

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Tamires Alves Freitas

**NANOFOLHAS DE g-C₃N₄ DOPADAS COM NIÓBIO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO CATALÍTICO NA REMOÇÃO
DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DO PETRÓLEO EMPREGANDO
OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA**

**Belo Horizonte - MG
2020**

Tamires Alves Freitas

**NANOFOLHAS DE g-C₃N₄ DOPADAS COM NIÓBIO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO CATALÍTICO NA REMOÇÃO
DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DO PETRÓLEO EMPREGANDO
OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA**

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Eudes Lorençon

Co-orientador: Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira.

CEFET-MG

**Belo Horizonte -MG
2020**

Tamires Alves Freitas

**NANOFOLHAS DE g-C₃N₄ DOPADAS COM NIÓBIO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO CATALÍTICO NA REMOÇÃO
DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DO PETRÓLEO EMPREGANDO
OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 18 de Novembro de 2020

**Prof. Dr. Eudes Lorençon
(Orientador - CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira
(Co-orientador - CEFET-MG)**

**Prof.^a Dra. Diana Quintão Lima
(Avaliadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
(Avaliador – CEFET-MG)**

“recuar também pode ser uma forma de avançar. entregar-se também pode ser uma forma de resistir. negar também pode ser uma forma de dar. dar também pode ser uma forma de possuir. ficar também pode ser uma forma de ir.”

Noemi Jaffe

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio de sempre, principalmente aos meus pais Auricélio, Elizabeth e meu namorado que sem eles eu nem estaria aqui realizando essa grande conquista. Obrigada pelo carinho, companheirismo e paciência durante todo o desenvolvimento deste trabalho e ao logo de minha jornada.

Ao Prof. Dr. Eudes Lorençon e ao Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira, por terem aceitado este projeto, pelo incentivo, paciência, disponibilidade e compreensão, que foram muito importantes para meu crescimento pessoal e profissional.

À Profa. Dr. Diana Quintão Lima por aceitar participar da banca avaliadora, pela atenção, paciência e incentivo ao longo de minha formação.

Ao Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia por ter aceitado participar da banca avaliadora.

À Profa. Dr. Adriana Akemi Okuma por sempre ter acreditado em mim e pela atenção ao longo da graduação.

Às minhas amigas Carol e Deborah que sempre estiveram ao meu lado quando eu precisei.

Ao departamento de química, principalmente a todos os professores que fizeram parte de minha vida todos estes anos, meu muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

BT - Benzotiofeno;

DBT - Dibenzotiofeno;

HDS - Hidrodessulfurização;

FCC - *Fluid Catalitic Cracking*

ODS - Dessulfurização Oxidativa

DRX - Difractometria de Raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

TG - Análise Termogravimétrica

g-C₃N₄ – Carbono Nanofídico puro

RESUMO

A demanda crescente do consumo de derivados do petróleo como fontes energéticas, compostos por uma alta concentração de compostos sulfurados, contribuem significativamente para a poluição atmosférica, pois durante sua combustão são transformados em óxidos de enxofre (SO_x) que levam à formação de chuva ácida e de materiais particulados. Dessa forma, o presente trabalho procurou desenvolver catalisadores capazes de remover compostos sulfurosos do petróleo pelo processo de dessulfurização oxidativa.

Foram realizadas as sínteses do nitreto de carbono grafítico dopado com nióbio, em três concentrações distintas (1%, 5% e 10%), por calcinação, recebendo os respectivos nomes $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_1$, $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_5$ e $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_{10}$. As estruturas dos materiais foram caracterizadas e a partir dos resultados obtidos o catalisador $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_{10}$ foi escolhido para atuar nos experimentos oxidação de dibenzotiofeno (DBT), por apresentar a estrutura desejada e maior porcentagem de dopagem.

A fim de obter a melhor condição experimental possível para realizar a oxidação de dibenzotiofeno (DBT), efetuou-se um planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central, sendo avaliados os efeitos das variáveis: temperatura, concentração de H_2O_2 e tempo de contato. Visando o menor número de experimentos, um menor consumo de reagentes e menores volumes de resíduos gerados.

Os resultados obtidos revelam a elevada atividade catalítica do $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_{10}$ na oxidação do DBT (60% a 99% de oxidação) em condições suaves de reação (temperatura abaixo de 100°C e baixa concentração do oxidante). A melhor condição escolhida para oxidação de DBT com 95% de confiança em relação ao padrão foi: 25 mg do material $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_{10}$, 10 mL de solução de DBT 500 mg/L com ciclohexano, 5 mL de acetonitrila, temperatura (90°C), concentração de H_2O_2 (1,562 mmol) e tempo (60 min).

Também foi efetuado o teste de reuso com a melhor condição obtida, no qual o catalisador apresentou elevada atividade nos dois primeiros ciclos (55% de oxidação), no terceiro apresentou baixa atividade ciclos (2% de oxidação) que voltou a subir nos dois últimos.

Por fim, foi escolhida a melhor condição experimental para o estudo, em que o catalisador $\text{C}_3\text{N}_4\text{-Nb}_{10}$ foi capaz de oxidar 95% da solução de dibenzotiofeno em 60 minutos, utilizando 1,562 mmol de H_2O_2 . Ou seja, economizando 50% do tempo e 75% da quantidade de H_2O_2 utilizada nos demais experimentos com condições experimentais que apresentaram porcentagens de remoção acima de 90% .

Palavras-chave: catalisador; planejamento fatorial; dibenzotiofeno;

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Tipos e nomenclaturas de compostos orgânicos de enxofre. (SPEIGHT, 2001)....	13
Figura 02 – Reação de oxidação do DBT em sulfona (CHANDRA, 2012).....	15
Figura 03 – Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades (a) triazínicas e (b) heptazínicas. (MEDEIROS, 2017).....	16
Figura 04 – Esquema representativo das funcionalidades presentes na estrutura dos nitretos de carbono. (MEDEIROS, 2017).....	17
Figura 05 – Padrão de difração de raios X dos materiais puro e dopados.....	23
Figura 06 – Micrografia MEV obtidas para g-C ₃ N ₄	24
Figura 07 – Micrografia MEV obtidas para: (a) C ₃ N ₄ -Nb ₁ , (b) C ₃ N ₄ -Nb ₅ , (c) C ₃ N ₄ Nb ₁₀	24
Figura 08 – Espectro de EDS das amostras: (a) C ₃ N ₄ -Nb ₁ , (b) C ₃ N ₄ -Nb ₅ , (c) C ₃ N ₄ -Nb ₁₀	25
Figura 09 - Curvas da análise termogravimétrica para as amostras C ₃ N ₄ -Nb ₁ , C ₃ N ₄ -Nb ₅ e C ₃ N ₄ -Nb ₁₀	26
Figura 10 – Gráfico de paretto para a porcentagem de degradação de DBT.....	28
Figura 11 – Superfície de resposta para porcentagem de degradação de DBT em função das variáveis temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	28
Figura 12 - Superfície de resposta para porcentagem de degradação de DBT em função das variáveis temperatura e tempo.....	29
Figura 13 - Reação esquemática bifásica de oxidação do DBT. Adaptada de (CAMPOS-MARTIN, et al., 2010).....	30
Figura 14 - Porcentagem de degradação obtidas após reutilização do catalisador.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Condições de cada ensaio do planejamento fatorial completo 2^3 com repetição no ponto central para o procedimento de oxidação de DBT.....	22
Tabela 2 – Resultados obtidos para oxidação de DBT.....	27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Petróleo	3
2.2. Compostos sulfurados presentes no petróleo	3
2.1. Principais processos de remoção de enxofre no petróleo	4
2.1.1. Hidrodessulfurização (HDS).....	4
2.1.2. Dessulfurização Oxidativa.....	5
2.2. Nitretos de carbono.....	6
2.3. Otimização multivariada.....	8
2.3.1. Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1. Síntese dos materiais.....	11
3.1.1. Nanofolhas de g-C ₃ N ₄ pura.....	11
3.1.2. Nanofolhas de g-C ₃ N ₄ dopadas com nióbio.....	11
3.1.3. Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central	11
3.2. Testes catalíticos.....	20
3.2.1. Oxidação do Dibenzotiofeno (DBT).....	20
3.2.2. Reuso do catalisador C ₃ N ₄ -Nb ₁₀	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
4.1. Caracterização dos materiais.....	14
4.1.1. Difractometria de raios X (DRX)	14
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	15
4.1.3. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	15
4.1.4. Análise Termogravimétrica (TG)	16
4.2. Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central	17
4.3. Testes Catalíticos	19
4.3.1. Oxidação de dibenzotiofeno (DBT)	19
4.3.2. Reuso do catalisador	20
5. CONCLUSÃO.....	22
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23

1. INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos a excessiva emissão de gases tóxicos na atmosfera provenientes da queima de combustíveis fósseis vem gerando crescente preocupação aos órgãos de controle ambiental como a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que por sua vez, tem investido em programas de monitoramento, melhoramento da qualidade dos combustíveis derivados do petróleo e em novas tecnologias de remoção de enxofre dos mesmos. (MARTINS, S. S. S.; SILVA, M. P.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, V. P., 2015)

A demanda crescente do consumo de derivados do petróleo como fontes energéticas, compostos por uma alta concentração de compostos sulfurados, contribuem significativamente para a poluição atmosférica, pois durante sua combustão são transformados em óxidos de enxofre (SO_x) que levam à formação de chuva ácida e de materiais particulados. Tais substâncias presentes nos combustíveis são em sua maioria heterocíclicos aromáticos sulfurados, compostos de elevada massa molar e estrutura química complexa, como os dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados alquilados. (SEREDYCH, 2009)

O processo convencionalmente utilizado para a remoção de organossulfurados no refino do petróleo bruto é conhecido como hidrodessulfurização (HDS), que apesar de remover grande parte do enxofre, possui um custo elevado ao utilizar hidrogênio como combustível. Além de não ser eficiente na remoção de substâncias com estruturas químicas complexas (SEREDYCH, 2009), sendo um processo economicamente inviável.

Nessa perspectiva, o desenvolvimento de novas propostas para remoção de enxofre presente em combustíveis se faz necessária, tais como a dessulfurização oxidativa, a adsorção e a biodessulfurização. (SAMATOV, P.P., DZHEMILEV, U. M. and SHARIPOV, A. K., 2006)

Dentre esses processos, a dessulfurização oxidativa tem se mostrado muito promissora, uma vez que promove mudanças na polaridade dos compostos sulfurados, facilitando sua separação dos demais compostos por meio de solventes polares. Este processo também está sendo estudado como uma alternativa, principalmente na etapa final de remoção, após a hidrodessulfurização. (FILHO, J. G. A. P. and BARBOSA, C. M. B. M., 2007)

A partir da descoberta dos nanotubos de carbono, um considerável interesse tem sido direcionado à síntese e descoberta de outras nanoestruturas carbonosas, como é o caso do grafeno e, nos últimos anos, das nanofolhas de nitreto de carbono grafíticas (g-C₃N₄) (DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, Q.; QIU, J., s.d.). Os nitretos de carbono (C₃N₄) são materiais formados por átomos de carbono, nitrogênio, hidrogênios residuais nos defeitos e terminações superficiais; que produzem sítios intersticiais muito favoráveis para a inserção de íons de metais de transição como o nióbio.

Sendo assim, o objetivo geral desse trabalho é sintetizar e caracterizar nanofolhas de g-C₃N₄ dopadas com nióbio em diferentes concentrações. Bem como, a partir dos resultados, identificar o material que apresentar maior potencial para ser aplicado como catalisador heterogêneo na remoção seletiva de compostos sulfurados presentes no petróleo (utilizando como modelo o dibenzotiofeno). Por último otimizar as condições experimentais catalíticas que vão proporcionar maior remoção, empregando a otimização multivariada para avaliar as condições experimentais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Petróleo

O petróleo é formado a partir do acúmulo de materiais orgânicos advindos da decomposição de organismos como os plânctons (protozoários), celenterados entre outros. Esse processo ocorre sob condições específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sofrendo transformações ao longo de milhares de anos. Se trata de uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro, dependendo de sua composição. (AGUIAR, 2007)

Assim que retirado da natureza, o petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que necessita ser separada por um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados utilizados pelos consumidores e pela indústria em geral. (KROPP & FEDORAK, 1997).

Compostos contendo enxofre estão presentes nos derivados de petróleo em concentrações bastante significativas. Entretanto, mesmo sendo uma fonte energética muito útil mundialmente, a presença de compostos sulfurados em frações de petróleo é altamente indesejável, devido à ação corrosiva. Como também, durante a queima dos subprodutos obtidos no refino, são liberados diversos contaminantes atmosféricos, entre eles estão os óxidos de enxofre (SO_x) que originam a chuva ácida, envenenamento dos motores e dos equipamentos nas refinarias, além da liberação de particulados. (MARIANO, 2005)




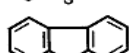
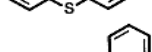
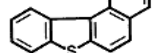
2.2. Compostos sulfurados presentes no petróleo

Após ser retirado da natureza o petróleo bruto contém entre 0,04 a 5,0 % (m/m) de enxofre, e em termos gerais, petróleos de densidades mais elevadas contém teores superiores (KROPP, et al., 1997; ALVES, et al., 1999). (SPEIGHT, 2000).

A complexidade e a concentração da estrutura dos compostos de enxofre aumentam com o aumento dos pontos de ebulição das frações de destilação. Nas frações mais leves geralmente o enxofre está presente em formas mais simples e reativas (tióis e sulfetos, por exemplo), podendo ser facilmente extraídos (PALAIC, et al., s.d.). Porém, nas frações mais pesadas, com alto ponto de ebulição, o enxofre orgânico ocorre como um heteroátomo em compostos poliaromáticos com reatividade limitada e, portanto, difícil de remover (OLAJIRE, et al., 2017).

Assim, em uma amostra de gasolina, cerca de 61 % do enxofre total está presente como tiofeno, 25 % como dibenzotiofenos, 11 % como sulfetos, 2 % como dissulfetos e apenas 1 % na forma de tióis (WANG, et al., 2017). Enquanto no óleo diesel, os compostos de enxofre estão presentes principalmente como sulfetos, dissulfetos, benzotiofeno, dibenzotiofenos, benzonaftotiofeno, dentre outros compostos tiofênicos (SANTOS, 2012). As estruturas dos compostos citados acima se encontram no Quadro 01.

Figura 01 - Tipos e nomenclaturas de compostos orgânicos de enxofre. (SPEIGHT, 2001)

Tipo	Nomenclatura
RSH RSSR'	Tiois (Mercaptan) Sulfeto
	Sulfeto cíclico
RSSR'	Dissulfetos
	Tiofeno
	Benzotiofeno
	Dibenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno

Normalmente os compostos organossulfurados são instáveis termicamente e se transformam por craqueamento em hidrocarbonetos mais leves, gás sulfídrico e mercaptanas. Além de serem tóxicos, produzindo por combustão óxidos de enxofre que são poluentes atmosféricos (SPEIGHT, 2001; TONIETTO, 1995).

2.2. Principais processos de remoção de enxofre no petróleo

2.2.1. Hidrodessulfurização (HDS)

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo convencional de remoção de enxofre dos óleos crus. No qual os compostos orgânicos de enxofre reagem com o hidrogênio e são convertidos em sulfeto de hidrogênio e hidrocarbonetos dessulfurizados (LEE et al., 2002).

Na remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos, a hidrodessulfurização é muito eficaz, porém inapropriada para a remoção de compostos tiofênicos (HERNÁNDEZ-MALDONADO,

et al., 2005). Devido à baixa reatividade dos alquildibenzotiofenos substituídos nas posições 4 e/ou 6, o processo de hidrodessulfurização dificulta a obtenção de combustíveis com percentuais de enxofre compatíveis aos limites impostos pela legislação (CASTELLANOS, et al., 2002; ROZANSKA, et al., 2002). Como também, a presença do grupamento alquila nessas posições, reduz o contato do átomo de enxofre tiofênico com os sítios ativos do catalisador do processo de HDS (ROZANSKA, et al., 2002)

Para tornar a dessulfurização mais eficiente das frações do petróleo, aumenta-se a condições da hidrodessulfurização severamente, podendo acarretar em reações indesejáveis. Haja vista, quando a gasolina de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) é dessulfurizada numa pressão mais alta, muitas olefinas e aromáticos são saturados reduzindo sua octanagem. Em temperaturas mais elevadas há formação de coque e consequente desativação catalítica. Portanto, é importante notar que na prática, a severidade das condições de operação é limitada na unidade de hidrodessulfurização. (SHOREY, 1999)

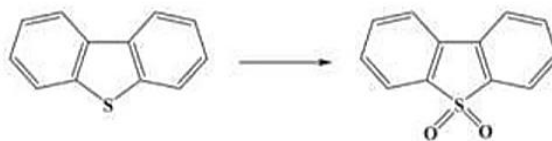
2.2.2. Dessulfurização Oxidativa

A dessulfurização oxidativa (ODS) está sendo considerada como um dos métodos promissores para dessulfurização de combustíveis, pois em comparação com HDS pode ser realizada sob condições muito suaves: temperatura ambiente e sob pressão atmosférica, não sendo necessário o uso de hidrogênio no processo. (LIU, et al., 2008; SRIVASTAVA, 2011; CAMPOS-MARTIN, et al., 2010).

O processo de ODS é uma reação bifásica com oxidação/extração simultâneas que produz compostos oxidados como peroxiácidos orgânicos, hidroperóxidos e ozônio. Tais compostos podem doar átomos de oxigênio para o enxofre em mercaptanas (tióis), sulfetos, dissulfetos e tiofenos para formar sulfóxidos ou sulfonas (BAKAR et al., 2012). O que permite separá-los dos demais compostos por meio de extração com solventes adequados (ZANNIKOS, et al., 1995) (CAMPOS-MARTIN, et al., 2010) (CHANDRA, 2012).

A reação de oxidação dos compostos sulfurados ocorre em uma faixa de temperatura de 35-52 °C com pressão atmosférica. E a etapa de oxidação, onde ocorre a formação da sulfona está representada abaixo, na Figura 02.

Figura 02 – Oxidação do DBT para sulfora. (CHANDRA, 2012)



Dentre os problemas que a ODS pode enfrentar, dois são principais: a escolha do um oxidante seletivo e a escolha de um solvente adequado. Quanto ao primeiro, eles nem sempre são seletivos podendo acarretar em reações secundárias indesejadas e ao segundo, dependendo da escolha do solvente pode remover compostos que são desejáveis aos combustíveis. Desta maneira, a escolha de tais parâmetros são fundamentais para que o processo seja eficiente. (SRIVASTAVA, 2011) (MELO, 2012)

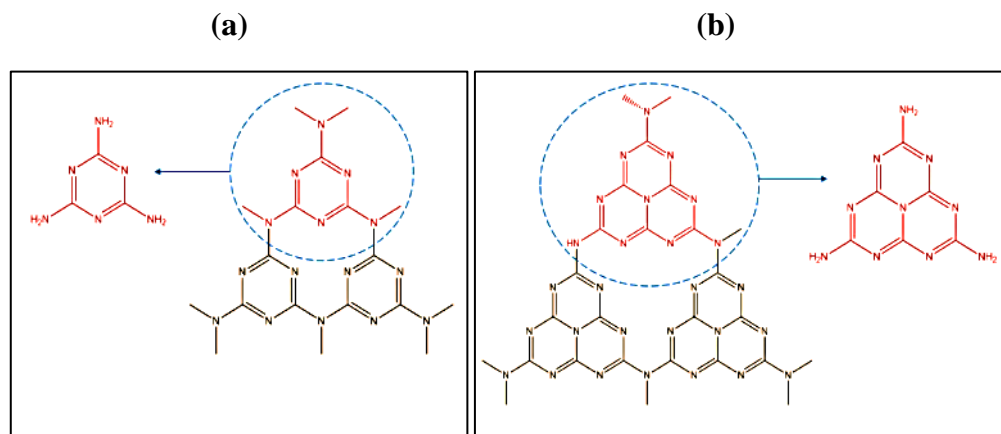
2.3. Nitretos de carbono

O nitreto de carbono foi descoberto por Berzelius e Liebig em 1834, que produziram um polímero chamado melon constituído principalmente por carbono e nitrogênio (THOMAS, 2008). Sendo formado por camadas unidimensionais de monômeros do tipo $(C_6N_7(NH_2)_3)$, ligados por pontes de NH estruturadas em folhas lamelares, mantidas unidas por forças de Van der Waals (MARTÍN-RAMOS, et al., 2017).

Em 1922 Franklin estudou mais a fundo a estrutura do polímero, denominando-o “nitrato carbônico”, do tipo C_3N_4 . Os C_3N_4 eram produzidos após inúmeras perdas sucessivas de amônia decorrentes do tratamento térmico do melon (WANG, et al., 2012), podendo ser facilmente sintetizado através da pirólise da melamina a 550 °C em ar. Dentre seus alótropos o mais estável é o nitreto de carbono gráfico ($g-C_3N_4$).

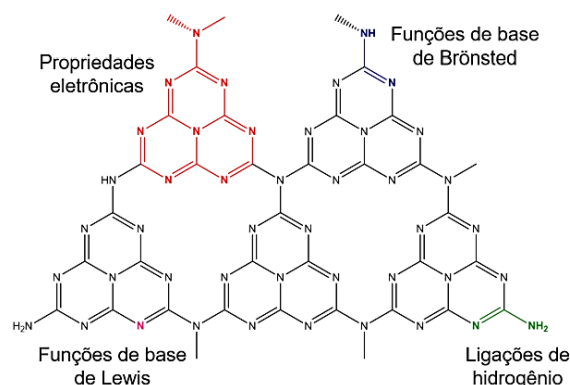
A estrutura do $g-C_3N_4$ pode ser formada por dois blocos construtores, com subunidades triazínicas (C_3N_3) ou heptazínicas (C_6N_7), interligadas por um átomo de nitrogênio trigonal, que estabiliza as ligações entre os anéis, demonstrados na Figura 03 (WANG, et al., 2012).

Figura 03 – Estrutura da folha de nitreto de carbono e o bloco construtor com subunidades (a) triazínicas e (b) heptazínicas. (MEDEIROS, 2017)



A estrutura ideal do g-C₃N₄ consiste apenas em ligações C-N com elétrons deslocalizados nos orbitais π (π). Os materiais obtidos durante os processos de síntese apresentam pequenas quantidades de hidrogênio sob a forma de aminas primárias ou secundárias. Com efeito, a existência de átomos de hidrogênio indica que a polimerização dos precursores é incompleta, levando a formação de defeitos na estrutura dos materiais. Essas características conferem ao g-C₃N₄ propriedades muito interessantes, conforme apresentado na Figura 04. (ZHU, et al., 2014; MEDEIROS, 2017)

Figura 04 – Esquema representativo das funcionalidades presentes na estrutura dos nitretos de carbono. (MEDEIROS, 2017)



Com a presença do sistema π conjugado nos anéis heptazínicos, são conferidos aos materiais propriedades eletrônicas que podem ser úteis em aplicações catalíticas. Do mesmo modo, a presença dos átomos de hidrogênio e as características dos átomos de

nitrogênio conferem aos nitretos de carbono propriedades superficiais como funcionalidades básicas e a capacidade de realizarem interações do tipo ligações de hidrogênio. (MEDEIROS, 2017)

Desta forma, os nitretos de carbono vêm se tornando um material viável em diversas aplicações, como na redução de CO₂, sínteses orgânicas, degradação de contaminantes, bioimagens, produção de biodízel, dessulfurização oxidativa, dentre outros. (WU, et al., 2016; Y. CUI, 2012; WANG, et al., 2017)

2.4. Otimização multivariada

Atualmente a possibilidade de obter muitas informações sobre um sistema com a execução de poucos experimentos se tornou convidativa para pesquisadores de diversas áreas, incluindo da catálise.

Desse modo, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para identificar novas condições experimentais que atendam o objetivo em questão e que dificilmente seriam obtidas com a avaliação convencional (estudos univariados), além de permitir explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um sistema (PEREIRA-FILHO, et al., 2002) (BARROS NETO, et al., 2002)

O planejamento experimental pode ser do tipo multivariado, em que todos os experimentos são feitos antes da análise dos resultados, e do tipo univariado, em que o resultado do experimento anterior determina as condições a serem usadas no experimento seguinte, variando apenas um fator por vez. (VALE, et al., 2004)

As principais desvantagens dos estudos univariados são: o grande número de ensaios necessários e a falta de informações acerca das interações entre as variáveis otimizadas. Além do fato de não se ter garantia de que o resultado obtido é realmente o melhor possível. Por outro lado, uma vantagem é a de não requerer conhecimentos complexos para interpretação dos resultados. (MALTEZ, 2007; BARROS NETO, et al., 2002)

Já os estudos multivariados apresentam como vantagens o menor tempo de execução, menor consumo de reagentes e menor número de experimentos requeridos quando comparado com a otimização univariada. Uma das principais desvantagens é a demanda por conhecimentos de ferramentas estáticas, como também, softwares para tratamento e interpretação dos resultados obtidos. (FERREIRA, et al., 2004; BARROS NETO, et al., 2002)

O processo de otimização multivariada é formado por três etapas: (1) triagem das variáveis, (2) avaliação da influência das variáveis e (3) otimização. Na primeira etapa são descartadas as variáveis menos significativas e selecionadas as que possuem efeito sobre a resposta avaliada, para isso são utilizados os planejamentos fracionários, permitindo que várias variáveis sejam avaliadas ao mesmo tempo em poucos experimentos. Na segunda etapa são identificadas as regiões com as melhores respostas por meio dos planejamentos completos. Por último, na terceira etapa, as variáveis selecionadas são estudadas na região encontrada após a segunda etapa em um número maior de níveis, através da metodologia de superfície de repostas são obtidas as superfícies de respostas correspondentes ao estudo, além do ponto ótimo (condição de cada variável em que se obtém a melhor resposta). (BARROS NETO, et al., 2002; TEÓFILO & FERREIRA, 2006; BREITKREITZ, et al., 2014)

Metodologias envolvendo otimização multivariada estão sendo principalmente aplicadas em testes catalíticos (ELIAS, 2012; RODRIGUES, 2018; AVAILATI, 2019; SAHU, et al., 2011) por possibilitarem otimizar simultaneamente todas as variáveis com número reduzido de experimentos, além de fornecer a condição ótima para obtenção das melhores respostas desejadas, o que é excelente para a execução de experimentos adicionais como o reuso de catalisadores. (MEDEIROS, 2017; VALE, et al., 2004).

2.4.1. Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central

Inicialmente devem ser escolhidas as variáveis (fatores) desejadas e os níveis aos quais elas serão submetidas experimentalmente. Esses níveis podem ser codificados pelos valores menos um (-1) para o nível mais baixo e mais um (+1) para o nível mais alto, não se trata de uma norma, mas sim que exista uma relação inicial entre o código dado e o efeito obtido. No caso de um planejamento avaliado com K fatores combinados em dois níveis, terá 2^K experimentos no total. (BARROS NETO, et al., 2002) (TEIXEIRA, 2014)

Em alguns estudos replicar cada ensaio do planejamento se torna inviável por gerar um grande número de ensaios. Desse modo, um experimento pode ser incluído dentre os demais com valores médios para todos os fatores, recebendo o nome de experimento no ponto central (nível zero) para que se faça a repetição apenas do ensaio referente ao ponto central. (TEÓFILO & FERREIRA, 2006)

Com isso, a repetição no ponto central, normalmente de 3 a 5 vezes, permite que o experimentalista estime o erro com poucas repetições, sendo possível obter a média e a variância das replicatas. Tal variância pode ser expandida para todos os outros experimentos, sendo essa uma vantagem da repetição no ponto central quando comparada aos estudos univariados. (BREITKREITZ, et al., 2014)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos materiais

3.1.1. Nanofolhas de g-C₃N₄ pura

O material puro foi utilizado neste trabalho para fins de comparação com os dopados. Para as nanofolhas puras, 10 mL de água foi aquecido a 50 °C juntamente com 5 mL de HCl (37%), após 15 minutos foi adicionado à mistura, 6,3 gramas de melamina (50mmol). Passados 30 minutos de agitação magnética, quando a mistura apresentou um aspecto leitoso de elevada viscosidade, a mesma foi tratada termicamente por doze horas a 80 °C em uma estufa, o sólido obtido foi triturado e tratado termicamente a 550 °C por duas horas e 30 minutos em uma mufla.

3.1.2. Nanofolhas de g-C₃N₄ dopadas com nióbio

Primeiramente 10 mL de água foram aquecidos a 50 °C juntamente com 5 mL de HCl (37%), após 15 minutos de aquecimento foi adicionado à mistura, 6,3 gramas de melamina (50 mmol). Passados 30 minutos de agitação magnética, foi adicionado a massa de oxalato de nióbio amoniacal correspondente aos teores de dopagem escolhidos (1%, 5%, 10%). Quando a mistura apresentou aspecto leitoso com elevada viscosidade, a mesma foi tratada termicamente por doze horas a 80 °C em uma estufa, o sólido obtido foi triturado e tratado termicamente a 550 °C por duas horas e 30 minutos em uma mufla. Os materiais obtidos receberam seus nomes de acordo com o percentual de dopagem: C₃N₄-Nb₁, C₃N₄-Nb₅ e C₃N₄-Nb₁₀.

3.2. Planejamento fatorial 2³ com repetição no ponto central

A otimização das condições catalíticas e a eficiência do catalisador na degradação de DBT, foram estudadas por meio de um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central, empregando as variáveis: concentração de peróxido, temperatura do refluxo e tempo de reação, que estão descritos na Tabela 01. Os ensaios do planejamento foram executados aleatoriamente. A ordem apresentada na Tabela 01 é somente para organização.

Os resultados obtidos foram tratados empregando o software STATISTICA® 6.0, em seguida, analisados a partir do gráfico de pareto gerado pelo programa, sendo possível identificar as melhores condições para a oxidação.

Tabela 01 – Condições de cada ensaio do planejamento fatorial completo 2^3 com repetição no ponto central para o procedimento de oxidação de DBT.

CONDIÇÕES FIXAS			
Massa catalisador (C ₃ N ₄ -Nb ₁₀): 25mg			
10 mL de solução de DBT 500mg/L com ciclohexano			
5 mL de acetonitrila			
VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1 (Baixo)	0 (Médio)	+1 (Alto)
1) Temperatura (°C)	40	60	90
2) Tempo de contato (min)	60	90	120
3) Volume de H₂O₂ (mmol)	1,562	3,124	6,248
Ensaio	Temperatura (°C)	H₂O₂ (mmol)	Tempo (min)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

3.3. Testes catalíticos

3.3.1. Oxidação do Dibenzotiofeno (DBT)

Os testes de oxidação do composto modelo para sistemas bifásicos DBT, foram efetuados em balões de 50 mL com sistema de refluxo acoplado. Ao mesmo balão foram adicionados, 25 mg do material C₃N₄-Nb₁₀, 10 mL de solução de DBT 500 mg/L com ciclohexano, 5 mL de acetonitrila e o peróxido de hidrogênio, de acordo com a Tabela 01. Antes de acionar o sistema de refluxo foi retirada uma alíquota equivalente a 1 mL (fase superior com ciclohexano) de cada experimento utilizando uma seringa, para ser analisada como padrão. Em seguida, a mistura foi agitada vigorosamente sob aquecimento e tempo de refluxo de acordo com a Tabela 01.

Após o tempo de reação determinado (Tabela 01), a mistura foi repousada para decantar e separar as fases. Outra alíquota de 1 mL foi retirada com o auxílio de uma seringa da fase superior com ciclohexano. Além disso, tanto os padrões como os produtos de degradação foram analisados via cromatografia gasosa acoplado com detector de massas (GC-MS).

3.3.2. Reuso do catalisador C₃N₄-Nb₁₀

A reutilização do catalisador C₃N₄-Nb₁₀ foi avaliada por meio da repetição da reação de dessulfurização com o mesmo catalisador cinco vezes consecutivas utilizando o composto modelo para sistemas bifásicos DBT como substrato. As condições de reação foram definidas com base nos resultados obtidos após o planejamento experimental.

Após reação de dessulfurização oxidativa o produto reacional foi centrifugado a 4000 rpm por 5 min com o objetivo de separar a fase do catalisador do produto reacional bruto, utilizando eppendorfs. Após a separação, uma alíquota do sobrenadante foi reservada para posterior análise no GC-MS e o restante descartado corretamente. O catalisador decantado foi vertido novamente no balão com o auxílio de um bastão de vidro e a acetonitrila utilizada para o próximo experimento, garantindo a eficiência da transferência. Tal procedimento foi repetido por cinco ciclos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos materiais

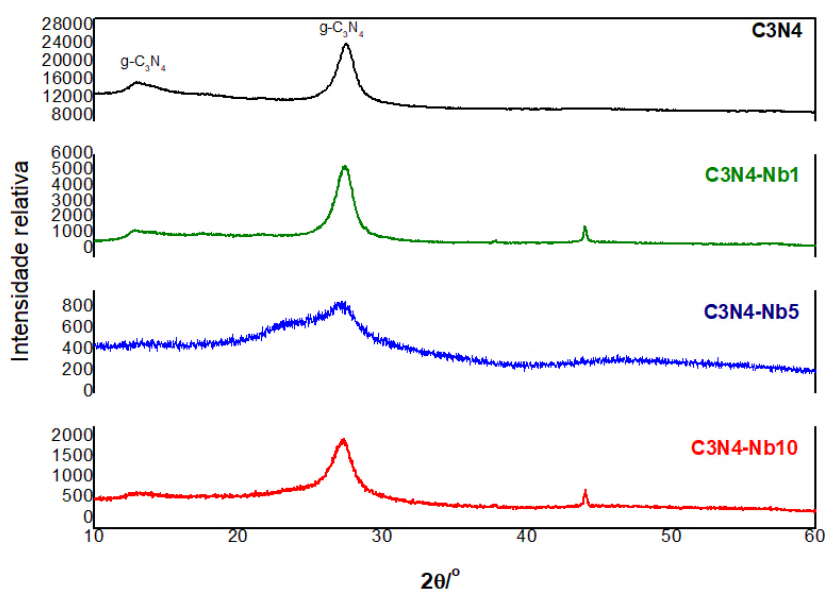
4.1.1. Difratomia de raios X (DRX)

Para averiguar os arranjos estruturais formados após as sínteses dos materiais, foi efetuada análise por difratometria de raios X (DRX), obtendo-se os difratogramas mostrados na Figura 05.

Observou-se nas amostras C_3N_4 , $C_3N_4-Nb_1$, $C_3N_4-Nb_5$ e $C_3N_4-Nb_{10}$ três picos nos difratogramas dos materiais. Dentre eles, dois são picos característicos do g- C_3N_4 ; o pico em 2θ de $13,4^\circ$ está associado às reflexões no plano de rede (100) que corresponde ao empacotamento estrutural formado pelos anéis heptazina no plano do g- C_3N_4 . O pico em $27,3^\circ$ é relacionado às reflexões sobre o plano de rede (002) referente ao empilhamento interplanar dos sistemas aromáticos (SATYABADI, et al., 2013; GELSON & KELE, 2017). Entretanto, a amostra $C_3N_4-Nb_5$, apresentou reflexões em torno de $2\theta = 27,3^\circ$ bastante alargada, o que sugere a formação de uma estrutura mais amorfa que os demais materiais dopados.

Os difratogramas também apresentaram um terceiro pico situado em 43° que corresponde ao alumínio metálico presente no porta amostras do equipamento em que as análises foram realizadas. (DEHNAV, et al., 2014)

Figura 05 – Padrão de difração de raios X dos materiais puro e dopados



4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos materiais foram analisadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias estão demonstradas nas Figuras 06 e 07.

Foi possível observar nas amostras $C_3N_4-Nb_1$ e $C_3N_4-Nb_{10}$ a formação de uma estrutura lamelar plana, característica do g- C_3N_4 além da presença de poros formados a partir da liberação de bolhas de gás amônia durante a síntese. (HUANG, et al., 2017)

No entanto, a amostra $C_3N_4-Nb_5$, apresentou agregados de partículas em sua estrutura, indicando que o material não polimerizou como esperado. Bem como Ibrahim *et al.* (2018) também encontraram micrografias parecidas em materiais de nitreto de carbono grafítico impregnados de óxido de nióbio.

Figura 06 – Micrografia MEV obtidas para g- C_3N_4 .

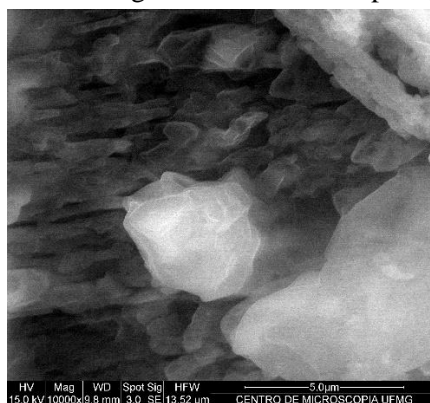
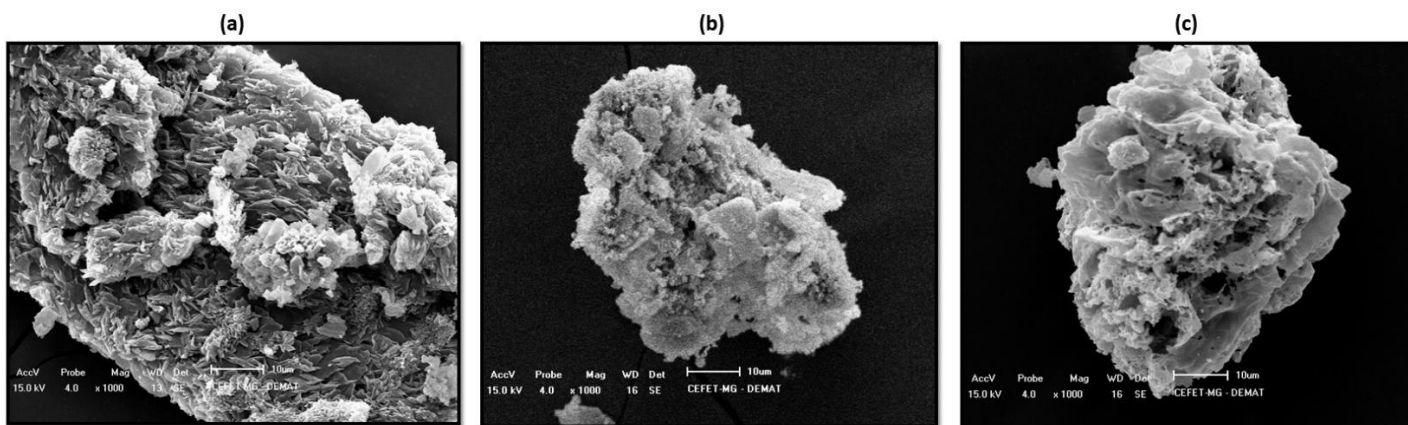


Figura 07 - Micrografia MEV obtidas para: (a) $C_3N_4-Nb_1$, (b) $C_3N_4-Nb_5$, (c) $C_3N_4-Nb_{10}$.



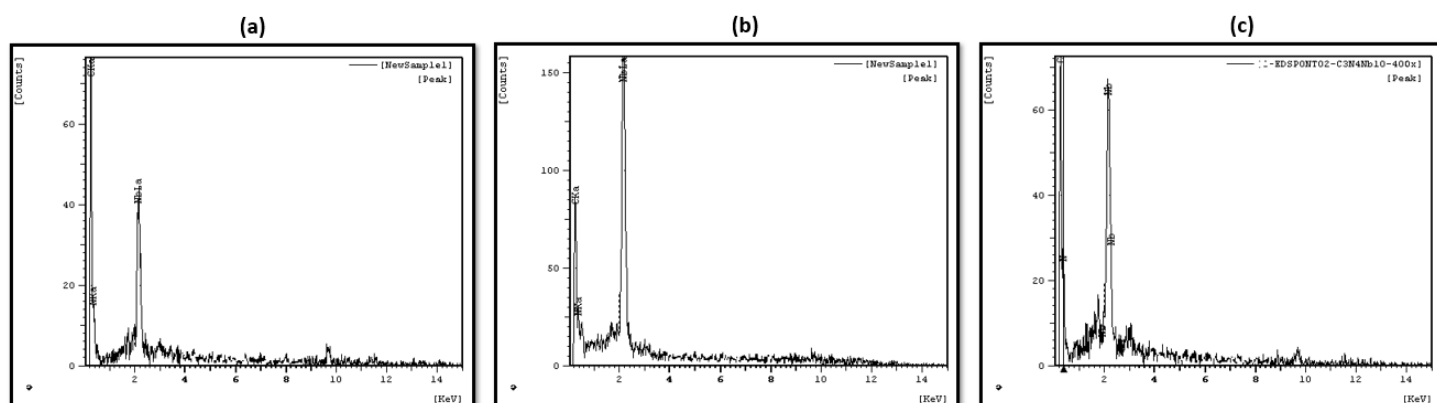
4.1.3. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A partir dos espectros gerados pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva (Figura 08), verificou-se em todas as amostras a presença dos elementos constituintes do material: carbono, nitrogênio e nióbio. Como também, no material $C_3N_4-Nb_1$ o sinal

de nióbio (L alfa) é a metade do sinal de carbono (K alfa) e no $C_3N_4-Nb_{10}$, o sinal de nióbio (L alfa) é um pouco menor que o sinal de carbono (K alfa), sendo possível verificar que a medida que o teor nominal de nióbio aumenta de 1 a 10%, ocorre também o aumento do sinal relativo do nióbio em relação ao carbono, qualitativamente, que é de acordo com o esperado.

Porém, na amostra $C_3N_4-Nb_5$, como já demonstrado nas análises anteriores, o material não polimerizou como esperado, apresentando o sinal de nióbio (L alfa) muito maior que o de carbono (K alfa), indicando uma maior presença de óxido de nióbio na composição do material.

Figura 08 – Espectro de EDS das amostras: (a) $C_3N_4-Nb_1$, (b) $C_3N_4-Nb_5$, (c) $C_3N_4-Nb_{10}$.



4.1.4. Análise Termogravimétrica (TG)

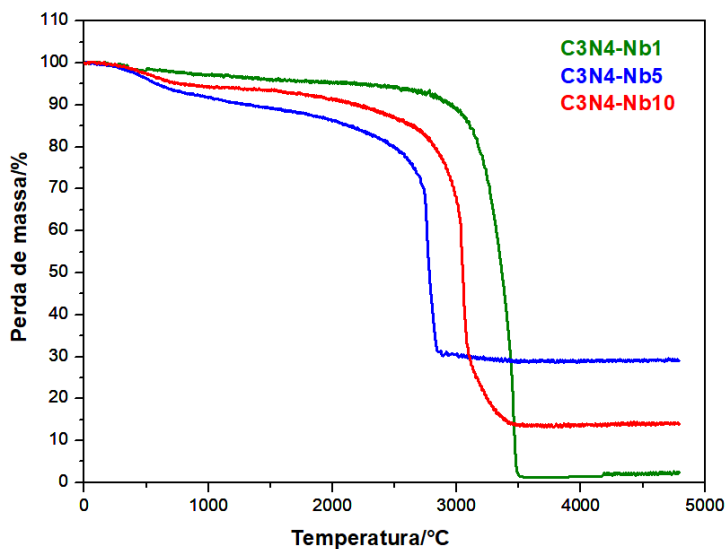
Com base nas curvas de análise termogravimétrica, verificadas na Figura 09 é possível observar que o material $C_3N_4-Nb_5$ teve a menor perda de massa antes dos demais, gerando 30 % de resíduos após a queima. Seguido pelo $C_3N_4-Nb_{10}$ que é o segundo com maior proporção de nióbio, gerando 15% de resíduo. E por último o material $C_3N_4-Nb_1$ com a menor proporção de nióbio em sua constituição, com 1% de resíduo.

Estima-se que o material $C_3N_4-Nb_5$ pode ter gerado mais resíduos que os demais, pois durante sua síntese na reação de polimerização em que a melamina é convertida em C_3N_4 , por algum motivo formou-se mais amônia (volátil) que o esperado. Acarretando em menores porções de C_3N_4 , e mais nióbio na forma de óxido (Nb_2O_5) no meio reacional.

Não apenas, é possível inferir que a maior quantidade de resíduos produzidos pelo material $C_3N_4-Nb_{10}$, ultrapassando a percentagem nominal adicionada, se deve ao

mesmo motivo que no material $C_3N_4-Nb_5$. Resultados que podem ser confirmados pelo EDS.

Figura 09 - Curvas da análise termogravimétrica para as amostras $C_3N_4-Nb_1$, $C_3N_4-Nb_5$ e $C_3N_4-Nb_{10}$.



4.2. Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central

Com base nos resultados das caracterizações, o material $C_3N_4Nb_{10}$ foi escolhido como catalisador para a execução dos experimentos. Uma vez que o material $C_3N_4Nb_1$ possui estrutura parecida com o material puro e o $C_3N_4Nb_5$ não apresentou a estrutura desejada. Sendo assim, afim de descobrir a melhor condição experimental para oxidação DBT (dibenzotiofeno) da fase apolar para a polar foi efetuado um planejamento fatorial completo 2^3 com repetição no ponto central ($n=5$) para avaliar o efeito das variáveis temperatura (40 °C a 90 °C), concentração de H_2O_2 (1,562 mmol a 6,248 mmol) e tempo de contato (60 min a 120 min). As porcentagens de oxidação obtidas estão na Tabela 02.

Tabela 02 – Resultados obtidos para oxidação de DBT

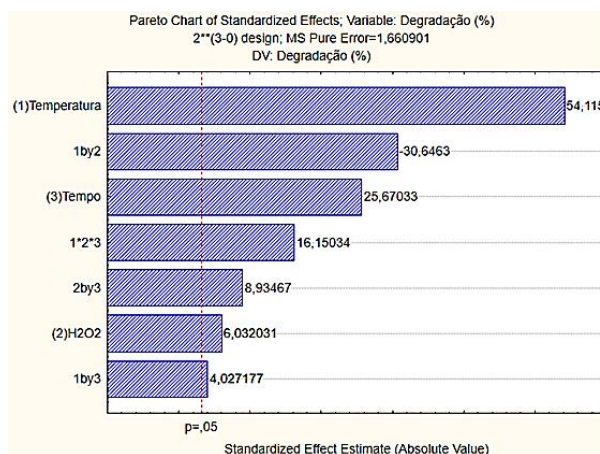
Ensaio	Temp. (°C)	H ₂ O ₂ (mmol)	Tempo (min)	Oxidação DBT (%)
1	-	-	-	6.898
2	+	-	-	95.189
3	-	+	-	46.898
4	+	+	-	49.898
5	-	-	+	33.197
6	+	-	+	99.392
7	-	+	+	60.046
8	+	+	+	99.821
9	0	0	0	64.604
10	0	0	0	62.379
11	0	0	0	63.079
12	0	0	0	61.568

O gráfico de Pareto demonstrado na Figura 10, apresenta os efeitos das variáveis sobre a resposta, bem como, o efeito de interação entre as variáveis.

É possível observar que a temperatura (1), apresentou maior efeito positivo sobre a resposta que os demais fatores, indicando que no nível alto são obtidas as melhores respostas. Seguida pelo tempo (3) e pelo peróxido (2) que também apresentaram efeitos positivos, uma vez que a barra azul está à frente do corte de 95% de confiança.

Analisando apenas os efeitos principais a melhor resposta seria obtida tendo todos os fatores no nível alto. Porém, existe um efeito de interação negativo logo abaixo do efeito temperatura entre os fatores 1 e 2 (temperatura e H₂O₂), indicando que é possível ter uma resposta alta quando o H₂O₂ está no nível baixo e a temperatura no nível alta ou vice-versa, sendo necessário analisar os dados mais detalhadamente para saber ao certo qual variável deve permanecer em cada nível.

Figura 10 – Gráfico de pareto para a porcentagem de degradação de DBT.



As conclusões observadas no gráfico de pareto podem ser corroboradas com os resultados presentes na Tabela 02 que apresentaram maiores porcentagens de degradação. Dentre eles está o experimento 02 com porcentagem de degradação acima de 95% tendo apenas a temperatura no nível alto e as demais variáveis no nível baixo. Assim como os experimentos 06 e 08 que apresentaram porcentagem de degradação acima de 99%, sendo que no experimento 06 o peróxido está em nível baixo e as demais variáveis no nível alto, enquanto no experimento 08 todas as variáveis estão no nível alto.

Deste modo, a melhor condição escolhida para oxidação de DBT com 95% de confiança em relação ao padrão foi a do experimento 02: temperatura (90°C), concentração de H₂O₂ (1,562mmol) e tempo (60min). Uma vez que, em comparação com o experimento 06 a reação ocorre na metade do tempo proposto e com relação ao experimento 08, há economia de 75% de H₂O₂ e a reação também ocorre na metade do tempo proposto. Ou seja, apesar de o experimento 02 apresentar menor porcentagem de degradação que o experimento 06 e 08, ele compensa com suas condições reacionais.

4.3. Testes Catalíticos

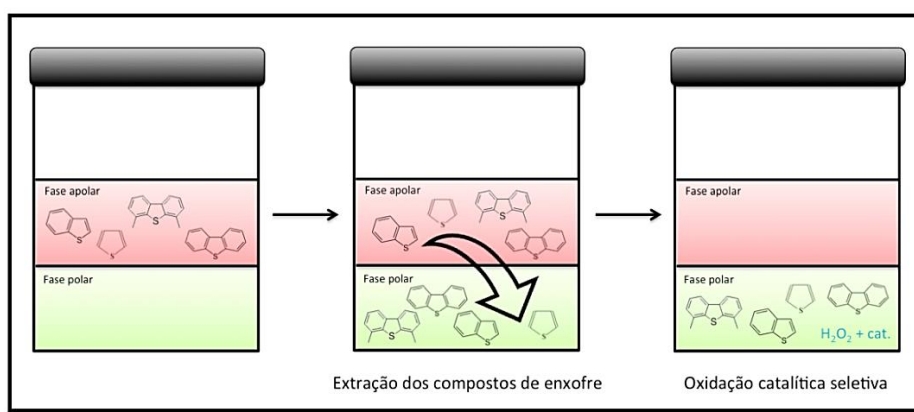
4.3.1. Oxidação de dibenzotiofeno (DBT)

Para oxidar compostos orgânicos sulfurados como o dibenzotiofeno se faz necessária a presença de um sistema bifásico. Desse modo, nos experimentos estudados, compostos contendo enxofre estavam presentes na fase apolar (ciclohexano) e na fase aquosa (acetonitrila) o oxidante (peróxido). Como na presença de água os compostos sulfurados

possuem baixa solubilidade, a transferência de massa entre fases poderia ser afetada. (CAMPOS-MARTIN, et al., 2010; CAERO, et al., 2005).

Com o intuito de minimizar tais efeitos, foi utilizada a oxidação/extração simultânea, demonstrada na Figura 13. Primeiramente, os compostos de enxofre foram oxidados e transferidos para a fase polar, por extração líquido-líquido, depois foram convertidos por oxidação catalítica em sulfóxidos e sulfonas, insolúveis na fase apolar (CAMPOS-MARTIN, et al., 2010; AGUIAR, 2007; CAERO, et al., 2005)

Figura 13 – Esquema ilustrativo para bifásica de oxidação do DBT. Adaptada de (CAMPOS-MARTIN, et al., 2010)



Sendo assim, a partir dos resultados obtidos por meio do planejamento fatorial completo 2^3 com repetição no ponto central, pode ser observado a oxidação de 95% do DBT presente na solução, comprovando a elevada eficiência do catalisador e evidenciando que a dopagem com nióbio na matriz de g- C_3N_4 foi essencial para suceder a oxidação catalítica. Uma vez que nos estudos de ALVIM (2018) testes efetuados com o material puro não apresentaram elevada redução da concentração de DBT na fase ciclohexano, e a redução ínfima de 10% apresentada ocorreu devido a adsorção de moléculas do composto sulfurado na estrutura do g- C_3N_4 .

4.3.2. Reuso do catalisador

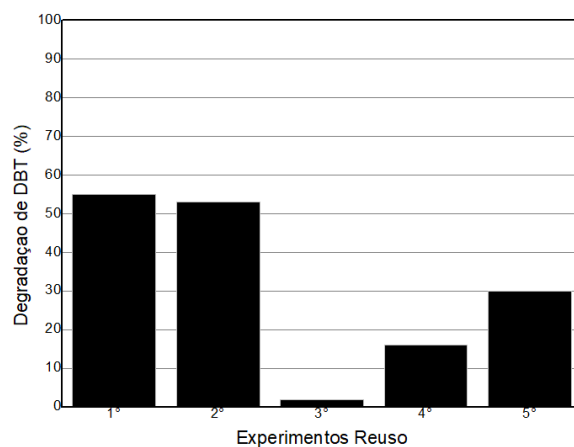
Experimentos adicionais foram realizados afim de avaliar a capacidade de reutilização do catalisador $C_3N_4Nb_{10}$. As condições experimentais foram escolhidas conforme o melhor resultado obtido no planejamento, ou seja: temperatura ($90^{\circ}C$), concentração de H_2O_2 (1,562mmol) e tempo (60min).

De acordo com a Figura 14 é possível observar que os resultados obtidos não seguiram um padrão de porcentagem de oxidação esperado, nos dois primeiros ciclos a oxidação se manteve elevada, no terceiro ela caiu relativamente para 2% e nos últimos dois ela voltou a subir.

Indicando que após o segundo ciclo os poros dos sítios ativos do catalisador podem ter sido obstruídos por moléculas de sulfona adsorvidas (CHICA & CORMA, 2006) e após o terceiro ciclo esses sítios podem ter sido desobstruídos gradativamente, refletindo no aumento da atividade do catalisador no quarto e quinto ciclo.

Juntamente com a obstrução dos poros, o excesso de contato com o oxidante (H_2O_2) ao passar dos ciclos pode ter provocado a lixiviação das espécies ativas de nióbio para a solução, diminuindo assim a atividade do catalisador e tornando a reação mais lenta (ALVIM, 2018), como também, durante a centrifugação pode ter havido perda de catalisador.

Figura 14 - Porcentagem de degradação obtidas após reutilização do catalisador.



5. CONCLUSÃO

Nanofolhas de nitreto de carbono gráfitico dopadas com nióbio nas concentrações 1%, 5% e 10% foram sintetizadas e caracterizadas com sucesso. Dentre os materiais sintetizados nesse trabalho, o $C_3N_4-Nb_{10}$ foi identificado como melhor opção para a oxidação do DBT, uma vez que proporcionou maior porcentagem de oxidação.

Considerando as condições avaliadas nesse estudo, o planejamento experimental permitiu identificar a temperatura, a concentração de H_2O_2 e o tempo de reação que proporcionaram porcentagem de oxidação desejável (acima de 90%). Tal condição ocorre com metade do tempo e 75% de H_2O_2 a menos que o previsto nos demais experimentos com condições experimentais que apresentaram porcentagens de remoção acima de 90%.

No teste de reuso a atividade do $C_3N_4-Nb_{10}$ manteve sua atividade elevada durante os dois primeiros ciclos, na presença de H_2O_2 , reduzindo para 2% no terceiro e voltando a subir nos dois últimos ciclos.

Sendo assim, o $C_3N_4-Nb_{10}$ apresentou elevada eficiência e alta atividade nas reações de oxidação do DBT. Demonstrando a importância do trabalho realizado quando se trata de desenvolver materiais inovadores para melhorar a qualidade dos combustíveis derivados do petróleo, aplicados em novos processos tecnológicos de remoção de enxofre.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, A. C. S. **Dessulfurização oxidativa da mistura dibenzotiofeno/isooctano**. Dissertação de Mestrado (Programa de pós graduação em engenharia Química. Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- ALVES, L.; MESQUITA, E.; GÍRIO, F. M. **Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis**. Boletim de Biotecnologia. Volume: 62, 1999.
- ALVIM, R. **Síntese e Caracterização de Nitreto de Carbono Grafítico Dopado com Molibdênio e sua Aplicação como Catalisador em Reações de Oxidação**. Dissertação de Mestrado (Programa de pós graduação multicêntrico em química de Minas Gerais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- AVAILATI, A. F. **Otimização da oxidação catalítica de cicloexano e álcool benzílico mediada por complexos mononucleares de ferro(III) e cobre(II) via análise multivariada**. Dissertação de Mestrado (Programa de pós graduação multicêntrico em química) - Universidade Federal de Pernambuco, Florianópolis, 2019.
- BARROS NETO, B. D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.
- BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. **Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III**. Química Nova, Volume 37, p. 564-573, 2014.
- CAERO, L. C.; HERNÁNDES, E.; PEDRAZA, F.; MURRIETA, F. **Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst**. Catalysis Today, Volume 107–108, p. 107–108, 2005.
- CAMPOS-MARTIN, J. M.; CAPEL-SANCHEZ, M. C.; PEREZ-PRESAS, P.; FIERRO, J. L. G. **Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels**. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Volume 85, p. 879-890, 2010.
- CASTELLANOS, J.; ALCARAZ, A.; CUELLAR, J. S. G. **Optimisation of the mexican refinig system for low sulphur diesel production**. 17th World Petroleum Congres, Volume 08, p.67-80 2002.
- CHICA, A.; CORMA, A. **Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor**. Journal of Catalysis, Volume 242, p. 299–308, 2006.
- DEHNAV, V.; LIU, X. Y.; LUAN, B. L.; SHOESMITH, D. W.; ROHANI, S. **Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy**. Surf. Coat. Technol., Volume 251, p. 106-114, 2014.
- DONG, G.; ZHANG, Y.; PAN, Q.; QIU, J. **Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets**. Journal of the American Chemical Society. Volume: 133, p. 10878–10884, 2011.
- ELIAS, W. C. **Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos**. Dissertação de Mestrado (Programa de pós graduação em química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B. BOSQUESENDRA, J. M. **Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry review**. Talanta, Volume 63, pp. 1061-1067, 2004.

- FILLIPPIS, P. S. M. **Oxidative Desulfurization: Oxidation Reactivity of Sulfur Compounds in Different Organic Matrixes**. Energy & Fuels, Volume 17, p. 1452-1455, 2003.
- GELSON, T.; KELE, T. **g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation**. Applied Catalysis B: Environmental, Volume: 216, p. 70-79, 2017.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. **Desulfurization of Transportation Fuels by p-Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)- zeolites**. Applied Catalysis. B: Environmental, Volume 56, p. 111 – 126, 2005.
- HUANG, Q-Z.; WANG, J-C.; WANG, P-P.; YAO, H-C.; LI, Z-J. **In-situ growth of mesoporous Nb₂O₅ microspheres on g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation**. International Journal of Hydrogen Energy, Volume: 43, p. 6683-6694, 2017.
- IBRAHIM, K.; NADEEM, B.; AHSANULHAQ, Q. **Graphitic Carbon Nitride Impregnated Niobium Oxide (g-C₃N₄/Nb₂O₅) Heterojunctions and Its Synergetic Solar-Driven Hydrogen Generation**. ACS Applied Energy Materials, Volume: 2, p. 607-615, 2019.
- KROPP, K., ANDERSON, J. & FREDORAK, P. M., 1997. **Bacterial Transformations of 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophene and Dibenzothiophene**. Appl. Environ. Microbiol, Volume 63, p. 3032-3042, 1997.
- LIU, S.; WANG, B., CUI, B. & SUN, L. **Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems**. Fuel, Volume 87, p. 422–428, 2008.
- MALTEZ, H. F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas baseadas em sistemas de pré-concentração empregando extração em fase sólida e microextração com gota única para determinação de metais-traço em amostras aquosas ambientais**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino do Petróleo**. Dissertação de Mestrado (Programa de Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2001.
- MARTÍN-RAMOS, P., MARTÍN-GIL, J.; SILVA, M. R. **Polymeric Carbon Nitride-Based Composites for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation**. p.579-621 2017.
- MARTINS, S. S. S.; SILVA, M. P.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, V. P. **Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações**. Holos, Volume 6, p. 54-76, 2015.
- MEDEIROS, T. P. V. **Nítretos de carbono: Estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com nióbio, caracterização, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodízel**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- OLAJIRE, A. A.; ADEYEYE, G. O.; YUSURF, R. A. **Alchornea laxiflora Bark Extract Assisted Green Synthesis of Platinum Nanoparticles for Oxidative Desulphurization of Model Oil**. Journal of Cluster Science, Volume 28, p. 1565-1578, 2017.
- PALAIC, N.; SERTIC-BIONDA, K., MARGETA, D.; PODOLSKIB, Š. **Oxidative Desulphurization of Diesel Fuels**. Chem. Biochem. Eng. Q., Volume 29, p. 323–327, 2015.
- PATHAN, S.; PATEL, A. **Novel heterogeneous catalyst, supported undecamolybdophosphate: synthesis, physico-chemical characterization and solvent-free oxidation of styrene**. Dalton Trans, Volume 40, p. 348–355, 2011.
- PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPO, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. **Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS**. Química Nova, Volume 25, p. 246-253, 2002,

- RODRIGUES, K. L. T. **Otimização multivariada dos parâmetros do processo de produção de ésteres etílicos e modelagem cinética da reação de esterificação via catálise heterogênea utilizando óleo não comestível da polpa de macaúba, resina macroporosa de troca iônica e rota etílica.** Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- ROZANSKA, X.; VAN SANTEN, R. A.; HUTSCHKA, F.; HAFNER, J. **A periodic densityfunctional theory study of thiophenic derivates cracking catalyzed by mordenite.** Journal of Catalysis, Volume 205, p. 388-397. 2002.
- SAHU, J. N.; GANGADHARAN, P.; MEIKAP, B. C. **Optimization process parameters for in-situ synthesis of ammonia by catalytic hydrolysis of urea with fly ash in a batch reactor for safe feedstock in power plants.** Journal of Environmental Science and Health, p. 874-886, 2011.
- SAMATOV, P.P., DZHEMILEV, U. M. and SHARIPOV, A. K. **Oxidation of Sulfides in Petroleum Diesel Fraction with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molybdenum Compounds.** Journal Petroleum Chemistry, Volume 46, p. 439-441, 2006.
- SANTOS, É. J.; HERRMANN, A. B.; VIEIRA, F.; SATO, C. S.; CORRÊA, Q. B.; MARANHÃO, T. A.; TORMEN, L.; CURTIUS, S. J. **Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamp by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** Microchemical Journal, Volume 96, p. 27-31, 2010.
- SANTOS, L. F. **Métodos para remoção de enxofre de (bio)combustíveis: Dessulfurização oxidativa de gasolina sintética e Remoção de H₂S de biogás proveniente de suinocultura.** Tese de Doutorado (Programa de pós graduação em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 2012.
- SATYABADI, M., AMTUL, N. & PARIDA, K. M. **Facile synthesis of highly active g-C₃N₄ for efficient hydrogen production under visible light.** Journal of Materials Chemistry A, Volume 1, p. 7816-7824, 2013.
- SEREDYCH, M. **Extural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel.** Carbon, Volume 47, p. 2491-2500, 2009.
- SHOREY, S. W. **Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels, IL.** Hart Energy Group, p. 41-42, 1999.
- SPEIGHT, J. G. **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua.** Marcel Dekker. Volume 2 ed. 2000.
- SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis.** Wiley Interscience, 2001.
- SRIVASTAVA, V. C. **An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels.** The Royal Society of Chemistry, Volume 42, 2011.
- TEIXEIRA, L. S. **Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para determinação de micronutrientes e contaminantes em fertilizantes orgânicos.** Tese de Doutorado (Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial..** Volume 29, p. 338-350, 2006.
- THOMAS, A. F. **Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts.** J. Mater. Chem, Volume 18, p. 4893, 2008.
- TONIETTO, G. M. I. **A determinação de chumbo e cobre no estudo da estabilidade do óleo diesel.** Petrobras. 1995.

VALE, M.; DAMIN, I. C.F.; KLASSEN, A.; SILVA, M.M.; **Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry.** *Microchem. Journal*, Volume 77, pp. 131-140, 2004.

WANG, A. **Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs.** *Nano-Micro Lett.*, Volume 9, p. 47, 2017.

WANG, Y., WANG, X.; ANTONIETTI, M. **Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry.** *Angew. Chemie - Int. Ed*, Volume 51, p. 68–89, 2012.

WU, Z.; SHEN, S.; LI, L.; SUN, M.; YANG, J.; **Nanocarbons with Different Dimensions as Noble-Metal-Free Co-Catalysts for Photocatalysts.** *Catalysts*, Volume 111, p. 1-20, 2016.

CUI, Y.; DING, Z.; LIU, P.; ANTONIETTI, M.; FU, X.; WANG, X. **Metal-free activation of H₂O₂ by g-C₃N₄ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants.** *Phys. Chem. Phys*, Volume 14, p. 1455–1462, 2012.

ZANNIKOS, F., LOIS, E.; STOURNAS, S. **Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction.** *Fuel Processing Technology*, Volume 42, pp. 35-45, 1995.

ZHU, J.; XIAO, P.; LI, H.; C., C. A. **Graphitic Carbon Nitride : Synthesis Properties, and Applications in Catalysis.** Volume: 6, p. 16449–16465, 2014.