Oxidação de sulfetos via compósitos de NiWO4 suportados em quitosana

Giovanna A. Grasser,1 Lara K. Ribeiro,1,2 Juan Andrés,2 Elson Longo,1 e Marcelo Assis2

1 Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, Brasil.

³Departamento de Físico-química e Analítica, Universidade Jaume I (UJI), Castellón de la Plana, Espanha.

Resumo/Abstract

RESUMO - A contínua procura por combustíveis mais limpos e o desenvolvimento de medicamentos motivam o desenvolvimento de materiais funcionais capazes de transformar um composto indesejado em outro. Sobre esse raciocínio, nanomateriais podem ser adotados na elaboração como catalisadores, eficientes e de baixo custo para a oxidação de sulfetos. Desta maneira, o presente trabalho busca empregar um catalisador a base de um semicondutor, NiWO4, além de encapsular estas partículas com um suporte biodegradável de quitosana, auxiliando a dispersão, estabilidade e reciclagem do catalisador. Para a realização do trabalho os parâmetros composicionais do catalisador foram variados, e este foi analisado estruturalmente por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. A avaliação do potencial catalítico desse material frente à oxidação de sulfetos, foi realizado utilizando como molécula de sulfeto padrão o metilsulfanilbenzeno (tioanisol), avaliando-se os parâmetros reacionais de temperatura, tempo, quantidade de catalisador, composição do catalisador, tipo e quantidade de oxidante e solvente, afim de se encontrar as condições catalíticas mais brandas possíveis.

*Palavras-chave:* oxidação de sulfetos, biocompósitos, catálise heterogênea.

ABSTRACT - The continuous search for cleaner fuels and the development of new drugs motivates the development of functional materials capable of transforming unwanted compounds into others. Following this reasoning, nanomaterials can be employed as efficient and low-cost catalysts for the oxidation of sulfides. In this regard, this study aims to employ a semiconductor-based catalyst, NiWO4, and encapsulate these particles with biodegradable chitosan support, aiding in the dispersion, stability, and recycling of the catalyst. The compositional parameters of the catalyst were varied, and it was structurally analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy. The assessment of the catalytic potential of this material in sulfide oxidation was carried out using the standard sulfide molecule, methylsulfanilbenzene (thioanisole), evaluating the reaction parameters of temperature, time, catalyst quantity, catalyst composition, type and quantity of oxidant, and solvent to determine the mildest catalytic conditions possible.

*Keywords:* oxidation of sulfides, biocomposites, heterogeneous catalysis

## Introdução

Os impactos da poluição ambiental nos ecossistemas têm se tornado mais severos dado a rápida urbanização e o crescimento industrial. (1) Uma parcela substancial da geração de poluentes é provocada pela combustão de compostos sulfurados presentes em combustíveis derivados de petróleo. A emissão contínua de SOx acarreta danos graves na saúde da população, especialmente no sistema respiratório. Além disso, esses são responsáveis pela chuva ácida, o que contribuí para smog fotoquímico. (2) Frente as múltiplas consequências, países da União Europeia permitem o teor máximo de enxofre na gasolina em torno de 10 ppm e no diesel, 15 ppm. (3) No Brasil, não há nenhuma restrição definida, apenas projetos de lei que estabelecem teores semelhantes aos regulamentados pela UE. Contudo, a comercialização de combustíveis super sulfurados (> 500 ppm para o diesel) ainda é uma realidade. (4).

Diante dessa problemática, a oxidação de sulfetos tem aplicação substancial na dessulfurização de óleos combustíveis. Está técnica é utilizada para diminuição do grau de enxofre presente em tais misturas, no qual o respectivo sulfóxido é convertido em sulfonas, facilitando a extração dos compostos sulfurados (5-6). Sulfonas são moléculas compostas de um grupo funcional sulfonilo (-SO2-) ligado a dois carbonos substituídos. Essas têm papel indispensável em diversos processos químicos e sua reatividade pode ser modulada conforme as condições reacionais, atuando como nucleófilos, eletrófilos e radicais. (5,7,8). Diante disso, sua aplicação se estende em diversos ramos industriais abrangendo a área farmacêutica, como antibiótico thiamphenicol; indústria agroquímica, como pesticida fipronil sulfone; e platificantes seguros, como polietersulfona. (7)

Nos últimos anos, diferentes métodos para produção de sulfonas foram desenvolvidos. Dentre eles estão, a oxidação de sulfetos ou sulfóxidos por meio de diversos tipos de oxidantes e alquilação de sais sulfonatos (-SO3-), sendo ambos considerados métodos tradicionais dado o maior leque de aplicações. Embora, os procedimentos que busquem sustentabilidade no processo reacional têm ganhado muita atenção, como funcionalização de ligações C-H, (8) os métodos clássicos ainda são os mais aplicados. Uma análise detalhada da oxidação de sulfetos mostra que a primeira oxidação (de sulfeto para sulfóxido) ocorre em condições normais, sem o uso de reagentes agressivos. No entanto, a segunda oxidação para obtenção da sulfona demanda alta temperatura e excesso de oxidante, o que torna o processo problemático. Dessa forma, a busca por catalisadores e oxidantes que tornam as condições reacionais menos drásticas, mantendo a seletividade, é de extrema importância. Farshi et.al, demonstrou em seu trabalho a remoção de enxofre de óleos pesados utilizando um sistema de oxidação-extração mediado por ácido acético como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante. (9) O uso de oxidantes, como tert-butil hidroperóxido (TBH) e iodobenzeno, tem sido relatada para a oxidação de sulfetos. (10) No entanto, estes produzem intermediários reacionais tóxicos e suas seletividades para sulfona é difícil de ser controlada. Assim, esforços têm sido feitos para catálises que utilizam oxidantes “verdes”, como H2O2. (10) Dessa maneira, a catálise Fenton Heterogênea avança como um possível caminho para produção de sulfonas, já que é conhecida em processos oxidativos avançados pela mediação de peróxido de hidrogênio como iniciador. Nesta esfera, diferentes tipos de catalisadores a base de semicondutores têm chamado atenção como geradores de radicais hidroxilas (•OH), radicais superóxido (•O2-) e de oxigênio singlete (1O2) para descontaminação de efluentes. Uma das principais vantagens em utilizar catalisadores a base de semicondutores, é o aumento do potencial catalítico desses sem o desprendimento do metal na solução aquosa, além do seu baixo custo.

O encapsulamento de óxidos com quitosana para a formação de biocompósitos, pode ser uma alternativa interessante, visto que ela pode funcionar como um carregador destas partículas, e por se tratar de um biopolímero, apresenta menos impactos ao meio ambiente.(11) No entanto, a baixa resistência mecânica da quitosana é seu principal déficit, e um dos métodos mais simples para resolver esse problema é incorporar outros materiais à quitosana.(11) Biocompósitos são uma combinação de biopolímeros e materiais inorgânicos, como óxidos metálicos, partículas metálicas, etc. Estes biocompósitos podem apresentar resistência mecânica superior, alta resistência térmica e baixa permeabilidade contra gases e vapor de água. (12).

## Experimental

*Síntese NiWO4:* As partículas de NiWO4 foram preparadas pelo método hidrotermal micro-ondas em meio aquoso. Primeiramente 1×10-3 mol de nitrato de niquel (II) (Ni(NO3)2.6H2O, 98%, Sigma-Aldrich) e 1×10-3 mol de tungstato de sódio (NaWO4.2H2O, 99%, Synth) foram dissolvidos em água deionizada (50 mL) separadamente e sob agitação continua. A solução de Ni2+ foi então adicionada na solução de (WO4)2- sob agitação. A solução formada é então transferida para um reator de teflon para a síntese hidrotermal micro-ondas. A reação é realizada nas seguintes condições: 160 ºC por 8 min. Após esse processo o precipitado de NiWO4 formado foi centrifugado, lavado 5 vezes com água destilada e seco em estufa convencional por 12 h a 60 °C.

*Encapsulamento*: Inicialmente foi preparado uma solução de quitosana dissolvendo-se 2 g de quitosana (peso molecular >5000, Infynitus) em 200 mL de solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v) à temperatura ambiente. Deixou-se esta solução sob agitação durante 24h afim de polimerizar a quitosana. Após este processo, filtrou-se a quitosana preparada em filtro de vidro placa de sílica sinterizada n°0, e ajustou-se o pH da solução para 4,8 com pHmetro por meio da adição de uma solução 0,1 mol/L de NaOH (99,9%, Synth). Por fim, adicionaram-se as nanoparticulas de NiWO4 na solução de quitosana em diferentes concentrações (100, 200 e 400 mg/100 ml de QT), dispersando a solução durante 15 minutos em ultrassom. As soluções de quitosana com as nanoparticulas de NiWO4 foram vertidas em placa de Petri e secas a 40 ºC por 2 dias para a formação de filmes.

*Caracterizações*: As amostras foram caracterizadas estruturalmente utilizando padrões de difração de raios-X obtidos a partir de um difratômetro D/Max-2000PC (Rigaku, Japão) com radiação de Cu Ka (λ = 1,5406 Å). As morfologias e tamanhos foram observadas usando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM) modelo FE-SEM Inspect F50 (FEI Company, Hillsboro, OR) operado a 15 kV e acoplado com EDS.

*Catalise*: Os testes catalíticos foram realizados em frasco de fundo redondo de 4 mL com rotação magnética de 700 rpm/min. O procedimento experimental consiste nas seguintes etapas: dispersão do catalisador em uma mistura de 0,1 mmol de sufeto, o metilsufanilbenzeno (tioanisol, 99.8%, Aldrich), 2 mL de solvente, 15 μL de padrão interno de hexadecano (99.9%, Aldrich). H2O2 e foi adicionado como oxidante. As condições reacionais (tempo, temperatura, volume de oxidante, solvente e carga de catalisadores heterogêneos) foram variadas para encontrar um alto rendimento e seletividade para sulfóxidos e sulfonas. As soluções resultantes do processo catalítico foram diluídas em 2 mL de acetato de etila e analisadas por cromatografia gasosa (CG) com detecção de ionização por chama (FID) usando hexadecano como padrão interno.

Resultados e Discussão

Foram obtidos 5 tipos de amostras diferentes, sendo que a primeiro consiste do pó de NiWO4, a segunda pelo filme de quitosana puro e as demais amostras por filmes de quitosana com diferentes cargas de NiWO4 (1mg NiWO4 / 1mL de quitosana, 2mg de NiWO4/ 1mL de quitosana e 4mg NiWO4 / 1mL de quitosana). Analisando-se primeiramente as analises de DRX do NiWO4, observa-se que ele apresenta uma semi-cristalinidade, porém não está organizado no seu sistema cristalino usual P2/c (Figura 1). Desta maneira o NiWO4 apresenta alto grau de desordem a longo alcance. Para os filmes de quitosana pura, o pico localizado em 11,6° pode ser atribuído ao polímero semicristalino anidro e é característico de filmes de quitosana preparados pela dissolução do polissacarídeo em ácido acético e subsequente secagem em baixas temperaturas. Para os materiais compostos com a imobilização de NiWO4 semicristalino na quitosana, é possível observar um pico referente ao NiWO4 em ~35°, indicando que não ocorreram mudanças na estrutura do NiWO4 e da quitosana após a formação do compósito.



**Figura 1.** Difração de raios x das amostras obtidas.

Para analisar morfologicamente a superfície dos catalisadores obtidos, foram realizadas analises de microscopia eletrônica de varredura aliadas com mapeamento de EDS (Figura 2). Para a quitosana pura observa-se uma superfície uniforme composta unicamente por C, O e N. Ao passa que se adiciona nanoparticulas de NiWO4, alguns pontos de alto contraste começam a ser observados na superfície da quitosana, devido ao maior peso molecular do Ni e W em relação ao C, O e N. Para as amostras obtidas com 1mg de NiWO4 por cada 1 mL de quitosana, observa-se certa homogeneidade da superfície do filme das partículas de NiWO4. Tal resultado é suportado pelos mapeamentos de EDS que mostram a dispersão das partículas de NiWO4 na superfície do filme (Figura 2B). Para a amostra com 2 e 4mg de NiWO4 por cada 1 mL de quitosana, já se observa a aglomeração destas nanoparticulas na superfície do filme, seguido por uma distribuição irregular (Figura 2D).

**Figura 2.** Imagens de MEV com mapeamento de EDS das amostras A) quitosana, B) 1 mg de NiWO4 /1 mL de quitosana, C) 2 mg de NiWO4 /1 mL de quitosana e, D) 4 mg de NiWO4 /1 mL de quitosana.

Para o processo catalitico, utilizou-se o metilsulfanilbenzeno (tioanisol) como molécula de partida para a otimização das condições catalíticas. A oxidação dessa molécula pode dar origem a dois produtos distintos o metilfenil sulfóxido e a metilfenil sulfona, sendo a obtenção de sulfonas um processo na qual exige o envolvimento de uma elevada energia de ativação. Afim de promover uma maior eficiência no processo catalítico, temperatura, tempo, volume de oxidante, solvente, e massa do catalisador, foram otimizados.

Primeiramente verificou-se o desempenho catalítico dos compósitos (1 mg/1 mL, 2 mg/1 mL e 4 mg/1 mL de NiWO4/quitosana), uma vez que sabe-se que a atividade catalítica da quitosana não é significativa neste processo. Através da variação de tempo e temperatura (Figura 3), utilizando acetonitrila como solvente e H2O2 como oxidante, observa-se que acima de 50 °C e 1h de reação não há diferenças significativas nos valores de rendimento da reação, obtendo-se cerca de 96% de seletividade para a formação de sulfonas. Em temperaturas e tempos mais baixos (30°C e 30 min), observa-se uma queda significativa na conversão do tioanisol, alcançando seletividades máximas de aproximadamente 80%. Desta maneira, os testes posteriores foram realizados à temperatura de 50°C e o tempo reacional de 1h. Além disso, dentre as proporções de semicondutor suportado em quitosana, optou-se por utilizar a compósito com concentração 1mg de NiWO4 /1 mL de quitosana, uma vez que ela apresentou resultados similares as outras, com menor teor de catalisador imobilizado (concentrações mais baixas foram testadas, porém não apresentaram resultados satisfatórios). Esta proporção apresentou melhor desempenho provavelmente pelos fatores de agregação observados na Figura 2. Os resultados obtidos por estes compósitos foram superiores aos obtidos por Assis et al. (13) utilizando apenas o NiWO4. Além disso, eles foram similares aos obtidos por Libero et al. (14), onde nanoparticulas de Fe2(MoO4)3 foram encapsuladas com quitosana. Segundo este trabalho, a atividade superior dos compósitos em relação aos seus componentes puros se deve ao efeito sinérgico entre o semicondutor e a quitosana, visto que o suporte pode funcionar como um doador de elétrons para a formação de espécies reativas de oxigênio, que são as espécies ativas no processo de oxidação.



**Figura 3.** Otimização de temperatura utilizando tempo base de 1h, 100 uL de H2O2, 0,1 mmol de tioanisol e 2 mL de acetonitrila: A) 30°C; B) 50°C e C) 70°C. Otimização de tempo utilizando a temperatura base de 50°C, 100 uL de H2O2, 0,1 mmol de tioanisol e 2 mL de acetonitrila: D) 30 min; E) 60 min e F) 90 min.

 A quantidade de oxidante, bem como o tipo de solvente foram analisadas frente a oxidação do tioanisol, empregando-se 50°C, 1h de reação (Figura 4). Observa-se que a conversão para sulfonas é facilitada com o uso de solvente polar aprótico, como acetonitrila, quando em comparação com os outros testados. Além disso, observa-se que com 100 µL de H2O2 (1.2 mmol) obtém-se uma conversão de > 96% da reação, com um rendimento de 96% de sulfona. Como o H2O2 pode ser uma fonte direta de oxidação de sulfetos, verificou-se que apenas seu uso não é capaz de converter porcentagens significativas de sulfonas. Assim, o oxidante promove a ativação do catalisador, estimulando a produção de espécies reativas de oxigênio. Portanto é essencial a utilização de ambos simultaneamente.

**Figura 4.** A) Otimização de solvente utilizando tempo de 1h, temperatura de 50 °C, 100 uL de H2O2, 0.1 mmol de tioanisol e 2 mL de solvente. B) Otimização de volume de oxidante utilizando tempo de 1h, temperatura de 50 °C, 0.1 mmol de tioanisol e 2 mL de acetonitrila.

## Conclusões

As principais conclusões do presente trabalho são: (i) a síntese de um catalisador de forma prática e rápida, imobilizando nanopartículas de NiWO4 em quitosana; (ii) obtenção de altos índices de conversão de sulfetos em sulfonas, sendo amostra de 1 mg de NiWO4 por ml de quitosana, o catalisador de maior eficiência. De forma geral, o catalisador desenvolvido é eficiente para o processo de oxidação de sulfetos a sulfonas, utilizando condições reacionais brandas.

## Agradecimentos

Este trabalho foi financiado parcialmente pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (2013/07296-2, 2022/09715-1), Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, e pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior– CAPES (001). Marcelo Assis agradece pelo apoio do contrato Margarita Salas MGS/2021/21 (UP2021-021) financiado pelo programa da União Européia Next Generation-EU.

## Referências

1. B. Koul; A. Kumar Poonia; R. Singh; S. Kajla*. Chapter 4 - Strategies to cope with the emerging waste water contaminants through adsorption regimes*, Ed.; Elsevier, 2022; Vol. 1, 61-106. L. Wang, P. Jin, S. Duan, H. She, J. Huang, Q. Wang, Sci. Bull., 2019, 64, 926–933.
2. F.M. de Lima; T. de Andrade Borges; R.M. Braga. *Environ Sci Pollut Res*, **2018**, *25*, 13760-13774.
3. M. Hanif; N. Ibrahim; A. Jalil, *Environmental Science and Pollution Research*, **2020**, *27*, 27515 – 27540.
4. PL 4322/2021 - Senado Federal. Disponível em: <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/151175>.
5. S. Liang; K. Hofman; M. Friedrich; J. Keller; G. Manolikakes, *ChemSusChem,* **2021**, 22, 4878-4902.
6. M. Hossain; H. Park; H. Choi, *Catalysts*, **2019**, *9*, 229.
7. C. Zhao; J. Xue; F. Ran; S. Sun, *Progress in Materials Science*, **2013**, *58*, 76-150.
8. J. Yamaguchi; A. Yamaguchi; K. Itami, *Angew Chem Int Ed Engl*, **2012**, *51*, 8960-9009.
9. A. Farshi; P. Shiralizadeh, *Petroleum & Coal*, **2015**, 1337-7027.
10. J. Zhanf; A. Wang; Y. Wang; H. Wang; J. Gui, *Chemical Engineering Journal*, **2014**, *245*, 65-70.
11. K. Kanimozhi; S. Bacha; V. Kumari, *Materials Science and Engineering*, **2016**, *61*, 484-491.
12. N. Alipoormazandarani; S. Ghazihoseini; A. Nafchi, *Carbohydrate Polymers*, **2015**, *134*, 745-751.
13. M. Assis, AF Gouveia, LK Ribeiro, MA Ponce, MS Churio, ON Oliveira Jr, LH Mascaro, E Longo, R Llusar, E Guillamón, J Andrés, *Applied Catalysis A: General*, **2013**, *1*, 13.
14. L. Libero; L. Ribeiro; L. Granone; M. Churio; J. Souza; V. Mastelaro; J. Andrés; E. Longo; L. Mascaro; M. Assis, *ChemCatChem*, **2023**, e202300421