

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

WO<sub>3</sub> suportado em biomassa como catalisador para oxidação de sulfetos de alta  
eficiência

GABRIEL FRANCO YAMAKAWA

SÃO CARLOS - SP  
MARÇO - 2023  
GABRIEL FRANCO YAMAKAWA

WO<sub>3</sub> suportado em biomassa como catalisador para oxidação de sulfetos de alta eficiência

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção de título de Bacharel em Química Tecnológica pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo.

Coorientador: Dr. Marcelo Assis

SÃO CARLOS - SP  
MARÇO - 2023

GABRIEL FRANCO YAMAKAWA

WO<sub>3</sub> suportado em biomassa como catalisador para oxidação de sulfetos de alta eficiência

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção de título de Bacharel em Química Tecnológica pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo.

04 de abril de 2023

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Elson Longo

---

Dr. Hugo Leando Sousa dos Santos

---

Dra. Lara Kelly Ribeiro da Silva

*“The ghosts that we knew will flicker from view and we’ll live a long life”* – Ghosts that we knew (Mumford and Sons).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Marcos Henrique e Maria de Fátima, pelo suporte durante toda a minha vida e principalmente durante esses anos de graduação.

Aos professores que fizeram com que meu aprendizado em química fosse possível, apesar de todas as (várias) tentativas de sucateamento do ensino superior público.

Aos meus amigos de São Carlos, por terem feito cada segundo nessa cidade valer a pena.

Aos meus amigos de Campinas, que mesmo (não tão) longe continuaram tendo papel importante na minha vida.

Aos meus colegas e amigos do LIEC, por terem me mostrado que a pesquisa pode ser um caminho com companheirismo e muito aprendizado.

Ao Professor Dr. Elson Longo, ao Dr. Marcelo Assis e à Msc. Roberta Yonara pelos aprendizados válidos para dentro e fora do laboratório, por me acolherem e assistirem com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca, Dra. Lara K. Ribeiro, Prof. Dr. Juan Andrés e Dra Isabelle M. Duarte Gonzaga, por terem aceitado o convite de participar desta etapa muito importante da minha caminhada.

Por fim, agradeço ao LIEC e ao CDMF pela infraestrutura fornecida para a realização deste projeto, juntamente a todos os funcionários que fazem com que seja um lugar excepcional para o desenvolvimento de pessoas e pesquisas.

## RESUMO

A aplicação de catálise heterogênea para oxidação de sulfetos é um método amplamente utilizado para conversão a sulfonas. Mediante a isso, o presente estudo avaliou a aplicação de um catalisador composto por óxido de tungstênio e biomassa de quitosana para obtenção de sulfonas e sulfóxidos avaliando diferentes fatores reacionais importantes para essa reação, analisando a conversão e seletividade. O  $WO_3$  aplicado foi obtido pelo método de coprecipitação e posteriormente imobilizado ao suporte de quitosana e foram avaliadas as porcentagens de 10, 20 e 40% de m/m de  $WO_3$ /quitosana. Este material foi caracterizado por DRX, Raman, MEV e EDS. As caracterizações mostraram que o  $WO_3$  obtido possui estrutura cristalina do tipo monoclinica, a quitosana apresentou uma natureza amorfa característica de materiais a base de carbono e os catalisadores compostos por  $WO_3$ /quitosana apresentaram uma estrutura cristalina similar ao  $WO_3$ . A partir do espectro Raman e da análise de MEV e EDS, foi possível observar que não há uma homogeneidade na distribuição de  $WO_3$  sobre o suporte. O teor de massa obtido de W foi de 18,92, 30,62 e 45,04% para os catalisadores de 10, 20 e 40%, respectivamente. Entre as condições de tempo, temperatura, teor de semicondutor, solvente, oxidante e quantidade de catalisador avaliadas nas reações de catálise, foi encontrado que 60°C, 120 minutos, 20% de  $WO_3$  e 10mg de catalisador utilizando 2 mL acetonitrila e 25  $\mu$ L  $H_2O_2$  são as condições ótimas para uma seletividade acima de 90% para sulfonas, enquanto para sulfóxidos, foi utilizado metanol como solvente, mantendo as condições relatadas para seletividade de 80%. A partir disso, foi possível observar que o catalisador otimizado apresentou boa estabilidade, permitindo o escalonamento do processo e mantendo os valores de conversão. Ao avaliar o escopo foi observado que o catalisador se mostrou eficiente para a oxidação de outros sete sulfetos. Por fim, um possível mecanismo foi sugerido com a contribuição principal do radical hidroperoxila e do déficit de densidade eletrônica. Portanto, o catalisador obtido se mostrou como uma excelente alternativa para ser aplicada na reação de oxidação de sulfetos.

Palavras-chave: oxidação, sulfetos, biomassa,  $WO_3$ .

## ABSTRACT

The application of heterogeneous catalysis for the oxidation of sulfides is a widely utilized method for the conversion to sulfones. In thought of that, the present study assessed the application as a catalyst composed of tungsten oxide and chitosan biomass to obtain sulfones and sulfoxides, evaluating different reactional factors important to this reaction, analyzing the conversion and selectivity. The applied  $WO_3$  was obtained by the method of coprecipitation and was then immobilized to the chitosan support, evaluating the percentages of 10, 20, and 40% of m/m of  $WO_3$ /chitosan. This material was analyzed by XRD, Raman, SEM and EDS. They showed that the obtained  $WO_3$  has a monoclinic crystalline structure, the chitosan showed an amorphous nature, characteristic of carbon based materials while the  $WO_3$ /chitosan compounds showed a similar crystalline structure to the  $WO_3$ . Through Raman spectra and SEM and EDS analysis, it was possible to observe that there was no homogeneity in the distribution of  $WO_3$  over the support. The W ratio in the materials was calculated and found that 18.92, 30.62, and 45.04% of their weight was W for the 10, 20, and 40%  $WO_3$ /chitosan synthesized. It was possible to obtain the values of time, temperature,  $WO_3$  ratio, solvent, oxidant and mass of catalyst being them 60°C, 120 minutes, 20% of  $WO_3$ , and 10 mg of catalyst with 2 mL of acetonitrile and 25  $\mu$ L of  $H_2O_2$  as the optimal conditions for the formation of over 98% of sulfones, while for sulfoxides, methanol was used instead of acetonitrile, reaching 80% of selectivity. Then, the stability of the catalyst was observed, allowing the scaling of the process, maintaining the values of conversion. Evaluating the scope, it was observed that the catalyst was efficient for the oxidation of seven other sulfides. Finally, a mechanism was suggested with a main contribution of the hydroperoxyl radical and the deficit of electronic density. Therefore, the obtained catalyst showed itself as an excellent alternative to be applied in sulfide oxidation reactions.

Keywords: oxidation, sulfides, biomass,  $WO_3$ .

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Crescimento populacional em comparação com o crescimento da produção de amônia através do método Haber-Bosch. ....	16
<b>Figura 2:</b> Distribuição de processos catalíticos e não catalíticos.....	17
<b>Figura 3:</b> Mecanismo de atuação de um semiconductor na oxidação de materiais. .	18
<b>Figura 4:</b> Oxidação de sulfetos a sulfóxidos e sulfonas.....	21
<b>Figura 5:</b> DRX dos materiais sintetizados: (a) WO <sub>3</sub> , (b) quitosana, (c) QT1W, (d) QT2W e (e) QT4W. ....	33
<b>Figura 6:</b> Espectro Raman dos materiais sintetizados: (a) WO <sub>3</sub> , (b) QT, (c) QT1W, (d) QT2W e (e) QT4W.....	34
<b>Figura 7:</b> MEV e EDS da amostra QT. ....	36
<b>Figura 8:</b> MEV e EDS da amostra QT1W.....	36
<b>Figura 9:</b> MEV e EDS da amostra QT2W.....	37
<b>Figura 10:</b> MEV e EDS da amostra QT4W.....	37
<b>Figura 11:</b> Modelo de oxidação do tioanisol. ....	38
<b>Figura 12:</b> Otimização de temperatura e tempo, a 30 °C ((a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min), 50° C ((d) 30 min, (e) 60 min e (f) 120 min) e 70 °C ((g) 30 min, (h) 60 min e (i) 120 min). ....	38
<b>Figura 13:</b> Otimização de temperatura e tempo a 60 °C por ((a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min. ....	39
<b>Figura 14:</b> Utilização de diferentes oxidantes para o processo catalítico. ....	40
<b>Figura 15:</b> (a) Otimização da quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (b) da massa do catalisador. .	41
<b>Figura 16:</b> Uso de diferentes solventes no processo de oxidação de sulfetos. ....	42
<b>Figura 17:</b> Reciclo catalíticos de oxidação de sulfetos realizados com a) acetonitrila e b) metanol. ....	43
<b>Figura 18:</b> Escalonamento catalítico empregando-se acetonitrila como solvente. ..	44
<b>Figura 19:</b> Descrição do escopo catalítico.....	45
<b>Figura 20:</b> Eficiência catalítica frente a sequestradores de espécies reacionais envolvidas no mecanismo de oxidação.....	46

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Características, vantagens e desvantagens de materiais comumente utilizados como suporte..... 27

## LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX – Difractometria de Raios-X

EDS – Detector de Energia Dispersiva

FTIR – Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier

IdBz – Iodobenzeno

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

QT – Quitosana

QT1W – Catalisador com 10% de m/m de WO<sub>3</sub>/Quitosana

QT2W – Catalisador com 20% de m/m de WO<sub>3</sub>/Quitosana

QT4W – Catalisador com 40% de m/m de WO<sub>3</sub>/Quitosana

TBHP – Terc-butil hidroperóxido

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
1.1. Catálise Heterogênea .....	15
1.2. Oxidação de Sulfetos .....	20
1.3. Trióxido de tungstênio (WO <sub>3</sub> ) .....	23
1.4. Suportes catalíticos a base de carbono .....	25
2. Objetivos.....	28
2.1. Objetivo Geral .....	28
2.2. Objetivos Específicos.....	29
3. Métodos Experimentais de Síntese e Caracterização .....	29
3.1. Síntese dos Materiais Aplicados .....	29
3.1.1. Síntese do WO <sub>3</sub> .....	29
3.2.2. Fixação do Semicondutor no suporte.....	30
3.2. Caracterizações .....	30
3.3. Processo catalítico .....	31
3.4. Sondas Espectroscópicas de identificação de espécies radicalares.....	<b>Erro!</b>
<b>Indicador não definido.</b>	
4. Resultados e Discussão .....	32
4.1. Caracterização do Catalisador .....	32
4.1.1. Difratomia de Raios-X (DRX).....	32
4.1.2. Espectroscopia Raman.....	33
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	35
4.2. Otimização das condições Catalíticas .....	37
4.3. Estabilidade, escalonamento e escopo.....	42
4.4. Mecanismo.....	45
4.4.1. Sequestradores.....	45
5. Conclusões.....	47
6. Referências .....	48



## 1. Introdução

Na atualidade, pesquisa, indústria e meio ambiente se aliam cada vez mais. Devido a isto, tem se desenvolvido pesquisas voltadas para aplicações industriais tendo uma preocupação com o impacto ao meio ambiente. Quando se trata de catálise, busca-se achar um ponto de encontro entre essas três áreas. A catálise heterogênea, um dos principais métodos aplicados em processos industriais, tem buscado o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, com alta conversão e seletividade, além de maior facilidade de reciclo e tempo de vida útil, fazendo com que estes reduzam ao máximo a formação de subprodutos e o gasto desnecessário de reagentes durante a reação (NASROLLAHZADEH et al., 2020).

Diante disso, a oxidação de sulfetos é uma importante reação devido ao fato de ser aplicado na remoção de compostos de enxofre do petróleo, como também é um método amplamente utilizado na síntese de sulfonas (VEISI et al., 2018). A presença de sulfetos é um problema ambiental com consequências significativas. Esses sulfetos presentes em combustíveis fazem com que tubulações e meios de transporte sejam lentamente deteriorados com o tempo, o que pode resultar em vazamentos e, conseqüentemente, grandes impactos ambientais. Além disso, a presença destes compostos durante a queima de combustível pode resultar na formação de óxido de enxofre, o grande responsável pelo fenômeno de chuva ácida, muito nocivo ao meio ambiente (GHANBARI KERMANSHAHI; BAHRAMI, 2019).

Catalisadores de diferentes naturezas podem ser aplicados para este tipo de reação de oxidação, entretanto tem-se buscado utilizar materiais como óxidos de semicondutores devido à sua abundância, aplicação de diferentes métodos de obtenção e às excelentes propriedades que eles podem apresentar. Mediante a isto, o trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) tem sido estudado para pesquisas em processos catalíticos. Este óxido apresenta excelentes propriedades, é um semicondutor do tipo n, apresenta boa estabilidade química em meio ácido e possui uma energia de banda proibida (*band gap*) de aproximadamente 2,4 eV (LOZANO-ROSAS et al., 2021). Uma das formas de se aplicar catalisadores como o  $WO_3$  é a partir do uso de um suporte catalítico, este permite uma melhor dispersão do material contribuindo para o aumento da área superficial, além de contribuir para maiores ciclos de reuso do catalisador. Suportes geralmente são substâncias que tem uma grande

superfície capaz de alojar espécies dentro de poros na sua estrutura. É importante que os suportes sejam inertes quando juntados a outros materiais, logo o sinergismo entre suporte e material catalítico é uma excelente estratégia para o desenvolvimento de catalisadores com propriedades aprimoradas para processos industriais (CHEN et al., 2023; RANGRAZ; NEMATİ; ELHAMPOUR, 2018).

Neste contexto, suportes a base de carbono mostram-se como excelentes suportes catalíticos devido ao seu baixo custo, fácil acessibilidade e boas características de reciclagem, além de poderem ser obtidos a partir da biomassa. Mediante ao exposto, neste estudo foi desenvolvido um catalisador a partir de óxido de tungstênio suportado em biomassa de quitosana (MOLNÁR, 2019). Este catalisador foi aplicado para a reação de oxidação de sulfetos avaliando algumas condições de reação como tempo, temperatura, teor de  $WO_3$ , oxidantes, solventes e quantidade de catalisador. Além disso, foi determinado as espécies que são responsáveis pela boa atuação do catalisador, estabilidade e o escopo reacional.

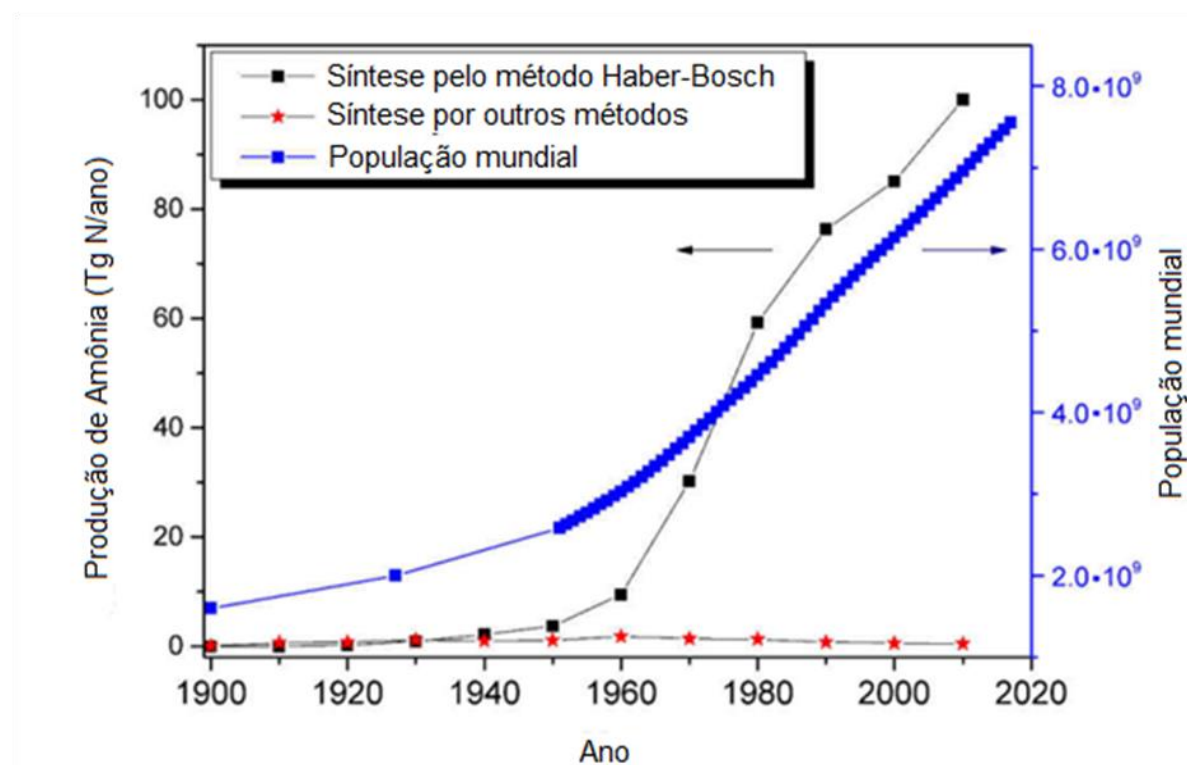
### 1.1. Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea faz parte de muitas reações que são vistas na vida cotidiana: é muito provável que vários dos produtos usados diariamente dependam de processos catalíticos para que cheguem ao seu estado final (RODUNER, 2014). Por estarem presentes em tantos tipos diferentes de reações, é difícil listar e descrever todos os tipos e variedades de catálises que existem, mas a verdade é que algumas delas se destacam sobre outras, como é o caso das reações de oxidação.

Antes de entrar nessas reações em específico, é interessante destacar a importância que a descoberta de processos catalíticos teve para toda a população. No início do século passado, no ano de 1918, Fritz Haber foi laureado com o Nobel de Química pela descoberta da síntese do amoníaco, importante na fabricação de fertilizantes, a partir de uma catálise utilizando ósmio (HUGH S. TAYLOR, 2018). O processo ainda foi melhorado com o passar dos anos e outros estudos na área foram desenvolvidos, passando por diversos outros catalisadores, que fizeram com que a produção de fertilizantes disparasse e crescesse quase no mesmo ritmo que a população, ajudando a combater a escassez de comida.

Processos como esse mostram o tamanho da importância da catálise e como ela realmente está presente no dia a dia. A **Figura 1** coloca em perspectiva o quão importante foi o crescimento desse tipo de produção para o desenvolvimento humano. Com o exponencial crescimento populacional a partir dos anos 1940, era necessário que medidas fossem tomadas para que a fome não se tornasse um problema ainda maior do que já é atualmente. É seguro dizer que sem o desenvolvimento de um processo dessa magnitude, dificilmente a população mundial chegaria aos números que se tem hoje (WACŁAWEK; PADIL; ČERNÍK, 2018).

**Figura 1:** Crescimento populacional em comparação com o crescimento da produção de amônia através do método Haber-Bosch.



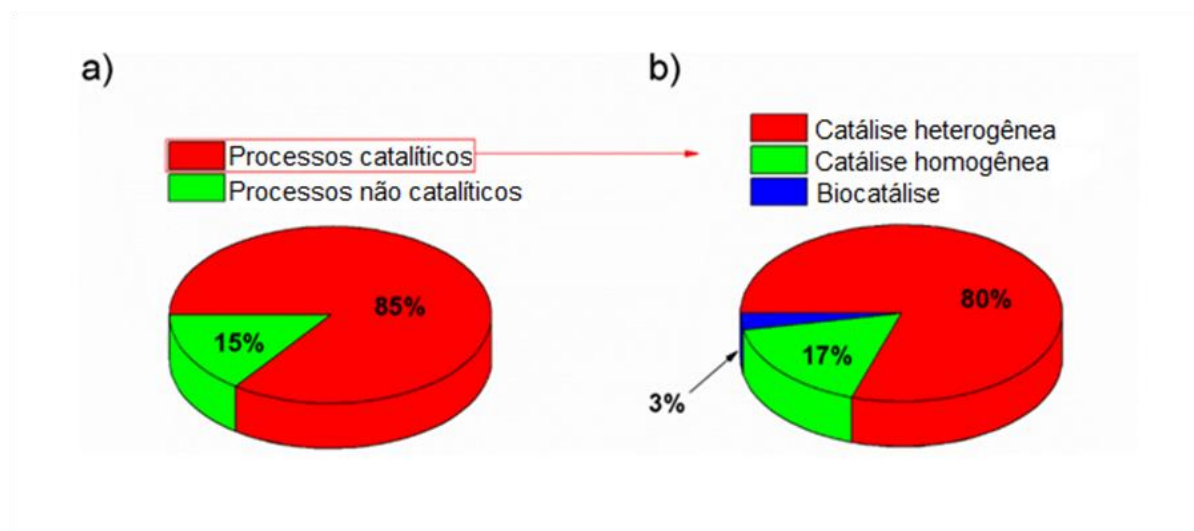
Fonte: Adaptado de WACŁAWEK, S. 2018.

A catálise heterogênea é um tipo de reação que consiste em utilizar um catalisador em diferente fase dos reagentes. A vantagem de fazer isso é que se torna muito mais fácil e barato reciclar o catalisador para que ele seja reutilizado várias vezes. Esses catalisadores são geralmente moléculas inorgânicas que são suportadas em substratos inertes, como alumina, sílica, zeólitas ou biomassa (ALI et al., 2014). Entre os processos aplicados na indústria e em outros ramos os processos de catálise heterogênea são amplamente utilizados. A figura 2 mostra a

distribuição dos processos catalíticos e o uso da catálise heterogênea quando comparado aos outros tipos de processos catalíticos e não catalíticos.

Pelo fato de ser mais fácil de serem reutilizados, catalisadores heterogêneos dominam as reações de catálise (**Figura 2**). Essa facilidade faz com que os processos, tanto industriais como laboratoriais, sejam muito menos custosos, primeiramente por se tratar de uma catálise, diminuindo a energia e os recursos necessários para desenvolver a reação, e secundamente por serem mais facilmente reciclados do que os homogêneos. Separar as fases de uma solução heterogênea é muito menos trabalhoso do que de uma homogênea, o que acaba otimizando tempo e dinheiro, recursos extremamente valiosos.

**Figura 2:** Distribuição de processos catalíticos e não catalíticos.



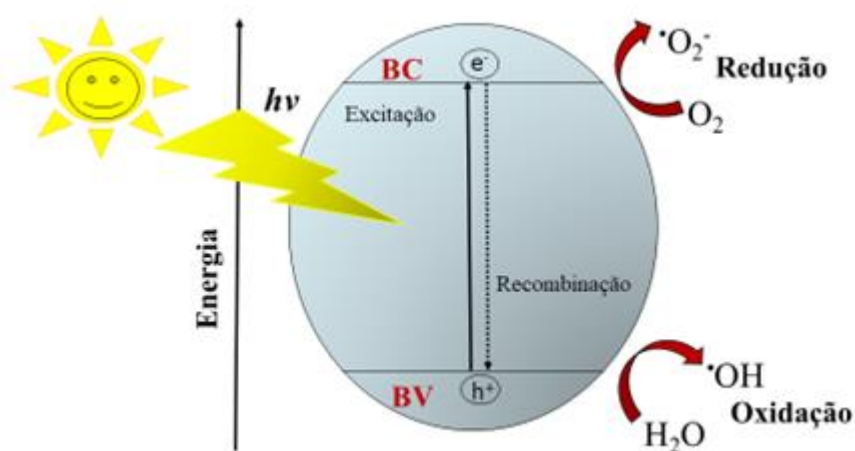
Fonte: WACŁAWEK, S. 2018.

O uso de catalisadores heterogêneos particulados é útil e muito explorado no ramo de catálise, pois o seu tamanho interfere na reatividade dos catalisadores e assim proporciona melhores resultados. Porém, é preciso tomar cuidado, pois quando reduzidos à escala nanométrica, os catalisadores podem ter algumas de suas propriedades alteradas, como alterações no estado físico, modificações nas propriedades magnéticas e em suas propriedades óticas (CHATURVEDI; DAVE; SHAH, 2012).

Como já descrito anteriormente, as reações de oxidação são um importante tipo de processo de catálise heterogênea. Ao se aplicar esse tipo de reação, existe uma preocupação com os tipos catalisadores que podem ser utilizados e seu

impacto sobre o meio ambiente. Em processos mais antigos, a oxidação de álcoois, monóxido de carbono, olefinas e alcenos ocorriam a partir do uso de permanganatos, peróxidos orgânicos, cromatos, entre outros (NASROLLAHZADEH et al., 2019). Pensando em tornar esses processos menos nocivos ao ambiente evitando o uso de tais catalisadores orgânicos, os semicondutores surgiram como uma alternativa muito interessante. Utilizá-los como catalisadores nesses processos é uma estratégia promissora devido às características intrínsecas a esses materiais. Os semicondutores são materiais que possuem uma descontinuidade entre a banda de valência e a banda de condução, determinado como banda de energia proibida (*band gap*). Quando fotoexcitados em solvente aquoso, os elétrons da banda de valência do semicondutor são deslocados para a banda de condução gerando as espécies reativas de oxigênio (REIS et al., 2022). Na **Figura 3** se observa o processo de formação de espécies reativas de oxigênio a partir da fotoexcitação de um semicondutor.

**Figura 3:** Mecanismo de atuação de um semicondutor na oxidação de materiais.



**Fonte:** Própria.

Óxidos de metais semicondutores são exemplos clássicos de catalisadores que são utilizados em reações de oxidação, tendo um grande destaque para o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Devido alta disponibilidade, baixa toxicidade, alta reatividade e boa estabilidade do  $\text{TiO}_2$ . Outros óxidos como óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e óxido de ferro II ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) também podem ser utilizados em reações de oxidação, dependendo do material que se deseja oxidar, apesar de o  $\text{TiO}_2$  ainda ser

um dos mais estudado para este tipo de reação (DEY; MEHTA, 2020). É importante ressaltar que esses materiais são encontrados em abundância e possuem baixo custo, tornando o uso desses catalizadores vantajoso para sua aplicação, o que faz com que eles possam ser desenvolvidos em grandes escalas e sejam cada vez mais eficientes.

Um dos desafios da utilização de óxidos semicondutores em reações de oxidação é a sua reutilização por vários ciclos e uma boa seletividade para as reações. Uma forma de utilizar os catalisadores heterogêneos e melhorar sua eficiência é a imobilização deste material em suportes catalíticos, que podem proporcionar características ainda mais interessantes. A escolha do suporte pode variar dependendo das propriedades que se buscam melhorar no catalisador, além de depender da sinergia da combinação, pois, não é desejável perder características que sejam importantes para a reação a ser realizada. Diferentes finalidades levam ao uso de diferentes combinações de suporte e catalisador.

A utilização destes suportes é importante para que seja extraído do catalisador o máximo de sua capacidade catalítica, eles fazem com que a sua área de contato seja mais bem utilizada sem que haja uma aglomeração das partículas, o que diminui o número de sítios ativos disponíveis e a atividade catalítica do material. Outros motivos podem levar ao uso desses suportes, como o fornecimento de efeitos estéricos e eletrônicos para influenciar a seletividade do processo ou até mesmo para controlar a dissipação do material na reação, que pode diminuir a eficiência.

Para a oxidação de sulfetos, que é a reação de interesse investigada neste estudo, busca-se uma maior seletividade na formação dos produtos, sendo eles o sulfóxido ou a sulfona. Sendo assim, é importante ressaltar que o objetivo de interesse é uma alta seletividade para qualquer um dos dois produtos. Ter como produto apenas um tipo de molécula facilita muito o tratamento após a reação. É claro que o ideal é a busca pelo produto menos reativo e mais previsível, mas a alta seletividade sempre vai ser desejada para os processos catalíticos. Diferentes produtos, mesmo que não sejam o foco do trabalho, podem acabar sendo interessantes para outros tipos de reações e podem servir de referência e foco para outros trabalhos futuros.

## 1.2. Oxidação de Sulfetos

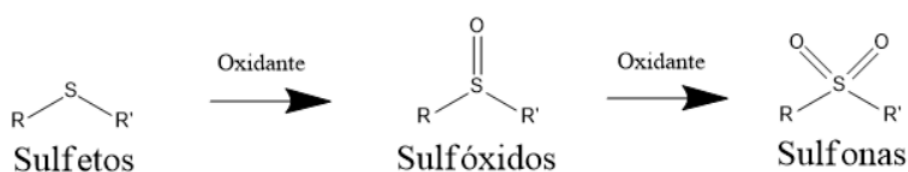
Entre as diferentes classes de compostos organossulfurados, as sulfonas, ou seja, moléculas contendo um grupo funcional sulfonil ( $-\text{SO}_2-$ ) ligado a dois substituintes de carbono, são de particular importância. As sulfonas são blocos de construção altamente versáteis para a síntese orgânica e podem ser utilizadas em uma grande variedade de transformações diferentes (PATAI; RAPPOPORT; STIRLING, 1988). Devido à sua capacidade de participar de vários processos químicos aparentemente diferentes, as sulfonas foram chamadas de pluripotentes (EL-AWA et al., 2009). De fato, a reatividade das sulfonas pode ser modulada de um caráter eletrofílico para um nucleofílico ou mesmo radical por ajuste das condições de reação (TROST; KALNMALS, 2019). Além disso, as sulfonas exibem um conjunto de propriedades estruturais e eletrônicas distintas, que por sua vez levaram a uma infinidade de diferentes aplicações em vários campos, desde agroquímicos e farmacêuticos até materiais funcionais (Q. ASHTON ACTON, 2013). Exemplos selecionados incluem a droga anticancerígena bicalutamida, o antibiótico tianfenicol, o herbicida cafenstrole e o poliéter sulfona (PES), um polímero de alto desempenho.

Considerando esta combinação única de utilidade sintética versátil com uma vasta área de aplicações potenciais, a síntese de sulfonas atraiu atenção considerável ao longo do tempo. As quatro abordagens tradicionais e ainda mais comuns para a construção de sulfonas são a oxidação de sulfetos (ou sulfóxidos), reações do tipo Friedel-Crafts com cloretos de sulfonila, o aprisionamento eletrofílico de sais de ácido sulfínico e a adição de radicais sulfonil a alcenos ou alcinos. Além desses quatro métodos clássicos, novos procedimentos baseados na funcionalização seletiva de ligações C-H e na fixação de dióxido de enxofre surgiram como novidades, permitindo a utilização de ferramentas nos últimos anos (LIU; LIANG; MANOLIKAKES, 2016).

A oxidação de sulfetos é um dos métodos mais antigos, mas ainda amplamente empregados para a síntese de sulfonas. Além disso, a oxidação de sulfeto é realizada em uma enorme escala anual na dessulfurização oxidativa, um processo para a remoção de compostos de enxofre do petróleo bruto (JIANG et al., 2011). Portanto, novas abordagens para melhorar a eficiência geral e a

sustentabilidade da oxidação de sulfeto ainda estão recebendo grande atenção. A oxidação de sulfetos a sulfonas é um processo de duas etapas, que envolve um sulfóxido como intermediário (**Figura 4**). Em geral, a primeira oxidação do sulfeto ao sulfóxido é muito fácil e ocorre facilmente em baixas temperaturas com apenas um equivalente de um oxidante adequado. A segunda etapa, a oxidação do sulfóxido à sulfona, geralmente requer condições mais forçadas, como temperaturas elevadas e excesso de oxidante.

**Figura 4:** Oxidação de sulfetos a sulfóxidos e sulfonas.



**Fonte:** Própria

Os oxidantes mais frequentemente empregados para a síntese de sulfonas via oxidação de sulfetos são perácidos e peróxido de hidrogênio em combinação com ácido acético. (CATARINELLA et al., 2009) prepararam seu produto sulfonado, um inibidor da proteína motora mitótica Kif18A, por refluxo do sulfeto em ácido acético na presença de excesso de peróxido de hidrogênio. Geralmente, esses métodos clássicos estão associados a várias desvantagens, como grande excesso do oxidante, condições de reação altamente ácidas e/ou altas temperaturas. Embora uma variedade de outros oxidantes, como óxido nítrico, diferentes óxidos metálicos, reagentes de iodo hipervalente, halogenados ou perhalogenados possam ser empregados para a oxidação de sulfetos a sulfonas, esses procedimentos são todos problemáticos em termos de reagentes tóxicos, reagentes em excesso, baixa quimiosseletividade ou uso de solventes orgânicos perigosos (MATAVOS-ARAMYAN; SOUKHAKIAN; JAZEBIZADEH, 2020).

Portanto, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de novos catalisadores para uma oxidação mais eficiente e sustentável de sulfetos a sulfonas. Na maioria dos estudos,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que pode ser considerado um oxidante “verde”, é usado (PODGORŠEK; ZUPAN; ISKRA, 2009). Uma variedade de diferentes sistemas de catalisadores homogêneos e heterogêneos foram estudados para

oxidação de sulfetos. A maioria dos sistemas catalíticos é baseada em metais baratos, como titânio, ferro, molibdênio ou tungstênio, porém sistemas sem metal também já foram relatados. Desenvolvimentos recentes também incluem a implementação de um sistema de fluxo baseado em um catalisador de fase líquida iônica imobilizada de polímero à base de peroxometalato (DOHERTY et al., 2015).

A utilização de oxigênio como oxidante terminal oferece outra abordagem atraente para uma oxidação sustentável de sulfetos. Diferentes sistemas, utilizando um catalisador de metal ou sob condições livres de metal, foram descritos (KHANNA; MAIKAP; LQBAL, 1996). Curiosamente, na maioria dos casos, a formação de um peróxido reativo como oxidante ativo é postulada. Em geral, a oxidação com  $O_2$  parece requerer temperaturas mais altas do que procedimentos similares usando  $H_2O_2$ . Infelizmente, a maioria dos relatórios com  $O_2$  como oxidante emprega pelo menos solventes orgânicos problemáticos (XIAO et al., 2020).

Como mencionado, a maioria dessas reações de oxidação é realizada em solventes clássicos, muitas vezes altamente inflamáveis ou tóxicos. Portanto, esforços consideráveis têm sido dedicados à substituição de solventes orgânicos clássicos por alternativas mais sustentáveis. Vários grupos mostraram que os líquidos iônicos oferecem algumas vantagens na oxidação de sulfetos, incluindo uma fácil reciclagem do sistema catalisador líquido-iônico (FU et al., 2017). (LI et al., 2013) demonstraram que os sulfetos podem ser oxidados a sulfonas em água usando oxona como oxidante terminal. Curiosamente, os sulfóxidos são obtidos como produto usando EtOH como solvente (GAYAKWAD; PATIL; SHANKARLING, 2016). (CRAVOTTO et al., 2012) demonstraram uma oxidação livre de solvente de sulfetos a sulfonas por moagem mecânica com oxona. Outros oxidantes, como o perborato de sódio (SPB) ou  $nBu_4NHSO_5$  (TBAOX) também se mostraram eficientes em soluções aquosas (GÓMEZ et al., 2007).

Do ponto de vista ambiental, o método relatado por Jereb et al (ano) pode oferecer a abordagem mais sustentável até agora para a oxidação de sulfetos em sulfonas, onde um pequeno excesso de  $H_2O_2$  a  $75^\circ C$ , na ausência de qualquer catalisador ou solvente adicional, pode fornecer uma variedade de sulfonas com bons rendimentos (JEREB, 2012). A oxidação “verde” de sulfetos em sulfonas teve um tremendo progresso ao longo dos anos e uma variedade de diferentes procedimentos ambientalmente benignos estão disponíveis. Algumas dessas transformações já atendem a maioria dos critérios para uma síntese

verdadeiramente verde. É preciso mencionar que em muitos dos relatórios discutidos, apenas reações com compostos modelo selecionados foram investigadas. Obviamente, a aplicabilidade geral desses procedimentos ainda precisa ser demonstrada em ambientes de laboratório e em escala industrial. Além disso, o uso de espécies oxidantes altamente ativas, como  $O_2$  ou  $H_2O_2$ , está sempre relacionado a questões de segurança. Portanto, haverá um interesse contínuo em desenvolver novos métodos utilizando energia de fontes renováveis como força motriz e implementando procedimentos de oxidação mais seguros.

### 1.3. Trióxido de tungstênio ( $WO_3$ )

O trióxido de tungstênio possui várias formas alotrópicas, principalmente duas estruturas monoclinicas ( $\alpha$ - $WO_3$  e  $\gamma$ - $WO_3$ ), uma estrutura triclinica ( $\beta$ - $WO_3$ ) e uma forma hexagonal ( $h$ - $WO_3$ ). Todas essas formas de  $WO_3$  consistem em cluster octaedros de  $[WO_6]$ . Estruturas monoclinicas e triclinicas formam um arranjo quase cúbico dos octaedros. Eles diferem pelos ângulos de distorção entre os octaedros adjacentes. O  $WO_3$  triclinico é estável apenas em baixas temperaturas ( $T < 17\text{ }^\circ\text{C}$ ) (DIEHL et al., 1971). Cálculos *ab initio* mostraram que o arranjo cúbico ideal dos clusters  $[WO_6]$  não é estável e tenderia à estrutura tetragonal (CORÀ et al., 1996).

Enquanto o  $m$ - $WO_3$  possui arranjos de pequenos túneis romboides cujas grandes diagonais são alternadamente ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ , o  $h$ - $WO_3$  possui uma rede de grandes túneis hexagonais alternados com pequenos túneis triangulares (CAN; COURTOIS; DUPREZ, 2021). A acessibilidade da superfície interna é então melhor para  $h$ - $WO_3$  do que para  $m$ - $WO_3$ . Isso foi evidenciado no trabalho de Sun et al. (2015) por uma capacitância específica mais alta de  $h$ - $WO_3$  com transporte facilitado de prótons ao longo dos túneis (SUN et al., 2015).

SZILÁGYI et al., 2012 investigaram o comportamento de  $m$ - e  $h$ - $WO_3$  para a reação fotocatalítica da decomposição do alaranjado de metila. Os dois materiais foram preparados por tratamento térmico de bronze de tungstênio de amônio hexagonal em ar ou  $N_2$ . O  $h$ - $WO_3$  é formado pelo bronze de tungstênio  $(NH_4)_xWO_{3-y}$  em temperatura moderada (470–550  $^\circ\text{C}$ ), enquanto o  $m$ - $WO_3$  é formado em temperaturas mais altas (600–650  $^\circ\text{C}$ ). Processos de decomposição do bronze de tungstênio de amônio hexagonal foram investigados anteriormente pelo mesmo grupo, que mostrou que amônia residual e/ou íons de amônio são vitais para

estabilizar a estrutura hexagonal (SZILÁGYI et al., 2008). Óxidos azuis são formados quando  $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$  é decomposto em  $\text{N}_2$ , o que mostra a presença de óxidos de tungstênio reduzidos. Ao contrário, os óxidos amarelos são obtidos pela decomposição do bronze de tungstênio no ar. No entanto, análises de espectroscopia de fotoelétrons dos materiais oxidados mostra que pequenas quantidades de  $\text{W}^{5+}$  e  $\text{W}^{4+}$  ainda estão presentes no h- $\text{WO}_3$ , enquanto o tungstênio no m- $\text{WO}_3$  está inteiramente na forma de  $\text{W}^{6+}$ . m- $\text{WO}_3$  é mais ativo do que h- $\text{WO}_3$  na reação de fotocatalise porque a recombinação elétron-buraco é menos provável em  $\text{WO}_3$  com 100%  $\text{W}^{6+}$  (sem defeitos locais). Além da difração de raios X (XRD), a espectroscopia Raman é uma boa técnica para distinguir as fases de  $\text{WO}_3$ .

O  $\text{WO}_3$  está entre os óxidos de metais de transição mais ácidos (BUSCA, 1999). Muitos poucos estudos foram dedicados às propriedades ácidas de óxidos de tungstênio não suportados. KANAN et al., 2002 estudaram a alteração da concentração do sítio ácido após a desidroxilação/desidratação da superfície do m- $\text{WO}_3$ . Eles concluíram que as mudanças na concentração do sítio ácido de Brønsted/Lewis (B/L) não estavam relacionadas ao grau de desidroxilação, mas sim a uma leve redução da superfície do  $\text{WO}_3$ . CHOI et al., 2014 investigou a acidez da superfície de  $\text{WO}_3$  mesoporoso sintetizado usando KIT-6 como modelo rígido. A caracterização do sítio ácido ( $\text{NH}_3$ -TPD, FTIR de piridina adsorvida) mostrou que  $\text{WO}_3$  mesoporoso expõe predominantemente sítios ácidos de Lewis associados a  $\text{W}^{6+}$  e provavelmente foram sítios coordenadamente insaturados de  $\text{W}^{6+}$ .

Um estudo semelhante realizado por KASIAN et al., 2014, mostrou que a concentração de sítio ácido do  $\text{WO}_3$  mesoporoso foi aumentada por um tratamento redutor suave em hidrogênio a 250 °C. YUE et al., 2015 estudaram a reatividade de m- $\text{WO}_3$ , h- $\text{WO}_3$ , bronze de tungstênio hexagonal (HATB) e  $(\text{NH}_4)_{0,33-x}\text{WO}_{3-z}$  para a hidroconversão da reação de n-heptano (Pd foi adicionado aos óxidos de W como função de hidrogenação). A reatividade n-heptano revelou a formação de sítios ácidos de Brønsted fortes, certamente ligados à redução de  $\text{W}^{6+}$  para estados de valência mais baixos, os prótons permitindo a neutralização de cargas negativas localizadas em W-O-W formadas com íons  $\text{W}^{(6-x)+}$ . LI et al., 2014b investigaram o comportamento dos aglomerados de  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  na conversão de etanol deuterado ( $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OD}$ ). Desidratação e desidrogenação podem ocorrer. A conversão geral de álcool estaria correlacionada com a acidez de Lewis, enquanto a seletividade (desidratação vs. desidrogenação) refletiria as propriedades redox do

óxido (ou seja, a propensão de Mo ou W para reduzir do estado VI para V no meio de reação). A reação foi realizada com trimeros  $(\text{MO}_3)_3$  ( $M = \text{W}$  e Mo) suportados em grafeno. Outros suportes e outras reações foram testados com diferenças contrastadas entre os óxidos de Mo e W dependendo do substrato (ROUSSEAU et al., 2014).

A acidez das espécies  $\text{WO}_x$  depende claramente da cobertura da superfície de W. De fato, nanopartículas de  $\text{WO}_3$  pouco cristalinas e  $\text{WO}_3$  cristalino volumosas apresentam acidez única (CAN; COURTOIS; DUPREZ, 2021). Por exemplo,  $\text{WO}_3$  cristalino exibe acidez de Brønsted, não encontrada em locais dispersos de  $\text{WO}_4$ . Conseqüentemente, a acidez dos catalisadores depende fortemente das espécies de superfície  $\text{WO}_x$  obtidas, que dependem do protocolo de preparação e da carga de tungstênio. Os sítios ácidos de Brønsted são relatados como sendo principalmente dependentes da presença de espécies poliméricas de politungstato (LI et al., 2014a). Os sítios ácidos de Lewis estão associados a sítios  $\text{W}^{6+}$  coordenativamente insaturados ou centros de íons W isolados (BHAUMIK; DHEPE, 2017). A relação B/L depende do suporte. Os sítios Lewis são os sítios ácidos mais abundantes nos catalisadores  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . A adição de óxido de tungstênio na alumina gera sítios de Brønsted e Lewis, e a proporção de sítios de Brønsted aumenta com o carregamento de tungstênio. Os sítios ácidos mais fortes são encontrados no sistema  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ , onde um fenômeno de condensação entre os sítios Lewis e Brønsted pode ocorrer durante o tratamento de calcinação (LI et al., 2014a). Novas espécies de tungstatos de superfície aparecem com vários graus de polimerização de  $\text{WO}_3$ , levando a uma coordenação octaédrica que promove um aumento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted (PAGANINI et al., 1997).

Existem alguns estudos que mostram a eficiência do  $\text{WO}_3$  em processos de oxidação de sulfetos. A grande área de superfície e principalmente a seletividade do óxido são motivos que levaram a exploração de seu uso neste tipo de reação (SUN et al., 2015; THAKUR; SUDALAI, 2003). Como já dito, é muito importante que se tenha uma grande seletividade nesse processo, pois se evita que outros subprodutos venham a ser formados, para que sejam mais facilmente tratados.

#### 1.4. Suportes catalíticos a base de carbono

O carbono tem sido considerado um bom material de suporte de catalisador por causa de sua estrutura porosa diversa, resistência a ambientes ácidos e básicos, baixo custo, fácil acessibilidade, boas características de reciclagem, baixa densidade e capacidade de sintetizar variantes ou traços de engenharia pós-sinteticamente usando uma ampla gama de métodos de fabricação, ativação e carbonização (YÜRÜM; TARALP; VEZIROGLU, 2009). A extraordinária versatilidade do elemento químico central carbono deu origem a uma grande diversidade de formas estruturais de carbono sólido, conhecidas como polimorfos, que são compostas inteiramente de carbono, mas possuem diferentes estruturas físicas. Duas variantes são carbonos amorfos e carbonos cristalinos.

Grafite e diamante são as duas formas cristalinas de carbono mais conhecidas e têm sido amplamente utilizadas em lubrificantes, eletrodos, joias e outras aplicações industriais. Fullerenos e nanofibras de carbono começaram a surgir nas décadas de 1960 e 1970. Mas somente desde a descoberta formal de nanotubos de carbono por Iijima em 1991, esses materiais de carbono estruturados tubulares/fibras estimularam pesquisas em áreas mais amplas de aplicação, incluindo semicondutores, aeroespacial, catálise e armazenamento de gás (IJIMA, 1991). O debate sobre as vantagens e desvantagens desses materiais de carbono cristalino continua. No entanto, alguns desses materiais encontraram aplicação industrial e mostram desempenho superior para aplicações como eletrodos de células de combustível e catálise (MOSTOFIZADEH et al., 2011).

Como a outra forma principal de carbono, o carbono amorfo é feito principalmente de folhas de grafite sem ordem regular, caracterizadas por fortes ligações covalentes no plano basal (SKUBISZEWSKA-ZIĘBA et al., 2011). O carvão ativado é um dos carbonos amorfos mais comuns. O seu fabrico e utilização remontam ao século XIX. A utilidade do carvão ativado deriva principalmente de seus altos volumes de microporos e mesoporos e da alta área superficial resultante. Os processos de fabricação modernos envolvem basicamente três etapas principais, a saber: preparação da matéria-prima, carbonização a baixa temperatura e ativação. As matérias-primas são matéria carbonácea, como madeira, turfa, carvão (com antracito e carvões betuminosos sendo a principal fonte), coque de petróleo, casca de coco, nozes de frutas e outras fontes derivadas de biomassa. Devido à presença de geometrias e volumes de poros favoráveis, os carvões

ativados têm sido usados nas áreas de separação e armazenamento de gases, purificação de água, catálise e eletroquímica (YANG; CHIANG; BURKE, 2011).

Nos últimos anos, os carbonos modelados surgiram como um tipo de carbono “amorfo” com tamanho de poros e estruturas bem controladas. Eles são sintetizados usando abordagens de modelagem dura e macia e possuem áreas de superfície extremamente altas (até 4100 m<sup>2</sup>/g) e grandes volumes de poros (tão grandes quanto 2,25 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) que os tornam candidatos extremamente promissores para aplicações como suportes de catalisadores e adsorventes (FANG et al., 2009; LIN; LO; MOU, 2011; MATSUOKA et al., 2005).

Diante do exposto anteriormente, é importante então entender qual é o papel do suporte e como ele pode agregar às características do catalisador, buscando definir uma solução para os problemas que foram encontrados para o catalisador. Desta forma, o suporte deve ajudar a extrair o máximo do catalisador, melhorando a ativação dos sítios onde ocorrem as reações, com excelente condutividade eletrônica, resistência mecânica para que o reciclo do material seja mais eficiente, uma boa estabilidade térmica e que seja inerte.

Todas essas características descritas, fazem com que a catálise possa ser ainda mais eficiente enquanto ainda mais verde o que pode resultar em um alto desempenho e baixo impacto ambiental, enquanto retira compostos que podem se tornar prejudiciais ao meio ambiente. Na Tabela 1 a seguir, podemos ver uma comparação dos diferentes tipos de suportes e como e por que cada um deles seria uma boa opção e quais seriam os maiores problemas enfrentados por cada um deles.

**Tabela 1:** Características, vantagens e desvantagens de materiais comumente utilizados como suporte.

<b>Material suporte</b>	<b>Características</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Alumina	(1) Dureza (2) Alto ponto de fusão e alta força de compressão (3) Resistência a abrasão e ataque químico (4) Alta condutividade termal	(1) Termicamente estável (2) Ordenado aleatoriamente (3) Grande área de superfície e volume do poro (4) Poros bem ordenados	(1) Dificuldade de controlar a velocidade de hidrólise de precursores de alumínio

		(5) Tamanho do poro estreito	
Sílica	(1) Tendência de formar grandes redes (2) Encontrado na natureza e em organismos vivos (3) Dureza	(1) Alta eficiência (2) Alta seletividade (3) Altamente estável (4) Força mecânica	(1) Baixa compatibilidade (2) Formação de aglomerados
Zeólitos	(1) Microporos (2) Inerte (3) Excelente condutividade eletrônica	(1) Altamente eficiente (2) Menos ou nenhuma corrosão (3) Sem problemas de descarte ou desperdício (4) Alta estabilidade térmica (5) Fácil de configurar processos contínuos (6) Ótima adaptabilidade para praticamente todos os tipos de catalisadores	(1) Adsorção irreversível ou bloqueio estérico ou produtos secundários pesados (2) Impossibilidade de uso da microporosidade (3) Seletividade de forma difícil de ser explorada
Carbono	(1) Não-metálico (2) Tetravalente (3) Estrutura porosa	(1) Alta força mecânica (2) Grande área de superfície (3) Excelente condutividade eletrônica (4) Boa elasticidade (5) Estabilidade térmica (6) Inerte	(1) Alta temperatura de ativação física (2) Alto preço (3) Emissão de gases estufa durante a pirólise

Fonte: Adaptada de ALI et al., 2014

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo Geral

O trabalho desenvolvido tem como objetivo suportar  $WO_3$  em carbono advindo da biomassa de quitosana calcinada aplicando-o como catalisador na oxidação de sulfetos a sulfonas e sulfóxidos.

## 2.2. Objetivos Específicos

- Obter o  $\text{WO}_3$  pelo método de coprecipitação;
- Suportar o  $\text{WO}_3$  em biomassa de quitosana;
- Investigar as propriedades estruturais, morfológicas e catalíticas do  $\text{WO}_3$ /quitosana;
- Avaliar a concentração de  $\text{WO}_3$  no suporte;
- Otimizar as condições reacionais para a oxidação de sulfetos (tempo, temperatura e massa);
- Avaliar o uso do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  frente aos oxidantes convencionais;
- Avaliar o escalonamento, estabilidade e escopo reacional;
- Sugerir o mecanismo para a oxidação dos sulfetos.

## 3. Métodos Experimentais de Síntese e Caracterização

### 3.1. Síntese dos Materiais Aplicados

#### 3.1.1. Síntese do $\text{WO}_3$

Inicialmente, preparou-se uma mistura contendo 1,21 mmol de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 99.8%), 1,20 mmol de oxalato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Aldrich, 99.9%) e 33 mL de água deionizada e adicionou-se a um reator com controle de temperatura. A esta mistura inicial foi adicionada 9 mL de ácido clorídrico (HCl, Synth, 37%) sob agitação para a formação de ácido túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) em suspensão (pH~1), em seguida foi adicionado 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, 130v, Neon) a esta suspensão mantendo sob agitação. O precipitado formado em suspensão foi totalmente dissolvido e uma solução límpida foi obtida. Após isso, 30 mL de etanol (ExactaDerme, 70%) foi adicionado ao sistema com agitação por 10 min para obter uma solução límpida e estável. A síntese foi realizada a 85 °C por 3 horas. O material foi lavado com água deionizada por 5 vezes e seco a 80 °C por 12 horas, logo após foi calcinado em forno micro-ondas por 500 °C por 30 min com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min.

### 3.2.2. Fixação do $WO_3$ no suporte

Para fixação do catalisador no suporte, utilizou-se o  $WO_3$  sintetizado anteriormente. Como fonte de carbono, utilizou-se o biopolímero natural quitosana (Aldrich, peso molecular médio).

Inicialmente, pesou-se 250 mg de quitosana, e a massa respectiva de  $WO_3$ , fixando-se as proporções de 10, 20 e 40% (m/m). Adicionou-se a massa de quitosana em um béquer de 50 mL juntamente de 20 mL de acetona (Qhemis, 99,5%). Em um segundo béquer de 50 mL, adicionou-se a massa correspondente de  $WO_3$  com 10 mL de acetona. Após isto, os dois béqueres foram colocados em ultrassom por 5 min, para dispersão dos sólidos na acetona e, adicionou-se o béquer com  $WO_3$  na quitosana. A solução resultante foi submetida a banho ultrassônico por 20 min, seguido de secagem em estufa á 60°C. Após seco, o catalisador foi homogeneizado em almofariz e calcinado em forno convencional a 300°C por 120 min, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Por fim, o catalisador foi novamente homogeneizado e triturado em almofariz. As amostras foram nomeadas como  $WO_3$ , para o semicondutor sem suporte, QT para o suporte, e QT1W, QT2W e QT4W para os catalisadores sintetizados com 10, 20 e 40% de  $WO_3$  no suporte de carbono, respectivamente.

### 3.2. Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) em um Difratorômetro de Raios-X Rigaku, modelo DMax2500PC. O equipamento foi operado em 40 kV e 60 mA utilizando radiação  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Uma taxa de varredura de 0,02°/min foi usada na faixa entre 10 e 100°. Os difratogramas de pó foram comparados com os padrões de difração de acordo com as folhas cristalográficas do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Os dados espectroscópicos Raman foram obtidos em um espectrofotômetro iHR550 (HoribaJobin-Yvon, Japão) equipado com um detector de dispositivo de carga acoplada e um laser de íons de argônio (MellesGriot, EUA) operando a 633 nm com potência de 200 mW. As imagens microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas usando um

microscópio eletrônico de bancada acoplado com espectrofotômetro de energia dispersiva (EDS) Hitachi TM4000Plus II Zeiss LEO 1550 operando a 15 kV.

### 3.3. Processo catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em frascos de 4 mL sob agitação magnética a 700 rpm/min. O procedimento experimental foi realizado dispersando o catalisador em uma solução com 0,1 mmol de substrato sulfetado e 2 mL de solvente contendo 15  $\mu$ L de hexadecano (Aldrich, 99%) (como padrão interno) seguido da adição de um oxidante ao sistema reacional. Os parâmetros de carga de catalisador (10, 7,5, 5 e 2,5 mg), tipo de solvente Acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (Dinâmica, 99,8%), Etanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Honeywell, 99,9%), Metanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (Panreac, 99,9%), Acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) (Honeywell, 100%), Isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) (Dinâmica, 99%), n-Octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) (Dinâmica, 95%) e Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) (Honeywell, 99,99%), tipo de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30%, 130v, Neon), TBHP (Aldrich, 70%), iodobenzeno (98%, Aldrich) e ar, volume do oxidante (0,6-0,2 mmol), tempo (30, 60 e 120 min) e temperatura (30, 50, 60 e 70  $^\circ\text{C}$ ) foram otimizados durante os processos catalíticos. Ao final da catálise, uma alíquota foi retirada e diluída em 2 mL de acetato de etila (Honeywell, 97%) para análise em cromatógrafo a gás (GC, Agilent 8860) provido de detector de ionização de chama (FID), utilizando uma coluna apolar de (5% - fenil)-metilpolissiloxano (Agilent J&W HP-5). As análises foram realizadas em duplicata. Experimentos com sequestradores de espécies reacionais foram realizados seguindo o mesmo procedimento em condições otimizadas, adicionando quantidades equimolares de sequestradores: Ácido Ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) (Synth, 99%) ( $^1\text{O}_2$ ), terc-Butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) (Aldrich, 99%) e Biftalato de Potássio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ) (Synth, 97%) ( $\bullet\text{OH}$ ), EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ) (Neon, 99%) e Oxalato de Amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (Aldrich, 99%) (déficit de densidade eletrônica, D.D.E.), p-Benzoquinona ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ) (Alfa Aesar, 8%) ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ ), e Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Aldrich, 99%) (acumulação de densidade eletrônica, A.D.E.). Para analisar a reciclabilidade do catalisador, o experimento foi repetido usando o mesmo catalisador 4 vezes. O escopo catalítico foi realizado usando sulfetos e sulfonas comerciais à base de tioanisol e tiofeno, sendo identificadas as conversões por GC. Foi realizado também o teste de escalonamento, no qual aumentou-se a escala da

catálise em 5, 10 e 20 vezes. Para isto, utilizou-se balões volumétricos de 25, 50 e 100 mL para que todas as quantidades fossem alcançadas. As quantidades de todos os reagentes foram aumentadas conforme a escala: catalisador, sulfeto, hexadecano, oxidante e solvente.

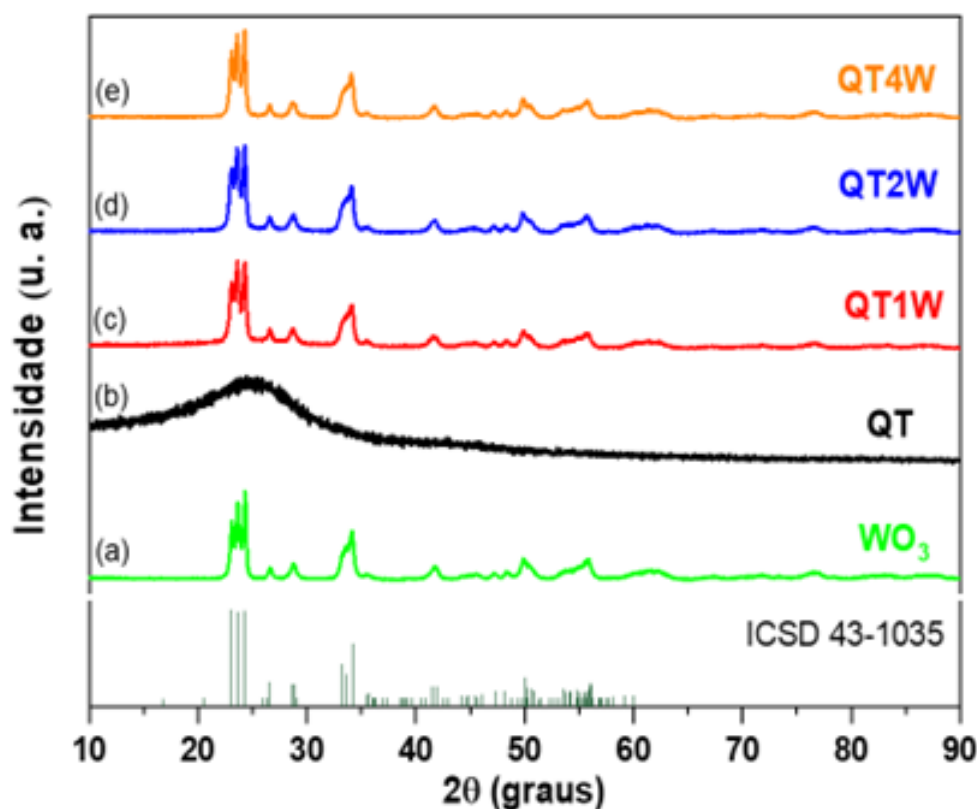
## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do Catalisador

#### 4.1.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada a fim de elucidar a estrutura a longa distância dos catalisadores obtidos, ou seja, identificar a menor unidade de repetição estrutural dentro da amostra e compará-las entre si. Na **Figura 5** são mostrados os difratogramas de todas as amostras obtidas. Na **Figura 5(a)** e com o auxílio do base de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), o difratograma mostra que o  $WO_3$  obtido é de estrutura cristalina do tipo monoclinica e pertencente ao grupo  $P2_1/c$ , sendo equivalente ao padrão JCPDS PDF N°. 43-1035 (WAHYUONO et al., 2019). Esta fase é formada por clusters octaédricos distorcidos de  $[WO_6]$ . Nenhuma outra fase cristalina pôde ser observada, comprovando a pureza do  $WO_3$  obtido. Para a amostra QT (**Figura 5(b)**) é observado uma banda larga centrada na região  $2\theta = 24,46^\circ$ , característico de materiais a base de carbono amorfo, ou seja, sem qualquer indício de ordem a longo alcance (SORRIBES et al., 2021). É possível observar para as amostras QT1W, QT2W e QT4W que os picos característicos de  $WO_3$  têm um aumento na intensidade proporcional ao aumento de  $WO_3$  no suporte. A banda amorfa característica da amostra QT pode ser observada somente como um leve aumento da linha de base do difratogramas entre  $10$  e  $40^\circ$ . De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a estrutura cristalina do  $WO_3$  não é afetada após a sua incorporação no suporte carbonáceo, ou seja, a combustão da matéria orgânica da quitosana para a obtenção do suporte *in situ* não interfere na estrutura cristalina do  $WO_3$ . Parâmetros de cristalinidade do  $WO_3$  serão obtidos no futuro através de dados de refinamento Rietveld e análise da largura meia altura do pico principal de difração (pico mais intenso).

**Figura 5:** DRX dos materiais sintetizados: (a)  $\text{WO}_3$ , (b) quitosana, (c) QT1W, (d) QT2W e (e) QT4W.



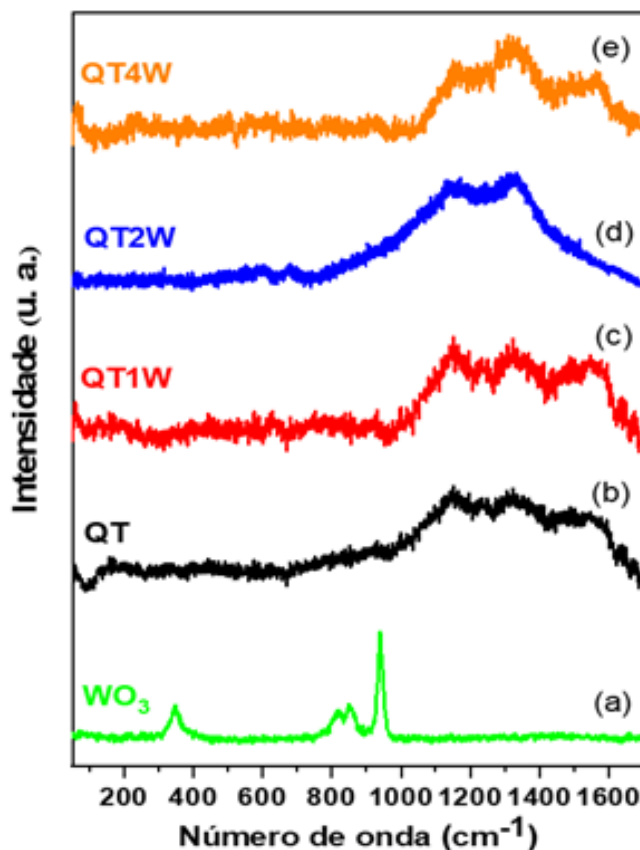
Fonte: Própria.

O teor de metais ativos dentro do catalisador é um parâmetro importante a se medir, uma vez que normalmente é este componente que impacta na viabilidade econômica do catalisador final. Para as amostras QT1W, QT2W e QT4W o teor de W (m/m) obtido foi de 18,92, 30,62 e 45,04%, respectivamente.

#### 4.1.2. Espectroscopia Raman

Assim como os resultados de DRX, os espectros de Raman ajudam a entender a organização do material, porém agora a curta distância. Isto significa que os parâmetros de ordem dos sistemas serão analisados de acordo com as interações entre os átomos, e não da estrutura como um todo como no DRX. Na **Figura 6**, é possível observar os espectros Raman de todas as amostras.

**Figura 6:** Espectro Raman dos materiais sintetizados: (a)  $\text{WO}_3$ , (b) QT, (c) QT1W, (d) QT2W e (e) QT4W.



Fonte: Própria

Para o  $\text{WO}_3$  (**Figura 6(a)**), observa-se os modos Raman localizados em 352, 809 e 944  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos intensos em 944 e 809  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de alongamento do oxigênio (flexão W–O ( $\delta$ ) e deformação O–W–O ( $\gamma$ ), respectivamente) nos clusters de  $[\text{WO}_6]$ . O modo localizado em 352  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de flexão  $\delta$  (O–W–O) (DÍAZ-REYES et al., 2013). Para a amostra QT (**Figura 6(b)**) observa-se os modos em torno de 1370 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  referentes às bandas D e G de materiais a base de carbono (SORRIBES et al., 2021). A banda D refere-se a defeitos localizados dentro do material amorfo de carbono, e a banda G, está relacionada com as ligações de carbono hibridizadas  $\text{sp}^2$  ordenadas (SALESA et al., 2022). De maneira curiosa, para as amostras QT1W, QT2W e QT4W não são observados os modos Raman relacionados ao  $\text{WO}_3$ , observando-se apenas os modos relacionados ao suporte. Uma das hipóteses aqui apresentadas é que o  $\text{WO}_3$  não está distribuído homogeneamente sobre a superfície do suporte, fazendo com

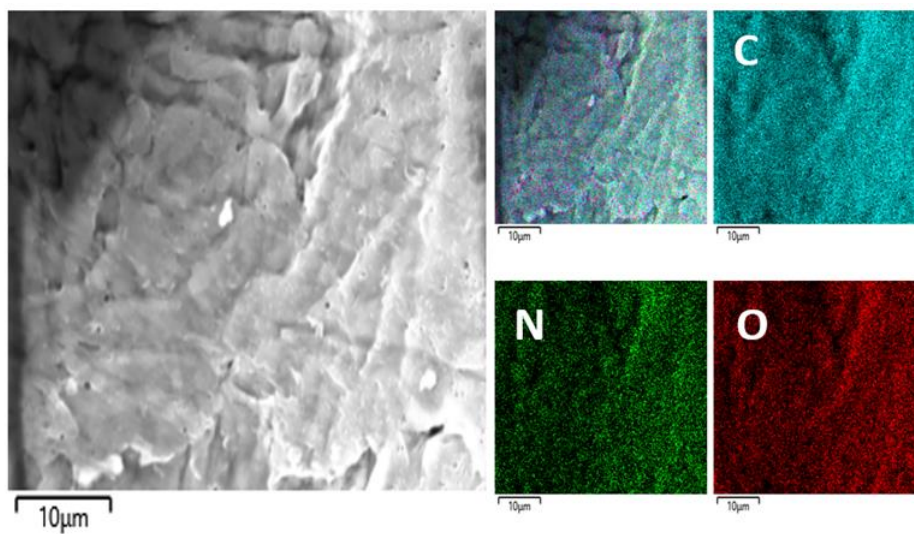
que o espectro Raman observado seja de uma região onde não há o  $\text{WO}_3$ , apenas do suporte.

#### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As propriedades morfológicas e a composição atômica do catalisador foram analisadas por MEV e EDS. Desta maneira, o foco destas análises foi verificar a distribuição de  $\text{WO}_3$  sobre o suporte de carbono e analisar a composição atômica do suporte e do catalisador. As **Figuras 7-10** mostram as análises de MEV e EDS para as amostras QT, QT1W, QT2W e QT4W. Observa-se que o suporte é formado por grandes placas porosas, compostas apenas de C, O e N. Tal resultado é esperado, uma vez que estes são os átomos que compõem os monômeros de quitosana. Para os compósitos, observa-se a deposição de nanopartículas na superfície das placas de carbono de maneira irregular, ou seja, as nanopartículas não cobrem por igual toda a extensão do suporte. Este resultado corrobora com o não aparecimento dos modos Raman do  $\text{WO}_3$  nas amostras QT1W, QT2W e QT4W.

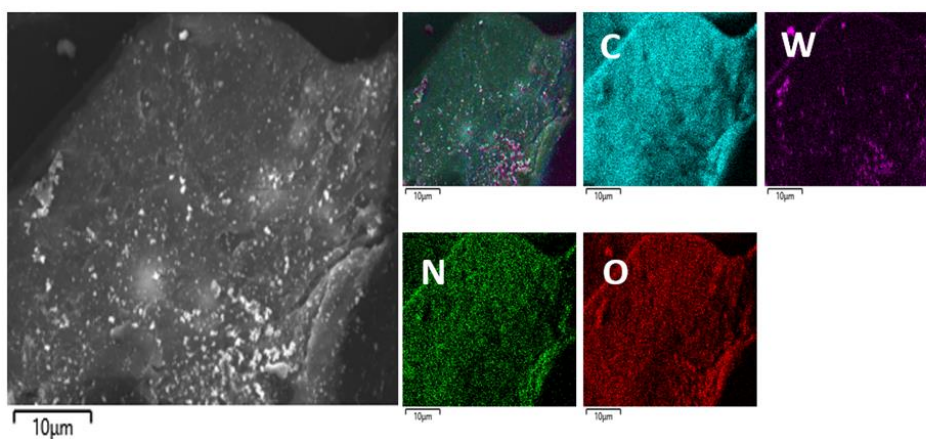
É possível observar também que ocorre a aglomeração das partículas de  $\text{WO}_3$  na superfície do suporte com o aumento da concentração. Este resultado é mais evidenciado para a amostra QT4W. Esta aglomeração pode influenciar diretamente na resposta do catalisador, uma vez que uma menor área superficial das partículas ativas está disponível para a catalise. Para as amostras dos compósitos é possível observar que as partículas superficiais depositadas são compostas apenas de W e O, evidenciando a formação do  $\text{WO}_3$ .

**Figura 7:** MEV e EDS da amostra QT.



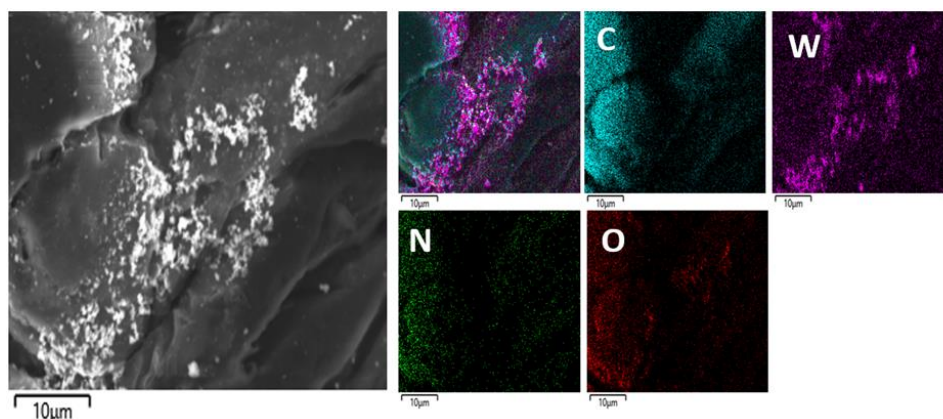
Fonte: Própria

**Figura 8:** MEV e EDS da amostra QT1W.



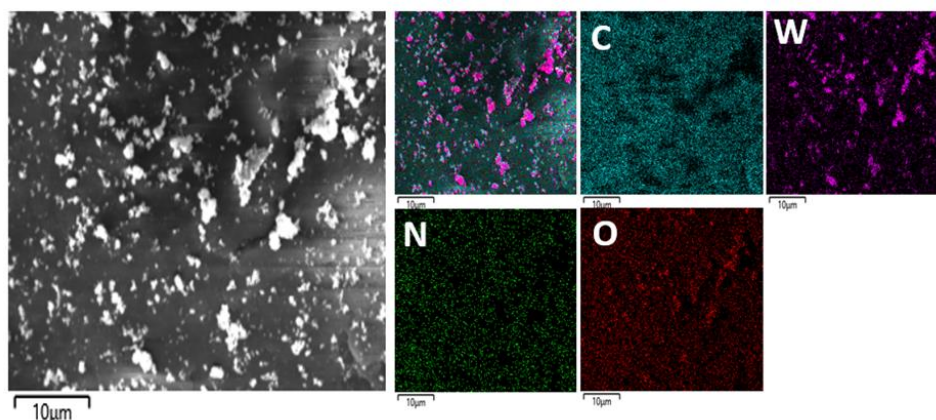
Fonte: Própria

**Figura 9:** MEV e EDS da amostra QT2W.



Fonte: Própria

**Figura 10:** MEV e EDS da amostra QT4W.

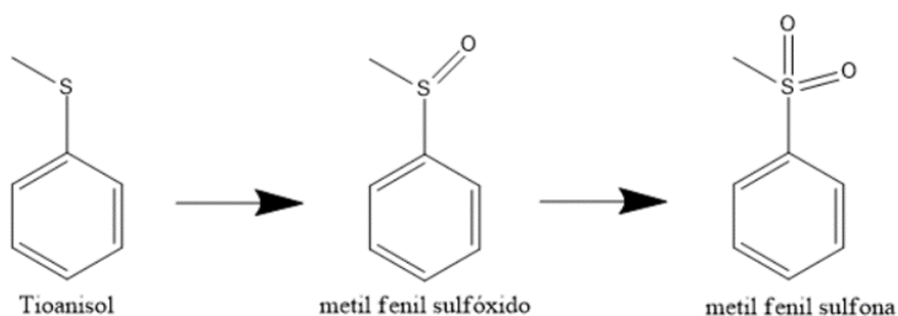


Fonte: Própria

#### 4.2. Otimização das condições Catalíticas

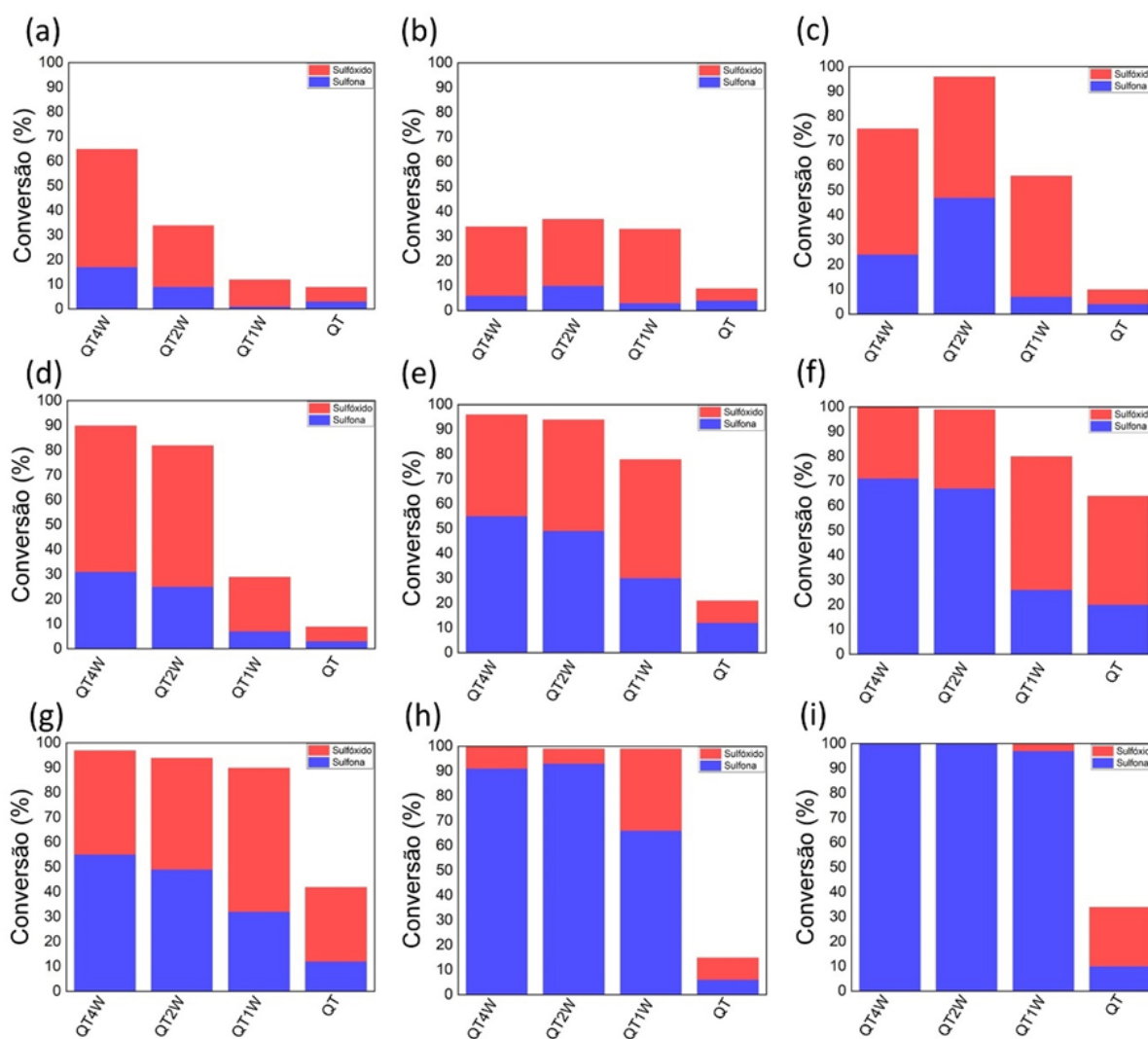
A otimização das condições catalíticas é de extrema importância para se reduzir custos, pois visa aliar condições reacionais mais brandas com a máxima eficiência do catalisador. Como molécula modelo da reação, utilizou-se o tioanisol, que possui como produtos de oxidação o metil fenil sulfóxido e a metil fenil sulfona (**Figura 11**). Os parâmetros iniciais a serem otimizados foram o tempo (30, 60 e 120 min) e a temperatura (30, 50 e 70°C), empregando-se a acetonitrila como solvente (2 mL), 10 mg do catalisador, e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante (25 μL) (**Figura 12**).

**Figura 11:** Modelo de oxidação do tioanisol.



Fonte: Própria

**Figura 12:** Otimização de temperatura e tempo, a 30 °C ((a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min), 50° C ((d) 30 min, (e) 60 min e (f) 120 min) e 70 °C ((g) 30 min, (h) 60 min e (i) 120 min).

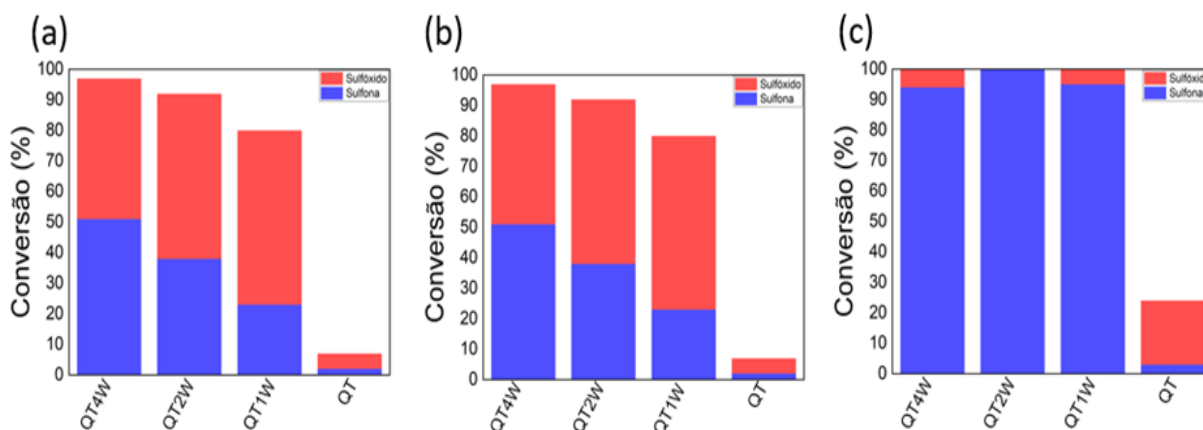


Fonte: Própria

Foi possível observar que a 30°C valores satisfatórios de conversão não são obtidos para os tempos de 30 e 60 min com todos os catalisadores. A 120 min observa-se uma conversão >90% para a amostra QT2W, porém sem seletividade para qualquer um dos produtos. A 50 °C já se observa valores de conversão maiores, nos tempos de 30, 60 min, com baixa seletividade a qualquer um dos produtos, obtendo-se os melhores resultados a 120 min (conversão >95% e seletividade para sulfona >70%). A 70°C, em todos os casos obtém-se valores de conversões satisfatórios, porém com 60 e 120 min, além de altas conversões, consegue-se obter sulfonas com seletividade >90%. Desta maneira, a oxidação de sulfetos mediada por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante empregando catalisadores de WO<sub>3</sub> suportados em carbono amorfo é totalmente dependente de parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Além disso observa-se um melhor desempenho para as amostras QT1W e QT2W provavelmente pela menor agregação das partículas ativas de WO<sub>3</sub>, como foi evidenciado pelo MEV.

Uma vez que a temperatura de 70° C é muito próxima da temperatura de ebulição do solvente, foram realizados testes empregando como temperatura de trabalho 60°C (**Figura 13**). Os resultados mostraram que utilizando a amostra QT2W com 120 min foi possível obter seletivamente sulfonas com máxima conversão. Desta maneira as próximas otimizações foram realizadas a 60°C e 120 min de tempo reacional, utilizando a amostra QT2W.

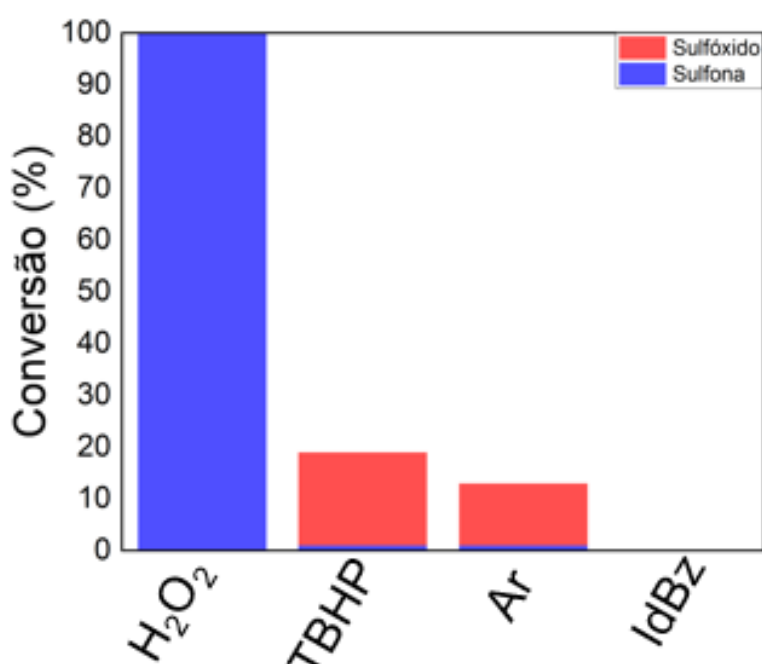
**Figura 13:** Otimização de temperatura e tempo a 60 °C por ((a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.



Fonte: Própria

Outros oxidantes além do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram testados, como hidroperóxido de terc-butila, iodobenzeno e ar atmosférico, a fim de se avaliar a influência do oxidante do processo (**Figura 14**). Claramente é constatado que a troca por qualquer outro oxidante não é vantajosa nesse processo, devido aos baixos valores de conversão adquiridos. Isto é devido ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  e seus produtos de decomposição ( $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) poderem facilmente interagir com o catalisador formando radicais que oxidam o substrato de maneira eficiente, diferentemente dos outros oxidantes.

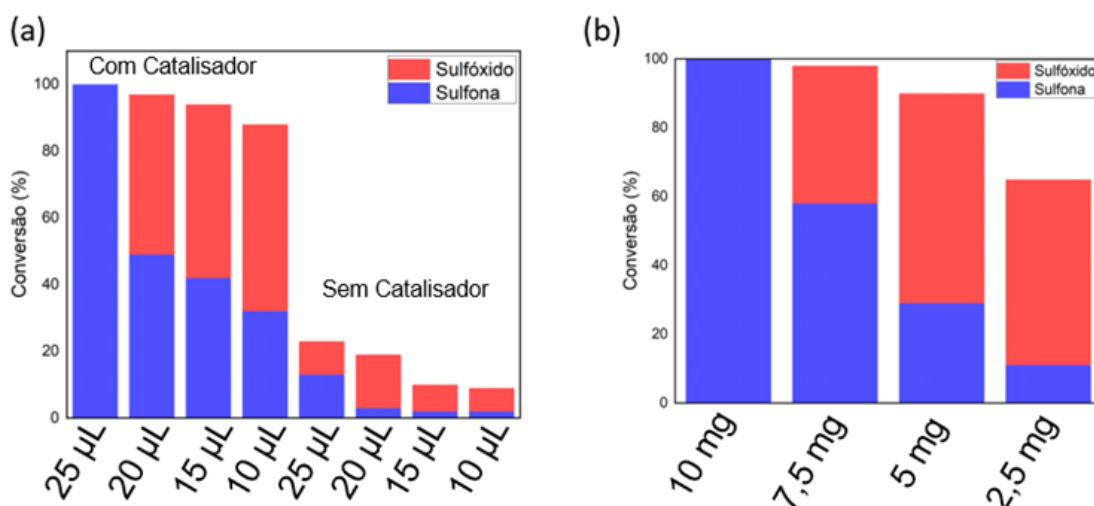
**Figura 14:** Utilização de diferentes oxidantes para o processo catalítico.



Fonte: Própria.

A quantidade de catalisador e de oxidante também foram otimizadas, visando-se obter máximas conversões e seletividade com a menor quantidade de reagentes (**Figura 15**). A quantidade de 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (6 equivalentes) foi a quantidade ideal para a total seletividade a sulfonas. Este resultado está muito acima do reportado na literatura, onde são utilizados mais de 10 equivalentes (LÍBERO, L. et. al. 2023). Para o teste de massa, foi constatado que 10 mg são necessárias para a obtenção seletiva de sulfonas. Massas menores ainda apresentaram bons valores de conversão, porém com baixa seletividade.

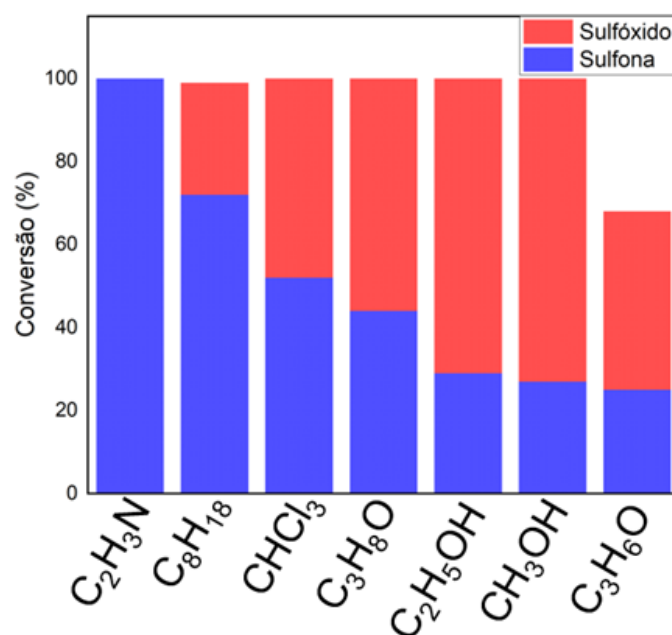
**Figura 15:** (a) Otimização da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) da massa do catalisador.



Fonte: Própria

A influência do solvente também foi analisada, utilizando as condições previamente otimizadas (**Figura 16**). Alterando-se o solvente, os valores de conversão foram pouco alterados, porém a seletividade foi afetada bruscamente. Enquanto a acetonitrila (solvente polar aprótico) possui seletividade máxima para a sulfona, acetona, clorofórmio e octano diminuem esta seletividade. Ao se empregar álcoois (solvente polar próticos), como metanol e etanol, a seletividade para o intermediário sulfóxido foi maior. Isso pode ocorrer, pois parte dos radicais gerados (como radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) e radicais superóxidos ( $\cdot\text{O}_2^-$ )) podem interagir com os hidrogênios dos grupos  $-\text{OH}$  dos álcoois, consumindo-os. Desta maneira, a depender do interesse, pode-se empregar o mesmo catalisador para obter produtos reacionais diferentes alterando-se somente o solvente.

**Figura 16:** Uso de diferentes solventes no processo de oxidação de sulfetos.

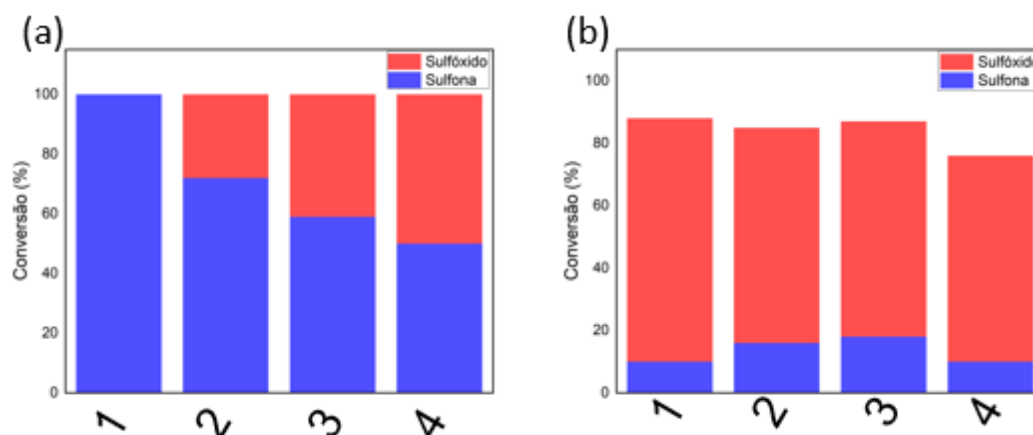


Fonte: Própria.

#### 4.3. Estabilidade, escalonamento e escopo.

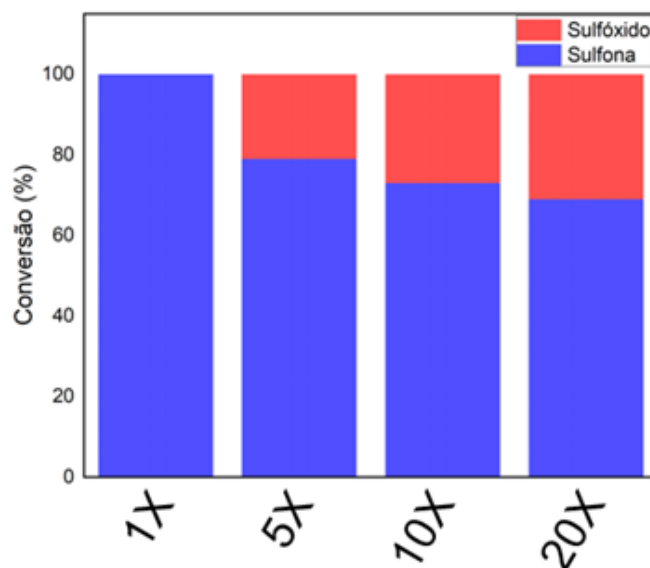
Uma vez que diferentes solventes apresentaram seletividades distintas, realizou-se a reutilização do mesmo catalisador em diferentes ciclos catalíticos, a fim de se analisar a sua estabilidade (**Figura 17**). Quando se emprega a reutilização do catalisador em acetonitrila, se observa uma alta conversão, porém uma redução da seletividade a sulfonas já a partir do segundo reciclo, caindo para metade a partir do quarto reciclo catalítico. Quando o solvente empregado é o metanol, observa-se a estabilidade da conversão e seletividade durante os ciclos catalíticos para a obtenção do sulfóxido.

**Figura 17:** Reciclo catalíticos de oxidação de sulfetos realizados com a) acetonitrila e b) metanol.



Fonte: Própria.

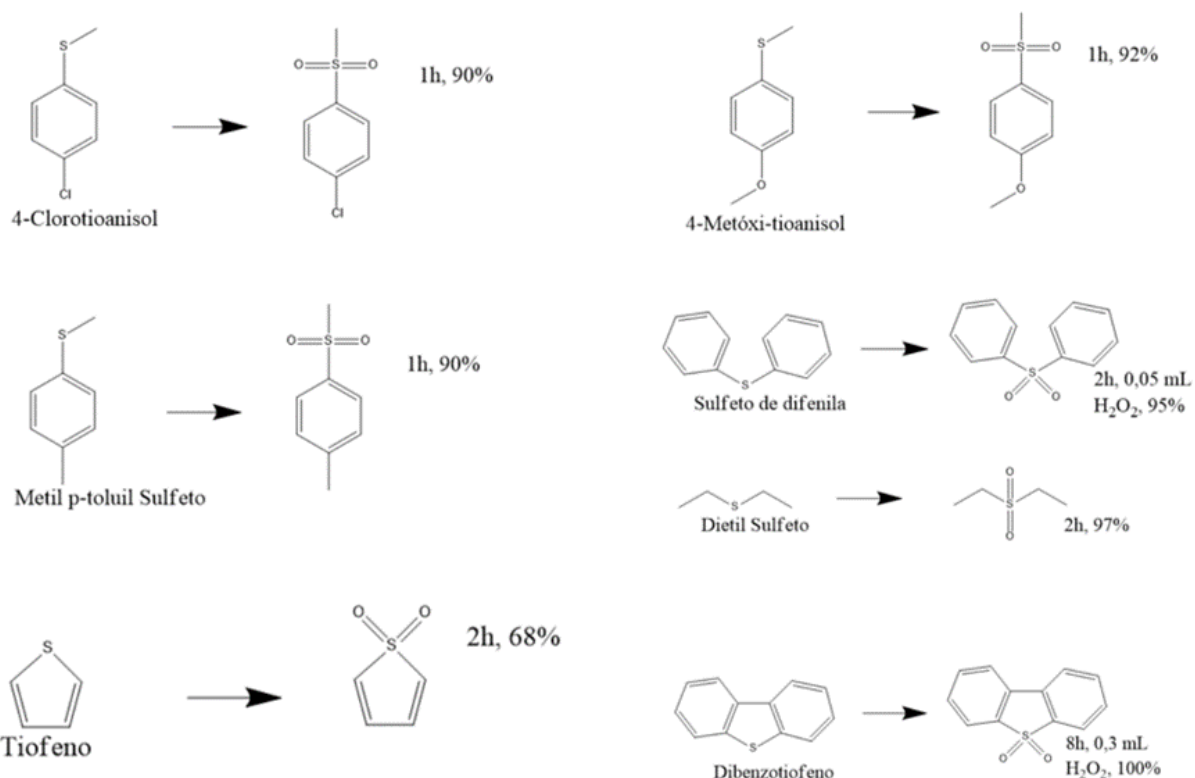
Em sequência, foram realizados os testes de escalonamento empregando-se acetonitrila como solvente. Este teste é de extrema importância uma vez que nos permite avaliar a eficiência do processo em grandes escalas, mimetizando o que se usa industrialmente (**Figura 18**). Foi observado que ao escalonar o processo, ocorre uma perda de seletividade progressiva, chegando a até 30% de perda para o escalonamento a 20x. Isso pode ocorrer devido à queda de temperatura em algumas partes do sistema escalado (balão de fundo redondo), que faz com que o aquecimento seja não homogêneo. Uma vez que a conversão e seletividade é totalmente dependente da temperatura, isto pode resultar em perda de eficiência. Considerando que a estabilidade para a obtenção de sulfóxidos utilizando metanol foi satisfatória, futuramente se realizará experimentos para o escalonamento neste solvente.

**Figura 18:** Escalonamento catalítico empregando-se acetonitrila como solvente.

Fonte: Própria

Após todas as otimizações serem realizadas para o tioanisol, o escopo catalítico foi feito, a fim de se observar se a oxidação ocorre em outros tipos de sulfetos, em especial utilizando acetonitrila como solvente, visando a obtenção de sulfonas. O escopo catalítico foi estendido para substratos com outros sulfetos R<sub>1</sub>-S-R<sub>2</sub> (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = alquil, aril) aromáticos e alifáticos e sulfetos derivados de tiofeno (**Figura 19**). Os tioéteres alifáticos foram oxidados nas mesmas condições do tioanisol, atingindo uma seletividade para sulfonas acima de 97%, enquanto o tiofeno apresentou seletividade máxima de 68%. Os derivados de tioanisol p-substituídos apresentaram seletividade maior que 90% em menores tempos que o tioanisol. Aromáticos simétricos e o dibenzotiofeno necessitaram de condições mais drásticas de oxidação, como volumes maiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempos mais longos. Futuramente se realizará o escopo catalítico empregando-se metanol como solvente, visando-se a obtenção de sulfóxidos.

**Figura 19:** Descrição do escopo catalítico.



Fonte: Própria.

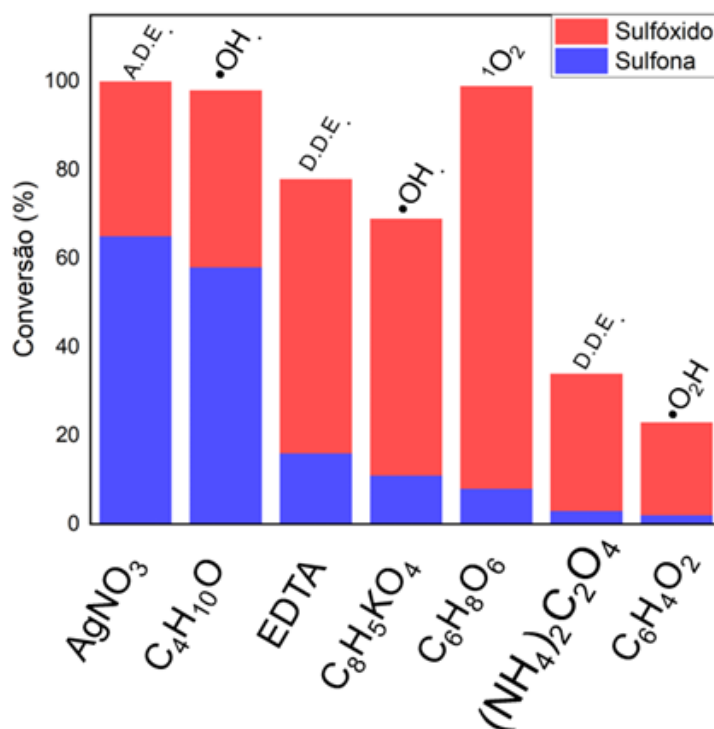
#### 4.4. Mecanismo

##### 4.4.1. Sequestradores

Levando em consideração as análises de todas as otimizações catalíticas, torna-se necessário estudar e sugerir um mecanismo de oxidação dos sulfetos a partir das partículas de  $WO_3$  suportadas em quitosana. Desta maneira, a primeiro passo, foi estudada indiretamente através de sequestradores, a produção de espécies reativas responsáveis pela oxidação dos sulfetos em acetonitrila (**Figura 20**) (ASSIS et al., 2023). Frente à oxidação sem adição de sequestradores de espécies reativas, foi observado que todos os resultados apresentaram uma redução na sua eficiência, indicando que a espécie sequestrada participa do mecanismo de oxidação mesmo que pormenores. Pode-se observar que aqueles que tiveram o maior impacto sobre a reação são a p-Benzoquinona ( $C_6H_4O_2$ ) e o Oxalato de Amônio ( $(NH_4)_2C_2O_4$ ). O primeiro é responsável por sequestrar a espécie  $\cdot O_2^-$  e o segundo é responsável por detectar a presença de déficit de

densidade eletrônica. Assim, essas devem ser as espécies que são maiores responsáveis pela oxidação dos sulfetos, e, por isso, o mecanismo deve passar por elas para que a reação ocorra. Como dito anteriormente, esta é uma medida indireta, uma vez que não temos capacidade de mensurar a produção exata destas espécies. Desta maneira, a precisão dos experimentos de sequestradores para análises quantitativas ainda é um indício muito pobre, uma vez que o efeito de inibição dessas substâncias na reação catalítica não está relacionado apenas à sua capacidade antioxidante, mas também ao processo de reação radical em cadeia (YUAN et al., 2019). Portanto, testes relacionados a observação das espécies reativas de oxigênio diretas, como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica ou a utilização de sondas espectroscópicas seletivas, devem ser utilizadas para dar mais suporte as observações apontadas pelos testes de sequestradores.

**Figura 20:** Eficiência catalítica frente a sequestradores de espécies reacionais envolvidas no mecanismo de oxidação.



Fonte: Própria.

Um semicondutor é governado pelo movimento eletrônico entre suas bandas de valência (BV) e de condução (BC), gerando um déficit de densidade eletrônica na

BV e um acúmulo de densidade eletrônica na BC. Essa mudança na densidade eletrônica é espontânea e pode ser amplificada de acordo com a absorção de radiação eletromagnética ou devido ao aumento da temperatura, por exemplo (SHTYKA et al., 2022). Este déficit (D.D.E.) ou acúmulo de densidade eletrônica (A.D.E.) pode interagir com o ambiente circundante, causando uma cascata de reações químicas (ASSIS et al., 2021). O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode interagir diretamente com as regiões com déficit de densidade eletrônica, dando origem a dois  $\cdot\text{OH}$  que podem participar ativamente da oxidação de sulfetos (SIAHROSTAMI et al., 2017). Além disso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode se decompor em  $\text{H}_2\text{O}$ , que por sua vez interage com as regiões com déficit de densidade eletrônica, formando um  $\cdot\text{OH}$  e um próton ( $\text{H}^+$ ). Já o oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) pode interagir com o acúmulo de densidade eletrônica, gerando um  $\cdot\text{O}_2^-$  e evoluindo para um singleto de oxigênio ( $^1\text{O}_2$ ), ou com um  $\text{H}^+$ , formando um radical hidroperoxila ( $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ). Segundo Assis et al., tanto o  $\cdot\text{OH}$  quanto o  $^1\text{O}_2$  são espécies que podem oxidar sulfetos, tendo como resultado a obtenção de sulfóxidos/sulfonas e a eliminação de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (ASSIS et al., 2023).

## 5. Conclusões

Os catalisadores a base de  $\text{WO}_3$  e carbono que foram propostos foram obtidos com sucesso através dos métodos aplicados. Além disso, foi possível observar que o catalisador com 20% de  $\text{WO}_3$  apresentou melhor atividade catalítica que os outros, devido a fatores de agregação e quantidade de  $\text{WO}_3$  no suporte. As condições ótimas para a obtenção dos produtos obtida foi de  $60^\circ\text{C}$ , 120 min, 10 mg de oxidante e 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que os parâmetros termodinâmicos e cinéticos alteram bruscamente os resultados de conversão e seletividade.

O solvente tem um papel extremamente importante, pois pode direcionar a produção seletiva do sulfóxido ou da sulfona. A estabilidade do catalisador para a obtenção de sulfonas é razoável, enquanto para a obtenção de sulfóxidos é estável (apesar de menos seletiva). Os testes de escalonamento e escopo mostram que é possível escalar a obtenção de sulfonas, bem como oxidar outros substratos. O mecanismo de ação indireto dado pelos testes de sequestradores reacionais sugere conclusões parciais sobre a possível participação de  $\cdot\text{O}_2^-$  e  $\cdot\text{OH}$  na oxidação dos

sulfetos, porém mais testes devem ser realizados para concluir o mecanismo corretamente.

## 6. Referências

1. ALI, MD. E. et al. Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–23, 2014.
2. ASSIS, M. et al. Surface-dependent photocatalytic and biological activities of Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>: Integration of experiment and simulation. **Applied Surface Science**, v. 545, p. 148964, abr. 2021.
3. ASSIS, M. et al. Towards an efficient selective oxidation of sulfides to sulfones by NiWO<sub>4</sub> and  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 652, 25 fev. 2023.
4. BHAUMIK, P.; DHEPE, P. L. From Lignocellulosic Biomass to Furfural: Insight into the Active Species of a Silica-Supported Tungsten Oxide Catalyst. **ChemCatChem**, v. 9, n. 14, p. 2709–2716, 24 jul. 2017.
5. BUSCA, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 5, p. 723–736, 1 mar. 1999.
6. CAN, F.; COURTOIS, X.; DUPREZ, D. **Tungsten-based catalysts for environmental applications**. **CatalystsMDPI**, , 1 jun. 2021.
7. CATARINELLA, M. et al. BTB-1, ein niedermolekularer Inhibitor des mitotischen Motorproteins Kif18A. **Angewandte Chemie**, v. 121, n. 48, p. 9236–9240, 16 nov. 2009.
8. CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N.; SHAH, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 307–325, jul. 2012.
9. CHEN, W. et al. Visible-light-induced sulfoxidation using chitosan-supported organic dyes photocatalyst. **Dyes and Pigments**, v. 210, 1 fev. 2023.
10. CHOI, H. et al. Catalytic properties of highly ordered crystalline nanoporous tungsten oxide in butanol dehydration. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 11, p. 8828–8833, 1 nov. 2014.
11. CORÀ, F. et al. **An ab Initio Hartree-Fock Study of the Cubic and Tetragonal Phases of Bulk Tungsten Trioxide**. [s.l: s.n.].

12. CRAVOTTO, G. et al. Solvent-free chemoselective oxidation of thioethers and thiophenes by mechanical milling. **Chemical Communications**, v. 48, n. 95, p. 11632–11634, 5 nov. 2012.
13. DEY, S.; MEHTA, N. S. Synthesis and applications of titanium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, 1 jun. 2020.
14. DÍAZ-REYES, J. et al. Characterization of WO<sub>3</sub> Thin Films Grown on Silicon by HFMOD. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 1–9, 2013.
15. DIEHL, R. et al. **Oak Ridge National Laboratory**zv. **Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.** [s.l.] LARSON, H, 1971.
16. DOHERTY, S. et al. Efficient and selective hydrogen peroxide-mediated oxidation of sulfides in batch and segmented and continuous flow using a peroxometalate-based polymer immobilised ionic liquid phase catalyst. **Green Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 1559–1571, 2015.
17. EL-AWA, A. et al. Evolving organic synthesis fostered by the pluripotent phenylsulfone Moiety. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 6, p. 2315–2349, 10 jun. 2009.
18. FANG, B. et al. Ordered hierarchical nanostructured carbon as a highly efficient cathode catalyst support in proton exchange membrane fuel cell. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 5, p. 789–796, 10 mar. 2009.
19. FU, Y. et al. Efficient synthesis of aliphatic sulfones by Mg mediated coupling reactions of sulfonyl chlorides and aliphatic halides. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 15, n. 13, p. 2841–2845, 2017.
20. GAYAKWAD, E. M.; PATIL, V. V.; SHANKARLING, G. S. Nonanebis(peroxoic acid) mediated efficient and selective oxidation of sulfide. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 223–230, 2016.
21. GHANBARI KERMANSHAHI, M.; BAHRAMI, K. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@BNPs@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H as a highly chemoselective heterogeneous magnetic nanocatalyst for the oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones. **RSC Advances**, v. 9, n. 62, p. 36103–36112, 2019.
22. GÓMEZ, M. V. et al. Green and chemoselective oxidation of sulfides with sodium perborate and sodium percarbonate: Nucleophilic and electrophilic

- character of the oxidation system. **Green Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 331–33, 1 abr. 2007.
23. HUGH S. TAYLOR. **Catalysis**, 2018. (Nota técnica).
24. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991.
25. JEREB, M. Highly atom-economic, catalyst- and solvent-free oxidation of sulfides into sulfones using 30% aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Green Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 3047, 2012.
26. JIANG, Z. et al. **Oxidative desulfurization of fuel oils**. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis Science Press, , 2011.
27. KANAN, S. M. et al. Identification of surface sites on monoclinic WO<sub>3</sub> powders by infrared spectroscopy. **Langmuir**, v. 18, n. 5, p. 1707–1712, 5 mar. 2002.
28. KASIAN, N. et al. Influence of thermal treatments on phase composition and acidity of mesoporous tungsten oxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 15–23, 2014.
29. KHANNA, V.; MAIKAP, G. C.; LQBAL, L. **An Efficient Oxidation of Sulfides to Sulfones Using 2-Methylpropanal and DioxygenTetrahedron Letters**. [s.l: s.n.].
30. LÍBERO, L.; RIBEIRO, L. K.; GRANONE, L. I.; CHURIO, M. S.; SOUZA, J. C.; MASTELARO, V. R.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; MASCARO, L. H.; ASSIS, M. Introducing Structural Diversity: Fe<sub>2</sub>(MoO)<sub>4</sub> Immobilized in Chitosan Films as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfones **ChemCatChem**, 2023.
31. LI, S. et al. Formation of Subnanometer Zr-WO<sub>x</sub> Clusters within Mesoporous W–Zr Mixed Oxides as Strong Solid Acid Catalysts for Friedel–Crafts Alkylation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 12, p. 6283–6290, 27 mar. 2014a.
32. LI, Y. N. et al. In situ hydrogenation of captured CO<sub>2</sub> to formate with polyethyleneimine and Rh/monophosphine system. **Green Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2825–2829, 2013.
33. LI, Z. et al. Ethanol conversion on cyclic (MO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Mo, W) clusters. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 9, p. 4869–4877, 6 mar. 2014b.

34. LIN, M. L.; LO, M. Y.; MOU, C. Y. PtRuP nanoparticles supported on mesoporous carbon thin film as highly active anode materials for direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 109–115, 2 fev. 2011.
35. LIU, N. W.; LIANG, S.; MANOLIKAKES, G. **Recent Advances in the Synthesis of Sulfones**. **Synthesis (Germany)** Georg Thieme Verlag, , 1 jul. 2016.
36. LOZANO-ROSAS, R. et al. CO<sub>2</sub> sensing properties of WO<sub>3</sub> powder: experimental and theoretical studies. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 127, n. 11, 1 nov. 2021.
37. MATAVOS-ARAMYAN, S.; SOUKHAKIAN, S.; JAZEBIZADEH, M. H. **Selected methods for the synthesis of sulfoxides and sulfones with emphasis on oxidative protocols**. **Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements** Taylor and Francis Ltd., , 3 mar. 2020.
38. MATSUOKA, K. et al. Extremely high microporosity and sharp pore size distribution of a large surface area carbon prepared in the nanochannels of zeolite Y. **Carbon**, v. 43, n. 4, p. 876–879, 2005.
39. MOLNÁR, Á. **The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations**. **Coordination Chemistry Reviews** Elsevier B.V., , 1 jun. 2019.
40. MOSTOFIZADEH, A. et al. **Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials**. **Journal of Nanomaterials**, 2011.
41. NASROLLAHZADEH, M. et al. Recent developments in palladium (nano)catalysts supported on polymers for selective and sustainable oxidation processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 397, p. 54–75, out. 2019.
42. NASROLLAHZADEH, M. et al. **Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review**. **Carbohydrate Polymers** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2020.
43. PAGANINI, M. C. et al. **An EPR Study of the Surface Chemistry of the V 2 O 5-WO 3 /TiO 2 Catalyst: Redox Behaviour and State of V(IV)** **JOURNAL OF CATALYSIS**. [s.l: s.n.].
44. PATAI, S.; RAPPOPORT, Z.; STIRLING, C. J. M. **The Chemistry of Sulphones and Sulphoxide**. [s.l: s.n.].

45. PODGORŠEK, A.; ZUPAN, M.; ISKRA, J. **Oxidative halogenation with “green” oxidants: Oxygen and hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie - International Edition***, 26 out. 2009.
46. Q. ASHTON ACTON. **Sulfones—Advances in Research and Application**. ScholarlyBrief ed. [s.l: s.n.].
47. RANGRAZ, Y.; NEMATİ, F.; ELHAMPOUR, A. Magnetic chitosan composite as a green support for anchoring diphenyl diselenide as a biocatalyst for the oxidation of sulfides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p. 820–830, 1 out. 2018.
48. REIS, R. Y. N. et al. A critical view of the contributions of photoelectrochemical technology to pharmaceutical degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 1 jun. 2022.
49. RODUNER, E. Understanding catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 24, p. 8226–8239, 2014.
50. ROUSSEAU, R. et al. **Dehydration, dehydrogenation, and condensation of alcohols on supported oxide catalysts based on cyclic (WO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and (MoO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> clusters. *Chemical Society Reviews***Royal Society of Chemistry, , 21 nov. 2014.
51. SALESA, B. et al. Graphene Nanoplatelets: In Vivo and In Vitro Toxicity, Cell Proliferative Activity, and Cell Gene Expression. **Applied Sciences**, v. 12, n. 2, p. 720, 12 jan. 2022.
52. SHTYKA, O. et al. Catalytic activity of semiconductors under the influence of electric fields. **Applied Catalysis A: General**, v. 635, p. 118541, abr. 2022.
53. SIAHROSTAMI, S. et al. One- or Two-Electron Water Oxidation, Hydroxyl Radical, or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 6, p. 1157–1160, 16 mar. 2017.
54. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J. et al. Hydrothermal modification of carbon adsorbents. **Adsorption**, v. 17, n. 6, p. 919–927, 2011.
55. SORRIBES, I. et al. Unraveling a Biomass-Derived Multiphase Catalyst for the Dehydrogenative Coupling of Silanes with Alcohols under Aerobic Conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 7, p. 2912–2928, 22 fev. 2021.
56. SUN, W. et al. High Surface Area Tunnels in Hexagonal WO<sub>3</sub>. **Nano Letters**, v. 15, n. 7, p. 4834–4838, 8 jul. 2015.

57. SZILÁGYI, I. M. et al. Stability and controlled composition of hexagonal WO<sub>3</sub>. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 12, p. 4116–4125, 24 jun. 2008.
58. SZILÁGYI, I. M. et al. WO<sub>3</sub> photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 119–127, out. 2012.
59. THAKUR, V. V.; SUDALAI, A. WO<sub>3</sub>–30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–cinchona alkaloids: a new heterogeneous catalytic system for the asymmetric oxidation of sulfides and the kinetic resolution of racemic sulfoxides. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 14, n. 4, p. 407–410, fev. 2003.
60. TROST, B. M.; KALNMALS, C. A. **Sulfones as Chemical Chameleons: Versatile Synthetic Equivalents of Small-Molecule Synthons**. **Chemistry - A European Journal** Wiley-VCH Verlag, , 2019.
61. VEISI, H. et al. Oxo-vanadium complex immobilized on chitosan coated-magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for the chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Polyhedron**, v. 153, p. 240–247, 1 out. 2018.
62. WACŁAWEK, S.; PADIL, V. V. T.; ČERNÍK, M. Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 25, n. 1, p. 9–34, 1 mar. 2018.
63. WAHYUONO, R. et al. Mesoporous WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Photocatalyst for Rapid Degradation of Methylene Blue in Aqueous Medium. **International Journal of Engineering**, v. 32, n. 10, out. 2019.
64. XIAO, Y. et al. Copper-catalyzed synthesis of  $\alpha$ -ketoamides using water and dioxygen as the oxygen source. **RSC Advances**, v. 10, n. 49, p. 29114–29118, 6 ago. 2020.
65. YANG, Y.; CHIANG, K.; BURKE, N. **Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review**. **Catalysis Today**, 15 dez. 2011.
66. YUAN, B. et al. Sm-doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> piezocatalyst: Exploring the relationship between piezoelectric property and piezocatalytic activity. **Applied Materials Today**, v. 17, p. 183–192, dez. 2019.
67. YUE, C. et al. Acid catalytic properties of reduced tungsten and niobium-tungsten oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 370–381, 2015.

68. YÜRÜM, Y.; TARALP, A.; VEZİROĞLU, T. N. **Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. International Journal of Hydrogen Energy**, maio 2009.