

Dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno utilizando materiais a base de nióbio

Francyellen C. Torres^{1*}, Samuel M. Breder¹, Ana P. H. Rodrigues¹, Cinthia C. Oliveira¹, Luiz C. A. Oliveira¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

*francyellencota@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho foram empregados catalisadores a base de nióbio (NbO e NbH) na reação de dessulfurização oxidativa (ODS) do dibenzotiofeno. Os materiais foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR) e fisissorção de N₂ a 77 K. Elas indicaram que os materiais, compostos principalmente por Nb₂O₅, possuem características mesoporosas e área específica de 179 m².g⁻¹ (NbO) e 155 m².g⁻¹ (NbH). A quantificação de sítios ativos pelo método de adsorção de piridina (Py-FTIR) indicou presença de sítios de Lewis e Brønsted na superfície de ambos os materiais. As reações de ODS foram realizadas na presença ou ausência de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como agente oxidante. Observou-se que o material NbH apresenta melhores resultados tanto nas reações com e sem H₂O₂, com 93 e 65% de conversão, respectivamente. Infere-se que os grupos peroxo presentes na superfície do NbH e o H₂O₂ livre possuem papel significativo na ODS, confirmados pelo maior valor de TOF (*turnover frequency*) do NbH (9 h⁻¹) frente ao NbO (4 h⁻¹), mesmo com a adição de H₂O₂. Portanto, propõe-se que mecanismos do tipo Mars-Van Krevelen e Langmuir-Hinshelwood ocorrem simultaneamente.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, Dessulfurização oxidativa, Dibenzotiofeno, Óxido de nióbio.

ABSTRACT - In this work, niobium-based catalysts (NbO and NbH) were used in the oxidative desulfurization (ODS) reaction of dibenzothiophene. The materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF), infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and N₂ physisorption at 77 K. They indicated that the materials, composed mainly of Nb₂O₅, have mesoporous characteristics and specific area of 179 m².g⁻¹ (NbO) and 155 m².g⁻¹ (NbH). The quantification of active sites by the pyridine adsorption method (Py-FTIR) indicated the presence of Lewis and Brønsted sites on the surface of both materials. The ODS reactions were performed in the presence or absence of hydrogen peroxide (H₂O₂) as oxidizing agent. It was observed that the NbH material presents better results in both reactions with and without H₂O₂, with 93 and 65% conversion, respectively. It is inferred that the peroxo groups present on the NbH surface and the free H₂O₂ play a significant role in the ODS, confirmed by the higher TOF (*turnover frequency*) value of NbH (9 h⁻¹) compared to NbO (4 h⁻¹), even with the addition of H₂O₂. Therefore, it is proposed that Mars-Van Krevelen and Langmuir-Hinshelwood mechanisms occur simultaneously.

Keywords: Heterogeneous catalysis, Oxidative desulfurization, Dibenzothiophene, Niobium oxide.

Introdução

Com o aumento da emissão de compostos orgânicos de enxofre presentes no petróleo nos últimos anos, a qualidade do ar vem se deteriorando e prejudicando ainda mais a saúde humana. O petróleo bruto possui cerca de 5% m/m de compostos de enxofre refratários, que permanecem no combustível mesmo após o processo de craqueamento catalítico (1). Esses compostos organossulfurados presentes nos combustíveis automotivos são especialmente conhecidos por causarem impactos negativos no meio ambiente, pois durante o processo de combustão da gasolina, eles reagem com o oxigênio da atmosfera e formam os óxidos de enxofre (SO_x), que contribuem para a poluição do ar, chuva ácida e o envenenamento dos catalisadores automotivos (2). Portanto, tem-se estabelecido

limites cada vez mais rigorosos de teor de enxofre na gasolina e no diesel em muitos países. No Brasil, o teor máximo de enxofre permitido para a gasolina de uso automotivo, de acordo com a Resolução ANP nº 807, de 2020, é de 50 mg/kg. Logo, faz-se necessário a implementação de técnicas de dessulfurização dos combustíveis a fim de evitar danos ao meio ambiente.

O processo convencional utilizado para remover enxofre de combustíveis nas refinarias é a hidrodessulfurização (HDS). Essa técnica é altamente eficiente na remoção de compostos alifáticos como sulfetos, dissulfetos e tióis, porém possui baixa eficiência no tratamento de compostos refratários como o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados, principalmente devido à baixa reatividade desses compostos (3). Além disso, para a realização da HDS é

necessário alta temperatura e pressão, com consumo de hidrogênio, o que aumenta o custo do processo de dessulfurização (4).

Uma tecnologia considerada promissora que vem sendo utilizada nos últimos anos é a dessulfurização oxidativa (ODS), devido à sua alta eficiência, condições de operação brandas e baixo custo (5). No geral, a ODS consiste de duas etapas: (i) a oxidação do heteroátomo de enxofre presente na estrutura do composto nos seus respectivos sulfóxidos e sulfonas, que possuem menor toxicidade, e (ii) a remoção dos produtos oxidados obtidos utilizando solventes de extração adequados (1,6). Nesse processo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é frequentemente utilizado como agente oxidante devido ao seu baixo custo, disponibilidade e principalmente por ser ecologicamente amigável, já que a sua decomposição gera água (4).

Na dessulfurização oxidativa são geralmente utilizados catalisadores heterogêneos constituídos de óxidos de metais de transição, como Ti, Ni, Mo, V e Co, heteropoliácidos, zeólitas e estruturas orgânicas metálicas (MOFs) (1,7). Dentre eles, os óxidos de metais de transição são de grande interesse, em função dos seus múltiplos estados de oxidação, estabilidade, presença de sítios ácidos, baixo custo e capacidade de reutilização (8). Dessa forma, neste trabalho foram empregados catalisadores a base de óxido de nióbio (NbO e NbH) na reação de dessulfurização oxidativa (ODS) do dibenzotiofeno (DBT).

Experimental

Síntese e caracterização dos materiais.

Os catalisadores de nióbio foram preparados a partir do óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O material NbH foi obtido a partir do tratamento do óxido de nióbio com peróxido de hidrogênio. Já o material denominado NbO é constituído apenas por Nb_2O_5 .

Os materiais foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX) (Epsilon 1, marca Malvern PANalytical), espectroscopia de absorção no infravermelho no modo de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) (FTIR BX, marca Perkim Elmer) e fisissorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Autosorb iQ₂ Quantachrome). Os sítios ativos dos materiais foram quantificados através do método de adsorção de piridina, seguida de espectroscopia de absorção no infravermelho no modo transmissão (Py-FTIR) (Nicolet iS5 FT-IR, marca ThermoFisher) (9,10).

Reações de dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno.

O estudo das reações de dessulfurização oxidativa do DBT foi realizado utilizando os materiais a base de nióbio NbO e NbH. Para a realização dos testes catalíticos foram utilizados 30 mg de catalisador, 10 mL de uma solução de DBT 100 ppm (hexano), 2 mL de acetonitrila como solvente

de extração, adicionados de 100 μ L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 50% v/v P.A. ou 100 μ L de água nas reações na ausência de H_2O_2 . As reações de oxidação foram realizadas nos tempos de 15, 30, 60 e 120 min e monitoradas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC-MS), da marca Agilent Technologies, modelo 7890B-5977B, utilizando coluna HP-5MS (5% polimetilfenilsiloxano), 30 m x 250 μ m x 0,25 μ m.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais NbO e NbH.

A fluorescência de raios x (FRX) foi utilizada para quantificar o nióbio (Nb) presente nos materiais. Com o auxílio de uma curva de calibração, foi possível observar que o material NbO possui 65% de Nb e o material NbH possui 61% de Nb. Ambos os valores obtidos estão de acordo com o teor de Nb esperado, de 65,5% para o NbO e 62% para o NbH.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais. A partir dos espectros obtidos (Figura 1) foi possível observar a presença de bandas relacionadas às vibrações de estiramento e deformação angular da ligação O-H da água em 3240 e 1620 cm^{-1} , relacionadas à umidade presente nos materiais. Também foi possível observar uma banda relacionada ao estiramento da ligação Nb=O em 910 cm^{-1} (11).

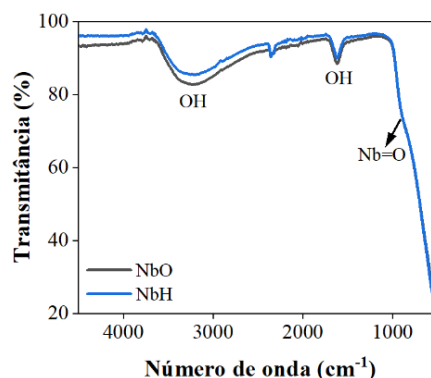


Figura 1. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais NbO e NbH, na região de 4500 a 450 cm^{-1} .

Através da técnica de fisissorção de nitrogênio foi possível adquirir as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, que permitem a obtenção de informações acerca da área específica pelo método BET (Figura 2a). Além disso, foram adquiridos os perfis de distribuição do tamanho de poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) dos materiais (Figura 2b). Através das isotermas obtidas observou-se uma diminuição da área específica BET após o tratamento do óxido de nióbio com H_2O_2 , de 179 $m^2 \cdot g^{-1}$ (NbO) para 155 $m^2 \cdot g^{-1}$ (NbH). Isso se deve à possível

formação de grupos peroxo ($-OO\cdot-$) na superfície do material NbH ou à possível aglomeração das partículas (12,13). Além disso, foi possível observar através do método BJH que ambos os materiais possuem características mesoporosas, de acordo com a classificação da IUPAC (entre 2 e 50 nm) (14). Sendo assim, pode-se inferir a presença de modificações estruturais do óxido de nióbio (NbO) após a adição de H_2O_2 (NbH), devido ao aumento do diâmetro médio dos poros (de 3,8 para 4,3 nm) sem que houvesse alterações significativas do volume total de poros ($0,19\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,18\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, para NbO e NbH, respectivamente). Portanto, espera-se que ambos os materiais possuam uma atividade equiparável frente à reação de oxidação do DBT, mesmo com uma diferença de área específica.

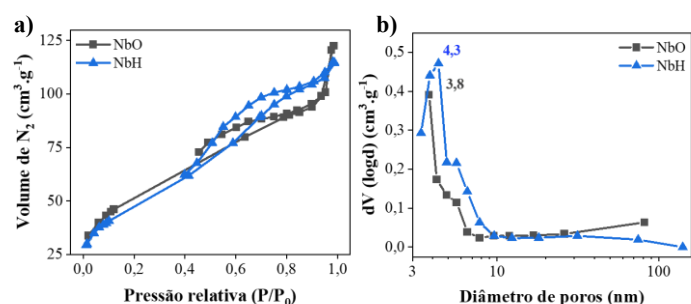


Figura 2. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K e (b) distribuição de tamanho de poros dos materiais NbO e NbH.

A partir do método de adsorção de piridina (Py-FTIR) foi possível identificar e quantificar os sítios Lewis (Py-L) e Brønsted (Py-H $^+$) presentes na superfície dos materiais. Os espectros de infravermelho (Figura 3) foram ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados através das gaussianas na deconvolução das curvas, com um $R^2 > 0,99$ em todos os ajustes, mantendo-se fixo somente a posição das bandas em 1445, 1487 e 1540 cm^{-1} . A partir da área sob a curva, obteve-se o valor calculado da concentração dos sítios ativos de Lewis e Brønsted (Tabela 1).

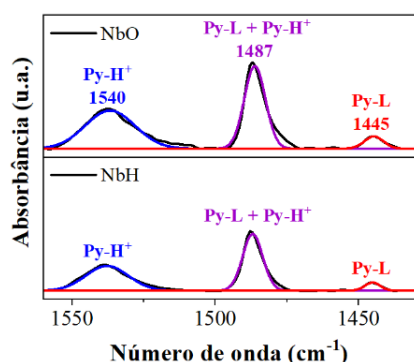


Figura 3. Espectros de infravermelho obtidos após o processo de adsorção de piridina nos materiais, na região de 1560 a 1430 cm^{-1} .

Tabela 1. Concentração dos sítios de Lewis e Brønsted presentes nos materiais, assim como a sua relação em porcentagem.

Material	C_{Lewis} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$C_{\text{Brønsted}}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	% Lewis	% Brønsted
NbO	15,2	163,1	9	91
NbH	9,2	102,3	8	92

A partir da análise dos espectros de infravermelho obtidos, é possível observar duas bandas características: a banda em 1445 cm^{-1} , correspondente ao modo vibracional da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (Py-L), que são sítios vacantes de átomos de oxigênio, e a banda em 1540 cm^{-1} , que é atribuída ao modo vibracional do íon piridinium, relacionado aos sítios de Brønsted (Py-H $^+$), associados aos grupos hidroxila presentes na estrutura do material (15,16) (Figura 4). De acordo com a literatura, ambos os tipos de sítios ácidos, especialmente os de Lewis, possuem potencial para atuarem como sítios ativos nas reações de catálise heterogênea, com destaque para a reação de oxidação do DBT (1,4).

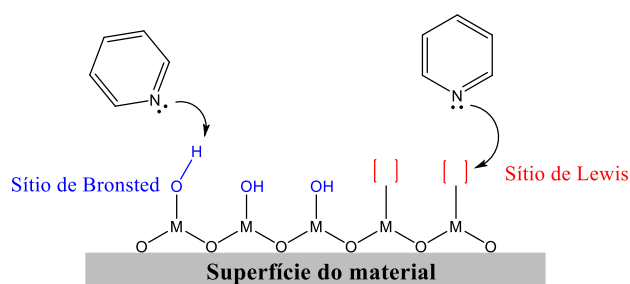


Figura 4. Representação esquemática da interação entre as moléculas de piridina com os sítios de Lewis e Brønsted da superfície do material.

Reações de dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno.

Os estudos das reações de dessulfurização oxidativa do dibenzotiofeno (DBT) foram realizados utilizando os materiais NbO e NbH como catalisador na presença e ausência de peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram realizados durante 15, 30, 60 e 120 min e, em todos os tempos foi observado a formação somente do produto dibenzotiofeno sulfona (DBTO $_2$). A partir da área dos picos de interesse nos cromatogramas, foi possível determinar a porcentagem de conversão do DBT em DBTO $_2$ na ausência e presença de H_2O_2 (Figuras 5 e 6, respectivamente).

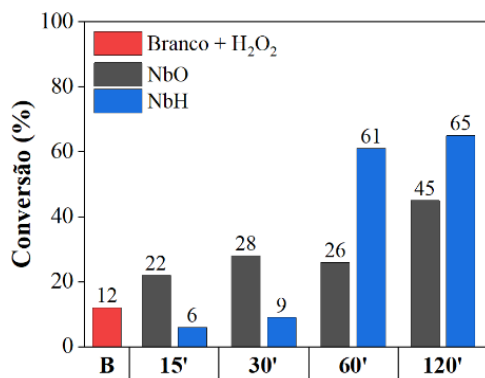


Figura 5. Conversão de DBT em DBTO₂ obtida na ausência de H₂O₂, utilizando os materiais NbO e NbH.

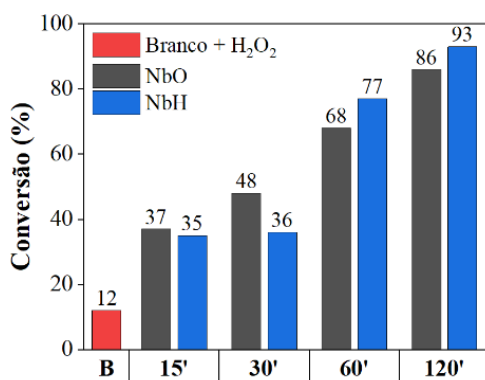


Figura 6. Conversão de DBT em DBTO₂ obtida na presença de H₂O₂, utilizando os materiais NbO e NbH.

A partir do monitoramento da fase apolar das reações, foi possível observar que o material NbH apresentou melhores resultados tanto nas reações na ausência quanto na presença de peróxido de hidrogênio. A partir disso, pode-se propor dois possíveis mecanismos de reação. Assim, infere-se que os grupos peroxo (-OO-), presentes em uma maior quantidade na superfície do catalisador atuam como sítios capazes de promover a oxidação da molécula de DBT através do mecanismo do tipo Mars-Van Krevelen (MvK) (Figura 7).

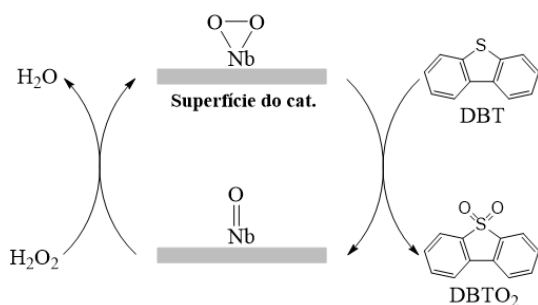


Figura 7. Proposta de mecanismo de oxidação do tipo Mars-Van Krevelen.

Além disso, a presença dos sítios de Lewis e Brønsted ajudam a promover o processo oxidativo. Os sítios vacantes de oxigênio (Lewis) podem atuar como base de Lewis ao interagir com o par de elétrons livres do heteroátomo de enxofre do DBT e os sítios de Brønsted podem promover a ativação eletrofílica do oxidante em direção a substratos nucleofílicos (1,4). Esses dois tipos de sítios possibilitam a ocorrência de um segundo mecanismo de reação, concomitante ao primeiro, do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) (Figura 8).

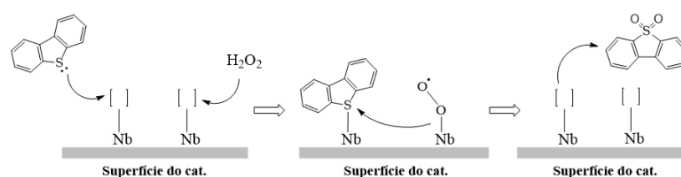


Figura 8. Proposta de mecanismo de oxidação do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Tendo em vista que a adição de peróxido livre ao meio reacional melhorou a capacidade de conversão de ambos os catalisadores, pode-se inferir que o H₂O₂ atua tanto formação de novos grupos peroxo, no NbO, quanto na sua regeneração, no NbH, na superfície dos catalisadores. Além disso, o H₂O₂ pode atuar diretamente como agente oxidante durante a reação de conversão de DBT em DBTO₂. Assim, o peróxido de hidrogênio adicionado atua promovendo ambos os mecanismos (MvK e LH).

Diante disso, calculou-se o TOF (*turnover frequency*) para ambos os materiais, considerando um tempo de 2 h, adição de H₂O₂ e os sítios de Lewis como sítios ativos, já que eles estão presentes em menor concentração. Assim, obteve-se um TOF de 9 h⁻¹ para o catalisador NbH e TOF de 4 h⁻¹ para o NbO. Para materiais a base de óxidos de metais de transição, são relatados na literatura valores de TOF entre 1 e 16 h⁻¹, utilizando uma concentração de DBT de 50 ppm (17). Entretanto, deve-se ter em mente que a grande maioria dos trabalhos retratados na literatura que apresentam o cálculo de TOF utilizam-se de catalisadores de óxidos suportados em matrizes de carbono, sílica ou zeólitas (1,2,18,19).

Portanto, os materiais a base de nióbio apresentaram grande potencial frente as reações de ODS, principalmente considerando-se que neste trabalho foram utilizadas condições reacionais brandas, com o uso de pouca massa de catalisador (30 mg), substrato a uma concentração de 100 ppm e tempo máximo de 2 h, com conversão de 45 e 65%, na ausência de agente oxidante e, na presença de H₂O₂, conversão de 86 e 93%, para o NbO e NbH, respectivamente. Dessa forma, os materiais de óxido de nióbio se mostram como alternativas interessantes e de baixo custo para a oxidação de compostos sulfurados.

Conclusões

No presente estudo, foram utilizados catalisadores a base de óxido de nióbio (NbO e NbH) na reação de dessulfurização oxidativa (ODS) do dibenzotiofeno. Através da fisisorção de N₂ a 77 K observou-se que ambos os materiais possuem características mesoporosas pelo método BJH. Além disso, a impregnação do Nb₂O₅ com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) levou a uma redução da área específica BET, de 179 m².g⁻¹ (NbO) para 155 m².g⁻¹ (NbH), relacionada com a possível formação de grupos peroxo na superfície do material NbH. Através do método de adsorção de piridina foram quantificados os sítios de Lewis e Brønsted dos materiais, que podem atuar como sítios ativos nas reações de ODS.

Após a realização dos testes catalíticos, observou-se que o material NbH apresenta maior capacidade oxidativa, tanto nas reações na ausência quanto na presença de H₂O₂. Infere-se que isso se deve à presença de grupos peroxo em sua superfície, confirmado pelo maior valor de TOF (*turnover frequency*) do NbH (9 h⁻¹) frente ao NbO (4 h⁻¹), mesmo com a adição de H₂O₂. Além disso, pôde-se observar que o H₂O₂ livre adicionado possui papel importante nas reações de ODS. Ele atua na formação de grupos peroxo (NbO) na sua regeneração (NbH), ajudando a promover um mecanismo do tipo Mars-Van Krevelen. Adicionalmente, o H₂O₂ pode atuar diretamente como agente oxidante durante a reação de conversão de DBT em DBTO₂, promovendo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Agradecimentos

Agradeço à instituição de ensino UFMG, departamento de química e ao programa de pós-graduação, essencial no meu processo de formação profissional. Agradeço aos órgãos de fomento CNPq, Capes, Fapemig, pelo fornecimento de dados e materiais, ao Núcleo de Extensão do departamento de química (NEPS) pelas análises realizadas e à CBMM pelo fornecimento de insumos, que foram fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências

1. L. Chen; J.-T. Ren; Z.-Y. Yuan, *Appl. Catal. B: Environmental* **2022**, 305, 121044.
2. A. Bazyari et al., *Appl. Catal. B: Environmental* **2016**, 180, 65–77.
3. C. V. Neves et al., *Fuel* **2021**, 292, 120354.
4. Q. Luo et al., *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9 (21), 6166–6179.
5. H. Huang et al., *Fuel* **2025**, 381, 133535.
6. B. N. Bhadra et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (36), 31192–31202.
7. M. Zuo et al., *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9 (11), 2923–2930.

8. F. J. Lesafi; T. Pogrebnaya; C. K. King'ondeu, *Heliyon* **2023**, 9 (8), e19202.
9. C. A. Emeis, *Journal of Catalysis* **1993**, 141 (2), 347–354.
10. E. Selli; L. Forni, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 31 (1–2), 129–140.
11. M. A. Alves et al., *J of Chemical Tech & Biotech* **2019**, 94 (10), 3172–3179.
12. H. Oliveira et al., *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, 28, 2244–2253.
13. L. C. A. Oliveira et al., *Appl. Catal. B: Environmental* **2012**, 117–118, 29–35.
14. IUPAC. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 5th ed., Research Triangle Park, NC, 2025.
15. I. A. L. Bassan et al., *Fuel Processing Technology* **2013**, 106, 619–624.
16. H. T. Kreissl et al., *Journal of Catalysis* **2016**, 338, 329–339.
17. A. A. Tireli et al., *Environ Sci Pollut Res* **2020**, 27 (13), 14963–14976.
18. A. Rajendran et al., *Journal of Cleaner Production* **2022**, 334, 130199.
19. J. Zou; Y. Lin; C. Yang, *Sci. China Chem.* **2023**, 66 (4), 1211–1220.