

Oxidação de DBT em um modelo de combustível por meio de espécies reativas de oxigênio geradas a partir de fotocatalisadores à base de nióbio e molibdênio

Samuel M. Breder^{1,*}, Franciyellen C. Torres¹, 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

*samuelbreder15@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A liberação de dióxido de enxofre (SO_x) na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis é reconhecida como um fator significativo na poluição do ar. Tendo em vista que os padrões ambientais exigem a redução dos níveis de enxofre nos combustíveis para menos de 10 ppm há um foco global na dessulfurização dos combustíveis. Neste trabalho, fotocatalisadores à base de nióbio e molibdênio (G1(Mo-Mo), G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb)) foram sintetizados e caracterizados por DRX, MET, UV-Vis/DRS, FTIR, espectroscopia Raman e análise de acidez de superfície. A oxidação do dibenzotiofeno (DBT) revelou que G2(Nb-Mo) teve atividade aumentada sob luz visível sem oxidantes externos, devido à interação sinérgica entre nióbio e molibdênio e à labilidade dos grupos peróxidos estruturais. Sob luz visível e peróxido de hidrogênio, G1(Mo-Mo) atingiu a maior conversão de DBT (88,51%), atribuída à sua lacuna de banda ótima e separação de carga eficiente. Os resultados demonstram o potencial dos sistemas Nb-Mo como catalisadores eficientes para dessulfuração oxidativa em condições moderadas. Estudos futuros devem investigar a estabilidade e o desempenho do catalisador em matrizes de combustível reais.

Palavras-chave: Dessulfurização oxidativa, Fotocatálise, Espécies reativas de oxigênio, Dibenzotiofeno, Purificação de combustível.

ABSTRACT - The release of sulfur dioxide (SO_x) into the atmosphere due to the combustion of fossil fuels is recognized as a significant factor in air pollution, and environmental standards require the reduction of sulfur levels in fuels to less than 10 ppm. Therefore, there has been a global focus on the desulfurization of fuels. In this work, niobium and molybdenum-based photocatalysts (G1(Mo-Mo), G2(Nb-Mo) and G3(Nb-Nb)) were synthesized and characterized by XRD, TEM, UV-Vis/DRS, FTIR, Raman spectroscopy and surface acidity analysis. The oxidation of dibenzothiophene (DBT) revealed that G2(Nb-Mo) had enhanced activity under visible light without external oxidants, due to the synergistic interaction between niobium and molybdenum and the lability of the structural peroxide groups. Under visible light and hydrogen peroxide, G1(Mo-Mo) achieved the highest DBT conversion (88.51%), attributed to its optimal band gap and efficient charge separation. The results demonstrate the potential of Nb-Mo systems as efficient catalysts for oxidative desulfurization under mild conditions. Future studies should investigate the stability and performance of the catalyst in real fuel matrices.

Keywords Oxidative desulfurization, Photocatalysis, Reactive oxygen species, Dibenzothiophene, Fuel purification

Introdução

A liberação de dióxido de enxofre (SO_x) na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis é reconhecida como um fator significativo na poluição do ar. Padrões ambientais mais rigorosos exigem a redução dos níveis de enxofre nos combustíveis para menos de 10 ppm. Consequentemente, existe um foco global na dessulfurização extensiva de combustíveis. Para obter

combustíveis com teor extremamente baixos de enxofre, a eliminação de compostos tiofênicos, como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados, é crucial. Os métodos tradicionais de hidrodessulfurização (HDS) são inadequados para a remoção do enxofre tiofênico e exigem condições operacionais severas, como alta pressão (20-100 atm), temperatura acima de 300 °C e uso substancial de

hidrogênio, o que também pode reduzir a octanagem da gasolina (1-3).

O uso de um catalisador adequado, conhecido por aumentar a eficiência dos oxidantes, é um aspecto crucial do processo de dessulfurização oxidativa (ODS). Vários tipos de catalisadores foram desenvolvidos e investigados em estudos anteriores, incluindo polioxometalatos, seus compostos, óxidos metálicos suportados e catalisadores de transferência de fase. As principais características de um catalisador eficaz são alta eficiência, custo-benefício e facilidade de preparação. Além disso, a reciclabilidade e a separabilidade dos catalisadores desempenham um papel significativo na viabilidade econômica do processo de ODS, tornando os catalisadores heterogêneos preferíveis devido aos desafios associados à recuperação de catalisadores homogêneos (4,5).

Recentemente, os polioxometalatos (POMs), considerados um valioso conjunto de compostos nanoaglomerados de metal-oxigênio, têm despertado interesse substancial em diversos processos devido à sua versatilidade, acessibilidade, propriedades redox e, notavelmente, capacidades catalíticas. Materiais à base de molibdênio têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações voltadas ao gerenciamento da poluição ambiental (6-11).

Experimental

Síntese dos compostos

O composto G1 (Mo-Mo), G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb) foram preparados a partir da diluição dos sais de molibdato de amônio tetrahidratado e oxalato de nióbio amoniacal em água deionizada. Em seguida, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio 35% v/v e deixou sob agitação por 2h. Após, isso as soluções foram secas a 200 °C por 24 horas e, por fim, os compostos foram macerados.

Caracterizações

Os compostos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) em um Shimadzu UV-2600i; Microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e mapeamento químico em um aparelho Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV; Difractometria de raios X (DRX) em um XRDynamic 500 – Anton Paar; Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX); Análise termogravimétrica (TGA) em um aparelho Shimadzu DTG-60H sob as seguintes condições: cadinho de alumina, atmosfera de ar sintético (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min; Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando o método de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) em um aparelho Perkin Elmer FTIR BX; Espectroscopia Raman (MicroRaman - InVia Renishaw); e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi conduzida em um espectrômetro comercial Miniscope 400

(Magnettech) trabalhando em frequências de micro-ondas de banda X.

Condições reacionais

As reações de foto-oxidação foram realizadas sob as seguintes condições fixas: 10 mL de solução de 100 ppm de DBT em ciclohexano PA, 2 mL de acetonitrila PA e 30 mg de fotocatalisador sob agitação magnética constante por 2 horas. As condições foram variadas usando luz visível e a adição de 100 µL de H₂O₂ 35% v/v. Os produtos foram monitorados 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 µm x 0,25 µm.) sob as condições de temperatura de 280 °C para o detector, 250 °C para o injetor e 110 °C para o forno.

Resultados e Discussão

As Figuras 2 (a), (b) e (c) mostram o padrão de difração de raios X experimental para as três amostras. As Figuras (a) e (b) mostram que os compostos G1(Mo-Mo) e G2(Nb-Mo) apresentam certo grau de cristalinidade, porém, por serem materiais que ainda não possuem registros cristalográficos registrados, torna-se necessário a obtenção de monocristais desses compostos para inferir suas estruturas químicas, sendo que os mecanismos de cristalização desses materiais já foram estudados. O composto G3(Nb-Nb) apresenta certo grau de amorfismo, porém com uma fase cristalina ortorrômbica de Nb₂O₅ (ICSD#1840), como mostrado na Figura 2(c). Os resultados obtidos pelas técnicas de FRX e CHNS estão representados nas Tabelas 1 e 2 que foram usados para determinar a estequiometria dos materiais. Os compostos G1(Mo-Mo), G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb) apresentam as seguintes relações estequiométricas

$C_{11}H_{570}N_{11}O_{93}Mo_{12}$, $C_{2}H_{1165}N_{12}O_{156}Mo_{10}Nb_2$ e Nb₂O₅, respectivamente. A quantidade de carbono indicada nos resultados provavelmente está associado ao excesso de reagente utilizado durante a síntese. Há estudos que relatam a formação de estruturas do tipo polióxido de Keggin em polioxometalatos com Nb e Mo a partir da rota de síntese semelhante ao apresentado nesse trabalho, o que pode indicar que as estruturas obtidas sejam semelhantes (12).

Os testes de perda de massa sob aquecimento são mostrados na Fig. 1(d). Dois eventos podem ser observados nas faixas de 50-375 °C e 375-600 °C, com perdas de aproximadamente 15% e 22,5%, respectivamente. O primeiro evento pode ser associado pela remoção de grupos amônio e o segundo pela remoção de dióxido de enxofre. A Fig. 1(e) mostra a presença de quatro eventos a 50-225 °C, 225-385 °C, 385-485 °C e 485-600 °C com uma perda de aproximadamente 4,6%, 17,2%, 22,6% e 4,4% respectivamente, sendo o primeiro evento caracterizado pela saída de água superficial, o segundo pela saída de grupos

amônio, o terceiro e quarto evento pela saída de dióxido de enxofre. Na Fig. 1(f) há apenas um evento a 50-225 °C que permanece estável até 600 °C com uma perda de massa de 4,6%, que pode ser caracterizado pela saída de água superficial.

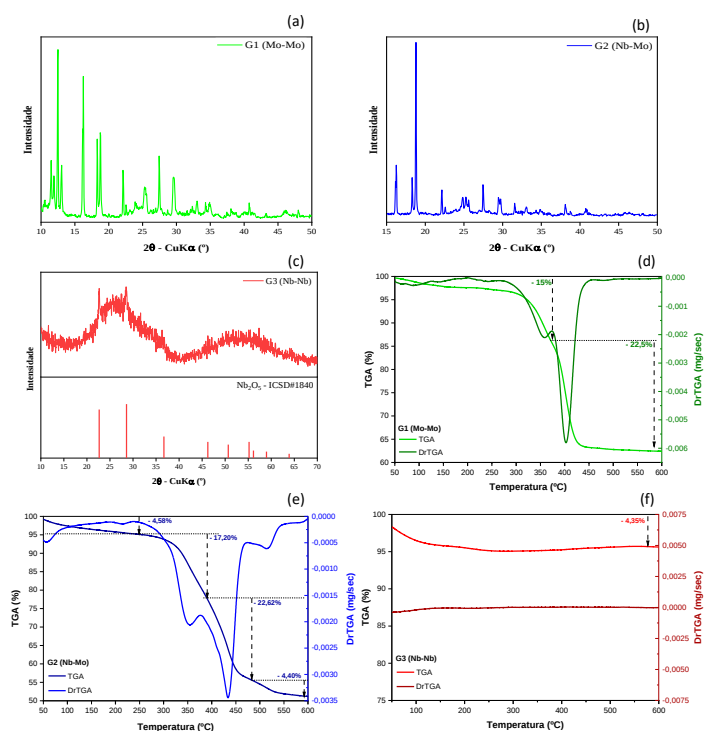


Figura 1. (a), (b), (c) DRX e (d) Análise termogravimétrica das amostras sintetizadas.

Tabela 1. Quantificação elementar das amostras sintetizadas por FRX

Amostra	G1(Mo-Mo)	G2(Nb-Mo)	G3(Nb-Nb)
Mo (ppm)	340276,45	190079,78	147,63
Nb (ppm)	130,40	37057,34	672799,51

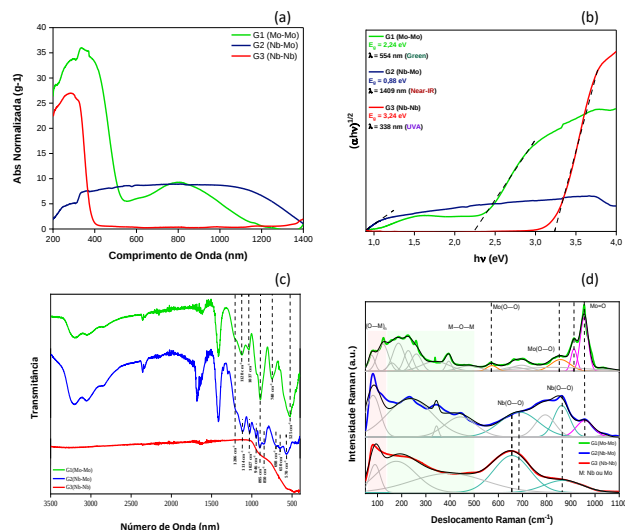
Tabela 2. Composição elementar das amostras sintetizadas por CHNS.

Amostra	G1(Mo-Mo)	G2(Nb-Mo)	G3(Nb-Nb)
C (%)	0,39	0,57	0,25
H (%)	16,98	23,43	0,14
N (%)	4,45	3,42	0,32
S (%)	0,12	0,14	0

A fotoatividade dos materiais sintetizados foi examinada por espectroscopia UV-vis/DRS, como mostrado na Fig. 2(a). Pode-se observar que o composto G1(Mo-Mo) possui duas bandas de absorção. De acordo com a literatura, as bandas na região de 300 a 500 nm podem ser atribuídas às transições de transferência de carga do ligante para o metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) (13) e, portanto, atribui-se a banda observada em 350 nm às espécies Mo—O. Já as bandas entre 700 e 1000 nm, centradas próximo à 800 nm, podem ser atribuídas às espécies de Mo^{5+} (14). O composto G2 (Nb-Mo) possui uma banda muito ampla variando de 200 a 1400 nm, mostrando que o composto é capaz de absorver todo o espectro da luz visível. O composto G3 (Nb-Nb) possui uma banda característica entre 200-400 nm que pode ser atribuída à espécie Nb—O, devido à interação de transferência de carga do ligante para o metal ($O^{2-} \rightarrow Nb^{5+}$) (15). Os valores estimados de bandgap para os materiais sintetizados foram de aproximadamente 2,24, 0,88 e 3,24 eV para os compostos G1(Mo-Mo), G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb), respectivamente. Os espectros de FTIR-ATR das amostras são mostrados na Figura 2(c). A região das bandas entre 3500-2750 cm^{-1} está associada aos estiramentos ν das ligações O—H e N—H, e as bandas centradas em 1679 e 1401 cm^{-1} estão associadas, respectivamente, às deformações angulares δ das ligações O—H e N—H, o que é corroborado pela liberação dos grupos H_2O e NH_3 demonstrada na análise termogravimétrica. As bandas entre 500-950 cm^{-1} correspondem aos estiramentos ν das ligações Nb—O—Nb, Mo—O—Mo. A junção dos elementos Nb e Mo pode ser atribuída aos estiramentos em 698 e 650 cm^{-1} , que indicam a presença de Nb—O—Mo, e uma banda em 895 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos de Nb—O e Mo—O (16). A análise do espectro Raman é mostrada na Fig. 2(d). As bandas em 955 e 912 cm^{-1} estão associadas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo Mo=O; as bandas em 857 e 572 cm^{-1} estão associadas ao estiramento dos grupos peroxo Mo(O₂), sendo a primeira banda referente ao estiramento metal-ligante (Mo—(O₂)) e a segunda ao estiramento da ligação entre os átomos de oxigênio (M(O—O)). As bandas entre 500-150 cm^{-1} estão associadas ao estiramento M—O—M e as bandas abaixo de 150 cm^{-1} estão associadas ao modo translacional da rede (O—M)_n, onde M: Nb ou Mo (16). As bandas em 869 e 655 cm^{-1} estão associadas ao estiramento dos grupos peroxo Nb(O₂), mas na amostra G2(Nb-Mo) há um deslocamento na banda de 655 para 684 cm^{-1} devido, provavelmente, à presença de molibdênio na estrutura do material (16).

A Figura 3 mostra imagens MET representativas das amostras sintetizadas. Pode-se observar que a amostra G1(Mo-Mo) representada nas Figuras 3(a), (b) e (c) apresenta as características morfológicas de uma placa sobreposta, mas não apresenta um arranjo estrutural periódico, indicando um grau de amorfismo de 50% que foi calculado através da área dos picos do difratograma. A

adição de nióbio à estrutura do material G2(Nb-Mo) resultou na redução do tamanho das partículas, além de randomizar o formato das partículas, como mostrado nas Figuras 3(d), (e) e (f). O composto G3(Nb-Nb) apresenta



morfologia rugosa e amorfa, conforme observado nas Figuras 3(g), 3(h) e 3(i).

Figura 2. (a) Espectros de reflectância difusa no UV-Vis-Infra próximo, (b) Kubelka-Munk, (c) Espectro infravermelho por transformada de Fourier e (d) Espectro Raman com deconvoluções gaussianas das amostras.

A absorção e dessorção de nitrogênio na temperatura de 77 K pode ser observada na Figura 6 (a). O composto G3(Nb-Nb) possui uma área superficial específica de $142 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, maior do que os demais materiais de obtidos no trabalho, uma vez que G1(Mo-Mo) apresentou $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e G2(Nb-Mo) apresentou $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O material G3(Nb-Nb) apresenta uma isoterma do tipo IV, característica de um material mesoporoso, como pode ser observado pela distribuição de poros na Figura 4 (b), indicando que a amostra possui um diâmetro médio de poro de 5 nm. Este resultado é corroborado pelas imagens de MET na Figura 3 (i). A quantificação de sítios ácidos dos materiais foi realizada pelo método de adsorção de piridina. A deconvolução das bandas de FTIR resultante da adsorção de piridina nos materiais está apresentada na Figura 4 (c-f), em que mostra a correlação entre a razão molar Mo:Nb além da proporção de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Essa análise é importante uma vez que indica os sítios que podem ser convertidos em grupos peróxido através da interação com o H_2O_2 , e os sítios ácidos de Lewis e Brønsted no qual a molécula de DBT pode interagir. A acidez total das amostras G1(Mo-Mo), G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb) é, respectivamente, 156,85, 182,26 e $120,12 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

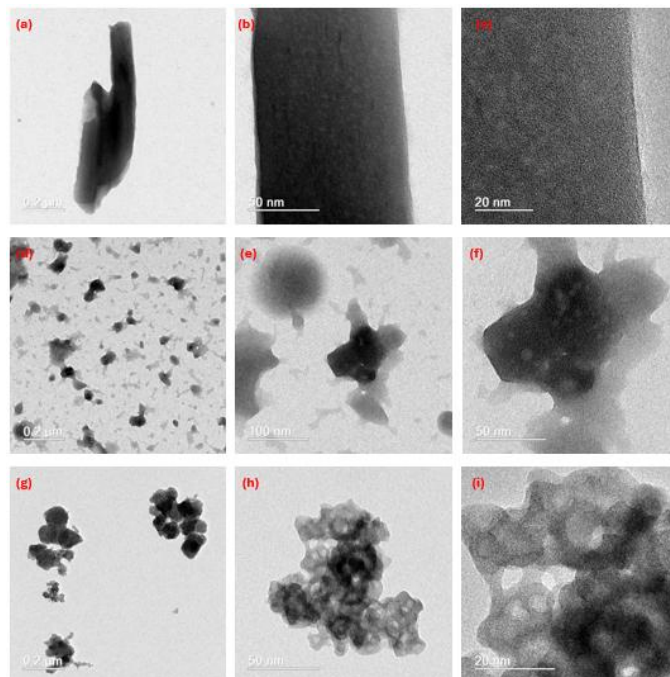


Figura 3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras sintetizadas a) a c) G1(Mo-Mo), d) a f) G2(Nb-Mo) e g) a i) G3(Nb-Nb).

As reações de oxidação foram realizadas em um sistema bifásico com o objetivo de remover o DBT da fase apolar (C_6H_{12}) para a fase polar (CH_3CN). A reação ocorre através da migração oxidativa na interfase do sistema pelo aumento da polaridade entre as espécies DBT e DBTO_2 (17). As reações foram investigadas conforme mostrado na Fig. 5, onde percebe-se que a molécula tem uma certa resistência a ser oxidada sem o uso de catalisadores, pois mesmo em condições oxidativas com o uso de peróxido de hidrogênio sob luz não houve conversão significativa. A análise comparativa entre os compostos mostra que no escuro e sem H_2O_2 , o material G2(Nb-Mo) tem uma melhor atividade em ambos os casos. Conforme observado pela espectroscopia Raman, Figura 3(d), os grupos peróxidos estão presentes em todos os materiais, o que indica que a razão molar entre Mo:Nb provoca um aumento na labilidade desses grupos, permitindo uma maior oxidação da molécula de DBT. Isso pôde ser observado para o material G2(Nb-Mo), que apresentou apenas 8,35% de conversão. O comportamento em que o material que contém Nb e Mo em sua composição é a amostra com maior conversão se mantém em condições de luz sem H_2O_2 , com aumento da atividade em todos os materiais. Isso indica que, além da labilidade dos grupos peróxidos estruturais, existem também espécies reativas de oxigênio que aumentam a conversão de DBT em DBTO_2 de

8,35% para 22,35%. O esquema de reação proposto para a oxidação de DBT em combustível modelo por H_2O_2 na ausência de luz é mostrado na Figura 6. Entretanto, na presença de luz, observa-se um aumento significativo na conversão em todos os compostos utilizando H_2O_2 . Ele atua como regenerador dos sítios oxidantes e a sua fotodecomposição gera espécies reativas de oxigênio. O que faz com que a amostra G1(Mo-Mo), com uma band gap de 2,24 eV, tenha uma atividade maior do que as amostras G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb), devido à taxa de recombinação do par elétron-lacuna e aos níveis de energia, respectivamente. Assim, o composto G1(Mo-Mo) com H_2O_2 apresentou conversão de 75,73% e 88,51% no escuro e na luz, respectivamente. O esquema de reação proposto para a oxidação de DBT por H_2O_2 na presença de luz é mostrado na Figura 7.

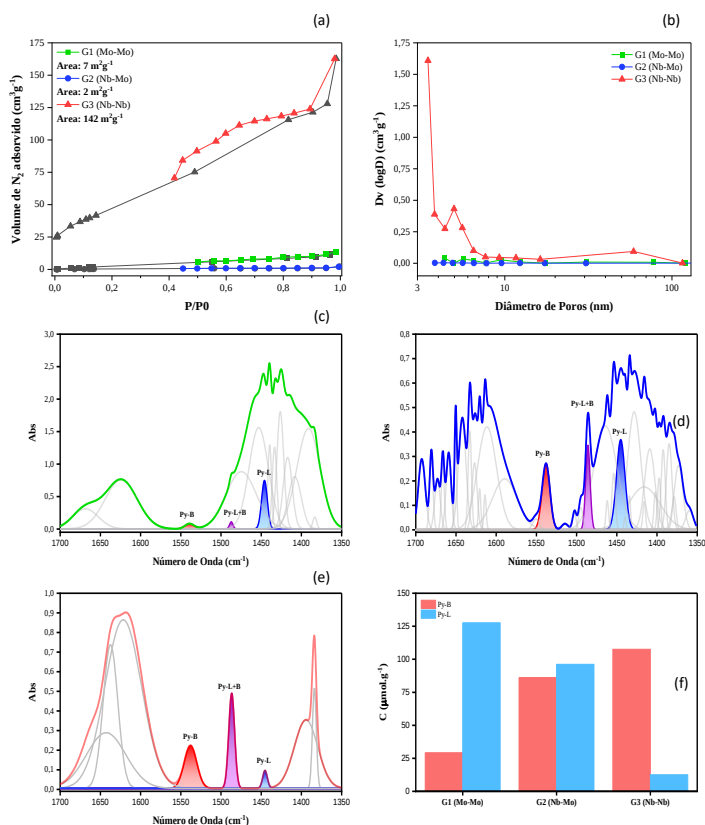


Figura 4: (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, (b) Distribuição de poros pelo método BJH, (c), (d) e (e) Espectros de infravermelho de Fourier obtidos após o processo de adsorção de piridina nos materiais, na região de 1700 a 1350 cm^{-1} , (f) Quantificação de sítios ácidos.

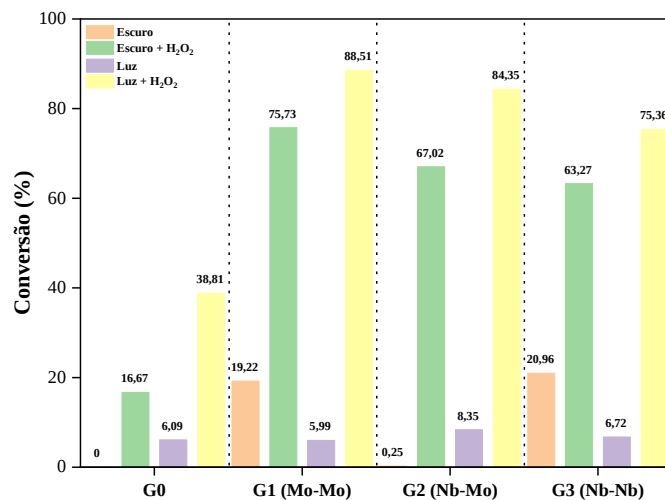


Figura 5: Conversão de DBT para DBTO₂.

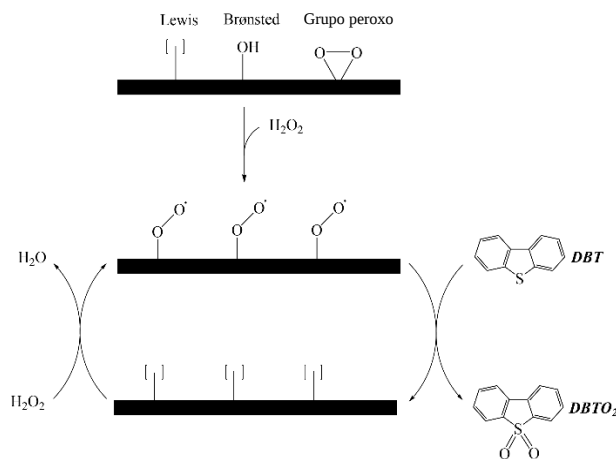


Figura 6: Esquema reacional para oxidação de DBT sem luz.

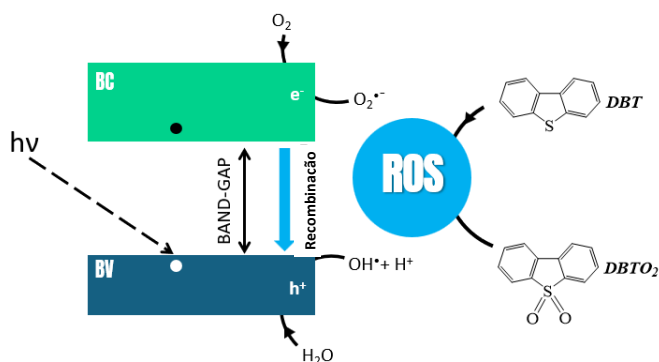


Figura 7: Esquema reacional para oxidação de DBT com luz

Conclusões

Neste estudo, uma série de fotocatalisadores à base de nióbio e molibdênio foram sintetizados. Os materiais G1(Mo-Mo), G2(Nb-Mo) e G3(Nb-Nb) apresentaram diferenças significativas em cristalinidade, morfologia, energias de bandgap e distribuição de sítios ácidos, destaca-se o material G3(Nb-Nb) que exibiu mesoporosidade e maior área superficial específica. Essas características estruturais e superficiais demonstraram influenciar diretamente a atividade fotocatalítica em relação à oxidação do dibenzotiofeno (DBT), uma etapa crítica para processos de dessulfurização oxidativa profunda. Os testes fotocatalíticos demonstraram que o material G2(Nb-Mo) apresentou atividade superior sob irradiação de luz sem utilizar agentes oxidantes, o que pode ser associada a interação eletrônica sinérgica entre os centros de nióbio e molibdênio. Por outro lado, sob condições envolvendo luz visível e peróxido de hidrogênio, o G1(Mo-Mo) alcançou a maior conversão de DBT, chegando a 88,51%, devido à sua energia de bandgap favorável e à separação eficiente de portadores de carga. Os resultados reforçam a importância do equilíbrio entre a energia de bandgap, a reatividade da superfície e a estabilidade estrutural do peróxido para otimizar o desempenho fotocatalítico.

Agradecimentos

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

Referências

1. Yang, H. *et al. Molecular Catalysis* **448**, 38–45 (2018).
2. Mjalli, F. S., Ahmed, O. U., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. & AlNashef, I. M. *Reviews in Chemical Engineering* **30**, 337–378 (2014).
3. Hou, Y. *et al. J Appl Polym Sci* **134**, (2017).
4. Shen, C., Wang, Y. J., Xu, J. H. & Luo, G. S. *Green Chemistry* **18**, 771–781 (2016).
5. Jiang, X. *et al. Fuel* **88**, 431–436 (2009).
6. Bagheri, M., Masoomi, M. Y. & Morsali, A. *ACS Catal* **7**, 6949–6956 (2017).
7. Abdelrahman, A. A., Betiha, M. A., Rabie, A. M., Ahmed, H. S. & Elshahat, M. F. *J Mol Liq* **252**, 121–132 (2018).
8. Zhu, J. *et al. Journal of Energy Chemistry* **45**, 91–97 (2020).
9. Nakhaei, A. & Davoodnia, A. *Chinese Journal of Catalysis* **35**, 1761–1767 (2014).
10. Yang, C., Zhao, W., Cheng, Z., Luo, B. & Bi, D. *RSC Adv* **5**, 36809–36812 (2015).
11. Mahmoudi, V., Mojaverian Kermani, A., Ghahramaninezhad, M. & Ahmadpour, A. *Molecular Catalysis* **509**, (2021).
12. Zhang, G. *et al. J Am Chem Soc* **142**, 7295–7300 (2020).
13. Zhoulun, Y., Xinhai, L. & Qiyuan, C. *Thermochim Acta* 107–110 (2000).
14. Thielemann, J. P., Ressler, T., Walter, A., Tzolova-Müller, G. & Hess, C. *Appl Catal A Gen* **399**, 28–34 (2011).
15. Nakamura, I. *et al. J Am Chem Soc* **137**, 6524–6530 (2015).
16. Batista, L. M. B. *et al. Solid State Sci* **97**, 105977 (2019).
17. Ramírez-Verduzco, L. F., Rojas-Aguilar, A., De Los Reyes, J. A., Muñoz-Arroyo, J. A. & Murrieta-Guevara, F. *J Chem Eng Data* **52**, 2212–2219 (2007).