





CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

DE PÓS-GRADUAÇÃO

MÁRCIA ADRIANA CORDEIRO DUARTE NUNES

SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA

BELO HORIZONTE -MG









SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOFIBRAS DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO SELETIVA

MÁRCIA ADRIANA CORDEIRO DUARTE NUNES

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 – MG

2021

AGRADECIMENTOS

Muitos foram os obstáculos que tiveram que ser superados para a conclusão de mais esse ciclo em minha vida. Conciliar trabalho, Mestrado e vida pessoal nem sempre foi fácil, mas ao olhar para trás e ver tudo que construí e todo o conhecimento que adquiri é muito gratificante e me faz ter certeza que cada segundo valeu a pena. Me descobri mais forte e capaz do que imaginava e é com muita alegria que encerro essa etapa.

Agradeço à Deus por me capacitar, me sustentar nos momentos difíceis e por sempre me dar forças para seguir em frente.

Agradeço à minha mãe, Jussara, pelo apoio incondicional, por me ajudar a caminhar, por me reerguer nas quedas e por ser meu exemplo de força e de mulher. Ao meu pai, Marcos, agradeço por toda a admiração e orgulho. Às minhas irmãs, Taissa e Ana Clara, agradeço pelo carinho, por entenderem os estresses e por todo apoio e incentivo. Ao meu irmão, Rafa, agradeço por trazer leveza à minha vida e por me distrair nos momentos de nervosismo e preocupação, arrancando gargalhadas de mim.

Agradeço à Fabi, minha amiga de todas as horas, por ouvir meus desabafos, por me encorajar e por sempre estar ao meu lado.

Agradeço ao meu orientador, Eudes Lorençon, por acreditar em mim e pela parceria, paciência, ensinamentos e contribuições, indispensáveis para a realização desse trabalho.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, em especial ao Diogo, por todo o companheirismo e ajuda e por me socorrerem nos momentos de desespero.

Agradeço à Ingrid por ter me recepcionado no laboratório e por ter me passado tudo de forma tão solicita.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais do Cefet-MG, em especial à Raquel Mambrini e ao Walace do Pim, por me incentivarem e me inspirarem.

Agradeço também ao CEFET-MG e ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Por fim, encerro parafraseando o grande físico Isaac Newton: "Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes".

SUMÁRIO

LISTA	DE ABREVIATURAS E SIGLASII
LISTA	DE FIGURAS IV
LISTA	DE TABELAS VI
RESU	MO VII
ABST	RACT IX
1 INT	RODUÇÃO1
2 OB	JETIVOS2
2.1	Objetivos gerais2
2.2	Objetivos específicos2
3 RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA3
3.1	Presença de enxofre no petróleo4
3.2	Remoção de compostos sulfurados6
3.2	2.1 Hidrodessulfurização (HDS)6
3.2	2.2 Dessulfurização Oxidativa (ODS)8
3.3	Nanofibras de óxido de molibdênio10
3.4	Processo hidrotermal13
4 ME	TODOLOGIA15
4.1	Síntese do material15
4.2	Tratamento das nanofibras com peróxido de hidrogênio15
4.3	Técnicas de caracterização15
4.4	Oxidação seletiva de difenilsulfeto (DFS)16
4.5	Oxidação de outros compostos sulfurados18
4.6	Oxidação de compostos nitrogenados19
4.7	Oxidação seletiva de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF)19
4.8	Epoxidação20
4.9	Dessulfurização oxidativa (ODS)21
5 RE	SULTADOS E DISCUSSÃO24
5.1	Caracterização do material sintetizado24
5.2	Interação das nanofibras de molibdênio com peróxido de hidrogênio30
5.3	Atividade catalítica na oxidação seletiva de compostos sulfurados34
5.4	Atividade catalítica na oxidação de outros substratos orgânicos42
5.5 petróleo	Atividade catalítica na dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada 46
6 CO	NCLUSÕES60
7 RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM American Society for Testing and Materials
- ATE Alto Teor de Enxofre
- BET Método de Brunauer-Emmett-Teller
- **BiCh Biciclohexil**
- BT Benzotiofeno
- BTE Baixo Teor de Enxofre
- BTO Benzotiofeno sulfóxido
- BTO₂ Benzotiofeno sulfona
- C Conversão
- CEFET-MG Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- CHB Ciclohexilbenzeno
- DBT Dibenzotiofeno
- DBTO Dibenzotiofeno sulfóxido
- DBTO₂ Dibenzotiofeno sulfona
- DFS Difenilsulfeto
- DFSO Difenilsulfóxido
- DFSO₂ Difenilsulfona
- DRX Difração de Raios X
- ESI-MS Espectrometria de Massas com Ionização Eletrospray (do inglês, Electrospray
- Ionization-Mass Spectrometry)
- FDA 2,5-diformilfurano
- FDCA ácido 2,5-furandicarboxílico
- FFCA ácido 5-formil furano-2-carboxílico
- GC-FID Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chamas
- GLP Gás Liquefeito de Petróleo
- HDS Hidrodessulfurização
- HFCA ácido 5-hidróximetil-2-furanocarboxílico
- HHDBT Hexahidrodibenzotiofeno
- 5-HMF 5-Hidróximetilfurfural
- H₂O₂ Peróxido de hidrogênio
- IV Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

- JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MFS Metilfenilsulfeto
- MFSO Metilfenilsulfóxido
- MFSO₂ Metilfenilsulfona
- Mo-O(O2) Peroxo-molibdênio
- MoO₂ Óxido de molibdênio (IV)
- MoO₃ Óxido de molibdênio (VI)
- MoO₂(acac)₂ Bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio (VI)
- NFMo Nanofobras de óxido de molibdênio
- ODS Dessulfurização Oxidativa
- PPGMQ-MG Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais
- RPE Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
- Sel Seletividade
- SOx Óxidos de enxofre
- TBHP Hidroperóxido de terc-butila
- TG Análise Termogravimétrica
- THDBT Tetrahidrodibenzotiofeno
- UFMG-MG Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constituição do petróleo: os não hidrocarbonetos4
Figura 2 - Compostos sulfurados presentes no petróleo
Figura 3 - Vias do processo de HDS do DBT a 300 °C e 102 atm na presença de
CoMo/Al ₂ O ₃ 7
Figura 4 - Esquema simplificado das etapas da ODS para o DBT9
Figura 5 - Ilustração esquemática da morfologia de diferentes nanoestruturas11
Figura 6 – Reator hidrotermal (a) montado e (b) desmontado, mostrando todas as suas
partes e o vaso de Teflon14
Figura 7 - Representação simplificada da ODS do DFS no sulfóxido e na sulfona
correspondentes17
Figura 8 - Representação simplificada da oxidação seletiva do (a) MFS, (b) BT e (c) DBT.
Figura 9 - Representação simplificada da oxidação da piridina e da quinolina19
Figura 10 - Representação simplificada da oxidação do 5-HMF20
Figura 11 - Representação simplificada da epoxidação do ciclocteno e do estireno20
Figura 12 – Representação esquemática da síntese das NFMo a partir do MoO ₂ (acac) ₂ .
Figura 13 - Imagens (a) do precursor (MoO ₂ (acac) ₂) e (b) das nanofibras produzidas
(NFMo)
Figura 14 - (a) Padrão de DRX das NFMo e (b) Espectros IV do precursor e das NFMo.
Figura 15 - Espectroscopia Raman das NFMo26
Figura 16 - Imagens obtidas por meio da MEV das NFMo sintetizadas em diferentes
ampliações
Figura 17 - (a) e (b) Imagens MET mostrando a morfologia geral das nanofibras; (c)
histograma de distribuição dos diâmetros das NFMo; (d) microscopia eletrônica de alta
resolução com inserção da imagem do padrão de difração de elétrons e da direção de
crescimento27
Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K para as NFMo29
Figura 19 – TG do material sintetizado e do precursor
Figura 20 - Padrão de DRX das nanofibras com e sem H ₂ O ₂
Figura 21 - Espectros FTIR das NFMo com e sem H ₂ O ₂

Figura 22 – Espectroscopia Ramam das NFMo com e sem H ₂ O ₂	32
Figura 23 - TG das NFMo com e sem H ₂ O ₂	32
Figura 24 - Espectros RPE das NFMo com e sem H ₂ O ₂	33
Figura 25 - Representação simplificada da oxidação de DFS no sulfóxido (DFSO) e r	າa
sulfona (DFSO ₂) correspondentes	35
Figura 26 - Efeito da temperatura na conversão e seletividade na oxidação de DF3	S.
Condições: 50 mg de NFMo e H ₂ O ₂ /DFS igual a 1	35
Figura 27 - Efeito da massa de catalisador na conversão e seletividade na oxidação o	Je
DFS. Condições: T= 25 ºC e H ₂ O ₂ /DFS igual a 1	36
Figura 28 - Efeito da temperatura na conversão e seletividade na oxidação de DF	S.
Condições: 10 mg de NFMo e H ₂ O ₂ /DFS igual a 1	37
Figura 29 - Efeito da variação da razão H2O2/DFS na conversão e seletividade r	na
oxidação de DFS. Condições: 25 mg de NFMo e T = 25 °C	37
Figura 30 - Representação simplificada da oxidação de MFS no sulfóxido (MFSO) e r	۱a
sulfona (MFSO ₂) correspondentes	38
Figura 31 - Conversão e seletividade para a oxidação seletiva de MFS	39
Figura 32 - Representação simplificada da oxidação de DBT no sulfóxido (DBTO) e r	na
sulfona (DBTO ₂) correspondentes4	10
Figura 33 - Conversão e seletividade para a oxidação seletiva de DBT4	10
Figura 34 - Representação simplificada da oxidação de BT no sulfóxido (BTO) e r	na
sulfona (BTO ₂) correspondentes4	11
Figura 35 - Conversão e seletividade para a oxidação seletiva de BT4	11
Figura 36 - Representação simplificada da oxidação da piridina e da quinolina4	13
Figura 37 - Rota proposta para oxidação de 5-HMF usando o catalisador de NFMo4	14
Figura 38 - Representação simplificada da epoxidação do ciclocteno4	15
Figura 39 - Representação simplificada da epoxidação do estireno4	16
Figura 40 - Variação da concentração de DBT em cicloexano na presença de 2 g L ⁻¹ c	Je
NFMo, na ausência de catalisador e na presença de 2 g L ⁻¹ de MoO ₂ (acac) ₂ puro4	17
Figura 41 - Efeito da concentração do catalisador (NFMo) na redução da concentraçã	io
do DBT. Condições: 60 °C e razão molar O/S igual a 104	19
Figura 42 - Efeito da razão O/S na redução da concentração do DBT	50
Figura 43 - Efeito da temperatura na redução da concentração do DBT5	51
Figura 44 - Efeito do nitrogênio na dessulfurização do DBT	52
Figura 45 – Conversão de DBT e quinolina em um mesmo meio reacional	53

Figura 46 - Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes
concentrações de H ₂ O ₂ . Condições: 60 °C e 2 g L ⁻¹ de NFMo
Figura 47 - Dependência linear entre In (Z) e In [H2O2]
Figura 48 - Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes
concentrações de catalisador. Condições: 60 °C e razão molar O/S igual a 1056
Figura 49- Dependência linear entre In (Z) e In [cat]57
Figura 50 - Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes
temperaturas. Condições: razão molar O/S igual a 10 e 2 g L ⁻¹ de NFMo57
Figura 51 - Gráfico de Arrhenius para energia de ativação58
Figura 52 - Estudo do reuso do catalisador recuperado na dessulfurização oxidativa de
fração de combustível modelo (DBT em cicloexano). Condição: [DBT]0 =
500 ppm, 2 g L ⁻¹ de NFMo, O/S igual a 2,5, 60 °C por 120 minutos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo.	3
Tabela 2 – Remoção de enxofre por HDS em várias condições	8
Tabela 3 - Condições dos experimentos de oxidação seletiva do DFS	17
Tabela 4 - Condições dos experimentos de ODS do combustível modelo	22
Tabela 5 - Resultados de área superficial e volume total de poros para as	NFMo e o
precursor	29
Tabela 6 - Atividade catalítica das NFMo na oxidação seletiva de substratos	orgânicos.
	43

RESUMO

O petróleo é uma mistura de inúmeros compostos orgânicos com predominância de hidrocarbonetos, incluindo alguns contaminantes, em pequenas proporções, como os compostos de enxofre e nitrogênio, por exemplo. Esses contaminantes trazem uma série de inconvenientes tanto no processamento do petróleo quanto na utilização de seus derivados. Por isso, processos de remoção desses contaminantes, como a dessulfurização oxidativa, são de extrema importância e vêm sendo cada vez mais aprimorados e estudados.

Nos últimos anos, catalisadores a base de óxido de molibdênio têm se destacado em aplicações envolvendo oxidação de substratos orgânicos com peróxido de hidrogênio. Nesse trabalho, nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) foram sintetizadas por tratamento hidrotermal de bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio(VI) (MoO₂(acac)₂) em solução aquosa, sem necessidade de uso de surfactantes ou outros agentes direcionadores de crescimento. Esse material foi caracterizado e aplicado como catalisador em reações de oxidação de diversos substratos orgânicos, na presença de oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou hidroperóxido de terc-butila (TBHP), no caso da reação de epoxidação. Com o intuito de promover a remoção dos contaminantes do petróleo, as nanofibras sintetizadas também foram utilizadas na dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de gasolina.

As NFMo sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG), fisissorção de N₂. Os resultados comprovaram a obtenção da fase cristalina ortorrômbica do MoO₃ e possibilitaram a observação de morfologia bem definida e uniforme do material produzido. Além disso, os resultados obtidos com histograma de distribuição de diâmetros apontam que há uma predominância de nanofibras com diâmetro em torno de 100 nm. As nanofibras apresentaram estabilidade térmica até a temperatura estudada de 600 °C e baixa área superficial (16 m² g⁻¹), como era esperado por ser constituída de um óxido.

Posteriormente, as NFMo foram aplicadas em reações de oxidação seletiva de compostos de enxofre como o difenilsulfeto (DFS), o metilfenilsulfeto (MFS), o dibenzotiofeno (DBT) e o benzotiofeno (BT), e apresentaram excelente atividade catalítica em condições suaves de reação, sob pressão atmosférica (1 atm) e

VII

temperatura ambiente (25 °C). O catalisador também apresentou boa eficiência na oxidação de outros substratos orgânicos, como piridina, quinolina e 5-hidróximetilfurfural (5-HMF), e mostrou-se eficaz para a epoxidação de olefinas na presença de TBHP.

Por fim, o desempenho catalítico das NFMo foi avaliado nas reações de remoção de compostos de enxofre em matriz simulada de petróleo (DBT em cicloexano), através da dessulfurização oxidativa (ODS). Os resultados obtidos apontaram que na presença das nanofibras de molibdênio (NFMo), a concentração de DBT reduziu progressivamente, atingindo 50% de remoção em menos de 30 minutos. Aos 90 minutos de reação, atingiu-se a remoção praticamente total (100%) do composto de enxofre, comprovando-se a eficácia das nanofibras de molibdênio na remoção de DBT do combustível modelo.

Os estudos cinéticos revelaram que a reação apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador e ordem negativa em relação ao H₂O₂, que reflete a desativação do catalisador quando a concentração de H₂O₂ aumenta. A energia de ativação aparente da reação, calculada pelas cinéticas de reação em diferentes temperaturas, foi 89,6 kJ mol⁻¹. As nanofibras de óxido de molibdênio apresentaram ótimo desempenho catalítico, mantendo em quase 100% a dessulfurização ao longo dos cinco ciclos realizados.

Os resultados mostraram que o catalisador estudado apresentou grande potencial em reações de oxidação seletiva, além de confirmar a eficácia das NFMo na dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível modelo, mostrando-se uma alternativa promissora para aplicações em reações complementares à tradicional hidrodessulfurização.

Palavras chave: Molibdênio; Nanofibras; Catalisador; Oxidação; Dessulfurização Oxidativa.

ABSTRACT

Petroleum is a mixture of numerous organic compounds with a predominance of hydrocarbons, including some contaminants, in small proportions, such as sulfur and nitrogen. These contaminants bring a series of inconveniences both in the processing of petroleum and in the use of its derivatives. Therefore, processes for removing these contaminants, such as the oxidative desulfurization, are extremely important and have been increasingly improved and studied.

Recently, molybdenum oxide-based catalysts have emerged in applications involving the oxidation of organic substrates with hydrogen peroxide. In this work, nanofibers of molybdenum oxide (MoNF) were synthetized by hydrothermal treatment of bis(acetylacetonate)-dioxomolybdenum(VI) (MoO₂(acac)₂) in aqueous solution, without the use of surfactants or other growth-directing agents. This material was characterized and applied as a catalyst in oxidation reactions of various organic substrates, in the presence of oxidants such as hydrogen peroxide or tert-butyl hydroperoxide (tBuOOH), in the case of epoxidation reaction. In order to promote the removal of petroleum contaminants, the synthesized nanofibers were also used in the oxidative desulfurization of a simulated gasoline matrix.

The synthetized MoNF were characterized by X-ray diffractions (XRD), infrared absorption spectroscopy (IR absorption spectroscopy), Raman, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), physisorption of N₂. The results confirmed the obtaining of the orthorhombic crystalline phase of MoO₃ and allowed the observation of the well-defined and uniform morphology of the material produced. Furthermore, the results obtained with the histogram of diameter distribution indicate that there is a predominance of nanofibers with a diameter of around 100 nm. The nanofibers presented thermal stability up to the studied temperature of 600°C and low surface area (16 m² g⁻¹), as expected for being composed of oxide.

Subsequently, the MoNF were applied in selective oxidation reactions of sulfur compounds, such as diphenyl sulfide, methyl phenyl sulfide, dibenzothiophene and benzothiophene, and presented excellent catalytic activity under mild reaction conditions, atmospheric pressure (1 atm) and room temperature (25 °C). The catalyst presented good efficiency in the oxidation of other organic substrates, such as pyridine, quinoline and

hydroxymethylfurfural (5-HMF), and also presented efficiency for the epoxidation of olefins in the presence of tBuOOH.

Finally, the catalytic performance of the MoNF was evaluated in the reactions of sulfur compounds removal in a simulated petroleum matrix (dibenzothiophene in cyclohexane), through oxidative desulfurization (ODS). The obtained results showed that in the presence of the molybdenum nanofibers (MoNF), the concentration of dibenzothiophene progressively reduced, reaching 50% removal under 30 minutes. At 90 minutes of reaction, practically total removal (100%) of the sulfur compound was achieved, proving the efficiency of the molybdenum nanofibers in removing dibenzothiophene from the model fuel.

The kinetic studies revealed that the reaction presents pseudo first order kinetic in relation to dibenzothiophene and the catalyst and negative order in relation to H_2O_2 , which reflects the deactivation of the catalyst when the H_2O_2 concentration increases. The apparent activation energy of the reaction, calculated from the reaction kinetics at different temperatures, was 89,6 kJ mol⁻¹. The molybdenum oxide nanofibers presented excellent catalytic performance, maintaining almost 100% desulfurization throughout the five cycles performed.

The results revealed that the catalyst studied presented great potential in selective oxidation reactions, in addition to confirming the effectiveness of MoNF in the oxidative desulfurization of a model fuel simulated matrix, proving itself to be a promising alternative for applications in reactions complementary to the traditional hydrodesulfurization.

Key-words: Molybdenum; Nanofibers; Catalyst; Oxidation; Oxidative Desulfurization.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos com muitas estruturas e pesos moleculares e, inclui em sua composição química, alguns contaminantes em proporções menores, como compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais [1].

Os compostos de enxofre constituem uma das impurezas mais comuns presentes no petróleo bruto, podendo causar uma série de problemas que vão desde o manuseio do petróleo até a utilização de seus derivados. Dentre os problemas que a contaminação de enxofre acarreta, do manuseio até a utilização dos derivados do petróleo, pode-se citar a contaminação e desativação de catalisadores durante o processo de refino; a corrosão de gasodutos e oleodutos durante o transporte do petróleo; e a emissão de SO_x, que leva à intensificação da acidez da chuva [2].

O método convencional utilizado industrialmente para a remoção de compostos sulfurados é a hidrodessulfurização (HDS). Esse processo ocorre em elevadas condições de temperatura e pressão e consome uma grande quantidade de gás hidrogênio [2]. É um método eficiente para a remoção e tióis, sulfetos, dissulfetos e compostos tiofênicos parciais. No entanto, não é capaz de atingir a dessulfurização de baixo nível, visto que não é capaz de remover certos compostos refratários de enxofre do petróleo, como o tiofeno, o benzotiofeno e o dibenzotiofeno [3].

Com o intuito de reduzir a utilização da hidrodessulfurização, novos processos estão sendo desenvolvidos como alternativas para a complementação desse processo, visando redução dos custos e a otimização da remoção de enxofre do petróleo e de seus derivados. Nesse contexto, a dessulfurização oxidativa (ODS) é uma alternativa promissora para reduzir a baixos níveis os compostos de enxofre do petróleo. Esse processo ocorre em condições brandas de temperatura e pressão e, geralmente, utiliza como oxidante peróxido de hidrogênio [4].

O grande desafio do método ODS tem sido desenvolver catalisadores que conciliem baixo custo com eficiência. Diante disso, catalisadores contendo molibdênio têm ganhado destaque por serem muito eficientes na remoção de compostos sulfurados, além de não apresentarem toxicidade [4].

O desenvolvimento de catalisadores permeia por muitas técnicas e uma que vem sendo amplamente estudada é a síntese hidrotermal. Essa técnica oferece inúmeras possibilidades de morfologia, além de produzir materiais com elevada cristalinidade e pureza [5].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese e caracterização de nanofibras de óxido de molibdênio(VI) e avaliar sua aplicação em reações de catálise, especialmente, na dessulfurização oxidativa de matriz simulada de petróleo.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a síntese hidrotermal das nanofibras de óxido de molibdênio (VI), com o tratamento térmico à 150 °C.
- Caracterizar o material sintetizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), infravermelho (IV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia Raman e espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).
- Estudar a aplicação do material sintetizado em reações de oxidação seletiva de uma variedade de substratos orgânicos, tais como: olefinas, S-compostos, Ncompostos, 5-HMF.
- Estudar a aplicação do material sintetizado em reações de dessulfurização, através da remoção de dibenzotiofeno (DBT) de uma matriz simulada de petróleo, na presença de peróxido.
- Avaliar o reuso do catalisador na reação de ODS.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo, também chamado de óleo cru, em seu estado natural não pode ser aplicado para outros fins a não ser o de fornecer energia via combustão. Entretanto, sua composição química, baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular, faz com que o petróleo seja a principal matéria-prima para a obtenção de inúmeros derivados como combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos [6].

A American Society for Testing and Materials (ASTM) define o petróleo como "uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos" [7].

A composição química e a aparência do petróleo podem variar muito, podendo ter aspecto viscoso e tonalidades que podem variar do castanho-escuro ao preto, passando pelo verde [6]. Apesar da sua composição química variada, a composição elementar do petróleo varia pouco (Tabela 1), o que pode ser atribuído ao fato de ser composto majoritariamente por séries homólogas de hidrocarbonetos, cujas quantidades variam pouco em termos relativos [8].

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,3

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo.^[8]

Os hidrocarbonetos são os principais constituintes do petróleo, tendo em vista a elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros constituintes presentes em sua composição [8]. Os outros elementos presentes aparecem sob a forma de compostos orgânicos, e em alguns casos, compostos organometálicos, inorgânicos, como é o caso do sulfeto de hidrogênio (H₂S) e, como sais de ácidos orgânicos, no caso dos metais [8].

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejáveis aos seus derivados, o petróleo também é formado pelos denominados não hidrocarbonetos (Figura 1), sendo eles os asfaltenos e resinas e os contaminantes. Asfaltenos e resinas são estruturas constituídas predominantemente de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos, ligados a heteroátomos, e fazem parte do resíduo do petróleo obtido no processo de destilação fracionada. Já os contaminantes, são substâncias orgânicas constituídas, além de carbono e hidrogênio, por elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Podem ocorrer em toda a faixa de ebulição do petróleo, mas, geralmente, seus teores crescem com o aumento do ponto de ebulição das frações [8].



Figura 1 - Constituição do petróleo: os não hidrocarbonetos.^[8]

A presença dos contaminantes no petróleo causam efeitos indesejáveis em seus derivados e a necessidade de tratamentos para a sua remoção, visto que grande parte desses contaminantes têm fortes impactos ambientais, além de efeitos corrosivos e tóxicos.

3.1 Presença de enxofre no petróleo

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo, ocorrendo no mesmo nas formas de tióis (ou mercaptanos); sulfetos; polissulfetos; tiofenos; benzotiofenos e derivados; ou ainda na forma de gás sulfídrico (H₂S) ou enxofre elementar (muito raro) [6]. A Figura 2 mostra alguns compostos sulfurados que podem ser encontrados no petróleo.



Figura 2 - Compostos sulfurados presentes no petróleo.^[6]

Os compostos de enxofre se concentram nas frações mais pesadas e residuais, portanto, para um mesmo petróleo, quanto mais pesada for a fração, maior será o seu teor de enxofre. De acordo com o teor de enxofre, o petróleo é classificado como [8]:

- alto teor de enxofre (ATE), se maior que 1% em massa;
- baixo teor de enxofre (BTE), se menor que 1% em massa.

O petróleo que contém mais que 0,02% (em volume) de H₂S dissolvido é chamado de azedo (*sour*, em inglês). O gás sulfídrico tende a se concentrar nas frações mais leves, em especial no gás combustível e no gás liquefeito de petróleo (GLP) [6]. Nas frações mais pesadas, o enxofre geralmente se apresenta em estruturas mais complexas, principalmente na forma de mercaptanos aromáticos, tiofenos e benzotiofenos [8].

Todos os compostos de enxofre presentes nos combustíveis derivados do petróleo, quando queimados, dão origem aos óxidos de enxofre, SO_x, que são poluentes atmosféricos, causadores da chuva ácida e responsáveis por problemas pulmonares na população. Além disso, esses compostos causam o envenenamento dos catalisadores metálicos utilizados nos processos de refino, reforma catalítica, isomerização, bem como dos catalisadores automotivos, existentes nos escapamentos dos veículos [6]. Por esses motivos, a redução do teor de enxofre nos combustíveis fósseis é alvo de muitos estudos e pesquisas, sendo um importante ponto na evolução das especificações dos derivados do petróleo de maneira geral.

3.2 Remoção de compostos sulfurados

Atualmente, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece que o limite máximo de enxofre na gasolina comercial seja de 50 ppm e no diesel seja de 500 ppm [8]. Para atender a essas especificações, as indústrias de refino de petróleo utilizam tecnologias para a remoção dos compostos de enxofre baseadas na hidrodessulfurização (HDS). No entanto, novas metodologias complementares estão sendo estudadas e, dentre elas, destaca-se a dessulfurização oxidativa (ODS), que oferece baixo custo aliado a eficiência [9].

3.2.1 Hidrodessulfurização (HDS)

Atualmente, o método industrial empregado para a remoção de enxofre dos combustíveis é a hidrodessulfurização (HDS), que é um processo catalítico que ocorre em condições de alta temperatura e alta pressão [2]. O interesse no HDS foi estimulado pela disponibilidade de hidrogênio dos reformadores catalíticos, uma vez que esse processo envolve o tratamento catalítico com hidrogênio para converter vários compostos sulfurados em H₂S e compostos orgânicos livres de enxofre [2].

A hidrodessulfurização é geralmente realizada em um reator único, operando em temperaturas na faixa de 300-450 °C e pressões de 3,0-5,0 MPa de H₂, na presença de catalisadores, como Co-Mo/Al₂O₃ ou Ni-Mo/Al₂O₃ [4].

O mecanismo envolvido no processo HDS foi proposto por Houalla *et al. apud* Srivastava [2]. Para ilustrar esse mecanismo, Houalla *et al.* realizou o estudo da reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT) e propôs que o processo pode ocorrer por duas vias principais: hidrogenólise ou hidrogenação via dessulfurização. Na hidrogenólise, o enxofre é removido sem alterar os aneis aromáticos. Já na hidrogenação, os aneis aromáticos de DBT são inicialmente hidrogenados, gerando intermediários, que são posteriormente dessulfurizados.

O mecanismo da reação de HDS para o DBT, a 300 °C e 102 atm na presença de CoMo/Al₂O₃, está ilustrado na Figura 3. Observa-se que no mecanismo via hidrogenação, o DBT é primeiramente hidrogenado, formando tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e/ou hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Posteriormente, esses compostos são dessulfurizados, formando outro intermediário, o ciclohexilbenzeno (CHB), que sofre uma hidrogenação lenta e forma o biciclohexil (BiCh). O mecanismo da hidrogenólise

consiste na quebra da ligação C-S do DBT, formando o bifenil (BiPh), que é posteriormente hidrogenado, gerando o ciclohexilbenzeno (CHB). Assim como no mecanismo anterior, o CHB sofre uma hidrogenação lenta e forma o BiPh.

Figura 3 - Vias do processo de HDS do DBT a 300 °C e 102 atm na presença de CoMo/Al₂O₃.^[2]



Os catalisadores convencionais de HDS podem ser dos tipos: Co-Mo, Ni-Mo, Co-Ni-Mo, CoMoS e NiMoS. A escolha do catalisador depende do tipo de fração do petróleo a ser dessulfurizado, bem como das condições da reação [4]. A Tabela 2 apresenta diversos catalisadores, bem como as condições de realização de HDS para alguns compostos de enxofre oriundos de diversas frações do petróleo.

Atualmente, o desafio é desenvolver novos catalisadores de HDS que sirvam como alternativa às atuais formulações e que atendam às exigências vigentes para a redução dos níveis de enxofre nos derivados do petróleo.

Os principais problemas associados ao HDS são o elevado custo, visto que são necessárias elevadas condições de temperatura e pressão, o alto consumo de H₂ e a baixa dessulfurização obtida para certos compostos, como o tiofeno, o benzotiofeno (BT), o dibenzotiofeno (DBT) e derivados [2]. Esses compostos apresentam baixa

reatividade à HDS devido ao impedimento estérico que dificulta a interação entre o enxofre e os sítios ativos no catalisador [10].

Composto sulfurado	Fração do petróleo	Catalisador	Concentração de S (ppm)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	%S removida
Alquil DBTs	Leve	Co- Mo/Al ₂ O ₃	4000	300	-	67
Alquil DBTs	Diesel	CoMo + NiMo	7060	250	2,9	97
Alquil DBTs	Gasóleo pesado	Co-Mo-Al	1800	360	5,5	20
Alquil DBTs	Gasóleo pesado	Co, Ni, Mo, W	13300	320	5,4	80
Alquil DBTs	Gasóleo	Co- Mo/Al ₂ O ₃	13200	350	3,0	96
ВТ	Emulsão de tolueno	Мо	350	340	20	99,5
Tiofeno	n- heptano	MoS/Al ₂ O ₃	1000	280	0,1	30

Tabela 2 – Remoção de enxofre por HDS em várias condições. [2]

3.2.2 Dessulfurização Oxidativa (ODS)

A dessulfurização oxidativa (ODS) é uma técnica promissora para a remoção de compostos de enxofre dos derivados de petróleo por ter baixo custo, já que ocorre em baixas temperaturas e pressão atmosférica, e por apresentar elevada eficiência na redução dos níveis de enxofre. Essa técnica vem sendo estudada desde o final da década de 60, mas somente nos últimos 20 anos é que começou a ganhar destaque e ser alvo de pesquisas direcionadas à dessulfurização profunda do petróleo [4].

No processo ODS, sulfetos pesados são oxidados pela adição de um ou dois átomos de oxigênio, utilizando-se oxidantes apropriados, sem quebrar nenhuma ligação C-S, produzindo sulfóxidos e sulfonas [2]. Logo, esse processo baseia-se na remoção dos compostos de enxofre através de extração ou adsorção, seguido pela oxidação seletiva dos mesmos [11]. O processo de ODS é composto de basicamente de duas

etapas: a primeira é a transferência dos compostos de enxofre para a fase polar, por extração líquido-líquido ; e a segunda é a oxidação desses compostos em moléculas de alta polaridade (sulfóxidos e sulfonas) e insolúveis na fase apolar [2]. A Figura 4 mostra simplificadamente as etapas do processo de ODS.





Os oxidantes utilizados em ODS devem ser muito seletivos para o enxofre para evitar a oxidação de olefinas ou de compostos aromáticos. Dentre os oxidantes existentes, podem ser empregados na ODS o peróxido de hidrogênio, os hidroperóxidos e os perácidos orgânicos [4]. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é o oxidante mais utilizado devido ao alto conteúdo efetivo de oxigênio, ao seu baixo custo, a segurança no armazenamento e na operação, além de não gerar subprodutos tóxicos [12]. Aliado a isso, é muito promissor como oxidante em reações em fase líquida devido a sua alta solubilidade em água e em vários solventes orgânicos polares [13].

Em uma reação em fase líquida, a oxidação dos compostos sulfurados pelo peróxido de hidrogênio, ocorre no sistema bifásico de líquidos imiscíveis: o oxidante se encontra na fase polar, enquanto o substrato na fase apolar. Portanto, a taxa de reação e o grau de oxidação dependem da intensidade de agitação e de extração líquido-líquido do sistema [4].

Vários são os catalisadores que vêm sendo usados na dessulfurização oxidativa, variando desde ácidos orgânicos até a complexos metálicos. Considerando-se uma

catálise homogênea, os catalisadores empregados na ODS são o ácido fórmico, o ácido acético, Fenton, sais de metais de transição, como cobalto, vanádio, tungstênio, molibdênio, nióbio, cromo, níquel e outros [4]. Na catálise heterogênea, os catalisadores utilizados são geralmente os metais de transição vanádio, tungstênio e molibdênio suportados em silicatos, zeólitas ou sílica mesoporosa, bem como NiO-MoO₃ e CoO-MoO₃, CrO₃ e WO₃ suportados em alumina [4].

Catalisadores contendo molibdênio estão entre os mais eficientes para a aplicação em ODS, devido suas propriedades físico-químicas singulares, além de serem extremamente reativos e altamente eficazes [12].

Atualmente, o grande desafio nos processos de dessulfurização oxidativa tem sido desenvolver catalisadores que conciliem eficiência e baixo custo.

3.3 Nanofibras de óxido de molibdênio

A descoberta dos nanotubos de carbono despertou o interesse dos cientistas pelas nanoestruturas unidimensionais, desde então, a exploração de nanoestruturas que apresentem funcionalidade é o foco da nanotecnologia [14].

O termo nanotecnologia é usado atualmente para se referir à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo por átomo, ou seja, engloba todo o processo de projeto, caracterização, produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala [15]. A nanotecnologia tem se mostrado promissora para diversas áreas, não apenas focando na exploração de novos fenômenos e teorias, mas também pelos impactos que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente [15].

Os nanomateriais são materiais em escala nanométrica $(10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm})$ com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em comprimento em pelo menos uma direção. São obtidos de um precursor de escala não-nanométrica a partir do controle da microestrutura [15]. Existem vários tipos de nanomateriais com morfologias diferentes (Figura 5), como nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanofibras, nanotubos, nanoflores, dentre outros [16].

Figura 5 - Ilustração esquemática da morfologia de diferentes nanoestruturas.^[16]



Na área da catálise, os nanomateriais tem grande aplicação, pois possuem geralmente uma área superficial elevada, sendo altamente ativos, uma vez que a maioria de sua superfície pode estar disponível para a reação [15]. Nesse contexto, nanopartículas de óxidos metálicos vêm sendo amplamente estudadas, uma vez que aliam a reatividade do metal com o aumento da área superficial e da porosidade, otimizando a interação substrato-catalisador, culminando em ótimos resultados no aumento da velocidade e da reatividade das reações.

Os óxidos de molibdênio e seus derivados são materiais muito atraentes, principalmente para a área da catálise, e que vêm sendo cada vez mais estudados, devido à suas propriedades únicas e promissoras [16]. Os óxidos de molibdênio de fase ortorrômbica têm sido considerados um dos materiais mais promissores para aplicações em catálise e em outras áreas, como a fotocatálise, sensores, baterias de lítios e diodos emissores de luz [17]. Além disso, esses materiais apresentam a vantagem de terem toxicidade desprezível e, por isso, serem considerados ambientalmente amigáveis [17]; de apresentarem excelente atividade catalítica em reações de oxidação seletiva de compostos orgânicos; e de possuírem aplicações que vão desde o refino do petróleo e à síntese de produtos químicos até ao tratamento de resíduos industriais [18].

Khomane *et al.* [19] em seu trabalho mostram a oxidação do etilbenzeno, em condições brandas e na presença do oxidante hidroperóxido de terc-butila (TBHP), usando um complexo de óxido de molibdênio como catalisador. Os resultados obtidos por eles demonstraram 100% de seletividade para a acetofenona e conversões muito altas.

O vasto espectro de aplicações dos óxidos de molibdênio está relacionado à suas propriedades particulares. Eles podem ser aplicados em escala nanométrica, devido a sua morfologia e dimensão [20]. Por apresentarem a característica de um cristal em camadas, os óxidos de molibdênio têm versatilidade para a construção de inúmeras estruturas nanométricas, como nanotubos, nanobastões, nanofibras, dentre outras [18]. Uma série de técnicas vêm sendo desenvolvidas para controlar a morfologia e a estrutura do material a ser sintetizado, sendo a síntese hidrotermal, a técnica que vêm ganhando maior destaque.

Michailovski e Patzke [16] relatam a síntese hidrotermal de materiais à base de óxido de molibdênio, mostrando a versatilidade de morfologias e estruturas que podem ser formadas, alterando-se condições do meio reacional, como temperatura, pH, composição química da solução e outros parâmetros. Em seu trabalho, o crescimento hidrotermal de nanofibras de MoO₃.2H₂O pode ser efetuado pela simples dissolução do precursor em água. Os autores também relatam que nanobastões de MoO₃ podem ser obtidos pela utilização de direcionadores de crescimento na síntese hidrotermal.

Outra característica interessante e peculiar dos óxidos de molibdênio é que em sua estrutura podem ocorrer vacâncias de oxigênio, que podem ser considerados pequenos "defeitos" da estrutura, mas que são responsáveis por conferir propriedades novas e versatilidade morfológica e estrutural em seus materiais [17].

Bai e seus colaboradores [17], sintetizaram nanofitas de óxido de molibdênio e estudaram a sua aplicação na catálise da reação de conversão de álcool isopropílico em propileno sob luz visível. Os resultados apresentados por eles mostraram uma alta seletividade (95%) e rendimentos acima de 98%. A notável capacidade do material sintetizado por eles para desidratar álcool isopropílico foi atribuída a presença das vacâncias de oxigênio em sua estrutura, que fazem a adsorção do álcool isopropílico ser mais forte por se ligar ao fotocalisador por meio desses "defeitos" através do seu átomo de oxigênio.

Nesse contexto, nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) têm se destacado por serem materiais de baixo custo, podendo ser facilmente produzidos em larga escala por tratamento hidrotérmico. Além disso, esses materiais apresentam características desejáveis para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com estudos indicando sua eficácia nas reações de oxidação seletiva. Sendo assim, este trabalho propõe a síntese hidrotermal e a caracterização de nanofibras de óxido de molibdênio para aplicação na oxidação seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados, de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), na epoxidação, bem como na reação de dessulfurização oxidativa em matriz simulada de petróleo (dibenzotiofeno em cicloexano).

12

3.4 Processo hidrotermal

O termo hidrotermal tem origem geológica e foi usado para descrever a ação da água, sob temperatura e pressão elevadas, ao provocar mudanças na crosta terrestre, originando várias rochas e minerais. A pesquisa hidrotermal teve início em meados do século XIX e consistia de simulações sobre o fenômeno hidrotermal. O primeiro trabalho sobre síntese hidrotermal de materiais foi desenvolvido, em 1839, por R. W. Bunsen que produziu carbonato de cálcio e de estrôncio em temperaturas acima de 200 °C e pressão superior a 100 bars. A década de 90 marca o início das sínteses hidrotermais de partículas ultrafinas, de tamanho e morfologia controlados. Atualmente, o processo hidrotermal permite a produção de nanomateriais com propriedades específicas e desejadas [21].

A síntese hidrotermal pode ser definida como qualquer reação heterogênea que ocorra na presença de água, sob condições de alta pressão e temperatura, para a obtenção de materiais de elevada pureza, cristalinidade e homogeneidade [22], [23]. Esse processo apresenta inúmeras vantagens, principalmente associadas à utilização da água como solvente e ao controle da morfologia das partículas sintetizadas. Como o solvente utilizado é a água, uma substância abundante, de baixo custo, não-tóxica e termodinamicamente estável, o processo hidrotermal torna-se sustentável e ambientalmente favorável [24]. Além disso, a água pode ser facilmente removida do produto, por simples secagem em estufa.

A reação hidrotermal tem uma taxa de reação aumentada mais de 10³ vezes em relação às reações convencionais e produz materiais com distribuições homogêneas de tamanho de partícula, de alto rendimento, além de permitir o controle da morfologia dessas partículas [25], [26]. Esse controle da morfologia das partículas é o que torna a síntese hidrotermal tão interessante e empregada para a obtenção de diversos materiais nanoestruturados. Estudos apontam que a morfologia das nanoestruturas pode ser controlada por meio da temperatura, da composição química e do pH da solução, bem como por meio da utilização de surfactantes ou modificadores de crescimento [22].

A síntese hidrotermal é realizada em um reator hidrotermal (Figura 6 (a)), também denominado autoclave. O reator hidrotermal é feito de aço inoxidável e possui um vaso de *Teflon* (Figura 6 (b)), que é encaixado no interior do reator e onde são colocados os reagentes. Os reagentes envolvidos nesse processo são o precursor do material e o solvente, que é água destilada. Como mencionado anteriormente, pode-se acrescentar

aos reagentes, surfactantes ou modificadores de crescimento para a obtenção de uma morfologia específica. Geralmente, o reator hidrotermal é colocado em estufa ou forno, com temperatura controlada e específica, para a síntese do material desejado.

Figura 6 – Reator hidrotermal (a) montado e (b) desmontado, mostrando todas as suas partes e o vaso de Teflon. [24]



Visando a obtenção de um material de alta cristalinidade e homogeneidade de partículas, neste trabalho é proposta a síntese de nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) por meio do processo hidrotermal.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese do material

As nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) foram sintetizadas dissolvendo-se 500 mg de bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio(VI) (MoO₂(acac)₂) em 15 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi transferida para o reator hidrotermal que foi colocado em estufa a 150 °C durante 20 horas. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o reator foi aberto para a remoção do produto, que consiste de um sólido azul. O produto foi lavado com água destilada e centrifugado por três vezes e posto para secar em estufa a 60 °C por 24 horas. O material seco foi macerado para a obtenção de um pó fino e armazenado para uso posterior.

4.2 Tratamento das nanofibras com peróxido de hidrogênio

Com o intuito de verificar a interação com o peróxido de hidrogênio, uma pequena amostra de 500 mg de nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) foi separada, colocada em um vidro de relógio e distribuída sobre a superfície do mesmo de forma homogênea. Em seguida, foi adicionado a essa amostra 100 µL de H₂O₂ e deixado na estufa a 60 °C até secar. O material seco foi armazenado para uso posterior.

4.3 Técnicas de caracterização

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com radiação K α do Cu (λ = 1,540 Å, K α ; 40,0 kV e 30,0 mA) do Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) com reflectância total atenuada (ATR) foram registrados em um espectrofotômetro IR Prestige-21 da marca *Shimadzu* do Laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

Os espectros Raman foram obtidos com laser de Ar/Kr com comprimentos de onda de excitação de 512,5 nm e 785 nm, do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG-MG.

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

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 termogravimétricas foram realizadas em um equipamento *Shimadzu* DTG-60H, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ entre 25 °C-800 °C em fluxo de 50 mL min⁻¹ de nitrogênio ultrapuro no Laboratório de Caracterizações de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

As medidas de área superficial e volume de poros foram efetuadas pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas através do método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) multiponto a 77 K. Essas curvas foram obtidas em um equipamento *Autosorb* da *Quantachrome Corporation* no do Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

As análises 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). O equipamento fica situado no departamento de Física da UFMG-MG.

4.4 Oxidação seletiva de difenilsulfeto (DFS)

A oxidação seletiva de DFS (Figura 7) foi realizada em um balão de 50 mL, fechado e sob agitação magnética. As reações foram realizadas pela dispersão de 1 mmol do substrato em 10 mL de etanol P.A. e tiveram início com a adição de H_2O_2 à mistura, tendo um tempo de duração de 3 horas. Várias reações foram realizadas, variando-se a temperatura, a massa do catalisador e o volume de H_2O_2 10 mol L⁻¹ (medido em razão oxigênio/enxofre (O/S)), conforme mostra a Tabela 3.

Figura 7 - Representação simplificada da ODS do DFS no sulfóxido e na sulfona correspondentes.



Experimento	Temperatura (°C)	Massa do catalisador (mg)	Razão O/S
1	25	50	1
2	40	50	1
3	60	50	1
4	25	10	1
5	25	25	1
6	40	10	1
7	60	10	1
8	25	25	1.5
9	25	25	3

Tabela 3 - Condições dos experimentos de oxidação seletiva do DFS.

Em cada experimento foram retiradas alíquotas de 1 mL antes da adição de peróxido e após 30, 60, 120, 180 min de reação. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas (CG-FID Agilent Technologies 6890N Network GC System) no Laboratório de Cromatografia do Cefet-MG. A conversão (C) do substrato e a seletividade (Sel) da reação em função dos produtos formados, foram calculadas segundo as Equações 1 e 2, respectivamente, a partir da abundância relativa dos picos de cada composto, medida pelo detector FID.

$$C = 1 - \frac{A_a}{A_p}$$
(Eq. 1)

Onde, Aa é a abundância da amostra e Ap é a abundância do padrão.

$$Sel = 1 - \frac{A_{pd}}{A_{tp}}$$
(Eq. 2)

Onde, A_{pd} é a abundância do produto desejado e A_{tp} é a abundância total dos produtos formados.

A partir dos dados obtidos, foi possível o estudo cinético da reação e a determinação das condições ótimas para a realização dos demais experimentos de oxidação de compostos de enxofre.

4.5 Oxidação de outros compostos sulfurados

A oxidação seletiva do metilfenilsulfeto (MFS) (Figura 8a), do benzotiofeno (BT) (Figura 8b) e do dibenzotiofeno (DBT) (Figura 8c) foi realizada em balão um balão de 50 mL fechado, à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética. Foram dispersos 25 mg do catalisador em 10 mL de etanol com 1 mmol de substrato. A reação foi iniciada quando 125 μ L de H₂O₂ 10 mol L⁻¹ (razão O/S 1:1) foram adicionados à mistura. Amostras de 1 mL foram colhidas antes da adição de peróxido e em intervalos de 30, 60, 120 e 180 min de reação. Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas (CG-FID Agilent Technologies 6890N Network GC System). A conversão (C) do substrato e a seletividade (Sel) da reação em função dos produtos formados, foram calculadas segundo as Equações 1 e 2, respectivamente, a partir da abundância relativa dos picos de cada composto, medida pelo detector FID no Laboratório de Cromatografia do departamento de Química do Cefet-MG.



Figura 8 - Representação simplificada da oxidação seletiva do (a) MFS, (b) BT e (c) DBT.

4.6 Oxidação de compostos nitrogenados

A oxidação da piridina e da quinolina (Figura 9) foi realizada à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação magnética. A reação foi realizada com a dispersão de 50 mg do catalisador em 2 mL de acetonitrila e 3 mL de água com 1 mmol de substrato e foi iniciada quando 622 µL de H₂O₂ 10 mol L⁻¹ (razão O/N 5:1) foram adicionados à mistura. Alíquotas de 1 mL foram colhidas antes da adição de peróxido. Após a reação, que teve um tempo de duração de 12 horas, os produtos orgânicos foram separados da fase aquosa por extração com diclorometano e analisados utilizando GC-FID. A conversão (C) do substrato e a seletividade (Sel) da reação em função dos produtos formados, foram calculadas segundo as Equações 1 e 2, respectivamente, a partir da abundância relativa dos picos de cada composto, medida pelo detector FID no Laboratório de Cromatografia do departamento de Química do Cefet-MG.

Figura 9 - Representação simplificada da oxidação da piridina e da quinolina.



4.7 Oxidação seletiva de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF)

A oxidação seletiva do 5-HMF (Figura 10) foi realizada em um balão de 50 mL, fechado e sob agitação magnética, à temperatura de 90 °C por 3 horas. Foram dispersos 100 mg do catalisador em 10 mL de água destilada com 1 mmol do substrato. A reação foi iniciada quando 300 μ L de H₂O₂ 10 mol L⁻¹ foram adicionados à mistura. Amostras de 1 mL foram colhidas antes da adição de peróxido e em intervalos de 60, 120 e 180 minutos da reação e, posteriormente, centrifugadas para a remoção de sólidos resultantes. Visando a identificação dos intermediários formados durante a reação, bem

como a confirmação do produto obtido, as amostras foram avaliadas utilizando-se espectrometria de massa com ionização por *eletrospray* (ESI-MS). 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.

Figura 10 - Representação simplificada da oxidação do 5-HMF.



4.8 Epoxidação

A epoxidação catalítica do ciclocteno e do estireno (Figura 11) foi realizada sob refluxo, em um balão de 50 mL a 65 °C, imerso em banho de óleo e com agitação magnética. Foram dispersos 100 mg do catalisador em 10 mL de isoctano com 1 mmol da olefina. A reação foi iniciada quando foram adicionados 200 μL de uma solução 5,0 mol L⁻¹ de hidroperóxido de terc-butila (TBHP) em decano (proporção molar da mistura TBHP/substrato de 1:1). Após 24 horas de reação, o catalisador foi removido da suspensão por centrifugação. Os produtos foram quantificados por GC-FID. A conversão (C) do substrato e a seletividade (Sel) da reação em função dos produtos formados, foram calculadas segundo as Equações 1 e 2, respectivamente, a partir da abundância relativa dos picos de cada composto, medida pelo detector FID no Laboratório de Cromatografia do departamento de Química do Cefet-MG.

Figura 11 - Representação simplificada da epoxidação do ciclocteno e do estireno.



4.9 Dessulfurização oxidativa (ODS)

A dessulfurização oxidativa foi realizada utilizando-se uma solução de dibenzotiofeno (DBT) em cicloexano como fração simulada de gasolina. A concentração de DBT no combustível modelo foi fixada para fornecer um teor de enxofre de 500 ppm. As reações foram realizadas em um balão de duas bocas e de 50 mL, imerso em banho de óleo, sobre uma chapa aquecedora com aquecimento e agitação magnética constantes, sob refluxo, por 120 minutos.

As reações foram realizadas utilizando-se 25 mL do combustível modelo (solução 500 ppm de DBT em cicloexano) e 10 mL de acetonitrila (fase polar) e, iniciaram-se com a adição de H₂O₂ à mistura. Várias reações foram realizadas, variando-se a concentração do catalisador, o volume de H₂O₂ 10 mol L⁻¹ (medido em razão oxigênio/enxofre (O/S)) e a temperatura. Ainda foram realizados mais três experimentos, dois de controle e um para avaliar o efeito do nitrogênio na dessulfurização, totalizando 13 experimentos. Os experimentos de controle foram realizados, um na ausência de catalisador, e outro na presença de bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio(VI) (MoO₂(acac)₂) puro. Para avaliar o efeito do nitrogênio na dessulfurização, foi utilizado como combustível modelo 25 mL de solução 500 ppm de DBT e 500 ppm de quinolina em cicloexano. As condições dos experimentos são apresentadas na Tabela 4.

Em cada experimento foram retiradas alíquotas de 1 mL antes da adição de peróxido e após 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min de reação. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas (CG-FID Agilent Technologies 6890N Network GC System). A conversão (C) do substrato (DBT) e a seletividade (Sel) da reação em função dos produtos formados, foram calculadas segundo as Equações 1 e 2, respectivamente, a partir da abundância relativa dos picos de cada composto, medida pelo detector FID no Laboratório de Cromatografia do departamento de Química do Cefet-MG.

Os resultados obtidos possibilitaram o estudo cinético da reação, a fim de elucidar o mecanismo de reação, bem como determinar sua lei de velocidade e sua energia de ativação.

21

Experimente	Massa do	Bazão O/S	Temperatura (°C)			
Experimento	catalisador (g L ⁻¹)					
Condição Padrão						
1	2 g L ⁻¹	10	60			
	Contr	ole				
2	0	10	60			
3	2 g L ⁻¹	10	60			
	(MoO ₂ (acac) ₂)	10	00			
Variação da massa do catalisador						
4	0,5 g L⁻¹	10	60			
5	1 g L ⁻¹	10	60			
6	3 g L ⁻¹	10	60			
	Variação da	razão O/S				
7	2 g L ⁻¹	20	60			
8	2 g L ⁻¹	5	60			
9	2 g L ⁻¹	2,5	60			
Variação da temperatura						
10	2 g L ⁻¹	2,5	25			
11	2 g L ⁻¹	2,5	40			
12	2 g L ⁻¹	2,5	70			
Efeito - N						
13	2 g L ⁻¹	2,5	60			

Tabela 4 - Condições dos experimentos de ODS do combustível modelo.

O reuso do catalisador (NFMo) foi avaliado de acordo com as condições ideais determinadas e discutidas nesse trabalho: 25 mL da fração de combustível modelo, 10 mL de acetonitrila, 2 g L⁻¹ de catalisador, 100 μ L de H₂O₂ (razão O/S = 2,5) e 60 °C, sob refluxo e agitação magnética, por 120 minutos. Ao final do ciclo catalítico, toda a fase de cicloexano (superior) foi removida, mantendo-se a fase de acetonitrila e o catalisador. Então, uma nova alíquota de 25 mL da fração de combustível modelo foi adicionada, juntamente com 100 μ L de H₂O₂ e a reação ocorreu nas mesmas condições já relatadas por mais 120 minutos. Esse procedimento foi repetido por mais três vezes, totalizando 5 ciclos catalíticos com a utilização da mesma fase de acetonitrila e de catalisador inicial. Em cada experimento foram retiradas alíquotas de 1 mL ao final da reação. A
concentração de enxofre nas amostras retiradas ao final de cada ciclo foi analisada por cromatografia gasosa com detector por ionização de chamas (CG-FID Agilent Technologies 6890N Network GC System) no Laboratório de Cromatografia do departamento de Química do Cefet-MG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material sintetizado

As nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) foram satisfatoriamente obtidas por simples tratamento hidrotermal de bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio (VI) (MoO₂(acac)₂) em solução aquosa, sem necessidade de uso de surfactantes ou outros agentes direcionadores de crescimento (Figura 12).

Figura 12 - Representação esquemática da síntese das NFMo a partir do MoO₂(acac)₂.



Fonte: Do autor, 2019.

O precursor (MoO₂(acac)₂) e as nanofibras produzidas são mostradas na Figura **13** (a e b), respectivamente, exibindo ambos a forma de pó fino e com colorações distintas.

Figura 13 - Imagens (a) do precursor (MoO₂(acac)₂) e (b) das nanofibras produzidas (NFMo).



Fonte: Do autor, 2019.

A Figura 14a mostra os padrões de Difração de Raios X (DRX) para o material sintetizado, que exibe padrão de difração que pode ser indexado à fase cristalina

ortorrômbica do MoO₃ (JCPDS 76-1003) e apresenta parâmetros de rede a = 3,9824 Å, b = 13,855 Å e c = 3,6964 Å. Os planos (020), (040), (021) e (060) que são característicos da fase cristalina determinada, apresentam forte intensidade, quando comparado ao material *bulk*, indicando um crescimento anisotrópico orientado para a formação de nanofibras [17], [18], [27], [28]. Nenhuma reflexão associada a outra fase foi detectada, revelando que o material obtido é de elevada pureza.



Figura 14 - (a) Padrão de DRX das NFMo e (b) Espectros IV do precursor e das NFMo.

A Figura 14b apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho tanto do precursor quanto das NFMo, podendo-se observar que os espectros obtidos para os materiais analisados são distintos. Constata-se que as NFMo têm bandas características da fase ortorrômbica do MoO₃, comprovando o sucesso da síntese. A banda que aparece em 998 cm⁻¹ é relativa ao estiramento da ligação Mo=O, enquanto a que se verifica em 868 cm⁻¹ está associada ao estiramento do átomo de oxigênio na unidade O-Mo-O [20]. O estiramento da ligação do átomo de oxigênio entre três átomos de molibdênio é observado pelo aparecimento de uma banda em 550 cm⁻¹ [20]. A banda observada em aproximadamente 3350 cm⁻¹ é característica do estiramento da ligação O-H da molécula de água associada ao material. A deformação angular da água adsorvida no catalisador sintetizado forma uma banda assimétrica em 1625 cm⁻¹ [20].

As nanofibras produzidas também foram examinadas pelo espectro de espalhamento Raman, apresentado na Figura 15. A banda presente em torno de 992 cm⁻¹ está associado ao estiramento não simétrico do oxigênio na ligação dupla com o átomo do metal (Mo=O) [27]. A banda intensa em aproximadamente 820 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento do oxigênio coordenado (O–Mo–O). Conforme Silva [27], em 663 cm⁻¹, verifica-se o estiramento do oxigênio triplamente coordenado (MoO₍₃₎) e em 287 cm⁻¹, observa-se o pico de estiramento simétrico da ligação Mo=O.





O tamanho e a morfologia das NFMo foram examinados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 16a e Figura 16b mostram imagens MEV obtidas em diferentes ampliações do produto após reação hidrotermal. A partir da análise das imagens, estima-se a existência de filamentos com diâmetros em torno de 100 nm e comprimentos que podem chegar a 10 µm. Como pode-se observar, as nanofibras formadas tem morfologia bem definida e uniforme.

Figura 16 - Imagens obtidas por meio da MEV das NFMo sintetizadas em diferentes ampliações.



Uma investigação morfológica mais aprofundada das NFMo foi realizada por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e apresentada nas imagens da Figura 17.

Figura 17 - (a) e (b) Imagens MET mostrando a morfologia geral das nanofibras; (c) histograma de distribuição dos diâmetros das NFMo; (d) microscopia eletrônica de alta resolução com inserção da imagem do padrão de difração de elétrons e da direção de crescimento.



A Figura 17a e a Figura 17b mostram mais minuciosamente a morfologia das nanofibras do catalisador sintetizado. Pelo fato de serem muito finas, as NFMo acabam se superpondo umas sobre as outras, o que pode ser observado nas partes escuras da imagem. O histograma representado na Figura 17c, obtido pela análise de diversas imagens, tendo sido gerado com cerca de 100 contagens, permite visualizar, em detalhes, a distribuição de diâmetros das nanofibras de molibdênio produzidas. Os resultados sugerem que o diâmetro médio das NFMo é 120 ± 48 nm. Observa-se a existência de uma quantidade significativa de nanofibras com diâmetros entre 60 a 120 nm, sendo que a maior parte das contagens encontra-se entre 80 e 100 nm.

A característica morfológica mais marcante da fase ortorrômbica do óxido de molibdênio é a sua anisotropia estrutural, considerada uma como uma estrutura em camadas paralelas ao plano de difração (010) [17]. Tal fato, ocorre devido ao empilhamento das estruturas formadas, por meio de forças de Van der Waals, ao longo de uma única direção. Os pontos de difração (002), (102), (202), (101) e (201) identificados na imagem de área selecionada inserida na Figura 17d correspondem a uma família de planos que é perpendicular ao plano (010), sugerindo um crescimento anisotrópico ao longo da direção (001) [17], [29]. Diante dos resultados apresentados com a MET, conclui-se que as NFMo são estruturas bem cristalizadas e morfologicamente definidas.

A Figura 18 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de N₂ efetuada a 77 K para a amostra de nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo). A isoterma foi classificada como do tipo IV com histerese do tipo H3. De acordo com a classificação da IUPAC, o material é classificado como mesoporoso, originando poros em fenda por meio de agregados não rígidos de partículas [30]. Embora não se observe mudança de concavidade da curva em regiões próximas de P/P0 = 0,4 devido à baixa área superficial, a isoterma não poderia ser classificada como sendo do tipo V, pois os estudos prévios indicam que a interação adsorvente-adsorbato é maior do que a interação adsorvente-adsorbato e maior do que a interação ads

Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K para as NFMo.



A Tabela 5 mostra mais detalhadamente os resultados da área superficial e porosidade para as NFMo. A área superficial das NFMo, como era de se esperar por ser constituída de um óxido, é baixa (16 m² g⁻¹) e o volume dos poros é 0,13 mL g⁻¹.

Tabela 5 - Resultados de área superficial e volume total de poros para as NFMo e o precursor.

Amostra	S вет (m² g ¹)	V вјн (mL g ⁻¹)		
NFMo	16	0,13		
Precursor	0	0,00		

A análise termogravimétrica da amostra de material sintetizado apresentou constância de massa, revelando a estabilidade térmica das nanofibras de óxido de molibdênio (Figura 19). Para o precursor, a curva TG apresenta uma significativa perda de massa entre 100-230 °C, que pode estar relacionado a decomposição do ligante orgânico [31]. Entre 250-400 °C, ocorre mais uma perda de massa associada a decomposição de ligantes orgânicos, levando a formação de MoO₂, constatado pela porcentagem em massa de aproximadamente 38% [31].



Figura 19 – TG do material sintetizado e do precursor.

5.2 Interação das nanofibras de molibdênio com peróxido de hidrogênio

Na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), as nanofibras de óxido de molibdênio mudam de cor, do azul para o amarelo, evidenciando que sua interação com peróxido pode provocar a formação de radicais ou grupos superficiais do tipo peroxo. Visando verificar se há mudança na estrutura das mesmas na presença do oxidante, amostras das NFMo tratadas com peróxido de hidrogênio foram analisadas e os resultados foram comparados com os das NFMo sem peróxido.

A Figura 20 apresenta a comparação entre os DRX das nanofibras com e sem peróxido de hidrogênio. Verifica-se a existência dos mesmos planos cristalinos nas duas amostras, mostrando que o H₂O₂ não altera a estrutura do catalisador.

Os espectros de infravermelho (Figura 21) confirmam a existência da ligação O–O do tipo peroxo-Mo por meio da banda que surge em torno de 929 cm⁻¹ e da modificação causada pelo H₂O₂ ao catalisador, devido a deformação angular assimétrica do tipo Mo–O(O₂), verificada em torno de 628 cm⁻¹ [32]. Vale ressaltar que a espectroscopia de infravermelho revela que estruturalmente o peróxido de hidrogênio não altera o catalisador, visto que se observam as mesmas bandas características da fase ortorrômbica do MoO₃.



Figura 20 - Padrão de DRX das nanofibras com e sem H₂O₂.

Figura 21 - Espectros FTIR das NFMo com e sem H₂O₂.



A amostra tratada com peróxido de hidrogênio e submetida a espectroscopia Raman (Figura 22) também não apresentou significativas alterações. A modificação causada pelo H₂O₂ pode ser observada pelo surgimento de uma banda em 600 cm⁻¹ [33]. De acordo com Vrubel [34], a banda obtida em 972 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação O–O do tipo peroxo-Mo.



Figura 22 – Espectros Raman das NFMo com e sem H₂O₂.

A análise termogravimétrica das NFMo tratadas com peróxido de hidrogênio apresentou uma perda de massa de aproximadamente 15%, entre 100-230°C, relacionada a liberação de água e decomposição dos grupos peroxo-Mo (Figura 23). Após esse evento térmico, a massa da amostra tratada com peróxido permaneceu constante.





As nanofibras de óxido de molibdênio, com e sem peróxido de hidrogênio, foram submetidas à espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A RPE é uma técnica fundamentada na transição eletrônica de elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon, quando esses são submetidos a um campo magnético intenso, gerando a separação dos seus níveis de energia degenerados [35]. Essa técnica é muito útil para a investigação em nível molecular da superfície de catalisadores heterogêneos, permitindo a obtenção de importantes informações sobre as espécies paramagnéticas presentes e defeitos presentes na superfície do catalisador [36].

A Figura 24 apresenta os espectros de RPE das nanofibras de molibdênio com e sem H₂O₂. Para as NFMo não tratadas, observa-se a presença do sinal do Mo⁺⁵, constatando-se que o catalisador possui pequenas quantidades de Mo em estados de oxidação diferentes em sua estrutura cristalina, sendo essa espécie (Mo⁺⁵) paramagnética e detectável pela análise. No material tratado com H₂O₂ nota-se que o Mo⁺⁵ é oxidada à Mo⁺⁶ pelo peróxido de hidrogênio, além da formação de um sinal intenso que pode ser atribuído aos grupos peroxo.





Assim como nas demais análises apresentadas, DRX, FTIR e Raman, o RPE não evidencia alteração na estrutura do catalisador devido à presença de peróxido de hidrogênio, apenas comprova a existência do grupo peroxo-Mo nas NFMo.

5.3 Atividade catalítica na oxidação seletiva de compostos sulfurados

A conversão seletiva de sulfetos em sulfóxidos ou sulfonas tem sido um grande desafio nesses últimos anos, devido a importância desses compostos como intermediários para a produção de uma ampla gama de produtos químicos e substâncias biologicamente ativas, que podem ser usadas como agentes terapêuticos em muitas doenças, atuando, por exemplo, como antibactericidas, antifúngicos e anti-hipertensivos [13].

Os sulfóxidos são importantes grupos ativadores para a síntese orgânica, tendo sido empregados como blocos de construção para a formação de outros compostos de carbono, especialmente como auxiliares quirais. Além disso, desempenham importantes papéis na ativação de enzimas [12]. As sulfonas são estrategicamente empregadas na síntese de muitas moléculas complexas [12].

A oxidação catalítica tem se mostrado muito promissora, dentre os vários métodos empregados para converter sulfetos em sulfóxidos ou em sulfonas. O H_2O_2 é o principal oxidante empregado nessas reações, pois além de ser mais eficaz em relação a outros oxidantes por apresentar alto conteúdo de oxigênio ativo (cerca de 47%), tem baixo custo e é ambientalmente amigável, por não formar subprodutos tóxicos e nocivos [13].

A oxidação seletiva de sulfetos em sulfóxidos ou sulfonas usando peróxido de hidrogênio necessita de catalisadores eficazes, visto que esses devem ser os responsáveis por ativar o oxidante, resultando na oxidação do substrato [13]. Vários são os metais de transição que têm sido estudados como potenciais catalisadores para a conversão de compostos sulfurados, dentre eles destaca-se o Mo.

O difenilsulfeto (DFS) é um dos compostos de enxofre, que além de ser encontrado nos combustíveis derivados do petróleo, é amplamente usado como molécula modelo nos testes para oxidação seletiva. Sendo assim, o estudo da oxidação desse substrato, utilizando-se nanofibras de óxido de molibdênio como catalisador, foi realizado em diversas condições e os resultados foram apresentados e discutidos abaixo. A Figura 25 representa a oxidação do DFS no sulfóxido e na sulfona correspondentes.

Figura 25 – Representação simplificada da oxidação de DFS no sulfóxido (DFSO) e na sulfona (DFSO₂) correspondentes.



A Figura 26 mostra o efeito da variação da temperatura (25 °C, 40 °C, 60 °C) na cinética de conversão/seletividade para oxidação de DFS, utilizando-se 50 mg de catalisador e razão H₂O₂/DFS igual a 1. Após 180 min de reação, a 25 °C, observa-se uma conversão de aproximadamente 95% e seletividade de cerca de 56% para o DFSO. O aumento de temperatura para 40 °C, provoca uma ligeira diminuição na conversão para aproximadamente 90% e a seletividade é cerca de 95%. A 60 °C, a conversão reduz ainda mais, caindo para 85%, aproximadamente, enquanto a seletividade se mantém em torno de 95% sem sofrer variação ao longo do tempo da reação.

Figura 26 - Efeito da temperatura na conversão e seletividade na oxidação de DFS.



Observou-se que o aumento da temperatura aumenta a seletividade para o sulfóxido correspondente, mas reduz a conversão. Tal fato pode ser explicado pela decomposição do peróxido de hidrogênio com o aumento da temperatura, o que diminuiu a quantidade de peróxido disponível para oxidação do substrato, tendo em vista que a razão molar H₂O₂/DFS é de 1:1.

O efeito da massa do catalisador (10, 25 e 50 mg de NFMo) na conversão e na seletividade na oxidação do DFS foi avaliado e mostrado na Figura 27. As reações foram realizadas durante 180 minutos, com razão H₂O₂/DFS igual a 1 e na temperatura de 25

°C. Essa temperatura foi selecionada, pois apresentou a melhor conversão do substrato, conforme as reações mostradas anteriormente (Figura 26).



Figura 27 - Efeito da massa de catalisador na conversão e seletividade na oxidação de DFS. Condições: T= 25 °C e H₂O₂/DFS igual a 1.

Quando uma massa de NFMo equivalente a 10 mg foi utilizada com catalisador, obteve-se uma conversão de 50% e uma seletividade de aproximadamente 98%. Aumentando-se a massa de catalisador para 25 mg, observou-se que a conversão aumentou para 80% e a seletividade diminuiu ligeiramente para 95%. Com uma massa de catalisador igual a 50 mg, verificou-se que a conversão aumentou para aproximadamente 95%, mas a seletividade diminuiu para cerca de 55%.

Com os dados obtidos pelas reações anteriores (Figura 27), constatou-se que com uma massa de 10 mg de catalisador, a seletividade para o sulfóxido é alta (98%), mas a conversão é relativamente baixa, frente aos resultados já obtidos nesse mesmo estudo. Com o intuito de verificar se seria possível otimizar a conversão de substrato, mantendose a alta seletividade, novas reações foram feitas utilizando-se a massa de 10 mg de NFMo, as mesmas condições reacionais anteriores (180 minutos de reação e razão H_2O_2/DFS igual a 1) e temperaturas de 40 °C e 60 °C. Os resultados constam na Figura 28.

Observou-se que para a temperatura de 40 °C houve um aumento na conversão e uma redução na seletividade, em comparação com a reação realizada a temperatura ambiente (25 °C) e nas mesmas condições. Já para a temperatura de 60 °C, não se verificou alteração na conversão, mas houve um aumento da seletividade. Portanto, concluiu-se que o aumento da temperatura, mantendo-se a massa de 10 mg de

catalisador, não atingiu o propósito esperado, que era aumentar a conversão e manter alta a seletividade igual ou maior a 95%.



Figura 28 - Efeito da temperatura na conversão e seletividade na oxidação de DFS. Condições: 10 mg de NFMo e H₂O₂/DFS igual a 1.

Visando condições brandas de reação e economia de massa do catalisador, a reação realizada com massa de 25 mg de catalisador, na temperatura de 25 °C, com razão H₂O₂/DFS igual a 1 e 180 minutos de reação (Figura 27) foi a que apresentou resultados satisfatórios (conversão de 80% e seletividade de 95%) dentro do objetivo proposto.

Tendo sido definidas as condições ideais de temperatura e massa do catalisador, novos testes foram feitos para avaliar o efeito da variação da razão H₂O₂/DFS na oxidação seletiva de DFS. A Figura 29 mostra os resultados obtidos com reações realizadas utilizando-se diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio.



Figura 29 - Efeito da variação da razão H₂O₂/DFS na conversão e seletividade na oxidação de DFS. Condições: 25 mg de NFMo e T = 25 °C.

Observou-se que o aumento da razão H₂O₂/DFS aumenta a conversão, mas reduz a seletividade para o sulfóxido. Esses resultados podem ser explicados pelo aumento da concentração de oxidante acarretar em um aumento na velocidade da reação, elevando a conversão do substrato. No entanto, o aumento da razão H₂O₂/DFS leva a múltiplas oxidações do substrato, reduzindo a seletividade para o sulfóxido, por favorecer a formação da sulfona correspondente.

Apesar da razão H₂O₂/DFS igual a 1,5 ser a que apresentou os melhores resultados de conversão e seletividade, não foi a condição escolhida para a realização de novos testes. Isso se explica devido ao fato do catalisador se tornar solúvel no meio reacional com o aumento da quantidade de peróxido e, se tratando de uma catálise heterogênea, isso não é desejável. Portanto, a razão H₂O₂/DFS igual a 1 foi selecionada como a ideal para a realização de novos testes.

Tendo sido estudadas diversas condições reacionais e definidos os melhores parâmetros para a oxidação seletiva de DFS, novas reações de oxidação foram feitas, utilizando-se outros substratos orgânicos de enxofre nas condições definidas como ideais. Portanto, reações de oxidação seletiva do metilfenilsulfeto (MFS), do benzotiofeno (BT) e do dibenzotiofeno (DBT) foram realizadas utilizando-se 25 mg de catalisador, razão H₂O₂/substrato igual a 1, durante 180 minutos e em temperatura ambiente (25 °C).

A Figura 30 representa simplificadamente a oxidação do MFS no sulfóxido e na sulfona correspondentes e a Figura 31 apresenta os resultados de conversão de conversão e seletividade obtidos por meio da reação.

Figura 30 - Representação simplificada da oxidação de MFS no sulfóxido (MFSO) e na sulfona (MFSO₂) correspondentes.





Figura 31 - Conversão e seletividade para a oxidação seletiva de MFS.

A oxidação do MFS apresentou conversão e seletividade em relação ao sulfóxido de aproximadamente 90%. Se comparado com o DFS nessas mesmas condições, a conversão do MFS foi cerca de 10% maior e a seletividade foi apenas 5% menor, sugerindo que esse substrato é mais susceptível a oxidação quando comparado ao DFS. Esse fato pode ser devido ao menor impedimento estérico do enxofre no MFS.

Tong *et al.* [37], utilizando um catalisador dendrítico de fosfomolibdato, alcançaram 90% de conversão de MFS em 120 minutos de reação a 30 °C, pressão de 1 atm, 30% em massa de H₂O₂ e etanol como solvente. Apesar de condições reacionais divergentes e de um catalisador de natureza diferente, a conversão do MFS obtida nesse estudo compete com a encontrada na literatura em estudos de dessulfurização oxidativa.

A Figura 32 mostra simplificadamente a oxidação do DBT no sulfóxido e na sulfona correspondentes e a Figura 33 apresenta os resultados de conversão e seletividade obtidos por meio da reação.

Constatou-se que a conversão do DBT foi de aproximadamente 65% e a seletividade para a sulfona correspondente foi de cerca de 89%. A conversão do DBT foi inferior à conversão obtida para o DFS e para o MFS, possivelmente devido ao átomo de enxofre nesse substrato ser aromático.

Figura 32 - Representação simplificada da oxidação de DBT no sulfóxido (DBTO) e na sulfona (DBTO₂) correspondentes.



Figura 33 - Conversão e seletividade para a oxidação seletiva de DBT.



A dessulfurização oxidativa de DBT, utilizando um catalisador híbrido de fosfomolibdato com suporte de SiO₂ e peróxido de hidrogênio como oxidante foi realizada por Li *et al.* [38]. Os resultados obtidos apontaram 100% de conversão do DBT em 30 minutos a 50 °C, pressão atmosférica e razão molar O/S de 3,0. Na temperatura de 30 °C, sob pressão atmosférica de razão molar O/S igual a 3,0, a conversão encontrada por Li e seus colaboradores também foi de 100%, no entanto, o tempo de reação foi de 300 minutos. Já os resultados encontrados por Liu *et al.* [39] não foram tão promissores, já que alcançaram apenas 8% de conversão de DBT em 8 horas de reação a 70 °C, utilizando H₂O₂ como oxidante na razão molar O/S igual a 5,0 e catalisador à base de molibdênio. Vale ressaltar que esses dados são apenas para comparação da eficiência do catalisador estudado nesse trabalho, visto que as condições reacionais são diferentes e a estrutura dos catalisadores são distintas. Contudo, diante do exposto, a conversão de DBT promovida pelas NFMo podem ser consideradas satisfatórias por envolverem condições reacionais brandas (25 °C, pressão atmosférica e razão O/S igual a 1).

A Figura 34 mostra simplificadamente a oxidação do BT no sulfóxido e na sulfona correspondentes e a Figura 35 apresenta os resultados de conversão e seletividade obtidos por meio da reação.

Figura 34 - Representação simplificada da oxidação de BT no sulfóxido (BTO) e na sulfona (BTO₂) correspondentes.



Figura 35 - Conversão e seletividade para a oxidação seletiva de BT.



A conversão do BT foi de aproximadamente 40% e a seletividade para a sulfona correspondente foi cerca de 75%. Esse substrato teve uma conversão inferior em relação ao DBT, pois a reatividade para a oxidação dos compostos tiofênicos pode ser relacionada aos valores de densidade eletrônica encontrados no átomo de enxofre. Para oxidação, a reatividade dos compostos S-aromáticos aumenta com o aumento da densidade eletrônica do átomo de enxofre. Pode ser observado que a densidade eletrônica para o átomo de enxofre no DBT e BT são 5,758 e 5,739, respectivamente [40].

Os dados encontrados na literatura para a oxidação do BT com catalisadores à base de molibdênio foram semelhantes ao encontrado nesse estudo. Liu *et al.* [39]

obtiveram 40% de conversão de BT em 8 horas de reação a 70 °C, utilizando TBHP como oxidante, em uma razão molar O/S igual a 5,0.

De maneira geral, o catalisador estudado apresentou grande potencial para oxidação seletiva para os compostos de enxofre, principalmente MFS e DFS. Além disso, mostrou-se promissor para aplicações em reações de ODS, que não requerem grande seletividade em relação a um produto de interesse.

5.4 Atividade catalítica na oxidação de outros substratos orgânicos

Catalisadores de óxido de molibdênio apresentam excelente atividade catalítica em diversas reações de oxidação de substratos orgânicos, utilizando-se H₂O₂ ou TBHP como oxidantes [19]. Por isso, além do emprego promissor na oxidação seletiva de compostos de enxofre, também foi estudada a aplicação das NFMo em reações catalíticas de oxidação seletiva de compostos nitrogenados, de 5-HMF e na epoxidação de ciclocteno e estireno.

A Tabela 6 mostra as condições selecionadas de cada experimento, em relação à massa do catalisador, tempo e temperatura.

Compostos nitrogenados, como a piridina e a quinolina, ocorrem naturalmente no petróleo e em seus derivados. A remoção desses compostos tem grande importância, tendo em vista que são potentes inibidores das reações de hidrogenação durante o processo de hidrotratamento, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas [9]. Além disso, os compostos nitrogenados competem pelos mesmos sítios ativos responsáveis pela dessulfurização dos organossulfurados [41].

A Figura 36 mostra de forma simplificada a reação de oxidação da piridina e da quinolina em seus respectivos N-óxidos.

Entrada	Massa NFMo (mg)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Substrato	Produto	C (%)	Sel (%)
1	50	25	12			48	100
2	50	25	12			42	100
3	100	90	3	ососон	но он	93	-
4	100	60	24		0	74	84
5	100	60	24		°,	68	6

Tabela 6 - Atividade catalítica das NFMo na oxidação seletiva de substratos orgânicos.

Figura 36 - Representação simplificada da oxidação da piridina e da quinolina.



Observou-se que 48% da piridina (Tabela 6, entrada 1) e 42% da quinolina (Tabela 6, entrada 2) foram oxidados para N-óxidos, com alta seletividade (100%), após 12 horas de reação. Com isso, constatou-se que as nanofibras de óxido de molibdênio apresentaram boa conversão na oxidação seletiva de piridina e quinolina nas condições apresentadas e na razão de H₂O₂/substrato igual a 5. Tal fato, sugere uma seletividade do catalisador em relação aos compostos nitrogenados, justificada devido ao Mo⁶⁺, espécie presente no catalisador, ser um ácido duro e por isso, reagir bem com compostos de dureza equivalente, como é o caso dos compostos de nitrogênio.

A oxidação seletiva do 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) é uma técnica promissora para a obtenção de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), um potencial substituto do ácido tereftálico na produção de polímeros [42]. As nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) foram aplicadas na oxidação 5-HMF, nas condições apresentadas e utilizandose 300 μ L de H₂O₂ (Tabela 6, entrada 3), e os intermediários formados foram avaliados por ESI-MS.

A Figura 37 mostra os principais intermediários encontrados na oxidação do 5-HMF. Pode-se notar que a oxidação do substrato tem início através de duas reações paralelas, formando HFCA, pela oxidação do grupo aldeído, ou formando FDA, por meio da oxidação da hidroxila. A oxidação subsequente desses intermediários leva à produção de ácido 5-formil furano-2-carboxílico (FFCA), que por fim é oxidado formando ácido 2,5furandicarboxílico (FDCA).



Figura 37 - Rota proposta para oxidação de 5-HMF usando o catalisador de NFMo.

44

Os resultados demostraram que o catalisador teve elevada conversão, promovendo 93% de consumo do 5-HMF (Tabela 6, entrada 3). A análise dos sinais de ESI-MS não revelou a presença dos intermediários descritos na imagem da Figura 37, sugerindo baixa seletividade do catalisador ou completa mineralização do substrato. Li *et al.* [42] obtiveram 94-96% de conversão de 5-HMF à FDCA, em meio básico, na temperatura de 70 °C e 12 horas de reação, utilizando-se como catalisadores complexos de molibdênio. Han *et al.* [43] relataram conversões de 98% de 5-HMF à FDCA, em temperaturas de 110 °C e 12 horas de reação, sob pressão de 2,0 MPa, utilizando catalisadores compostos de MnO_x-CeO₂.

Diante do resultado apresentado e da comparação com os dados obtidos na literatura, constata-se que as NFMo podem ser potencialmente empregadas na oxidação de 5-HMF, embora estudos posteriores devam ser efetuados para aprimorar os aspectos relacionados à seletividade do catalisador em relação ao produto desejado.

A epoxidação de olefinas é uma reação comercialmente importante, uma vez que os epóxidos são intermediários na síntese de uma variedade de produtos químicos finos e de polímeros [44]. As NFMo foram aplicadas na epoxidação de ciclocteno e estireno, nas condições apresentadas e utilizando-se TBHP como oxidante na proporção 1:1 em relação ao substrato (Tabela 6, entradas 4 e 5, respectivamente.). Na epoxidação, a utilização de TBHP ao invés de H₂O₂ ocorre pelo fato dos epóxidos reagirem com água na presença de meio ácido, onde o peróxido de hidrogênio está inserido, formando dióxidos, que não eram os produtos de interesse.

A conversão do ciclocteno à epóxido (Figura 38) foi de 74% com uma seletividade de 84% (Tabela 6, entrada 4), enquanto a conversão do estireno ao epóxido (Figura 39) foi de 68% com uma seletividade de apenas 6% (Tabela 6, entrada 5). Neves *et al.* [44], na epoxidação de ciclocteno utilizando um complexo dinuclear de oxodiperoxomolibdênio (VI), alcançaram, após 24 horas de reação, uma conversão de 95% e uma seletividade de 86%.

Figura 38 - Representação simplificada da epoxidação do ciclocteno.



Figura 39 - Representação simplificada da epoxidação do estireno.



Fernandes *et al.* [45], na epoxidação de olefinas usando nanopartículas de MoO₃ como catalisador, atingiram 100% de conversão e seletividade para a o ciclocteno, enquanto a conversão do estireno atingiu 83% com 23% de seletividade, em condições semelhantes. Bai et al. [46] também relataram na epoxidação do ciclocteno e do estireno com catalisadores de zeólitas dopadas com vanádio, conversão de 44% e seletividade de 94% para o ciclocteno e conversão de 98% e seletividade de 53% para estireno.

Os resultados apresentados revelam a versatilidade das nanofibras de óxido de molibdênio para a oxidação seletiva de diversos substratos orgânicos. Sua atividade catalítica excepcional é atribuída, principalmente, à presença de sítios ativos de Mo, dispersos na superfície do catalisador.

5.5 Atividade catalítica na dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de petróleo

As nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) são eficientes na oxidação seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados na presença de H₂O₂ como oxidante. Visando avaliar a sua eficiência e possível aplicação na dessulfurização de derivados do petróleo, utilizou-se uma matriz simulada como combustível modelo que consistiu de uma solução de dibenzotiofeno (DBT) em cicloexano com teor de enxofre de 500 ppm.

A dessulfurização oxidativa (ODS) dos compostos sulfurados presentes no petróleo envolve um sistema bifásico onde os compostos de enxofre encontram-se na fase apolar e o oxidante, uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio, na fase polar. Nesse processo, ocorre primeiro a transferência dos compostos de enxofre para a fase polar, por extração líquido-líquido e depois, ocorre a oxidação desses compostos em moléculas de alta polaridade (sulfóxidos e sulfonas) e insolúveis na fase apolar [47].

O método ODS tem grande potencial para ser um processo complementar à tradicional hidrodessulfurização, que é atualmente empregada nas refinarias para converter vários compostos sulfurados em H₂S e compostos orgânicos livres de enxofre,

por meio do tratamento catalítico com hidrogênio sob elevadas condições de temperatura e pressão [2]. As maiores vantagens do processo ODS consistem nas condições brandas de temperatura e pressão em que é realizado; em não utilizar gás hidrogênio no processo, que é um gás caro; bem como, na facilidade que esse método apresenta em oxidar os compostos de enxofre [47].

Os resultados obtidos na dessulfurização oxidativa do combustível modelo (solução de dibenzotiofeno (DBT) em cicloexano com teor de enxofre de 500 ppm) estão representados na Figura 40. As reações foram realizadas a 60 °C, com razão molar O/S igual a 10, durante 120 minutos, na presença de 2 g L⁻¹ de NFMo (Experimento 1, Tabela 4), na ausência de catalisador (Experimento 2, Tabela 4) e na presença de 2 g L⁻¹ de bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio(VI) (MoO₂(acac)₂ puro (Experimento 3, Tabela 4). A oxidação do DBT, composto presente no combustível modelo usado para os testes de dessulfurização, resulta em sulfóxidos (DBTO) ou sulfonas (DBTO₂), conforme ilustrado na Figura 40.

Observou-se que para a reação sem catalisador houve uma remoção de cerca de 30% de DBT, que se manteve durante todos os 120 minutos de reação, possivelmente ocasionada pela condição do meio reacional e pela presença do peróxido de hidrogênio.

Figura 40 - Variação da concentração de DBT em cicloexano na presença de 2 g L⁻¹ de NFMo, na ausência de catalisador e na presença de 2 g L⁻¹ de MoO₂(acac)₂ puro.



Condições: 60 °C e razão molar O/S igual a 10.

A utilização do (MoO₂(acac)₂ puro faz com que a concentração de DBT reduza progressivamente, atingido aproximadamente 100% de conversão aos 30 minutos de reação. Esse resultado já era esperado para esse material, visto que, como relatado na literatura, óxidos de molibdênio tem excelente atividade catalítica em reações de oxidação seletiva de compostos orgânicos, especialmente os sulfurados [16],[18]. Apesar da excelente atividade catalítica do bis(acetilacetonato)-dioxomolibdênio (VI), esse material tem a desvantagem de se solubilizar no meio, permanecendo na mesma fase dos componentes reacionais, o que dificulta a sua separação do produto e o seu reuso.

Na presença das nanofibras de molibdênio (NFMo), observou-se que a concentração de DBT também reduziu progressivamente, atingindo 50% de remoção em menos de 30 minutos. Aos 90 minutos de reação, atingiu-se a remoção praticamente total (100%) do composto de enxofre, comprovando-se a eficácia das nanofibras de molibdênio na remoção de DBT do combustível modelo. Aliado ao ótimo resultado apresentado pelas NFMo na dessulfurização oxidativa do DBT, está o fato desse catalisador ser heterogêneo, que tem como principal vantagem a facilidade de separação do catalisador do meio reacional, viabilizando assim, o seu reuso.

O efeito da concentração do catalisador na eficiência da dessulfurização oxidativa do DBT no combustível modelo foi estudada e os resultados estão apresentados na Figura 41. As reações foram realizadas a 60 °C, com razão molar O/S igual a 10, durante 120 minutos, na presença de 2 g L⁻¹ de NFMo (Experimento 1, Tabela 4), de 0,5 g L⁻¹ de NFMo (Experimento 4, Tabela 4), na presença de 1 g L⁻¹ de NFMo (Experimento 5, Tabela 4), na presença de 3 g L⁻¹ de NFMo (Experimento 6, Tabela 4).

Verificou-se que o aumento da concentração das NFMo resultou em uma maior redução de DBT do combustível modelo, bem como em um aumento da velocidade em que a reação se processa. Na concentração de 0,5 g L⁻¹ de NFMo, ao final dos 120 minutos de reação, observou-se uma remoção de aproximadamente 90% de DBT. Nas concentrações de NFMo equivalentes a 1 g L⁻¹, 2 g L⁻¹ e 3 g L⁻¹, ao final dos 120 minutos de reação, obtêm-se uma remoção de 100% de DBT. No entanto, nas concentrações de 2 g L⁻¹ e 3 g L⁻¹ de NFMo, a remoção é mais rápida, sendo que, aos 90 minutos de reação, a remoção máxima (100%) já foi alcançada.

Figura 41 - Efeito da concentração do catalisador (NFMo) na redução da concentração do DBT. Condições: 60 °C e razão molar O/S igual a 10.



A concentração de catalisador definida como padrão para as reações de dessulfurização nesse trabalho foi definida como sendo 2 g L⁻¹. Nessa concentração, verifica-se uma eficiente redução de DBT durante o tempo reacional, utilizando-se uma baixa quantidade de catalisador, o que acarreta numa economia em massa do material e num menor custo.

Com a intenção de avaliar a atividade catalítica das NFMo em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (razão O/S), foram realizadas reações nas mesmas condições de temperatura (60 °C) e concentração de catalisador (2 g L⁻¹), como ilustrado na Figura 42. Além da reação controle (Experimento 1, Tabela 4), com razão O/S igual a 10, foram realizadas reações com razão O/S iguais a 20 (Experimento 7, Tabela 4), 5 (Experimento 8, Tabela 4) e 2,5 (Experimento 9, Tabela 4).



Figura 42 - Efeito da razão O/S na redução da concentração do DBT. Condições: 60 °C e 2 g L⁻¹ de NFMo.

Observou-se que em concentrações mínimas de peróxido de hidrogênio (razão O/S iguais a 2,5, 5 e 10), aos 90 minutos de reação, já havia sido atingido a remoção máxima de DBT (100%). Já para a razão O/S igual a 20, verificou-se que a reação catalítica fica mais lenta devido a diminuição na atividade do catalisador. Tal fato sugere que o excesso de oxidante no meio reacional promove uma desativação parcial do catalisador, pois ocorre maior lixiviação das espécies ativas de Mo da estrutura do catalisador para a solução.

A razão O/S definida como a padrão após a realização das reações analisadas nesse trabalho foi a de 2,5. Nessa razão verifica-se uma eficiente redução na concentração de BDT, atingindo-se 100% de remoção desse composto aos 90 minutos de reação. Além disso, utiliza-se uma menor quantidade de peróxido de hidrogênio, acarretando numa economia desse material, bem como, possibilitando uma menor lixiviação do catalisador, o que minimiza a consequente redução em sua atividade.

O efeito da temperatura na atividade catalítica das NFMo na dessulfurização oxidativa do DBT no combustível modelo foi investigado e os resultados estão apresentados na Figura 43. As reações foram realizadas com razão molar O/S igual a 2,5, durante 120 minutos, na presença de 2 g L⁻¹ de NFMo, nas temperaturas de 60 °C

(Experimento 9, Tabela 4), de 25 °C (Experimento 10, Tabela 4), de 40 °C (Experimento 11, Tabela 4) e de 70 °C (Experimento 12, Tabela 4).





O aumento da temperatura acarretou um aumento na taxa de remoção do DBT, conforme esperado, já que um aumento da temperatura leva a um aumento na velocidade da reação. Observou-se que, aumentando-se a temperatura de 25 °C para 70 °C, aumentou-se de 40% para 100% a remoção do DBT. Na temperatura de 40 °C, ao final da reação, obteve-se uma remoção de cerca de 80% de DBT, enquanto que nas temperaturas de 60 °C e 70 °C, houve uma remoção de 100% já aos 90 minutos de reação.

Por fim, foi avaliado o efeito da presença de compostos nitrogenados na atividade catalítica das nanofibras de molibdênio, já que, além dos compostos de enxofre, os compostos nitrogenados também são contaminantes encontrados nos derivados do petróleo. A finalidade desse estudo foi verificar se haveria uma redução na taxa de remoção do DBT do combustível modelo devido a presença de nitrogênio, na forma de quinolina, no meio reacional, visto que, os compostos nitrogenados competem pelos mesmos sítios ativos responsáveis pela dessulfurização dos organossulfurados [41].

Para avaliar o efeito do nitrogênio na dessulfurização, foi utilizado como combustível modelo 25 mL de solução 500 ppm de DBT e 500 ppm de quinolina em cicloexano. A reação foi realizada a 60 °C, com razão molar O/S igual a 2,5, durante 120 minutos, com concentração de 2 g L⁻¹ de NFMo (Experimento 13, Tabela 4). O resultado obtido foi comparado com a dessulfurização do DBT sem a presença de compostos nitrogenados, nas mesmas condições reacionais descritas (Experimento 9, Tabela 4) e está apresentado na Figura 44.

Constatou-se que a presença de quinolina no combustível modelo aumentou de 90% para 100% a remoção de DBT. Tal resultado é excelente, mostrando que há mínima competição dos sítios ativos do catalisador pelos substratos e que ambos, são capazes de oxidarem no meio reacional, sendo removidos do combustível, como mostra a Figura 45.



Figura 44 - Efeito do nitrogênio na dessulfurização do DBT. Condições: 60 °C, razão O/S igual a 2,5 e 2 g L⁻¹ de NFMo.





Aos 20 minutos de reação, a conversão da quinolina em seu N-óxido, como mostra a equação presente na Figura 45, é de aproximadamente 80% e se mantém praticamente constante ao longo de toda a reação. A conversão de DBT em DBTO, como mostra a equação também presente na Figura 45, aos 20 minutos, é de aproximadamente 75%, alcançando-se os 90% ao final dos 120 minutos de reação. Diante disso, conclui-se que a presença de quinolina no meio reacional não afeta significativamente a remoção de DBT, sendo também oxidada e removida.

O estudo cinético das reações de ODS pelas NFMo foi realizado, com o intuito de elucidar o mecanismo de reação, bem como determinar sua lei de velocidade e sua energia de ativação. Assumiu-se que a cinética de transferência do dibenzotiofeno da fase do cicloexano para a fase da acetonitrila é rápida e que a concentração de DBT na fase orgânica pode ser escrita conforme a Equação 3.

$$\frac{d[DBT]}{dt} = -k. \, [cat]^{\alpha} [H_2 O_2]^{\beta}. \, [DBT]^{\gamma}$$
(Eq. 3)

Onde [DBT] é a concentração de DBT na solução; [cat] a concentração do catalisador; $[H_2O_2]$ é a concentração de peróxido de hidrogênio; α , β , γ são as ordens de reação e k a constante de velocidade, dada na Equação 4.

$$\mathbf{k} = A_0 \cdot e^{-Ea/RT} \tag{Eq. 4}$$

53

Sendo, A_0 o fator pré-exponencial de frequência, E_a a energia de ativação, T a temperatura (em kelvin) e R a constante dos gases (8,314 J mol K⁻¹).

Considerando-se que a [H₂O₂] e [cat] sejam aproximadamente constantes durante a reação, tem-se a Equação 5, onde Z é uma constante.

$$Z = k. [cat]^{\alpha} [H_2 O_2]^{\beta}$$
(Eq. 5)

Substituindo-se a Equação 5 na Equação 3, obtêm-se a Equação 6.

$$\frac{d[DBT]}{dt} = -Z \cdot [DBT]^{\gamma}$$
(Eq. 6)

Admitindo-se que a cinética de reação é de pseudo primeira ordem com relação ao DBT (γ é 1), para se determinar os valores de α e de β , inicialmente integra-se a Equação 6, obtendo-se a Equação 7.

$$\ln([DBT]/[DBT_0]) = -Z.t$$
 (Eq. 7)

Assim, por meio da Figura 46 observa-se que o modelo de cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT (Equação 7), pôde ser ajustado com razoável concordância ao conjunto de dados experimentais.

Figura 46 - Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes concentrações de H₂O₂. Condições: 60 °C e 2 g L⁻¹ de NFMo.



Além disso, mantendo constantes a [cat] e a temperatura, a Equação 5 pode ser reescrita na Equação 8.

$$\ln Z = \ln \left(k. \left[cat\right]^{\alpha}\right) + \beta . \ln[H_2 O_2]$$
(Eq. 8)

O primeiro termo da Equação 8 é uma constante e representa o coeficiente linear, e β é o coeficiente angular do gráfico da Figura 47, que mostra a dependência linear entre ln (Z) e ln [H₂O₂]. Os resultados indicam que $\beta \approx -0,34$, com relação à concentração de H₂O₂. Este valor negativo reflete a desativação do catalisador quando a concentração de H₂O₂ aumenta [9], o que foi comprovado experimentalmente e relatado nos resultados da Figura 42.



Figura 47 - Dependência linear entre ln (Z) e ln [H₂O₂].

De forma análoga, é possível obter a ordem da reação com relação à concentração de catalisador pela análise das cinéticas de reação quando a temperatura e [H₂O₂] forem constantes, como mostrado na Figura 48.

Figura 48 - Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes concentrações de catalisador. Condições: 60 °C e razão molar O/S igual a 10.



Além disso, com a temperatura e a [H₂O₂] constantes, a Equação 5 pode ser reescrita na Equação 9.

$$\ln Z = \ln \left(k \left[H_2 O_2\right]^{\beta}\right) + \alpha \ln[cat]$$
(Eq. 9)

O primeiro termo da Equação 9 é uma constante e representa o coeficiente linear, e α é o coeficiente angular do gráfico da

Figura 49, que mostra a dependência linear entre ln (Z) e ln [cat]. Os resultados também mostram uma correlação linear para as cinéticas de pseudo primeira ordem com relação ao DBT. A regressão linear entre ln(z) e ln[cat] indica que $\alpha \approx 1$, ou seja, a cinética pode ser considerada de pseudo primeira ordem com relação ao catalisador.

Por fim, analisou-se a cinética da reação em diferentes temperaturas, mantendose constantes as concentrações de peróxido e do catalisador, conforme a Figura 50. Verifica-se que as cinéticas de pseudo primeira ordem com relação ao DBT, também apresentaram boa relação linear com o conjunto de dados experimentais.



Figura 49- Dependência linear entre ln (Z) e ln [cat].

Figura 50 - Cinética de pseudo primeira ordem em relação ao DBT, em diferentes temperaturas. Condições: razão molar O/S igual a 10 e 2 g L⁻¹ de NFMo.



A energia de ativação aparente da reação foi calculada pelas cinéticas de reação em diferentes temperaturas, mantendo-se os demais parâmetros constantes, utilizando-se o gráfico de Arrhenius, ilustrado na Figura 51. A energia de ativação encontrada foi de $E_a = 89,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, esse valor é maior que os comumente relatados na literatura para reações de oxidação de DBT. A energia de ativação aparente reportada na maioria dos trabalhos, para a oxidação de DBT, varia de 32 a 52 kJ mol⁻¹ [9], [48].

Safa e Xiaoliang Ma [49] encontraram um valor de energia de ativação aparente para a oxidação do DBT igual a 67,5 kJ mol⁻¹, enquanto que Zongjing Lu *et al.* [50] determinaram uma energia de ativação aparente equivalente a 69,5 kJ mol⁻¹. Tais valores de energia de ativação, assim como a determinada nesse trabalho, não estão em conformidade com a maioria dos valores reportados na literatura, mas, ainda sim, são menores que os valores de energia de ativação do processo tradicionalmente usado nas refinarias para o remoção dos compostos de enxofre, o HDS [51], [52].



Figura 51 - Gráfico de Arrhenius para energia de ativação.

O desempenho do catalisador foi analisado após cinco ciclos de uso, nas mesmas condições reacionais. Ressalta-se que ao final do ciclo catalítico, toda a fase de cicloexano (superior) foi removida, mantendo-se a fase de acetonitrila e o catalisador. Então, uma nova alíquota de 25 mL da fração de combustível modelo foi adicionada, juntamente com 100 μ L de H₂O₂ e a reação ocorreu nas mesmas condições já relatadas
(60 °C e 2 g L⁻¹ de NFMo) por mais 120 minutos, por mais quatro vezes. Os resultados do reuso estão apresentados na Figura 52.

Figura 52 - Estudo do reuso do catalisador recuperado na dessulfurização oxidativa de fração de combustível modelo (DBT em cicloexano). Condição: [DBT]₀ = 500 ppm, 2 g L⁻¹ de NFMo, O/S igual a 2,5, 60 °C por 120 minutos.



Observa-se que as nanofibras de óxido de molibdênio na fase acetonitrila, apresentam ótimo desempenho catalítico, mantendo em quase 100% a dessulfurização ao longo dos cinco ciclos. O quarto uso apresentou uma ligeira queda em relação aos demais, possivelmente ocasionada por evaporação de DBT ou por injeção inadequada da amostra no equipamento de cromatografia, já que essa foi realizada manualmente.

Os resultados confirmam a eficácia das NFMo na dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível modelo (DBT em cicloexano) ao longo de vários ciclos. Aliado ao excelente desempenho catalítico, tem-se a economia de reagente, uma vez que a fase de acetonitrila também é reutilizada, o que resulta em um menor custo e, consequentemente, na geração de menos resíduos.

6 CONCLUSÕES

Nanofibras de óxido de molibdênio (NFMo) foram sintetizadas pelo método hidrotermal e caracterizadas com sucesso. Esse material foi aplicado como catalisador em reações de oxidação de diversos substratos, na presença de peróxido de hidrogênio ou TBHP, utilizados como oxidante.

Inicialmente, as NFMo foram caracterizadas por DRX e foi possível identificar a fase. O espectro de IV também permitiu a observação de bandas relativas aos estiramentos das ligações Mo=O, O-Mo-O e do átomo de oxigênio entre três átomos de molibdênio, permitindo-se sugerir a existência da fase cristalina ortorrômbica do MoO₃. A espectroscopia Raman permitiu observação de bandas características das ligações do MoO₃ na estrutura das nanofibras. O MEV revelou a existência de filamentos com morfologia bem definida e uniforme e o MET permitiu a análise mais aprofundada da morfologia das nanofibras, bem como a elaboração do histograma de distribuição diâmetros, constatando-se que um número significativo de nanofibras apresentam um diâmetro em torno de 100 nm. As isotermas de adsorção-dessorção apontaram para um material tipicamente mesoporoso e de área superficial baixa. Com a curva TG, pode-se concluir que o material sintetizado tem estabilidade térmica até a temperatura de 600 °C, pois não apresentou perda significativa de massa.

Após as caracterizações, as NFMo foram avaliadas na reação de oxidação do dinefilsulfeto (DFS), demostrando excelente atividade catalítica. Foram testadas várias condições reacionais, variando-se temperatura, massa do catalisador, razão H₂O₂/substrato, para que as condições ideais fossem definidas. Constatou-se excelentes conversões em temperatura ambiente (25 °C), utilizando-se uma massa de 25 mg de catalisador e razão H₂O₂/substrato igual a 1. Com essas condições, outros compostos de enxofre, como o MFS, o DBT e O BT, foram submetidos à oxidação, e as reações apresentaram ótimas atividades catalíticas.

As NFMo apresentaram boa eficiência na oxidação de outros substratos orgânicos, como piridina, quinolina e 5-HMF. Estas também se mostraram como potenciais catalisadores para a epoxidação de olefinas, com TBHP.

O catalisador estudado apresentou também excelente desempenho catalítico em reações de remoção de compostos de enxofre em matriz simulada de petróleo (DBT em cicloexano), através da dessulfurização oxidativa (ODS), na presença de H₂O₂. Os resultados obtidos apontaram que na presença das nanofibras de molibdênio (NFMo), a

concentração de DBT reduziu progressivamente, atingindo 50% de remoção em menos de 30 minutos e remoção praticamente total (100%) do composto de enxofre, aos 90 minutos de reação. Logo, foi possível comprovar a eficácia das nanofibras de molibdênio na remoção de DBT do combustível modelo.

Várias condições reacionais para a ODS foram testadas, variando-se temperatura, concentração do catalisador, razão H₂O₂/substrato, para que as condições ideais fossem definidas. Constatou-se excelentes conversões em temperatura de 60 °C, concentração de catalisador igual a 2 g L⁻¹ e razão H₂O₂/substrato igual a 2,5, que foram definidas como as ideais. Os testes de reuso apontaram que as nanofibras de óxido de molibdênio apresentaram ótimo desempenho catalítico, mantendo em quase 100% a dessulfurização ao longo dos cinco ciclos realizados. Já os estudos cinéticos

Os estudos matemáticos das reações de ODS apontaram uma cinética de pseudo primeira ordem com relação ao DBT e ao catalisador. Em relação ao H₂O₂, foi obtido uma ordem de reação negativa, que está associada a desativação do catalisador quando há aumento da concentração de H₂O₂. Por fim, a energia de ativação aparente da reação, também determinada pelo estudo cinético de reação em diferentes temperaturas, foi 89,6 kJ mol⁻¹. Embora o valor encontrado para a energia de ativação seja maior que os relatados na literatura para reações de oxidação do DBT, ele ainda é menor que o processo de HDS, tradicionalmente usado nas refinarias para a remoção de compostos de enxofre.

De modo geral, os resultados mostraram que as nanofibras de óxido de molibdênio apresentaram grande potencial em reações de oxidação seletiva, além de eficácia comprovada na dessulfurização oxidativa de uma matriz simulada de combustível modelo. E, além de se apresentarem como um material de síntese simples e fácil, revelam-se como uma alternativa promissora para aplicações em ODS de forma a complementar e otimizar à tradicional hidrodessulfurização.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- R. Iwamoto.Regeneration of residue hydrodesulfurization catalyst. J. Japan Pet. Inst., vol. 56, nº 3, p. 109–121, 2013.
- [2] V. Chandra Srivastava. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. RSC Adv., vol. 2, nº 3, p. 759–783, 2012.
- [3] M. A. Rezvani, M. A. Nia Asli, M. Oveisi, R. Babaei, K. Qasemi, e S. Khandan. An organic-inorganic hybrid based on an Anderson-type polyoxometalate immobilized on PVA as a reusable and efficient nanocatalyst for oxidative desulphurization of gasoline. RSC Adv., vol. 6, nº 58, p. 53069–53079, 2016.
- [4] Z. Ismagilov *et al.*.Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. Catal. Rev. Sci.
 Eng., vol. 53, n° 3, p. 199–255, 2011.
- Y. Tong *et al.*. Growth of ZnO Nanostructures with Different Morphologies by Using Hydrothermal Technique. p. 20263–20267, 2006.
- [6] N. I. Brasil, M. A. S. Araújo, e E. C. M. Sousa. Processamento de Petróleo e Gás, LTC. Rio de Janeiro, 2012.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Annual Book of ASTM Standards: section 05 - Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Pennsylvania, 2011.
- [8] M. A. Farah. Petróleo e seus derivados. LTC. Rio de Janeiro, 2012.
- [9] E. Lorençon. Estudos de Nanotubos de Carbono e Titanatos e suas Aplicações em Reações de Oxidação. Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas
 - Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [10] A. Haghighat Mamaghani, S. Fatemi, e 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.
- [11] A. A. Olajire, G. O. Adeyeye, e R. A. Yusuf. Alchornea laxiflora Bark Extract Assisted Green Synthesis of Platinum Nanoparticles for Oxidative Desulphurization of Model Oil. J. Clust. Sci., vol. 28, nº 3, p. 1565–1578, 2017.
- [12] V. Palermo, G. P. Romanelli, e 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, p. 142–150, 2013.
- [13] M. Radko *et al.*. Titanium dioxide doped with vanadium as effective catalyst for selective oxidation of diphenyl sulfide to diphenyl sulfonate. J. Therm. Anal.

Calorim., vol. 132, nº 3, p. 1471–1480, 2018.

- [14] Z. L. Wang. Functional oxide nanobelts: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology. Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 55, nº 1, p. 159–196, 2004.
- [15] H. Sousa e C. Rangel. Quim. Nova, vol. 32, nº 7, p. 1860–1870, 2009.
- [16] A. Michailovski e G. R. Patzke. Hydrothermal synthesis of molybdenum oxide based materials: Strategy and structural chemistry. Chem. - A Eur. J., vol. 12, nº 36, p. 9122–9134, 2006.
- [17] H. Bai *et al.*. Direct growth of defect-rich MoO₃-x ultrathin nanobelts for efficiently catalyzed conversion of isopropyl alcohol to propylene under visible light. J. Mater. Chem. A, vol. 4, nº 5, p. 1566–1571, 2016.
- [18] R. Q. Song, A. W. Xu, B. Deng, e Y. P. Fang. Novel multilamellar mesostructured molybdenum oxide nanofibers and nanobelts: Synthesis and characterization. J. Phys. Chem. B, vol. 109, nº 48, p. 22758–22766, 2005.
- [19] S. B. Khomane, D. S. Doke, M. K. Dongare, S. B. Halligudi, e S. B. Umbarkar. Efficient oxidation of ethyl benzene using in situ generated molybdenum acetylide oxo-peroxo complex as recyclable catalyst. Appl. Catal. A Gen., vol. 531, p. 45–51, 2017.
- [20] G. S. Zakharova e C. Ta. MoO₃ nanorods: Synthesis, characterization and magnetic properties. vol. 9, nº 3, p. 1028–1032, 2007.
- [21] M. Shandilya, R. Rai, e J. Singh. Review: Hydrothermal technology for smart materials. Adv. Appl. Ceram., vol. 115, nº 6, p. 354–376, 2016.
- [22] A. B. Djurisic, Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, e W. K. Chan. Hydrothermal synthesis of nanostructures. Recent Pat. Nanotechnol., vol. 1, nº 2, p. 121–8, 2007.
- [23] K. Byrappa e T. Adschiri. Hydrothermal technology for nanotechnology. Prog.
 Cryst. Growth Charact. Mater., vol. 53, nº 2, p. 117–166, 2007.
- [24] H. Method. Chapter 2: Hydrothermal Method. p. 18–35, 1893.
- [25] H. Hayashi e Y. Hakuta. Hydrothermal Synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. Materials (Basel)., vol. 3, nº 7, p. 3794–3817, 2010.
- [26] J. H. Adair e E. Suvaci. Submicron Electroceramic Powders by Hydrothermal Synthesis. Encycl. Mater. Sci. Technol., nº Laudise 1973, p. 8933–8937, 2004.
- [27] C. A. A. Silva, C. F. Silva, e J. M. E. Matos. Síntese, caracterização e aplicação do trióxido de molibdênio na fotocatálise de efluente têxtil sintético. Cerâmica, vol. 64, nº 371, p. 454–465, 2018.

- [28] Q. Zhai, X. Zhang, J. Li, e E. Wang. Molybdenum carbide nanotubes: A novel multifunctional material for label-free electrochemical immunosensing. Nanoscale, vol. 8, nº 33, p. 15303–15308, 2016.
- [29] X. L. Li, J. F. Liu, e Y. D. Li. Low-temperature synthesis of large-scale single-crystal molybdenum trioxide (MoO₃) nanobelts. Appl. Phys. Lett., vol. 81, nº 25, p. 4832– 4834, 2003.
- [30] Y. Zhang, Y. Yang, Y. Zhang, T. Zhang, e M. Ye. Heterogeneous oxidation of naproxen in the presence of α-MnO₂ nanostructures with different morphologies. Appl. Catal. B Environ., vol. 127, p. 182–189, 2012.
- [31] E. Zamanifar, F. Farzaneh, J. Simpson, e M. Maghami. Synthesis, crystal structure and catalytic activity of a new Mo Schiff base complex with Mo histidine immobilized on Al-MCM-41 for oxidation of sulfides. Inorganica Chim. *Acta*, vol. 414, p. 63–70, 2014.
- [32] M. Saleem, M. Sharma, H. N. Sheikh, e B. L. Kalsotra. Synthesis and characterization of dinuclear molybdenum(VI) peroxo complexes with aroyl hydrazones. vol. 46, nº September, p. 1423–1426, 2007.
- [33] F. D. Brandão. Estudo de defeitos em nanoestruturas de óxidos de titânio visando aplicações em catálise heterogênea. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [34] H. Vrubel. Desenvolvimento da química fundamental do molibdênio na modelagem biomimética funcional de molibdoenzimas. Universidade Federal do Paraná, 2007.
- [35] F. M. de M. Luz. Técnicas espectroscópicas na análise da humificação da matéria orgânica de solo de várzea. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.
- [36] T. de M. Lima. Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica. Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [37] Q. L. Tong *et al.*.The selective oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones with hydrogen peroxide catalyzed by a dendritic phosphomolybdate hybrid. Catalysts, vol. 9, nº 10, 2019.
- [38] X. Li, J. Zhang, F. Zhou, Y. Wang, X. Yuan, e H. Wang. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide: Catalysis of H₃PMo₁₂O₄₀ immobilized on the ionic liquid modified SiO₂. Mol. Catal., vol. 452, p. 93–99, 2018.
- [39] Y. Y. Liu *et al.*. Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a molybdenum anchored metal-organic framework. Microporous Mesoporous

Mater., vol. 277, nº August 2018, p. 245–252, 2019.

- [40] W. Zhang, H. Zhang, J. Xiao, Z. Zhao, M. Yu, e Z. Li. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen. Green Chem., vol. 16, nº 1, p. 211–220, 2014.
- [41] R. V. Mambrini. Sistemas magnéticos nanoestruturados para a remoção seletiva de compostos sulfurados e nitrogenados do petróleo. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2013.
- [42] S. Li, K. Su, Z. Li, e B. Cheng. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H₂O₂ catalyzed by a molybdenum complex. Green Chem., vol. 18, nº 7, p. 2122– 2128, 2016.
- [43] X. Han, C. Li, X. Liu, Q. Xia, e Y. Wang. Selective oxidation of 5hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over MnO:X-CeO₂ composite catalysts. Green Chem., vol. 19, nº 4, p. 996–1004, 2017.
- [44] P. Neves, A. C. Gomes, F. A. A. Paz, A. A. Valente, I. S. Gonc, e M. Pillinger. Synthesis, structure and catalytic olefin epoxidation activity of a dinuclear oxobridged oxodiperoxomolybdenum(VI) complex containing coordinated 4,4bipyridinium. vol. 432, p. 104–114, 2017.
- [45] C. I. Fernandes, S. C. Capelli, P. D. Vaz, e C. D. Nunes. Highly selective and recyclable MoO₃ nanoparticles in epoxidation catalysis. Appl. Catal. A Gen., vol. 504, p. 344–350, 2015.
- [46] L. Bai, K. Li, Y. Yan, X. Jia, J. M. Lee, e Y. Yang. Catalytic Epoxidation of cis-Cyclooctene over Vanadium-Exchanged Faujasite Zeolite Catalyst with Ionic Liquid as Cosolvent. ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 4, nº 2, p. 437–444, 2016.
- [47] J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, e J. L. G. Fierro.
 Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. J. Chem. Technol.
 Biotechnol., vol. 85, nº 7, p. 879–890, 2010.
- [48] L. C. Caero, E. Hernández, F. Pedraza, e F. Murrieta. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. Catal. Today, vol. 107–108, p. 564–569, 2005.
- [49] M. A. Safa e X. Ma. Oxidation kinetics of dibenzothiophenes using cumene hydroperoxide as an oxidant over MoO₃/Al2O₃ catalyst. Fuel, vol. 171, n^o x, p. 238– 246, 2016.
- [50] Z. Lu, E. Guo, H. Zhong, Y. Tian, Y. Yao, e S. Lu. Kinetic modeling of the extraction-

oxidation coupling process for the removal of dibenzothiophene. Energy and Fuels, vol. 30, n° 9, p. 7214–7220, 2016.

- [51] J. Ancheyta, M. J. Angeles, M. J. Macías, G. Marroquín, e R. Morales. Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks. Energy and Fuels, vol. 16, nº 1, p. 189–193, 2002.
- [52] E. Reséndiz, J. Ancheyta, A. Rosales-Quintero, e G. Marroquín. Estimation of activation energies during hydrodesulfurization of middle distillates. Fuel, vol. 86, nº 9 SPEC. ISS., p. 1247–1253, 2007.