

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“WO₃ SUPORTADO EM BIOMASSA ADVINDA DE QUITOSANA COMO
CATALISADOR PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS DE ALTA EFICIÊNCIA”**

Gabriel Franco Yamakawa*

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do título de MESTRE EM QUÍMICA,
área de concentração: QUÍMICA
INORGÂNICA

Orientador: Elson Longo

***Bolsista CAPES (88887.905290/2023-00)**

**São Carlos – SP
2025**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Franco Yamakawa, realizada em 25/07/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Elson Longo da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort (UJI/Espanha)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Elson Longo pela orientação, apesar das adversidades durante os últimos anos;

Ao Dr. Marcelo Assis pela coorientação não oficializada;

Aos amigos e colegas do LIEC;

Aos meus pais, pelo suporte e incentivo;

À CAPES, pela bolsa concedida;

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro;

A todos que tiveram influência na minha pesquisa e vida pessoal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aplicações da catálise heterogênea.....	2
Figura 2: Representação da atividade de um semicondutor.	4
Figura 3: Representação da célula unitária do WO_3	5
Figura 4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de A) partícula de um hidróxido duplo lamelar (HDL) e B) flocos de HDL sobre um suporte mesoporoso de sílica.	6
Figura 5: Mecanismo de penetração de nano catalisadores heterogêneos sobre folhas de grafeno.....	7
Figura 6: Esquema da síntese de WO_3	10
Figura 7: Esquema da fixação do WO_3 no suporte.	11
Figura 8: Esquema do processo catalítico.	13
Figura 9: Difratomia de Raios-X.	15
Figura 10: Espectroscopia Raman.	17
Figura 11: Imagens de MEV de alta resolução dos compostos A) QT, B) QT1W, C) QT2W e D) QT4W.....	19
Figura 12: Imagens de MEV de alta resolução do WO_3	21
Figura 13: Imagens de EDX dos compostos A) QT, B) QT1W, C) QT2W e D) QT4W.	22
Figura 14: Oxidação do Tioanisol.	25
Figura 15: Escalonamento em A) acetonitrila e B) água.	32
Figura 16: Reciclo em A) acetonitrila e B) água.	33
Figura 17: análise de XPS.....	34
Figura 18: Escopo catalítico em acetonitrila utilizando diferentes sulfetos comerciais.	38
Figura 19: Escopo catalítico em água utilizando diferentes sulfetos comerciais.	38
Figura 20: Teste de Cumarina sem catalisador em 60 minutos (A) de reação e 120 minutos (B), e com catalisador em 60 minutos (C) e 120 minutos (D).	41
Figura 21: Teste de DMA sem (A) e com catalisador (B).	42

Figura 22: Mecanismo de oxidação de sulfetos do QT2W.	43
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise de Brunauer-Emmet-Teller.....	24
Tabela 2: Otimização dos parâmetros de oxidação a 30°C.....	25
Tabela 3: Otimização dos parâmetros de oxidação a 50°C.....	26
Tabela 4: Otimização dos parâmetros de oxidação a 70°C.....	26
Tabela 5: Otimização dos parâmetros de oxidação a 60°C.....	27
Tabela 6: Comparação do catalisador otimizado com seus predecessores.	28
Tabela 7: Variação de oxidantes no processo catalítico e quantidades utilizadas....	29
Tabela 8: Variação de solventes no processo catalítico.	29
Tabela 9: Variação da quantidade de catalisador utilizada.	31
Tabela 10: Catalisadores estudados na literatura atuando na oxidação de sulfetos.	32
Tabela 11: Teste de sequestradores de espécies reativas.....	39

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

QT – Quitosana

QT1W – catalisador com 10% de m/m de WO₃/Quitosana

QT2W – catalisador com 20% de m/m de WO₃/Quitosana

QT4W – catalisador com 40% de m/m de WO₃/Quitosana

DRX – Difractometria de raios-X

EDX – espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

MEV – microscopia eletrônica de varredura

BET – Brunauer-Emmet-Teller

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

IdBz – iodobenzeno

TBHP – terc-butil hidroperóxido

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

POA – processos oxidativos avançados

eV – elétron-Volt

mg – miligramas

mL – mililitros

µL – microlitros

EROs – espécies reativas de oxigênio

mA – miliampere

kV – quilovolt

Å – Angstrom

FID – detector por ionização de chama

DMA – Dimetilantraceno

DMT – dimetiltiofeno

DBT – dibenzotiofeno

AA – ácido ascórbico

KHP – biftalato de potássio

OA – oxalato de amônio

RESUMO

WO₃ SUPORTADO EM BIOMASSA ADVINDA DE QUITOSANA COMO CATALISADOR PARA OXIDAÇÃO DE SULFETOS DE ALTA EFICIÊNCIA. Sulfóxidos e sulfonas são compostos de grande valor, por suas variadas aplicações na produção de insumos farmacêuticos, medicamentos e agroquímicos. Neste trabalho, a oxidação eficiente e seletiva de sulfetos para a obtenção dessas moléculas é apresentada, utilizando WO₃ suportado em carbono advindo de biomassa derivada de quitosana como catalisador. O WO₃ é obtido através de uma síntese de coprecipitação sustentável, seguido da fixação do semiconductor no carbono adquirido pela pirólise da quitosana. Valores de 10, 20 e 40% de m/m de WO₃ sobre quitosana foram testados. O compósito obtido promove uma separação de carga mais eficiente, devido às interações entre o óxido e os elétrons π da matriz de carbono. Análises estruturais confirmam a obtenção do WO₃ monoclinico e suas interações com o suporte de carbono, além de revelar a aquisição de um suporte dopado de nitrogênio, proveniente de uma desacetilação incompleta da quitosana no processo de pirólise. Dentre as razões de massa testadas, a de 20% (nomeada QT2W) mostrou um melhor desempenho. As condições otimizadas de catálise foram de 60°C, 120 minutos de reação, 8 equivalentes de H₂O₂ e 10 mg de catalisador. O solvente utilizado teve papel crucial para a seletividade do processo. Acetonitrila e água tiveram a melhor performance para sulfonas (>98% de seletividade), enquanto metanol e etanol mudaram o produto majoritário (>71% de sulfóxidos). A estabilidade e o escalonamento do processo mostraram-se melhores em água, mas a capacidade de oxidar outras moléculas de interesse foi melhor em acetonitrila. Análises de XPS mostraram uma lixiviação do semiconductor que justificaram a desativação do catalisador em acetonitrila. Testes de mecanismo foram realizados e mostraram a participação ativa de radicais hidroxila e oxigênio singlete, através do uso de sondas espectroscópicas. Outras espécies também tiveram impacto através do teste de sequestradores, sendo assim possível inferir um mecanismo de ação do catalisador com participação ativa do suporte e do semiconductor. Assim, o trabalho mostra a versatilidade do catalisador obtido para a oxidação de sulfetos para sulfonas e sulfóxidos, mostrando ser um catalisador promissor e sustentável para transformações químicas eficientes.

ABSTRACT

CHITOSAN BIOMASS SUPPORTED WO_3 AS A CATALYST FOR HIGH EFFICIENCY SULFIDES OXIDATION. Sulfones and Sulfoxides are terrific value compounds, because of their wide applications in pharmaceutical inputs, medicines and agrochemicals. In this work, the selective and efficient oxidation of sulfides into these molecules is presented, using chitosan-derived carbon supported WO_3 as a catalyst. The obtained WO_3 was acquired through a sustainable coprecipitation process, followed by the fixation of the semiconductor over the carbon acquired through chitosan pyrolysis. Values of 10, 20 and 40% of WO_3 over chitosan were evaluated. The obtained composite promotes a more efficient charge separation, due to the interactions between the oxide and the π electrons from the carbon matrix. Structural analysis confirms the obtention of monoclinic WO_3 and its interactions with carbon support, while also revealing the acquisition of a nitrogen doped support, achieved through a non-complete deacetylation process through pyrolysis. Among the tested ratios of WO_3 , the 20 % one (named QT2W) showed the best performance. The optimized conditions were found at 60°C, 120 minutes of reaction, 8 equivalents of H_2O_2 and 10 mg of catalyst. The solvent used in the process had a crucial part in determining the process selectivity. Acetonitrile and water had the best performance for sulfones obtention, (>98% selectivity) while methanol and ethanol changed the major product obtained to sulfoxides (>71% selectivity). The stability and scaling of the process showed to be best in water, but the ability to oxidize other molecules of interest was found to be in acetonitrile. XPS analysis showed a leaching of the semiconductor that justified the deactivation of the catalyst in acetonitrile. Mechanism tests were conducted and showed the active participation of hydroxyl radical and singlet oxygen, though the use of spectroscopic probes. Other species also had meaningful impact on the process, found though scavenger species test, therefore being able to infer a mechanism of action of the catalyst with active participation of both semiconductor and support. Hence, the work shows the versatility of the catalyst obtained for the oxidation of sulfides to both sulfones and sulfoxides, showing itself as a promising sustainable catalyst for efficient chemical transformations.

SUMÁRIO

1.Introdução	1
2.Objetivos	9
2.1. Objetivo Geral	9
2.2. Objetivos específicos	9
3.Métodos Experimentais de Síntese e Caracterização	10
3.1. Síntese dos materiais aplicados.....	10
3.1.1. Síntese do WO ₃	10
3.1.2. Fixação do WO ₃ no suporte	11
3.2. Caracterizações	12
3.3.Processo Catalítico	12
4.Resultados e Discussão	15
4.1. Caracterização do Catalisador	15
4.1.1. Difratomia de Raios-X (DRX).....	15
4.1.2. Espectroscopia Raman.....	16
4.1.3. MEV e EDX.....	18
4.2. Otimização do Processo catalítico	24
4.3. Estabilidade, escalonamento e escopo.....	32
5.Conclusões.....	44
6.Referências	45
APÊNDICE 1: PUBLICAÇÕES.....	54

1. Introdução

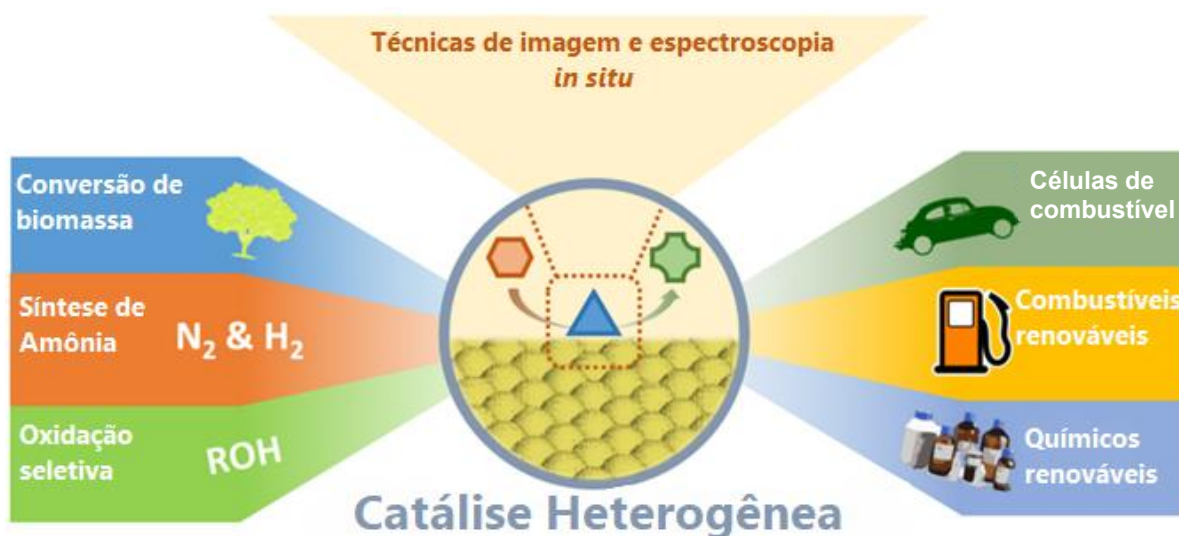
Processos oxidativos fazem parte do cotidiano de nossas vidas, e fizeram parte de grandes revoluções tecnológicas ao curso de nossa história como espécie. A respiração e a fotossíntese são dois dos processos que rapidamente vêm à mente, intrínsecos à vida no planeta. A combustão vem logo em sequência, pois, sem a descoberta do fogo ainda na pré-história e a sua utilização como fonte de energia na revolução industrial, avanços tecnológicos cruciais não aconteceriam a ponto de desenvolvermos processos que hoje tornam a sociedade como é. Além de processos como os citados, existem outros que geralmente já não vêm à mente de um cidadão comum, não envolvido com a pesquisa. Processos oxidativos avançados (POA) hoje são de extrema importância para diversas áreas, como por exemplo o tratamento de água, que, sem os POA não teriam a capacidade de tratar a água na velocidade em que é demandada, deixando boa parte da população sem acesso a água de qualidade (Dewil *et al.*, 2017; Priyadarshini *et al.*, 2022; Wang; Zhuan, 2020). Algumas das espécies produzidas durante os POA são de extremo valor em outros processos de oxidação desenvolvidos em laboratório, como por exemplo a oxidação de sulfetos a sulfonas e sulfóxidos.

Reações seletivas de obtenção de sulfóxidos e sulfonas são muito interessantes de serem desenvolvidas, dadas as aplicações dessas moléculas em diversas áreas, como na produção de fármacos e agroquímicos (Alsaedi; Farghaly; Shaaban, 2019; Liang *et al.*, 2021; Naghipour; Fakhri, 2016; Staniszevska *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2011). A oxidação de sulfetos é uma das maneiras mais comuns e tradicionais para obter esses materiais, que historicamente têm se baseado em oxidantes nocivos ao meio ambiente, como perácidos ou oxidantes inorgânicos (Yu *et al.*, 2014). Pensando pela formação de produtos, por serem o produto da oxidação total dos sulfetos, sulfonas necessitam de condições mais severas para serem oxidadas, como visto em diferentes estudos (Cheng *et al.*, 2019; Park; Lee, 2021; Yamazaki, 1996). Apesar disso, sulfonas requerem menos ajustes para serem obtidas em excesso, pois é mais simples fazer a utilização de oxidantes em abundância do que ajustar diferentes condições para obter o produto de oxidação parcial majoritariamente. No entanto, a obtenção de seletividade para qualquer um dos produtos é desejável, assim, o desafio é encontrar um caminho com condições mais

brandas para a obtenção de sulfonas ou uma rota que favoreça a formação dos sulfóxidos.

Uma das maneiras de obter seletivamente produtos de oxidação é a utilização de catalisadores heterogêneos. Esses materiais têm a capacidade de diminuir barreiras energéticas, diminuindo custos atrelados a diversos processos, ao conseguirem produzir espécies reativas no meio ou formar intermediários. Dessa forma, a catálise heterogênea é aplicada em numerosas áreas e por isso representam uma grande parte das reações que ocorrem na indústria (Waclawek; Padil; Černík, 2018), principalmente por causa de sua capacidade de reuso e eficiência em atingir resultados seletivos, o que faz com que o processo se torne mais sustentável, uma vez que minimiza o uso e descarte de produtos e reagentes indesejados. O uso desses catalisadores significa um grande avanço tecnológico para a economia de energia em processos, inclusive para a própria conversão de energia, como exposto na figura 1. Assim, uma das aplicações desses materiais é para processos de oxidação seletiva, onde a produção de espécies reativas de oxigênio aparece como protagonista. Diversos catalisadores heterogêneos são comumente aplicados em reações de oxidação, e muitos diferentes materiais podem ser utilizados, como metais nobres (Xie; Wang; Wang, 2024), metais de transição (Pinosa *et al.*, 2023) e óxidos metálicos (Akerdi; Bahrami, 2019; Ben Ali *et al.*, 2022). Entre eles, os óxidos metálicos semicondutores oferecem vantagens específicas, particularmente com sua habilidade de facilmente ativar sítios ativos com técnicas de bom custo-benefício, como o uso de luz ou calor (Liu *et al.*, 2021; Védrine, 2017), além de sua característica estabilidade térmica e reacional, que permitem a sua aplicação em condições mais severas.

Figura 1: Aplicações da catálise heterogênea.



Fonte: adaptado de Friend; Xu, 2017

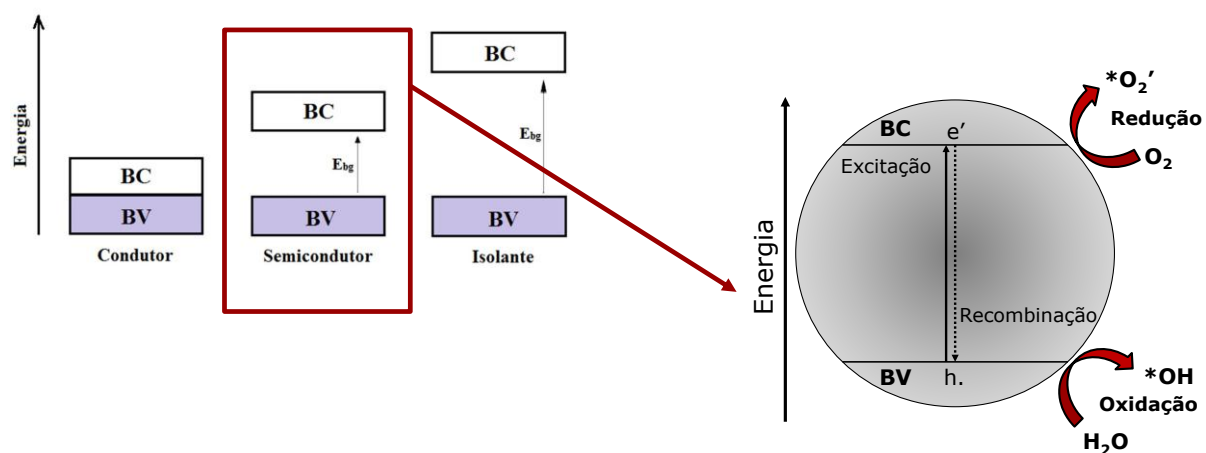
Para melhor ativar esses catalisadores, oxidantes geralmente são utilizados na reação para que a produção de espécies reativas seja mais eficiente. Assim, diferentes oxidantes são empregados em reações de oxidação catalítica, a depender da necessidade e objetivo de cada um. Alguns processos utilizam oxidantes mais agressivos, como perácidos, ozônio ou até oxidantes halogenados e inorgânicos, que podem se decompor em subprodutos nocivos (Kholdeeva; Zalomaeva, 2016; Maity; Hyun; Powers, 2018). Oxidantes mais verdes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são alternativas que eliminam a presença de subprodutos nocivos, reduzindo o impacto ambiental (Catarinella *et al.*, 2009). O seu uso é muito atrativo, mas a utilização de oxigênio molecular é ideal, uma vez que diminui os custos atrelados ao processo e riscos de armazenamento do oxidante concentrado.

Tradicionalmente, TiO_2 se destaca acima de outros semicondutores em reações de catálise, principalmente devido a sua estabilidade química, baixa toxicidade e custo (Meng *et al.*, 2019). No entanto, existem algumas limitações intrínsecas, como uma elevada taxa de transferência de carga entre regiões de alta e baixa densidade eletrônica e baixa eficiência, que restringem o uso deste material (Dong *et al.*, 2015; Ge *et al.*, 2017). Recentemente, catalisadores baseados em tungstênio têm emergido como alternativas interessantes, ganhando atenção devido às suas propriedades catalíticas aprimoradas (Can; Courtois; Duprez, 2021; Janáky *et al.*,

2013; Ke *et al.*, 2022). Vários trabalhos têm explorado o seu uso como catalisadores, incluindo aplicações em produção de hidrogênio (Zhao *et al.*, 2012), remoção de antibióticos (Yuju *et al.*, 2023) e oxidação em conjunto com outros materiais (Li *et al.*, 2024). Recentemente, nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido catalisadores a base de óxidos de tungstênio para a oxidação efetiva de sulfetos. ASSIS *et al.*, 2023 empregaram vários tungstatos de metais de transição (Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Zn e Cd) para a oxidação de sulfetos a sulfonas, com o catalisador $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ tendo condições mais favoráveis. Em outro trabalho, PATROCINIO *et al.*, 2023 aprimoraram essas condições utilizando uma dopagem de $\text{V}^{4+/5+}$, que criou sítios ativos adicionais para esse tipo de reação.

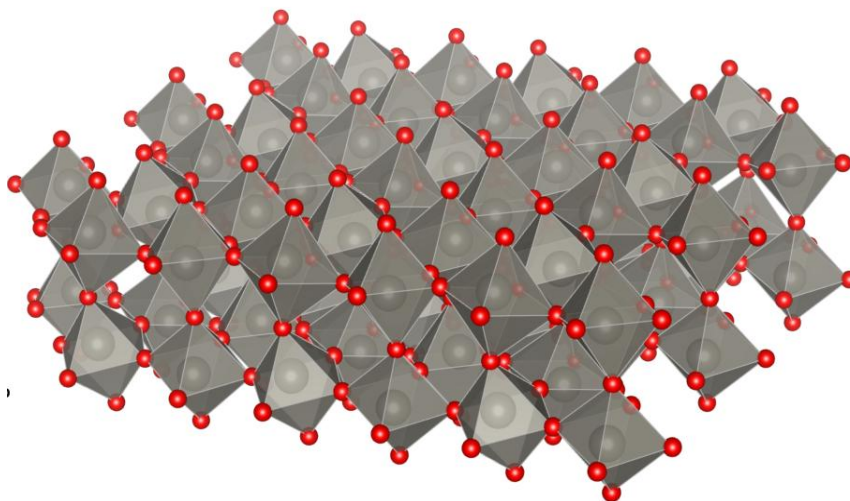
A figura 2 mostra uma representação da atividade de um semicondutor, como o WO_3 , e como as suas propriedades podem ser utilizadas para reações de oxidação. Podemos ter a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) tanto na banda de condução como na de valência. Na banda de condução, uma maior densidade eletrônica pode fazer com que a disponibilidade de um elétron excitado da região proibida mude, podendo participar da formação de radicais de interesse como o superóxido. Essa disponibilidade pode mudar por uma pequena energia fornecida termicamente ou através de luz (Morab; Sundaram; Pivrikas, 2023; Sun *et al.*, 2019). Já na banda de valência, onde com a excitação do elétron fica uma densidade eletrônica menor, ela busca por elétrons em espécies disponíveis no meio, fazendo com que elas percam um elétron e tornem-se EROs também, como é o caso da quebra da água em radical hidroxila e hidrogênio radicalar.

Figura 2: Representação da atividade de um semicondutor.



Dessa forma, o WO_3 emergiu como um catalisador eficiente (Afsharpour; Dini, 2019; Feng *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2015). Esse interesse no óxido vem crescendo devido a uma típica baixa taxa de recombinação entre os elétrons de regiões de baixa e alta densidade do material, quando em sua forma monoclinica, fazendo com que seja um catalisador mais ativos para métodos de oxidação, assim demonstrando potencial considerável (Kang *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016). A Figura 3 traz a representação da célula unitária desse óxido. Esse material, um semiconductor do tipo-p, tem um *bandgap* de que varia entre 2,6 e 2,8 eV (Desseigne *et al.*, 2019), a depender de quantidade de defeitos que podem aparecer em sua superfície. A sua performance e estabilidade ainda podem ser aprimoradas pelo uso de suportes (Gerber; Serp, 2020a; Serp; Castillejos, 2010; Yu; Porosoff; Chen, 2012). Assim, a atividade do semiconductor pode ser realçada, tendo sua superfície mais bem exposta, sua taxa de recombinação pode ser melhorada, assim como sua recuperação. De toda maneira, desafios em atingir condições catalíticas mais brandas, utilizar oxidantes mais verdes, escalabilidade e estabilidade ainda persistem. Por esse motivo, a escolha de um suporte que tenha uma sinergia boa com o semiconductor é imprescindível, podendo fazer com que o catalisador consiga operar de maneira exímia.

Figura 3: Representação da célula unitária do WO_3 , em *clusters* de $[\text{WO}_6]$ com os átomos de W centralizados.



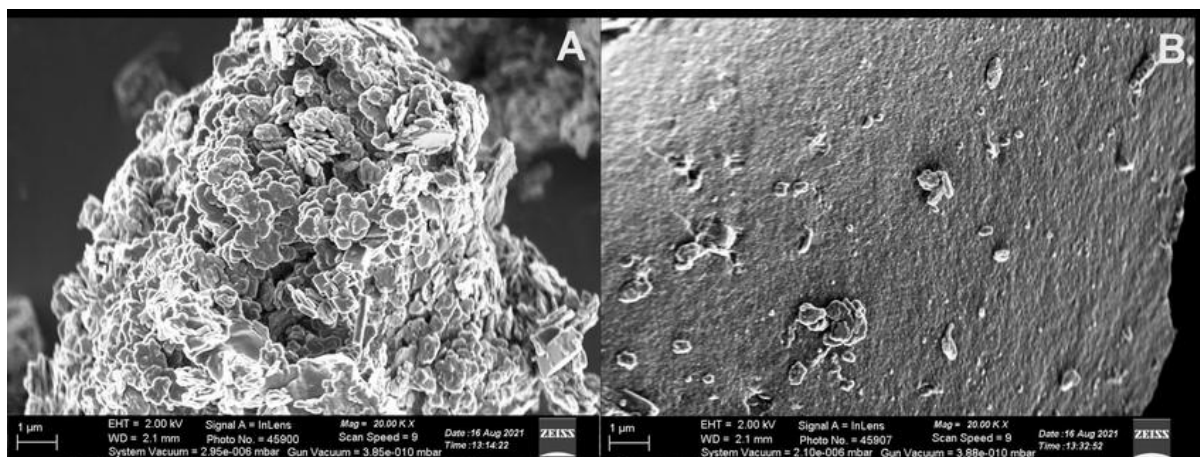
Fonte: Própria

Nesse contexto, para a oxidação de sulfetos, nosso grupo de pesquisa também desenvolveu trabalhos interessantes onde $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e NiWO_4 foram aplicados em filmes poliméricos de quitosana, otimizando as condições reacionais

anteriormente obtidas em outros trabalhos, se aproveitando de uma ótima sinergia entre os semicondutores e o suporte (Grasser *et al.*, 2025; Libero *et al.*, 2023). Nesses trabalhos, o filme fez com que a recuperação do catalisador fosse aprimorada, resultando em vários ciclos sucessivos com o mesmo material, além de aperfeiçoar as capacidades catalíticas dos materiais. Em reações de oxidação de sulfetos utilizando WO_3 como catalisador, a seleção do suporte é de suma importância, resultando em avanços substanciais quando o semicondutor é suportado em materiais como g- C_3N_4 (Ma *et al.*, 2019), SiO_2 (Zhang *et al.*, 2024) ou até mesmo nanotubos de carbono (Wang *et al.*, 2019). Suportes à base de carbono, particularmente, oferecem diversas vantagens devido às suas estruturas porosas, resistência a meios ácidos e básicos, capacidade de reciclagem aprimorada e baixa densidade, dentre outras características que os tornam uma ótima opção de uso (Yürüm; Taralp; Veziroglu, 2009). Dentre as fontes carbonáceas para obtenção de suportes, biopolímeros e biomassa surgem como alternativas de baixo custo e sustentabilidade para a produção de suportes catalíticos eficientes (Gawande; Fornasiero; Zbořil, 2020; Sorribes *et al.*, 2021; Zhai; Zhu; Dong, 2015).

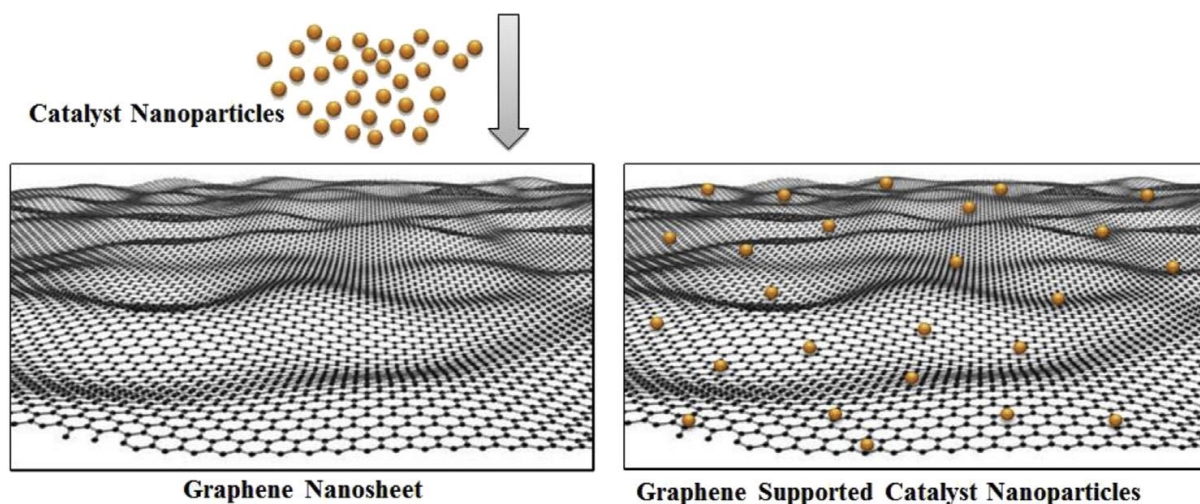
Como podemos observar nas figuras 4 e 5, temos algumas representações de como os suportes podem ajudar na atividade dos catalisadores. Na primeira figura, vemos um exemplo prático de como a distribuição do material sobre o suporte consegue expor melhor a sua superfície, de maneira que sua atividade pode ser mais bem explorada. A segunda imagem nos ajuda a entender como um suporte consegue incorporar as partículas e nanopartículas dos materiais. Com uma vasta área de superfície e certa porosidade, suportes conseguem interagir bem com pequenas partículas de maneira que conseguem alojá-las em sua superfície, assim novamente expondo o material para que a sua própria superfície esteja mais bem disponível para reação. Essa deposição também auxilia na diminuição da lixiviação do material, pois, com as nanopartículas interagindo bem com o suporte, um número menor delas será transferida ao meio líquido, o que faz com que haja uma menor desativação do catalisador, assim possibilitando uma melhor reutilização desse material, extraindo o máximo de suas capacidades catalíticas.

Figura 4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de A) partícula de um hidróxido duplo lamelar (HDL) e B) flocos de HDL sobre um suporte mesoporoso de sílica.



Fonte: Maree; Heydenrych, 2021

Figura 5: Mecanismo de penetração de nano catalisadores heterogêneos sobre folhas de grafeno.



Fonte: (Julkapli; Bagheri, 2015)

Esses materiais ainda podem ser aprimorados, assim como os próprios semicondutores. Diferentes fontes podem ser utilizadas, mas o carbono aparece como uma das alternativas mais interessantes, por ter alta disponibilidade e ainda ter características que são de grande interesse. Cada uma das fontes de carbono faz com que cada suporte à sua base tenha uma característica diferente do outro, a depender de grupos que possam estar presentes em cada uma delas. Para isso, existem muitas maneiras de preparo desses materiais, como preparo em solução, tratamento térmico, deposição a vapor ou até mesmo tratamentos e funcionalizações pós-síntese, de forma que se consegue buscar características que sejam complementares ao catalisador (Gerber; Serp, 2020b; Li Puma *et al.*, 2008; Liu; Zhao; Li, 2022; Zhao; Dong; Lu, 2020). A dopagem dos suportes com nitrogênio, por exemplo, é uma maneira de melhorar as suas atividades (Zhang; Xia,

2011). Sendo assim, a utilização de quitosana como precursor se mostra ainda mais interessante, primeiramente por ser um biopolímero altamente disponível na natureza e com um baixo custo e, em segundo, a presença de grupos amina na sua estrutura faz com que ela possa ter uma atividade que se assemelhe com a de um suporte dopado de nitrogênio após o processo de pirólise para sua utilização como suporte grafitico.

Nesse trabalho, catalisadores à base de WO_3 suportados em carbono derivado de quitosana foram desenvolvidos para a oxidação seletiva de sulfetos para ambos sulfonas e sulfóxidos. A quantidade de WO_3 no suporte foi variada em 10, 20 e 40% e os compósitos obtidos foram nomeados QT1W, QT2W e QT4W, respectivamente. Os catalisadores foram caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, microscopia de varredura eletrônica (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX) e análise de superfície Brunauer-Emmett-Teller (BET). As condições catalíticas, incluindo tempo, temperatura, solvente, carga de catalisador, tipo e volume de oxidante foram otimizadas para melhor atividade de obtenção de sulfóxidos e sulfonas usando estes catalisadores. Estabilidade e escalabilidade foram testados para verificar as condições reais do material. Por último, uma análise de XPS foi conduzida juntamente de testes de mecanismo empregando sondas espectroscópicas e sequestradores de espécies reativas de oxigênio (EROs) para identificar possíveis mecanismos para esse tipo de catalisador em reações de oxidação de sulfetos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Suportar WO_3 em carbono advindo da biomassa de quitosana calcinada aplicando-o como catalisador na oxidação de sulfetos a sulfonas e sulfóxidos através da produção de espécies reativas de oxigênio utilizando um sistema verde.

2.2. Objetivos específicos

- Obter o WO_3 monoclinico pelo método de coprecipitação;
- Suportar o WO_3 em biomassa advinda de quitosana calcinada;
- Investigar as propriedades estruturais, morfológicas e catalíticas do material obtido;
- Obter um sistema verde para obtenção de sulfonas;
- Avaliar a concentração do WO_3 no suporte;
- Otimizar as condições reacionais para a oxidação de sulfetos;
- Avaliar o uso de H_2O_2 e O_2 frente aos oxidantes convencionais;
- Avaliar o escalonamento, estabilidade e escopo reacional;
- Sugerir o mecanismo para a oxidação de sulfetos.

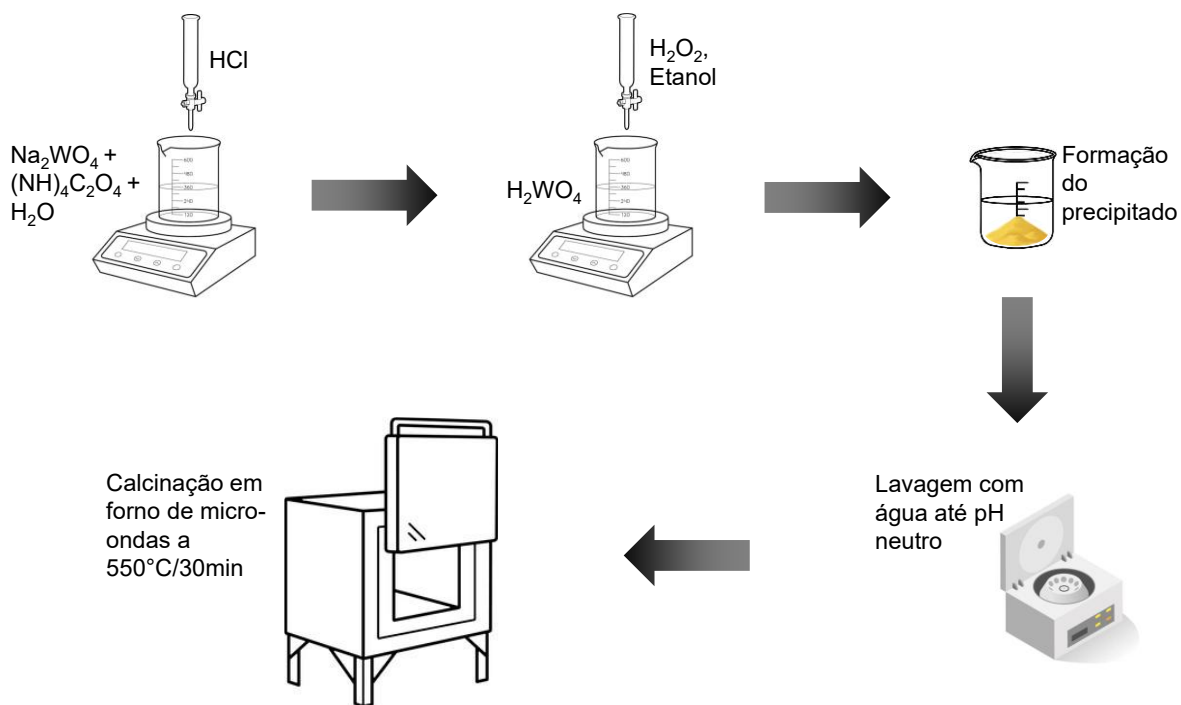
3. Métodos Experimentais de Síntese e Caracterização

3.1. Síntese dos materiais aplicados

3.1.1. Síntese do WO_3

A síntese do WO_3 foi feita seguindo o método descrito por Cheng *et al.*, 2021, em que preparou-se uma mistura contendo 1,21 mmol de tungstato de sódio (Aldrich, 99,8%), 1,20 mmol de Oxalato de Amônio (Aldrich, 99,9%) e 33 mL de água deionizada e adicionou-se a um reator com controle de temperatura a 85°C . Na sequência foi adicionado lentamente 9 mL de ácido clorídrico (Synth, 37%) à mistura, ainda sob agitação, para a obtenção do ácido túngstico em suspensão (pH~1). À essa solução, 8 mL de peróxido de hidrogênio (30%, 130v, Neon) foram lentamente adicionados para a formação dos peroxotungstatos. Depois, 30 mL de etanol (ExactaDerme, 70%) foi adicionado em gotas como agente redutor para obtenção de solução límpida e estável. O material proveniente do processo de coprecipitação foi lavado com água deionizada até pH neutro, por 5 vezes, e seco em estufa a 80°C por 12 horas. O pó obtido foi calcinado em forno de micro-ondas a 500°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. A síntese foi escalonada em até 5x, obtendo o mesmo material de interesse.

Figura 6: Esquema da síntese de WO_3 .



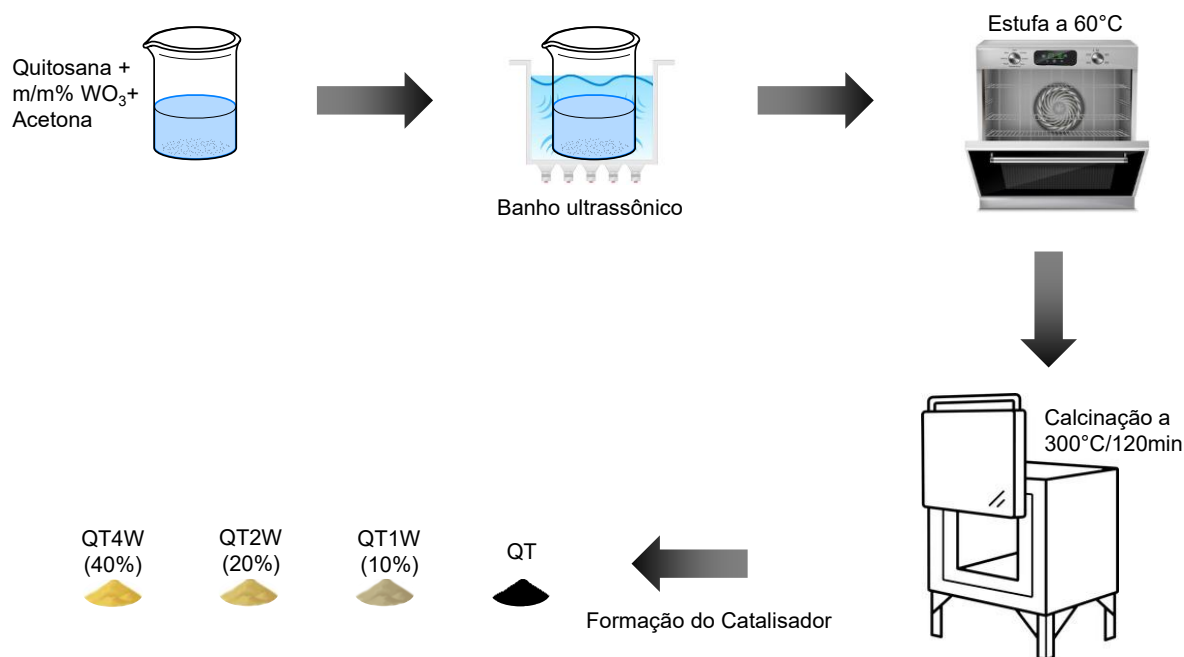
Fonte: própria

3.1.2. Fixação do WO_3 no suporte

Para a fixação do semicondutor no suporte de carbono, utilizou-se o WO_3 obtido juntamente com a quitosana (Aldrich, peso molecular médio) como fonte de carbono nitrogenado.

De início, pesou-se 250 mg de quitosana com a massa respectiva de WO_3 nas proporções de 10, 20 e 40% (m/m). A quitosana foi adicionada em um béquer de 50 mL juntamente com 20 mL de acetona (Qhemis, 99,5%). O WO_3 foi adicionado em um segundo béquer de 50 mL contendo 10 mL de acetona. Em seguida, os béqueres foram colocados em banho ultrassônico por 5 minutos, para melhor dispersão dos reagentes, e a solução do béquer contendo WO_3 foi despejado no primeiro. A nova solução foi levada novamente ao banho ultrassônico para distribuição do semicondutor sobre o suporte, e foi secada em estufa a 60°C . O pó obtido é então calcinado a 300°C por 2h, dentro de uma capela, com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, para obtenção do carbono grafite advindo da quitosana. Por fim, o pó calcinado é homogeneizado e triturado em almofariz e as amostras obtidas foram nomeados QT para o carbono queimado sem semicondutor, QT1W, QT2W e QT4W para os compostos por 10, 20 e 40% de m/m de WO_3 .

Figura 7: Esquema da fixação do WO_3 no suporte.



Fonte: própria

3.2. Caracterizações

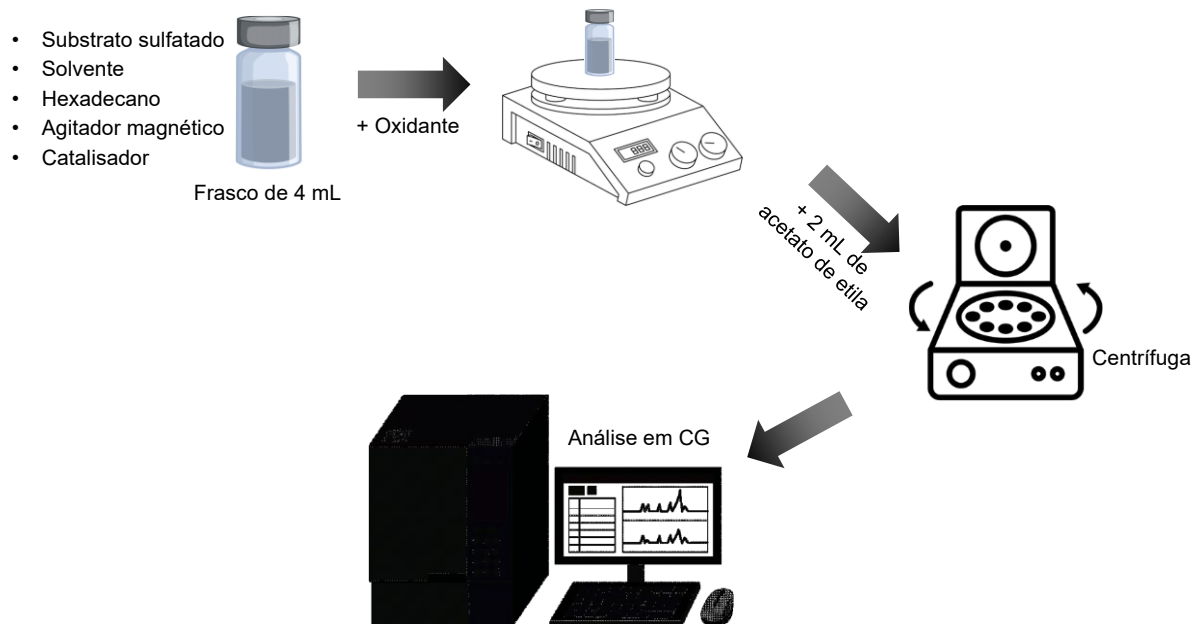
As amostras foram caracterizadas por diversas técnicas para melhor entendimento da estrutura obtida. Primeiramente, uma análise de Difratoimetria de Raios-X (DRX) (Rigaku, modelo DMax2500PC operado em 40 kV e 60 mA utilizando radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å) com taxa de varredura de $0,02^\circ\text{C}$ numa faixa entre 10 e $>99^\circ$). Os difratogramas obtidos foram comparados com fichas cristalográficas disponíveis na literatura. Também foram realizadas análises de Espectroscopia Raman, (iHR550 HoribaJobin-Yvon, equipado com detector de dispositivo de carga acoplada e um laser de íons de argônio (MellesGriot), operando a 633 nm com potência de 200 mW. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Hitachi TM400Plus II Zeiss LEO 1550 operando a 15 kV) foram feitas para melhor entender a distribuição do material no suporte. Análises de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foram realizadas para complementar os resultados de microscopia e avaliar a área de superfície dos compostos estudados. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) (Scienta-Omicron ESCA +, com fonte de raios X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), analisador hemisférico de alto desempenho (EAC-2000)) foram medidas para entender os efeitos do reciclo do material para o processo catalítico.

3.3. Ensaios Catalíticos

O processo catalítico foi feito utilizando frascos de 4 mL sob agitação magnética constante de 700 rpm e controle de temperatura. O procedimento se deu com a dispersão do catalisador em 2 mL de solvente com $0,1$ mmol de substrato sulfetado, juntamente de 15 mg de hexadecano (Aldrich, 99%) como padrão interno, para melhorar a reprodutibilidade e corrigir possíveis variações na leitura dos resultados. A reação se inicia com a adição de oxidante no meio. Primeiramente, atestou-se qual catalisador (QT1W, QT2W ou QT4W) tem a melhor atividade, fazendo testes variando a temperatura (30 , 50 , 60 e 70°C) e o tempo (30 , 60 e 120 min). Tendo o melhor catalisador sido identificado, os parâmetros de carga de catalisador ($2,5$, 5 , $7,5$ e 10 mg), tipo de solvente (Acetonitrila (Dinâmica, $99,8\%$), Etanol (Honeywell, $99,9\%$), Isopropanol (Dinâmica, $99,9\%$), Metanol (Panreac, $99,9\%$), Acetona (Honeywell, $>99\%$) n-Octano (Dinâmica, 95%) e Clorofórmio (Honeywell, $99,99\%$)), tipo de oxidante (peróxido de hidrogênio (30% , 130v , Neon), Terc-Butil-Hidroperóxido (TBHP) (Aldrich, 70%), Iodobenzeno (IdBz) (Aldrich, 98%) e ar

borbulhado) e volume de oxidante (5-8 equivalentes) foram otimizados. Para que a análise em Cromatografia a gás (CG, Agilent, 8860) provida de detector de ionização de chama (FID) utilizando uma coluna apolar de (5% - fenil)-metilpolissiloxano (Agilent, J&W HP-5) seja feita, uma alíquota de 2 mL de acetato de etila (Honeywell, 97%) foi adicionada para que todos os produtos de interesse sejam devidamente diluídos e estejam em solução. As análises foram feitas em duplicata. As condições otimizadas foram repetidas em ciclos sucessivos com o mesmo catalisador por até 4 vezes e escalonadas em 5, 10 e 20 vezes, utilizando balões volumétricos de 25, 50 e 100 mL. O escopo catalítico foi encontrado com o auxílio de sulfetos e sulfonas comerciais, utilizando as condições otimizadas como base para a conversão destes sulfetos serem lidas em CG. Por fim, testes de mecanismo foram realizados, com a adição de espécies sequestradoras em quantidades equimolares, a fim de detectar indiretamente o papel de determinadas espécies reativas de oxigênio (EROs): Ácido Ascórbico (Synth, 99%) ($^1\text{O}_2$), terc-Butanol (Aldrich, 99%) e Biftalato de Potássio (Synth, 97%) ($^*\text{OH}$), EDTA (Neon, 99%) e Oxalato de Amônio (Aldrich, 99%) (déficit de densidade eletrônica), p-Benzoquinona (Alfa Aesar, 98%) ($^*\text{O}_2\text{H}$), e Nitrato de Prata (Aldrich, 99%) (acumulação de densidade eletrônica). Para diretamente identificar tais espécies, sondas espectroscópicas foram adicionadas ao meio reacional e suas espécies ativas lidas por espectroscopia de Fluorescência (Cumarina (1,5 ppm, Aldrich)) para identificar diretamente a formação de radicais hidroxila) e por espectroscopia no UV/Visível (9,10 Dimetilantraceno (DMA) (Sigma-Aldrich, 99%) para identificar diretamente a formação de oxigênio singlete).

Figura 8: Esquema do processo catalítico.



Fonte: própria.

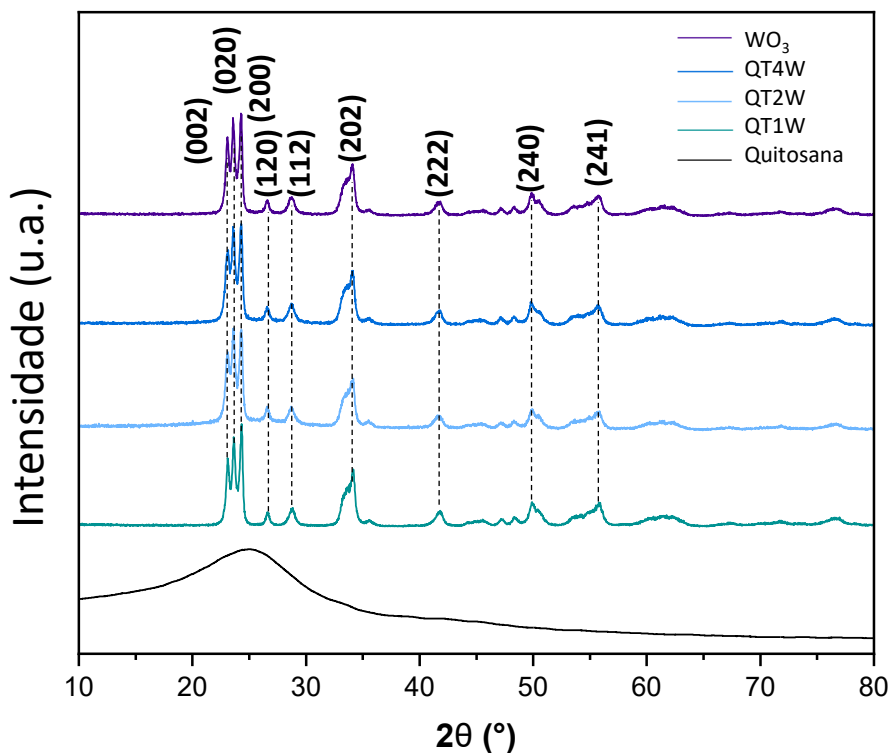
4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do Catalisador

4.1.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

Uma caracterização detalhada é imprescindível para um bom entendimento entre a estrutura e o comportamento catalítico dos materiais. A primeira análise estrutural a ser realizada é a de DRX, para determinar a ordem estrutural a longa distância, e é uma técnica que elucida as fases que são obtidas nos processos de síntese. Na Figura 9, temos o difratograma do WO_3 puro, a quitosana queimada (QT) e dos compósitos obtidos (QT1W, QT2W e QT4W), além de uma ficha cristalina do WO_3 monoclinico. Os primeiros difratogramas a serem analisados são dos materiais puros, precedentes aos catalisadores aplicados no trabalho. Para o óxido de tungstênio, conseguimos comparar a fase obtida com a ficha cristalina disponível na base de dados ICSD, com o N° do PDF 43-1035, do WO_3 monoclinico, pertencente ao grupo espacial P2/c (Wahyuono *et al.*, 2019). Os picos característicos do material batem com aqueles observados nas amostras obtidas em laboratório, com a presença dos planos (002), (020) e (200), localizados em $2\theta = 23,10, 23,64$ e $24,32^\circ$. Além disso, os planos (120), (112), (202), (222), (240) e (241) também são identificados, não sendo possível observar nenhuma outra fase no material. Essa estrutura é formada por *clusters* octaédricos distorcidos de $[\text{WO}_6]$. Já para o material carbonáceo advindo da queima da quitosana, pode-se observar uma banda larga de difração, centrada por volta de $2\theta = 24,5^\circ$, que é característico de materiais à base de carbono, sem nenhuma ordem a longo alcance (Sorribes *et al.*, 2021). Ao observar os difratogramas dos compósitos QT1W, QT2W e QT4W, é possível verificar que os picos característicos do WO_3 monoclinico se mantêm e aumentam sua intensidade conforme o aumento da quantidade de semicondutor na amostra. Isso mostra que o processo de fixação, pelo qual passam os compósitos, não afeta a estrutura cristalina do WO_3 .

Figura 9: Difractometria de Raios-X.

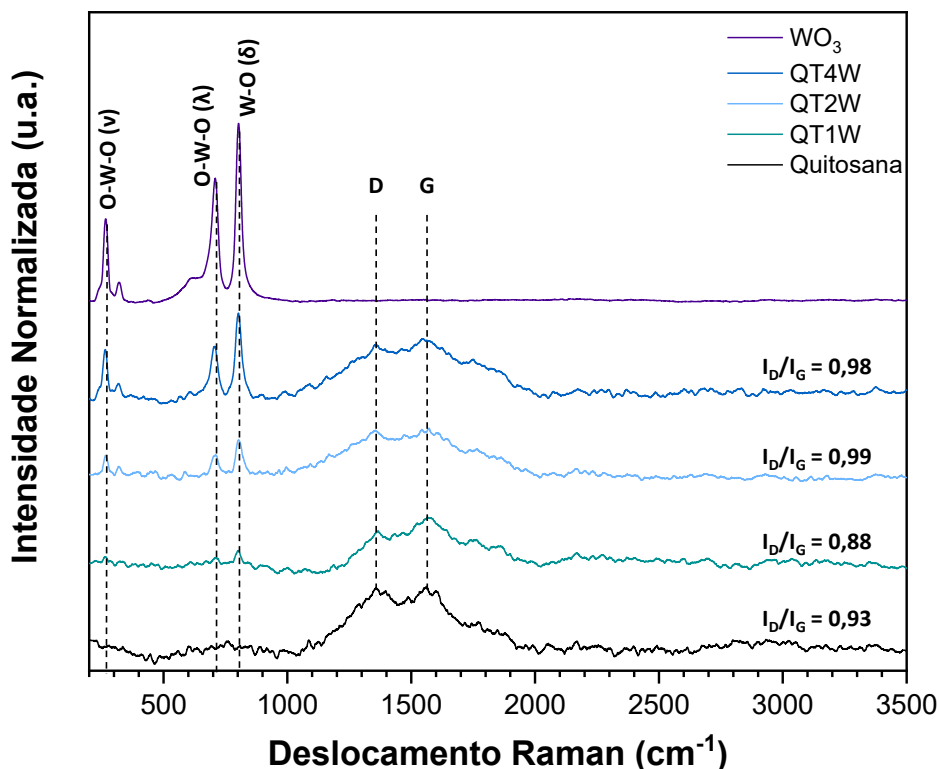


4.1.2. Espectroscopia Raman

A próxima técnica a ser avaliada é a espectroscopia Raman, que também vai nos ajudar a entender a estrutura obtida, principalmente dos compósitos sintetizados. Primeiramente, observamos os materiais puros. O espectro obtido, observado na Figura 10, da quitosana queimada (QT) é exatamente o espectro esperado de um material gráfitico, com duas bandas principais características, em 1360 e 1560 cm^{-1} , sendo a primeira banda (D) relacionada aos defeitos da superfície e a segunda (G) às ligações hibridizadas sp^2 do carbono (Salesa *et al.*, 2022). Quando olhamos para o espectro do WO_3 , vemos picos característicos do material em 264 , 710 e 800 cm^{-1} . O primeiro é correspondente ao movimento de dobra das ligações O-W-O (δ), o segundo e terceiro aos estiramentos das ligações O-W-O (ν) e W-O (ν), respectivamente, que indicam os estiramentos das ligações de oxigênio nos *clusters* de $[\text{WO}_6]$ (Díaz-Reyes *et al.*, 2013; Popescu *et al.*, 2024). Ao olhar os compósitos obtidos, vemos um comportamento interessante. No material contendo apenas 10% de semicondutor, vemos o perfil do carbono se sobressair ao do óxido, tendo as bandas características do carbono uma maior visibilidade, apesar de ser possível ver alguns picos do WO_3 com baixa intensidade. Quando chegamos nos

materiais QT2W e QT4W, vemos que a intensidade dos picos do WO_3 aumenta, o que ajuda a demonstrar como o comportamento de vibração dos compósitos depende da carga de WO_3 , uma vez que por ser uma análise em curta distância, as vibrações características do carbono mascaram aquelas do semicondutor, indicando uma interação entre os materiais. Além disso, foi feita uma análise comparando as bandas D e G do suporte com os catalisadores obtidos, uma vez que a banda D pode sofrer alterações devido à sua intensidade depender dos defeitos do material, diferentemente da banda G, que se mantém, por depender apenas das interações sp^2 entre os carbonos do suporte (Li *et al.*, 2023). Pequenas variações ocorreram ao avaliar a razão I_D/I_G , onde temos os valores de 0,93, 0,88, 0,99 e 0,98 para as amostras QT, QT1W, QT2W e QT4W, respectivamente. Os valores atingidos sugerem que a presença do WO_3 sobre o carbono tem pouco impacto sobre a desordem apresentada pelo suporte. A ligeira queda da razão da intensidade das bandas no material contendo 10% do óxido indica um efeito de ordem temporário, possivelmente causado por uma influência catalítica do semicondutor durante o processo de pirólise do material. Nas amostras mais concentradas, no entanto, temos um ligeiro aumento na desordem indicado pela banda D, que possivelmente pode ser causado por uma interação das partículas do óxido com a superfície carbonácea. Assim, a desordem do material se deve majoritariamente aos defeitos intrínsecos nas camadas de grafite e às vibrações das ligações C-C (Assis *et al.*, 2024), uma vez que as variações de intensidade entre os compósitos se mantiveram dentro de uma pequena margem, indicando uma mínima, porém presente, influência da presença do WO_3 no material.

Figura 10: Espectroscopia Raman.

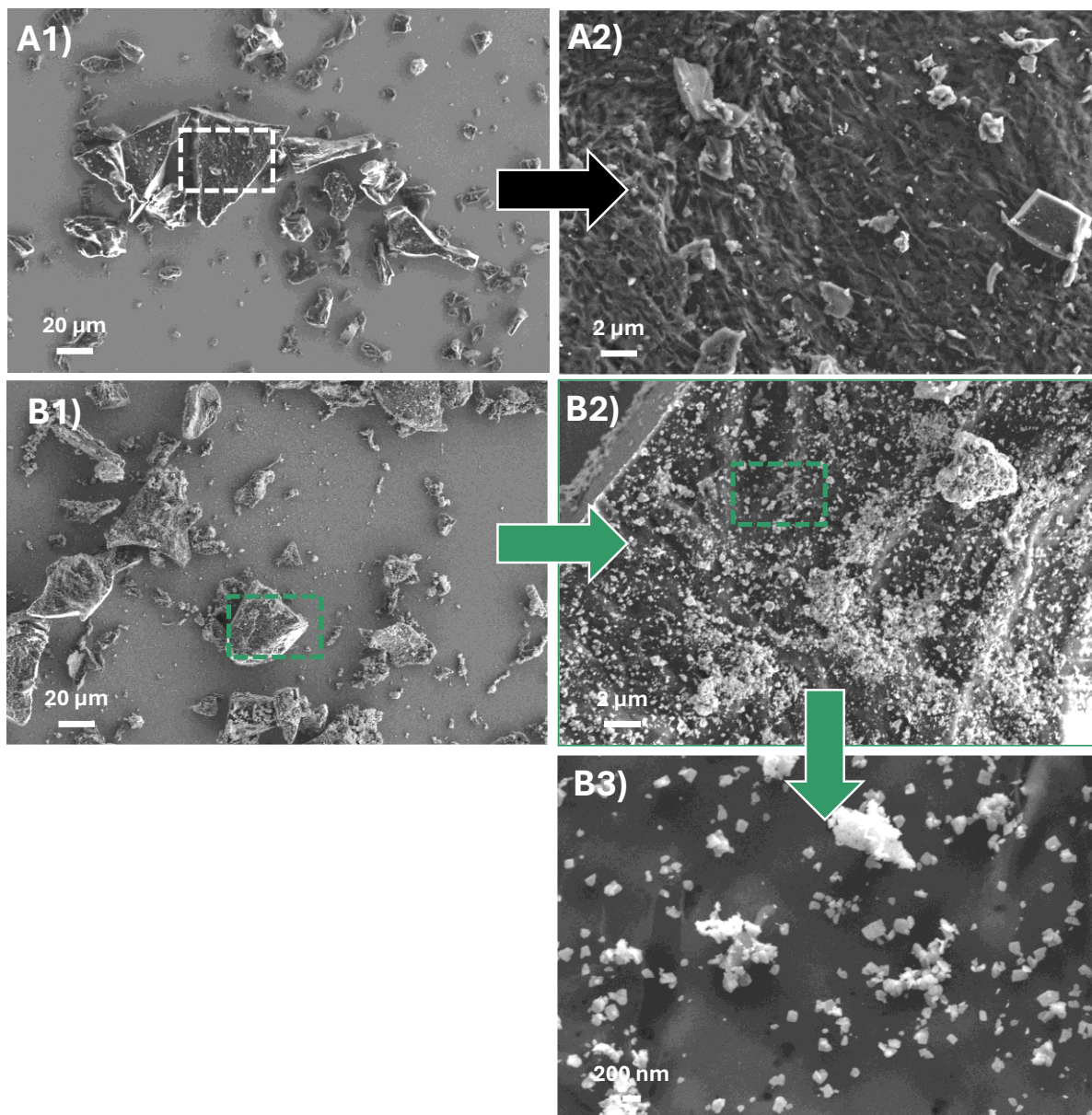


4.1.3. MEV e EDX

Por fim, uma análise de MEV juntamente com EDX foi feita para compreender ainda melhor a estrutura dos materiais obtidos. A primeira figura traz as imagens em diferentes magnificações, dando ampliações de 10 em 10x, fazendo com que seja possível ter um bom entendimento da distribuição do WO_3 sobre o suporte, além de dar a oportunidade de conseguir ver as estruturas com maior resolução. Assim, voltamos a nossa atenção inicialmente ao suporte, na figura 11A, conseguimos observar a vasta área de superfície do carbono advindo da queima da quitosana, em flocos micrométricos como uma topografia ligeiramente acidentada. Na figura 12, por sua vez, é possível observar a organização das partículas de WO_3 em nanoplacas interconectadas, que formam estruturas em formato de flores, já reportada para este material (Moura *et al.*, 2024; Nagyné-Kovács *et al.*, 2020). A espessura média dessas lamelas é de 74 ± 22 nm, enquanto o comprimento médio é de 625 ± 123 nm. Ao olharmos para os compósitos nas figuras 11B, 11C e 11D, conseguimos observar alguns pontos importantes. Primeiramente, é possível ver uma distribuição bem homogênea para as amostras QT1W e QT2W, onde com o

aumento da concentração há um aumento da cobertura da superfície do suporte com partículas do semicondutor. Esse aumento, porém, vem com uma pequena aglomeração dessas partículas, que pode ser ainda mais bem observado na amostra QT4W, na figura 11D. Nessa amostra também é possível observar que existem partículas do óxido desprendidas do carbono. Um outro ponto que é interessante de ser observado é a organização das partículas de WO_3 sobre o suporte. Nas amostras de 10 e 20%, vemos que a estrutura em formato de flor, vista na amostra de WO_3 puro, já não é observada após o processo de pirólise do catalisador, o que ajuda na distribuição delas sobre a superfície carbonácea. Essa observação suporta a hipótese de que o WO_3 pode agir como um catalisador durante o processo de carbonização. Já quando observamos as partículas desprendidas de WO_3 na amostra de 40%, na figura 11D4, conseguimos observar que essa estrutura se repete. Isso reforça ainda mais a ideia de que o semicondutor interage com o suporte durante o processo de pirólise, possivelmente facilitando a reação de carbonização. Assim, pode-se inferir que a concentração do óxido tem direta influência na sua organização sobre o suporte, uma vez que, em maiores quantidades, observa-se que as partículas deixam de se separar e são distribuídas de maneira menos uniforme, o que pode acarretar numa queda de efetividade do material. Essa organização também pode impactar diretamente na área de superfície disponível para reação do semicondutor, uma vez que maiores concentrações mostram maiores aglomerações do óxido, podendo atrapalhar o efeito positivo que o suporte tem em conjunto com o WO_3 .

Figura 11: Imagens de MEV de alta resolução dos compostos A) QT, B) QT1W, C) QT2W e D) QT4W.



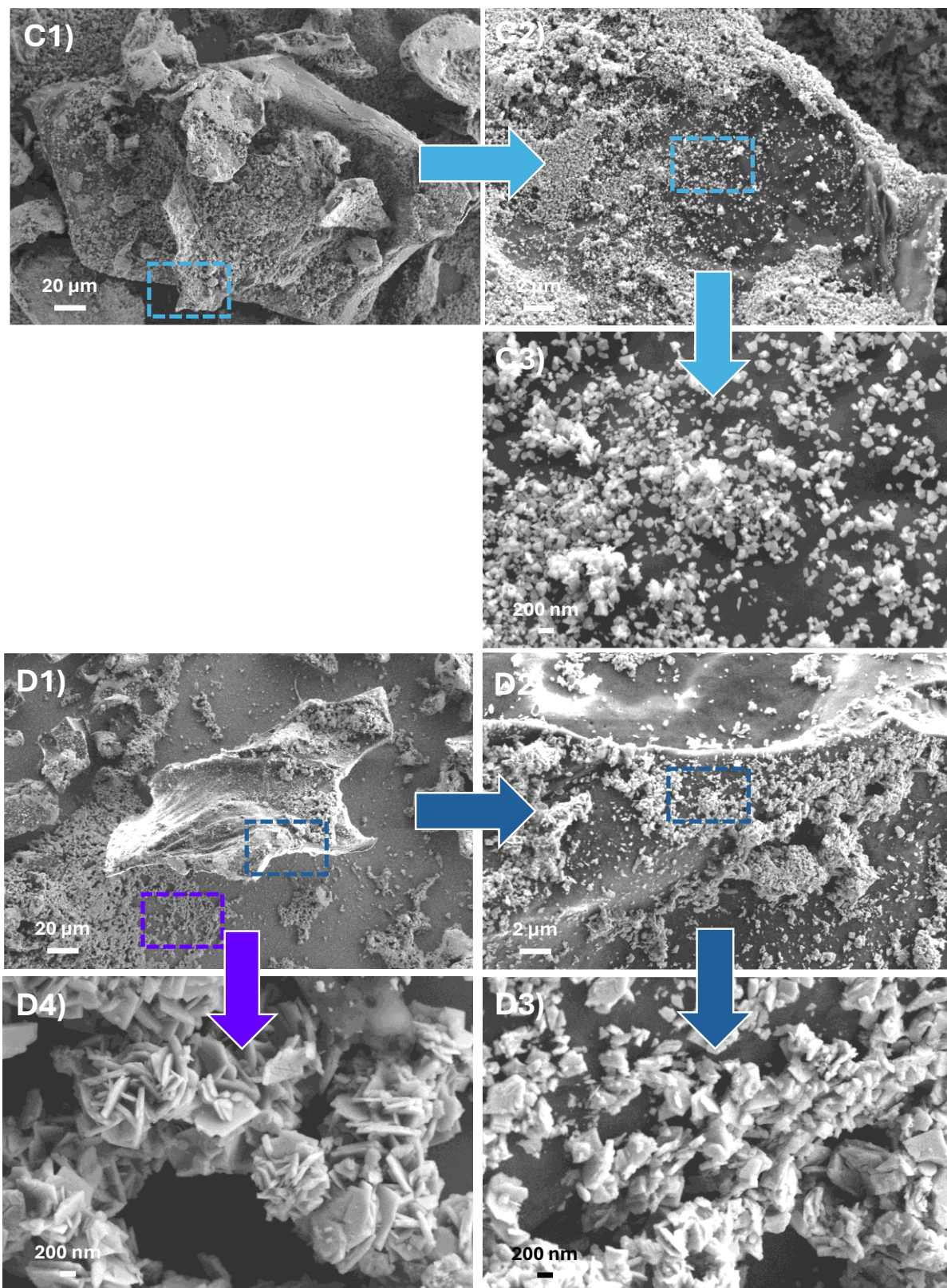
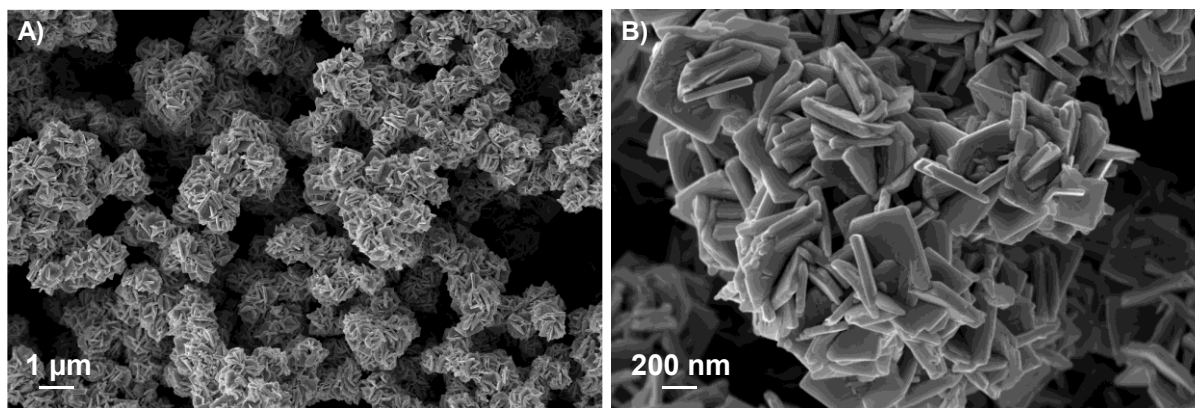
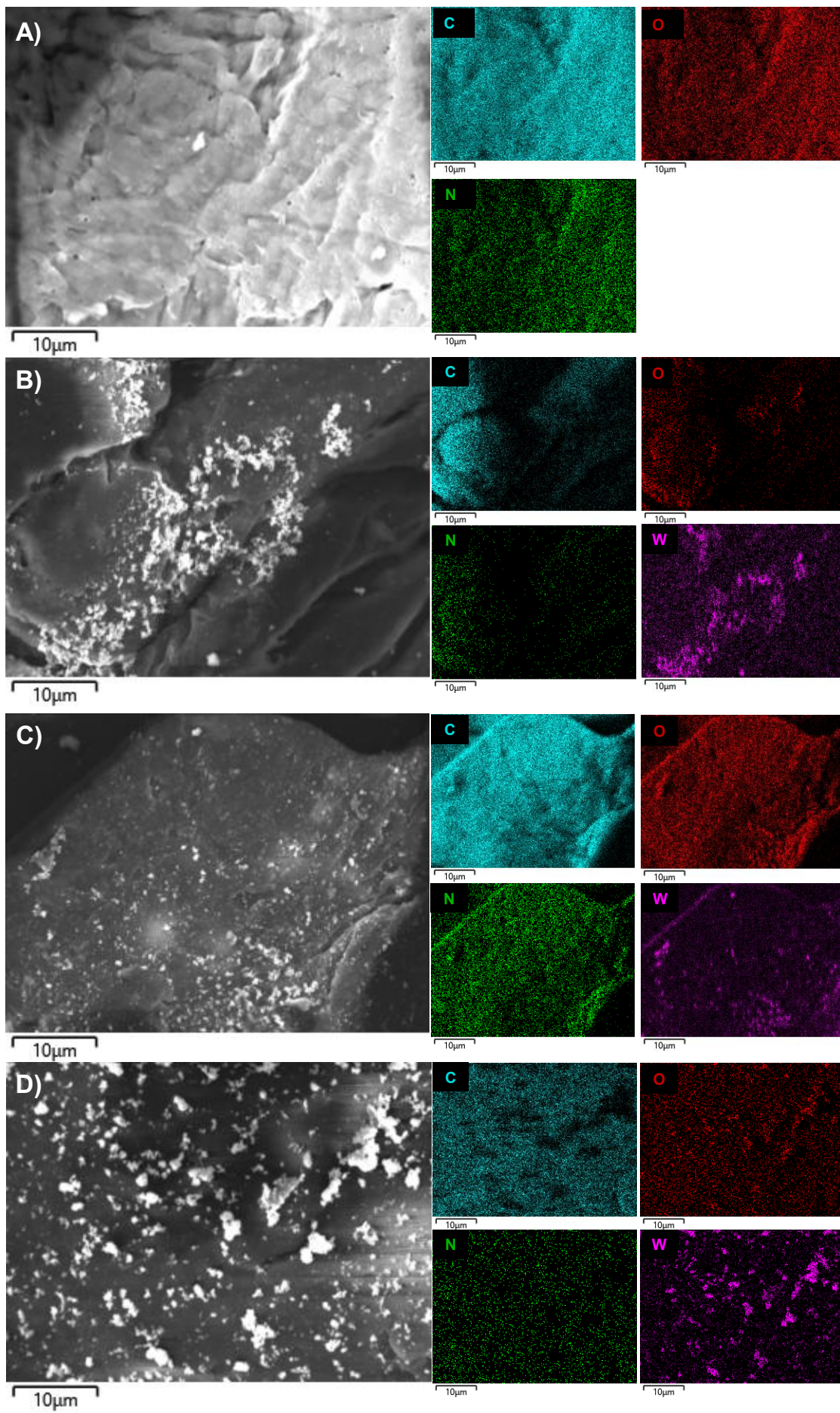


Figura 12: Imagens de MEV de alta resolução do WO_3 .



A distribuição elemental com análises de mapeamento de EDX nos ajuda a entender ainda melhor a estruturação do nosso material. De acordo com as imagens de alta resolução do MEV, uma maior densidade de WO_3 é observada nas superfícies com maior concentração de WO_3 , juntamente com uma distribuição mais uniforme nas de menor concentração. Essas imagens revelam também a presença de átomos de nitrogênio no suporte de carbono, que se originam da desacetilação incompleta da quitosana durante o processo de calcinação. Assim, sugere-se a formação de um suporte de carbono dopado de nitrogênio, que oferece vantagens sobre aqueles que não tem essa dopagem. A incorporação do nitrogênio pode estabilizar intermediários elétron-deficientes e fortalecer interações com espécies catalíticas ativas, promovendo a geração de EROs como superóxido ou radicais hidroxila, assim aprimorando a atividade catalítica como um todo. Em adição, as análises de Raman corroboram com esses resultados ao mostrarem uma variação na razão I_D/I_G que sugerem mudanças estruturais na matriz de carbono, influenciada pela quantidade e distribuição de WO_3 , particularmente em regiões onde há contato direto entre o óxido e o carbono.

Figura 13: Imagens de EDX dos compostos A) QT, B) QT1W, C) QT2W e D) QT4W.



Para complementar esses resultados, uma análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi realizada para melhor compreender a superfície destes materiais. Como podemos observar na Tabela 1, o WO_3 puro obteve uma área de superfície de $13,84 \pm 0,19 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto a área do suporte de carbono encontrada foi de $31,52 \pm 1,10 \text{ m}^2/\text{g}$. Os compósitos QT1W, QT2W e QT4W tiveram uma diminuição da área de superfície, alcançando valores de $23,17 \pm 0,06$, $23,21 \pm 0,95$ e $16,63 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Além disso, o volume do micro poro e sua área também diminuem com o aumento da concentração de WO_3 . Esses resultados mostram que a adição de WO_3 na superfície do suporte diminui a área de superfície das amostras, uma vez que as partículas do semicondutor preenchem os micro poros presentes no suporte. A diminuição aguda da área de superfície entre os catalisadores contendo 20 e 40% de WO_3 também corroboram com aquilo que é observado nas imagens de MEV e EDX, em que uma maior aglomeração do semicondutor é vista na amostra mais concentrada e impacta diretamente na superfície disponível para reação do composto.

Tabela 1: Análise de Brunauer-Emmet-Teller.

Amostra	Área de superfície BET (m^2/g)	Volume do micro poro (mm^3/g)	Área do micro poro (m^2/g)
WO_3	$13,84 \pm 0,19$	0,0015	0,55
Suporte	$31,52 \pm 1,10$	0,77	3,59
QT1W	$23,17 \pm 0,06$	0,68	2,55
QT2W	$23,21 \pm 0,95$	0,36	1,84
QT4W	$16,63 \pm 0,03$	0,14	1,23

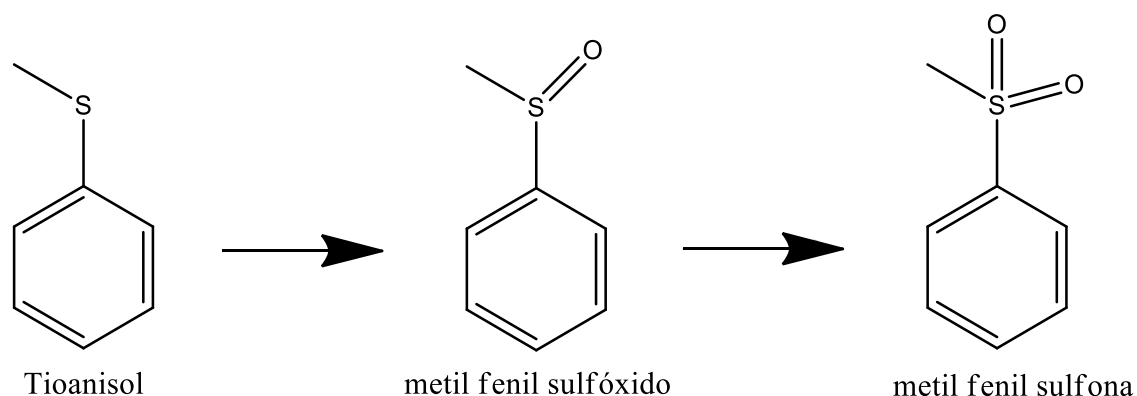
4.2. Otimização do Processo catalítico

Com a caracterização do material bem definida, começamos a analisar os resultados de catálise, utilizando o Tioanisol como nossa molécula modelo de oxidação.

Temos, então, como produtos de oxidação o metil-fenil-sulfóxido e a metil-fenil-sulfona, como representado na Figura 14. O sulfóxido, como exposto anteriormente, precisa de uma energia menor para ser obtido, por geralmente ser o primeiro produto da oxidação dos sulfetos. As sulfonas, por sua vez, precisam de uma energia maior, uma vez que grande parte dos mecanismos de oxidação de sulfetos

a sulfonas tem a produção do sulfóxido como um intermediário, ou seja, geralmente, para se obter uma sulfona, é necessário que ocorra um segundo processo de oxidação, do sulfóxido para a sulfona.

Figura 14: Oxidação do Tioanisol.



Fonte: própria.

Com uma molécula modelo definida para o processo de oxidação, é possível iniciar os testes de catálise, começando pela otimização do tempo e a temperatura. É importante ressaltar que os parâmetros iniciais de teste são baseados em trabalhos já realizados pelo grupo, que obtiveram melhores resultados utilizando acetonitrila como solvente, além de peróxido de hidrogênio como oxidante na reação (Assis *et al.*, 2023; Grasser *et al.*, 2025; Libero *et al.*, 2023). Dessa forma, os parâmetros iniciais utilizados são 10 mg de catalisador, 2 mL de acetonitrila, 50 μL de H_2O_2 , 10 mg de Tioanisol, além de 15 mg de hexadecano, como um padrão interno. A tabela 2 nos traz os resultados em 30°C , variando o tempo em 30, 60 e 120, além de utilizar os catalisadores QT1W, QT2W e QT4W.

Tabela 2: Otimização dos parâmetros de oxidação a 30°C .

Registro	Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Rendimento (%)	
				Sulfóxido	Sulfona
1	QT4W	30	34	28	6
2	QT2W	30	34	25	9
3	QT1W	30	12	11	1
4	QT4W	60	65	48	17
5	QT2W	60	37	27	10
6	QT1W	60	33	30	3
7	QT4W	120	75	51	24
8	QT2W	120	96	49	47

9 QT1W 120 56 49 7

Aqui, é possível observar que temos um aumento de conversão e seletividade ao aumentar o tempo de reação, como esperado. No entanto, o valor máximo de conversão obtido foi de 96%, com uma seletividade de 49% para sulfóxidos, com o catalisador de 20% de WO_3 , QT2W. Esses valores ainda não são desejáveis e por isso um novo teste com a temperatura a 50°C foi realizado, como exposto na tabela 3.

Tabela 3: Otimização dos parâmetros de oxidação a 50°C.

Registro	Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Rendimento (%)	
				Sulfóxido	Sulfona
1	QT4W	30	90	59	31
2	QT2W	30	82	57	25
3	QT1W	30	29	22	7
4	QT4W	60	96	41	55
5	QT2W	60	94	45	49
6	QT1W	60	78	48	30
7	QT4W	120	>99	29	71
8	QT2W	120	99	32	67
9	QT1W	120	90	54	26

A 50°C, conseguimos observar um aumento significativo de conversão e seletividade logo em 30 minutos de reação, com conversão atingindo 90% com QT4W. Novamente, ambos os parâmetros veem uma melhora com o aumento do tempo de reação, com o catalisador de QT4W mostrando um melhor desempenho sobre as outras concentrações. Apesar de números melhores, a seletividade ainda pode alcançar patamares mais elevados, uma vez que o máximo atingido neste teste foi de 71% para sulfonas, e por isso um novo teste é conduzido a 70°C, como visto na tabela 4.

Tabela 4: Otimização dos parâmetros de oxidação a 70°C.

Registro	Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Rendimento (%)	
				Sulfóxido	Sulfona
1	QT4W	30	97	42	55
2	QT2W	30	94	45	49
3	QT1W	30	90	58	32

4	QT4W	60	>99	9	91
5	QT2W	60	99	6	93
6	QT1W	60	99	33	66
7	QT4W	120	>99	0	>99
8	QT2W	120	>99	0	>99
9	QT1W	120	>99	3	97

Quando utilizamos 70°C para realizar a nossa reação, vemos o mesmo padrão se repetir: aumento nos valores de conversão e seletividade logo aos 30 minutos e aumento gradativo de ambos com o aumento do tempo. Conseguimos também observar que o catalisador QT2W se mostrou ligeiramente melhor em 30 e 60 minutos de reação. Em 120 minutos, porém, vemos que tanto QT2W quanto QT4W conseguiram alcançar um valor de >99% de conversão e seletividade para sulfonas, além de o catalisador QT1W também atingir um valor interessante de 97% de seletividade. Dessa forma, a fim de verificar se existe uma diferença notável entre os catalisadores, um novo teste a 60°C foi conduzido, exposto na tabela 5. É importante notar aqui também que 70°C é uma condição em que a reação pode começar a ficar instável, uma vez que a temperatura de ebulição da acetonitrila é 82°C, e, portanto, pode não ser uma opção tão viável e desejável em escalas maiores, pois, por se tratar de uma reação que ocorre em ambiente isolado, pode haver um aumento de pressão.

Tabela 5: Otimização dos parâmetros de oxidação a 60°C.

Registro	Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Rendimento (%)	
				Sulfóxido	Sulfona
1	QT4W	30	97	46	51
2	QT2W	30	92	54	38
3	QT1W	30	80	57	23
4	QT4W	60	98	40	58
5	QT2W	60	99	24	75
6	QT1W	60	98	42	56
7	QT4W	120	>99	6	94
8	QT2W	120	>99	0	>99
9	QT1W	120	>99	5	95

Finalmente, chegamos à nossa última tabela de otimização de tempo e temperatura, pois, aqui, conseguimos observar alguns pontos importantes. Primeiramente, aos 60 minutos conseguimos ver uma performance do catalisador QT2W superior aos demais, alcançando valores de 75% de seletividade para

sulfonas, quando comparados aos 56 e 58% dos catalisadores QT1W e QT4W, respectivamente. Ao olharmos para o resultado em 120 minutos, vemos que o observado em 60 minutos se repete, e aqui temos um valor de conversão e seletividade para sulfonas utilizando QT2W de >99%, fazendo com que a carga de 20% de WO_3 se sobressaia em comparação com as demais, o que faz com que passemos a usar as condições otimizadas de catálise com o QT2W, a $60^\circ C$ e 120 minutos de reação.

Para fins de comparação com os materiais puros, fizemos os testes substituindo o catalisador QT2W por seus predecessores, WO_3 e quitosana queimada (QT), assim como um teste sem qualquer adição de possíveis catalisadores, apenas com o uso do oxidante, na tabela 6. É interessante observar aqui que o suporte por si só não tem atividade catalítica, atingindo valores de conversão similares àqueles alcançados utilizando apenas oxidante no meio. O suporte inclusive diminui a produção de sulfonas, indicando um possível impedimento na oxidação de sulfóxidos para sulfonas. O semiconductor, por sua vez, tem atividade como esperado, mas não atinge valores de seletividade comparáveis àqueles encontrados utilizando QT2W. Assim, podemos atestar a eficiência do WO_3 como um catalisador, mas também observar que a utilização dele em conjunto com um suporte faz com que a sua atividade seja otimizada, mostrando uma sinergia entre o suporte escolhido no trabalho com o semiconductor, que será mais bem estudada com futuros testes de mecanismo, para entender como agem.

Tabela 6: Comparação do catalisador otimizado com seus predecessores.

Registro	Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Rendimento (%)	
				Sulfóxido	Sulfona
1	QT2W	120	>99	0	>99
2	Suporte	120	24	21	3
3	WO_3	120	98	55	43
4	-	120	23	10	13

Com a eficácia dos compósitos comprovada e os parâmetros de tempo e temperaturas otimizados, além do catalisador escolhido, passamos a variar os oxidantes. A utilização de peróxido de hidrogênio é testada, na tabela 7, frente a outros oxidantes convencionais, como o terc-butil hidroperóxido (TBHP) ou o

Iodobenzeno (IdBz), além da utilização de oxigênio, com auxílio de uma bomba de aquário.

Tabela 7: Variação de oxidantes no processo catalítico e quantidades utilizadas.

Registro	Oxidante	Equivalentes	Conversão (%)	Rendimento (%)	
				Sulfóxido	Sulfona
1	H ₂ O ₂	8	>99	0	>99
2	TBHP	8	17	16	1
3	IBZ	8	1	0	1
4	Ar borbulhado	-	13	13	0
5	H ₂ O ₂	7	>99	2	97
6	H ₂ O ₂	6	>99	8	91
7	H ₂ O ₂	5	97	13	80

Como visto, podemos observar que o uso de peróxido de hidrogênio é justificado, uma vez que tanto IdBz quanto TBHP não demonstraram um bom desempenho na reação de catálise. O teste com borbulhamento de ar conseguiu converter parte dos sulfetos, mas infelizmente mostrou-se pouco eficiente, uma vez que seria a opção mais verde a ser utilizada. O peróxido, por sua vez, dentre os outros oxidantes testados, é o que menos tem impacto ambiental. Dessa forma, o seu uso é mantido no trabalho, e as quantidades utilizadas também foram testadas, com 7, 6 e 5 equivalentes de volume de peróxido. O teste revelou que 8 equivalentes de oxidante são o mínimo ótimo para que a reação tenha os resultados desejáveis (conversão e seletividade acima de 99%).

Na sequência, um teste variando os solventes utilizados no processo foi realizado. Foram utilizados acetonitrila, água, etanol, metanol, isopropanol, clorofórmio, acetona e n-octano, na tabela 8.

Tabela 8: Variação de solventes no processo catalítico.

Registro	Oxidante	Conversão (%)	Rendimento (%)	
			Sulfóxido	Sulfona
1	Acetonitrila	>99	0	>99
2	Água	>99	2	98
3	Clorofórmio	99	27	72
4	n-Octano	>99	48	52
5	Isopropanol	>99	56	44
6	Etanol	>99	71	29

7	Metanol	>99	73	27
8	Acetona	68	43	25

Podemos observar que de fato a reação em acetonitrila é a que obtém os melhores resultados de conversão e seletividade, com valores acima de 99% para ambos. Um segundo ponto que é importante ressaltar é que o uso de água como solvente se mostrou muito promissor, atingindo valores de seletividade acima de 98%, e, por ser um solvente que não tem grandes consequências ao meio ambiente, além de ter um preço muito mais baixo do que os outros, é uma ótima opção a ser considerada para um eventual uso em grandes escalas, pensando também em segurança, dado que o ponto de ebulição da água é mais alto que o da acetonitrila, o que faz com que a pressão nos reatores não aumente tanto quanto. Além disso, também temos um interessante ponto a ser considerado que é o uso de solventes polares como etanol e metanol para a produção seletiva de sulfóxidos.

Como demonstrado anteriormente no texto, ambas as moléculas que são produtos da oxidação de sulfetos têm um valor agregado a elas. A utilização de solventes como etanol e metanol se mostra interessante por conseguir fazer com que a seletividade do processo seja voltada para a produção de sulfóxidos, fazendo com que apenas um catalisador possa ser utilizado para a produção seletiva de ambos os produtos. Outro ponto que deve ser ressaltado a partir dessa tabela é o uso de n-octano, que é o modelo de combustível utilizado no trabalho, para que a dessulfurização oxidativa possa ser testada. Como pode ser observado, mostra-se possível um resultado de >99% de conversão dos sulfetos presentes, apesar de não demonstrar seletividade para qualquer produto, em um processo de dessulfurização oxidativa, o interessante é converter os sulfetos e pouco importa a seletividade para qualquer um dos produtos. Esses resultados expõem a possibilidade de ação do catalisador em diferentes frentes da oxidação de sulfetos.

Por fim, como último parâmetro a ser otimizado, temos a variação da quantidade de catalisador que utilizamos na reação, onde fazemos o uso de 7,5, 5 e 2,5 mg de catalisador, frente aos 10 mg utilizados até então no trabalho, visto na Tabela 9. Novamente, assim como no teste de quantidade de oxidantes, temos 10 mg como massa mínima ótima para a obtenção dos valores de conversão e seletividade expostos até aqui, o que faz com que os parâmetros otimizados no trabalho sejam: 10 mg do catalisador QT2W, 50 μ L (8 equivalentes) de peróxido de hidrogênio, 2 mL

de água ou acetonitrila, 60°C e 120 minutos de reação. Assim, os testes subsequentes serão realizados tanto em água como em acetonitrila, para que possamos observar o comportamento no solvente de melhor desempenho e no solvente de menor custo e impacto ambiental.

Tabela 9: Variação da quantidade de catalisador utilizada.

Registro	Quantidade Catalisador (mg)	Conversão (%)	Rendimento (%)	
			Sulfóxido	Sulfona
1	10	>99	>99	0
2	7,5	98	58	40
3	5	90	29	61
4	2,5	65	11	54

Os parâmetros otimizados nos permitem fazer uma comparação dos resultados alcançados com outros disponíveis na literatura, onde conseguimos observar a eficiência energética e seletiva do material obtido com outros trabalhos já publicados.

A tabela 10 nos mostra uma grande gama de catalisadores utilizados em processos de oxidação de sulfetos. Nela, é possível observar que solventes orgânicos são comumente utilizados como meio para a obtenção de sulfóxidos e sulfonas, com tempos de reação variáveis. Vários resultados podem ser destacados, como o catalisador de molibdato de ferro suportado em filme de quitosana que consegue obter resultados excelentes de tempo de reação. Outros, como o catalisador interfásico de tungstato à base de sílica conseguem atingir níveis de seletividade interessantes em temperatura ambiente, porém a custo de utilizar m-CPBA como oxidante. A maioria dos trabalhos utiliza o peróxido de hidrogênio como alternativa verde, por ser um oxidante eficiente e com subprodutos que não causam danos à natureza. A temperatura, em geral, fica em torno de 50°C, com alguns necessitando de mais e outros menos energia térmica para obter resultados significativos. O catalisador QT2W destaca-se entre eles principalmente por utilizar água como solvente no processo em conjunto com o peróxido, resultando em um ambiente reacional em que subprodutos de interesse não sejam formados. Além disso, a água também tem uma estabilidade térmica maior que a maioria dos solventes apontados na tabela, por ter um ponto de ebulição superior. Em adição a isso, com o catalisador QT2W, a troca de solvente para metanol faz com que, nas

mesmas condições, seja possível obter os sulfóxidos como produto majoritário da reação, mostrando uma versatilidade importante do material.

Tabela 10: Catalisadores estudados na literatura atuando na oxidação de sulfetos.

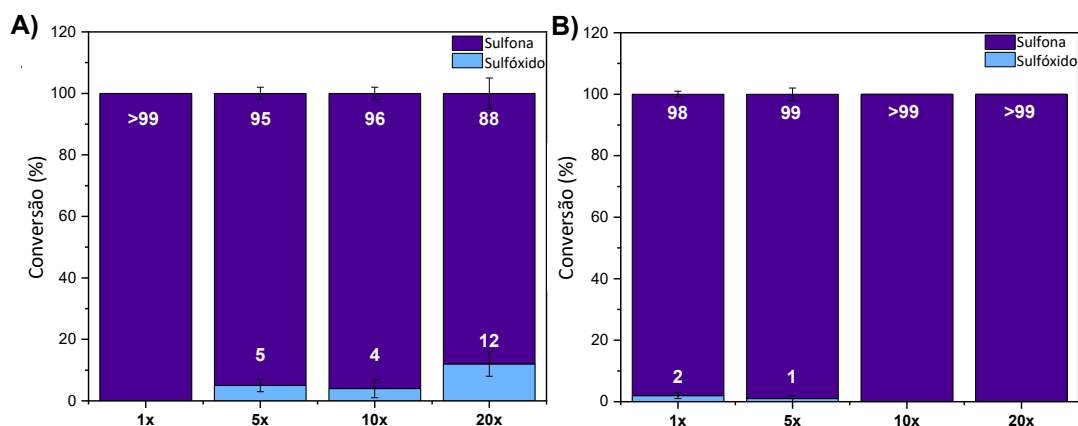
Catalisador	Solvente	T (°C)	Tempo (h)	Substrato (mmol)	Oxidante	Conversão (%)	Produto	Ref.
TaC	Metanol	45°C	1.25	1	H ₂ O ₂	97	Sulfóxido	¹
NbC	Etanol	60°C	2.75	1	H ₂ O ₂	98	Sulfona	²
CITBS*	Diclorometano/ Metanol	25°C	1.5	2	H ₂ O ₂	82	Sulfóxido	³
C ₆ F ₁₄	Diclorometano	25°C	48	1	m-CPBA	87	Sulfona	⁴
NiWO ₄ / quitosana	Acetonitrila	50°C	1	0,1	H ₂ O ₂	>99	Sulfona	⁵
Fe ₂ (MoO ₄) ₄ / quitosana	Acetonitrila	50°C	0.5	0,1	H ₂ O ₂	99	Sulfona	⁶
α -Ag ₂ WO ₄ :V	Acetonitrila	50°C	1	0,1	H ₂ O ₂	>99	Sulfona	⁷
α -Ag ₂ WO ₄	Acetonitrila	50°C	0.5	0,1	H ₂ O ₂	>99	Sulfona	⁸
WO ₃ ·H ₂ O	Octano	70°C	1	-	H ₂ O ₂	>98	Sulfona	⁹
WO ₃	Tetrahidrofurano	0°C	40	1	H ₂ O ₂	90	Sulfóxido	¹⁰

*Catalisador interfásico de Tungstato à base de Sílica, ^{1,2}Kirihara *et al.*, 2010, ³ Karimi; Ghoreishi-Nezhad; Clark, 2005, ⁴ Jana; Verkade, 2003, ⁵ Grasser *et al.*, 2025, ⁶ Libero *et al.*, 2023, ^{7,8} Assis *et al.*, 2023, ⁹ Xiao *et al.*, 2016, ¹⁰ (Thakur; Sudalai, 2003).

4.3. Estabilidade, escalonamento e escopo

Com os parâmetros otimizados, os testes de estabilidade, escalonamento e escopo podem ser realizados. Primeiramente, fazemos o teste de escalonamento, aumentando as condições otimizadas em 5, 10 e 20 vezes, utilizando os dois solventes de melhor performance, acetonitrila e água.

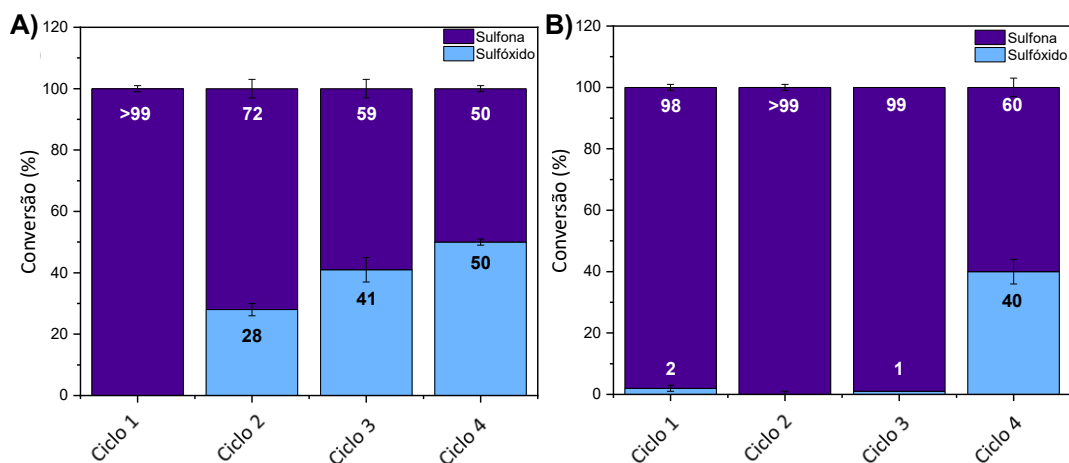
Figura 15: Escalonamento em A) acetonitrila e B) água.



Como podemos ver na figura 15, temos condições de escalonamento interessantes. Em acetonitrila, há uma pequena perda de seletividade quanto maior a escala do processo, mas, quando vemos a reação em água, essa perda não ocorre. Esse é mais um resultado que é de muito interesse neste trabalho, pois conseguir escalonar as condições de obtenção de sulfonas em água com efetividade é de extremo valor, pois, como dito anteriormente, trata-se de um solvente com baixo custo agregado, além de baixo impacto ambiental e da já mencionada melhor segurança do processo devido aos valores de temperatura de ebulição de ambos os solventes, o que faz com que o resultado seja ainda mais importante.

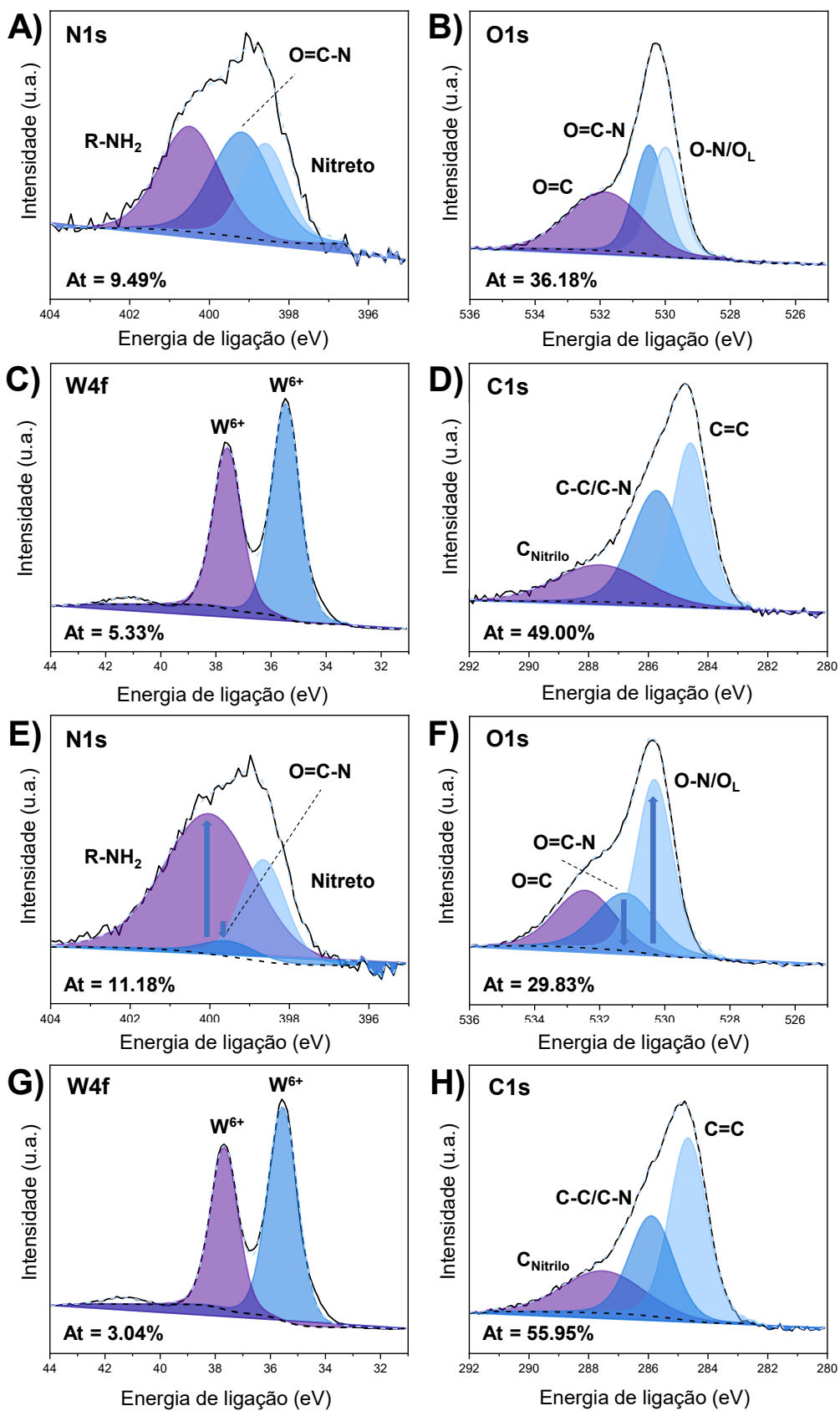
Na sequência, o teste de estabilidade foi realizado com uma reutilização do catalisador em 4 ciclos catalíticos subsequentes, com a recuperação e lavagem do catalisador após cada ciclo, como podemos observar na figura 16.

Figura 16: Reciclo em A) acetonitrila e B) água.



Aqui, vemos que o catalisador tem certa estabilidade em acetonitrila, mas a cada ciclo adicionado, mais seletividade é perdida no processo. Novamente, vemos que o processo em água atinge valores melhores, tendo nenhuma perda de conversão ou seletividade nos primeiros 3 ciclos, chegando ao quarto ciclo com 60% de seletividade para sulfonas, ao contrário da acetonitrila, que consegue apenas 50% de sulfonas no quarto ciclo. Para conseguirmos entender melhor o que ocorre antes e depois desses ciclos, foi feita uma análise de XPS antes e depois do teste de reciclo, com a finalidade de justificar a perda de atividade do catalisador, além da lixiviação que ocorre no processo.

Figura 17: análise de XPS antes (A, B C e D) e depois (E, F, G e H) do processo de catálise.



Para investigar a desativação do catalisador, análises de XPS foram conduzidas antes e depois do quarto ciclo (Figura 17). as energias de ligação dos átomos de N, O, W e C foram medidas em aproximadamente 298, 531, 36 e 284 eV, respectivamente, para a amostra QT2W antes e depois do reuso. Nas regiões N 1s, energias de ligação por volta de 400,6, 399,1 e 398,5 eV foram observadas, correspondendo a R-NH₂, N-C=O e nitrito, respectivamente. Antes do reuso, os picos N 1s em 400,6 e 399,1 são atribuídos ao NH₂ e aos grupos N-C=O dentro do suporte, enquanto o pico de nitrito indica a interação forte entre W e -N⁺ dentro da estrutura do suporte (Grasser *et al.*, 2025; Yin *et al.*, 2024). Entretanto, depois do reuso do catalisador, novas interações apareceram nessa região, com os espectros N 1s mostrando deslocamentos notáveis. Essa mudança é atribuída ao pico de R-NH₂ deslocando para energias de ligação de menor energia, sugerindo uma oxidação dentro da estrutura do suporte e um aumento de ligações O-N. Antes do reuso, as ligações R-NH₂ mostraram um pico relativamente mais fraco por volta de 399 eV.

Na região O 1s, as energias de ligação foram identificadas por volta de 531,8 530,4 e 529, eV, correspondendo a C=O, C=O-N e O-N ou O_L, respectivamente. Depois do reuso do catalisador, essas energias de ligação se intensificaram, indicando uma possível oxidação na estrutura do suporte. Dado que os átomos de O ligados à estrutura cristalina do WO₃ não pode aumentar sem uma incorporação adicional de WO₃, isso confirma a oxidação do suporte. Essa oxidação também explica a queda de 50% na eficiência do catalisador observada no quarto ciclo, destacando o papel crítico da estrutura do suporte no processo catalítico.

Uma avaliação de porcentagens atômicas de XPS (At%) revelaram uma queda significativa no conteúdo de O depois do reuso, em contraste com o aumento relativo de N. Na região W 4f, as energias de ligação estão centradas por volta de 37,6 e 35,6 eV, correspondendo ao W⁶⁺ (Subramani; Nagarajan, 2024). Nenhum sinal de oxidação alternativa de estados dentro da estrutura do WO₃ foi observado antes ou depois do reuso. Entretanto, uma notável redução em At% de 5,33 para 3,04 sugere que há uma lixiviação das partículas de WO₃, corroborando com a queda de eficiência observada através dos ciclos, provavelmente devido a uma oxidação dentro do suporte e a queda do conteúdo de WO₃. O espectro C 1s mostra três principais espécies de C com energias de ligação em 291,1, 287,1, 285,1 e

283,9 eV. As energias 281,1 e 287,1 eV são atribuídas a C-C/C=C/C=O e C-OH/C-N respectivamente. Depois do reciclo, pequenas mudanças são observadas nas espécies de carbono e nitrogênio, principalmente associadas com a modificação superficial do suporte. Essas alterações provavelmente são resultado de condições oxidativas, que podem remover ou transformar grupos mais oxidados de nitrogênio (como N-C=O), resultando em um enriquecimento relativo de funcionalizações mais estáveis como NH₂ na superfície.

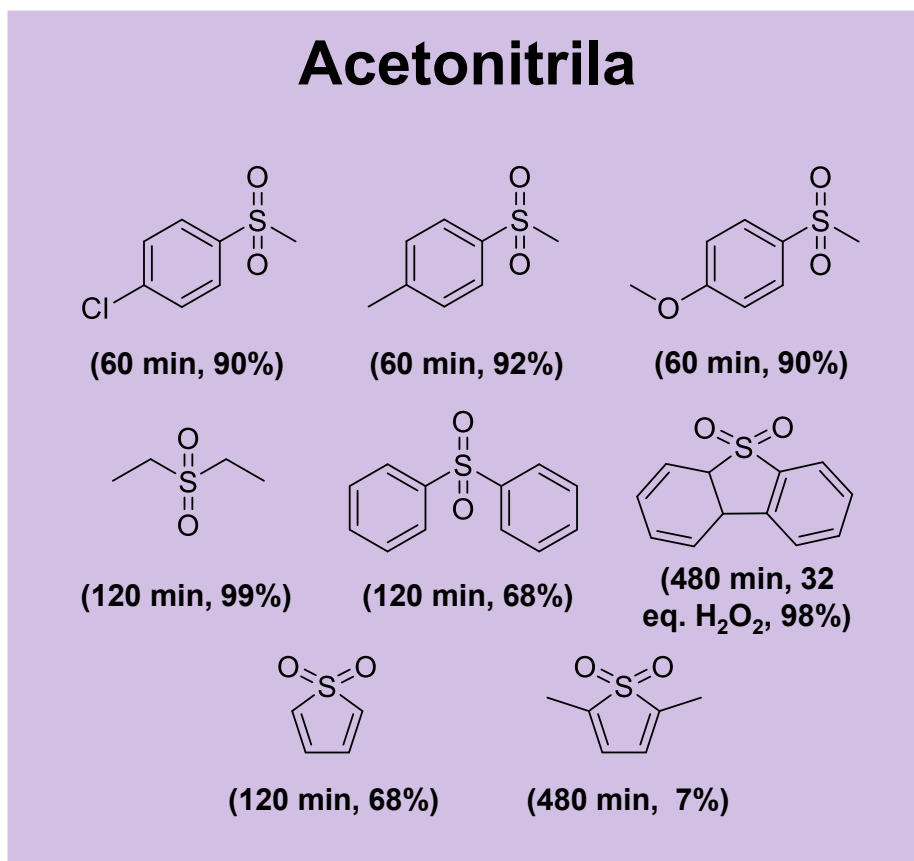
Em sequência, o escopo catalítico foi explorado tanto em água quanto em acetonitrila, usando uma variedade de sulfetos comerciais disponíveis, provendo percepções valiosas sobre a versatilidade e aplicabilidade do catalisador sob diferentes condições de reação. Em acetonitrila, derivados de Tioanisol para-substituídos foram eficientemente oxidados para sulfonas, atingindo 90-92% dentro de 60 minutos de reação. Esses compostos exibiram uma atividade maior do que os não substituídos, provavelmente devido aos defeitos eletrônicos dos substituintes, que podem estabilizar o intermediário sulfóxido e facilitar maior oxidação. Grupos doadores de elétron como o metóxi aprimoram a nucleofilicidade do átomo de enxofre, promovendo a sua interação como oxidante.

Sulfetos alifáticos simétricos disubstituídos alcançaram rápida completa oxidação para sulfonas, com rendimento acima de 99% em 120 minutos de reação. Em contraste, sulfetos simétricos aromáticos disubstituídos, como o difenil sulfeto, mostraram uma maior resistência, chegando apenas a 68% de conversão no mesmo período. Essa diferença pode ser atribuída à deslocalização da densidade de elétrons e sistemas aromáticos, que estabilizam o átomo de enxofre e reduzem sua atividade para oxidantes eletrofílicos.

Tiofeno demonstrou uma reatividade moderada, com a conversão para sulfonas em aproximadamente 68%. Entretanto, substratos com maior impedimento estérico e melhor estabilizados eletronicamente como o dimetiltiofeno (DMT) e o dibenzotiofeno (DBT) foram significativamente mais desafiadores de oxidar. DMT se manteve amplamente não reativo em tempos de reação prolongados, enquanto DBT requereu tanto um tempo de reação estendido quanto equivalentes adicionais de oxidante. A baixa reatividade desses substratos ocorre provavelmente devido à

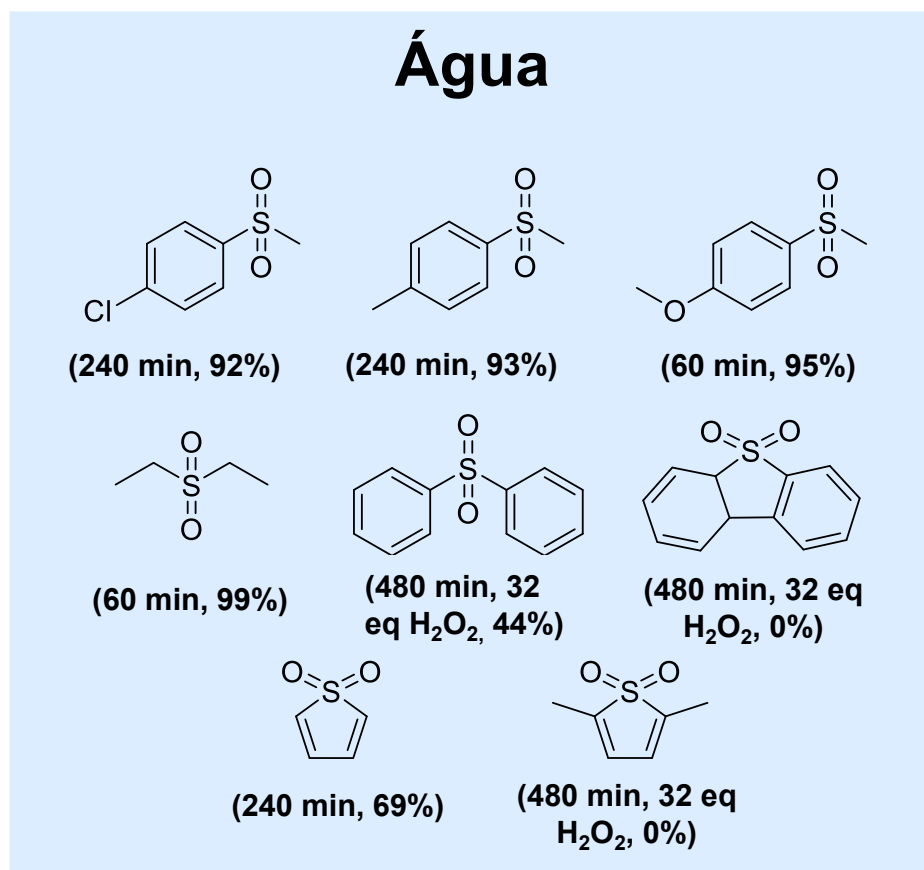
natureza aromática do anel contendo enxofre e os grupos elétron-doadores, metil ou fenil, que reduzem a ativação eletrofílica do centro de enxofre.

Figura 18: Escopo catalítico em acetonitrila utilizando diferentes sulfetos comerciais.



Em meio aquoso, os derivados de Tioanisol para-substituídos mostraram uma taxa de reação mais lento, requerendo tempos de reação mais longos para atingir valores de conversão acima de 90%, com exceção do p-metoxitioanisol, que se manteve altamente reativo. Sulfetos simétricos alifáticos disubstituídos foram novamente prontamente oxidados, enquanto suas contrapartes aromáticas requereram condições mais severas. Notavelmente, nem DBT nem DMT forma oxidados em condições aquosas, enquanto o tiofeno alcançou 69% de conversão em 240 minutos de reação. Essas observações reforçam a influência da polaridade do solvente e a estrutura do substrato na eficiência de oxidação, e destacam os desafios postados pelos sulfetos disubstituídos aromáticos eletronicamente estabilizados em meio aquoso.

Figura 19: Escopo catalítico em água utilizando diferentes sulfetos comerciais.



Para melhor entender como age o catalisador e o porquê dos resultados, testes de mecanismos são realizados, onde é possível clarificar o mecanismo de ação do catalisador desenvolvido neste trabalho. Primeiramente, testes com sequestradores foram realizados para medir, de maneira indireta, o impacto de cada uma das espécies reativas de oxigênio. A precisão do experimento de sequestradores é limitada, por causa do efeito de inibição desses sequestradores na reação catalítica depender não só das suas capacidades antioxidantes, mas também da sua influência em reações radiculares em cadeia (Libero *et al.*, 2023).

Tabela 11: Teste de sequestradores de espécies reativas.

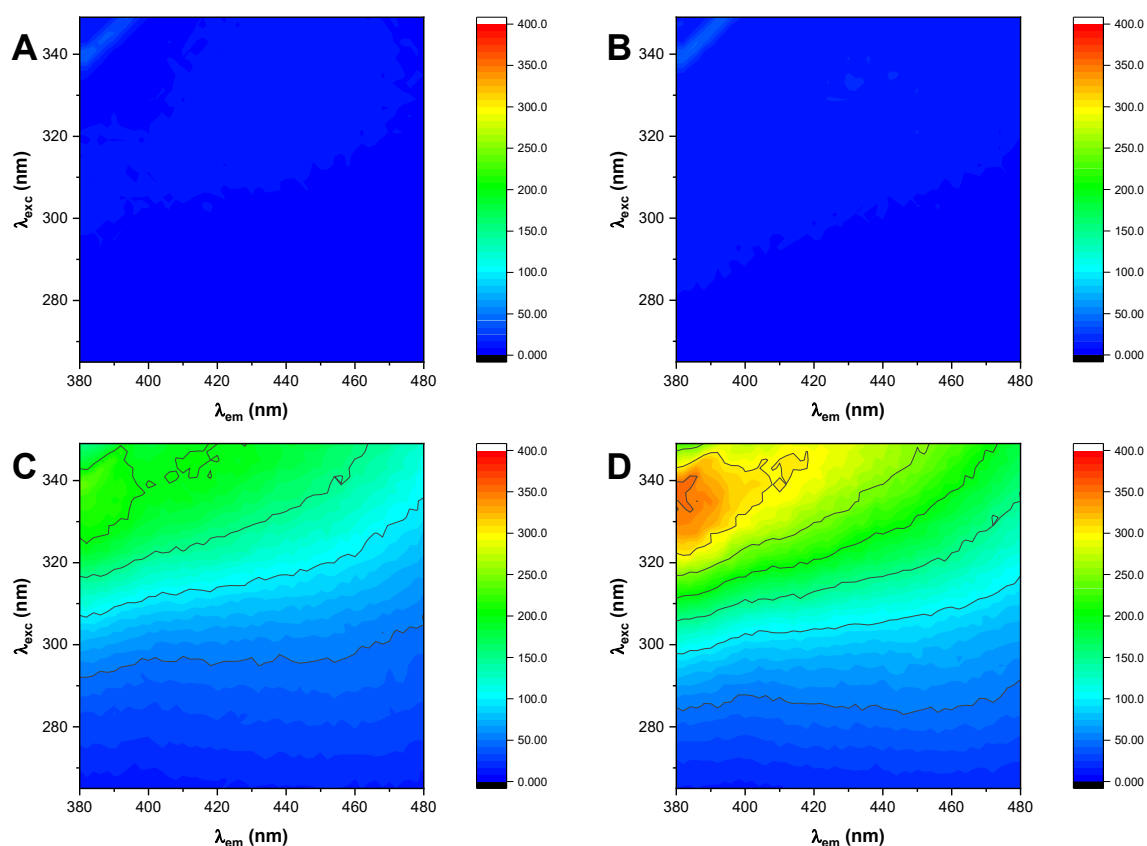
Registro	Sequestrador	Espécie sequestrada	Solvente	Conversão (%)	Rendimento (%)	
					Sulfóxido	Sulfona
1	-	-	Acetonitrila	>99	0	>99
2	AgNO ₃	Alta densidade eletrônica	Acetonitrila	>99	35	65
3	OA	Baixa densidade eletrônica	Acetonitrila	34	31	3
4	KHP	*OH	Acetonitrila	69	58	11

5	p-BQ	*O ₂ '	Acetonitrila	23	21	2
6	AA	¹ O ₂	Acetonitrila	99	91	8
7	-	-	Água	>99	2	98
8	AgNO ₃	Alta densidade eletrônica	Água	90	70	20
9	OA	Baixa densidade eletrônica	Água	>99	89	11
10	KHP	*OH	Água	>99	79	21
11	p-BQ	*O ₂ '	Água	>99	>99	0
12	AA	¹ O ₂	Água	84	75	9

Como podemos observar na tabela 11, todos os sequestradores impactaram a oxidação de Tioanisol significativamente, indicando que não há um só caminho de ativação. Notavelmente, em água, o oxigênio singlete aparece como um responsável pela oxidação secundária do Tioanisol, convertendo-o de sulfóxido a sulfona.

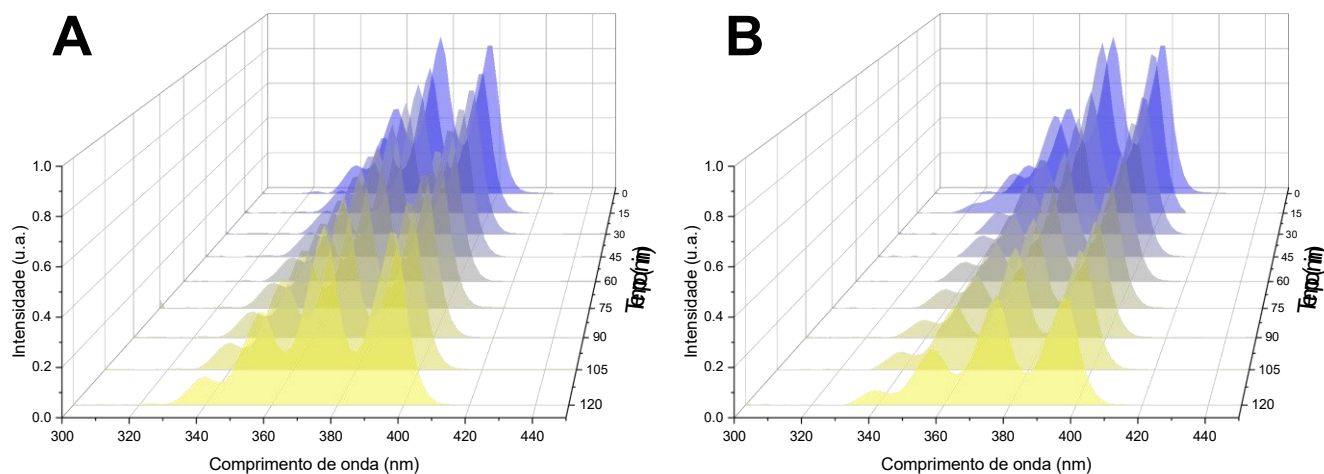
Como exposto anteriormente, o uso de sequestradores é um método indireto de identificação de EROs. Por outro lado, sondas espectroscópicas podem ser diretamente empregadas para observar a formação dessas espécies, ao se utilizar de métodos que detectam a formação de moléculas formadas exclusivamente na presença de EROs específicos. A Cumarina, um composto que não tem resposta fluorescente, passa por uma reação quando na presença de radicais hidroxila, que resultam na formação da 7-hidroxycumarina, que por sua vez é uma espécie com resposta fluorescente com emissão entre 380-390 nm, detectável através de espectrofotometria de fluorescência. A figura 20 mostra o espectro de fluorescência 2D obtido utilizando apenas o oxidante na reação e com a presença de catalisador juntamente ao oxidante, nos tempos de 60 e 120 minutos de reação. É evidente que os radicais são dificilmente detectados quando não há a presença de catalisador no meio reacional. No entanto, quando ele está presente temos um aumento agudo na intensidade de emissão de fluorescência na região correspondente à 7-hidroxycumarina em ambos os tempos de reação. Assim, fica claro a formação de radicais hidroxila pelo catalisador, e que estes se envolvem ativamente no mecanismo de oxidação de sulfetos.

Figura 20: Teste de Cumarina sem catalisador em 60 minutos (A) de reação e 120 minutos (B), e com catalisador em 60 minutos (C) e 120 minutos (D).



Uma segunda sonda, de DMA, foi utilizada para averiguar a produção de oxigênio singlete, novamente apenas na presença de oxidante e com a adição do catalisador no meio reacional, junto ao oxidante. O DMA é um composto que absorve luz no espectro UV-Visível, mas quando ele seletivamente reage na presença de oxigênio singlete, um endoperóxido é formado, que resulta numa diminuição dos picos característicos da molécula de DMA (Mondal *et al.*, 2024). Um resultado similar àquele visto com a cumarina é repetido aqui. Quando temos apenas a presença de oxidante no meio, há um pequeno decréscimo nos picos característicos do DMA, indicando uma pequena presença de oxigênio singlete no meio. Quando temos a presença do catalisador, um decréscimo agudo ao longo do tempo é observado. Assim, a sonda indica que há uma geração de oxigênio singlete no meio, que é potencializada na interação do catalisador com o oxidante. Inference-se, assim, que esses radicais também estão envolvidos no mecanismo de oxidação de sulfetos.

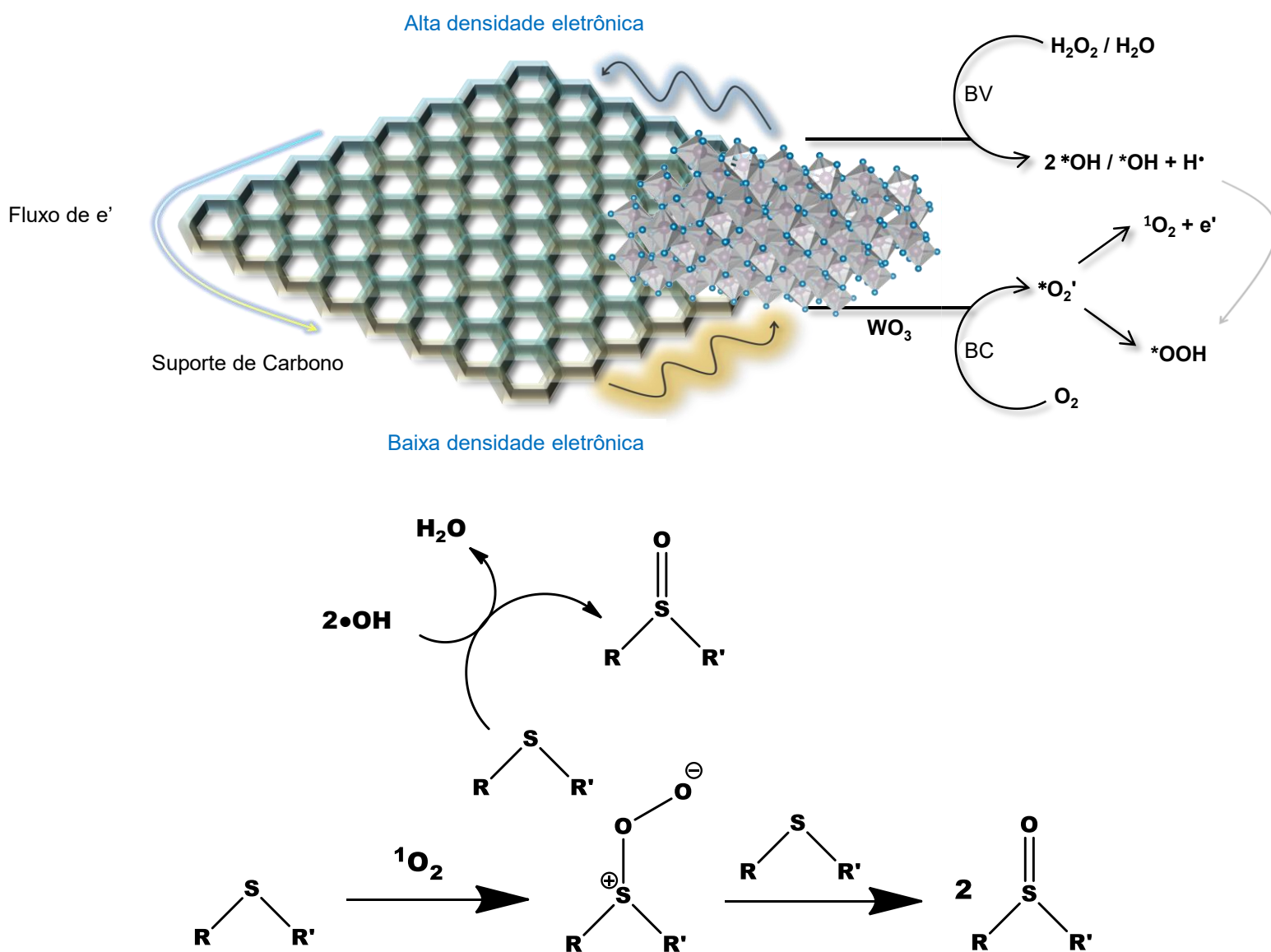
Figura 21: Teste de DMA sem (A) e com catalisador (B).



Dessa forma, o mecanismo proposto de oxidação de sulfetos do catalisador QT2W é ilustrado na Figura 22. Devido aos defeitos intrínsecos do WO_3 , e por ter o seu *bandgap* variando entre 2,6 e 2,8 eV, elétrons podem ocupar estados excitados dentro desse *bandgap* proibido, entre as camadas de valência e condução. Juntamente com os elétrons na camada de valência, esses elétrons excitados passam por uma excitação térmica devido ao aumento da temperatura de reação, como já foi observado em trabalhos anteriores de materiais a base de semicondutores (Grasser *et al.*, 2025; Libero *et al.*, 2023; Yürüm; Taralp; Veziroglu, 2009). Esse processo pode criar regiões de maior e menor densidade eletrônica na superfície do WO_3 , que são altamente reativas e interagem com as moléculas de H_2O_2 , seus produtos de decomposição (O_2 e H_2O) e O_2 atmosférico, resultando na geração dos radicais identificados. Especificamente, regiões com alta densidade eletrônica reagem com as moléculas de O_2 , formando $^*\text{O}_2'$, que subsequentemente geram $^1\text{O}_2$ e radicais hidropéroxidos ($^*\text{OOH}$). Por outro lado, regiões com menor densidade eletrônica interagem com as moléculas de H_2O_2 e H_2O produzindo $^*\text{OH}$. O suporte de carbono dopado com nitrogênio tem um papel de sinergia, particularmente de duas maneiras. Primeiro, ele aprimora a dispersão do WO_3 , prevenindo sua aglomeração e otimizando a sua interação na superfície com moléculas do meio reacional (Liu *et al.*, 2023). Na segunda maneira, o carbono com seus elétrons π interagem cineticamente com o semicondutor, facilitando a transferência de carga entre o óxido e o meio reacional (Tong *et al.*, 2024). Apesar

de o suporte de carbono não ser ativo, sua alta condutividade termal e eletrônica ajudam a promover uma separação de carga e transporte eletrônico, reduzindo a taxa de recombinação e aprimorando a geração de espécies reativas. Essas espécies radicais geradas são responsáveis pela oxidação dos sulfetos. Inicialmente, o sulfeto é oxidado para sulfóxido (que requer menos energia de oxidação), seguido de uma segunda oxidação para sulfona (que demanda maior energia para sua formação) (Cervantes-Macías; Huerta-Aguilar; Pandiyan, 2017).

Figura 22: Mecanismo de oxidação de sulfetos do QT2W.



Fonte: própria

5. Conclusões

A síntese do catalisador de WO_3 suportado em carbono derivado de quitosana foi alcançada com sucesso usando o método de coprecipitação para formar o WO_3 , seguido de uma impregnação dele sobre o suporte obtido através da pirólise da quitosana. Esse processo resultou em grandes folhas de carbono com partículas de WO_3 uniformemente dispersadas sobre o suporte do catalisador, como confirmado por análises estruturais e morfológicas detalhadas, incluindo DRX, Raman, MEV-EDX e medidas de BET.

Dentre os catalisadores testados, aquele com 20% de WO_3 exibiu a melhor performance sob as condições otimizadas de 120 minutos de reação, 60°C , 8 equivalentes de H_2O_2 e 10 mg de catalisador. Notavelmente, o sistema catalítico alcançou conversões de sulfeto a sulfona excedendo 99% tanto em acetonitrila quanto em água usando Tioanisol como molécula modelo. Entretanto apesar de aprimorada estabilidade catalítica em água, sua eficiência provou ser mais limitada quando aplicada a diferentes substratos, com menores taxas de conversão quando comparada à acetonitrila para certos sulfetos. Isso sugere que enquanto a água aprimora a estabilidade do catalisador, também pode impor restrições na sua aplicabilidade em geral para diferentes substratos.

Finalmente, os estudos de mecanismo revelaram que EROs, particularmente $^*\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$, tem papel fundamental no processo de oxidação. A sinergia entre o suporte de carbono dopado de nitrogênio com as partículas de WO_3 provou ser um fator crítico, aprimorando transporte eletrônico e a dispersão de partículas, principalmente pela presença de átomos de nitrogênio provenientes da quitosana não completamente desacetilada. Essa interação não só otimiza a geração de EROs como também garantiu a sua alta atividade catalítica. Em geral, esse estudo posiciona o catalisador de WO_3 suportado em carbono dopado de nitrogênio como uma solução altamente promissora para transformações químicas de valor, oferecendo uma visão sustentável, eficiente e inofensivo para o meio-ambiente.

6. Referências

1. AFSHARPOUR, Maryam; DINI, Zahra. One-pot functionalization of carbon nanotubes by WO_3 / MoO_3 nanoparticles as oxidative desulfurization catalysts. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 27, n. 3, p. 198–205, 4 mar. 2019.
2. AKERDI, Abdollah Gholami; BAHRAMI, S. Hajir. **Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review**. **Journal of Environmental Chemical Engineering** Elsevier Ltd, , 1 out. 2019.
3. ALSAEDI; FARGHALY; SHAABAN. Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Novel Pyrazolopyrimidines Incorporated with Mono- and Diphenylsulfonyl Groups. **Molecules**, v. 24, n. 21, p. 4009, 5 nov. 2019.
4. ASSIS, M. *et al.* Towards an efficient selective oxidation of sulfides to sulfones by $NiWO$ and α - $AgWO$. **Applied Catalysis A: General**, v. 652, p. 119038, fev. 2023.
5. ASSIS, Marcelo *et al.* Enhanced antimicrobial activity of Cu-decorated graphene nanoplatelets and carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 53, p. 105074, out. 2024.
6. BEN ALI, Monaam *et al.* **Recent advances on semiconductor/MXene hybrids for harvesting light and photoelectrochemical water oxidation: A mini review**. **Chemical Engineering Journal** Elsevier B.V., , 15 dez. 2022.
7. CAN, Fabien; COURTOIS, Xavier; DUPREZ, Daniel. Tungsten-based catalysts for environmental applications. **Catalysts**, v. 11, n. 6, 1 jun. 2021.
8. CATARINELLA, Mario *et al.* BTB-1, ein niedermolekularer Inhibitor des mitotischen Motorproteins Kif18A. **Angewandte Chemie**, v. 121, n. 48, p. 9236–9240, 16 nov. 2009.
9. CERVANTES-MACÍAS, Alejandra Itztani; HUERTA-AGUILAR, Carlos A.; PANDIYAN, Thangarasu. ZnO – Fe_3O_4 – Au Hybrid Composites for Thioanisole Oxidation Under Visible Light: Experimental and Theoretical Studies. **Journal of Cluster Science**, v. 28, n. 4, p. 1897–1922, 13 jul. 2017.

10. CHENG, Ling; JIANG, Tao; ZHANG, Jingdong. Photoelectrocatalytic degradation of deoxynivalenol on CuO-Cu₂O/WO₃ ternary film: Mechanism and reaction pathways. **Science of The Total Environment**, v. 776, p. 145840, jul. 2021.
11. CHENG, Zhen *et al.* Switchable Synthesis of Aryl Sulfones and Sulfoxides through Solvent-Promoted Oxidation of Sulfides with O₂ /Air. **Organic Letters**, v. 21, n. 22, p. 8925–8929, 15 nov. 2019.
12. DESSEIGNE, Margaux *et al.* Shape dependence of photosensitive properties of WO₃ oxide for photocatalysis under solar light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 483, p. 313–323, jul. 2019.
13. DEWIL, Raf *et al.* New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, jun. 2017.
14. DÍAZ-REYES, Joel *et al.* Characterization of WO₃ Thin Films Grown on Silicon by HFMOD. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 1–9, 2013.
15. DONG, Haoran *et al.* An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128–146, ago. 2015.
16. FENG, Zhiyuan *et al.* Magnetic WO₃/Fe₃O₄ as catalyst for deep oxidative desulfurization of model oil. **Materials Science and Engineering: B**, v. 240, p. 85–91, jan. 2019.
17. FRIEND, Cynthia M.; XU, Bingjun. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 3, p. 517–521, 21 mar. 2017.
18. GAWANDE, Manoj B.; FORNASIERO, Paolo; ZBOŘIL, Radek. Carbon-Based Single-Atom Catalysts for Advanced Applications. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 2231–2259, 7 fev. 2020.

19. GE, Mingzheng *et al.* A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8418–8449, mar. 2017.
20. GERBER, Iann C.; SERP, Philippe. **A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. Chemical Reviews** American Chemical Society, , 22 jan. 2020a.
21. GERBER, Iann C.; SERP, Philippe. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 1250–1349, 22 jan. 2020b.
22. GRASSER, Giovanna A. *et al.* Synergy between NiWO₄ and chitosan for the development of catalysts for sulfide oxidation. **Catalysis Today**, v. 444, 15 jan. 2025.
23. JANA, Nirmal K.; VERKADE, John G. Phase-Vanishing Methodology for Efficient Bromination, Alkylation, Epoxidation, and Oxidation Reactions of Organic Substrates. **Organic Letters**, v. 5, n. 21, p. 3787–3790, 1 out. 2003.
24. JANÁKY, C. *et al.* Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation. **Catalysis Today**, v. 199, p. 53–64, jan. 2013.
25. JULKAPLI, Nurhidayatullaili Muhd; BAGHERI, Samira. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 948–979, jan. 2015.
26. KANG, Mingliang *et al.* Structural design of hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for photocatalytic degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 121, p. 110614, jan. 2020.
27. KARIMI, Babak; GHOREISHI-NEZHAD, Maryam; CLARK, James H. Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Using 30% Hydrogen Peroxide Catalyzed with a Recoverable Silica-Based Tungstate Interphase Catalyst. **Organic Letters**, v. 7, n. 4, p. 625–628, 1 fev. 2005.
28. KE, Shaorou *et al.* Tungsten-Based Nanocatalysts: Research Progress and Future Prospects. **Molecules**, v. 27, n. 15, p. 4751, 25 jul. 2022.

29. KHOLDEEVA, Oxana A.; ZALOMAEVA, Olga V. Recent advances in transition-metal-catalyzed selective oxidation of substituted phenols and methoxyarenes with environmentally benign oxidants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 302–330, jan. 2016.
30. KIRIHARA, Masayuki *et al.* Tantalum Carbide or Niobium Carbide Catalyzed Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide: Highly Efficient and Chemoselective Syntheses of Sulfoxides and Sulfones. **Synlett**, v. 2010, n. 10, p. 1557–1561, 25 jun. 2010.
31. LI PUMA, Gianluca *et al.* Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2–3, p. 209–219, set. 2008.
32. LI, Xinghua *et al.* Achieving high selectivity in photoelectrochemical oxidation of glycerol on WO₃ nanosheets coupled with TiO₂ nanorods arrays. **Separation and Purification Technology**, v. 332, 20 mar. 2024.
33. LI, Yesheng *et al.* Defect Engineering of Air-Treated WO₃ and Its Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic and Electrochemical Performance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 18, p. 9750–9763, 12 maio 2016.
34. LI, Zheling *et al.* Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. **Progress in Materials Science**, v. 135, p. 101089, jun. 2023.
35. LI, Zhenghua *et al.* Highly Ordered Mesoporous WO₃ with Excellent Catalytic Performance and Reusability for Deep Oxidative Desulfurization. **Nano**, v. 10, n. 05, p. 1550075, 24 jul. 2015.
36. LIANG, Shuai *et al.* Recent Progress and Emerging Technologies towards a Sustainable Synthesis of Sulfones. **ChemSusChem**, v. 14, n. 22, p. 4878–4902, 19 nov. 2021.
37. LIBERO, Laura O. *et al.* Introducing Structural Diversity: Fe₂(MoO₄)₃ Immobilized in Chitosan Films as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfones. **ChemCatChem**, v. 15, n. 10, 19 maio 2023.

38. LIU, Hongjie *et al.* Synthesis, characterization and utilization of oxygen vacancy contained metal oxide semiconductors for energy and environmental catalysis. **Chemosphere**, v. 272, p. 129534, jun. 2021.
39. LIU, Huiyuan; ZHAO, Jian; LI, Xianguo. Controlled Synthesis of Carbon-Supported Pt-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 5, n. 4, p. 13, 24 dez. 2022.
40. LIU, Jianbin *et al.* A General Strategy to Remove Metal Aggregates toward Metal–Nitrogen–Carbon Catalysts with Exclusive Atomic Dispersion. **Advanced Materials**, p. 2211398, 6 mar. 2023.
41. LIU, Youwen *et al.* Promoting Photogenerated Holes Utilization in Pore-Rich WO₃ Ultrathin Nanosheets for Efficient Oxygen-Evolving Photoanode. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 23, 25 dez. 2016.
42. MA, Ruliang *et al.* Preparation of highly dispersed WO₃/few layer g-C₃N₄ and its enhancement of catalytic oxidative desulfurization activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 572, p. 250–258, jul. 2019.
43. MAITY, Asim; HYUN, Sung-Min; POWERS, David C. Oxidase catalysis via aerobically generated hypervalent iodine intermediates. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 200–204, 16 fev. 2018.
44. MAREE, Danya Carla; HEYDENRYCH, Mike. Development of a Mesoporous Silica-Supported Layered Double Hydroxide Catalyst for the Reduction of Oxygenated Compounds in E. grandis Fast Pyrolysis Oils. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1527, 15 dez. 2021.
45. MENG, Aiyun *et al.* Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, 30 jul. 2019.
46. MONDAL, Soumyadip *et al.* Singlet oxygen formation in non-aqueous oxygen redox chemistry: direct spectroscopic evidence for formation pathways and reliability of chemical probes. **Faraday Discussions**, v. 248, p. 175–189, 2024.

47. MORAB, Seema; SUNDARAM, Manickam Minakshi; PIVRIKAS, Almantas. Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors. **Coatings**, v. 13, n. 9, p. 1657, 21 set. 2023.
48. MOURA, João Paulo C. *et al.* Experimental and theoretical studies of WO₃/Vulcan XC-72 electrocatalyst enhanced H₂O₂ yield ORR performed in acid and alkaline medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 4, p. 113182, ago. 2024.
49. NAGHIPOUR, Ali; FAKHRI, Akram. Efficient oxidation of sulfides into sulfoxides catalyzed by a chitosan–Schiff base complex of Cu(II) supported on supramagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 2, p. 207–213, 10 jun. 2016.
50. NAGYNÉ-KOVÁCS, Teodóra *et al.* Effect of pH in the hydrothermal preparation of monoclinic tungsten oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 281, p. 121044, jan. 2020.
51. PARK, Jin Kyu; LEE, Sunwoo. Sulfoxide and Sulfone Synthesis via Electrochemical Oxidation of Sulfides. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 86, n. 19, p. 13790–13799, 1 out. 2021.
52. PATROCINIO, Katiana Lima *et al.* Tuning the morphology to enhance the catalytic activity of α -Ag₂WO₄ through V-doping. **Dalton Transactions**, v. 52, n. 41, p. 14982–14994, 2023.
53. PINOSA, Emanuele *et al.* Dual Photoredox Catalysis with Vanadium Complexes in Low Oxidation State: Diastereoselective Pinacol Coupling. **Advanced Synthesis and Catalysis**, 2023.
54. POPESCU, Andreea Gabriela Marina *et al.* Raman Study of Novel Nanostructured WO₃ Thin Films Grown by Spray Deposition. **Nanomaterials**, v. 14, n. 14, 1 jul. 2024.
55. PRIYADARSHINI, Monali *et al.* Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, ago. 2022.

56. SALESA, Beatriz *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.
57. SERP, Philippe; CASTILLEJOS, Eva. **Catalysis in carbon nanotubes**. **ChemCatChem**, 11 jan. 2010.
58. SORRIBES, Iván *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.
59. STANISZEWSKA, Monika *et al.* New antifungal 4-chloro-3-nitrophenyldifluoroiodomethyl sulfone reduces the *Candida albicans* pathogenicity in the *Galleria mellonella* model organism. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 51, n. 1, p. 5–14, 4 mar. 2020.
60. SUBRAMANI, Thangabalu; NAGARAJAN, Senthil Kumar. Influence on the effect of Gd rare earth doped WO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic and antibacterial activities: A nanoplate like morphology. **Ceramics International**, set. 2024.
61. SUN, Qingxin *et al.* Photodetection by Hot Electrons or Hot Holes: A Comparable Study on Physics and Performances. **ACS Omega**, v. 4, n. 3, p. 6020–6027, 31 mar. 2019.
62. THAKUR, Vinay V.; SUDALAI, A. WO₃–30% H₂O₂–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.
63. TONG, Tao *et al.* Recent advances in carbon-based material/semiconductor composite photoelectrocatalysts: Synthesis, improvement strategy, and organic pollutant removal. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 500, p. 215498, fev. 2024.
64. VÉDRINE, Jacques. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 341, 10 nov. 2017.

65. WACŁAWEK, Stanisław; PADIL, Vinod V. T.; ČERNÍK, Miroslav. 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.
66. WAHYUONO, Ruri *et al.* Mesoporous WO₃/TiO₂ Nanocomposites Photocatalyst for Rapid Degradation of Methylene Blue in Aqueous Medium. **International Journal of Engineering**, v. 32, n. 10, p. 1345–1352, out. 2019.
67. WANG, Cheng *et al.* Preparation of WO₃/CNT catalysts in presence of ionic liquid [C₁₆mim]Cl and catalytic efficiency in oxidative desulfurization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 94, n. 10, p. 3403–3412, 12 out. 2019.
68. WANG, Jianlong; ZHUAN, Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of The Total Environment**, v. 701, p. 135023, jan. 2020.
69. XIAO, Xin *et al.* Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a flower-like WO₃·H₂O catalyst in an organic biphasic system. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 908–916, nov. 2016.
70. XIE, Jie; WANG, Shuo; WANG, Fagen. Photo-induced thermal effect on Pt/CeO₂ surface for promoting formaldehyde oxidation performance by photothermal catalysis. **Applied Surface Science**, v. 644, 30 jan. 2024.
71. XU, Weiming *et al.* Synthesis and Antifungal Activity of Novel Sulfone Derivatives Containing 1,3,4-Oxadiazole Moieties. **Molecules**, v. 16, n. 11, p. 9129–9141, 1 nov. 2011.
72. YAMAZAKI, Shigekazu. Selective Synthesis of Sulfoxides and Sulfones by Methyltrioxorhenium-Catalyzed Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 69, n. 10, p. 2955–2959, 1 out. 1996.
73. YIN, Maoli *et al.* Development of a Biodegradable, Cytocompatible, Antibacterial, and Biofilm-Controlling Chitosan Sulfobetaine Derivative Film as a Biological Material. **Engineering**, v. 35, p. 95–103, 1 abr. 2024.

74. YU, Bing *et al.* Metal-free chemoselective oxidation of sulfides by in situ generated Koser's reagent in aqueous media. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 10, p. 1818–1821, 5 mar. 2014.
75. YU, Weiting; POROSOFF, Marc D.; CHEN, Jingguang G. **Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts.** **Chemical Reviews**, 14 nov. 2012.
76. YUJU, Shan *et al.* **A review of tungsten trioxide (WO₃)-based materials for antibiotics removal via photocatalysis.** **Ecotoxicology and Environmental Safety** Academic Press, , 1 jul. 2023.
77. YÜRÜM, Yuda; TARALP, Alpay; VEZIROGLU, T. Nejat. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, p. 3784–3798, maio 2009.
78. ZHAI, Yanling; ZHU, Zhijun; DONG, Shaojun. Carbon-Based Nanostructures for Advanced Catalysis. **ChemCatChem**, v. 7, n. 18, p. 2806–2815, 14 set. 2015.
79. ZHANG, Lipeng; XIA, Zhenhai. Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 22, p. 11170–11176, 9 jun. 2011.
80. ZHANG, Yinhai *et al.* The Green Preparation of Mesoporous WO₃/SiO₂ and Its Application in Oxidative Desulfurization. **Catalysts**, v. 14, n. 2, p. 103, 26 jan. 2024.
81. ZHAO, Li-Yuan; DONG, Xiao-Ling; LU, An-Hui. Mechanochemical Synthesis of Porous Carbons and Their Applications in Catalysis. **ChemPlusChem**, v. 85, n. 5, p. 866–875, 7 maio 2020.
82. ZHAO, Wei *et al.* Hydrogen generation via photoelectrocatalytic water splitting using a tungsten trioxide catalyst under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 908–915, jan. 2012.

APÊNDICE 1: PUBLICAÇÕES

Yamakawa GF, Ribeiro LK, Reis RYN, Mascaro LH, Longo E, Assis M. Selective oxidation of sulfides catalysed by WO_3 supported on chitosan-derived carbon.

Catalysis Science & Technology. 2025; - Fator de impacto: 4,4

Ortega PP, Palma JVN, Doimo AL, Líbero L, Yamakawa GF, Merízio LG, *et al.*

Influence of Different Synthesis Methods on the Defect Structure, Morphology, and UV-Assisted Ozone Sensing Properties of Zinc Oxide Nanoplates. **Chemosensors**.

2025 Apr 20;13(4):152. – Fator de impacto: 3,7