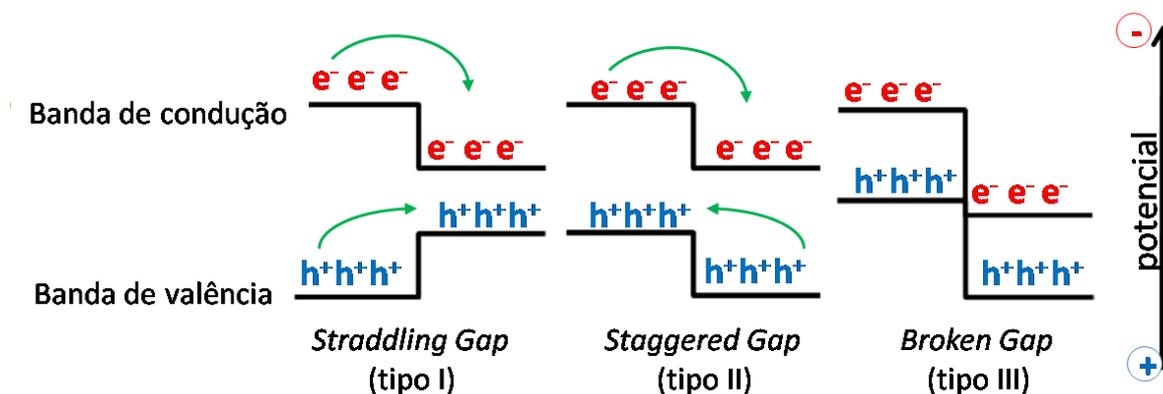
O nióbio é um metal de número atômico 41, encontrado em minerais chamados niobatos, do tipo pirocloro derivado do carbonatito, normalmente associados ao tântalo. O Brasil detém 84% das reservas globais de nióbio e em 2019 foi responsável por 86% da produção mundial. Na indústria siderúrgica é utilizado sobretudo na forma de ferronióbio e é utilizado principalmente como constituinte de ligas metálicas pela indústria aeroespacial. Embora seja um metal de grande valor econômico, a produção de nióbio atualmente é mais que suficiente para atender as

demandas globais. Além disso, para a maioria de suas aplicações ele é facilmente substituível por compósitos de matriz cerâmica, molibdênio, tântalo e tungstênio [17]. Dessa forma o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias que envolvam o nióbio é essencial para expandir sua aplicabilidade.

O nióbio pode ocorrer na forma de óxidos cristalinos, como o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), o dióxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ) e monóxido de nióbio ( $\text{NbO}$ ), bem como na forma de oxiânions como  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$ . Em estudos de catalise destaca-se o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que se trata de um óxido anfótero, com sítios ácidos de Lewis, e semicondutor, com *band-gap* variando entre 3,1 a 4,0 eV, e um considerável polimorfismo estrutural, dependente das condições do seu processo de síntese. Nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  já foram sintetizadas por método sol-gel, por precursores poliméricos, co-precipitação ou síntese hidrotermal [18].

Com relação à síntese de materiais que associam Nb ao g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , destacam-se os compósitos do tipo  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_3\text{N}_4$  do tipo heterojunção, aplicados majoritariamente na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Heterojunções consistem em materiais compósitos com propriedades de semicondutores compostos por dois semicondutores cristalinos diferentes nos quais a interface que ocorre entre eles produz um *band-gap* com d.p.p distinta daquela observada nos componentes isolados [19]. Podem apresentar-se em 3 tipos distintos: tipo I (*straddling gap*), tipo II (*staggered gap*), e tipo III (*broken gap*), conforme esquematizado na Figura 3.

**Figura 3** - Esquema representativo da Movimentação de Cargas em Heterojunções



A radiação incidida sobre um material semicondutor provoca a excitação de elétrons da banda de valência para a de condução, formando o chamado par elétron-

buraco ( $e^- + h^+$ ). A diferença de energia entre tais bandas varia de acordo com cada semicondutor, e determina o comprimento de onda capaz de provocar a promoção dos elétrons, de acordo com a relação  $E = h\nu$ . No caso das heterojunções, os elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) formados podem se movimentar entre as bandas de valência e condução de ambos os semicondutores, seguindo a tendência de as cargas negativas migrarem para potenciais mais baixos e as positivas para potenciais mais altos.

As heterojunções do tipo  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}_3\text{N}_5$  são do tipo II. Neste tipo, o *band-gap* resultante do material compósito se torna menor que aquele dos materiais semicondutores individuais, de forma a permitir que a melhor eficiência em reações de fotocatalise em comprimentos de onda de mais baixa energia, como a luz visível [20].

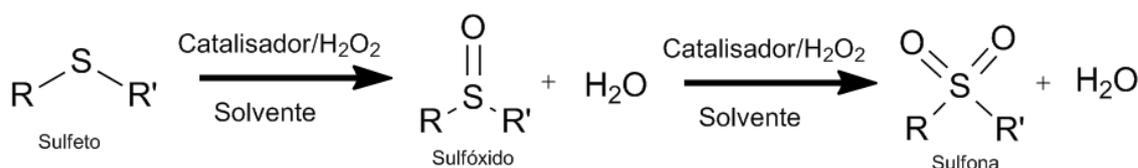
Em um trabalho pioneiro, Hong et al. [21] sintetizou uma heterojunção de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  contendo 3% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo método de síntese de sonicação por pulso e heteroagregação induzida por carga a pH controlado. Esse material apresentou alta atividade na degradação do antibiótico hidrocloreto de tetraciclina sob ação de luz visível e radiação solar artificial. Utilizando um método análogo, Silva et al [20], obteve maiores cargas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , especificamente 62% e 38%, alcançando um aumento considerável na degradação sob luz visível do corante rodamina B e da droga amirolida, respectivamente. Heterojunções similares se mostraram promissoras como catalisadores na reação de fotoeletrolise da água para produção de hidrogênio [22]. Em um trabalho recente, uma heterojunção com 10% de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizada por método hidrotermal *in-situ* apresentou alta eficiência como fotocatalisador na reação de evolução de hidrogênio produzindo  $110 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  [23].

### 1.3. OXIDAÇÃO SELETIVA DE SULFETOS ORGÂNICOS

O enxofre (S) é um elemento amplamente presente na natureza, tanto sob a forma de compostos orgânicos quanto inorgânicos e constitui um dos seis elementos biogênicos. Ele forma compostos estáveis em uma ampla faixa de estados de oxidação (-2, 0, +2, +4 e +6) porém em compostos orgânicos comerciais o enxofre ocorre

principalmente sob forma de sulfetos, também chamados de tioéteres, (R-S-R'), e tiofenóis (R-SH), ambos com NO<sub>x</sub> igual a -2 [24]. Os sulfetos orgânicos são consideravelmente mais reativos que os tifenóis, e portanto são os principais precursores para a síntese de compostos orgânicos oxidados de enxofre. Eles são susceptíveis à duas etapas de oxidação, a primeira levando à formação de sulfóxido (R-S(=O)-R') e posteriormente à sulfona (R-S(=O)<sub>2</sub>-R'), conforme representado na Figura 4:

**Figura 4 - Etapas de Oxidação dos Sulfetos Orgânicos**



Os sulfóxidos orgânicos são uma importante classe de compostos na indústria da química fina por atuarem como intermediários na síntese de agentes terapêuticos, como anti-úlceras, antibacterianos, antifúngicos, anti-ateroscleróticos, anti-hipertensivo e cardiotônicos, psicotônicos e vasodilatadores [25]. As condições reacionais de síntese para sua obtenção devem ser tais que permitam uma oxidação branda do sulfeto orgânico, de forma que a reação seja interrompida ao formar o sulfóxido, e maximizem sua seletividade em relação à sulfona correspondente. Algumas rotas convencionais utilizam processos catalisados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante limpo e catalisadores inorgânicos, como HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, ou orgânicos como ácido acético. Entretanto esses são catalisadores homogêneos, de difícil separação ao final do processo, e podem causar sérios problemas como poluentes e agentes corrosivos [26]. Alternativamente, um grande número de estudos posteriores da década de 2000 emprega catalisadores heterogêneos baseados em metais de transição, que freqüentemente são caros ou apresentam relativa toxicidade como Te, W, Re e Cu [27].

O Molibdênio representa uma alternativa promissora, apresentando alta seletividade e rendimento como metal de dopagem em complexos com heteropoliácidos dopados do tipo Keggin [26], ou incorporado à estrutura de g-C<sub>3</sub>N<sub>3</sub> [16]. Estudos mais recentes buscam a aplicação de catalisadores heterogêneos livres

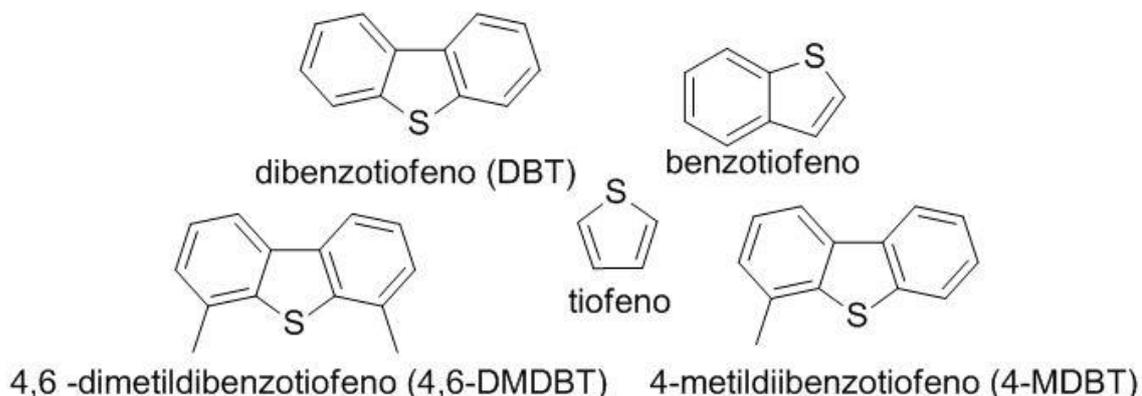
de metais. As nanofolhas de nitreto de carbono grafiticos proporcionaram 100% de conversão e seletividade na produção de DMSO, empregadas como fotocatalisador sob luz visível [28]. Atualmente embora catalisadores de nióbio sob a forma de carbeto [29] e cloreto [30] tenham apresentado resultados significativos na síntese de sulfonas, catalisadores baseados no metal com alta seletividade ao sulfóxido ainda não são foram reportados na literatura.

#### **1.4. REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DO PETRÓLEO**

O petróleo bruto possui diversas substâncias contaminantes que são difíceis de remover e afetam a qualidade dos seus produtos derivados. Dentre elas se encontram os compostos de enxofre que ocorrem sob a forma de enxofre elementar, água, pirita e hidrocarbonetos (tióis, sulfetos, tio-olanos e tiofenos). A presença destes compostos nos derivados de petróleo é altamente indesejável pois provocam corrosão em motores automotivos e são responsáveis pela formação óxidos de enxofre ( $SO_x$ ) que são poluentes atmosféricos. Desta forma as legislações se tornarem cada vez mais rigorosas com relação aos níveis de enxofre permitidos no petróleo são uma tendência mundial. Em nível nacional a agência nacional de petróleo ANP, por meio da Resolução 62/2011, obriga aos revendedores de combustíveis no Brasil a oferta de diesel de baixo nível de enxofre (de 10 e 50 ppm). As legislações européias e americanas estabelecem um limite de 10 e 15 ppm respectivamente. Em fevereiro de 2020, a Organização Marítima Internacional das Nações Unidas (OMI) diminuiu a concentração de enxofre permitida nos combustíveis para navios, de 3,5% para 0,5% [31].

Os tiofenos, também chamados de compostos refratários de enxofre (Fig. 5) são compostos aromáticos altamente estáveis especialmente difíceis de remover, e se encontram presentes sobretudo nos óleos derivados de petróleo cuja faixa de destilação se encontra entre 200 e 350 °C, como o óleo diesel. São uma classe especial de compostos heterocíclicos contendo sulfetos. Devido ao seu caráter aromático, eles não são nucleofílicos. Os elétrons não-ligantes no enxofre são deslocalizados no sistema  $\pi$  e, como consequência, o tiofeno é não nucleofílico no enxofre [32].

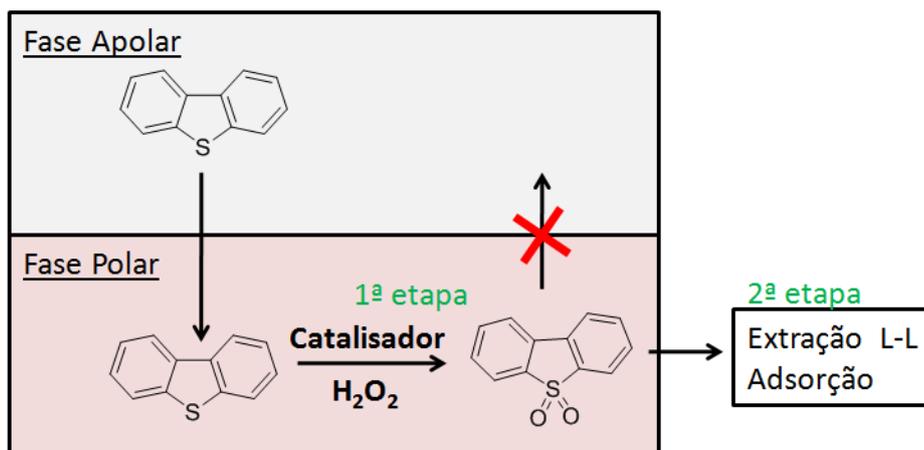
**Figura 5 - Compostos Refratários de Enxofre**



Atualmente o processo de remoção de compostos de enxofre mais utilizado nas refinarias é a hidrodessulfurização (HDS), que consiste em reduzir as espécies de enxofre à  $H_2S$  presentes no óleo bruto. Para tanto,  $H_2$  e o óleo cru são injetados a um reator a altas pressões (130 atm) e temperaturas (300 - 500 °C) em um processo catalisado, tipicamente com alumina impregnada com Co e Mo. Embora esse processo seja suficiente para a remoção da maior parte dos compostos de enxofre, eles ainda permanecem em cerca de 0,1% em massa, composta sobretudo pelos refratários [33]. Desta forma, para que seja possível atingir níveis elevados de remoção de enxofre, a chamada *deep desulfurization*, se faz necessário o acoplamento de processos complementares ao HDS. Uma das alternativas mais promissoras para cumprir essa função é a dessulfurização oxidativa (ODS) [34].

As vantagens da ODS incluem condições brandas de reação, e alta reatividade dos compostos refratário à processos oxidativos. Basicamente o processo consiste em duas etapas conforme esquematizado na Figura 6. Primeiramente o composto de enxofre (representado pelo DBT) se transfere da fase de óleo apolar para uma fase polar, onde se encontra o agente oxidante e o catalisador. Nesta etapa o composto é oxidado, e devido à alta polaridade da molécula, ele não retorna para a fase apolar. Em um segundo etapa o composto de enxofre oxidado pode ser removido por adsorção ou extração líquido-líquido.

**Figura 6** - Esquema de Mecanismo Geral da Dessulfurização Oxidativa



As pesquisas em ODS atualmente têm como foco o desenvolvimento de processos que maximizem a eficiência aliada ao baixo custo e baixo impacto ambiental. Dessa forma há uma busca por catalisadores altamente estáveis, que utilizem materiais baratos e não tóxicos, e que sejam altamente ativos sob condições brandas de temperatura e pressão. Com tal propósito os mais diversos tipos de materiais são alvos de pesquisas, que abrangem óxidos metálicos, titanossilicatos, complexos metálicos, polioxometalatos, redes metalorgânicas, e catalisadores não-metálicos. Além disso são desejáveis solventes não tóxicos para fase polar, idealmente a água, e agentes oxidantes como  $H_2O_2$  e  $O_2$ , por possuírem alta disponibilidade e produzirem  $H_2O$  como subproduto [35]. Dentre os catalisadores do tipo óxidos metálicos, diversos metais de transição já foram explorados, dentre eles os de Ti, V, Zr e Cr, embora a maior atividade seja observada para aqueles de W e Mo.

Um estudo utilizando óxido de molibdênio suportado em alumina ( $MoO_3/Al_2O_3$ ) foi capaz de remover o teor de enxofre total em 76% em uma amostra de óleo diesel comercial utilizando condições brandas de temperatura (45 °C) e utilizando dimetilformamida (DMF) como fase polar[36]. Yang et. al [37] sintetizaram um material de alta área superficial com nanoclusteres de  $MoO_3$  suportados em MCM-41. O material foi produzido por co-precipitação de molibdato de amônio e tetraetoxissilano (TEOS) seguido de calcinação, e apresentou notória capacidade de remoção de DBT em uma amostra de diesel simulada, com 100% de dessulfurização

em 15 minutos à temperatura ambiente. Contudo em ambos os processos mencionados foi empregado o hidroperóxido de terbutila como agente oxidante, um composto vastamente utilizado devido ao seu alto poder oxidante porém altamente tóxico.

Existem também estudos que buscam aplicar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em reações de dessulfurização com molibdênio. Um material de Mo/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi sintetizado por coprecipitação do acetil acetato de molibdênio e melamina, seguido de calcinação a 550 °C, apresentou de remoção de DBT próxima de 100% com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante e acetonitrila como fase polar [16]. Hou et al sintetizaram MoO<sub>2</sub> impregnado em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em 3% em massa atingiu 96% de remoção de DBT utilizando líquido iônico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante [15]. Um trabalho posterior com um material semelhante mostrou que suportar MoO<sub>2</sub> sobre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cria uma heterojunção que promove a transferência de elétrons de a banda de condução de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para a banda π\* não preenchida de MoO<sub>2</sub> metálico e apresenta alta atividade em ODS [38].

O nióbio ainda permanece pouco explorado como catalisador de reações de dessulfurização oxidativa (ODS). Em um estudo sem análogos, Wu produziu por heterojunções de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> por meio de síntese solvotérmica, que atingiram 100% de remoção de DBT em etanol, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. O material provou ter boa estabilidade, e também exibiu melhor atividade fotocatalítica da luz visível do que precursores puros, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [39].

## **2. OBJETIVOS**

- Síntese de materiais híbridos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Nióbio (Nb/CN) a partir da pirólise controlada da melamina e oxalato de nióbio amoniacal (ONA)
- Caracterização dos materiais por espectroscopia na região de infravermelho, termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, difração de raios-X e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.
- Avaliação da atividade catalítica do Nb/CN frente a oxidação de corante orgânico (azul de metileno) bem como o estudo dos seus intermediários de degradação.
- Aplicabilidade dos materiais frente à oxidação seletiva de compostos orgânicos sulfurados, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante também será

investigada, incluindo um estudo detalhado sobre a oxidação de dibenzotiofeno em matriz simulada de petróleo (ciclohexano), as leis de velocidade da reação, cálculo da energia de ativação e a avaliação do reuso do catalisador nas reações descritas.

- Aplicabilidade das matérias como catalisadore de oxidação não seletiva de sulfetos orgânicos.

### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO E NIÓBIO**

Para a síntese dos precursores 6,3 g (5 mmol) de melamina (Sigma Aldrich) foram solubilizados em 100 mL de água destilada em um erlenmeyer sob aquecimento a 150 °C e agitação constante. Ao atingir a ebulição foi adicionado ao sistema 5 mL de HCl concentrado seguido de 5 mL de solução de oxalato de nióbio amoniacal ( $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{ox})_2$ ), abreviado ONA, com massa correspondente à percentagem de Nb pretendida no material final (0%, 1%, 5% e 10%). Posteriormente a suspensão formada foi seca em estufa a 80 °C durante 18 h, o sólido precipitado foi recolhido e macerado. Os precursores receberam a denominação 0-Prc, 1-Prc, 5-Prc e 10-Prc, correspondente à percentagem em massa de oxalato de nióbio amoniacal em relação à melamina.

Em uma segunda etapa os precursores produzidos foram calcinados a 550 °C por 2h30min em mufla. Os materiais produzidos receberam a denominação g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 1-Nb/CN, 5-Nb/CN e 10-Nb/CN, correspondente à percentagem em massa de oxalato de nióbio amoniacal no respectivo precursor.

O óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foi produzido a partir da calcinação de 5 mg de oxalato de nióbio amoniacal em mufla a 250 °C por 2h30min, condições idênticas aos demais materiais.

### 3.2. CARACTERIZAÇÕES

Os materiais foram caracterizados por termogravimetria (TG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Os dados de termogravimétrica (TG) foram obtidos por um instrumento Shimadzu DTG60/60H, com aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 800 °C sob atmosfera de ar sintético em fluxo de 50 mL/min.

Os espectros de infravermelho (FTIR) com refletância total atenuada (ATR) foram registrados em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 40 varreduras.

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 5,0° a 80,0°  $2\theta$ , com velocidade de 1,0000 grau/min e passo de amostragem de 0,0200 graus.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com um microscópio FEI modelo Quanta, operando com tensões de aceleração de 15-30 kV, no Centro de Microscopia da UFMG.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas em um microscópio Fei Tecnai-G2 com 200 kV de voltagem de aceleração, no Centro de Microscopia da UFMG-MG. Para preparação das amostras, uma pequena quantidade do material de interesse foi dispersada em álcool isopropílico por 1 minuto em ultrassom, uma gota da suspensão foi adicionada a uma grade do tipo Lacey carbon de 300 mesh.

As análises de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas em um espectrômetro customizado, trabalhando na banda X com cavidade cilíndrica comercial Bruker, usando fonte Klystron Varian e ímã Varian (0-800 mT).

### 3.3. DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO

Os processos oxidativos avançados baseados em metais de transição envolvem a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, dentre eles diversos tipos de corantes. Frequentemente é empregado como molécula modelo o azul de metileno (AM), um corante catiônico, que constitui resíduo de indústrias têxteis e de polímeros, responsável pela poluição de leitos aquosos [40, 41, 42]. No presente trabalho foi utilizado o corante em questão como teste preliminar para avaliar o potencial catalítico dos material Nb/CN em processos oxidativos avançados em meio aquoso, e testes subsequentes foram realizados com o objetivo de estudar efeitos de lixiviação do metal.

O teste catalítico padrão de degradação de AM consistiu em uma suspensão de 100 mg de catalisador em 100 mL de solução de azul de metileno 50 ppm em água, previamente dispersas por sonicação, com 100 mM de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 M) como agente oxidante, à temperatura e luminosidade ambientes e agitação constante por 240 minutos, sem correção de pH (pH inicial de 6,5). O acompanhamento da degradação do corante foi realizado por espectrometria UV-Visível (equipamento Varian Cary 50) com varredura na faixa de 800 a 400 nm em uma cubeta de quartzo com 10 milímetros de caminho óptico. Foi acompanhada a absorbância em  $\lambda=663$  nm ao decorrer da reação.

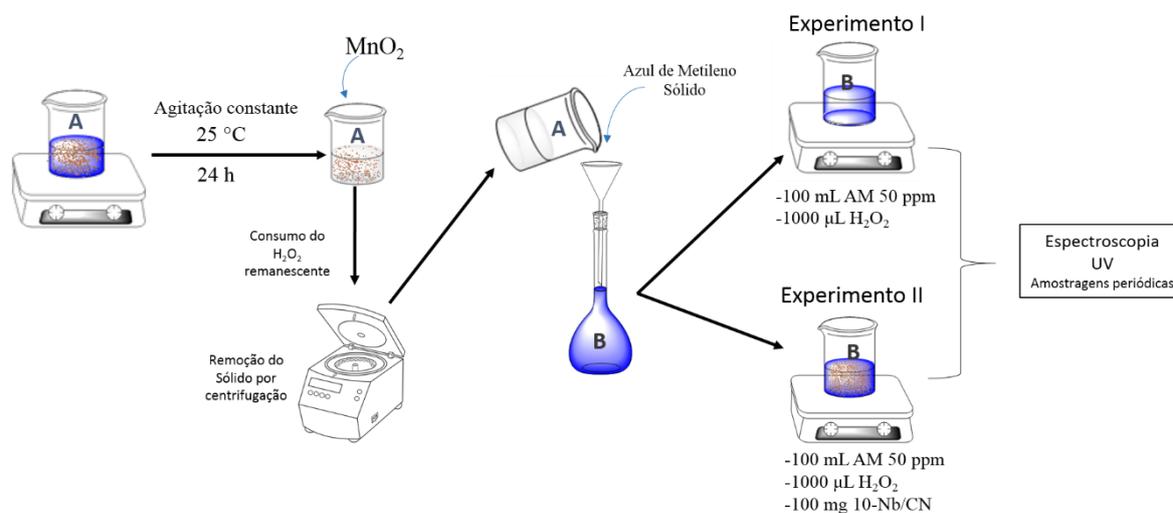
Foram realizados testes com variações na concentração de peróxido e no catalisador utilizado conforme a Tabela 2.

**Tabela 2** - Variação das Condições de Reação na Degradação de Azul de Metileno

<b>Experimento</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Concentração H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM)</b>	<b>Parâmetro Estudado</b>
1	10-Nb/CN	100	(Condição padrão)
2	10-Nb/CN	70	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3	10-Nb/CN	30	
4	5-Nb/CN	100	Catalisador
5	1-Nb/CN	100	
7	Nb/CN 0%	100	
8	ONA	100	
9	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	
10	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	Efeito de Lixiviação de Metal
11	-	100	

Um segundo teste foi realizado com o objetivo de avaliar um possível efeito catalítico homogêneo, resultante da presença de Nb<sup>5+</sup> lixiviado na solução a partir do material sólido. Para tanto foi realizada uma reação na condição padrão 1 por 24h, denominada solução A, sem acompanhamento por UV-Vis, de forma a promover a degradação completa do AM e promover a lixiviação do metal. Ao final do processo foi adicionada uma quantidade qualitativa (ponta de espátula) de óxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) para consumir o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanescente na solução, seguida de nova centrifugação e filtração para separação do sólido. A partir do líquido recuperado foi preparada uma solução de 50 ppm de AM com o corante sólido, designada como solução B. A partir da solução B foram realizados dois testes: 100 mL de solução B, 1000 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (condição 10) e outro nas mesmas condições porém ausente de catalisador (condição 11). O processo encontra-se esquematizado na Figura 7.

**Figura 7 – Esquema do Experimento de Efeito Catalítico Resultante da Lixiviação de Metal**



Para o estudo do mecanismo de degradação de AM foram realizadas análises de espectrometria de massas com ionização por *eletronspray* (IES-EM) para identificação dos intermediários formados no processo de oxidação. Para tanto foi preparado um experimento nas condições padrão no qual foram recolhidas amostras nos tempos iguais a 1h, 2h30min e 4h, com separação do catalisador por centrifugação. 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.

No teste de reuso do catalisador foi utilizada a condição de 100 mg de 10-Nb/CN, 100 mL de solução de AM 50 ppm e 300  $\mu\text{L}$  de  $H_2O_2$  35% P.A. durante 240 min (condição 3). Ao final de cada ciclo o catalisador foi recolhido por centrifugação, lavado com acetona e seco a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por três vezes e utilizado em um novo ciclo com as mesmas proporções de cada reagente de acordo com a massa de material recuperada. Foi realizado um total de 4 ciclos.

### 3.4. DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

Os ensaios de dessulfurização oxidativa foram realizados utilizando uma solução de DBT em ciclohexano como matriz simulada de combustível. Foi estabelecido como ensaio padrão (condição 1): 25 mL de solução de DBT em

ciclohexano a 500 ppm de enxofre, 10 mL de acetonitrila P.A., 800  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 10 mol/L P.A., 100 mg de 10-Nb/CN, em balão de 50 mL, em banho de óleo a 60 °C sob refluxo por 120 min. Foram retiradas amostras de 1 mL da fase superior apolar de ciclohexano em intervalos de tempo estabelecidos em 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada com detector de ionização de chama (CG-FID, Agilent Technologies 6890N Network GC System). Os gráficos de cinética de conversão de DBT foram obtidos por meio da integração do pico do sinal correspondente ao composto sulfurado.

Os demais experimentos consistiram de variações da condição padrão com relação à concentração de agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, temperatura, massa de catalisador, e a natureza do catalisador. Também foram realizados testes com presença de diferentes concentrações de quinolina, com o objetivo de avaliar a influência da presença de compostos nitrogenados na eficiência do processo de oxidação. Os parâmetros dos ensaios realizados encontram-se expostos na Tabela 3:

**Tabela 3** - Testes de oxidação de Dibenzotiofeno

Ensaio	Catalisador	Massa (mg)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	Temperatura (°C)	Concentração de Quinolina (ppm)	Parâmetro Variado
1		100	800	60	0	Padrão
2		100	200	60	0	
3		100	400	60	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
4		100	1600	60	0	
5	10-Nb/CN	100	800	40	0	Temperatura
6		100	800	50	0	
7		100	800	90	0	
8		50	800	60	0	Massa de
9		200	800	60	0	Catalisador
10	1-Nb/CN	100	800	60	0	
11	5-Nb/CN	100	800	60	0	Catalisador
12	ONA	100	800	60	0	
13	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	800	60	0	
14		100	800	60	100	Presença de Quinolina
15	10-Nb/CN	100	800	60	250	
16		100	800	60	500	

Para avaliar o potencial de reuso do catalisador foi realizado um total de 6 ciclos em condições equivalentes à condição do ensaio nº 7 da Tabela 3, porém com a retirada de uma única amostra da fase de ciclohexano ao final dos 120 minutos de reação. Ao final de cada ciclo, o 10-Nb/CN foi separado da fase polar por centrifugação e lavado duas vezes com 5 mL de álcool isopropílico seguido de uma lavagem com 5 mL de acetona. O material foi então seco a 80 °C. O ciclo foi então repetido com concentrações de acetonitrila, solução de DBT e concentração de peróxido proporcionais à massa recuperada de catalisador de modo equivalente à condição do ensaio nº 7, de acordo com a Tabela 4:

O material final recolhido após todos os ciclos de reuso foi encaminhado para a análise termogravimétrica.

**Tabela 4** - Proporções dos reagentes nos ciclos de reuso do catalisador 10-Nb/CN

<b>Ciclo</b>	<b>Massa catalisador (mg)</b>	<b>Volume DBT (mL)</b>	<b>Volume acetonitrila (mL)</b>	<b>Volume H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (μL)</b>
1	200	25	10	800
2	176	22	8,5	700
3	148	18,5	7	520
4	130	16	6,5	340
5	104	13	5	175
6	85	10,5	4	75

### 3.5. OXIDAÇÃO SELETIVA DE DIFENISSULFETO E METILFENILSSULFETO

Para a oxidação seletiva dos sulfetos orgânicos difenilssufeto (DFS) e metilfenilssulfeto (MFS) foi preparada uma solução 1 mmol de substrato em 15 mL de metanol, sendo retirada uma amostra de 1 mL para padrão. Posteriormente foram adicionados 25 mg de catalisador 10-Nb/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 M) em proporção 1:1 oxidante/substrato. O procedimento foi realizado a temperatura ambiente em tempo total de 2 horas sob agitação constante.

Ao final de cada ciclo, foi adicionado ao meio reacional uma quantidade qualitativa de MnO<sub>2</sub> para consumir o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanescente, e em seguida a amostra foi submetida a centrifugação a 5000 rpm para separação da fase sólida. As amostras foram então analisadas por CG-FID.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. SÍNTESE

O processo de síntese consistiu em uma co-precipitação em meio aquoso de melamina e oxalato de nióbio amoniacal (ONA) como precursor de nióbio solúvel. A melamina, embora insolúvel em meio neutro, pode ser solubilizada em meio ácido sob aquecimento, devido à protonação de seus grupos amino. A solubilidade dos materiais é desejada uma vez que promove a homogeneidade da distribuição metal no precursor, e conseqüentemente na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Conforme esperado, o processo de síntese resultou em materiais de aspecto de pó de coloração amarronzada e homogênea. A percentagem de oxalato de nióbio amoniacal utilizada na síntese se correlaciona com as cores dos respectivos materiais, variando a tonalidade de amarelo para marrom (Figura 8), exceto o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de cor branca.

**Figura 8** - Foto dos materiais sintetizados. a) 0-Nb/CN b) 1-Nb/CN c) 5-Nb/CN d) 10-Nb/CN e) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



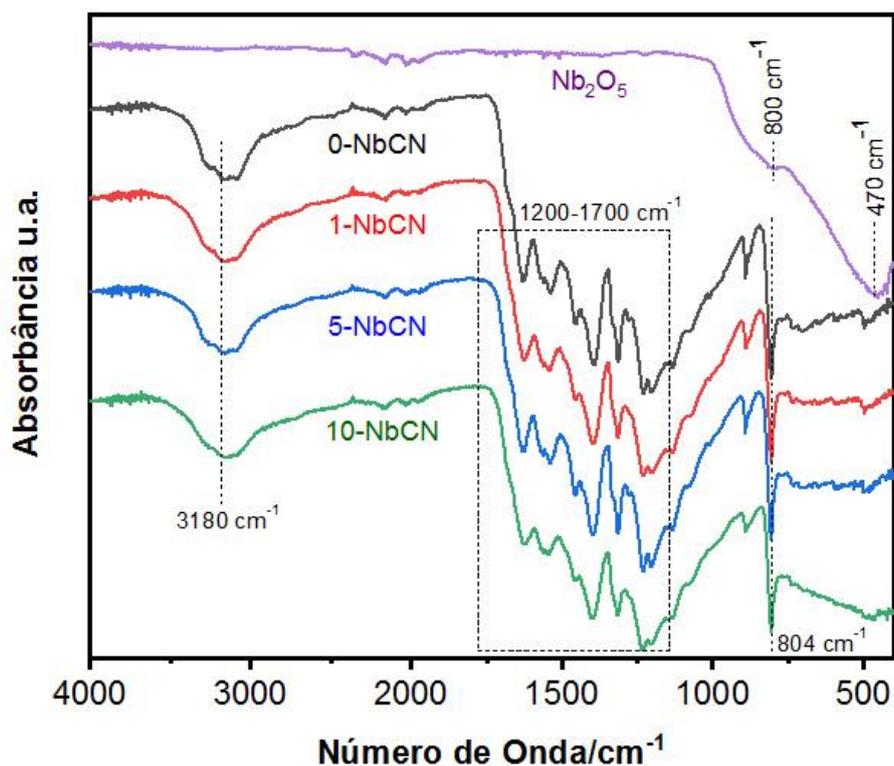
Os rendimentos da síntese dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 1-Nb/CN, 5-Nb/CN e 10-Nb/CN com relação às massas iniciais dos respectivos precursores foram iguais a 41,1%, 37,8%, 42,1% e 42,7% respectivamente, valor em uma faixa correspondente à materiais de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizados em condições semelhantes [40][42]. O rendimento da síntese de materiais de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reportado na literatura a partir da melamina varia consideravelmente. Yuan et al. [43] sintetizou um material em um processo análogo, atingindo 61% de rendimento, ao realizar a calcinação em um recipiente hermeticamente isolado do ar atmosférico. Porém os resultados obtidos para o Nb/CN são apreciáveis, uma vez que pirólise da melamina completamente exposta ao ar produz g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com rendimento de 6% [44].

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na Figura 9 são apresentados os resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), sintetizado a partir da calcinação do oxalato de nióbio amoniacal (ONA), bem como dos materiais sintetizados do tipo Nb/CN, nas percentagens de 0%, 1%, 5% e 10% de Nb no precursor de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ .

*Figura 9 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Materiais Sintetizados*



O espectro do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta duas bandas alargadas e sobrepostas, sendo uma de maior intensidade, com número de onda ( $\bar{\nu}$ ) próximo a 470 cm<sup>-1</sup> e outra de menor intensidade em  $\bar{\nu}$  próximo à 800 cm<sup>-1</sup>, com perfil que se encontra em correspondência com dados reportados na literatura para este material. A primeira

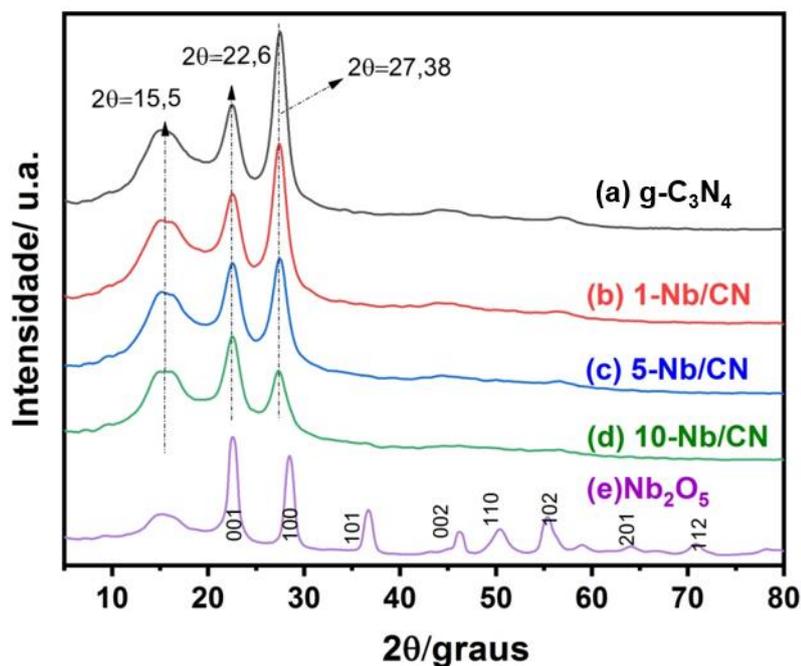
pode ser atribuída ao estiramento de ligações Nb-O, observado entre 480  $\text{cm}^{-1}$  e 540  $\text{cm}^{-1}$  [45] [46]. Bandas largas entre 718  $\text{cm}^{-1}$  e 870  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de ligações Nb = O e vibrações angulares de ligações Nb-O-Nb, bem como o estiramento assimétrico de ligações Nb-O-Nb [47] (Xue, 2016) [48].

Quanto aos espectros dos materiais do tipo NbCN, em geral é possível identificar as bandas características do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, em  $\bar{\nu}$  próximos à 3180, 1200–1700, e 804  $\text{cm}^{-1}$ . A banda estreita em 804  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo de respiração típico das unidades triazina [49], enquanto a banda alargada em 3180  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações N-H terminais. As bandas observadas entre 1200 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos C-N e C=N [50]. A presença de diferentes porcentagens de Nb nos materiais NbCN produzidos não aparenta produzir efeitos significativos na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> identificáveis por meio de FT-IR, uma vez que todos possuem bandas em  $\bar{\nu}$  e intensidades relativas idênticas. Embora este efeito seja observado em materiais de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cujas espécies metálicas encontram-se altamente dispersas em sua estrutura [51, 52], também não são observadas alterações no FT-IR do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quando o pentóxido de nióbio está presente na forma de heterojunção em proporção em massa de 33% [20].

#### 4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 10 são apresentados os padrões de Difração de Raios X (DRX) dos materiais sintetizados. O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig 10a) exibe um padrão de difração parcialmente divergente do esperado para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro (JCPDS 87-1526) se comparado aos dados observados na literatura. O nitreto de carbono grafitico apresenta pico de difração em 13,1°, indexado às reflexões do plano (100), originárias do padrão de repetição das unidades de heptazina, bem como um pico mais intenso em 27,4°, atribuído ao plano (002), caracterizado pelo empilhamento dos planos constituídos pelas unidades aromáticas conjugadas, característicos dos materiais grafiticos [16, 53, 49].

**Figura 10** - Padrões de Difração de Raios X dos Materiais Sintetizados



Os resultados de todas amostras derivadas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig 9a, 9b, 9c e 9d) apresentam um pico em  $2\theta=27,4^\circ$ , posição atribuída ao plano (002). Observa-se que a intensidade relativa deste pico diminui gradativamente a medida em que se aumenta a percentagem teórica de nióbio de 0% para 10%. Este comportamento pode ser atribuído à perda de cristalinidade do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devido à incorporação do nióbio à sua estrutura, fenômeno também observado em um estudo anterior do nosso grupo de pesquisa [40]. Há também um pico alargado, de igual intensidade relativa, em  $2\theta=15,5^\circ$ , ligeiramente deslocado da posição esperada para o plano (100) em  $13,1^\circ$ , observado em todos os materiais derivados de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ademais para todas as amostras foi observado um pico, de igual intensidade relativa, em  $2\theta=22,6^\circ$ , não esperado para amostras de materiais derivados de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A origem deste pico é desconhecida, porém um pico em posição idêntica é observado no padrão da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, atribuído ao plano (001), o que sugere como possível explicação a presença do óxido de nióbio nas amostras, embora neste caso ele não seria observado na amostra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Uma segunda hipótese para a origem pico em  $2\theta=22,6^\circ$  pode ser levantada com base em um trabalho de Mo et al. [54], que constataram a presença de picos

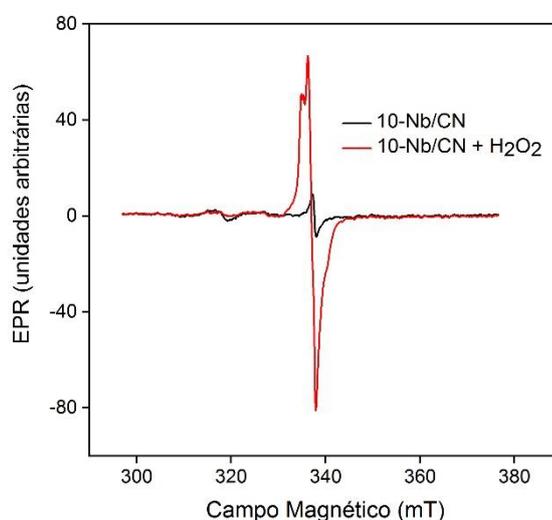
extras nos padrões dos materiais sintetizados abaixo de 450 °C, além daqueles característicos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A presença destes picos, inclusive daquele observado em 2θ=27,6° foi atribuída à formação de intermediários derivado do melém, resultantes da baixa policondensação da melamina.

Com relação ao padrão de difração do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. 10e), todos os picos podem ser atribuídos à fase ortorrômbica do óxido de nióbio (JCPDS no. 30-0873), conforme identificado por meio do software X-Powder® e com base em dados da literatura[55]. Porém possivelmente apresenta acentuado caráter amorfo, devido ao aspecto alargado dos picos e a presença do pico não identificado em 2θ=15,5°.

#### 4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA NUCLEAR

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Nuclear (EPR) é uma técnica utilizada para a detecção de espécies paramagnéticas, como radicais livres, e portanto possui grande aplicabilidade na caracterização de catalisadores aplicados em processos oxidativos, uma vez que em sua maioria, sua atividade é decorrente da formação de radicais. O funcionamento da técnica é baseado na imersão da amostra em um campo magnético de alta intensidade, o que gera a separação dos níveis de energia degenerados, e este efeito é traduzido em um espectro. O Espectro de EPR do material 10-Nb/CN antes e após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encontra-se na Figura 11.

**Figura 11** – Espectros EPR no 10-Nb/CN antes e após tratamento com peróxido de hidrogênio



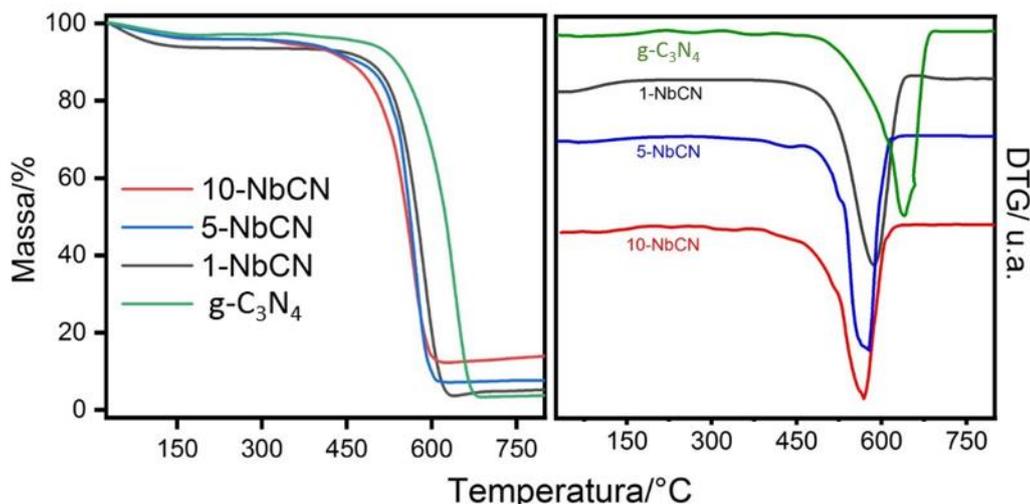
O Nb/CN apresenta uma Lorenziana centrada em 337 mT, atribuída aos elétrons desemparelhados nos átomos de carbono nos anéis aromáticos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [56, 57]. Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, observa-se o aparecimento de um sinal intenso em 337 mT, que se sobrepõe completamente ao sinal do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este sinal é atribuído ao radical superóxido ( $O_2^-$ ) [58, 59], espécie paramagnética formada nos centros metálicos de Nb, altamente oxidante e cuja atividade catalítica é atribuída. Ressalta-se que não são observadas na análise EPR sinais que podem ser atribuídos às alterações na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devidas à interação com peróxido de hidrogênio.

#### 4.2.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de caracterização instrumental que permite avaliar a percentagem de perda de massa de um material em função da temperatura a que é submetido, frequentemente utilizada para avaliação de pureza de catalisadores metálicos suportados em materiais carbonáceos [60]. Na Figura 12 (a) encontram-se as curvas resultantes de perda de massa dos materiais produzidos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 1-NbCN, 5-NbCN e 10-NbCN, e na Figura 12 (b) suas respectivas derivadas de primeira ordem, ou curvas de termo gravimetria derivada (DTG), que permitem identificar com exatidão as taxas de perda de massa em função da temperatura.

Os quatro materiais possuem perfil semelhante relativo ao TG, apresentando apenas uma perda de massa importante que se inicia em torno de 450 °C e termina próximo a 650 °C. É possível observar também pequenas perdas de massa que ocorrem em temperaturas abaixo de 300 °C de forma semelhante nos quatro materiais estudados, atribuídas à volatilização de água e outras impurezas adsorvidas em sua superfície [61].

**Figura 12** - Análise Termogravimétrica em Fluxo de Ar Sintético (10 °C/min)



A decomposição total do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro ocorre entre 540 e 700 °C, atingindo sua taxa de perda de massa máxima em 640 °C, valor condizente com resultados observados na literatura [62] para este material sintetizado a partir da melamina. Tendo-se em vista que o material em questão foi sintetizado unicamente a partir de uma amostra de melamina P.A., é esperada sua decomposição completa em CO<sub>2</sub> e gases contendo nitrogênio. Contudo foi observado um resíduo correspondente a 3% da massa inicial. Tal resíduo possui composição desconhecida e para fins práticos foi considerado como linha de base para os resíduos das outras análises.

Todos os outros materiais híbridos, 1-Nb/CN, 5-Nb/CN e 10-Nb/CN apresentaram taxas de perdas de massa máxima ocorreram em 585 °C, 577 °C e 565 °C, respectivamente, evidenciando estabilidades térmicas pronunciadamente mais baixas que a do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro. Esse fenômeno pode ter duas origens. A primeira é a presença de defeitos introduzidos na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorrentes da incorporação do Nióbio. A segunda reside no fato de que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um catalisador de reações de oxidação, inclusive com o O<sub>2</sub> como agente oxidante, portanto é possível que sua presença catalise a combustão do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [63].

Os resíduos gerados da decomposição dos materiais 1-Nb/CN, 5-Nb/CN e 10-Nb/CN foram respectivamente: 5,2% 7,5% 13,2%. Como natureza deste resíduo foi atribuído o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, uma vez que se trata do óxido com maior NO<sub>x</sub> conhecido para o nióbio, e é o composto resultante da combustão de precursores carbonáceos deste

metal, em condições análogas às do presente estudo [45]. Desta forma foram estimadas as percentagens de Nb nos materiais como 1,28%, 1,8% e 3,2%, respectivamente.

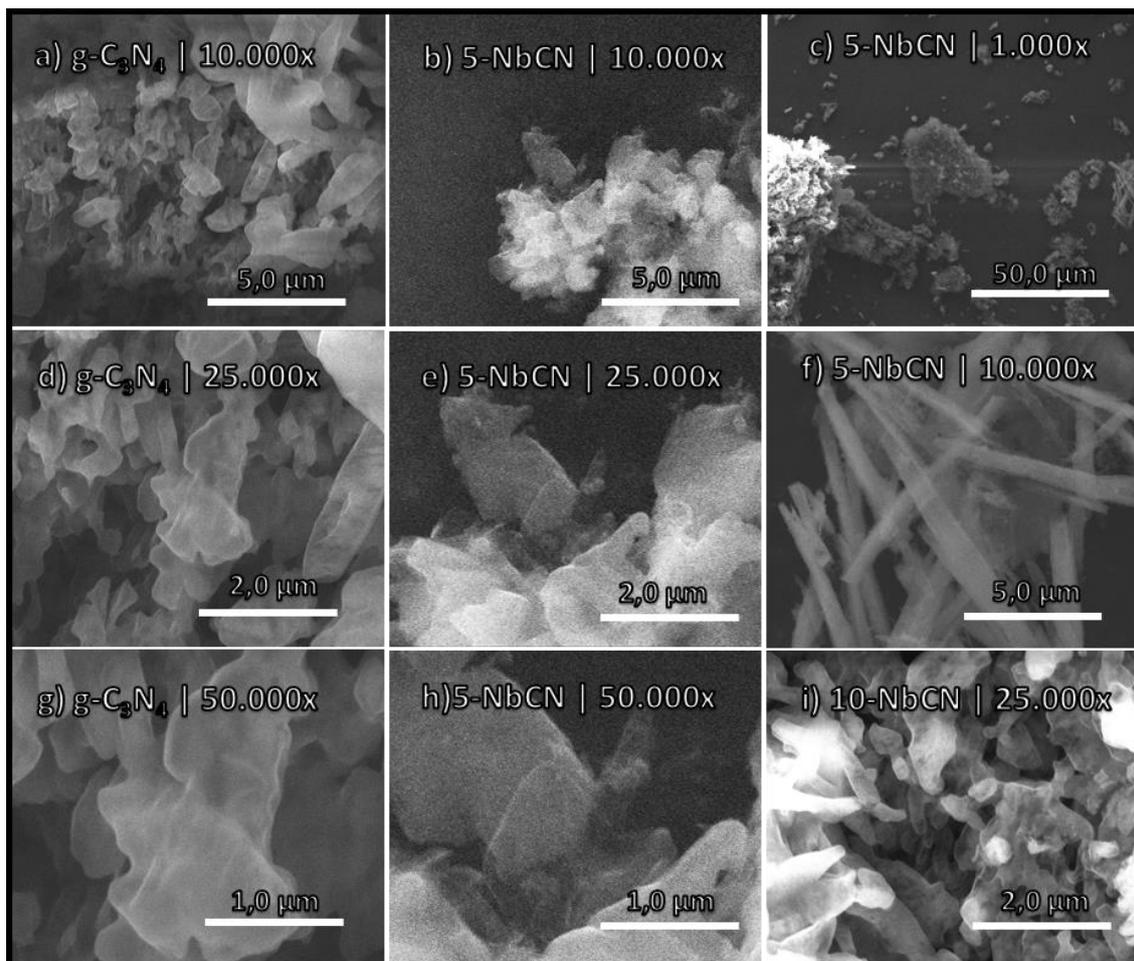
#### **4.2.5. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO**

Na figura 13 são apresentadas algumas amostras da morfologia dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 5-NbCN e 10-NnCN, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Como é possível observar nas Figura 13(a), 13(d) e 13(d), o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro possui uma estrutura com superfície altamente irregular e com presença de grãos. As Figuras 13(b), 13(e) e 13 (h), correspondem ao 5-NbCN, e mostram uma região onde se observa uma estrutura de folhas finas e transparentes com dobramentos. Imagens do material 10-NbCN apresentadas nas Figuras 13(c), 13(f) e 13(i) mostram morfologias consideravelmente distintas: na primeira observa-se varias estruturas na forma de bastões com cerca de 1 μm de largura e de 5 a 10 μm de comprimento, enquanto a segunda mostra uma morfologia altamente irregular e com formação de grãos, análoga àquela observada no g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro.

A estrutura irregular e com cavidades é característica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, resultante das bolhas de gás NH<sub>3</sub> produzido no processo de condensação da melamina, e se trata de um tipo de morfologia desejável para uma alta eficiencia em catalisador heterogêneo, uma vez que ela significa uma maior área superficial [64], e conseqüentemente maior disponibilidade de sítios ativos [53]. A estrutura em forma de folhas finas na Figura 13(h) está associada à estrutura 3D das nanofolhas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, evidenciando que ela se mantém mesmo após a incorporação do metal. As estruturas em forma de bastão, também chamadas de nanorods, observadas na Figura 13(f), não são comuns para este tipo de material uma vez que morfologias do tipo 1D para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em geral são obtidas em processos de síntese envolvendo pós-tratamento das nanofolhas envolvendo pirólise em atmosfera inerte [65], pós tratamento alcalino [66] ou esfoliação [67]. Existem porém, relatos de nanorods de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtidos por processos semelhantes ao utilizado no presente trabalho, por meio da solubilização da melamina em meio ácido seguido por precipitação, o que leva a formação de cristais em forma de fibras [68] [69]. Nestes processos porém é realizada uma evaporação lenta para garantir a formação de cristais de melamina, seguida uma etapa de

calcinação a 500-600 °C, porém sem passar por maceração de forma que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> produzido retenha a estrutura fibrosa. Por outro lado nanorods de materiais de nióbio ou óxido de nióbio até então são obtidos apenas por processo hidrotermal [70][71] ou de dissolução seletiva de ions [72].

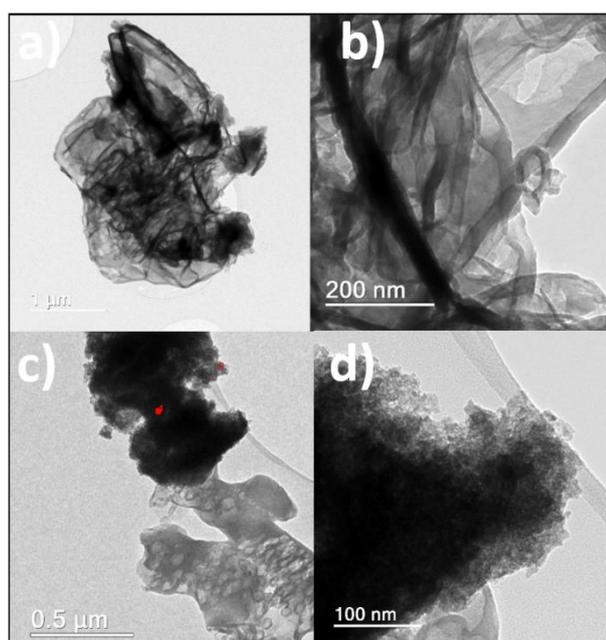
**Figura 13** – Imagens MEV dos materiais



A Figura 14 apresenta imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão do material 10-NbCN. Na Figuras 14(a) é possível observar um grão com aparência de camadas de folha com muitas dobras irregulares, típico do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [42], que podem ser visualizadas mais claramente na figura 14(b), que representa uma aproximação da mesma região. Na Figura 14(c) é possível observar duas regiões com morfologias

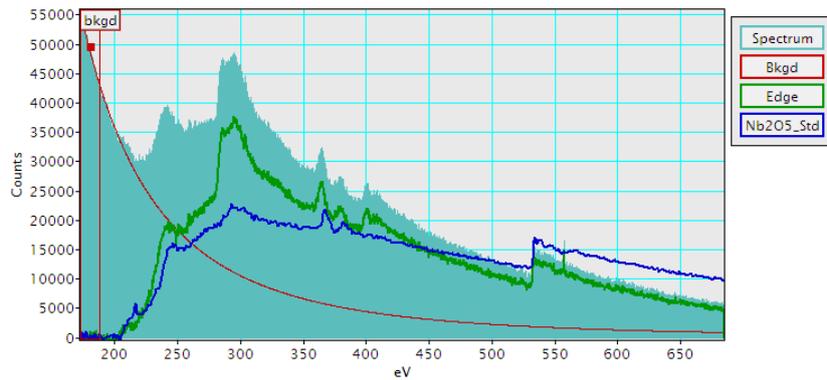
distintas, sendo uma de estrutura de folhas já esperada e outra mais escura, com aspecto granulado, algo que se encontra em maior destaque na aproximação da Figura 14(d). Este grão foi escolhido, portanto para se investigar a composição da região escura por meio de Espectroscopia de perda de energia de elétrons (*EELS*, do inglês *electron energy loss spectroscopy*), retirada na marca destacada com ponto vermelho na figura 14(c).

**Figura 14** – Imagens MET do material 10-NbCN



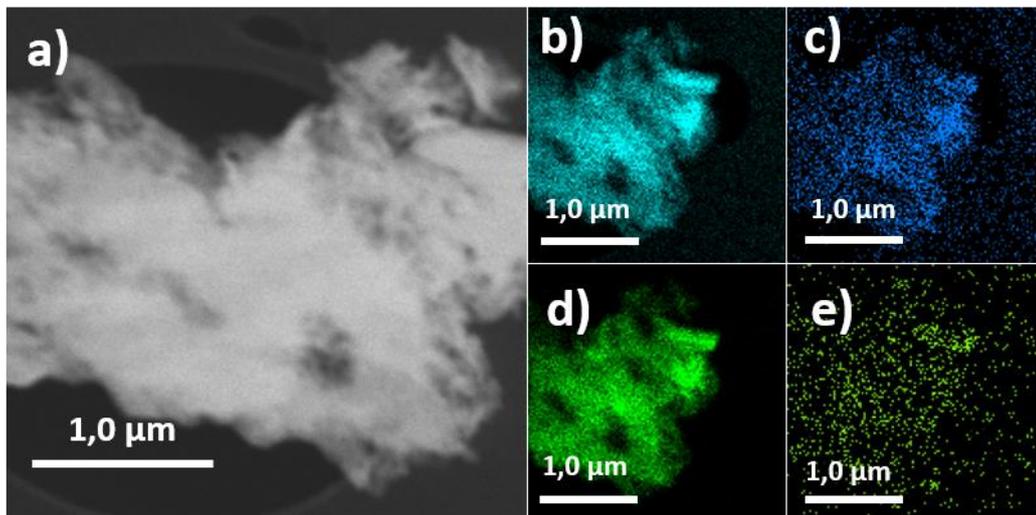
O espectro EELS encontra-se na figura 15 e corresponde ao pentóxido de nióbio [73]. Devido á morfologia diferenciada e a confirmação por EELS é possível afirmar que em alguns pontos foram formados possíveis agregados do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e, portanto, o metal não se encontra totalmente distribuído de forma homogênea na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Figura 15** – Espectroscopia de perda de energia de elétrons da amostra de 10-NbCN



Também foi realizado mapeamento químico elementar na mesma amostra de 10-NbCN, cujo resultado se encontra na figura 16(a). O mapeamento químico mostra claramente uma distribuição homogênea dos elementos, inclusive do Nb, para o qual não se observa fases segregadas do metal na região estudada.

**Figura 16** – Imagem TEM e mapeamento químico elementar de (b) carbono (c) oxigênio (d) nitrogênio (e) nióbio para o 10-NbCN



A partir destes resultados é possível afirmar que os materiais sintetizados apresentam morfologia típica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mesmo quando modificado com nióbio. Há evidências de que existem fases segregadas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, porém há também indícios de

há parte do Nb se entra distribuído homogeneamente na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, possivelmente ligado quimicamente. Para confirmação da formação deste tipo de ligação seriam necessárias a caracterização por técnicas subsequentes como espectroscopia de fluorescência de Raios-X, e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

## 5. TESTES CATALÍTICOS

### 5.1. DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO

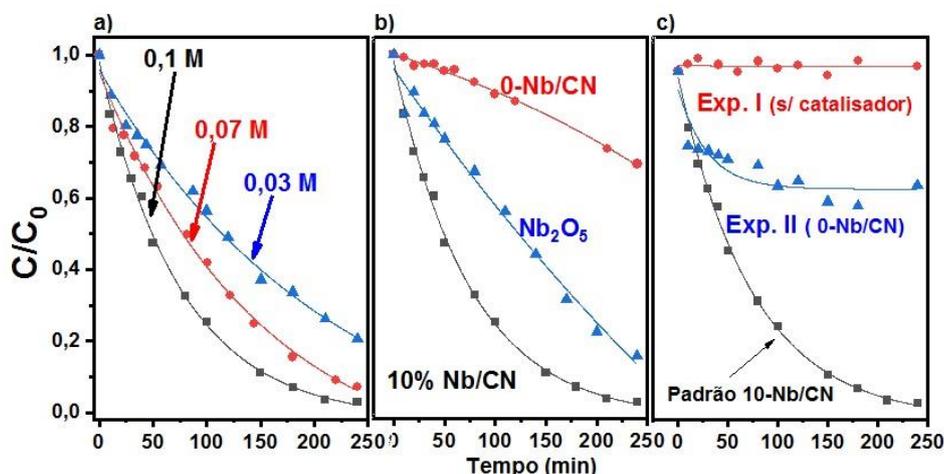
Com o objetivo de avaliar a atividade do catalisador 10-Nb/CN frente a degradação oxidativa de corantes foi utilizado o Azul de Metileno, um corante catiônico, como molécula modelo com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Conforme se observa na Figura 17(a), a velocidade de degradação de AM aumenta progressivamente com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A solução não sofre completa descoloração com a concentração de 30 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permanecendo em 80% após 240 min. Com 70 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a remoção de AM chega a 92%, e fica acima de 97% a partir de 100 mM no tempo de 240 min. A Figura 17b permite comparar a atividade catalítica dos materiais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e 10-Nb/CN frente à oxidação do corante. O óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é capaz de promover a degradação de 85% de AM após 240 minutos de reação, enquanto o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro promove 30% de descoloração.

A solução resultante de todos os testes de degradação de AM apresentaram uma coloração amarela portanto foi levantada a hipótese de que uma parte do Nb estaria sendo lixiviada da estrutura do 10-Nb/CN no processo catalítico, uma vez que compostos de Nb<sup>5+</sup> apresentam coloração de tonalidade amarela a alaranjada em solução aquosa [74]. Tal hipótese motivou um estudo adicional realizado para se investigar um possível atividade catalítica homogênea do Nb<sup>5+</sup> lixiviado, conforme protocolo descrito na seção 3.3.1.

A Figura 17(c) se refere aos experimentos realizados para avaliar o efeito da lixiviação de metal. No experimento I, que se refere ao teste realizado sem a presença

do catalisador sólido não se observa qualquer variação considerável na concentração do corante. A Figura 17(c), experimento II, foi realizada nas mesmas condições do experimento I, porém com a presença de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, para se avaliar um possível efeito catalítico resultante da interação entre o Nb presente em solução com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nesse caso observa-se uma remoção de 30% do corante ao final de 240 min.

**Figura 17** - Degradação de Azul de Metileno 50 ppm . 100 mg catalisador, 25°C, luz ambiente. Variação dos Parâmetros a) Concentração de peróxido, e b) Catalisador. c) Estudo do efeito de lixiviação do catalisador sobre a descoloração



Vale ressaltar que é comum que experimentos de descoloração de azul de metileno por materiais baseados em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sejam realizados sem o pré-tratamento referente a etapa de adsorção do substrato ao catalisador. Isto se deve à comprovada baixa capacidade de adsorção de AM pelas nanofolhas, que em condições equivalentes às dos experimentos descritos permanece abaixo de 7 g/mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ou cerca de 14% de remoção [41, 42, 40], portanto optou-se por seguir esta tendência no presente trabalho. Porém estes valores baixos de adsorção são obtidos em experimentos com ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e quaisquer outros agentes oxidantes, ao passo que os resultados aqui apresentados referem-se a testes com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na concentração de 100 mM. O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui uma conhecida atividade fotocatalítica sob luz natural, sendo que estudos mostram que este material é capaz de promover de 40 a 60% de remoção de AM em menos de 240 minutos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, a depender de condições de luminosidade e morfologia do catalisador [75][76]. Deste forma, os resultados de 30% de degradação de AM

apresentados na figura 17(b) e Figura 17(c) referentes ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro correspondem a um valor alto se comparado ao esperado de 14%, o que provavelmente se deve à um erro experimental, uma vez que ao considerar a presença do agente oxidante e a luminosidade do ambiente, esta descoloração observada não pode ser atribuída somente a adsorção mas também à uma reação oxidativa fotocatalisada.

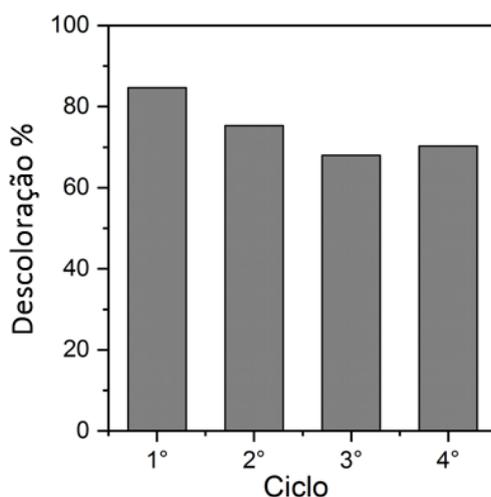
Comparativamente ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> todos os outros materiais apresentaram altas taxas de remoção de AM, com o 10-Nb/CN chegando próximo da descoloração completa em 240 minutos de reação. Ressalta-se que 240 min pode ser considerado um tempo demasiado longo para descoloração de solução de AM se comparado a outros tipos de catalisadores metálicos suportados em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> descritos na literatura. Por exemplo em processos fotocatalíticos, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com bismuto e uma heterojunção com óxido de tungstênio promovem completa descoloração em 40 e 100 minutos respectivamente [77, 77]. Em processos não foto-catalisados, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com ferro (II) [42] e molibdênio [40] completam o mesmo processo em menos de 100 minutos. Porém equiparado a um material similar, o material 10-Nb/CN apresenta eficiência significativa. Para efeito de comparação, uma heterojunção com 30% em massa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> atingiu um máximo de 62% na remoção do mesmo corante em 210 min, sob efeito de 6 lâmpadas de luz visível de 15W, em um experimento realizado em condições similares. [41]. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui atividade catalítica embora seja comparativamente menos ativo que o material associado ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o que evidencia que o processo de síntese de co-precipitação associado a co-polimerização com promove um material consideravelmente mais ativo que os seus precursores isolados.

Com relação aos experimentos de lixiviação, a partir do resultado do Experimento I (Fig. 17(c)) é possível afirmar que a atividade catalítica do nióbio homogêneo resultante da lixiviação do material 10-Nb/CN é nula, tanto na ausência, quanto na presença de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no meio reacional, uma vez que no experimento II (Fig. 17(c)) a taxa de descoloração da solução, igual a 30% é a mesma que a do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> conforme o resultado apresentado na Figura 17(b). Portanto é possível afirmar que o material sintetizado apresenta propriedades catalíticas próprias resultantes da

interação entre o Nióbio e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, uma vez que estes materiais separadamente não produzem atividade catalítica observável.

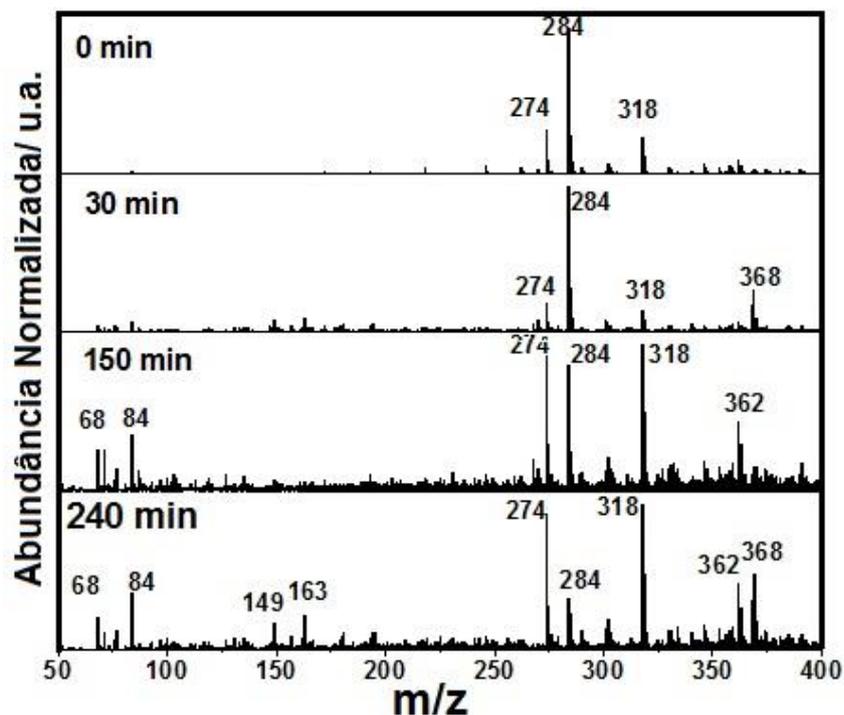
Foi realizado ainda um experimento com o objetivo de examinar a estabilidade do catalisador 10-Nb/CN na oxidação não seletiva de azul de metileno, cujo resultado encontra-se na Figura 18. É observada uma perda progressiva na atividade do catalisador após o primeiro ciclo, caindo de 84% de remoção de corante, até o valor de 70% no 4º ciclo, o que representa 83% da atividade inicial. Embora seja observada uma desativação que pode ser atribuída à lixiviação de metal para a solução, o material apresenta estabilidade como catalisador para degradação oxidativa do corante, considerando que não são encontrados dados de usabilidade de materiais de Nióbio associado ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para este tipo de reação na literatura.

**Figura 18** - Atividade do 10-Nb/CN na Degradação de Azul de Metileno Após 4 Ciclos de Uso



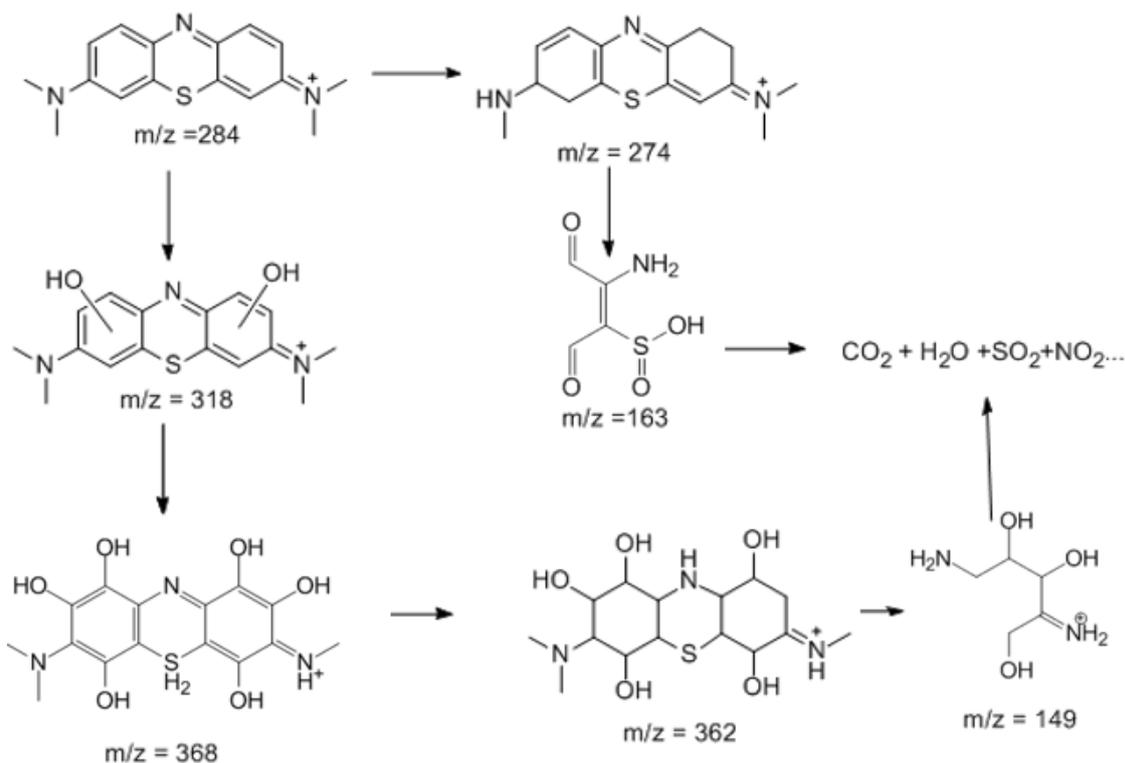
Os intermediários formados na degradação do corante azul de metileno pelo catalisador 10-Nb/CN na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram monitorados por ESI-MS conforme apresentado na Figura 19. O primeiro espectro, referente a solução aquosa de azul de metileno, apresenta um pico de maior abundância em m/z = 284, característico da estrutura catiônica do azul de metileno, além de outros dois picos menores em 274 e 318, possivelmente decorrentes da degradação do corante devido ao oxigênio atmosférico na amostra utilizada.

**Figura 19** - Espectro de Massas ESI-MS Modo íon Positivo Para Oxidação do AM em Água com 10-Nb/CN e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



A Figura 20 apresenta uma proposta para as estruturas de alguns intermediários resultantes do processo de degradação. Os picos em  $m/z = 318, 362, 149$  e  $368$  [78][79] sugerem que o mecanismo ocorre por meio de sucessivas hidroxilações dos anéis aromáticos do azul de metileno, levando ao rompimento do anel até o final do ciclo da reação. Uma segunda rota possivelmente ocorre por meio de desmetilação do nitrogênio, devido à presença dos picos em  $m/z = 274$  e  $163$  [79].

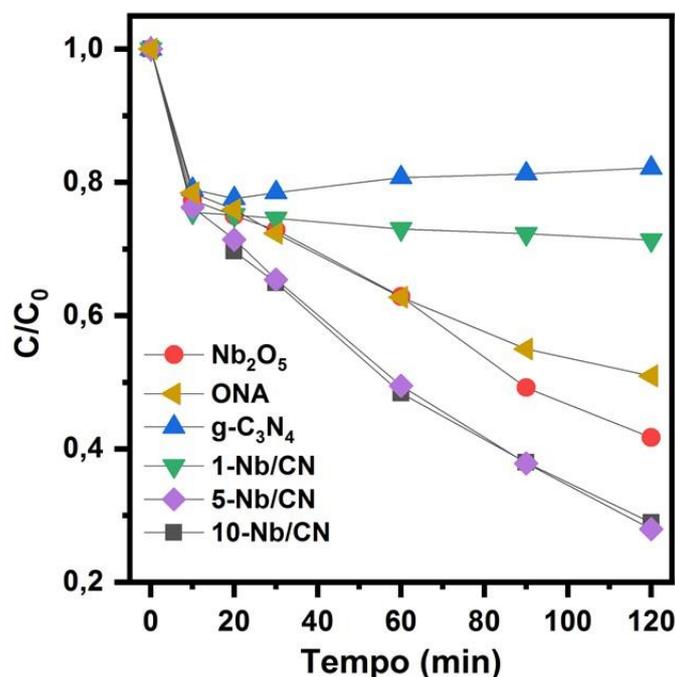
**Figura 20** - Possível rota de oxidação proposta para o AM pelo catalisador 10-Nb/CN



## 5.2. DESSULFURIZAÇÃO

Na Figura 21 são apresentados os resultados de cinética de dessulfurização dos materiais sintetizados. Para garantir a observação do potencial catalítico dos materiais de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopados com nióbio se comparado a seus precursores, o oxalato de nióbio amoniacal, o pentóxido de nióbio e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> também foram submetidos a mesma reação de oxidação proposta. Os resultados de cinética destes testes encontram-se na Figura 21.

**Figura 21** - Efeitos de Diferentes Materiais na Reação de Dessulfurização Oxidativa (100 mg todos, 60°C, 800  $\mu$ L  $H_2O_2$ )



Uma redução em torno de 20% da concentração inicial de DBT nos primeiros 10 minutos de reação é observada para todos os materiais estudados. O teste com  $g-C_3N_4$  puro apresenta um pequeno aumento da concentração de DBT ao longo do processo, terminando a reação em 18% de remoção. O precursor oxalato de nióbio amoniacal (ONA) e o pentóxido de óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) apresentam eficiência catalítica significativa, atingindo uma remoção de DBT de 49% e 59% após 120 minutos respectivamente. Quanto aos materiais de  $g-C_3N_4$  dopados com nióbio, a remoção de DBT chega a 30% com o 1-Nb/CN, porém em contrapartida é notável o efeito essencialmente idêntico dos materiais 5-Nb/CN e 10-Nb/CN, uma vez que em ambos os casos a remoção total de DBT chegou a 72%, e com curvas de cinética coincidentes.

A remoção inicial de 20% de DBT é um fenômeno conhecido para este tipo de ensaio, e normalmente atribuído à migração do composto sulfurado da fase de apolar de ciclohexano à fase polar de acetonitrila, e varia de acordo com a proporção de volume entre elas. Com volume de solução de DBT e acetonitrila em proporção de 25:5, esta migração fica em torno de 5% [40], portanto como foi utilizada 25:10, é esperada uma porcentagem mais elevada. Uma vez atingido o equilíbrio a proporção

de DBT em cada fase se mantém aproximadamente constante com possíveis oscilações devido à deslocamentos do equilíbrio de partição, dependendo da temperatura do processo e da proporção de volume de cada solvente. A este efeito pode ser atribuído um aparente retorno de DBT à fase apolar no caso do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ademais o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem a capacidade de remover DBT por efeito de adsorção, porém o matéria puro é catalíticamente inativo neste processo [16][38].

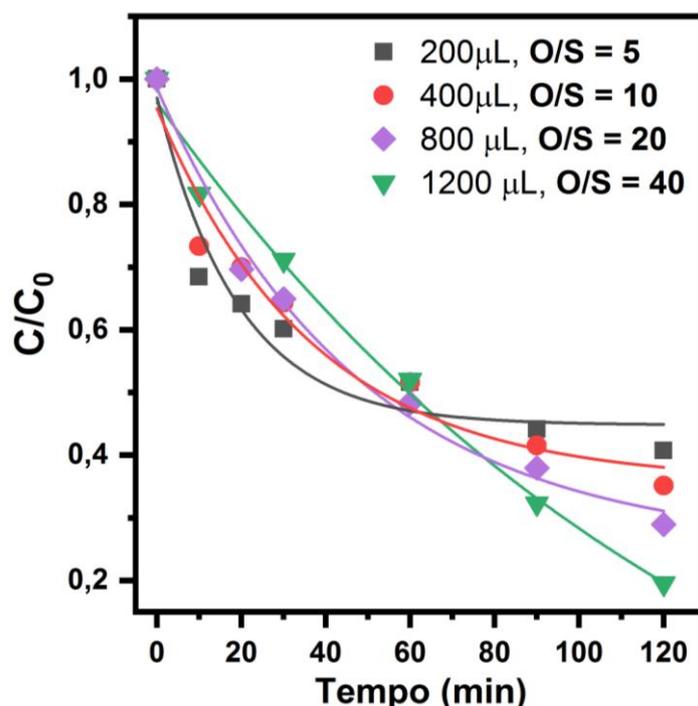
Com relação à atividade catalítica do ONA, este é um resultado esperado, uma vez que já foi demonstrada a atividade nióbio em um ambiente químico idêntico a do oxalato de nióbio amoniacal, para oxidação de dibenzotiofeno, associado a nanotubos de carbono [80]. A atividade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também já foi verificada em processos de oxidação de DBT fotocatalisada [18], apresentado alta atividade como componente de heterojunções com outros óxidos [39]. A remoção de DBT pode também ser atribuída à atividade deste óxido como adsorvente de compostos refratários de petróleo [81].

Entre os materiais do tipo Nb/CN, o 1-Nb/CN apresentou atividade catalítica mais baixa que os seus precursores, possivelmente devido à baixa concentração de sítios ativos em sua superfície. Porém entre todos os materiais estudados, aqueles que se mostraram mais ativos no processo foram o 5-Nb/CN e o 10-Nb/CN. Este resultado evidencia que a associação do Nióbio ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui um efeito positivo na atividade catalítica dos materiais, embora não tenha sido observada diferença desta atividade entre ambos. Neste caso uma explicação plausível para este fenômeno é a igual disponibilidade de sítios ativos nos dois materiais, que no seu processo de síntese possivelmente processo atinge um grau máximo após uma determinada quantidade de precursor de nióbio.

O peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é o agente oxidante responsável pela conversão do composto sulfurado por meio da adição de oxigênios ao átomo de enxofre. Embora a determinação das espécies produzidas no mecanismo catalítico responsável pela oxidação requiera testes adicionais, o efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a velocidade da reação fornece informações sobre a sua cinética. Este teste é frequentemente estudado em termos da razão entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e DBT, chamada razão oxigênio-enxofre (O/S). Na Figura 22, são apresentadas as curvas de cinética de remoção de DBT, correspondentes à diferentes volumes/concentração de peróxido

adicionados sob condições constantes de temperatura e catalisador (60 °C, 100 mg Nb/CN).

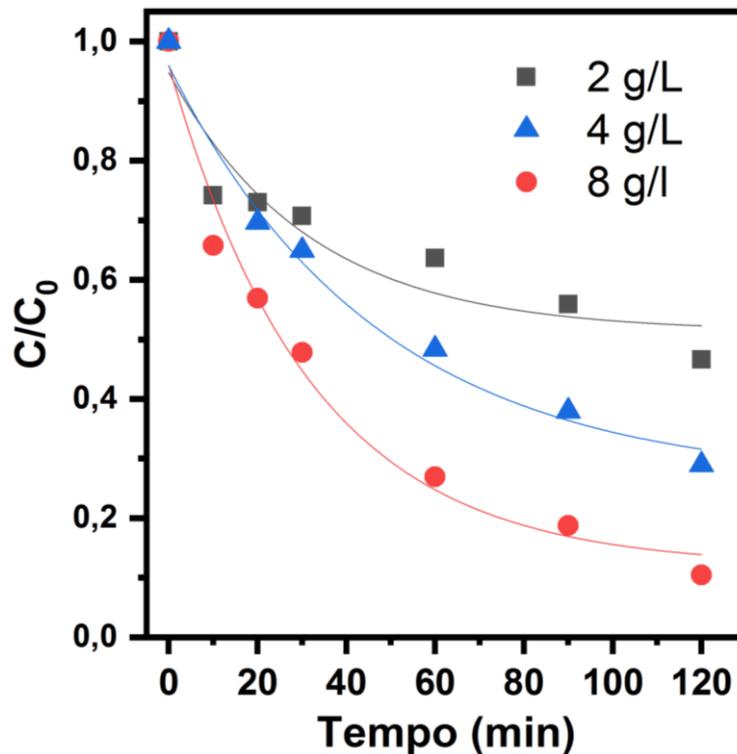
**Figura 22** - Efeito do Peróxido de Hidrogênio na Reação de Dessulfurização Oxidativa (100 mg 10-Nb/CN, 60 °C)



Observa-se, pelo gráfico da Figura 22, remoções de 58, 63, 70 e 81% de DBT para as proporções de oxigênio enxofre (razão O/S) iguais a 5, 10, 20 e 40 respectivamente. É possível notar que quanto menor a razão O/S maior a taxa de remoção de DBT nos minutos iniciais do processo. Porém em torno de 60 minutos esse comportamento se inverte, e ao final do processo a conversão é diretamente proporcional à concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, chegando ao valor máximo de 81% para razão O/S igual a 40. Uma possível explicação para esta observação é a possível ocorrência de uma reação paralela que compete com a oxidação do DBT, a decomposição improdutiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O. Quando em concentrações mais altas o agente oxidante provoca uma maior ocupação dos sítios catalíticos, e diminui sua disponibilidade para promover a oxidação do composto sulfurado [15][82].

As curvas de cinética correspondentes às diferentes dosagem do catalisador 10-Nb/CN na remoção de DBT podem ser observadas na Figura 23.

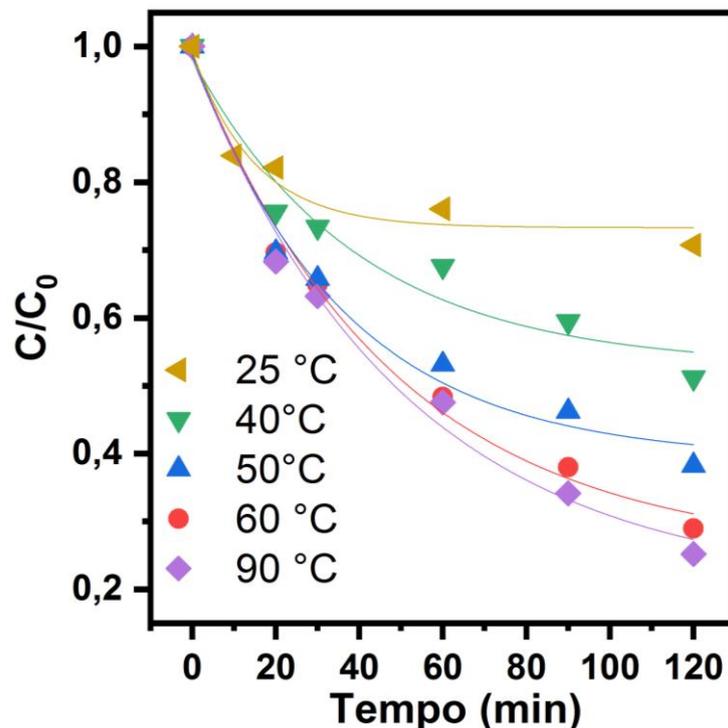
**Figura 23** - Efeito da Concentração de Catalisador na Reação de Dessulfurização Oxidativa (60 °C, 800 µL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



À 2 g/L é observada um remoção máxima de apenas 54 % de DBT. Na condição padrão de 4 g/L foi atingida uma remoção de 72 % de DBT ao final do ciclo. Ao se dobrar a concentração do catalisador para 8 g/L há um aumento substancial da remoção de DBT, chegando a um valor de 90 %. Esse se trata de um comportamento esperado uma vez que ao aumentar a massa de catalisador há mais sítios ativos disponíveis no meio para promover a oxidação. A condição de 4 g/L foi definida como padrão.

O efeito da temperatura de reação na taxa de remoção de DBT é apresentada na Figura 24. Os experimentos mostram que o aumento da temperatura aumenta a oxidação do composto consideravelmente até a temperatura de 60 °C. O aumento na temperatura de 60 °C para 90 °C não produziu um efeito considerável na taxa de remoção total de DBT, que aumentou de 72% para apenas 75%.

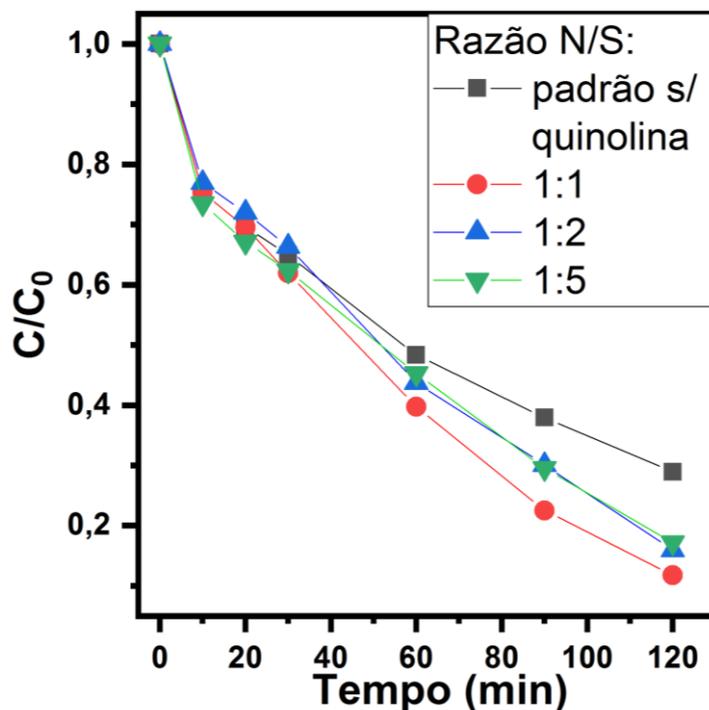
**Figura 24** - Efeito da Temperatura na Reação de Dessulfurização Oxidativa (800  $\mu\text{L H}_2\text{O}_2$ )



Estudos mostram que compostos nitrogenados (piridina, quinolina, indol, carbazol, acridina, etc) encontrados naturalmente em óleos derivados de petróleo, provocam um efeito deletério sobre a taxa de remoção de compostos refratário diversos processos ODS catalisados [83][34][84][85]. A explicação mais comum para este fenômeno é o envenenamento de sítios ativos dos catalisadores pelos N-compostos. Tal efeito torna-se mais ou menos pronunciado de acordo com a natureza do catalisador, do composto nitrogenado e sua concentração. Neste estudo foi investigada a taxa de remoção de DBT em presença de quinolina nas concentrações de 100, 250 e 500 ppm em nitrogênio, ou seja, razão N/S iguais a 1/5, 1/2 e 1.

Na Figura 25 é apresentado o desempenho da conversão de DBT com diferentes concentrações de quinolina no meio reacional.

**Figura 25** - Efeito da Presença de Quinolina na Reação de Dessulfurização Oxidativa (100 mg 10-Nb/CN, 60 °C, O/S)

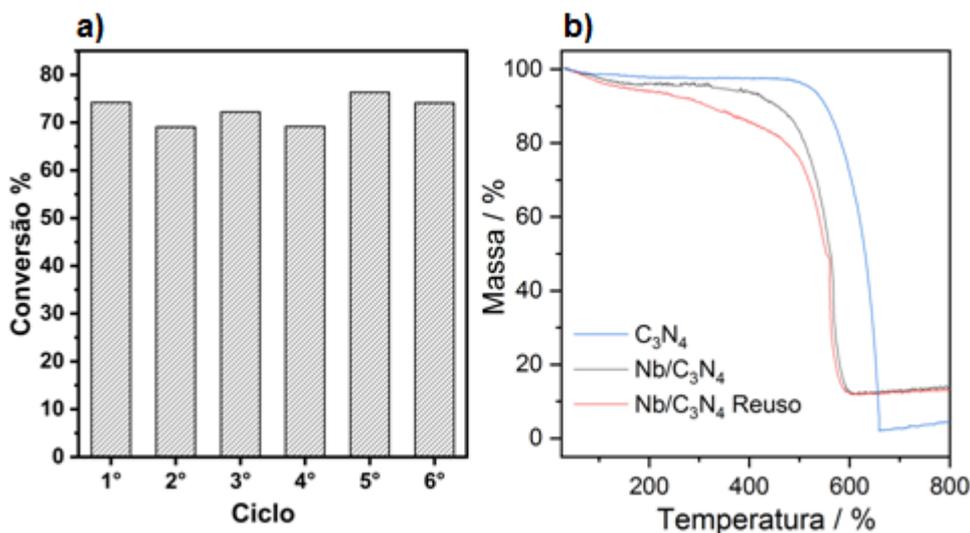


De acordo com a Figura 25 é possível observar que a quinolina, nas três concentrações estudadas, curiosamente promove um aumento considerável na taxa de conversão de DBT em comparação com a condição padrão sem a presença de nitrogênio, cuja conversão máxima é 70%. Os gráficos de cinética nas condições de razão N/S de 1:2 e 1:5 foram praticamente coincidentes, e atingem uma conversão final de 83%. A condição com 1:1 de proporção N:S levou a uma conversão total de 90% de DBT. Estes resultados apontam para possibilidade de que a quinolina atue como um promotor, e não como veneno neste processo catalítico, comportamento que já foi observado em outros estudos de ODS. Um estudo com catalisadores baseados em ácido fosfomolibidico, um polioxometalato, Zhang et. al [86] observaram que, em condições semelhantes à do presente trabalho, a quinolina aumenta a taxa de conversão de DBT, sobretudo nos estágios iniciais da reação. Este efeito é atribuído pelos autores à basicidade da quinolina, que desacelera a decomposição térmica de  $H_2O_2$ . Liu et al. [87] observaram este efeito em um estudo de ODS com catalisador de Fe coordenado ao ligante hexadecacloroftalocianina, um ligante porfirinico semelhante ao  $g-C_3N_4$ , no qual o metal se coordena a quatro átomos de nitrogênio. Neste estudo foi constatado que a piridina e quinolina atuam com um quinto ligante

ao centro metálico, que facilita a formação da espécie de alta valência  $\text{Fe(IV)=O}$ , ativa no processo de oxidação.

Quanto à estabilidade do 10-Nb/CN frente a oxidação de DBT, esta pode ser avaliada por meio da taxa de conversão do sulfeto após diversos ciclos de remoção, lavagem e reuso do catalisador, bem como as curvas termogravimétricas do material antes após os ciclos. Na figura 26(a) são apresentados os resultados obtidos para a remoção de DBT com o catalisador 10-Nb/CN conforme descrito no protocolo da sessão 3.4. O reuso do material testado em seis reações subsequentes mostra que a conversão permaneceu em valor aproximadamente constante, flutuando entre 69% e 76%, possivelmente devido a pequenos erros experimentais ou evaporação do ciclohexano, que levaram à variações no controle da temperatura e na proporção do reagentes. O resultado aponta para uma alta estabilidade do material de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  dopado com nióbio frente à ação do agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  e para uma baixa lixiviação do metal. Na Figura 26(b), onde são apresentadas as curvas das análises termogravimétricas obtidas para o 10-Nb/CN antes e após os 6 ciclos de reuso, não é possível observar uma diferença apreciável entre o resíduo produzido pelas amostras de 10-Nb/CN e R-Nb/CN na análise termogravimétrica. Este resultado sugere que a lixiviação de nióbio das amostras é nula ou muito baixa, o que é condizente com o resultado do teste de reuso para reação de oxidação de DBT.

**Figura 26** - a) Reuso do Material 10-Nb/CN Frente à Dessulfurização Oxidativa b) Análise Termogravimétrica Comparativa do 10-Nb/CN antes e Após o Reuso (Ar sintético, 10 ° min)



Com o objetivo de se obter uma melhor compreensão do mecanismo da reação de oxidação de DBT catalisada pelo 10-Nb/CN, determinar sua lei de velocidade e determinar sua energia de ativação foi realizado um estudo envolvendo sua macrocinética.

Seja a equação (1) a lei de velocidade da reação:

$$\frac{d[DBT]}{dt} = -k. [cat]^\alpha [H_2O_2]^\beta. [DBT]^\gamma \quad (1)$$

Considerando o valor da concentração de  $H_2O_2$  como muito maior que a de DBT e que a de concentração de 10-Nb/CN permanece constante durante o processo, é possível estabelecer a constante  $Z$

$$Z = -k. [cat]^\alpha [H_2O_2]^\beta \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1):

$$\frac{d[DBT]}{dt} = -Z. [DBT]^\gamma \quad (3)$$

Um método muito utilizado para se determinar a ordem de uma reação com relação a cada um de seus reagentes é o método de inundação, ou pseudo primeira ordem. Dessa forma para se determinar os valores de  $\alpha$  e de  $\beta$  admite-se que a reação possui pseudo-primeira ordem com relação ao DBT, ou seja, o valor de  $\gamma$  é 1. A equação (4) é obtida integrando a equação (3):

$$\ln\left(\frac{[DBT]}{[DBT]_0}\right) = -Z. t \quad (4)$$

O termo  $\ln\left(\frac{[DBT]}{[DBT]_0}\right)$  na equação (4) pode ser determinado a partir dos resultados de concentração de DBT com relação ao tempo obtidos experimentalmente. As equações (5) e (6) são derivadas da equação (2):

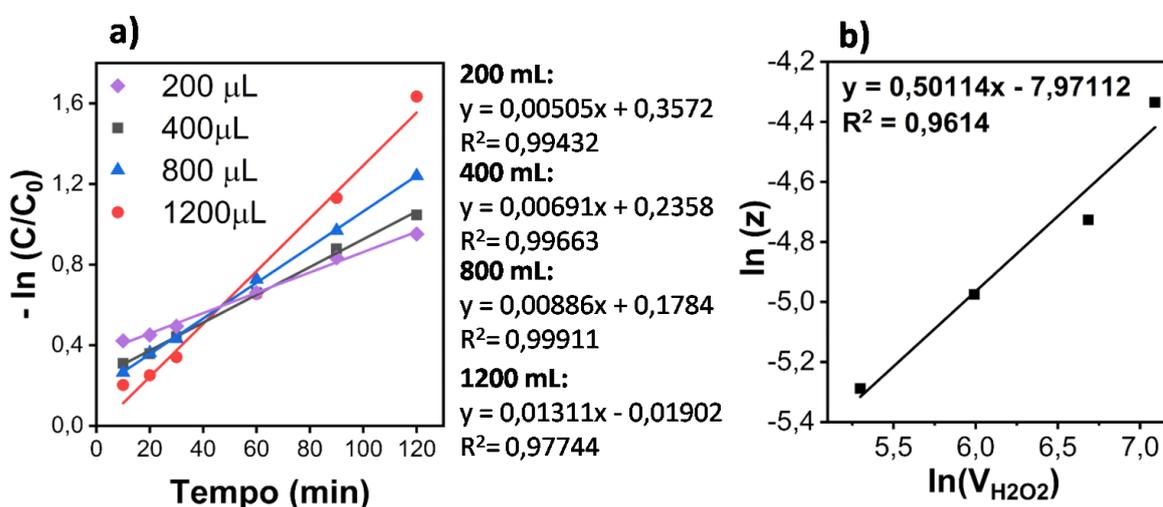
$$\ln Z = \ln(k. [cat]^\alpha) + \beta. \ln[H_2O_2] \quad (5)$$

$$\ln Z = \ln(k. [H_2O_2]^\beta) + \alpha. \ln[cat] \quad (6)$$

Desta forma os valores dos expoentes  $\alpha$  e  $\beta$  são os coeficientes angulares das curvas das equações (5) e (6), em relação à  $\ln[H_2O_2]$  e  $\ln[cat]$  respectivamente. Para a construção dos gráficos foram utilizadas as gradezas  $m_{cat}$  e o volume de peróxido  $V_{H_2O_2}$  são diretamente proporcionais à  $[cat]$  e  $[H_2O_2]$ .

O Figura 27(a) mostra a dependência linear entre  $\ln Z$  e  $V_{H_2O_2}$ . De acordo com a Figura 20b o expoente  $\beta$ , ou seja, a ordem de reação em relação à concentração de  $H_2O_2$  de catalisador é igual a 0,5.

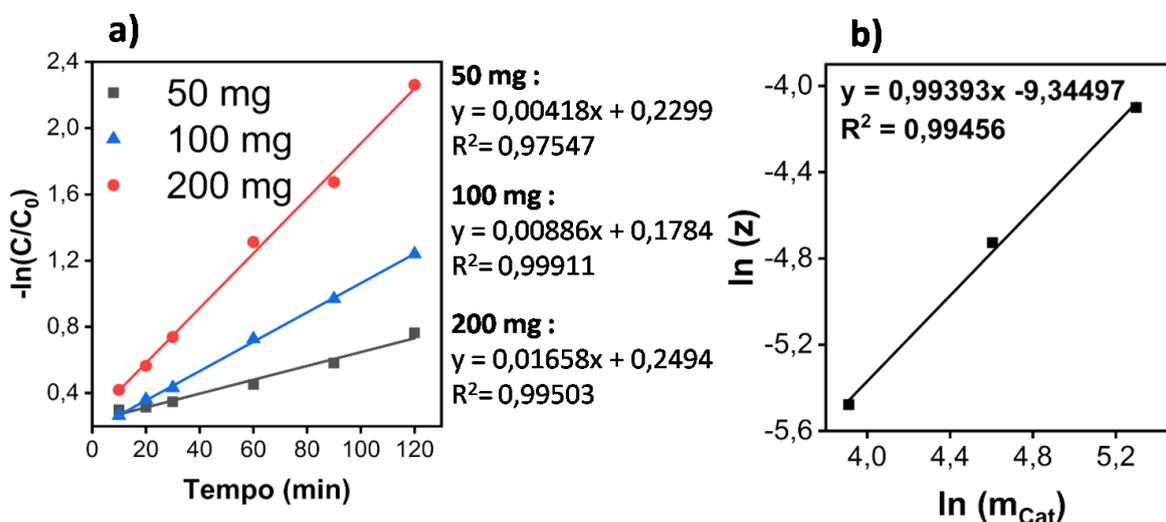
**Figura 77 - a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem em Relação ao Volume de Peróxido, em Diferentes Concentrações de  $H_2O_2$ . (b) Dependência Linear Entre  $\ln(Z)$  e  $\ln$  Volume de  $H_2O_2$ .**



Condição:  $2 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

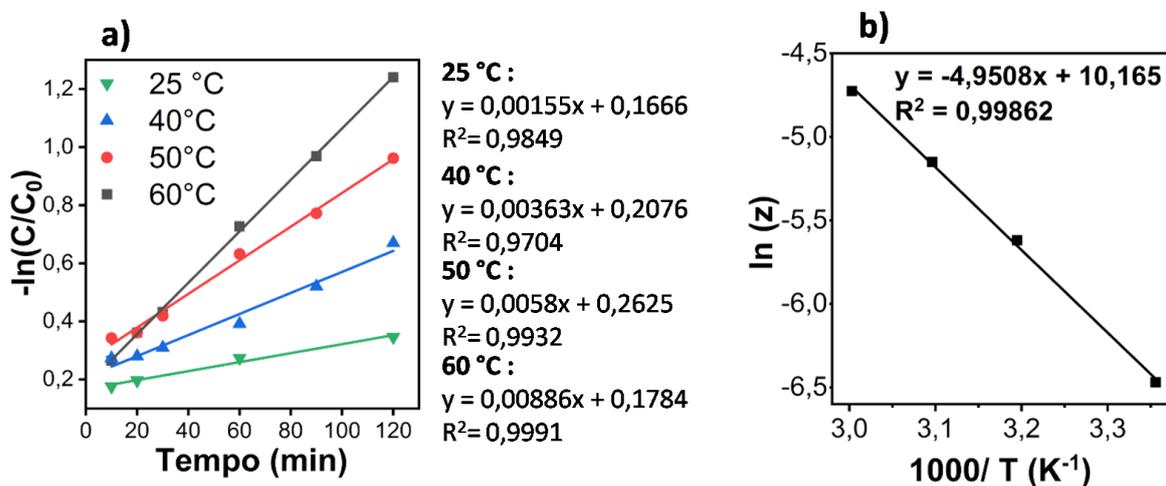
O gráfico da Figura 28(a) mostra a dependência linear entre  $\ln Z$  e  $m_{cat}$ . De acordo com o gráfico 28(b) o expoente  $\alpha$ , ou seja, a ordem de reação em relação à massa de catalisador é igual a 1.

**Figura 88** - a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem em Relação à Massa de Catalisador. (b) Dependência Linear Entre  $\ln(Z)$  e Massa de Catalisador.



Foi calculada a energia de ativação aparente por meio dos coeficientes lineares das curvas  $\ln(C/C_0)$  das reação em diferentes temperaturas conforme a figura 29(a).

**Figura 29** - (a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem em Relação ao DBT, em Diferentes Temperaturas. (b) Gráfico de Arrhenius da Energia de Ativação.



Condição:  $2 \text{ gL}^{-1}$  de catalisador com razão  $O/S$  igual a 20

A Figura 29(b), denominada gráfico de Arrhenius, corresponde à equação (7), que é a Equação de Arrhenius na forma logaritmica.

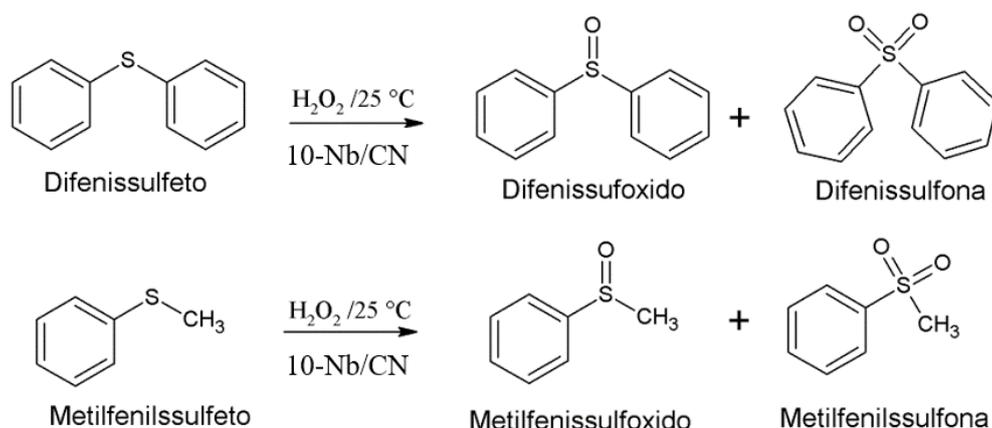
$$\ln(Z) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

A partir do coeficiente angular  $E_a/R$  portanto é possível calcular a energia de ativação da reação cujo valor obtido foi de **41,16 KJ mol<sup>-1</sup>**, dentro da faixa de outros valores encontrado na literatura, entre 32 a 52 KJ mol<sup>-1</sup> [88][89].

### 5.3. OXIDAÇÃO SELETIVA DE SULFETOS ORGÂNICOS

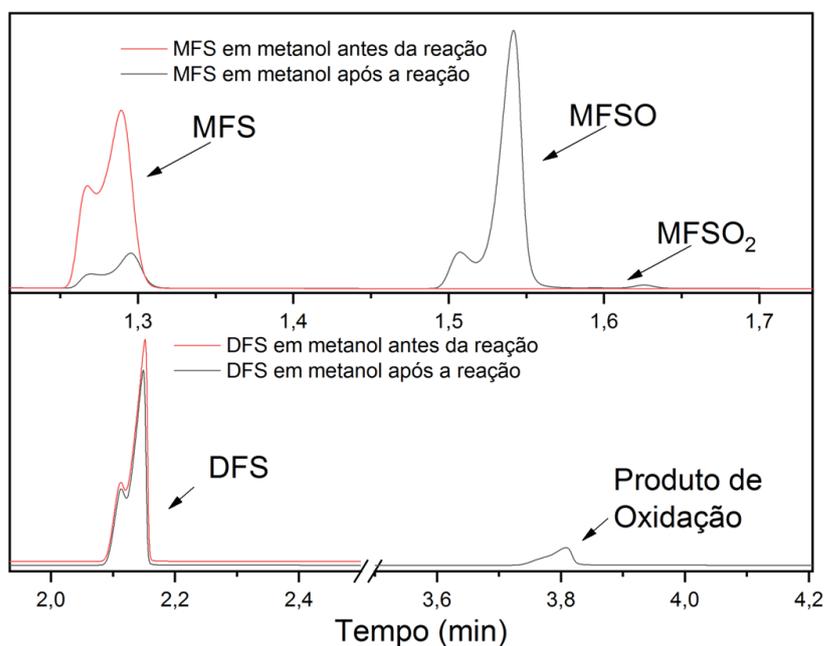
Neste trabalho foram utilizadas como moléculas modelo para oxidação seletiva dos sulfetos orgênicos metilfenilssulfeto e difenilssulfeto. A Figura 30 representa as reações de oxidação desses compostos nas condições realizadas. Uma reação de oxidação seletiva considerada de grande eficiência é aquela com alta taxa de conversão do substrato, e alta seletividade ao sulfóxido.

**Figura 30** - Reações de Oxidação dos Sulfetos Orgânicos



Por meio da análise cromatográfica (Fig. 31) é possível avaliar qualitativamente a atividade catalítica do 10-Nb/CN na oxidação de MFS e DFS. Utilizando-se o critério de que os compostos de maior massa molar possuem um maior tempo de retenção, assume-se que o primeiro sinal após o substrato cromatogramas corresponda ao sulfóxido e o segundo às sulfonas. Uma alta seletividade ao sulfóxido pode ser observada na oxidação de MFS, bem como a baixa atividade do catalisador na oxidação do substrato DFS.

**Figura 31** - Cromatogramas do Metilfenilssulfeto e Difenissulfeto Antes e Após a Reação de Oxidação



A conversão total dos sulfetos orgânicos catalisada por 10-Nb/CN, bem como sua seletividade aos produtos de oxidação do DFS e MFS, foram calculadas por meio das respectivas equações (1) e (2). Os resultados são explicitados na Tabela 5.

$$\% Conv = 100 \times \left(1 - \frac{S}{S_i}\right) \quad (1)$$

$$\% Sel_{DFS} = 100 \times \left(\frac{SSO/S_i}{Conv}\right) \quad (2)$$

$\% Conv$  = Conversão do substrato

$\% Sel_{DFS}$  = Seletividade ao sulfóxido

$S$  = Sinal do substrato

$S_i$  = Sinal do substrato inicial

$SSO$  = Sinal do sulfóxido

**Tabela 4** - Resultados de Conversão de Seletividade Para a as Reações de Oxidação Seletiva de Sulfetos Orgânicos (1 mmol substrato, OS= 1:1, 2h, 25 °C, 25 mg 10-Nb/CN)

<b>Substrato</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Seletividade ao Sulfóxido (%)</b>
<b>MFS</b>	<b>80,23</b>	<b>99</b>
<b>DFS</b>	<b>14,73</b>	<b>100</b>

Os sulfetos orgânicos apresentam-se em uma grande diversidade de compostos e, portanto, é esperado que possuam reatividades variadas frente a diferentes catalisadores. O catalisador não se mostrou ativo para a oxidação seletiva de DFS, apresentado conversão abaixo de 15%, porém seletividade em 100%. Por outro lado, ele se mostrou promissor para a oxidação seletiva de DFS, apresentado conversão em 80,23% e seletividade em 99% ao sulfóxido, respectivamente, mostrando-se portanto promissor como catalisador não tóxico e ativo mesmo em condições brandas de temperatura e pressão.

## 6. CONCLUSÕES

Materiais híbridos de nitreto de carbono grafítico e nióbio porcentagens foram sintetizados por co-precipitação seguido de calcinação, e foi realizada sua caracterização. Estes materiais foram aplicados como catalisadores em processos oxidativos com peróxido de hidrogênio como agente oxidante, alcançando resultados satisfatórios.

As caracterizações por análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho apontam para a confirmação das estruturas do tipo nitreto de carbono grafítico. A caracterização por Difração de Raios X mostraram resultados diferentes do esperado para estrutura do nitreto de carbono grafítico que apontam para a presença de impurezas ou para a sua polimerização incompleta. Dados de microscopia eletrônica de transmissão e varredura revelaram que os materiais apresentam alta porosidade e estrutura lamelar, e mostraram a presença do nióbio disperso homogeneamente na sua estrutura. A espectroscopia de ressonância magnética paranuclear revelaram a interação entre os materiais e o peróxido de hidrogênio levam à formação de radicais superóxido, apontando para estas espécies como as responsáveis pela atividade catalítica.

O teste de descoloração de azul de metileno revelou que o material híbrido de nanofolhas de nitreto de carbono grafítico e nióbio material apresenta atividade catalítica considerável se comparado aos seus precursores isolados, e apresentou também uma alta estabilidade, mantendo sua atividade catalítica em 84% da inicial após quatro ciclos de reuso, em condições brandas.

Os materiais foram testados na remoção de dibenzotiofeno de matriz simulada de petróleo e também apresentaram resultados promissores. Foram realizados testes com os precursores, variação de massa de catalisador, temperatura e presença de compostos nitrogenados. O material híbrido proporcionou uma dessulfurização consideravelmente maior que a de seus precursores, atingindo valores próximos a 90%. O material apresentou também excelente estabilidade para este processo, uma vez que não foi verificada redução na sua atividade catalítica após 6 ciclos de reuso.

Ademais sua atividade catalítica na presença do composto nitrogenado quinolina não apenas se manteve inalterada, mas foi elevada, o que representa um resultado excepcional, uma vez que, na maior parte dos processos ODS conhecidos tais compostos nitrogenados são venenos e não promotores catalíticos.

Por fim o material foi aplicado na oxidação seletiva de sulfetos orgânicos e mostrou-se ativo na conversão do substrato MFS, atingindo conversão de 80%, e altamente seletivo ao sulfóxido correspondente, alcançando uma seletividade de 99%.

De modo geral os resultados mostraram que os materiais híbridos de nanofolhas de nitreto de carbono grafitico e nióbio se apresentaram promissores como catalisadores em reações de oxidação de compostos orgânicos, associado com baixo custo, baixa toxicidade e agregando valor a um importante recurso nacional.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] M. Liljenberg, "Poly(triazine imide): Growing Larger Crystallites of Crystalline Carbon Nitride and Understanding Their Dissolution," Universidade de Uppsala, 2018.
- [2] W. J. Ong, L. L. Tan, Y. H. Ng, S. T. Yong, and S. P. Chai, "Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability?," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 12, pp. 7159–7329, 2016
- [3] J. Liebig, "Ueber einige Stickstoff - Verbindungen," *Chemie und Pharm. Chemie insbesondere.*, 1834.
- [4] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low-Compressibility Carbon Nitrides," *Science (80).*, vol. 271, no. January, pp. 53–55, 1996.
- [5] X. Wang, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat. Mater.*, vol. 8, 2008.
- [6] Z. Chen *et al.*, "Stabilization of Single Metal Atoms on Graphitic Carbon Nitride," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 8, p. 1605785, 2017
- [7] X. Huang *et al.*, "Enhancing both selectivity and coking-resistance of a single-atom Pd/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst for acetylene hydrogenation," *Nano Res.*, vol. 10, no. 4, pp. 1302–1312, 2017
- [8] S. An *et al.*, "High-Density Ultra-small Clusters and Single-Atom Fe Sites Embedded in Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for Highly Efficient Catalytic Advanced Oxidation Processes," *ACS Nano*, vol. 12, no. 9, pp. 9441–9450, 2018
- [9] H. Yin, S. L. Li, L. Y. Gan, and P. Wang, "Pt-embedded in monolayer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a promising single-atom electrocatalyst for ammonia synthesis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 19, pp. 11908–11914, 2019
- [10] J. Xu, K. Z. Long, Y. Wang, B. Xue, and Y. X. Li, "Fast and facile preparation of metal-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for catalytic synthesis of dimethyl carbonate," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 496, pp. 1–8, 2015
- [11] N. Wang, Z. Han, H. Fan, and S. Ai, "Copper nanoparticles modified graphitic carbon nitride nanosheets as a peroxidase mimetic for glucose detection," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 111, pp. 91302–91307, 2015
- [12] J. Liu, J. Li, S. He, L. Sun, X. Yuan, and D. Xia, "Heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid with an effective catalyst based on copper oxide modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 234, no. August 2019, p. 116120, 2020
- [13] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, and M. Antonietti, "Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a pd@carbon nitride catalyst in aqueous media," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 8, pp. 2362–2365, 2011
- [14] R. Zhao, X. Li, J. Su, and X. Gao, "Preparation of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites and their application in oxidative desulfurization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 810–816, 2017
- [15] L. pei Hou, R. xiang Zhao, X. ping Li, and X. han Gao, "Preparation of MoO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub> N<sub>4</sub> composites with a high surface area and its application in deep desulfurization from model oil," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 1200–1209, 2018
- [16] D. A. F. Gonçalves *et al.*, "Highly dispersed Mo-doped graphite carbon nitride: Potential application as oxidation catalyst with hydrogen peroxide," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 8, pp. 5720–5727, 2018
- [17] Serviço Geológico dos Estados Unidos da América, *Minerals Information: Nióbbium (Columbium)*, no. 703. 2020, pp. 114–115.
- [18] O. F. Lopes *et al.*, "Óxido de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea," *Quim. Nova*, vol. 38, no. 1, pp. 106–117, 2015.
- [19] S. V. P. Vattikuti, *Heterostructured Nanomaterials: Latest Trends in Formation of Inorganic Heterostructures*. Elsevier Ltd., 2018.
- [20] G. T. S. T. da Silva, K. T. G. Carvalho, O. F. Lopes, and C. Ribeiro, "g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic

- performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 216, pp. 70–79, 2017
- [21] Y. Hong *et al.*, "Efficient and stable Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for removal of antibiotic pollutant," *Chem. Eng. J.*, vol. 299, pp. 74–84, 2016
- [22] I. Khan, N. Baig, and A. Qurashi, "Graphitic carbon nitride impregnated niobium oxide (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) type (II) heterojunctions and its synergetic solar-driven hydrogen generation," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 607–615, 2019
- [23] F. Idrees, R. Dillert, D. Bahnemann, F. Butt, and M. Tahir, "In-Situ Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterostructures as Highly Efficient Photocatalysts for Molecular H<sub>2</sub> Evolution under Solar Illumination," *Catalysts*, vol. 9, no. 2, p. 169, 2019
- [24] R. V Kupwade, "A Concise Review on Synthesis of Sulfoxides and Sulfones with Special Reference to Oxidation of Sulfides," *J. Chem. Rev.*, vol. 1, no. 2, pp. 99–113, 2019
- [25] H. Golchoubian and F. Hosseinpour, "Effective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide under transition-metal-free conditions," *Molecules*, vol. 12, no. 3, pp. 304–311, 2007
- [26] V. Palermo, G. P. Romanelli, and P. G. Vázquez, "Mo-based Keggin heteropolyacids as catalysts in the green and selective oxidation of diphenyl sulfide," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 373, pp. 142–150, 2013
- [27] K. Kaczorowska, Z. Kolarska, and P. Kowalski, "Oxidation of sulfides to sulfoxides . Part 2 : Oxidation by hydrogen peroxide," *Tetrahedron*, vol. 61, no. 730, pp. 8315–8327, 2005
- [28] J. Li, Y. Chen, X. Yang, S. Gao, and R. Cao, "Visible-light-mediated high-efficiency catalytic oxidation of sulfides using wrinkled C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets," *J. Catal.*, vol. 381, pp. 579–589, 2020
- [29] M. Kirihara, A. Itou, T. Noguchi, and J. Yamamoto, "Tantalum carbide or niobium carbide catalyzed oxidation of sulfides with hydrogen peroxide: Highly efficient and chemoselective syntheses of sulfoxides and sulfones," *Synlett*, no. 10, pp. 1557–1561, 2010
- [30] M. Kirihara, J. Yamamoto, T. Noguchi, A. Itou, S. Naito, and Y. Hirai, "Tantalum(V) or niobium(V) catalyzed oxidation of sulfides with 30% hydrogen peroxide," *Tetrahedron*, vol. 65, no. 50, pp. 10477–10484, 2009
- [31] BBC NEWS, "A regra que mudará o transporte de carga no mundo e pressionará o preço do diesel para cima," *G1*, 2020. <https://g1.globo.com/economia/noticia/2020/01/02/a-regra-que-mudara-o-transporte-de-carga-no-mundo-e-pressionara-o-preco-do-diesel-para-cima.ghtml> (acessado em 19 de Fevereiro de 2020).
- [32] C. M. Granadeiro, "Influence of Porous MOF Support in the Catalytic Performance of Eu-polyoxometalate Based Materials: Desulfurization of Model Diesel," *Catal. Sci. Technol.*, 2015
- [33] A. Haghghat Mamaghani, S. Fatemi, and M. Asgari, "Investigation of influential parameters in deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide and formic acid," *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2013, 2013
- [34] L. Cedeño Caero, J. F. N. A, and A. Gutiérrez-Alejandre, "Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process," *Catal. Today*, vol. 116, no. 4, pp. 562–568, 2006
- [35] A. Rajendran, T. Cui, H. Fan, Z. Yang, J. Feng, and W. Li, "A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment," *J. Mater. Chem. A*, no. Li, pp. 2246–2285, 2020
- [36] W. N. Wan Abdullah, W. A. Wan Abu Bakar, and R. Ali, "Alumina supported polymolybdate catalysts utilizing tert-butyl hydroperoxide oxidant for desulfurization of Malaysian diesel fuel," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 10, pp. 1999–2006, 2015
- [37] Q. Yang, J. Wang, W. H. Wang, and M. Bao, "Room temperature oxidative

- desulfurization with MoO<sub>3</sub> subnanoclusters supported on MCM-41," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 37, pp. 21473–21477, 2019
- [38] K. Chen *et al.*, "Electronic structure of heterojunction MoO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst for oxidative desulfurization," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 238, no. July, pp. 263–273, 2018
- [39] J. Wu, J. Li, J. Liu, J. Bai, and L. Yang, "A novel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction photocatalytic oxidative desulfurization catalyst with high visible light-induced photocatalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 81, pp. 51046–51054, 2017
- [40] R. P. R. Alvim, "Síntese e Caracterização de Nnitreto de Carbono Grafitico Dopado com Molibdênio e Sua Aplicação como Catalisador em Reações de Oxidação," Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018.
- [41] K. T. G. Carvalho, A. E. Nogueira, O. F. Lopes, G. Byzynski, and C. Ribeiro, "Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation.," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 3521–3530, 2017
- [42] H. A. Bicalho *et al.*, "Facile synthesis of highly dispersed Fe(II)-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its application in Fenton-like catalysis," *Mol. Catal.*, vol. 435, pp. 156–165, 2017
- [43] Y. Yuan *et al.*, "High-yield synthesis and optical properties of," *Nanoscale*, no. 1, pp. 12343–12350, 2015
- [44] W. Wang, J. C. Yu, D. Xia, P. K. Wong, and Y. Li, "Graphene and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets Cowrapped Elemental  $\alpha$ -Sulfur As a Novel Metal-Free Heterojunction Photocatalyst for Bacterial Inactivation under Visible-Light," *Environmental Sci. Technol.*, vol. 47, no. 15, pp. 8724–8732, 2013.
- [45] F. F. Medeiros, M. F. V. Moura, A. G. P. da Silva, C. . Souza, K. K. P. Gomes, and U. U. Gomes, "The Thermal Decomposition of Monohydrated Ammonium Oxotris(oxalate)niobate," *Brazilian J. Chem. Engeneering*, vol. 23, no. 4, pp. 531–538, 2006.
- [46] Q. Gan, W. Shi, Y. Xing, and Y. Hou, "A polyoxoniobate/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoporous material with high adsorption capacity of methylene blue from aqueous solution," *Front. Chem.*, vol. 6, no. JAN, pp. 1–10, 2018
- [47] J. Xue, R. Wang, Z. Zhang, and S. Qiu, "Facile preparation of C, N co-modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoneedles with enhanced visible light photocatalytic activity," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 41, pp. 16519–16525, 2016
- [48] D. C. Castro *et al.*, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen," *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015
- [49] Q. Su, J. Sun, J. Wang, Z. Yang, W. Cheng, and S. Zhang, "Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO<sub>2</sub> conversion into cyclic carbonates," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 1556–1562, 2014
- [50] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, and H. M. Cheng, "Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 4763–4770, 2012
- [51] Y. Zhu, T. Wang, T. Xu, Y. Li, and C. Wang, "Size effect of Pt co-catalyst on photocatalytic efficiency of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for hydrogen evolution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, pp. 36–42, Jan. 2019
- [52] F. Wang *et al.*, "The facile synthesis of a single atom-dispersed silver-modified ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid for the enhanced visible-light photocatalytic degradation of sulfamethazine with peroxymonosulfate," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 20, pp. 6924–6933, 2018
- [53] J. Gao, Y. Wang, S. Zhou, W. Lin, and Y. Kong, "A Facile One-Step Synthesis of Fe-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets and Their Improved Visible-Light Photocatalytic Performance," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 9, pp. 1708–1715, 2017
- [54] Z. Mo *et al.*, "Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at different temperatures for superior visible/UV

- photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 123, pp. 101552–101562, 2015
- [55] J. Liu, D. Xue, and K. Li, “Single-crystalline nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 138, 2011
- [56] D. Dvoranová, M. Mazúr, I. Papailias, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, and V. Brezová, “EPR investigations of G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites,” *Catalysts*, vol. 8, no. 2, pp. 1–14, 2018
- [57] S. Li *et al.*, “Effective photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production under visible light irradiation at g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modulated by carbon vacancies,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 190, pp. 26–35, 2016
- [58] C. Gionco, E. Giamello, L. Mino, and M. C. Paganini, “The interaction of oxygen with the surface of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed systems: An example of fully reversible surface-to-molecule electron transfer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 39, pp. 21438–21445, 2014
- [59] V. Berka, G. Wu, H. C. Yeh, G. Palmer, and A. L. Tsai, “Three different oxygen-induced radical species in endothelial nitric-oxide synthase oxygenase domain under regulation by L-arginine and tetrahydrobiopterin,” *J. Biol. Chem.*, vol. 279, no. 31, pp. 32243–32251, 2004
- [60] M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, and R. C. Haddon, “Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 10, pp. 3439–3448, Mar. 2005
- [61] Z. Han, N. Wang, H. Fan, and S. Ai, “Ag nanoparticles loaded on porous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity for degradation of phenol,” *Solid State Sci.*, vol. 65, no. January, pp. 110–115, 2017
- [62] B. Zhang, Q. Wang, J. Zhuang, S. Guan, and B. Li, “Molten salt assisted in-situ synthesis of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and adsorption ability,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 362, pp. 1–13, Jul. 2018
- [63] M. Lin *et al.*, “Features of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a metal oxide support of Pt and Pd catalysts for selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub> with high N<sub>2</sub> selectivity,” *J. Catal.*, vol. 389, pp. 366–374, Sep. 2020
- [64] Q. Wang, A. Chen, X. Wang, J. Zhang, J. Yang, and X. Li, “Fe-species-loaded graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 420, pp. 159–166, 2016
- [65] Y. Zhao *et al.*, “Large-scale synthesis of nitrogen-rich carbon nitride microfibers by using graphitic carbon nitride as precursor,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 1777–1781, 2008
- [66] Q. Shi, Q. qin, Y. Zhou, J. Wan, and Z. Hu, “Preparation and high-efficient hydrogen evolution reaction of hydrangea-like MoS<sub>2</sub> hollow microspheres modified by needle-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 17, pp. 16446–16451, 2019
- [67] S. Kumar, S. Karthikeyan, and A. F. Lee, “g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis,” *Catalysts*, vol. 8, no. 2, 2018
- [68] Y. Zeng *et al.*, “Scalable one-step production of porous oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanorods with effective electron separation for excellent visible-light photocatalytic activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 1–9, 2018
- [69] J. Barrio *et al.*, “Unprecedented Centimeter-Long Carbon Nitride Needles: Synthesis, Characterization and Applications,” *Small*, vol. 14, no. 21, pp. 1–7, 2018
- [70] G. K. Ong, C. A. Saez Cabezas, M. N. Dominguez, S. L. Skjærø, S. Heo, and D. J. Milliron, “Electrochromic Niobium Oxide Nanorods,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 468–475, 2020
- [71] J. Jia *et al.*, “Visible and Near-Infrared Photothermal Catalyzed Hydrogenation of Gaseous CO<sub>2</sub> over Nanostructured Pd@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 10, pp. 1–13, 2016,
- [72] J. Liu, D. Xue, and K. Li, “Single-crystalline nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 2–9, 2011
- [73] D. Bach, H. Störmer, R. Schneider, D. Gerthsen, and J. Verbeeck, “EELS investigations of

- different niobium oxide phases," *Microsc. Microanal.*, vol. 12, no. 5, pp. 416–423, 2006.
- [74] F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed. New York: Wiley.
- [75] L. Di, H. Yang, T. Xian, and X. Chen, "Enhanced Photocatalytic Degradation Activity of BiFeO<sub>3</sub> Microspheres by Decoration with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoparticles," *Mater. Res.*, vol. 21, no. 5, 2018
- [76] S. Wojtyła, K. Śpiewak, and T. Baran, "Doped Graphitic Carbon Nitride: Insights from Spectroscopy and Electrochemistry," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, no. 9, pp. 3418–3428, 2020
- [77] X. Liu *et al.*, "Synergy of adsorption and visible-light photocatalytic degradation of methylene blue by a bifunctional Z-scheme heterojunction of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 359–371, 2017
- [78] A. P. Heitmann *et al.*, "Applied Catalysis B: Environmental Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly ( 3-hydroxybutyrate ) ( PHB ) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 189, pp. 141–150, 2016
- [79] N. R. de Oliveira, "Síntese e Caracterização de MOFs À Base de Ácido Tereftálico Obtido Através do PET e Sua Utilização na Remoção de Contaminantes do Petróleo," Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2019.
- [80] A. S. Bozzi *et al.*, "An effective approach for modifying carbonaceous materials with niobium single sites to improve their catalytic properties," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 46, pp. 19956–19965, 2015
- [81] R. M. Cavalcanti, "Adsorção de Tiofeno e Derivados Utilizando Matrizes Sólidas Contendo Nióbio," Universidade Federal do Amazonas, 2013.
- [82] D. Julião *et al.*, "Desulfurization of liquid fuels by extraction and sulfoxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and [CpMo(CO)3R] as catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 230, no. 2010, pp. 177–183, 2018
- [83] K. S. Cho and Y. K. Lee, "Effects of nitrogen compounds, aromatics, and aprotic solvents on the oxidative desulfurization (ODS) of light cycle oil over Ti-SBA-15 catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 35–42, 2014
- [84] A. Ishihara, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E. W. Qian, and T. Kabe, "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 279, no. 1–2, pp. 279–287, 2005
- [85] Y. Jia, G. Li, G. Ning, and C. Jin, "The effect of N-containing compounds on oxidative desulphurization of liquid fuel," *Catal. Today*, vol. 140, pp. 192–196, 2009
- [86] J. Zhang, A. Wang, X. Li, and X. Ma, "Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [ Bmim ]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>" *J. Catal.*, vol. 279, no. 2, pp. 269–275, 2011
- [87] H. Liu *et al.*, "A novel method for ultra-deep desulfurization of liquid fuels at room temperature," *Chem. Eng. J.*, vol. 317, pp. 1092–1098, 2017
- [88] E. Lorençon, "Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação," Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2012.
- [89] S. Dhir, R. Uppaluri, and M. K. Purkait, "Oxidative desulfurization: Kinetic modelling," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, pp. 1360–1368, 2009